

Identificação e quantificação de formaldeído livre em alisantes capilares

Identification and quantification of free formaldehyde in hair straightening creams

Recebido em: 05/06/2023

Aceito em: 08/08/2023

João Pedro Santos DOBRILOVICH¹; Amanda Fraga RIBAS¹;
Júlia Geyer RIMOLI¹; Ana Cristina Borba da CUNHA¹

¹Universidade Federal de Ciências da Saúde de Porto Alegre – UFCSPA.
Rua Sarmiento Leite nº 245 - Porto Alegre/RS, CEP: 90.050-170.

E-mail: anacb@ufcspa.edu.br

ABSTRACT

Formaldehyde is a chemical compound that is widely used in hair straightening products. There have been numerous reports of health problems caused by the use of this product. ANVISA (National Health Surveillance Agency) has established a maximum level of 0.2% formaldehyde in hair products used only as a preservative, but this limit is often exceeded. In this study, qualitative, semiquantitative and quantitative analyses were performed for formaldehyde in hair straightening samples collected from a beauty salon in the north zone of Porto Alegre, RS. The samples were subjected to the Schiff reagent for qualitative and semiquantitative analysis. The appearance of a pink color indicated the presence of formaldehyde. The quantitative analysis of the samples was performed by back titration. All samples tested positive for the presence of aldehydes; the semiquantitative analysis revealed levels above 0.5% (m/m) for all samples. The quantitative analysis indicated levels between 2.24-9.61% (m/m). The values found in this study were corroborated by values found in the literature. The values found exceed the limits set by ANVISA for hair products, which can lead to various health problems, including death.

Keywords: Formaldehyde; qualitative analysis; quantitative analysis.

RESUMO

O formaldeído é um composto químico muito utilizado em produtos de alisamento capilar. Há diversos casos relatados de problemas de saúde em decorrência do uso desse produto. A Anvisa (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) estabeleceu um teor máximo de 0,2% de formaldeído em produtos capilares apenas com a função de conservante, mas o limite frequentemente é extrapolado. Nesse trabalho foram realizadas análises qualitativas, semiquantitativas e quantitativas para formaldeído em amostras de alisamento capilar recolhidas em um salão de beleza da Zona Norte de Porto Alegre, RS. As amostras foram submetidas ao reagente de Schiff para análise qualitativa e semiquantitativa. O surgimento de uma cor rosada indicou presença de formaldeído. As análises quantitativas das amostras foram reali-

zadas por titulação de retorno. Todas as amostras testaram positivo para presença de aldeídos; a análise semiquantitativa revelou teor acima de 0,5% (m/m) para todas as amostras. A análise quantitativa indicou teores entre 2,24-9,61% (m/m). Os resultados encontrados neste trabalho foram corroborados pelos valores encontrados na literatura. Os valores encontrados excedem os limites estipulados pela Anvisa para produtos capilares, o que pode levar a diversos problemas de saúde, inclusive morte.

Palavras-chave: Formaldeído; análise qualitativa; análise quantitativa.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a busca pelo alisamento capilar tem se intensificado com as tendências da moda priorizando cabelos lisos. Diante dessa tendência, ocorreu um aumento da procura por produtos que tenham ação alisante, mais duradoura e com maior eficácia. O formaldeído ou metanal é um produto químico muito utilizado na formulação de produtos comerciais para alisamento capilar, pois promove modificação da estrutura do fio (1). No entanto, é importante ressaltar que o uso deste produto em concentrações que excedam os limites estabelecidos pela legislação RDC 15/2013 (resolução do Ministério da Saúde que aprova o regulamento técnico "lista de substâncias de uso cosmético") pode acarretar danos à saúde (2). Segundo essa resolução, o formaldeído pode ser utilizado em concentrações de até 0,2% como conservante em produtos capilares, em produtos não destinados à higiene oral, tendo como finalidade apenas a conservação do produto.

Os alisantes em geral funcionam na queratina, proteína com vários resíduos de cisteína. A parte da cisteína contendo enxofre consegue se ligar a outras cisteínas em ligações dissulfeto, formando a cistina, responsável pela forma do cabelo. Os alisantes são responsáveis pela quebra das ligações dissulfeto, e/ou na reorganização da estrutura da queratina (3).

O formaldeído utilizado como alisante capilar é um composto nocivo, de odor forte e com uso indiscriminado. O formaldeído não é o agente responsável pela quebra das ligações dissulfeto, sendo essa conduzida por calor ou por outros agentes depois do uso do produto. Entretanto, após a quebra, ocorre uma adição nucleofílica das sulfidrilas dos resíduos à car-

bonila do aldeído levando à formação de uma ponte metilênica no meio dos enxofres, o que confere maior estabilidade e mais durabilidade. O baixo custo do formaldeído e seu mecanismo de funcionamento confere a essa molécula um favorecimento em seu uso em relação a outros aldeídos.

A exposição ao formaldeído pode causar efeitos tóxicos agudos no momento de sua aplicação ou nas horas que se seguem. No entanto, o uso crônico também traz risco para a saúde. A exposição por tempo prolongado, caso dos profissionais de beleza, aumenta o risco do desenvolvimento de câncer, em especial de nasofaringe e leucemias. Alguns dos riscos crônicos conhecidos são displasia, metaplasia escamosa, sensibilização e dermatite de contato, broncoespasmo e pneumonia. Como efeitos agudos são descritos irritação e secreção lacrimal, opacidade da córnea e cegueira, redução temporária da capacidade olfativa, irritação no trato respiratório superior, irritação broncoconstricção, edema pulmonar, edema das mucosas, alteração da estrutura do esôfago e gastrite, além de irritação e dermatite de contato alérgica (4, 5). Diversos casos de efeitos adversos causados pela utilização irrestrita do formaldeído em alisantes capilares em usuárias desses produtos foram relatados na mídia (6-9). As principais consequências relatadas foram mal-estar, dor de cabeça, inchaços, queimaduras e irritação na pele, causando até mesmo óbito em casos mais graves, assim como a necessidade de hospitalização de alguns indivíduos expostos (6).

Métodos de análise qualitativa do formaldeído são muito bem conhecidos na literatura (10-12), sendo utilizado sobretudo reagente de Schiff, reagente preparado com fucsina e sulfito de

sódio que tem por finalidade detectar aldeídos acima de 0,01%. Com a adição do sulfito de sódio na fucsina, ocorre a ramificação sulfônica no carbono central. Após, as aminas reagem com o aldeído formando aldiminas, eletrófilos excelentes que continuam a reagir com os íons livres de sulfato. Nesse processo, ocorre a formação de um ácido aminosulfônico de coloração malva (13, 14). Enquanto o método qualitativo é bem estabelecido, os métodos quantitativos na sua maioria são baseados em técnicas cromatográficas que envolvem sobretudo técnicas demoradas e custosas como cromatografia líquida (HPLC).

Esse estudo teve como objetivo reproduzir e adaptar metodologias analíticas qualitativas, semiquantitativas e quantitativas de formaldeído em seis diferentes produtos capilares (botox, creme alisante, escova definitiva, duas escovas progressivas e selagem), objetivando a redução do resíduo no final do processo, viabilidade econômica e a praticidade da metodologia. O método de titulação de retorno foi escolhido para quantificação neste trabalho por apresentar essas características.

MATERIAIS E MÉTODOS

1. REAGENTES

Fucsina básica PA, sulfito de sódio heptahidratado P.A, ácido sulfúrico P.A, ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹, formaldeído 37% P.A, hidróxido de sódio 2,0 mol L⁻¹, peróxido de hidrogênio 3% e azul de bromotimol 0,04%.

2. AMOSTRAGEM

Foram avaliadas amostras de seis alisantes capilares coletadas em um salão de beleza na zona norte de Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil. Todas as amostras eram de marcas diferentes. Essas amostras foram selecionadas porque seus rótulos apresentavam uma proposta de alisamento da fibra capilar, exigindo assim um controle especial em relação ao ingrediente utilizado para a função "alisante". Dentro dessa proposta, foram selecionados os seguintes alisantes capilares: botox, creme alisante, escova definitiva, escova progressiva e selagem.

Foram coletados aproximadamente 30 g de cada amostra, armazenados em frascos plásticos e conservados no refrigerador a uma temperatura de 20 °C. Todas as amostras foram numeradas e identificadas pelos respectivos rótulos. Por questões de sigilo, as marcas não serão divulgadas. A composição química dos produtos foi obtida a partir dos rótulos dos mesmos. Todos os procedimentos experimentais descritos foram conduzidos no laboratório de Farmacociências da Universidade Federal de Ciências da Saúde de Porto Alegre (UFCSA).

3. ANÁLISE DE PH

Para análise do pH foi pesado 0,5 g de cada amostra de alisante, e dissolvido em 10 mL de água destilada previamente. A leitura de pH foi realizada em pHmetro de marca e modelo Ion PHB-500.

4. DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE

Para análise de densidade, provetas de 10 mL foram preenchidas com amostras dos produtos capilares e pesadas em uma balança analítica da marca Bioscale. Foi utilizada a equação 1 para cálculo da densidade.

$$d = m / v \text{ (1),}$$

na qual m = massa (g) e v = volume (mL)

5. ANÁLISE QUALITATIVA

O reagente de Schiff foi preparado pela dissolução de 100 mg de fucsina (337,86 g mol⁻¹) em 75 mL de água, em aquecimento de 80 °C. Após o resfriamento, foram adicionados 2,5 g de sulfito de sódio heptahidratado, completando o volume com água destilada à 100 mL. Após, foi pesado 1 g de cada amostra de alisante capilar e transferido para um tubo de ensaio com 10 mL de água destilada, adicionando-se 2 gotas de ácido sulfúrico concentrado e 2 mL do reagente de Schiff. Cada tubo de ensaio ficou em repouso por 5 min.

6. ANÁLISE SEMIQUANTITATIVA

Para a análise semiquantitativa das amostras foram preparadas, em água destilada, diluições de

formaldeído 37% P.A. da marca NEON (líquido, $d = 1,090 \text{ g ml}^{-1}$) em concentrações 0,02, 0,05, 0,2, 1, 5 e 10% m/v em balões volumétricos de 100 mL. Após, 1 mL de cada diluição foi adicionado a tubos de ensaio contendo 10 mL de água destilada e então submetido à adição de 2 mL do reagente de Schiff e duas gotas de ácido sulfúrico concentrado.

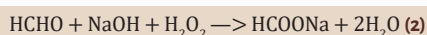
Considerando a dificuldade da dissolução dos produtos em água, foi pesado 1 g de cada amostra de alisante capilar e transferido para um tubo de ensaio com 10 mL de água. Depois foram adicionadas duas gotas de ácido sulfúrico concentrado e 2 mL do reagente de Schiff, com cada frasco descansando por 5 min. A coloração de cada amostra preparada foi comparada visualmente com a coloração das diluições dos padrões de formaldeído presentes nos tubos de ensaio.

7. APLICAÇÃO DA METODOLOGIA EM FORMALDEÍDO 37% P.A.

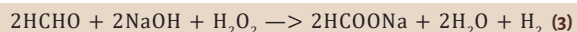
O método foi aplicado em uma solução de formaldeído 37 % P.A. da marca NEON aberta no momento do desenvolvimento da metodologia. Foram retirados 2 mL de solução de formaldeído 37% de densidade $1,09 \text{ g mL}^{-1}$ (correspondente à massa de 0,8066 g), adicionados 25,00 mL de hidróxido de sódio $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ (previamente padronizada) e 50,00 mL de peróxido de hidrogênio 3% (adição lenta, gota a gota, durante 5 minutos), com a mistura sendo deixada em repouso por 7 minutos. Após esse tempo, foram adicionadas 3 gotas de azul de bromotimol 0,04% como indicador. O excesso de NaOH foi titulado com H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (previamente padronizado). Esse procedimento foi realizado em triplicata.

8. CÁLCULOS

Para quantificação do formaldeído foi realizada titulação de retorno. Essa titulação baseia-se na reação do formaldeído (correspondente à massa de 0,8066 g) com uma base forte (hidróxido de sódio 2 mol L^{-1}) em excesso, com o peróxido de hidrogênio 3%, resultando na seguinte reação:



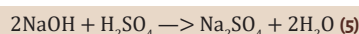
Há também a hipótese de a reação em questão ser descrita segundo a equação 3, a seguir, não alterando os cálculos.



O formaldeído livre reage com o hidróxido de sódio, sendo consumido e formando o sal correspondente (formiato de sódio). O hidróxido de sódio em excesso é titulado com um H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, sendo possível quantificar esse excesso por meio de titulação ácido-base. Portanto,

$$n_{\text{NaOH}} \text{ inicial} - n_{\text{NaOH}} \text{ titulado} = n_{\text{NaOH}} \text{ que reage com formaldeído} \quad (4)$$

A reação de neutralização que ocorre na titulação de ácido sulfúrico com o excesso de hidróxido de sódio é



Portanto,

$$n_{\text{NaOH}} \text{ titulado} = 2n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2(M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4}) \quad (6)$$

onde n = número de mols e M = concentração molar (mol L^{-1})

Por princípios químicos,

$$n_{\text{NaOH}} \text{ inicial} = M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \quad (7),$$

Substituindo estes termos na equação 4,

$$n_{\text{NaOH}} \text{ que reage com formaldeído} = (M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}) - 2(M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4}) \quad (8)$$

Pela estequiometria observada nas equações 2 e 3, o número de mols do hidróxido de sódio que reagiu com o formaldeído é o mesmo número de mols do próprio formaldeído, logo,

$$n_{\text{formaldeído}} = (M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}) - 2(M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4}) \quad (9)$$

Multiplicando o número de mols do formaldeído pela sua massa molar de $30,031 \text{ g mol}^{-1}$ é obtida a massa de formaldeído na amostra,

$$m_{\text{formaldeído}} = [(M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}) - 2(M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4})] \times 30,031 \text{ g mol}^{-1} \quad (10)$$

Com base nos cálculos apresentados, o teor de formaldeído para as amostras é:

$$\text{teor formaldeído (\% m/m)} = (m_{\text{formaldeído}} / m_{\text{amostra}}) \times 100\% \quad (11)$$

Para a aplicação da metodologia, foram utilizados 2 mL de formaldeído 37% correspondendo a 0,8066 g de formaldeído, de acordo com a equação 12.

$$m = d * c * v = 1,090 \text{ g mL}^{-1} \times 37\% \times 2 \text{ mL} = 0,8066 \text{ g (12)}$$

onde d = densidade do formaldeído, c = concentração do formaldeído e v = volume de formaldeído utilizado

As massas de formaldeído encontradas pela titulação foram calculadas conforme reações 13 e 14.

$$\text{teor}_{\text{formaldeído}} = (m_{\text{formaldeído}} \times \text{teor}_{\text{formaldeído estoque}}) / m_{\text{formaldeído estoque}} \quad (13)$$

$$\text{teor}_{\text{formaldeído}} = (m_{\text{formaldeído}} \times 37\%) / 0,8066 \text{ g (14)}$$

Para descartar resultados suspeitos foi utilizado o teste Q de Dixon, considerando 95% de confiança, apresentado na equação 15.

$$Q = \text{diferença} / \text{faixa (15)}$$

onde diferença = diferença entre amostra duvidosa e o valor mais próximo e faixa = diferença entre os dois valores extremos

9. ANÁLISE QUANTITATIVA DAS AMOSTRAS DE ALISANTES

Foram pesados aproximadamente 3 g de cada amostra de alisantes diretamente em erlenmeyers de 125 mL. Na sequência foram adicionados 25,00 mL da solução de NaOH 2 mol L⁻¹ (previamente padronizada) em cada frasco e agitado até completa dissolução. Após foram adicionados 50,00 mL de peróxido de hidrogênio 3% lentamente no decorrer de 5 minutos, gota a gota, na mistura, que ficou em repouso por mais 7 minutos. Foram adicionadas 3 gotas do indicador azul de bromotimol 0,04% e a amostra foi titulada com H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ previamente padronizado. O azul de bromotimol varia de azul para pH básico a amarelo para pH ácido, sendo observada uma coloração intermediária levemente esverdeada no ponto de viragem. Esse procedimento foi

realizado em triplicata para cada amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. COMPARAÇÃO QUALITATIVA DESCRITAS NOS RÓTULOS DOS ALISANTES CAPILARES

As seis amostras coletadas tiveram suas composições químicas anotadas de forma literal de acordo com seus respectivos rótulos, sendo registradas na tabela 1 a seguir. Nenhuma amostra indicou presença de formaldeído na composição no rótulo. Além disso, nenhuma amostra indicou presença de outros aldeídos em sua composição, o que poderia interferir nos resultados das análises.

Na análise dos rótulos escritos foi possível identificar diversos erros de nomenclatura química. Não foi possível identificar na literatura alguns compostos listados como “copolmeril-seft” e “abisiniam”. Além disso, alguns rótulos estão utilizando alternadamente diferentes idiomas, o que não é adequado. Também há erros gramaticais, como a ausência de vírgulas separando diferentes compostos, assim como repetições de termos. Essas observações de erros na descrição dos rótulos vendidos sem nenhuma fiscalização em casas especializadas em produtos de beleza já indicam um problema na hora da compra do produto, principalmente porque muitos profissionais da área de beleza não possuem embasamento de química para identificar a falta de segurança que começa na descrição do rótulo do produto. A ausência da descrição de quaisquer aldeídos nos rótulos deixa subentendido que o formaldeído está abaixo de 0,2% conforme a RDC 15/2013. Entretanto, os valores encontrados nas análises desses alisantes não corroboram com a quantidade prevista na legislação. A análise dos rótulos de cada fabricante foi realizada de forma visual e crítica. A tabela 1 apresenta a composição das amostras descritas de acordo com os rótulos.

TABELA 1: Composição das amostras de acordo com os rótulos

Amostras	Identificação	Composição (rótulo)
1	Botox	Ceteraryl alcohol, glyceril monoestearte, chloride berrentrimonium, glycerin, peg 90, ciclopentasiloxane, amonia cloride cetytrimethyl, essence (SCE-256458), isothiazolinas, citric acid, abisiniam, cetyl palmitate, hidropropyldimeticone copolmerilseft, argan oil glyoxylic acid, aqua.
2	Creme alisante	Aqua, ceteraryl alcohol, behentrimonium methosulfate, C10-40 isoalkylamidopropylethylidimonium ethosulfate, cetyl alcohol, behentrimonium chloride, cocos nucifera fruit extract, tocopheryl acetate, cysteamine HCL, aspartic acid, ascorbic acid, PPG-3 benzyl ether myristate, argania spinosa, kernel oil, cocos nucifera oil, cystine bis-PG-propyl silanetriol, euterpe oleracea fruit extract, cocodimonium hydroxypropyl hydrolyzed keratin, hydrolyzed collagen, hydrolyzed keratin, polyquaternium-11, hydrolyzed elastin, panthenol, sodium hyaluronate, BHT, dehydroacetic acid, benzoic acid, benzyl alcohol, glycolic acid, citric acid, malic acid, parfum (d-limonene, linalool)
3	Definitiva	Aqua, lactic acid, behentrimonium methosulfate, paraffinum liquidum, parfum, polyquaternum 55, orbignya oleifera seed oil, glycerin, ciclopentasiloxano (E) dimeticone, bis-hidroxi/metoxi amodimeticone, hydroxyethylcellulose, disodium EDTA, coconut oil, theobroma cacao fruit oil extract, sclerocarya birrea seed oil, BHT.
4	Progressiva 1	Aqua, lactic acid, behentrimonium methosulfate, paraffinum liquidum, parfum, polyquaternum 55, orbignya oleifera seed oil, glucerin, ciclopentasiloxano (E) dimeticone, bishidroxi/metoxi amdimeticon, hydroxyethylcellulose, disodium edta, coconut oil, theobroma cacao fruit oil extract, BHT.
5	Progressiva 2	Acetic acid, alcohol, aqua, behentrimonium methosulfate, butyrospermum parkii butter, ceteraryl alcohol, cetrimonium chloride, cetyl alcohol, citric acid, cyclopentasiloxane, dimethicone, dimethyl palmitamine, disodium EDTA, magnesium chloride, magnesium nitrate, methylchloroisothiazolinone + methylisothiazolinone, mineral oil, parfum, propylene glycol, quaternium-79 hydrolyzed keratin
6	Selagem	Aqua, ceteraryl alcohol, cetrimonium chloride, paraffinum liquidum, glycerin, behentrimonium methosulfate (and) ceteraryl alcohol, petrolatum quaternium 88 - dipalmitoylethylidimoniumchloride, linoleamidopropylethylidimoniummethosulfate, dimethylauramineisostearate, stereamidopropyl dimethylamine, acetamide mea, parfum, cyclopentasiloxane, dimethicone, cetrimonium chloride, trideceth-12, agua, glicerina, panthenol, serina, prolina, glicina, alanina, acido glutamico, acido aspartico, treonina, creatina, DMDM hydantoin, phenoxyethanol, dimethicone, tea-dodecylbenzenesulfonate, orbignya oleifera seed oil, methylparaben, guar hydroxypropyltrimonium chloride (and) acrylamidopropyltrimonium chloride/acrylamide copolymer, propyl parabeno, BHT

Fonte: Elaborado (a) pelo(a) autor(a).

A Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 752/2022 (15) estabelece disposições sobre a definição, classificação e requisitos técnicos para rotulagem e embalagem. No Art. 3º, os alisantes são classificados como produtos de grau 2, uma vez que requerem comprovação de segurança. Além disso, esses produtos também estão incluídos no artigo 34 (IV) como produtos destinados ao alisamento e tingimento dos cabelos. Por serem designados como produtos de grau 2, essa resolução determina a obrigação de informar a presença das substâncias no rótulo, incluindo as condições adequadas de armazenamento, quando necessário. Também é exigida a descrição qualitativa dos componentes da fórmula por meio de sua designação genérica, utilizando a codificação de substâncias estabelecida pela Nomenclatura Internacional de Ingredientes Cosméticos (INCI, sigla em inglês).

Ao consultar a Anvisa sobre a regularização dos produtos, foi constatado que apenas a amostra 2 estava registrada como produto regularizado. As amostras 1, 3, 4, 5 e 6, embora não estejam registradas na Anvisa, são

comercializadas em sites e por representantes de produtos de beleza para salões de beleza e pessoas físicas.

2. ANÁLISE DE PH

A análise de pH indicou os valores de acordo com a tabela 2.

TABELA 2: Valores de pH das amostras

Amostra	1	2	3	4	5	6
pH	1,72	2,14	5,40	3,23	1,75	2,99

O pH dos produtos capilares em geral não pode ser alcalino, uma vez que essa faixa de pH pode aumentar a carga negativa da superfície capilar levando à fricção e, conseqüentemente, dano nas cutículas. O pH dos fios de cabelo é em torno de 3,67, ou seja, valores de pH de produtos capilares próximos a esse número possuem uma menor probabilidade de aumentar a carga negativa. Ainda, um pH acima de 5,50, que é o pH do couro cabeludo, pode danificar

a pele (16-17). Também existe a recomendação do pH não ser muito ácido (abaixo de 2,0), considerando que valores assim podem levar a danos capilares, configurando um produto corrosivo (18). Todas as amostras apresentaram pH inferior a 5,50. Cinco amostras (83%) apresentaram pH abaixo de 3,67, e uma (16,7%) apresentou pH 5,40, o que é próximo ao valor limítrofe 5,50 indicado para utilização em couro cabeludo. Cabe salientar que das amostras que apresentaram pH menor que 3,67, duas amostras (1 e 5) apresentaram valores abaixo de 2,0, sendo muito ácidas com potencial corrosivo. O pH da amostra 2, (2,14) está muito próximo ao pH de 2,0, sendo considerada potencialmente corrosiva. Com essas considerações, apenas as amostras 4 (progressiva 1) e 6 (selagem), 33% dos produtos utilizados apresentaram um pH recomendado para produtos capilares.

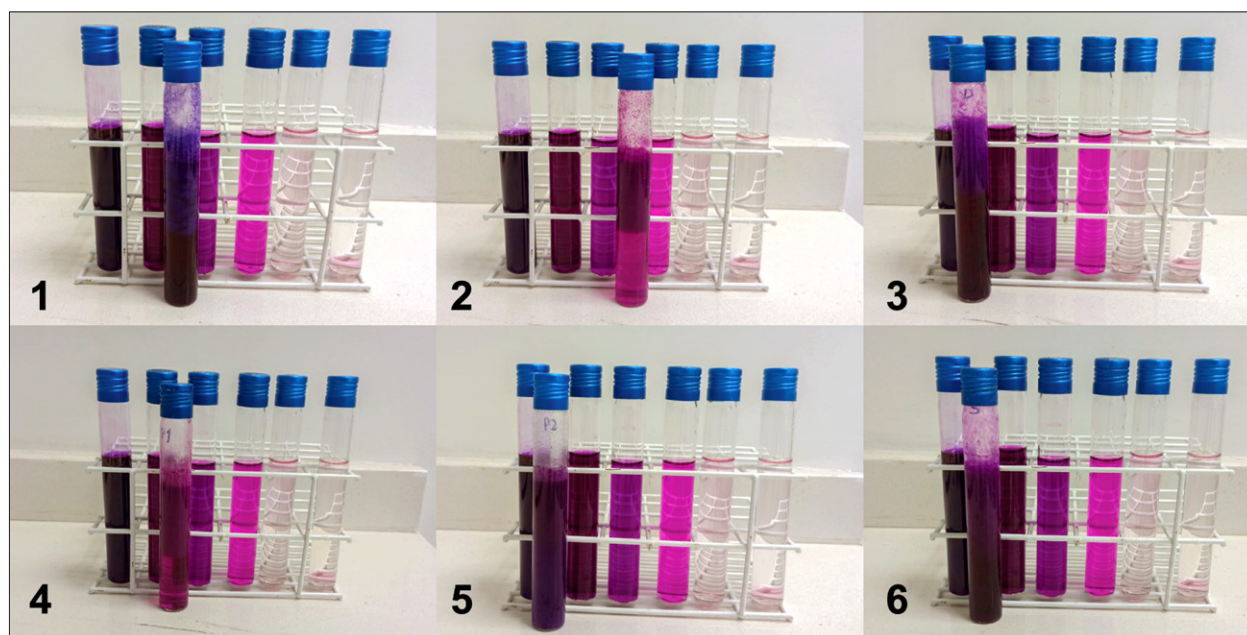
3. DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE

A análise de densidade indicou valores apresentados na tabela a seguir. Pela proximidade dos valores a $1,0000 \text{ g mL}^{-1}$, esse valor foi considerado para os cálculos.

4. ANÁLISES QUALITATIVA E SEMIQUANTITATIVA

A análise qualitativa com o reagente de fucsina indicou a presença de aldeídos acima de 0,01% (m/m) em todas as amostras. Em relação às análises semiquantitativas, todas as amostras apresentaram coloração mais forte que o padrão de 0,2%. Desse modo, todas estão com o teor acima do permitido de 0,2% (m/m) pela legislação na função de conservante. Os padrões de concentrações informadas foram diluídos em 10 mL de água e 2 mL do reagente de Schiff com a finalidade de tornar a coloração comparável com 1 g de amostras diluídas, uma vez que há a necessidade da diluição de cremes, que são materiais espessos. Dessa forma, a coloração real do formaldeído 10% após adição do reagente de Schiff é mais intensa - em essência, foi comparada a coloração de 1 mL de padrões de formaldeído com a coloração de 1 g de amostra, considerando a densidade dos cremes próximos de 1 g mL^{-1} . A figura 1 apresenta as análises semiquantitativas com os tubos de ensaio do fundo em ordem decrescente de concentração de formaldeído.

FIGURA 1: análise semiquantitativa com os padrões 10, 5, 1, 0,2, 0,02 e 0,005% de formaldeído no fundo. À frente, as amostras: (1 - botox; 2 - creme alisante; 3 - definitiva; 4 - progressiva 1; 5 - progressiva 2; 6 - selagem).



Fonte: Elaborado (a) pelo(a) autor(a).

Como pode ser observado na figura 1, a amostra 2 (creme alisante) apresentou a coloração menos intensa, sugerindo menor concentração de aldeídos. É importante salientar que a coloração dos produtos capilares pode ter influenciado esses resultados, como no caso da amostra 1, que possuía cor roxa/azulada escura antes das análises. A ocorrência de uma cor mais rosada durante o processo de adição do reagente de Schiff sugere aldeídos, porém, posicionar uma amostra com essa coloração na curva semiquantitativa é desafiador.

5. ANÁLISE QUANTITATIVA EM FORMALDEÍDO P.A.

As análises quantitativas primeiramente foram aplicadas para o formaldeído 37% (m/m) e apresentaram como resultado um valor médio de 33,45 % (m/m) \pm 0,23%. A solução de formaldeído utilizada era de 37% (m/m), com nível de confiança (estabelecido no produto) de 36,50% (m/m) a 38,00% (m/m). O formaldeído

é um composto muito volátil, sendo um gás na sua forma pura. A solução 37% de formaldeído (m/m) é relativamente estável em temperatura ambiente, sendo estabilizada com cerca de 10% de metanol, desde que esteja muito firmemente fechada (25%). Entretanto, com o manuseio, acontece a evaporação de formaldeído em certo nível. A comprovação desse fato é a ocorrência de um odor forte e pungente imediatamente após a abertura do produto (19). Considerando a volatilidade do formaldeído, foi possível considerar o teor de 33,45% (m/m) aceitável, uma vez que se encontra dentro da faixa do nível de confiança formaldeído 37% P.A.

6. ANÁLISE QUANTITATIVA DOS ALISANTES ESTUDADOS

A análise quantitativa confirmou os resultados preliminares da análise qualitativa que apresentaram presença de formaldeído livre nos alisantes. A tabela 4 apresenta o teor de formaldeído encontrado nos alisantes estudados.

TABELA 4 : Teor de formaldeído nos alisantes capilares avaliados

Amostra	Teor de formaldeído (%m/m)			Intervalo de confiança
	Primeira via	Segunda via	Terceira via	
1	1,77	2,31	3,24	2,44% m/m \pm 0,75
2	1,57	2,45	2,69	2,24% m/m \pm 0,59
3	9,14	9,14	8,83	9,04% m/m \pm 0,18
4	8,61	8,78	7,98	8,46% m/m \pm 0,41
5	9,98	9,68	9,17	9,61% m/m \pm 0,41
6	5,56	5,96	5,61	5,71% m/m \pm 0,21

1- botox; 2 - creme alisante; 3 - definitiva; 4 - progressiva 1; 5 - progressiva 2; 6 - selagem

Todas as amostras apresentaram um teor acima do 0,2%, autorizado pela Anvisa. Os resultados encontram-se entre 2,24 - 9,61% (m/m). As amostras 3 e 5, como previsto pela análise semiquantitativa, apresentaram os maiores teores de formaldeído. A amostra 4 apesar de ter apresentado um valor mais baixo na amostra semiquantitativa, na análise quantitativa ficou entre as amostras com maiores teores de formaldeído. Acredita-se que pode

ter ocorrido alguma interação química não identificada com algum composto presente na amostra na análise semiquantitativa.

Importante salientar que, de acordo com a reação (1), o hidróxido de sódio reage somente com o formaldeído livre, não sendo possível quantificar o formaldeído que encontra-se mascarado na amostra, sendo possível encontrar valores mais altos ainda. Valores mais altos apresentariam mais riscos à saúde

dos profissionais da beleza e dos usuários desse produto.

Após uma vasta revisão bibliográfica foram observados elevados teores de formaldeído em produtos capilares conforme apresentado na tabela 5 (10, 20-28). Os teores encontrados foram bem diversificados, corroborando a tendência observada nas análises quantitativas apresentadas. É importante salientar que nas análises espectrométricas foram encontrados os menores

teores de formaldeído. Entretanto, essas mesmas metodologias apresentaram também valores máximos, como o teor de 18,50% de acordo com Crippa et al. (2015) (24). Acredita-se que essa discrepância de valores não está atribuída a erros metodológicos, considerando que a metodologia espectrométrica é definida pelo guia de controle de qualidade de produtos cosméticos da Anvisa (29), e sim pelas diferentes adições de formaldeído nas amostras de alisantes capilares.

TABELA 5: Teor de formaldeído encontrado em produtos capilares em diferentes trabalhos revisados na literatura

Teor de formaldeído	Metodologia	Referência
2,24% (m/m) - 9,61% (m/m)	Titrimetria	Presente trabalho
4,89% (m/m) - 4,93% (m/m)	Titrimetria	Rodrigues <i>et al.</i> (2020)
5,37% (m/m) - 10,65% (m/m)	Titrimetria	Silva <i>et al.</i> (2013)
0,05% (m/m) - 4,17% (m/m)	Espectrofotometria (UV-Vis)	Vitola <i>et al.</i> (2019)
0,012% (m/m) - 9,11% (m/m)	Espectrofotometria (UV-Vis)	Moro <i>et al.</i> (2015)
0,04% (m/m) - 18,5% (m/m)	Espectrofotometria (UV-Vis)	Crippa <i>et al.</i> (2015)
2,48% (m/m) - 4,70% (m/m)	Espectrofotometria (UV-Vis)	Silva <i>et al.</i> (2019)
0,00 - 3,83% (m/m)	Espectrofotometria (UV-Vis)	Abreu <i>et al.</i> (2015)
0,10% (m/m) - 14,50% (m/v)	Espectrofotometria (UV-Vis)	Silvestre <i>et al.</i> (2020)
1,60% (m/m) - 10,50% (m/v)	HPLC	Mazzei <i>et al.</i> (2009)
0,42% (m/m) - 5,80% (m/m)	RMN ¹ H	Monakhova <i>et al.</i> (2013)

Fonte: Elaborado(a) pelo(a) autor(a).

Objetivando avaliar a seletividade da metodologia, foi realizada a análise de glutaraldeído, outro aldeído de cadeia linear pequena também utilizado em alisamento capilar. Entretanto, a titulação de retorno não identificou presença de glutaraldeído.

CONCLUSÃO

Considerando a falta de estudos mais robustos sobre análises de formaldeído em alisantes capilares, este trabalho avaliou alisantes utilizados em salões de beleza de diferentes marcas para quantificar o teor de formaldeído livre pela técnica de titrimetria. Os seis alisantes analisados apresentaram valores de formaldeído acima do limite estabelecido pela RDC 15/2013

(0,2%). Os valores encontrados apresentaram uma concentração variando entre 2,24% (m/m) a 9,61% (m/m), mesmo que essas informações não tenham sido especificadas nos rótulos. Os resultados encontrados demonstram a eficácia das análises realizadas para quantificar o formaldeído livre em comparação com outras metodologias, apresentadas na tabela 5. Uma limitação do método é a menor exatidão em relação aos outros métodos instrumentais, uma vez que titulação depende de leituras humanas, entretanto é um método barato e rápido. Diante do exposto, é apropriado afirmar que há necessidade de um controle mais rigoroso dos produtos capilares, especialmente os alisantes, uma vez que essa substância está associada a diversos problemas de saúde e muitos alisantes disponíveis no mercado

não apresentam registro na Anvisa (neste estudo as amostras 1, 3, 4, 5 e 6). Assim, este trabalho evidencia que o problema dos alisantes começa com a inadequada rotulagem e termina com os elevados níveis de formaldeído encontrados nesses produtos, chegando a uma quantidade 48 vezes maior do que o permitido. Estão sendo conduzidos pelo nosso grupo de trabalho estudos

visando o aumento do número de amostras e comparação de métodos instrumentais, como a espectrometria e a cromatografia líquida.

AGRADECIMENTO

À UFCSPA pelo apoio com bolsa PIC de iniciação científica.

REFERÊNCIAS

1. SBDJR. Alisamentos Capilares. Disponível em: <<https://sbdjr.org.br/alisamentos-capilares/>>.
2. BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº15, de 26 de março de 2013. "Aprova o regulamento técnico "lista de substâncias de uso cosmético: acetato de chumbo, pirogalol formaldeído e para-formaldeído" e dá outras providências. Diário Oficial da União nº 59, 27 de março de 2013. Seção 1, p. 55-56.
3. Wong M, Wis-Surel G, Epps J. Mechanism of hair straightening. *J. Soc. Cosmet. Chem.* 1994;45(6):347-352.
4. Pina CD de S, et al. Avaliação da Exposição Profissional ao Formaldeído: Efeito Genotóxico. 2011.
5. Bepalhok AB, Marques SMGB. Estudo da capacidade funcional ventilatória dos profissionais cabeleireiros da cidade de Maringá, Estado do Paraná, no ano de 2005. *Acta Scientiarum. Health Sci.* 2006;28(2).
6. Silva JVA et al. Risco do uso do formol na estética capilar riesgo del uso del formol en la estética capilar. *Med. Leg. Costa Rica.* 2017;34(2):32-42.
7. Metrôpoles-SP. Morte em São Paulo após escova progressiva. Metrôpoles. 2020. Disponível em: <<https://www.metropoles.com/saude/escova-progressiva-entenda-os-efeitos-do-formol-no-organismo>>
8. Tribunal de Justiça do Estado de Minas Gerais. Empresa indeniza por falha em produto capilar. Tribunal de Justiça do Estado de Minas Gerais. 2021. Disponível em: <<https://www.tjmg.jus.br/portal-tjmg/noticias/empresa-indeniza-por-falha-em-produto-capilar.htm#>>.
9. Vida & Ação. Mulher morre intoxicada após progressiva com formol. Vida & Ação. 2019. Disponível em: <<https://www.vidaacao.com.br/mulher-morre-intoxicada-apos-progressiva-com-formol/>>
10. Silveste ALP, Fagá M, Almeida-Cincotto MGD, et al. Qualitative and Quantitative Analysis of Formaldehyde in Samples of Hair Straighteners and Suitability of the Labels. *Rev. Ciênc. Farm. Básica Apl.* 2020;41:1-10.
11. Kramm DE, Kolb CL. Schiff Reagent. *Anal. Chem.* 1955;27(7):1076-1079.
12. Lyles GR, Dowling FB, Blanchard VJ. Quantitative Determination of Formaldehyde in the Parts per Hundred Million Concentration Level. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 1965;15(3):106-108. DOI: <https://doi.org/10.1080/00022470.1965.10468340>.
13. Kasten FH. The chemistry of Schiff's reagent. *Rev. Cytol.* 1961;10:1-100.
14. Robins JH, Abrams GD, Pincock JA. The structure of Schiff reagent aldehyde adducts and the mechanism of the Schiff reaction as determined by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Can J Chem.* 2011;58(4):339-347. DOI: <https://doi.org/10.1139/v80-055>.
15. BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 752, de 19 de setembro de 2022. Dispõe sobre a definição, a classificação, os requisitos técnicos para rotulagem e embalagem, os parâmetros para controle microbiológico, bem como os requisitos técnicos e procedimentos para a regularização de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes. Diário Oficial da União. Brasília, 21 set. 2022.
16. Dias MFRG, Almeida AM, Cecato PMR, et al. The shampoo pH can affect the hair: myth or reality? *Int. J. Trichology.* 2014;6(3):95. DOI: <https://doi.org/10.4103/0974-7753.139078>.
17. Goshiyama AM, Dario MF, Lima CRRC, et al. Impact of acid straightener's pH value in the hair fiber properties. *J. Cosmet. Dermatol.* 2020;19(2):508-513. DOI: <https://doi.org/10.1111/jocd.13006>.
18. Tarun J, Susan J, Suria J et al. Evaluation of pH of bathing soaps and shampoos for skin and hair care.

- Indian J. Dermatol. 2014;59(5):442. DOI: <https://doi.org/10.4103/0019-5154.139861>.
19. University of Arizona. Formaldehyde Fixatives. 2012. Disponível em: <<https://microscopy.arizona.edu/learn/formaldehyde-fixatives>>.
 20. Rodrigues A, Souza FS, Hamm JBS. Análise do teor de formaldeído livre em alisantes capilares. *Interfaces Cient. Saúde Ambient.* 2020;8(2):360-374. DOI: <https://doi.org/10.17564/2316-3798.2020v8n2p360-374>.
 21. Silva GL, Prete MC, Galão OF. Determinação de formol em amostras de produtos de alisamento capilar. *Semina Ciênc. Exat. Tecnol.* 2013. 31(2) DOI: <https://doi.org/10.5433/1679-0375.2013v34n2p167>.
 22. Vitola JFS, Silva GR, Oliveira HR. Avaliação do teor de formaldeído em amostras de alisantes capilares utilizados em salões de beleza de Pedro Gomes, MS, Brasil. *Infarma-Ciênc. Farm.* 2019;31(1):28-33. DOI: <http://dx.doi.org/10.14450/2318-9312.v31.e1.a2019.pp28-33>.
 23. Moro J, Claudino TS, Deuschle RAN, et al. Avaliação qualitativa e quantitativa de formaldeído em produtos cosméticos para alisamento capilar. *Rev. Ciênc. Farm. Básica Apl.* 2015;36(4).
 24. Crippa VO, Teixeira LRF, Rebello LC. Análise quali-quantitativa de formaldeído em amostras de produtos destinados ao alisamento capilar utilizados em salões de beleza no município de Linhares, ES-Brasil. *Infarma-Ciênc. Farm.* 2015;27(1):22-27. DOI: <http://dx.doi.org/10.14450/2318-9312.v27.e1.a2015.pp22-27>.
 25. Silva NCS, Ferreira CS, Marques SV, et al. Análise da presença de formol em produtos para alisamento capilar. *ÚNICA Cad. Acad.* 2019;2(1).
 26. Abreu VM, Azevedo MGB, Falcão JSA. Cosmetovigilância em alisantes capilares: Determinação do teor de formaldeído por espectrofotometria e avaliação do rótulo. *Rev. Ciênc. Farm. Básica Apl.* 2015;36(1).
 27. Mazzei JL, Figueiredo EV, Veiga LJ, et al. Mutagenic risks induced by homemade hair straightening creams with high formaldehyde content. *J. Appl. Toxicol.* 2010;30(1):8-14. DOI: <https://doi.org/10.1002/jat.1464>.
 28. Monakhova YB, Kuballa T, Mildau G, et al. Formaldehyde in hair straightening products: rapid ¹H NMR determination and risk assessment. *Int. J. Cosmet. Sci.* 2013;35(2):201-206. DOI: <https://doi.org/10.1111/ics.12027>.
 29. BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia de controle de qualidade de produtos cosméticos. Ensaio químicos e físicos. Brasília, 2008.