

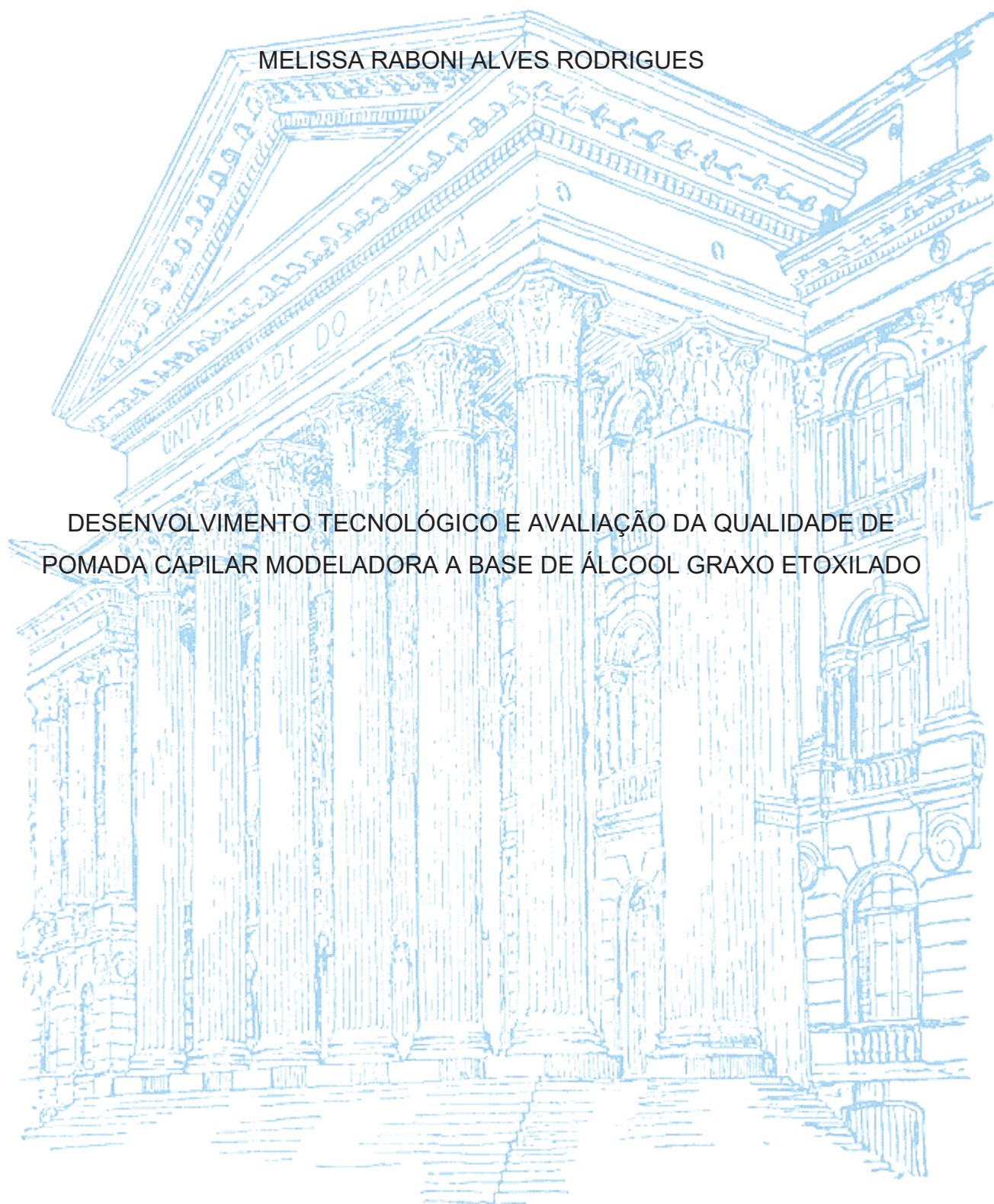
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MELISSA RABONI ALVES RODRIGUES

DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO E AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE
POMADA CAPILAR MODELADORA A BASE DE ÁLCOOL GRAXO ETOXILADO

CURITIBA

2017



MELISSA RABONI ALVES RODRIGUES

DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO E AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DE
POMADA CAPILAR MODELADORA A BASE DE ÁLCOOL GRAXO ETOXILADO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Setor de Ciências da Saúde, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências Farmacêuticas.

Orientador: Prof. Dr. Fabio Seigi Murakami

Coorientador: Prof. Dr. Rilton Alves de Freitas

CURITIBA

2017

Rodrigues, Melissa Raboni Alves

Desenvolvimento tecnológico e avaliação da qualidade de pomada capilar modeladora a base de álcool graxo etoxilado [recurso eletrônico] / Melissa Raboni Alves Rodrigues – Curitiba, 2017.

Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas. Setor de Ciências da Saúde. Universidade Federal do Paraná, 2017.

Orientador: Professor Dr. Fabio Seigi Murakami

Coorientador: Professor Rilton Alves de Freitas

1. Cosméticos. 2. Masculino. 3. Cabelo. 4. Reologia. I. Murakami, Fabio Seigi. II. Freitas, Rilton Alves de. III. Universidade Federal do Paraná. IV. Título.

CDD 668.55



TERMO DE APROVAÇÃO

MELISSA RABONI ALVES RODRIGUES

Título: "Desenvolvimento tecnológico e avaliação da qualidade de pomada capilar modeladora a base de álcool graxo etoxilado"

Dissertação aprovada como requisito parcial para a obtenção de grau de Mestre, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, da Universidade Federal do Paraná, área de concentração: Insumos, medicamentos e correlatos.


Prof. Dr. Fábio Seig Murakami
Orientador


Profª. Drª. Mayumi Eliza Otsuka Sato
Universidade Federal do Paraná


Profª. Drª. Thais Martins Guimarães de Francisco
Universidade Federal do Paraná

Curitiba, 22 de fevereiro de 2017.

AGRADECIMENTO

A Deus, pelo dom da vida e bênçãos ao longo desta jornada.

Aos meus pais, Cirlei Raboni e Aristides Alves Rodrigue Filho, pelo amor, incentivo e apoio incondicional em todas as minhas escolhas, por me proporcionarem meios de me qualificar e por sempre mostrarem a importância do estudo para uma vida plena.

A esta Universidade e a Capes, que oportunizaram a realização deste curso.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fabio Seigi Murakami e meu Coorientador Prof. Dr. Rilton Alves de Freitas, pela confiança, amizade e por todos os ensinamentos transmitidos durante a elaboração deste trabalho.

Aos meus irmãos, Arthur Raboni A. Rodrigues, Ana Elisa A. Rodrigues, Igor Augusto A. Rodrigues e Ana Paula A. Rodrigues e familiares pelo contínuo incentivo.

A Isadora da Silva Zanzarini, minha irmã de coração, pela amizade, conselhos, momentos de descontração, por acreditar no meu potencial e sempre se fazer presente.

Aos meus amigos *Underground*, Vanessa Rodrigues de Souza, Vinicius Lins, Wilton Hideki Kawaguchi, Fernando Rodrigues Góis, Priscila Scalercio, Yohanna Ramires e Allan Lourenço e a Laiane de Jesus Oliveira, companheiros neste curso de Pós-graduação, por tornarem mais leve esta caminhada e por todos os momentos de descontração tão necessários durante o curso.

Aos meus amigos do Laboratório de Biopolímeros do Setor de Química da UFPR, Andressa Amado Martin, Renata da Silva, Helen Priscila Bassani, Guilherme F. Picheth, Cleverton Luiz Pirich e Caroline N. Sakakibara pelo acolhimento, ensinamentos e risadas durante esta jornada.

E a todos que direta e indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

Não perca de vista seu ponto de partida
Santa Clara de Assis

RESUMO

O Brasil é quarto maior mercado consumidor de produtos cosméticos do mundo e segundo maior consumidor de produtos masculinos. Dentre os produtos mais consumidos encontram-se as pomadas capilares, as quais são formuladas com alto teor de matrizes oleosas (pomadas hidrofóbicas) que normalmente está relacionada com a maior queixa pelos consumidores devido a difícil lavabilidade e permanência de resíduos nas mãos e cabelos após lavagem. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento e avaliação da qualidade microbiológica e físico-química de pomada capilar hidrofílica à base de álcoois graxos etoxilados da família do *Ceteareth-n*. Foram desenvolvidas seis formulações à base de *Ceteareth-20* e *Ceteareth-25* na forma isolada ou em associação nas concentrações de 25 a 30 % e em seguida foram caracterizadas quanto aos aspectos organolépticos e aspectos físico-químicos de pH, perfil de textura (dureza e adesividade) e comportamento reológico. Após caracterização foi definido na formulação ideal o sistema conservante mais apropriado através do *Challenge Test* testando três sistemas conservantes: 1- Metilparabeno, Propilparabeno e Fenoxietanol; 2- DMDM Hidantoína e Metilparabeno; e 3- Caprilato de Glicerila. Por fim foi realizado o estudo de estabilidade acelerado em condições de armazenamento em estufa ($45^{\circ}\text{C} \pm 2,0$) e sob congelamento ($-5^{\circ}\text{C} \pm 2,0$) por 30 dias e o estudo de estabilidade de longa duração cujo armazenamento foi realizado à temperatura ambiente (25°C) por 180 dias avaliando-se o pH e o comportamento reológico. Das seis formulações desenvolvidas, todas apresentaram características de aspecto, cor e odor adequadas e parâmetro de adesividade semelhantes. No entanto a formulação F3 o qual empregou *Ceteareth-25* a 25% apresentou pH próximo ao tecido capilar ($5,57 \pm 0,11$), menor dureza ($297 \text{ g} \pm 14,01$) e comportamento reológico predominantemente elástico ($G' > G''$ e $\tan \delta 0,065$) e foi definida como a pomada capilar ideal. Os três sistemas conservantes testados na pomada F3 apresentaram eficácia antimicrobiana, no entanto o autopreservante Caprilato de glicerila a 1,0% foi o mais adequado, visto a baixa toxicidade e a atual tendência de mercado do lançamento de produtos denominados “free-parabenos”. No teste de estabilidade acelerada, a formulação F3 submetidos ao armazenamento em estufa (45°C) apresentou valores significativamente menores de pH a partir do 15º dia até o fim do estudo (30º dia) ($5,22 \pm 0,38$ e $4,81 \pm 0,15$, respectivamente) e quando armazenadas sob congelamento (-5°C) demonstrou valores de pH menores significativamente a partir do 10º dia até o fim do estudo (30º dia) ($5,34 \pm 0,05$, $5,20 \pm 0,03$ e $5,17 \pm 0,03$, respectivamente). Já no comportamento reológico, a F3 durante a estabilidade acelerada permaneceu predominantemente elástico ($G' > G''$), no entanto ocorreu pequeno aumento do módulo viscoso (G'') quando submetido ao armazenamento em estufa (45°C). Já no teste de estabilidade de longa duração cujo armazenamento foi realizado em temperatura ambiente (25°C), a pomada capilar apresentou valores semelhantes de pH ao longo dos 180 dias de análise, bem como do comportamento reológico. Isto posto, a formulação de pomada capilar modeladora hidrofílica a base do álcool graxo etoxilado *Ceteareth-25* a 25% demonstrou parâmetros organolépticos, físico-químicos, microbiológicos e de estabilidade satisfatórios sendo definida como um potencial novo produto capilar do mercado cosmético masculino.

Palavras-chave: Pomada capilar. *Ceteareth-n*. Reologia.

ABSTRACT

Brazil is the world's fourth largest cosmetics consumer market and the second largest consumer of men's products. Among the most consumed products are the hair pomades, which are formulated with a high content of oily matrices (hydrophobic pomades) which is usually related to the biggest complaint by consumers due to difficult washability and permanence of residues in the hands and hair after washing. Therefore, the objective of this work was the development and evaluation of microbiological and physicochemical quality of hydrophilic capillary pomade based on ethoxylated fatty alcohols of *Ceteareth-n*® family. Six formulations based on *Ceteareth-20*® and *Ceteareth-25*® were developed in isolation or in combination at 25 to 30% concentrations and were then characterized for organoleptic aspects and physicochemical aspects of pH, texture profile (hardness and adhesiveness) and rheological behavior. After characterization the ideal formulation was selected and the most appropriate preservative system was defined through Challenge test testing three preservative systems: 1 - Methylparaben, Propylparaben and Phenoxyethanol; 2- DMDM Hydantoin and Methylparaben; and 3- Glyceryl Caprylate. Finally, the accelerated stability study under high temperatures conditions ($45^{\circ}\text{C} \pm 2.0$) and under freezing conditions ($-5^{\circ}\text{C} \pm 2.0$) for 30 days was carried out and the long-term stability study was carried out at 25°C for 180 days evaluating the pH and rheological behavior. Of the six formulations developed, all presented similar appearance, color and odor characteristics and similar adhesiveness parameters. However, the F3 formulation which employed 25% *Ceteareth-25*® had a pH close to capillary tissue (5.57 ± 0.11), lower hardness ($297 \text{ g} \pm 14.01$) and predominantly elastic rheological behavior ($G' > G''$ and $\tan \delta 0.065$) and was defined as the ideal hair pomade. The three preservative systems tested in the F3 hair pomade showed antimicrobial efficacy; however, the self-preserving 1.0% glyceryl caprylate was the most appropriate, given the low toxicity and the current market trend of free-paraben products. In the accelerated stability test, the F3 formulation submitted to storage in high temperatures conditions (45°C) had significantly lower pH values from the 15th day until the end of the study (30th day) (5.22 ± 0.38 and 4.81 ± 0.15 , respectively) and when stored under freezing (-5°C) they showed significantly lower pH values from the 10th day until the end of the study (30th day) (5.34 ± 0.05 , 5.20 ± 0.03 and 5.17 ± 0.03 , respectively). However, the rheological behavior during accelerated stability remained predominantly elastic ($G' > G''$), a small increase of the viscous modulus (G'') occurred when it was submitted to high temperatures conditions (45°C). In the long-term stability test, which was stored at room temperature (25°C), the hair pomade presented similar values of pH over the 180 days of analysis, as well as the rheological behavior. Thus, the hydrophilic modeling hair pomade made with 25% *Ceteareth-25*® demonstrated satisfactory organoleptic, physicochemical, microbiological and stability parameters being defined as a potential new hair product of the male cosmetic market.

Keywords: Hair pomade. *Ceteareth-n*. Rheology.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - MERCADOS MAIS EXPRESSIVOS NA CATEGORIA DE PRODUTOS COSMÉTICOS VOLTADOS AO USO MASCULINO	8
FIGURA 2 - PORCENTAGEM DO USO DE DIVERSAS CATEGORIAS DE PRODUTOS COSMÉTICOS CAPILARES PELOS CONSUMIDORES MASCULINOS	9
FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM ÁLCOOL GRAXO ETOXILADO	13
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA CURVA FORÇA VERSUS TEMPO OBTIDO NA ANÁLISE DE PERFIL DE TEXTURA.....	20
FIGURA 5 - CURVA DE VISCOSIDADE DE FLUIDOS NEWTONIANOS E NÃO NEWTONIANOS	23
FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA DEFORMAÇÃO DE UM CORPO (γ) VERSUS O TEMPO (t) SOB TENSÃO CONSTANTE.....	25
FIGURA 7 - ESQUEMA DO MÓDULO COMPLEXO G^*	26
FIGURA 8 - REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS DE REOGRAMAS OSCILATÓRIOS DE FREQUÊNCIA	28
FIGURA 9 – FLUXOGRAMA GERAL DAS ETAPAS DO DESENVOLVIMENTO DA POMADA CAPILAR MODELADORA HIDROFÍLICA.....	33
FIGURA 10 – ESQUEMA DA ATIVAÇÃO DOS MICRORGANISMO PARA O TESTE DESAFIO DO SISTEMA CONSERVANTE.....	37
FIGURA 11 - ESQUEMA DA PADRONIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES MICROBIANAS PARA O TESTE DESAFIO DO SISTEMA CONSERVANTE.....	37
FIGURA 12 – ESQUEMA DO TESTE DESAFIO DO SISTEMA CONSERVANTE ...	38

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – POMADAS CAPILARES HIDROFÍLICAS DISPONÍVEIS NO MERCADO NACIONAL	12
QUADRO 2 - CRITÉRIOS DE EFICÁCIA ANTIMICROBIANA PRECONIZADOS PELA FARMACOPEIA BRASILEIRA (2010)	18
QUADRO 3 - CRITÉRIOS PARA AVALIAÇÃO E ACEITABILIDADE DAS CARACTERÍSTICAS ORGANOLÉPTICAS EM POMADA CAPILAR MODELADORA HIDROFÍLICA.	34

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO QUALITATIVA E QUANTITATIVA DOS COMPONENTES UTILIZADOS PARA PREPARAÇÃO DAS FORMULAÇÕES TESTE	31
TABELA 2 - SISTEMAS CONSERVANTES TESTADOS NAS POMADAS CAPILARES HIDROFÍLICAS E CONCENTRAÇÕES UTILIZADAS (%)	32
TABELA 3 - SISTEMAS CONSERVANTES TESTADOS E CONCENTRAÇÕES UTILIZADAS NA DEFINIÇÃO DO SISTEMA CONSERVANTE IDEAL	36
TABELA 4 - CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO, TEMPERATURA E DIAS DE LEITURA DAS AMOSTRAS SUBMETIDAS AO TESTE DE ESTABILIDADE ACELERADA.....	39
TABELA 5 - AVALIAÇÃO DE ASPECTO, COR E ODOR DAS SEIS FORMULAÇÕES DE POMADA CAPILAR MODELADORA ARMAZENADAS A TEMPERATURA AMBIENTE (25°C) POR 90 DIAS.....	42
TABELA 6 - VALORES DO POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (pH) DAS SEIS FORMULAÇÕES DE POMADA CAPILAR MODELADORA.....	43
TABELA 7 - VALORES DE TAN δ DAS SEIS FORMULAÇÕES DE POMADA CAPILAR MODELADORA, A 25°C.....	50
TABELA 8 - CONTAGEM (UFC/G) DE <i>E.COLI</i> , <i>S. AUREUS</i> , <i>P. AERUGINOSA</i> , <i>C. ALBICANS</i> E <i>A. NIGER</i> NO <i>CHALLENGE TEST</i> UTILIZANDO O SISTEMA CONSERVANTE 1 (METILPARABENO, PROPILPARABENO E FENOXIETANOL).....	52
TABELA 9 - CONTAGEM (UFC/G) DE <i>E.COLI</i> , <i>S. AUREUS</i> , <i>P. AERUGINOSA</i> , <i>C. ALBICANS</i> E <i>A. NIGER</i> NO <i>CHALLENGE TEST</i> COM O SISTEMA CONSERVANTE 2 (DMDM HIDANTOÍNA E METILPARABENO)	53
TABELA 10 - CONTAGEM (UFC/G) DE <i>E.COLI</i> , <i>S. AUREUS</i> , <i>P. AERUGINOSA</i> , <i>C. ALBICANS</i> E <i>A. NIGER</i> NO <i>CHALLENGE TEST</i> COM O SISTEMA CONSERVANTE 3 (CAPRILATO DE GLICERILA)	54
TABELA 11 - CONTAGEM (UFC/G) DE <i>E.COLI</i> , <i>S. AUREUS</i> , <i>P. AERUGINOSA</i> , <i>C. ALBICANS</i> E <i>A. NIGER</i> NO <i>CHALLENGE TEST</i> DA FORMULAÇÃO F3 LIVRE DE CONSERVANTE (BRANCO)	56

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 – RESULTADOS DE DUREZA OBTIDOS PELO ANÁLISE DO PERFIL DE TEXTURA DAS SEIS FORMULAÇÕES DE POMADA CAPILAR MODELADORA A 25°C	45
GRÁFICO 2 - RESULTADOS DE ADESIVIDADE OBTIDOS PELO ANÁLISE DO PERFIL DE TEXTURA DAS SEIS FORMULAÇÕES DE POMADA CAPILAR MODELADORA A 25°C	46
GRÁFICO 3 - VARREDURA DE TENSÃO DAS SEIS FORMULAÇÕES DE POMADA CAPILAR MODELADORA, OBTIDAS EM MODO OSCILATÓRIO, A 10HZ E 25°C	48
GRÁFICO 4 - VARREDURA DE FREQUÊNCIA PARA AS SEIS FORMULAÇÕES DE POMADA CAPILAR MODELADORA. G' (MÓDULO ELÁSTICO) E G'' (MÓDULO VISCOSO), TENSÃO DE CISALHAMENTO DE 100 PA, A 25°C	49
GRÁFICO 5 - VARIAÇÃO DO VALOR DE PH DA FORMULAÇÃO DE CETEARETH-25 A 25% (F3) NO ESTUDO DE ESTABILIDADE ACELERADA NA CONDIÇÃO DE ARMAZENAMENTO EM ESTUFA (45°C +/- 2°C) E SOB CONGELAMENTO (-5°C +/- 2°C) DURANTE 30 DIAS	57
GRÁFICO 6 - VARIAÇÃO DO VALOR DE PH DA FORMULAÇÃO DE CETEARETH-25 A 25% (F3) NO ESTUDO DE ESTABILIDADE DE LONGA DURAÇÃO ARMAZENADA A TEMPERATURA AMBIENTE (25°C) DURANTE 180 DIAS	58
GRÁFICO 7 - ESPECTRO MECÂNICO DA FORMULAÇÃO DE CETEARETH-25 A 25% (F3) NO ESTUDO DE ESTABILIDADE ACELERADA NA CONDIÇÃO DE ARMAZENAMENTO EM ESTUFA (45°C ± 2°C) E SOB CONGELAMENTO (-5°C ± 2°C) DURANTE 30 DIAS	59
GRÁFICO 8 - ESPECTRO MECÂNICO DA FORMULAÇÃO DE CETEARETH-25 A 25% (F3) NO ESTUDO DE ESTABILIDADE DE LONGA DURAÇÃO NA CONDIÇÃO DE ARMAZENAMENTO A TEMPERATURA AMBIENTE (25°C) DURANTE 180 DIAS	59

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 COSMÉTICOS	4
3.1.1 Aspectos econômicos.....	4
3.1.2 Definição	5
3.1.3 Classificação de cosméticos	5
3.1.4 Registro de cosméticos	6
3.2 PRODUTOS COSMÉTICOS MASCULINOS	7
3.2.1 Aspectos econômicos e mercado atual	8
3.2.2 Produtos capilares masculinos	9
3.2.2.1 Modeladores capilares	10
3.2.2.1.1 Pomadas capilares	11
3.2.2.1.1.1 Pomadas capilares disponíveis no mercado nacional	12
3.2.2.1.1.2 Álcoois graxos etoxilados	13
3.2.2.1.1.2.1 <i>Ceteareth-n</i> [®]	14
3.3.2 SISTEMA CONSERVANTE EM PRODUTOS COSMÉTICOS.....	15
3.3.2.1 Teste Desafio do Sistema Conservante	17
3.4 CONTROLE DE QUALIDADE DE PRODUTOS COSMÉTICOS.....	18
3.4.1 Caracterização organoléptica	19
3.4.2 Caracterização físico-química	19
3.4.2.1. Perfil de Textura	19
3.4.2.2 Comportamento reológico	21
3.4.2.2.1 Fluido Newtoniano.....	21
3.4.2.2.2 Fluido Não Newtoniano	22

3.4.2.2.3 Fluidos Viscoelásticos	24
3.4.2.2.3.1 Análises Reológicas Dinâmico-Oscilatórias	25
3.4.3. Estabilidade de produtos cosméticos	29
4 MATERIAL E MÉTODOS	31
4.1 MATERIAL	31
4.1.1 Desenvolvimento e preparo das formulações de pomada capilar modeladora hidrofílica	31
4.1.2 Seleção do sistema conservante.....	32
4.1.3 Cepas e meios de cultura.....	32
4.2 MÉTODOS	33
4.2.1 Fluxograma geral do desenvolvimento da pomada capilar modeladora hidrofílica	33
4.2.2 Caracterização das formulações de pomada capilar modeladora hidrofílica....	33
4.2.2.1 Características organolépticas	33
4.2.2.2 Características físico-químicas.....	34
4.2.2.2.1 Potencial Hidrogeniônico.....	34
4.2.2.2.2 Perfil de textura	34
4.2.2.2.3 Comportamento reológico	35
4.2.3 Definição do sistema conservante.....	36
4.2.3.1 Ativação dos microrganismos e padronização das suspensões microbianas	36
4.2.3.2 Teste desafio do sistema conservante	38
4.2.4 Estudo de estabilidade	39
4.2.4.1 Estabilidade acelerada	39
5 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS.....	41
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
6.1 Caracterização Organoléptica das formulações de pomada capilar modeladora hidrofílica	42

6.2 Caracterização físico-química das formulações de pomada capilar modeladora hidrofílica	43
6.2.1 Potencial hidrogeniônico (pH)	43
6.2.2 Perfil de textura	44
6.2.3 Comportamento reológico	47
6.3 Definição do sistema conservante	51
6.4 Estudo de estabilidade	56
7 CONCLUSÃO	61
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

1 INTRODUÇÃO

Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosmético (ABIHPEC), o Brasil é o quarto maior mercado consumidor de produtos de HPPC do mundo, permanecendo atrás apenas dos Estados Unidos, China e Japão. Entre os produtos mais consumidos, destacam-se os desodorantes, fragrâncias e protetores solares, seguidos pelos produtos masculinos, sendo que para este último o Brasil figura como segundo maior consumidor mundial, atrás apenas dos Estados Unidos (EUROMONITOR INTERNACIONAL, 2016).

No Brasil o segmento de produtos masculinos dobrou nos últimos cinco anos em decorrência da atual cultura masculina. Apesar disso, apenas 8% do total de vendas de perfumaria e cosméticos foi destinada a este público, evidenciando uma carência destes cosméticos direcionados ao uso masculino e por consequência a necessidade do desenvolvimento de tecnologias inovadoras voltadas a estes consumidores (EUROMONITOR INTERNACIONAL, 2015).

As pomadas capilares modeladoras, amplamente utilizadas pelo público masculino, geralmente empregam em sua composição um grande teor de matrizes oleosas, o que tornam estes produtos com aspecto pegajoso e de difícil remoção dos cabelos e das mãos pós aplicação e lavagem. Sendo assim, uma alternativa é o desenvolvimento de pomadas capilares modeladoras hidrofílicas à base de álcoois graxos etoxilados, os quais produzem emulsões do tipo *crystal clear*, ou seja, formulações translúcidas com alto poder de lavabilidade e, portanto, diferenciadas em relação às pomadas capilares tradicionais que produzem emulsões opacas e de difícil remoção, sendo uma inovação tecnológica recente no que se refere ao desenvolvimento de pomadas capilares (ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, 2012; ROWE, SHESKEY e QUINN, 2012).

Além do desenvolvimento tecnológico, a avaliação da qualidade de novos produtos cosméticos é etapa importante no processo de desenvolvimento, as quais podem ser realizadas através das análises físico-químicas (pH, perfil de textura e comportamento reológico) afim de se predizer a estabilidade física da formulação e das análises microbiológicas na definição do sistema conservante ideal (*Challenge test*) visto a crescente problemática de reações alérgicas dos conservantes associados aos produtos cosméticos e a crescente tendência mercadológica no lançamento de novos produtos denominados *free*-parabenos (BRASIL, 2008).

Nesta perspectiva, considerando a expansão do mercado cosmético voltado ao público masculino, os novos hábitos de cuidados pessoais influenciados pelas tendências da moda, a crescente utilização das pomadas capilares modeladoras hidrofílicas como alternativa às pomadas capilares tradicionais e ainda por serem produtos diferenciados para a modelação capilar por promoverem o aspecto de brilho e modelação e ainda apresentarem alto poder de lavabilidade, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e avaliar a qualidade físico-química e microbiológica de pomada capilar modeladora a base de álcoois graxos etoxilados.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver e avaliar a qualidade físico-química e microbiológica de pomada capilar modeladora hidrofílica a base de álcoois graxos etoxilados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver as formulações de pomada capilar modeladora com diferentes concentrações de *Ceteareth-20*[®] e *Ceteareth-25*[®];
- Caracterizar as formulações desenvolvidas através dos ensaios organolépticos de aspecto, cor e odor;
- Caracterizar as formulações desenvolvidas através dos ensaios físico-químicos de pH, perfil de textura e comportamento reológico;
- Definir a formulação de pomada capilar modeladora cujas características organolépticas e dos ensaios físico-químico sejam ideais.
- Testar diferentes sistemas conservantes na formulação escolhida, observando compatibilidade com a formulação e eficiência frente a microrganismos teste (*Challenge test*);
- Realizar o estudo de estabilidade da formulação desenvolvida através do teste de estabilidade acelerado e longa duração.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 COSMÉTICOS

O uso de produtos cosméticos tem grande importância no cenário histórico uma vez que desde os tempos antigos estes já eram utilizados com a finalidade de melhorar a aparência da pele, corrigir pequenas imperfeições ou realçar o que era considerado bonito. No entanto, atualmente os produtos cosméticos apresentam uma ampla gama de funções, atuando em processos de higienização, tonificação, hidratação e proteção da pele, além dos processos de embelezamento (CATTLEY, *et al.*, 2015).

3.1.1 Aspectos econômicos

No mundo, a indústria de cosméticos no ano de 2015 atingiu faturamento de US\$ 426,0 milhões de dólares. O Brasil é responsável por 7,1% do consumo mundial, correspondendo a um faturamento líquido de R\$ 42,6 bilhões de reais (ABIHPEC, 2016).

Dentre os fatores que contribuíram para o crescimento da indústria cosmética brasileira tem-se: o aumento do consumo de produtos masculinos e de produtos com maior valor agregado, a participação crescente da mulher brasileira no mercado de trabalho, maior acesso das classes D e E aos produtos cosméticos por conta do aumento de renda, os lançamentos constantes de produtos atendendo cada vez mais às necessidades do mercado e ainda o aumento da expectativa de vida que traz a necessidade de conservar uma impressão de juventude são os mais importantes, os quais resultaram em crescimento três vezes superior ao crescimento global neste setor no período de 2008 a 2014 (ABIHPEC, 2016; BAYN & COMPANY, 2014).

Além disso, outro fator relevante ao crescimento do setor é o aumento das vendas de produtos de massa que possibilita a diminuição dos preços unitários de produtos para cuidados pessoais. Isso se deve a grande concorrência pelo elevado número de empresas no ramo dos produtos de HPPC, aumento de vendedores diretos sem altos custos de distribuição e venda por atacado, além do aumento dos

preços de produtos para cuidados pessoais abaixo da inflação nos últimos cinco anos (EUROMONITOR INTERNACIONAL, 2010).

3.1.2 Definição

Segundo a Farmacopeia Brasileira (2010), cosméticos podem ser definidos como produtos para uso externo destinado à proteção ou ao embelezamento das diferentes partes do corpo, no entanto uma definição mais ampla consta na Resolução RDC nº 07, de 10 de fevereiro de 2015 (ANVISA) a qual define como Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfume as preparações constituídas por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano, pele, sistema capilar, unhas, lábios, órgãos genitais externos, dentes e membranas mucosas da cavidade oral, com o objetivo exclusivo ou principal de limpá-los, perfumá-los, alterar sua aparência, corrigir odores corporais e/ou protegê-los ou mantê-los em bom estado podendo se apresentar de diversas formas dependendo do tipo de melhoria desejada pelo consumidor (CATTLEY, *et al.*, 2015).

3.1.3 Classificação de cosméticos

Os produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes são classificados em produtos Grau 1 e produtos Grau 2, definidos de acordo com a probabilidade de ocorrência de efeitos não desejados devido ao uso inadequado do produto, sua formulação, finalidade de uso, áreas do corpo a que se destinam e cuidados a serem observados quando de sua utilização (BRASIL, 2015).

Os produtos classificados como Grau 1 compreendem os itens de higiene pessoal, cosméticos e perfumes que se caracterizam por possuírem propriedades básicas ou elementares, cuja comprovação não seja inicialmente necessária e não requeiram informações detalhadas quanto ao seu modo de usar e suas restrições de uso, devido às características intrínsecas do produto. Já os classificados como Grau 2 são os produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes que possuem indicações específicas, cujas características exigem comprovação de segurança e/ou eficácia, bem como informações e cuidados, modo e restrições de uso (BRASIL, 2015).

3.1.4 Registro de cosméticos

Os produtos de HPPC uma vez desenvolvidos devem ser regularizados pelos órgãos sanitários para posterior comercialização, estando assim sujeitos a registro ou notificação dependendo de sua classificação em produtos Grau 1, Grau 2 ou que contenham ativos ou indicações especiais (BRASIL, 2015).

Segundo a resolução RDC nº 07, de 10 de fevereiro de 2015 (ANVISA), os produtos constantes no Anexo VIII, o qual elenca produtos classificados como Grau 2 cujo uso é direcionado ao uso infantil ou contém ativos contidos nas listas de filtros ultravioletas ou substâncias restritivas, estão sujeitos ao procedimento de registro e poderão ser comercializados a partir da concessão do registro publicado no Diário Oficial da União. Os demais produtos constantes no Anexo II da legislação supracitada designados nos itens I e II como lista de tipos de produtos de grau 1 e lista de tipos de produtos de grau 2 (exceto suas exceções), respectivamente, estão sujeitos ao procedimento de notificação, visto que seu uso confere risco pequeno no desenvolvimento de reações indesejadas, sendo sua comercialização autorizada após a publicação no portal da ANVISA.

Além de atender os aspectos tecnológicos estabelecidos no Anexo II requerido pelo órgão sanitário, o detentor do produto deve ainda possuir dados comprobatórios que atestem a qualidade, a segurança e a eficácia de seus produtos. Desta maneira, dentre os requisitos obrigatórios ao peticionamento de regularização de produto incluem-se ainda a apresentação da fórmula quali-quantitativa com as funções e bibliografia de cada componente, especificações técnicas organolépticas, físico-químicas e microbiológicas do produto acabado, dados de estabilidade, rotulagem, finalidade do produto e certificado de venda livre, os quais garantem que o produto não constitui risco à saúde quando utilizado em conformidade com as instruções de uso e demais medidas constantes da embalagem de venda durante o seu período de validade (BRASIL, 2015).

A regularização de produtos de HPPC classificados como produtos de Grau 1 e Grau 2 tem validade de cinco anos e poderá ser revalidado por períodos iguais e sucessivos (BRASIL, 2015).

3.2 PRODUTOS COSMÉTICOS MASCULINOS

Na sociedade contemporânea a beleza não possui mais significado apenas ao público feminino, visto que com a emancipação feminina, a influência dos meios de comunicação e as maciças campanhas de marketing têm incentivado o público masculino a se adaptarem a um novo estilo de vida, de forma que estes não hesitam mais em lançar mão de produtos cosméticos para a elevação da autoestima e bem estar pessoal, ilustrando o atual crescimento do mercado de cuidados pessoais voltados a este público (DESHMUKH, 2015).

Neste contexto, a quantidade de produtos de beleza e cuidados pessoais para o uso masculino apresentou crescimento exponencial nos últimos anos, visto que a disponibilidade de produtos desta categoria atende uma necessidade mercadológica embasada no atual padrão de consumo (EUROMONITOR INTERNACIONAL, 2015).

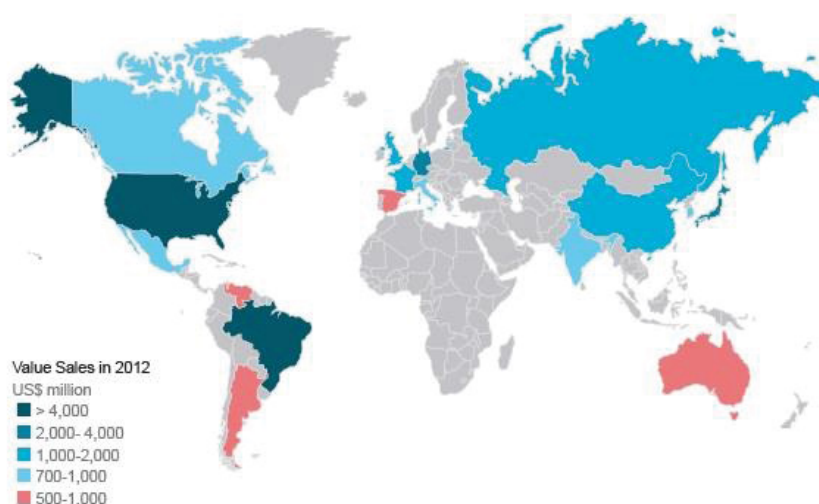
Em decorrência deste novo estilo de vida, o termo “metrossexual”, um neologismo composto por “metropolitano” e “heterossexual” foi criado, atribuindo uma nova faceta ao consumidor masculino, que atualmente está voltado ao desejo de apresentar-se mais atraente, bem sucedido e jovem demonstrando assim interesse pelas tendências da moda e produtos cosméticos (ELSNER, 2012).

Haja vista a popularidade mundial destes novos hábitos de beleza, segundo dados da Euromonitor Internacional (2014a) o público masculino tem dispendido maior tempo em cuidados pessoais diários (cerca de 30 minutos), mas no que se refere à rotina de cuidados pessoais há divergências relevantes quando comparado os consumidores inseridos nos mercados desenvolvidos e nos mercados emergentes. Nos mercados desenvolvidos a rotina de cuidados pessoais é básica, simples e de baixa manutenção cuja tendência é a procura por produtos de uso básico como shampoos e desodorantes, enquanto que os consumidores inseridos nos mercados emergentes tendem a inclinar-se para estilos mais modernos, desportivo e da moda, atraindo-se pelos produtos com variedades especializadas e combinações inovadoras. Desta maneira, tais diferenças devem ser consideradas no que tange ao desenvolvimento racional de produtos que atendam as expectativas e necessidades dos clientes, uma vez que são fatores fundamentais para o sucesso de lançamento de novos produtos (EUROMONITOR INTERNACIONAL, 2014a).

3.2.1 Aspectos econômicos e mercado atual

O mercado mundial de produtos voltados ao público masculino tem expandido anualmente, o qual atingiu U\$ 29 bilhões de dólares em 2010 com uma taxa de crescimento anual próxima a 9% (PASSPORT EUROMONITOR INTERNACIONAL, 2013). Dos países com mercados superiores a U\$ 500 milhões de dólares, a América Latina e o Brasil, sendo este segundo detentor do segundo maior mercado consumidor de produtos masculinos, lideraram o crescimento em 2012, embora os Estados Unidos permaneçam ainda como maior mercado mundial neste segmento (FIGURA 1) (EUROMONITOR INTERNACIONAL, 2015b).

FIGURA 1 - MERCADOS MAIS EXPRESSIVOS NA CATEGORIA DE PRODUTOS COSMÉTICOS VOLTADOS AO USO MASCULINO



FONTE: PASSPORT EUROMONITOR INTERNACIONAL (2013).

No Brasil, a categoria de produtos masculinos dobrou de tamanho nos últimos cinco anos, saindo de US\$ 2,2 bilhões de dólares, em 2008, para US\$ 4,5 bilhões de dólares, em 2013, sendo que no ano de 2015 o faturamento brasileiro neste setor atingiu R\$ 21,6 bilhões de reais, com estimativas de crescimento de 40% nas vendas até 2019 (ABIHPEC, 2014; EUROMONITOR INTERNACIONAL, 2014a).

Em meio aos fatores que contribuíram para este crescimento destacam-se o contínuo aumento do consumo de produtos cosméticos masculinos, especialmente produtos de alto valor agregado, a procura por produtos de qualidade visto que estes

consumidores estão cada vez mais exigentes e o aumento crescente do público masculino adepto ao consumo de cosmético anualmente (EUROMONITOR INTERNACIONAL, 2015a).

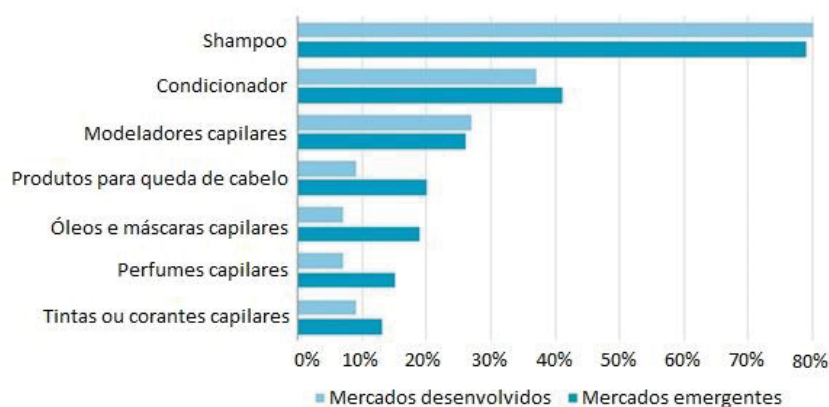
3.2.2 Produtos capilares masculinos

Os produtos cosméticos capilares representam o mercado mais expressivo em termos de lançamento de novos produtos masculinos em decorrência do crescente aumento de consumidores à procura de produtos inovadores, os quais impulsionam as vendas dos produtos desta categoria (MINTEL, 2015a).

Segundo a Mintel (2015b) em estudo realizado no Reino Unido, 65% dos homens que fazem uso de produtos para cuidados capilares dizem se sentir mais atraentes, demonstrando que além do público masculino jovem, o qual figura como maior consumidor de produtos cosméticos capilares atualmente, o público masculino adulto também encontra-se em fase de ascensão a este novo hábito de cuidado pessoal.

Em meio aos produtos capilares mais consumidos pelo público masculino destacam-se os shampoos, condicionadores e modeladores capilares, sendo que o consumo de cada categoria difere quando comparado os consumidores inseridos nos mercados desenvolvidos e os inseridos nos mercados emergentes (FIGURA 2). (EUROMONITOR INTERNACIONAL, 2014a).

FIGURA 2 - PORCENTAGEM DO USO DE DIVERSAS CATEGORIAS DE PRODUTOS COSMÉTICOS CAPILARES PELOS CONSUMIDORES MASCULINOS



FONTE: EUROMONITOR INTERNACIONAL (2014A).

Como observado na Figura 2, a maioria dos homens mantêm uma rotina simples com produtos para cabelo utilizando apenas shampoo em sua rotina diária. Destes, apenas 40% também fazem uso de condicionadores, sendo este hábito mais expressivo em consumidores inseridos em mercados emergentes, os quais também utilizam óleos capilares, fragrâncias e produtos para tratamento de queda de cabelo, cuja propensão chega a ser duas vezes maior quando comparado aos consumidores inseridos em mercados desenvolvidos (EUROMONITOR INTERNACIONAL, 2014a).

No Brasil, o mercado de produtos para cuidados capilares cresceu 11,6% no ano de 2014, sendo previsto para 2015 um crescimento moderado por conta da atual situação econômica do país. Dentre os produtos capilares que apresentaram aumento expressivo nos lançamentos em 2014, encontram-se os modeladores e fixadores de cabelo, os quais atendem uma necessidade atual dos consumidores masculinos brasileiros visto que estes buscam estilos modernos e da moda e então diversificam o uso do produto desta categoria (MINTEL, 2015a).

3.2.2.1 Modeladores capilares

Os modeladores capilares são produtos que auxiliam na criação de um estilo de cabelo pessoal promovendo textura, brilho e condicionamento, cuja finalidade é a fixação do penteado desejado e sua manutenção a longos períodos. Além da função estética, estes produtos ainda apresentam função protetora contra umidade, sendo esta característica de grande relevância no que se refere à neutralização da reversibilidade do processo de fixação e então na manutenção do penteado (ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, 2012).

Com advento das novas tendências de moda e hábitos de cuidados pessoais foi desenvolvido uma ampla gama de produtos com a finalidade de modelagem e fixação capilar, os quais destacam-se os laques, géis, cremes, mousses, ceras e pomadas (ROBINSON, 2009).

Os laques capilares são preparações aquosas perfumadas a base de polímeros sintéticos utilizadas no enrijecimento do cabelo, cuja característica principal é a manutenção de uma aparência natural. Sua aplicação se dá através de um bico de pulverização de aerossol juntamente com o gás propelente. Embora seu poder de fixação seja mais fraco quando comparado aos géis e ceras, estes ainda

são capazes de manter o cabelo protegidos da ação do vento e da umidade (ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, 2012).

Os géis capilares apresentam grande similaridade aos laques, exceto quanto à aplicação, uma vez que neste caso é realizado com as mãos. Este produto são preparações aquosas a base de espessantes, que quando aplicados em associação aos mousses capilares (dispostos na forma de creme ou gel) promovem ao cabelo um aspecto liso, enrijecido e com aparência úmida (ROBINSON, 2009).

Já as ceras podem se apresentar na forma de cera de fixação total ou parcial, cujas bases podem ser as ceras hidrocarbonadas (cera de parafina ou ceresina) ou as ceras de origem natural (cera de carnaúba ou de abelha). Estes produtos podem conter ainda aditivos como óleos de origem sintética ou natural (óleo de abacate, óleo de jojoba), bem como agentes emulsionantes que quando adicionados à formulação atuam intensificando a capacidade de lavagem do produto (ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, 2012).

3.2.2.1.1 Pomadas capilares

Segundo Ferreira e Brandão (2011), as pomadas podem ser definidas como preparação farmacêutica semissólida de consistência mole para uso externo, obtidas pela técnica de inversão de fase de dois sistemas imiscíveis entre si e que através de agentes emulsionantes formam sistemas homogêneos (AULTON, 2005). Tais formas farmacêuticas podem apresentar caráter hidrofóbico, quando constituídos por parafinas, óleos de origem animal ou vegetal, ceras e glicídios sintéticos, cujo poder de absorção de água é baixo, ou caráter hidrofílico quando formuladas à base de compostos miscíveis em água, como os polietilenoglicóis, sendo ambos, quando direcionadas ao uso no couro cabeludo, denominadas pomadas capilares (JATO, 2001).

Estas preparações podem se apresentar nas formas de emulsão, gel ou emulsões do tipo *Crystal clear*, os quais dependem do tipo e concentração do emulsionante utilizado. Para o desenvolvimento de pomadas do tipo *Crystal clear*, um novo conceito de pomada capilar, há a incorporação de emulsionantes etoxilados em altas concentrações juntamente com matrizes oleosas os quais produzem sistemas emulsionados com maior caráter polar, sendo estas

denominadas pomadas hidrofilicas (ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, 2012).

Dentre os emulsionantes mais empregados nas formulações de pomadas hidrofilicas podem-se elencar os álcoois graxos etoxilados, o álcool oleico etoxilado (cadeia curta ou longa) e o óleo de rícino etoxilado, acompanhados de outras matrizes oleosas em menor proporção como o óleo mineral, a mistura de triglicerídeos cáprico-caprílico e os álcoois superiores ramificados (octildodecanol), além de aditivos como fragrâncias e coloração (ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, 2012).

3.2.2.1.1.1 Pomadas capilares disponíveis no mercado nacional

As pomadas capilares hidrofilicas do tipo *Crystal clear* são formulações semissólidas transparentes ou translúcidas de alta viscosidade cuja fixação é moderada a forte e fornece acabamento final com aspecto de brilho (WUGUI, 2014).

Dentre os produtos disponíveis nesta categoria, pode-se destacar as pomadas “*3 Kings Pomade*”, *Uppercut Deluxe Pomade*” e “*American Crew Pomade*”, cujas formulações estão representadas abaixo (QUADRO 1):

QUADRO 1 – POMADAS CAPILARES HIDROFÍLICAS DISPONÍVEIS NO MERCADO NACIONAL

3 Kings Pomade	Uppercut Deluxe Pomade	American Crew Pomade
Água	Água	Água
Ceteareth-20	Ceteareth-25	Glicerina
Glicerina	Polivinilpirrolidona	Oleth-10
Polivinilpirrolidona	Glicerina	Lanolina
BHT	Coceth-7	Oleth-20
PEG-12	PPG-1-PEG-9 Lauril Glicol Éter	Dímero de Diisopropil Dilinoleato
Dimeticona	Óleo de rícino hidrogenado PEG-40	Óleo de rícino hidrogenado PEG-25
Propilenoglicol	Propilenoglicol	Hidroxipropil-distearildimónio
Parafina líquida	Lanolina PEG-71	Álcool
Metilclorotiazolinona	Fenoxietanol	Extrato de Ginseng
Metilisotiazolinona	Diazolinidil Ureia	Sálvia
Metoxicinamato de 2-etilhexila	Iodopropilnil Butilcarbamato	-
Fenil trimeticona	-	-
EDTA dissódico	-	-
Salicilato de Benzila	-	-
Óleo de semente de <i>Ricinus communis</i>	-	-

FONTE: POMADE VIEW (2017)

No mercado nacional as pomadas capilares hidrofílicas são formuladas à base de Cetareth-20®, insumo este também utilizado para a produção de cremes e loções, que quando em altas concentrações formam emulsões do tipo *Crystal clear*. Internacionalmente, as pomadas capilares hidrofílicas são formuladas a base de Cetareth-25®, os quais também formam a emulsão *Crystal clear* e que apesar de serem obtidas apenas por processo de importação, também foram objeto do presente estudo.

3.2.2.1.1.2 Álcoois graxos etoxilados

Os álcoois graxos etoxilados são emulsionantes do tipo não iônico cuja finalidade é facilitar o processo de emulsificação através da adsorção do emulsificante ao redor das gotículas dispersas entre duas fases imiscíveis, que quando empregadas em altas concentrações produzem sistemas translúcidos como as pomadas hidrofílicas (AULTON, 2005; ROWE; SHESKEY; QUINN, 2009).

De maneira geral, os álcoois graxos etoxilados, quimicamente denominados de éteres alquílicos de polioxietileno, são produzidos a partir da polietoxilação de álcoois graxos lineares, cuja fórmula molecular geral está representada a seguir (FIGURA 3), onde “x+1” representa o número de átomos de carbono presentes na cadeia alquílica (12 a 22 carbonos) e “y” representa o número de mols de óxido de etileno (OE) presentes na cadeia hidrofílica (2 a 100 mols) (ROWE; SHESKEY; QUINN, 2009).

FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UM ÁLCOOL GRAXO ETOXILADO



FONTE: ROWE, SHESKEY E QUINN (2009).

Em face desta estrutura química, tais compostos são ditas moléculas anfipáticas ou anfifílicas, isto é, apresentam uma extremidade polar (terminação OH), a qual interage com moléculas polares do sistema por meio de ligações de hidrogênio, e outra extremidade apolar (cadeia alquílica), a qual interage com moléculas apolares do sistema através de ligações do tipo dipolo-dipolo induzido (ROSEN; KUNJAPPU, 2012).

Estes tensoativos são formados principalmente por reação de catálise alcalina, em que a adição de óxido de etileno em um álcool graxo apropriado é mediada por um metal alcalino terroso ou alcóxido, o qual se propaga até total consumo dos mols de óxido de etileno disponíveis ou com adição de um ácido forte, que encerra a reação. Além da formação dos éteres alquílicos de polioxietileno, pode ocorrer a formação do subproduto 1,4-dioxano, que apresenta potencial carcinogênico, muito embora na prática tal subproduto não esteja presente devido as etapas de remoção dos mesmos durante a fabricação deste emulsionante (FIUME; HELDRETH, 2013).

Visto que a adição de maior quantidade de OE altera sua disponibilidade no meio reacional, é possível sintetizar tensoativos com diferentes graus de etoxilação que apresentam, por sua vez, afinidade diretamente proporcional ao número de etoxilações recebidas e, portanto, propriedades físico-químicas modificadas, como solubilidade e ponto de fusão. Por conta disto, a utilização dos álcoois graxos etoxilados na indústria cosmética foi ampliada, podendo ser empregados também como agente facilitador de penetração, solubilizante e agente umidificante (ROWE; SHESKEY; QUINN, 2009; FIUME; HELDRETH, 2013).

Em meio às vantagens da utilização dos álcoois graxos etoxilados em formulações cosméticas destacam-se a baixa toxicidade, baixa irritabilidade e alto grau de compatibilidade com diversas substâncias uma vez que suportam ampla variação de pH, adição de eletrólitos e metais polivalentes e na estabilização de emulsões contra processos de floculação ou coalescência, sendo alguns representantes deste tipo de emulsionante as famílias do *Ceteareth-n*[®] (mistura dos álcoois cetílico e esteárico polietoxilados), *Laureth-n*[®] (álcool laurílico polietoxilado) e o *Oleth-n*[®] (álcool oleílico polietoxilado) (WILZ, 2005; ROWE; SHESKEY; QUINN, 2009; TADROS, 2013).

3.2.2.1.1.2.1 *Ceteareth-n*[®]

Os álcoois graxos etoxilados estão disponíveis comercialmente na forma isolada (um álcool graxo etoxilado) ou na forma combinada (dois ou mais álcoois graxos etoxilados). Dentre os álcoois graxos etoxilados disponíveis na forma combinada, destaca-se a mistura dos álcoois cetílico (16 carbonos) e esteárico (18 carbonos) os quais se encontram ligados a um ou mais moles de óxido de etileno.

Comercialmente, a mistura de álcoois graxos C16-C18 etoxilados estão disponíveis sob registro de *Ceteareth-n*[®], os quais apresentam graus de etoxilação que podem variar de dois a 100 moles de OE. Dentre os graus de etoxilação da mistura de álcoois graxos C16-C18, os que contém 20 e 25 moles de óxido de etileno (*Ceteareth-20*[®] e *Ceteareth-25*[®], respectivamente) destacam-se no que se refere à formação de emulsão do tipo óleo em água (O/A), pois dependendo da concentração empregada há a formação de emulsões com aspectos distintos, os quais variam de emulsões fluidas e opacas a emulsões de alta viscosidade e translúcidas (ROWE; SHESKEY; QUINN, 2009; MAKING COSMETICS, 2016).

Segundo relatos da *Food and Drug Administration* (FDA - 2010) quanto ao Programa de Registro Voluntário de Cosméticos (VCRP, em inglês), o *Ceteareth-20*[®] foi o componente de formulação com maior frequência de uso, sendo descrito em 955 produtos no ano de 2010 e mais expressivamente em produtos do tipo sem enxágue (66%). Quanto ao tipo de exposição, o *Ceteareth-20*[®] foi expressivamente utilizado em produtos para a pele (70%), seguido dos produtos capilares (17%) e em tinturas para cabelo (12%), cujas concentrações de uso variaram de 0,008-11%, sendo as maiores utilizadas em produtos voltados ao uso capilar.

Diferentemente do *Ceteareth-20*[®], o *Ceteareth-25*[®] apresenta utilização menos expressiva, muito embora tenha crescido nos últimos anos (FIUME, *et al.*, 2012). Segundo Fiume e colaboradores (2012), o *Ceteareth-25*[®] foi utilizado em 308 produtos no ano de 2010, sendo a maioria em produtos com enxágue (76%), dentre os quais destacam-se os produtos para tintura capilar (68%), seguido pelos produtos capilares (19%) e produtos para a pele (13%), cujas concentrações de uso variaram de 0,03-16%.

3.3.2 SISTEMA CONSERVANTE EM PRODUTOS COSMÉTICOS

Os produtos cosméticos apresentam-se como sistemas altamente susceptíveis à contaminação microbiana, pois estes apresentam fatores físico-químicos favoráveis à sua multiplicação e desenvolvimento como a elevada atividade de água e umidade, temperatura ambiente de armazenamento, pH próximo à neutralidade e disponibilidade de oxigênio (PINON, *et al.*, 2007). Alguns cosméticos apresentam ainda aplicações específicas que requerem componentes nutritivos e de fácil assimilação, como proteínas, minerais e vitaminas, os quais são

fontes ricas de nitrogênio, carbono e hidrogênio, bem como de micro e macromoléculas também utilizadas como substrato para a multiplicação microbiana (BUDECKA; KUNICKA-STYCZYNSKA, 2014).

Estes produtos são classificados como não estéreis, ou seja, podem conter certa carga microbiana desde que limitada ao recomendado para o tipo de produto, uma vez que grandes títulos podem causar alterações não somente das propriedades organoléticas dos produtos (alteração de cor, odor e aspecto) mas também das propriedades físicas (alteração da viscosidade e processos de separação de fase). Além disso, por conta da deterioração microbiológica pode ocorrer a degradação de componentes ativos da formulação causando perda da eficácia cosmética ou ainda a produção de endotoxinas e metabólitos nocivos, os quais podem causar reações alérgicas e irritações na pele (YORGANCIOGLU; BAYRAMOGLU, 2013).

Isto posto, faz-se necessário a incorporação de componentes capazes de impedir o crescimento microbiano nestes produtos, atividade esta desempenhada pelo sistema conservante afim de se evitar a transmissão de doenças através destes produtos e de garantir a estabilidade e sua eficácia (AMARAL, *et al.*, 2011).

Os conservantes, também denominados preservantes, são substâncias químicas de capacidade bacteriostática e/ou fungistática capazes de inibir o crescimento microbiano e conservar o produto de deterioração por bactérias, bolores e leveduras os quais podem ser inadvertidamente adicionados durante o período de uso do produto pelo consumidor (CONSERVANTES, 2016).

O sistema conservante ideal deve apresentar algumas características dentre os quais podem-se elencar ser estável e compatível com outros componentes da formulação, não causar alterações organolépticas, apresentar amplo espectro de ação em baixas concentrações, permanecer ativo em ampla faixa de pH, distribuir uniformemente em sistemas emulsionados, inativar agentes contaminantes rapidamente prevenindo a adaptação microbiana desde o período de fabricação até fim do prazo de validade e não causar toxicidade, irritação e sensibilização. Apesar disso, considerando os sistemas conservantes disponíveis no mercado, todos, sem exceção, apresentam algum grau de risco de hipersensibilidade e, portanto, não preenchem o requisito de conservante ideal, de forma que a associação entre os conservantes já disponíveis e permitidos pela legislação torna-se uma ferramenta

importante no que diz respeito à conservação de produtos cosméticos (AMARAL, *et al.*, 2011).

No Brasil há uma ampla gama de sistemas conservantes disponíveis para uso em cosméticos sendo estes regulamentados pela RDC nº 29, de 1 de julho de 2012, a qual preconiza a “Lista de substâncias de ação conservante permitidas para produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosmético” e que fornece então a concentração máxima a ser utilizada de cada tipo de conservantes nas preparações cosméticas. A escolha do sistema conservante ideal é etapa importante do desenvolvimento de novos produtos cosméticos pois deve considerar o trinômio produto-conservante-microrganismo, analisando a composição química, embalagem e processo de fabricação de cada produto. Além disso, deve-se avaliar a susceptibilidade à contaminação por bactérias, bolores ou leveduras, as propriedades físico-químicas do produto afim de se prever possíveis incompatibilidades químicas com outros componentes da formulação ou até inativação do conservante (CONSERVANTES, 2016).

Sendo assim, considerando a especificidade de cada sistema conservante em relação às características intrínsecas de cada formulação, os sistemas conservantes mais utilizados no desenvolvimento de pomadas capilares são os parabenos, fenoxietanol e o DMDM hidantoína (ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, 2012).

3.3.2.1 Teste Desafio do Sistema Conservante

Uma vez realizado a escolha do sistema conservante ideal para a formulação em desenvolvimento é necessário a verificação de sua eficácia, o qual é determinado através do Teste Desafio do Sistema Conservante (BRASIL, 2010).

O Teste Desafio do Sistema Conservante, também conhecido como *Challenge Test*, têm por objetivo determinar o tipo e a concentração eficaz mínima do conservante necessário para garantir a proteção satisfatória do produto desde a fabricação até a sua utilização final pelo consumidor (BRASIL, 2004).

Este teste consiste na contaminação proposital do produto com microrganismos específicos e avaliação da amostra em intervalos de tempo definidos, o qual deve ser efetuado no mínimo em duas fases do desenvolvimento: a primeira, após a definição da fórmula do produto; e a segunda, após o término do

teste de estabilidade e ou compatibilidade da formulação com o material de acondicionamento (BRASIL, 2004).

Para a determinação da eficácia do conservante, há diversos métodos descritos em compêndios oficiais e guias de orientação para análise microbiológica de cosméticos os quais se destaca a Farmacopeia Brasileira, *United States Pharmacopeia (USP)*, Guia ABC de Microbiologia e o *Cosmetics, Toiletries, and Fragrance Association (CTFA) Microbiology Guideline* (BRASIL, 2004).

Segundo a Farmacopeia Brasileira (2010), as pomadas capilares são classificadas como produtos pertencente à categoria 2 quanto aos critérios de eficácia microbiana frente ao *Challenge Test* - produtos de uso tópico (constituídos de base ou veículo aquoso) – os quais estão descritos abaixo (QUADRO 2) e devem ser respeitados por todos os produtos testados (BRASIL, 2010).

QUADRO 2 - CRITÉRIOS DE EFICÁCIA ANTIMICROBIANA PRECONIZADOS PELA FARMACOPEIA BRASILEIRA (2010)

Tipo de produto	Microrganismo	14º dia	28º dia
Categoria 2: Produto de uso tópico constituído de base ou veículo aquoso, produtos nasais não estéreis e emulsões, incluindo aqueles aplicados em membranas mucosas	Bactérias	Deve haver redução de 2 logs do nº de UFC's inicialmente inoculados	Não deve haver aumento da contagem em relação ao 14º dia
	Bolores e leveduras	Não deve haver aumento do nº de UFC's inicialmente inoculado	Não deve haver aumento do nº de UFC's inicialmente inoculado

FONTE: ADAPTADO DE BRASIL (2010).

LEGENDA: UFC – UNIDADES FORMADORAS DE COLÔNIA

3.4 CONTROLE DE QUALIDADE DE PRODUTOS COSMÉTICOS

Haja vista a susceptibilidade da contaminação de produtos cosméticos por microrganismos, mesmo se fazendo uso de sistemas conservantes, e das possíveis incompatibilidades da formulação, tanto entre seus componentes quanto com o material de acondicionamento, faz-se necessário o controle de qualidade do produto, que tem como principal objetivo verificar a conformidade dos produtos frente às especificações estabelecidas (BRASIL, 2008).

O controle de qualidade de produtos cosméticos é regulamentado pela RDC nº 48, de 25 de outubro de 2013, que regulamenta as Boas Práticas de Fabricação para Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes, sendo requisito

obrigatório para fabricação e comercialização de produtos cosmético pela indústria cosmética. Como requisitos de controle de qualidade tem-se a caracterização organoléptica através das análises de aspecto, cor e odor, caracterização físico-química através das análises de pH, perfil de textura e comportamento reológico, bem como as análises microbiológicas de contagem de microrganismos viáveis na determinação da estabilidade do produto em desenvolvimento, sendo todas as etapas realizadas por profissionais qualificados de forma a assegurar que os produtos produzidos sejam seguros e adequados para o uso pretendido (BRASIL, 2013a).

3.4.1 Caracterização organoléptica

A caracterização organoléptica consiste em avaliar parâmetros perceptíveis pelos órgãos dos sentidos como aspecto, cor e odor de formulações cosméticas em desenvolvimento. Esta caracterização é realizada afim de se verificar qualquer alteração macroscópica das formulações que podem estar associadas à processo de desestabilização da formulação cosmética como separação de fase e turvação, sendo, portanto, um preditivo da qualidade do produto em desenvolvimento (BRASIL, 2008).

3.4.2 Caracterização físico-química

A caracterização físico-química de formulações cosméticas está relacionada à avaliação de alterações não perceptíveis visualmente e que também podem estar associadas à processos de desestabilização da formulação. Esta caracterização é usualmente realizada através da determinação do potencial hidrogeniônico (pH) e também através de métodos alternativos como avaliação do perfil de textura e do comportamento reológico (BRASIL, 2008).

3.4.2.1. Perfil de Textura

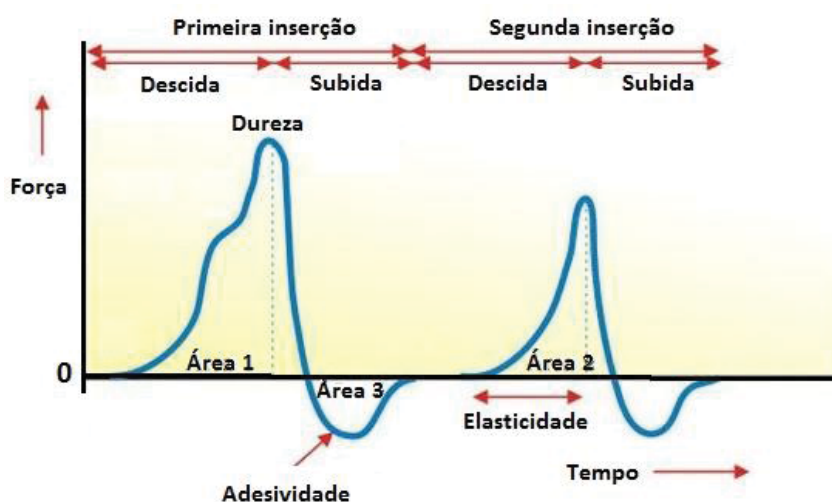
Ao entrar em contato com um novo produto cosmético, o consumidor agrega valor simbólico ao mesmo baseado nas características primeiramente reconhecidas pelos órgãos dos sentidos, como aspecto, cor e textura. Estas características têm

dupla importância, pois além de serem utilizadas como parâmetro de comparação na escolha de determinado produto pelo consumidor, ainda podem ser associadas à qualidade do produto, no entanto ao serem determinadas de maneira qualitativa, fornecem resultados pouco reprodutíveis por conta da subjetividade de cada analisador. Sendo assim, a determinação dos parâmetros relacionados ao comportamento mecânico de formulações cosméticas de forma quantitativa é mais adequada e pode ser realizado através da análise do perfil de textura (PENSÉ-LHÉRITIER, 2015).

A análise do perfil de textura é uma técnica extensivamente aplicada na caracterização mecânica de alimentos, no entanto nos últimos anos tem ganhado espaço na área farmacêutica na caracterização de produtos cosméticos semissólidos, o qual pode ser realizada tanto na etapa de desenvolvimento quanto no controle de qualidade do produto final (JONES *et. al.*, 1999).

Esta análise baseia-se na dupla inserção de um probe sobre a amostra, a uma velocidade e profundidade adequadas, o qual resulta em uma curva força versus tempo onde são calculados parâmetros mecânicos como dureza, adesividade e elasticidade (FIGURA 4).

FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA CURVA FORÇA VERSUS TEMPO OBTIDO NA ANÁLISE DE PERFIL DE TEXTURA.



FONTE: ADAPTADO DE FOODNET (2017).

O perfil de textura é um parâmetro importante em sistemas semissólidos, pois estes são misturas complexas de diferentes materiais que produzem sistemas com propriedades mecânicas características. Considerando as pomadas capilares

modeladoras, estas devem apresentar características mecânicas aceitáveis do ponto de vista do consumidor, ou seja, facilidade de remoção da embalagem e de aplicação nos cabelos, os quais estão relacionados aos parâmetros de dureza e adesividade obtidos pela análise do Perfil de Textura (COLO, 2004).

3.4.2.2 Comportamento reológico

Reologia é definido como a ciência da deformação e fluxo da matéria, ou seja, estuda a maneira como os sistemas respondem quando submetidos a determinadas tensões ou deformações, podendo ser definida ainda como o estudo da deformação de sólidos e fluidez de líquidos ou gases (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989).

Em 1687, Isaac Newton publicou em "*Principia*" a hipótese associada ao comportamento de fluidos ideais, que ao serem submetidos à uma tensão constante apresentarão deformação proporcional ao gradiente de velocidade, ou seja, há uma constante de proporcionalidade (BRASEQ, 2007).

Em outras palavras, SCHRAMM (2006) define fluidos ideais como:

"Fluidos ideais, tais como líquidos e gases, deformam-se irreversivelmente, eles fluem. A energia requerida para a deformação é dissipada sob a forma de calor e não pode ser recuperada pela remoção da tensão".

A viscosidade pode ser definida como resistência dos fluidos ao fluxo, a qual depende da taxa de cisalhamento ou deformação, temperatura, e tempo de cisalhamento e pode ser utilizada para classificar sistemas em fluidos newtonianos e não newtonianos (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989).

3.4.2.2.1 Fluido Newtoniano

Os fluidos newtonianos apresentam valores de viscosidade que independem da tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento em temperatura constante (FIGURA 5), sendo a resistência do fluido ao escoamento denominada viscosidade newtoniana, como mostra a equação (1).

(1)

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Onde no sistema MKS:

τ : Tensão de cisalhamento ($\text{N.m}^{-2} = \text{Pa}$)

η : Viscosidade newtoniana (Pa.s)

$\dot{\gamma}$: Taxa de cisalhamento (s^{-1})

3.4.2.2.2 Fluido Não Newtoniano

Os fluidos não newtonianos não apresentam linearidade em relação aos valores de viscosidade, tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento, e são classificados em fluidos não newtonianos independentes do tempo, dependentes do tempo ou viscoelásticos. Além disso, a viscosidade para estes tipos de fluidos é denominada de viscosidade aparente (η_{ap}), sendo função do gradiente de velocidade (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989), como mostra a equação (2).

(2)

$$\eta_{ap} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}^n}$$

Onde:

τ : Tensão de cisalhamento ($\text{N.m}^{-2} = \text{Pa}$)

η_{ap} : Viscosidade aparente (Pa.s)

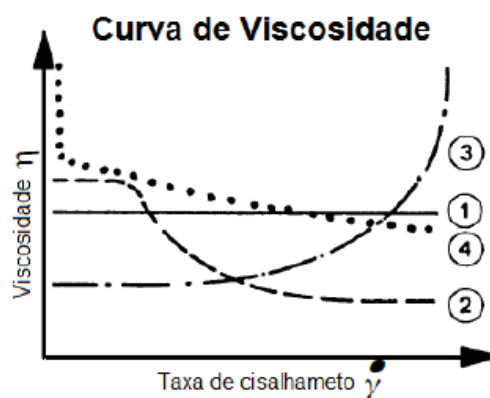
$\dot{\gamma}$: Taxa de cisalhamento (s^{-1})

n : Índice de fluxo, sendo igual a 1 para fluidos Newtonianos, < 1 para fluidos pseudoplásticos e > 1 para fluidos dilatantes.

Os fluidos não newtonianos independentes do tempo têm seus valores de viscosidade aparente modificados quando ocorre aumento ou diminuição da taxa de cisalhamento, e são divididas em fluidos Pseudoplásticos, Dilatantes ou Plásticos de Bingham. Os fluidos Pseudoplásticos apresentam diminuição da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento, devido à organização da

orientação molecular que possibilita o deslizamento das moléculas entre si de forma ordenada e assim menor resistência ao fluxo (TONELI; MURR; PARK, 2005). Inversamente à pseudoplasticidade, os fluidos Dilatantes são caracterizados pelo aumento da viscosidade aparente frente o aumento da taxa de cisalhamento. Já os fluidos Plásticos de Bingham por serem plásticos comportam-se como sólido em condições estáticas ou de repouso e após aplicação de certa tensão de deformação, começam a fluir apresentando comportamento de fluido newtoniano (BRASEQ, 2007; BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989).

FIGURA 5 - CURVA DE VISCOSIDADE DE FLUIDOS NEWTONIANOS E NÃO NEWTONIANOS



FONTE: BARNES; HUTTON; WALTERS (1989).

LEGENDA: 1: FLUIDO NEWTONIANO; 2: FLUIDO PSEUDOPLÁSTICO; 3: FLUIDO DILATANTE; E 4: FLUIDO PLÁSTICO.

Os fluidos não newtonianos dependentes do tempo são aqueles que não dependem apenas da tensão e da taxa de cisalhamento, mas também do tempo em que o mesmo foi submetido ao cisalhamento, sendo classificados em Tixotrópicos ou Reopéticos. Os fluidos Tixotrópicos quando submetidos a uma tensão de cisalhamento constante inicialmente não alteram sua viscosidade, no entanto após certo tempo de cisalhamento ocorre a diminuição da viscosidade aparente. Isso ocorre em sistemas com pequenas partículas que permanecem unidas por ligações moleculares, mas que não resistem unidas após certo período de cisalhamento e quando dispersas apresentam menor resistência, ou seja, menor viscosidade aparente. Já os fluidos Reopéticos após certo tempo de cisalhamento apresentam aumento da viscosidade aparente, o que pode ser explicado pela formação de agregados em decorrência do aumento da frequência de colisões entre as partículas

do fluido e, portanto, maior resistência ao fluxo (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989).

3.4.2.2.3 Fluidos Viscoelásticos

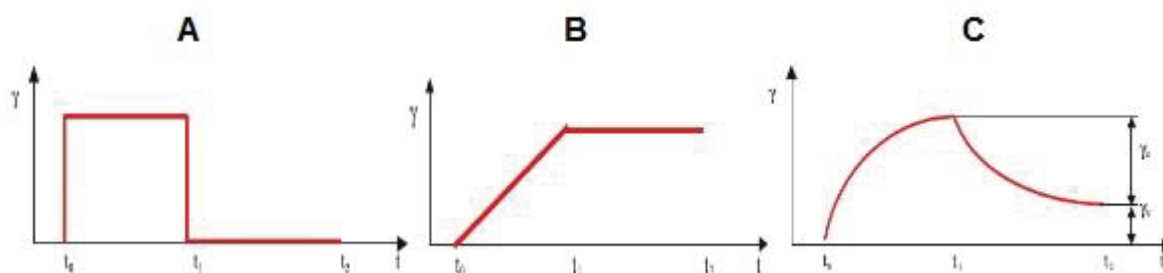
Os fluidos não newtonianos viscoelásticos são caracterizados por apresentar simultaneamente propriedade de sólido elástico e fluido viscoso, sendo possível prever através da reologia a contribuição de cada comportamento para determinado sistema (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989).

Robert Hooke, em 1678, desenvolveu a teoria clássica da elasticidade propondo que em sólidos ideais a tensão aplicada é proporcional à distensão observada, ou seja, enquanto houver tensão sobre um sólido de Hooke, haverá distensão proporcional. Após remoção da tensão, tal distensão será completa e instantaneamente recuperada. Inversamente a este comportamento é o de um fluido ideal, que ao ser submetido a uma dada tensão deforma-se iniciando fluxo, não recuperando sua forma inicial (BRASEQ, 2007; SCHRAMM, 2006).

O conceito de plasticidade estava intrinsecamente relacionado ao corpo sólido, enquanto que viscosidade era sinônimo de estado líquido. No entanto, um material pode apresentar comportamento sólido ou líquido, dependendo da tensão aplicada, ou seja, apresentar um comportamento intermediário entre as respostas de um sólido Hookeano e o comportamento líquido Newtoniano (FREITAS, 2003).

Como pode ser observado na FIGURA 6, o qual representa a deformação de um corpo versus o tempo, ao se aplicar uma tensão constante em sistemas elásticos ideais (A) ocorre uma deformação instantânea e máxima (t_0) que perdura enquanto houver tensão aplicada (entre t_0 e t_1). Ao se retirar a tensão, ocorre recuperação de 100% da deformação (t_1), o qual volta à mesma conformação inicial (t_1 a t_2). Já em um fluido ideal (B), após aplicação de tensão constante (t_0), o sistema deforma-se de forma linear e progressiva (entre t_0 e t_1), no entanto após cessada a tensão (t_1) não ocorre recuperação da deformação, visto que a energia é dissipada em forma de fluxo viscoso (t_1 a t_2) (BRUMMER, 2006).

FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA DEFORMAÇÃO DE UM CORPO (γ) VERSUS O TEMPO (t) SOB TENSÃO CONSTANTE



FONTE: BRUMMER (2006).

LEGENDA: (A) SISTEMA ELÁSTICO IDEAL; (B) SISTEMAS FLUIDO IDEAL; E (C) SISTEMAS VISCOELÁSTICO.

As formulações semissólidas tais como cremes e géis são sistemas viscoelásticos por apresentarem comportamento híbrido elástico e viscoso, como pode ser observado na FIGURA 6 (C). Ao aplicar uma tensão constante (t_0) em um material viscoelástico, ocorre deformação do sistema em duas etapas. Na primeira etapa ocorre distensão do comportamento sólido instantaneamente (t_0 a $\frac{1}{2} t_0$), a qual denomina-se deformação angular. Em seguida a distensão ocorre de maneira mais lenta, o qual é composto pela combinação entre a distensão elástica e deformação viscosa ($\frac{1}{2} t_0$ a t_1). Uma vez que os componentes com estrutura elástica da amostra alcançaram a sua distensão de estiramento máximo, toda a subsequente deformação é viscosa e, portanto, não recuperável, da mesma forma que ocorre no fluxo. Ao se remover a tensão aplicada (t_1), parte da energia é recuperada e parte é dissipada do sistema, os quais correspondem à recuperação da deformação elástica (γ_e) e a deformação permanente viscosa (γ_v), respectivamente (BRUMMER, 2006).

3.4.2.2.3.1 Análises Reológicas Dinâmico-Oscilatórias

Os sistemas viscoelásticos podem ser avaliados por métodos reológicos estáticos como fluxo contínuo e tensão constante ou por métodos dinâmicos como as análises oscilatórias, no entanto o método dinâmico se destaca pois é capaz de mensurar ambas as propriedades viscoelásticas simultaneamente e ainda prever os níveis de organização estrutural do sistema a nível molecular (BRASEQ, 2007; FREITAS, 2003).

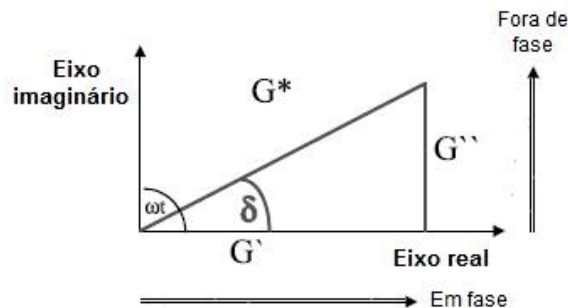
Através das análises oscilatórias é possível determinar a resistência total da deformação do sistema através do módulo de cisalhamento completo G^* , o qual pode ser subdividido entre dois componentes: o comportamento elástico, ou módulo de armazenamento G' e o comportamento viscoso, ou módulo de perda G'' , (FREITAS, 2003), como mostra a equação (3):

(3)

$$G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2}$$

O $G'(\omega)$ é o componente da tensão que está em fase com a deformação e representa a energia elástica armazenada, enquanto o $G''(\omega)$ é o componente da tensão que está 90° fora de fase com a deformação e representa a dissipação viscosa da energia (FIGURA 7).

FIGURA 7 - ESQUEMA DO MÓDULO COMPLEXO G^*



Desta maneira, é possível conhecer o teor da energia perdida e armazenada conhecendo-se o ângulo de fase, o qual é calculado através da seguinte equação (4):

(4)

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

Para um sólido puramente elástico, o G'' (módulo de perda) é igual a zero, sendo então o módulo de armazenamento (G') igual ao módulo de cisalhamento

complexo (G^*), cujo ângulo de fase é igual a zero, em que toda energia aplicada ao sistema é armazenada, conforme equação (5):

(5)

$$G' = G^*$$

Já para um fluido Newtoniano, o G' (módulo de armazenamento) é igual a zero, sendo então o módulo de perda (G'') igual ao módulo de cisalhamento complexo (G^*), sendo o ângulo de fase de 90° , ou seja, toda energia aplicada ao sistema é dissipada na forma de calor, como mostra a equação 6. (FREITAS, 2003).

(6)

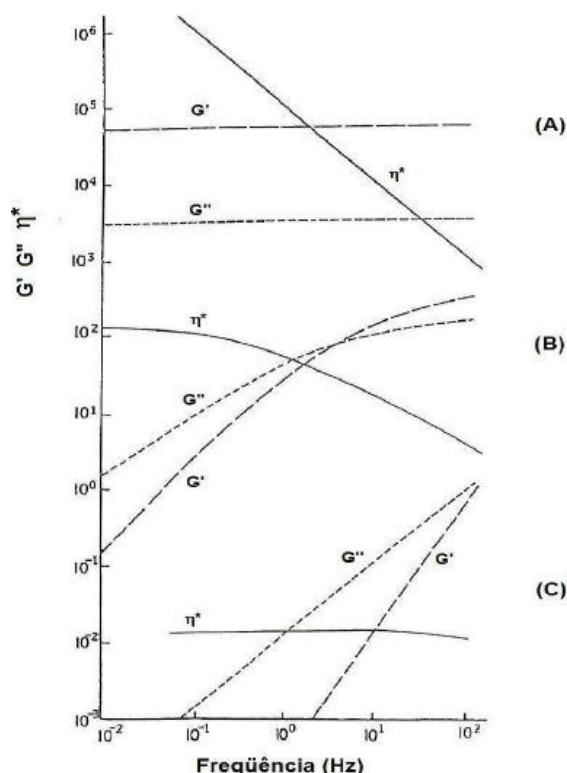
$$G'' = G^*$$

As propriedades reológicas caracterizadas através das análises oscilatórias de materiais viscoelásticos apresentam portanto valores de ângulo de fase $0^\circ > \delta < 90^\circ$, uma vez que os extremos correspondem a sólidos ideais e líquidos ideais, respectivamente. Assim, quando $0^\circ < \delta < 45^\circ$ o material se comporta como um sólido viscoelástico e quando $45^\circ < \delta < 90^\circ$ é caracterizado como um fluido viscoelástico (LARSON, 1999).

A determinação dos parâmetros oscilatórios G' e G'' deve ser realizada em uma faixa de tensão onde o módulo complexo G^* e o ângulo de fase δ sejam independentes da tensão aplicada, a qual é denominada Região Viscoelástica Linear (RVL), pois a mudança do ângulo de fase da região elástica ($\delta < 45^\circ$) para a região viscosa ($\delta > 45^\circ$) pode indicar a destruição da estrutura interna do sistema, o qual resultaria em determinações errôneas de cada comportamento, visto que a estrutura intermolecular não estaria intacta (BRASEQ, 2007).

Através das análises oscilatórias de frequência após determinação da RVL, pode-se definir o comportamento viscoelástico dos sistemas. Os reogramas oscilatórios de frequência apresentados na FIGURA 8, representam o perfil característico observado nestes tipos de ensaio e podem prever a força do sistema em estudo.

FIGURA 8 - REPRESENTAÇÕES GRÁFICAS DE REOGRAMAS OSCILATÓRIOS DE FREQUÊNCIA



FONTE: MORRIS (1995).

LEGENDA: (A): PERFIL DE SISTEMAS FORTE; (B): PERFIL DE SISTEMAS MÉDIOS; E (C) PERFIL DE SISTEMAS FRACOS.

Como pode ser observado na FIGURA 8, em sistemas fortes (A) como é caso dos géis e das emulsões do tipo *Crystal clear*, o módulo G' é muito maior que o módulo G'' em toda a faixa de frequência, isto é, apresenta uma resposta predominantemente sólida, e ambos os módulos G' e G'' são essencialmente independentes da frequência, como esperado para uma rede elástica. Quanto maior o valor de G' , maior é o caráter sólido do gel e as deformações serão elásticas ou recuperáveis (BRUMMER, 2006). Já o perfil descrito na FIGURA 8 (B), é característico de emulsões pouco fluidas, como os cremes, onde ocorre predomínio de G'' , devido à reorganização da rede enquanto a frequência é baixa. Com o aumento da frequência, a nível molecular ocorre distorção da rede, com G' aumentando mais rapidamente que G'' . Deste modo, os módulos tornam-se praticamente iguais e se cruzam em determinado ponto, o qual é conhecido como ponto de ruptura. A partir do momento que G' é maior que G'' , há predomínio do caráter sólido (BRUMMER, 2006; MORRIS, 1984). Por fim, o comportamento típico de uma emulsão do tipo loção é demonstrado na FIGURA 9 (C), onde o módulo G' é

significativamente mais baixo que o módulo G'' , isto é, apresenta uma resposta predominantemente viscosa, sendo ambos tendendo a zero quando a frequência tende a zero. Em baixas frequências predomina o movimento translacional, onde a energia é dissipada por entre o solvente. Em frequências mais altas, ocorre maior movimento de contorção das cadeias e armazenamento de energia, e G' aproxima-se de G'' (BRUMMER, 2006; MORRIS, 1984).

A resistência à fluidez das formulações cosméticas é provavelmente uma das mais importantes propriedades destes materiais, pois podem ser utilizados como parâmetro de qualidade, ou seja, apresentam ou não em conformidade com a viscosidade esperada (BECHER, 1972). Desta maneira, o estudo reológico de sistemas emulsionados permite o completo conhecimento acerca do estado estrutural do material em estudo e, como consequência, dos diferentes tipos de mecanismos de desestabilização a que estes produtos são susceptíveis, sendo possível, portanto, sua aplicação em testes de estabilidade (TADROS, 2004).

3.4.3. Estabilidade de produtos cosméticos

O estudo de estabilidade de formulações cosméticas é ferramenta fundamental para garantir a segurança e eficácia dos mesmos desde a fabricação até o fim do prazo de validade, fornecendo indicações sobre o comportamento do produto em determinado intervalo de tempo e frente a condições ambientais a que possa ser submetido (BRASIL, 2004).

Os fatores relacionados à estabilidade de produtos cosméticos podem ser tanto extrínsecos ao produto como tempo, temperatura, luz, oxigênio, umidade, material de acondicionamento e microrganismos quanto intrínsecos, como incompatibilidades físico-químicas, reações entre os componentes da formulação e com o material de embalagem. Sendo assim, as condições de exposição dos produtos cosméticos durante os estudos de estabilidade devem acelerar mudanças passíveis de ocorrer durante o prazo de validade, contudo não devem ser extremas de maneira que não ocorressem no mercado (BRASIL, 2004).

A estabilidade de produtos cosméticos pode ser avaliada através dos estudos de estabilidade preliminares, acelerados ou de longa duração pela avaliação de parâmetros organolépticos, parâmetros físico-químicos convencionais (pH e

viscosidade) e ainda parâmetros alternativos como comportamento reológico (BRASIL, 2004; BONTORIM, 2009).

O teste de estabilidade preliminar é realizado na fase inicial do desenvolvimento do produto com objetivo de orientar a escolha das formulações teste. Geralmente tem duração de quinze dias e consiste na exposição das formulações teste a condições extremas de temperatura a curtos períodos de tempo visando-se acelerar o surgimento de possíveis sinais de instabilidade (BRASIL, 2004).

O teste de estabilidade acelerada também é realizado na fase de desenvolvimento do produto, no entanto ocorre exposição das formulações teste a condições de temperatura menos extremas pelo prazo de 90 dias, sendo um estudo preditivo para estimar o prazo de validade do produto (BRASIL, 2004).

Já o teste de estabilidade de longa duração, ou teste de prateleira, tem como objetivo validar os limites de estabilidade do produto e comprovar o prazo de validade estimado no teste de estabilidade acelerada, sendo neste caso empregadas condições normais de armazenamento (BRASIL, 2004).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

4.1.1 Desenvolvimento e preparo das formulações de pomada capilar modeladora hidrofílica

Foram desenvolvidas seis formulações de pomada capilar modeladora hidrofílica, nas quais foram avaliadas diferentes proporções dos agentes emulsionantes *Ceteareth-20®* e *Ceteareth-25®*. As formulações sugeridas estão descritas na TABELA 1.

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO QUALITATIVA E QUANTITATIVA DOS COMPONENTES UTILIZADOS PARA PREPARAÇÃO DAS FORMULAÇÕES TESTE

Componentes da formulação (DCB)	Fase	Formulações (%)					
		1	2	3	4	5	6
Ceteareth-25®*	O	-	30,0	25,0	20,0	15,0	10,0
Ceteareth-20®*	O	30,0	-	-	10,0	15,0	20,0
Óleo de rícino etoxilado	O	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Cetiol HE®*	O	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Glicerol	A	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Propilenoglicol	A	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Polissorbato 20	O	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Simeticona	O	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
PVP-K 90®*	A	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Edetato Dissódico Di-hidratado	A	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Butilhidroxitolueno (BHT)	O	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Phenova®	-	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Água purificada q.s.p. 50 g	A	q.s.p.	q.s.p.	q.s.p.	q.s.p.	q.s.p.	q.s.p.

FONTE: BRASIL (2013B).

LEGENDA: * NOME COMERCIAL; O - FASE OLEOSA E A - FASE AQUOSA.

As seis formulações de pomada capilar modeladora hidrofílica foram preparadas segundo composição quali-quantitativa demonstrado na TABELA 1. Após processo de pesagem em balança (Gehaka, modelo AG200) de todos os componentes descritos, a fase aquosa (A) e oleosa (O) foram aquecidas em banho maria (De Leo, modelo DL-150) a 85°C até formação de solução translúcida em

ambas as fases. Em seguida, foi adicionado 0,02% do conservante Phenova® (Fenoxietanol, Metilparabeno, Etilparabeno, Propilparabeno, Butilparabeno e Isobutilparabeno) na fase oleosa e pelo método de inversão de fases a fase aquosa foi vertida sobre a fase oleosa sob agitação manual até formação de uma emulsão transparente. Ainda à quente, foi realizado o envase das pomadas em frasco de polietileno de cor branca e boca larga com capacidade declarada de 50 g, os quais foram devidamente rotuladas e armazenadas a temperatura ambiente (25°C).

4.1.2 Seleção do sistema conservante

Considerando que as formulações de pomada capilar foram preparadas à base da mistura de álcoois graxos etoxilados, foram selecionados os seguintes sistemas conservantes (TABELA 2):

TABELA 2 - SISTEMAS CONSERVANTES TESTADOS NAS POMADAS CAPILARES HIDROFÍLICAS E CONCENTRAÇÕES UTILIZADAS (%)

Sistema conservante	
1	Metilparabeno Propilparabeno Fenoxietanol
2	Dimetilol Dimetil Hidantoína Metilparabeno
3	Caprilato de glicerila

4.1.3 Cepas e meios de cultura

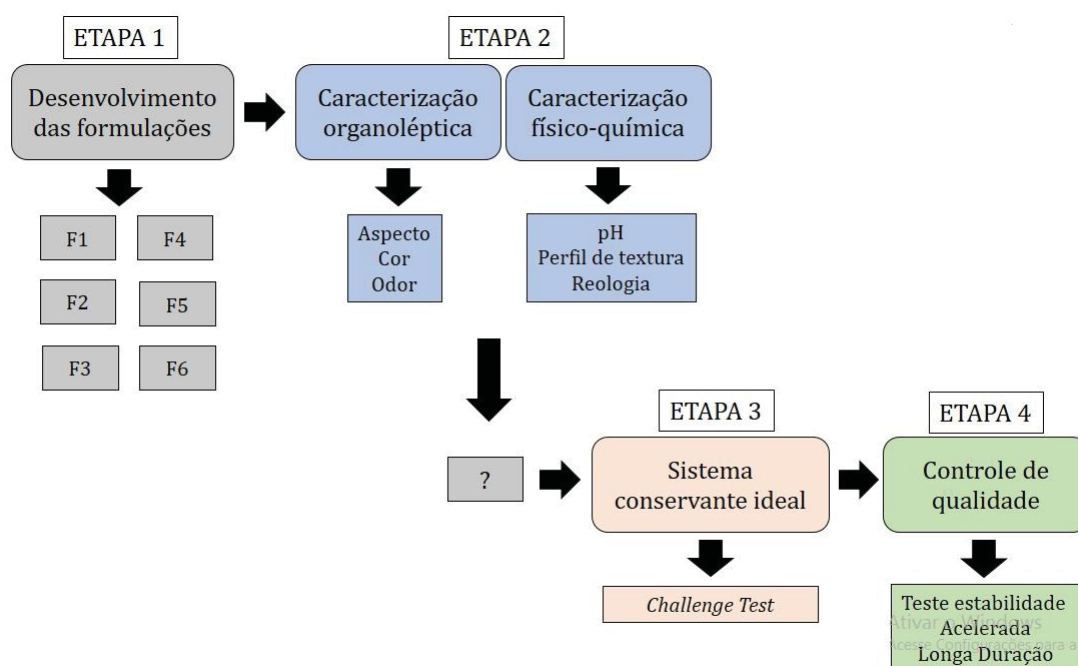
As cepas de referência utilizadas no *Challenge Test* foram obtidas na forma liofilizadas na Seção de Coleção de Culturas do Instituto Adolfo Lutz, que compreendem as cepas de *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 9027), *Escherichia coli* (ATCC 8739), *Candida albicans* (ATCC 10231) e *Aspergillus niger* (ATCC 16404).

Os meios de cultura utilizados foram o Ágar Triptona de Soja e o Ágar Sabouraud Dextrose disponíveis comercialmente dos Laboratórios Oxoid na forma desidratada.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Fluxograma geral do desenvolvimento da pomada capilar modeladora hidrofílica

FIGURA 9 – FLUXOGRAMA GERAL DAS ETAPAS DO DESENVOLVIMENTO DA POMADA CAPILAR MODELADORA HIDROFÍLICA



FONTE: A AUTORA (2017).

4.2.2 Caracterização das formulações de pomada capilar modeladora hidrofílica

4.2.2.1 Características organolépticas

Os parâmetros organolépticos avaliados neste estudo foram aspecto, cor e odor através da observação visual das amostras verificando-se a ocorrência de modificações macroscópicas em relação ao padrão estabelecido (amostra armazenada em estufa (25°C) ao abrigo de luz).

A avaliação dos parâmetros organolépticos de aspecto, cor e odor foram realizados frente à luz branca em local padronizado, de acordo com critérios pré-estabelecidos (QUADRO 3). A periodicidade das análises foi realizada conforme definição do estudo de estabilidade preconizado pela ANVISA, sendo definidos os

tempos 1 (o qual corresponde ao tempo 0), 5, 10, 15, 30, 60 e 90 dias após o preparo da formulação (BRASIL, 2004).

QUADRO 3 - CRITÉRIOS PARA AVALIAÇÃO E ACEITABILIDADE DAS CARACTERÍSTICAS ORGANOLÉPTICAS EM POMADA CAPILAR MODELADORA HIDROFÍLICA.

Característica organoléptica	Critérios de avaliação	Critérios de aceitação*
Aspecto	N- Normal, sem alteração	O produto deve manter-se íntegro durante todo o teste, mantendo aspecto translúcido e refringente em todas as condições, exceto em temperaturas elevadas, freezer ou ciclos em que pequenas alterações são aceitáveis
	LM- Levemente modificado	
	M- Modificado	
	I- Intensamente modificado	
Cor	N- Normal, sem alteração	Devem permanecer estáveis por, no mínimo, 15 dias à luz solar. Pequenas alterações são aceitáveis em temperaturas elevadas.
	LM- Levemente modificado	
	M- Modificado	
	I- Intensamente modificado	
Odor	C- Característico	
	NC- Não característico	

LEGENDA: * SEGUNDO BRASIL (2004).

4.2.2.2 Características físico-químicas

Os parâmetros físico-químicos avaliados neste estudo foram o potencial hidrogeniônico (pH), perfil de textura e comportamento reológico realizados à temperatura ambiente e com a mesma periodicidade definida anteriormente para avaliação das características organolépticas.

4.2.2.2.1 Potencial Hidrogeniônico

A determinação do potencial hidrogeniônico (pH) foi realizada através do pHmetro WTW (modelo pH 330i, WTW GmbH).

Em tubos de ensaio as formulações foram diluídas em água destilada na proporção de 1:20 e agitadas com auxílio de vórtex para completa homogeneização e determinação dos valores de pH. Os resultados foram determinados a partir de triplicatas.

4.2.2.2.2 Perfil de textura

A análise do perfil de textura foi determinada em Texturômetro Brookfield modelo CT3 em frascos de polietileno contendo 50 g de amostra.

O frasco contendo a formulação foi posicionado centralmente a 45 mm abaixo do probe (TA5) e segurado durante a análise para prevenir seu levantamento no período de subida após a primeira compressão. O probe foi inserido duas vezes na formulação à velocidade de 1mm/s até atingir 8mm de profundidade, sendo definido 15 segundos de período de recuperação entre a primeira e a segunda compressão.

As curvas força (g) versus tempo (s) foram obtidas (FIGURA 4 – pg. 20) e as áreas correspondentes aos parâmetros de dureza e adesividade calculadas, em duplicata, com auxílio do software OriginPro 9.0.

4.2.2.2.3 Comportamento reológico

As análises dinâmico-oscilatórias foram realizadas em reômetro Haake RS 1, com controle de temperatura (25°C) através de banho termo circulante Haake (DC30), dispositivo de termostatização Universal Thermo Controller (UTC) e sensor PP20 com diâmetro de 20 mm e fenda de 0,1mm. Todo o sistema estava acoplado a um microcomputador com software *Haake Rheometer*.

A análise em regime oscilatório para determinação da viscoelasticidade das formulações desenvolvidas foi iniciada com a varredura de tensão para a determinação da RVL (Região Viscoelástica Linear). Neste ensaio foi utilizado a faixa de tensão de 10 a 500 Pa e frequência constante de 10Hz.

Para a obtenção dos espectros mecânicos (módulo G' e G'' em função da frequência) das seis formulações desenvolvidas, foi realizado a varredura de frequência na faixa de 0,01 a 10 Hz com tensão constante de 100 Pa (previamente determinado nos estudos de varredura de tensão).

A magnitude do comportamento viscoelástico das formulações foi calculada através dos valores de $\tan \delta$, os quais foram determinados através da seguinte fórmula:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

Em que:

G'' : módulo elástico ou de armazenamento

G': módulo viscoso ou de perda

Os valores do módulo G' e G'' utilizados no cálculo de $\tan \delta$ foram os correspondentes a frequência de 1Hz durante a varredura de frequência.

4.2.3 Definição do sistema conservante

A definição do sistema conservante da pomada capilar modeladora mais adequada foi realizada através do Teste Desafio do Sistema Conservante, conforme descrito na Farmacopeia Brasileira (BRASIL, 2010), sendo testados três sistemas conservantes de diferentes classes descritos na TABELA 3, a seguir:

TABELA 3 - SISTEMAS CONSERVANTES TESTADOS E CONCENTRAÇÕES UTILIZADAS NA DEFINIÇÃO DO SISTEMA CONSERVANTE IDEAL

Sistema Conservante		Concentração testada (%)*
1	Metilparabeno	0,2
	Propilparabeno	0,02
	Fenoxietanol	0,4
2	DMDM Hidantoína	0,4
	Metilparabeno	0,2
3	Caprilato de glicerila	1,0**

LEGENDA: * SEGUNDO RDC Nº 29, DE 01 DE JUNHO DE 2012; ** BASEADO EM DADOS DA LITERATURA.

4.2.3.1 Ativação dos microrganismos e padronização das suspensões microbianas

Os microrganismos liofilizados foram reconstituídos conforme orientação do fornecedor.

A partir de culturas estoque em tubos contendo meio sólido inclinados, as bactérias (*P. aeruginosa*, *E. coli* e *S. aureus*) foram subcultivadas em tubos de Ágar Triptona de Soja (Ágar TSA) inclinados e incubados a $32,5 \pm 2,5^\circ\text{C}$ por 24 horas. Os fungos foram inoculados em placas de Ágar Sabouraud Dextrose e incubados a $22,5 \pm 2,5^\circ\text{C}$ por 5 dias (*C. albicans*) e 7 dias (*A. niger*).

Após incubação, foram realizadas as suspensões dos microrganismos em salina estéril (NaCl 0,9%), exceto para o *A. niger*, cuja suspensão foi realizada em

salina estéril contendo 0,05% de polissorbato 80. Em seguida, todas as suspensões foram padronizadas até obtenção de turvação correspondente a 0,5 da escala de McFarland, a qual corresponde a aproximadamente $1,0 \times 10^8$ UFC/mL.

Posteriormente, foi determinado o número de UFC/mL de cada suspensão através da técnica de contagem padrão em placa a fim de confirmar a concentração dos microrganismos, sendo então diluídas em série até a obtenção da diluição 10^{-5} , o qual foi utilizada na contaminação do produto em teste, como demonstrado na FIGURA 10 e 11, a seguir:

FIGURA 10 – ESQUEMA DA ATIVAÇÃO DOS MICRORGANISMO PARA O TESTE DESAFIO DO SISTEMA CONSERVANTE

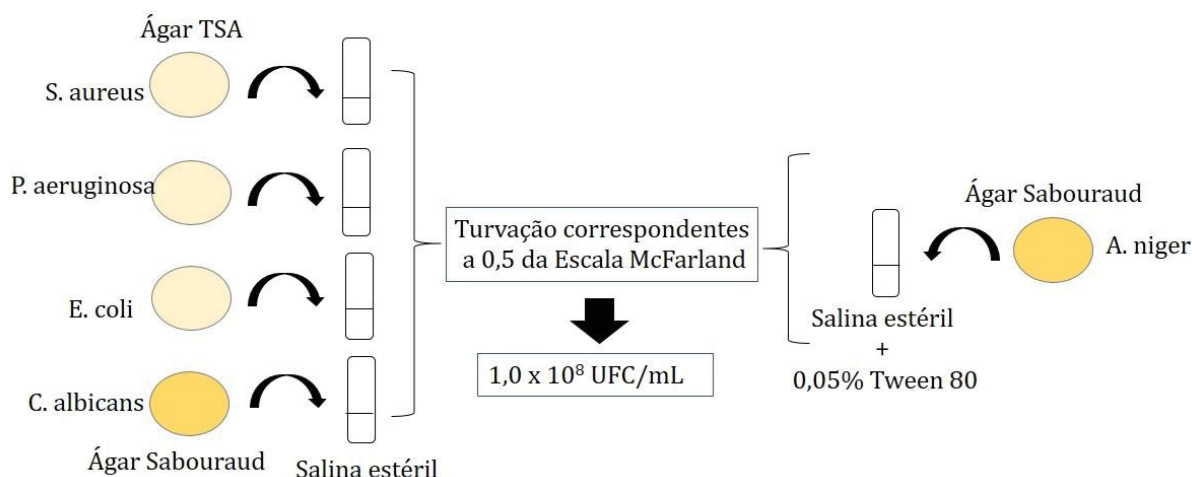
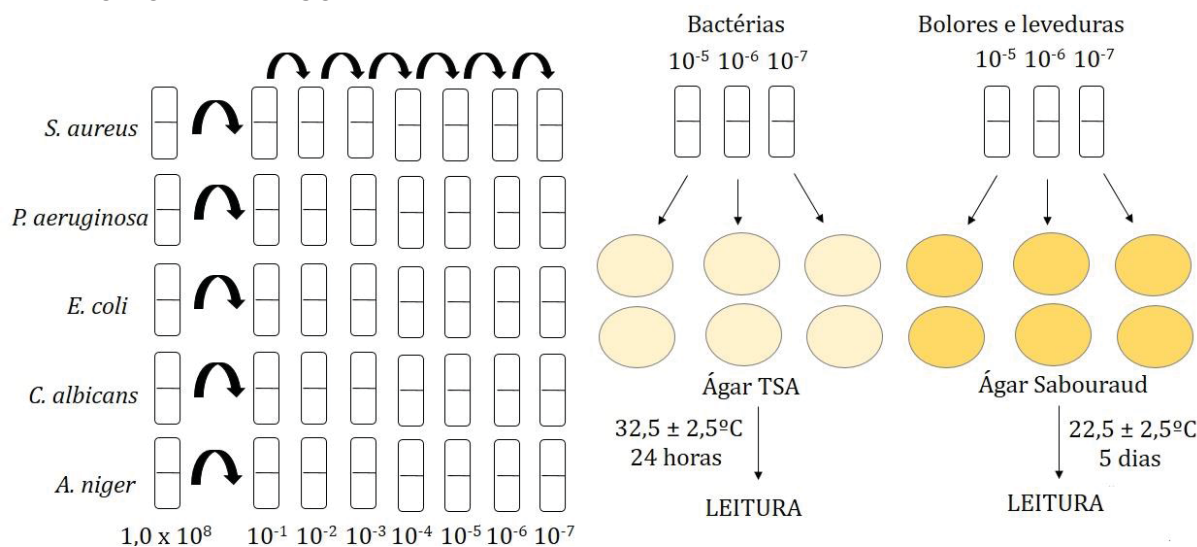


FIGURA 11 - ESQUEMA DA PADRONIZAÇÃO DAS SUSPENSÕES MICROBIANAS PARA O TESTE DESAFIO DO SISTEMA CONSERVANTE



4.2.3.2 Teste desafio do sistema conservante

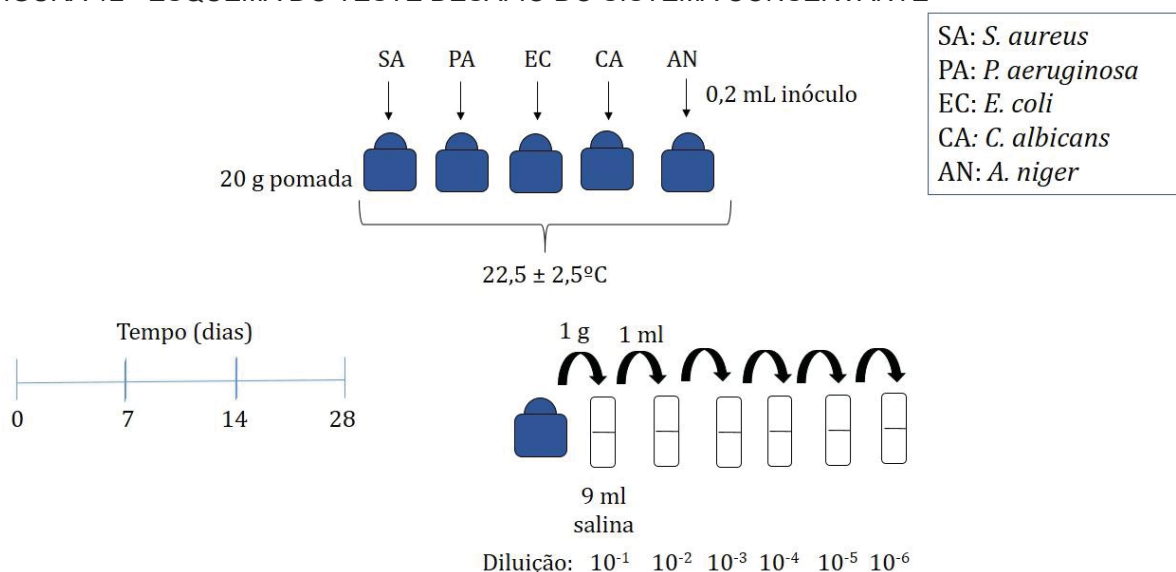
Inicialmente, foram distribuídos 20 g de pomada capilar em cinco frascos plásticos estéreis os quais foram contaminados com 0,2 mL de inóculo de cada microrganismo anteriormente padronizados, sendo então homogeneizados e incubados em estufa a $22,5 \pm 2,5^\circ\text{C}$ (FIGURA 12).

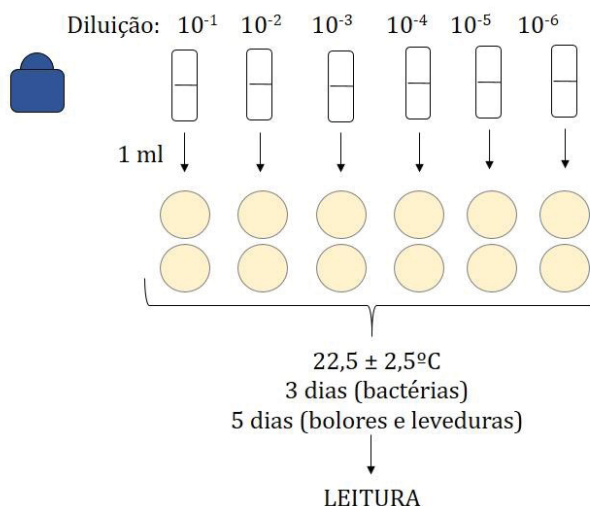
Em seguida, nos tempos zero (imediatamente após inoculação dos frascos), 7, 14 e 28 dias, 1 g de produto contaminado foi amostrado e adicionado em um tubo estéril contendo 9 mL de salina, obtendo-se a diluição 10^{-1} . Em seguida, 1 mL da diluição 10^{-1} foi amostrada e adicionada a um novo tubo contendo 9 mL de salina, obtendo-se a diluição 10^{-2} e assim sucessivamente até obtenção da diluição 10^{-6} . Posteriormente, 1 mL de cada diluição foi transferida para placa de petri previamente esterilizada e pela técnica de semeadura em profundidade foi adicionado Ágar TSA para os inóculos de bactérias e Ágar Sabouraud Dextrose para os inóculos de bolores e leveduras, sendo então incubados a $25,0 \pm 2,5^\circ\text{C}$ por 3 e 5 dias, respectivamente, em duplicata.

Adicionalmente, uma formulação da pomada capilar isenta de qualquer sistema conservante foi testada a título de comparação (branco), sendo esta também inoculada com as suspensões de microrganismo.

Os resultados foram expressos em UFC/mL, através da média aritmética das contagens de UFC/g do produto.

FIGURA 12 - ESQUEMA DO TESTE DESAFIO DO SISTEMA CONSERVANTE





4.2.4 Estudo de estabilidade

Todos os testes de estabilidade foram iniciados 24 horas após o preparo das formulações e realizadas através da análise de pH e estudos reológicos em regime dinâmico-oscilatório. As condições experimentais para os testes de estabilidade preliminar e acelerada foram realizadas de acordo com o preconizado pelo Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos (BRASIL, 2004).

4.2.4.1 Estabilidade acelerada

No estudo de estabilidade acelerada as formulações de pomada capilar modeladora foram expostas a condições pouco drásticas de temperatura e avaliadas conforme parâmetros descrito anteriormente em tempos determinados, como demonstrado na TABELA 4.

TABELA 4 - CONDIÇÕES DE ARMAZENAMENTO, TEMPERATURA E DIAS DE LEITURA DAS AMOSTRAS SUBMETIDAS AO TESTE DE ESTABILIDADE ACELERADA

Condição de armazenamento	Temperatura (°C)	Leituras (dias)
Congelador	- 5,0 ± 2,0	0, 5, 10, 15, 30
Estufa	45,0 ± 2,0	0, 5, 10, 15, 30

FONTE: BRASIL (2004).

4.2.4.2 Estabilidade de longa duração

No estudo de estabilidade de longa duração as formulações de pomada capilar modeladora hidrofílica foram armazenadas em estufa à temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 2,5$) pelo período de 180 dias e avaliados quanto aos parâmetros supracitados.

5 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

A análise estatística dos dados foi realizada utilizando método não paramétrico da análise de variância (ANOVA) seguido pelo teste de Tukey ($p > 0,005$) pelo programa GraphPad Prism 6.0.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO ORGANOLÉPTICA DAS FORMULAÇÕES DE POMADA CAPILAR MODELADORA HIDROFÍLICA

Os ensaios organolépticos utilizam os órgãos dos sentidos para avaliar as características macroscópica de um produto baseado na avaliação de parâmetros como aspecto, cor e odor, os quais podem predizer, de imediato, o estado da amostra e possíveis alterações como separação de fases, precipitação e turvação além de se apresentarem como parâmetro de aceitação do produto pelo consumidor (BRASIL, 2008).

Conforme os dados apresentados na TABELA 5, as seis formulações de pomada capilar modeladora quando armazenadas em estufa à temperatura ambiente (25°C) não apresentaram alterações quanto aos parâmetros de aspecto, cor e odor ao longo dos 90 dias de análise.

TABELA 5 - AVALIAÇÃO DE ASPECTO, COR E ODORE DAS SEIS FORMULAÇÕES DE POMADA CAPILAR MODELADORA ARMazenadas A TEMPERATURA AMBIENTE (25°C) POR 90 DIAS

Característica organoléptica	Tempo de análise (dia)	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Aspecto	1	N	N	N	N	N	N
	5	N	N	N	N	N	N
	10	N	N	N	N	N	N
	15	N	N	N	N	N	N
	30	N	N	N	N	N	N
	60	N	N	N	N	N	N
	90	N	N	N	N	N	N
Cor	1	N	N	N	N	N	N
	5	N	N	N	N	N	N
	10	N	N	N	N	N	N
	15	N	N	N	N	N	N
	30	N	N	N	N	N	N
	60	N	N	N	N	N	N
	90	N	N	N	N	N	N
Odor	1	C	C	C	C	C	C
	5	C	C	C	C	C	C
	10	C	C	C	C	C	C
	15	C	C	C	C	C	C
	30	C	C	C	C	C	C
	60	C	C	C	C	C	C
	90	C	C	C	C	C	C

LEGENDA: EM QUE N= NORMAL, SEM ALTERAÇÃO; C= CARACTERÍSTICO.

A partir dos resultados, foi observado que as pomadas capilares produzidas com diferentes graus de etoxilação de Cetareth-*n*® (*n*= 20 ou 25 OE) e em

diferentes concentrações (25% ou 30%, sendo utilizado isoladamente ou em associação), não interferiram nos aspectos macroscópicos, indicando que à temperatura ambiente (25°C) estes sistemas são estáveis pois não apresentam sinais de desestabilização e que portanto encontram-se de acordo com o recomendado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária, a qual aceita apenas pequenas alterações em produtos cosméticos quando submetidos a condições críticas de exposição (BRASIL, 2004). Neste sentido, qualquer alteração observada em alguma das formulações de pomada capilar hidrofílica quando submetidas a temperatura de exposição (25°C) não seria tolerada, pois esta não se caracteriza como temperatura crítica, o que resultaria no retorno da formulação inadequada à etapa de desenvolvimento galênico.

6.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS FORMULAÇÕES DE POMADA CAPILAR MODELADORA HIDROFÍLICA

6.2.1 Potencial hidrogeniônico (pH)

A determinação do potencial hidrogeniônico bem como de outras técnicas físico-químicas convencionais tem por objetivo pesquisar alterações na estrutura da formulação que não sejam perceptíveis visualmente, os quais podem indicar problemas de estabilidade entre os ingredientes da formulação ou decorrentes do processo de fabricação (MASMOUDI *et al.*, 2005; BRASIL, 2004).

A TABELA 6, apresenta os valores de pH obtido para as seis formulações de pomada capilar modeladora desenvolvidas, de três lotes produzidos.

TABELA 6 - VALORES DO POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (pH) DAS SEIS FORMULAÇÕES DE POMADA CAPILAR MODELADORA

	Lote	Formulações					
		F1	F2	F3	F4	F5	F6
pH	1	6,86	5,38	5,45	6,92	6,94	7,08
	2	6,75	5,42	5,59	6,50	6,43	6,85
	3	6,84	5,50	5,66	6,72	6,76	6,90
	Média ± DP*	6,82 ± 0,06	5,43 ± 0,06	5,57 ± 0,11	6,71 ± 0,21	6,71 ± 0,26	6,94 ± 0,12

LEGENDA: * MÉDIA ± DESVIO PADRÃO. EM QUE F1: POMADA CAPILAR À BASE DE CETEARETH-20 (30%); F2: CETEARETH-25 (30%); F3: CETEARETH-25 (25%); F4: CETEARETH-20 (10%) + CETEARETH-25 (20%); F5: CETEARETH-20 (15%) + CETEARETH-25 (15%); E F6: CETEARETH-20 (20%) + CETEARETH-25 (10%). FONTE: A AUTORA (2017).

Os dados de pH foram analisados estatisticamente através da análise de variância (ANOVA) seguido pelo teste de Tukey ao nível de confiança de 95% ($p \leq 0,05$). Os resultados demonstram que não houve diferença significativa entre os lotes de cada formulação analisados. Entre as formulações de pomada capilar modeladora, as formulações F2 (Cetearéth-25 – 30%) e F3 (Cetearéth-25 – 25%) apresentaram valores de pH significativamente menores quando comparado ao restante das formulações ($5,43 \pm 0,06$ e $5,57 \pm 0,11$; respectivamente). Segundo BOOCK (2007), o couro cabeludo apresenta caráter levemente ácido devido a composição acídica do manto hidrolipídico, variando entre 4,5 a 6,0. Portanto, todas as formulações desenvolvidas foram consideradas adequadas ao uso capilar, dentre as quais se destacam as formulações F2 e F3 que demonstraram valores mais ácidos quando comparados às formulações restantes.

Nota-se ainda que as pomadas capilares modeladoras formuladas com a mesma concentração de Cetearéth-n (30%), mas com diferentes graus de etoxilação ($n = 20$ ou 25 mols OE), formam emulsões com valores de pH finais diferentes, visto que a formulação F1 (Cetearéth-20 a 30%) apresentou valor de pH mais elevado ($6,82 \pm 0,06$) quando comparado à formulação F2 (Cetearéth-25 a 30%) ($5,43 \pm 0,06$). De acordo com BRUMMER (2006), a influência do grau de etoxilação sobre o valor de pH pode estar relacionada com a capacidade de ionização do Cetearéth-n, cujo grau é diretamente proporcional ao tamanho da cadeia etoxilada. Sendo assim pomadas formuladas com emulsionantes mais etoxilados apresentam maior capacidade de ionização, resultando em valores de pH menores, o que está de acordo com os resultados encontrados das formulações que empregaram Cetearéth-20 e Cetearéth-25 isoladamente.

Além disso, as pomadas formuladas com os dois tipos de Cetearéth-n associados (F4, F5 e F6) apresentaram, conforme o esperado, valores de pH final intermediários ($6,71 \pm 0,21$; $6,71 \pm 0,26$ e $6,94 \pm 0,12$, respectivamente) aos encontrados para as pomadas formuladas com um único tipo de Cetearéth-n.

6.2.2 Perfil de textura

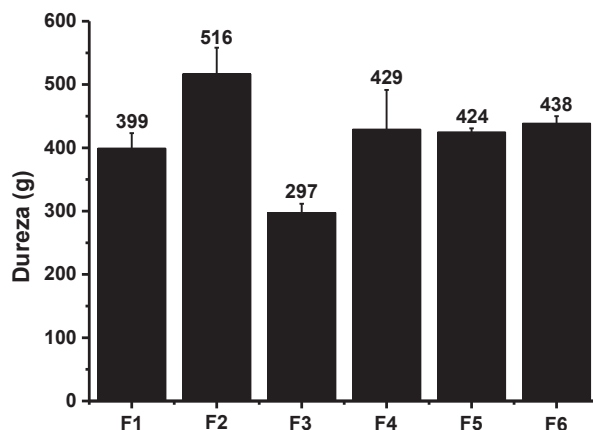
Os produtos cosméticos semissólidos são misturas complexas de diferentes materiais. Estes apresentam propriedades mecânicas características a depender dos componentes da formulação, ou seja, comportamento mais sólido ou fluido. Este

comportamento é relevante no que se refere a adequação de processos de fluxo na produção e controle de qualidade, na previsão da estabilidade de produtos e para o conhecimento e controle da textura (COLO, *et al.*, 2004).

Considerando as pomadas capilares modeladoras, estas devem apresentar características mecânicas aceitáveis do ponto de vista do consumidor, isto é, facilidade de remoção da embalagem e aplicação, e boa capacidade de formação de filme.

O parâmetro de dureza, o qual corresponde na análise do perfil de textura à força máxima (g) necessária para atingir determinada deformação, reflete, na prática a força necessária para espalhabilidade do produto, ou seja, está associado tanto na retirada do produto da embalagem quanto da facilidade de aplicação do produto cosmético (JONES; WOOLFSN; BROWN, 1997). Considerando as pomadas capilares, sua determinação é de grande relevância, visto que as formulações com altos valores de dureza representam formulações mais rígidas e com maior dificuldade de espalhamento (GUSKEY; SWAILE, 2001), sendo os resultados obtidos apresentados no GRÁFICO 1, abaixo

GRÁFICO 1 – RESULTADOS DE DUREZA OBTIDOS PELO ANÁLISE DO PERFIL DE TEXTURA DAS SEIS FORMULAÇÕES DE POMADA CAPILAR MODELADORA A 25°C



LEGENDA: F1: POMADA CAPILAR À BASE DE CETEARETH-20 (30%); F2: CETEARETH-25 (30%); F3: CETEARETH-25 (25%); F4: CETEARETH-20 (10%) + CETEARETH-25 (20%); F5: CETEARETH-20 (15%) + CETEARETH-25 (15%); E F6: CETEARETH-20 (20%) + CETEARETH-25 (10%).

De acordo com os resultados demonstrados acima (GRÁFICO 1), a formulação F3 (Ceteareth-25 – 25%) apresentou o menor valor de dureza (297 g $\pm$ 14,01) quando comparado as outras formulações, sendo considerada a formulação

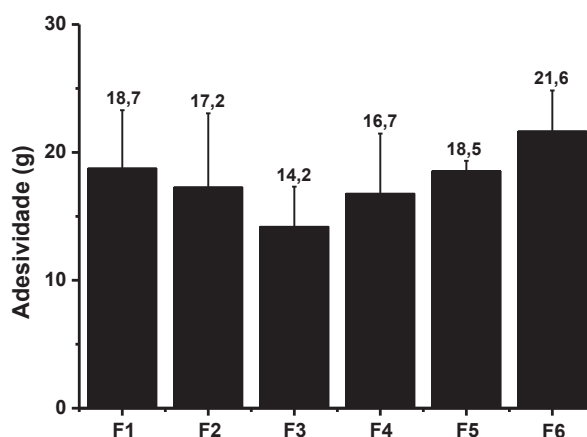
mais adequada em decorrência da maior facilidade de remoção do produto da embalagem e facilidade de aplicação capilar (GUSKEY; SWAILE, 2001).

Pode-se ressaltar também que aumento da concentração de Cetearith-25® em 5% (F2 – 30%) aumentou a dureza em 73%, quando comparado à formulação F3 (25%), indicando que a concentração do emulsionante influencia na consistência final do produto cosmético.

Nota-se, semelhantemente aos valores pH, que as pomadas formuladas com a associação dos dois tipos de Cetearith-n (F4, F5 e F6) apresentaram valores de dureza intermediários ($429 \text{ g} \pm 62,17$; $424 \text{ g} \pm 6,11$ e $438 \text{ g} \pm 11,37$; respectivamente) aos encontrados para as pomadas formuladas com um único tipo de Cetearith-n®.

A determinação do parâmetro de adesividade em produtos cosméticos é de grande importância no que se refere ao controle de qualidade, pois este está relacionado à característica físico-química da formulação, ou seja, pequenas alterações deste parâmetro podem estar relacionadas a um possível processo de instabilidade cosmética e por consequência, perda da função de pomada modeladora. Além disso, sua determinação em formulações de pomadas capilares é de grande relevância visto que tal parâmetro está relacionado à capacidade de fixação e permanência da pomada capilar modeladora nos cabelos, o qual é requisito chave para uma pomada capilar de qualidade e cujos resultados estão demonstrados no GRÁFICO 2.

GRÁFICO 2 - RESULTADOS DE ADESIVIDADE OBTIDOS PELO ANÁLISE DO PERFIL DE TEXTURA DAS SEIS FORMULAÇÕES DE POMADA CAPILAR MODELADORA A 25°C



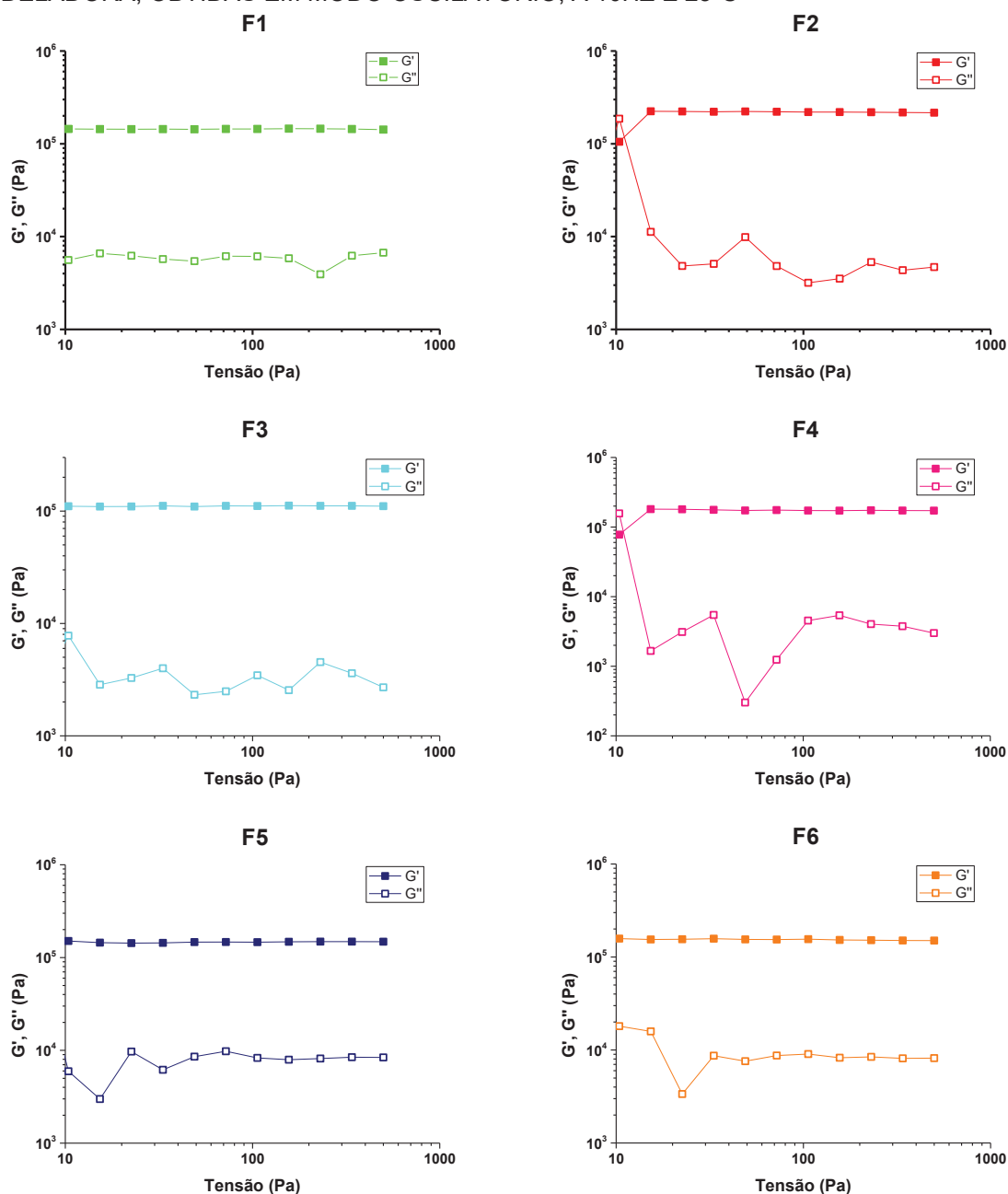
LEGENDA: F1: POMADA CAPILAR À BASE DE CETEARETH-20 (30%); F2: CETEARETH-25 (30%); F3: CETEARETH-25 (25%); F4: CETEARETH-20 (10%) + CETEARETH-25 (20%); F5: CETEARETH-20 (15%) + CETEARETH-25 (15%); F6: CETEARETH-20 (20%) + CETEARETH-25 (10%).

De acordo com os resultados demonstrados no GRÁFICO 2, não houve diferença significativa quanto ao parâmetro de adesividade entre as pomadas capilares desenvolvidas, indicando que o grau de etoxilação do Cetearéth-n ($n = 20$ ou 25 OE) e sua concentração na formulação (30% ou 25% na forma isolada ou em mistura) não alteram este parâmetro mecânico da pomada capilar modeladora.

6.2.3 Comportamento reológico

A caracterização de sistemas viscoelásticos através das análises dinâmico-oscilatórias é projetada objetivando-se conhecer a natureza microestrutural do material em estudo sem que haja destruição da estrutura da amostra (ZAPATA; BARONA; GÓMEZ, 2005). Inicialmente foi realizado a varredura de tensão para a caracterização da Região Viscoelástica Linear (RVL), afim de determinar o limite de tensão suportado pelo sistema sem que haja alteração de sua estrutura. É importante que a análise oscilatória seja realizada neste intervalo, pois fora dele os valores dos módulos elásticos (G') e viscosos (G'') seriam menores em decorrência do cisalhamento da rede já destruída (HAMINIUK, *et al.*, 2009). O GRÁFICO 3 apresenta a relação entre os módulos (G' e G'') e a variação da tensão de cisalhamento entre 10 a 500 Pa, na frequência de 10 Hz, das seis formulações de pomada capilar modeladora desenvolvidas.

GRÁFICO 3 - VARREDURA DE TENSÃO DAS SEIS FORMULAÇÕES DE POMADA CAPILAR MODELADORA, OBTIDAS EM MODO OSCILATÓRIO, A 10HZ E 25°C



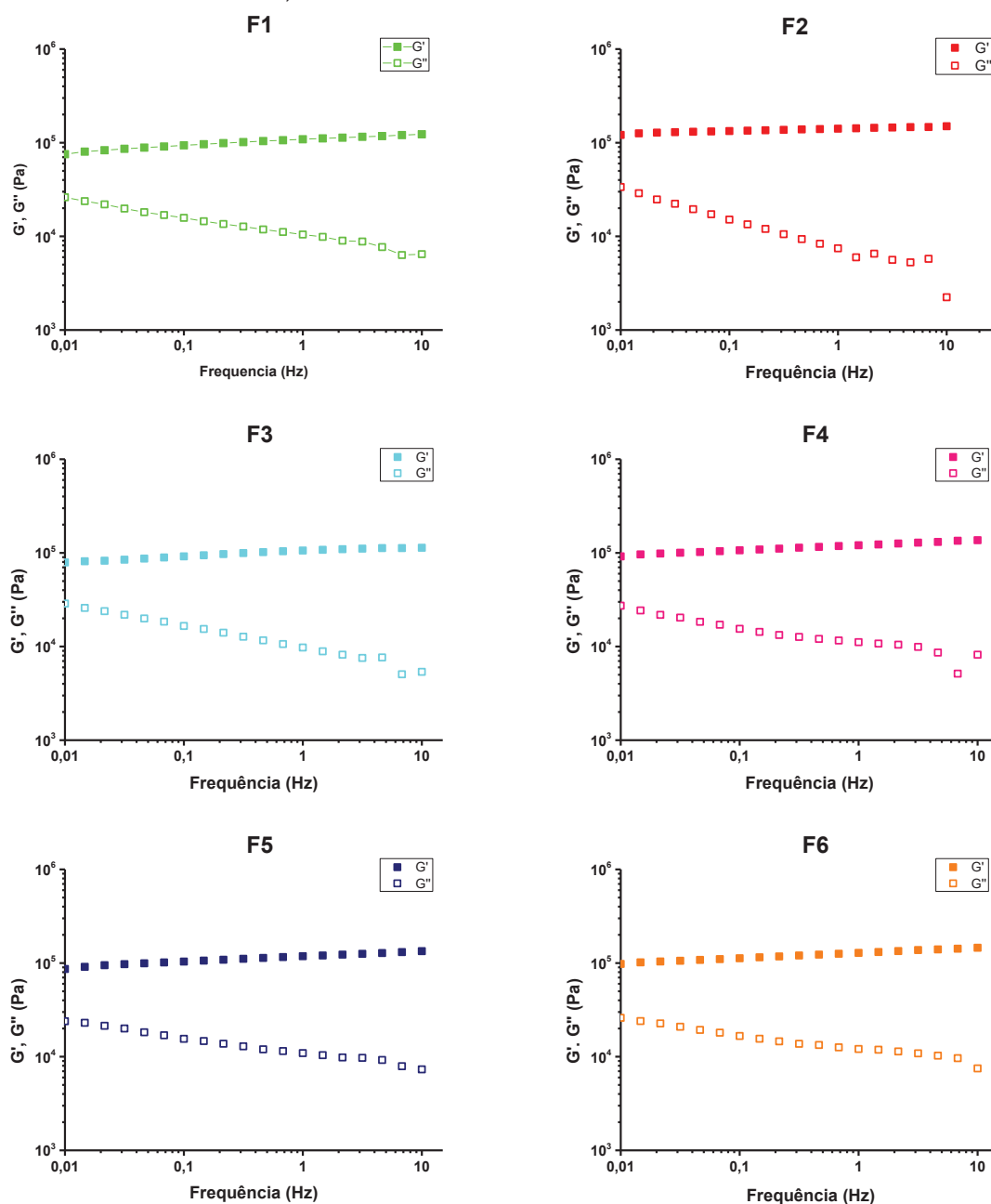
LEGENDA: F1: POMADA CAPILAR À BASE DE CETEARETH-20 (30%); F2: CETEARETH-25 (30%); F3: CETEARETH-25 (25%); F4: CETEARETH-20 (10%) + CETEARETH-25 (20%); F5: CETEARETH-20 (15%) + CETEARETH-25 (15%); E F6: CETEARETH-20 (20%) + CETEARETH-25 (10%).

Pode-se observar que na varredura de tensão as seis formulações desenvolvidas (F1 a F6) apresentaram RVL compreendida entre 100 a 500 Pa, visto o platô formado para ambos os módulos G' e G'' , sendo escolhido, portanto a tensão de cisalhamento de 100 Pa para os demais ensaios.

Para a caracterização do comportamento viscoelástico das seis formulações de pomada capilar modeladora, foi obtido o espectro mecânico das formulações de

pomada capilar desenvolvidas através da varredura de frequência, a qual variou de 0,01 a 10 Hz e tensão de cisalhamento de 100 Pa, cujos perfis estão exemplificados no GRÁFICO 4, a seguir:

GRÁFICO 4 - VARREDURA DE FREQUÊNCIA PARA AS SEIS FORMULAÇÕES DE POMADA CAPILAR MODELADORA. G' (MÓDULO ELÁSTICO) E G'' (MÓDULO VISCOSO), TENSÃO DE CISALHAMENTO DE 100 PA, A 25°C



LEGENDA: F1: POMADA CAPILAR À BASE DE CETEARETH-20 (30%); F2: CETEARETH-25 (30%); F3: CETEARETH-25 (25%); F4: CETEARETH-20 (10%) + CETEARETH-25 (20%); F5: CETEARETH-20 (15%) + CETEARETH-25 (15%); E F6: CETEARETH-20 (20%) + CETEARETH-25 (10%).

As emulsões do tipo loções, cremes e os sistemas geleificados apresentam comportamento característico quando submetidos às análises oscilatórias de frequência (BRUMMER, 2006). Conforme o GRÁFICO 4, na faixa de frequência avaliada (0,01 a 10 Hz) o G' (módulo elástico) foi maior que G'' (módulo viscoso), ou seja, apresentou comportamento viscoelástico predominantemente sólido, característico da formação de rede estrutural complexa, os quais não são afetados em baixas amplitudes de oscilação (AHMED; RAMASWAMY; SASHIDHAR, 2007). Nota-se ainda que os espectros mecânicos das seis formulações desenvolvidas apresentaram respostas semelhantes, ou seja, o grau de etoxilação do Cetearéth-n ($n = 20$ ou 25 OE) e sua concentração na formulação (30% ou 25% na forma isolada ou em mistura) não alteram o caráter viscoelástico da pomada capilar modeladora.

A $\tan \delta$, definida como a razão do módulo viscoso (G'') e do módulo elástico (G'), determinada a 1 Hz, foi utilizada para determinar a magnitude do comportamento viscoelástico do material, sendo uma maneira complementar da análise dos espectros mecânicos de materiais viscoelásticos (KORHONEN, *et al.*, 2001).

TABELA 7 - VALORES DE $\tan \delta$ DAS SEIS FORMULAÇÕES DE POMADA CAPILAR MODELADORA, A 25°C

Formulação	$\tan \delta$	G' (Pa)
F1	0,078	125200
F2	0,035	194500
F3	0,065	124900
F4	0,082	126900
F5	0,087	119700
F6	0,094	128400

Valores de $\tan \delta$
 Sólido elástico $0^\circ > \delta < 90^\circ$ Líquido viscoso
 $0^\circ > \delta < 45^\circ$ = sólido viscoelástico
 $45^\circ > \delta < 90^\circ$ = líquido viscoelástico

LEGENDA: F1: POMADA CAPILAR À BASE DE CETEARETH-20 (30%); F2: CETEARETH-25 (30%); F3: CETEARETH-25 (25%); F4: CETEARETH-20 (10%) + CETEARETH-25 (20%); F5: CETEARETH-20 (15%) + CETEARETH-25 (15%); F6: CETEARETH-20 (20%) + CETEARETH-25 (10%).

Conforme a TABELA 7, pode-se verificar que as seis pomadas capilares exibiram comportamento predominantemente elástico, uma vez que os valores de $\tan \delta$ foram todos menores que um ($\tan \delta < 1$). Neste estudo, os valores de $\tan \delta$ variaram de 0,035 a 0,094, os quais encontram-se de acordo com os perfis reológicos observados através dos espectros mecânicos (TABELA 6), em que em

toda a faixa de frequência os valores de G' apresentaram-se superiores aos valores de G'' para todas as formulações, o que é característico da predominância do componente elástico.

Do ponto de vista mercadológico, no que se refere aos modeladores capilares sólidos, um comportamento predominantemente sólido é ideal pois está intimamente relacionado à capacidade de formação de filme e permanência nos cabelos sem escoar. Sendo assim, as seis pomadas capilares modeladoras desenvolvidas apresentam-se satisfatórias quanto ao poder de fixação e podem ser alternativas viáveis para a modelação capilar (BRUMMER, 2006).

Considerando as seis pomadas capilares modeladoras desenvolvidas, a F3 formulada com o emulsionante Cetareth-25 a 25% foi a que apresentou os resultados mais satisfatórios no que se refere a formulação mais adequada destinada à fixação capilar, ou seja, características organolépticas de aspecto, cor e odor apropriados, pH adequado ao uso capilar ($5,57 \pm 0,011$), menor dureza em relação às outras formulações ($297 \text{ g} \pm 14,01$) e outros aspectos como adesividade e comportamento reológico que foram semelhantes entre todas as formulações. Sendo assim, uma vez determinada a formulação ideal de pomada capilar modeladora foi realizado o Teste Desafio do sistema conservante afim de se definir o melhor sistema conservante para esta formulação e em seguida realizado os estudos de estabilidade.

6.3 DEFINIÇÃO DO SISTEMA CONSERVANTE

Os conservantes são substâncias empregadas para manter a integridade do produto farmacêutico até o fim do prazo de validade, bem como na fase de utilização pelo consumidor, de forma a proteger o usuário de contaminação inadvertidamente depositada durante seu uso (PAPAGEORGIOU, *et al.*, 2010).

Considerando produtos em desenvolvimento, a etapa de definição do sistema conservante ideal é requisito obrigatório para o lançamento de novos produtos, o qual é alcançada através do desafio do sistema conservante pela contaminação proposital com microrganismo teste e avaliação da população microbiana restante em tempos determinados (ORTH; ECK, 2005).

No presente trabalho foram avaliados três sistemas conservante: 1- Metilparabeno, Propilparabeno e Fenoxietanol; 2- DMDM Hidantoína e Metilparabeno; e 3- Caprilato de glicerila, cujos resultados encontram-se descritos nas TABELAS 8, 9 e 10 respectivamente:

TABELA 8 - CONTAGEM (UFC/G) DE *E. COLI*, *S. AUREUS*, *P. AERUGINOSA*, *C. ALBICANS* E *A. NIGER* NO CHALLENGE TEST UTILIZANDO O SISTEMA CONSERVANTE 1 (METILPARABENO, PROPILPARABENO E FENOXIETANOL)

1		Metilparabeno (0,2%) + Propilparabeno (0,02%) + Fenoxietanol (0,4%)				
		Microrganismos (UFC/g)				
		<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>C. albicans</i>	<i>A. niger</i>
Inóculo (UFC/ml)		$4,0 \times 10^6$	$7,5 \times 10^5$	$4,3 \times 10^6$	$2,2 \times 10^7$	$8,5 \times 10^5$
Tempo (dias)	0	$2,0 \times 10^4$	$1,0 \times 10^5$	$1,2 \times 10^5$	$1,4 \times 10^5$	$2,0 \times 10^4$
	7	$5,0 \times 10^2$	$1,5 \times 10^3$	$< 1,0 \times 10^3$	$< 1,0 \times 10^3$	$8,0 \times 10^3$
	14	$3,5 \times 10^1$	$1,0 \times 10^1$	$1,0 \times 10^1$	$2,0 \times 10^2$	$2,6 \times 10^2$
	28	$2,5 \times 10^1$	$1,0 \times 10^1$	$1,0 \times 10^1$	< 10	$1,9 \times 10^2$

Segundo a Farmacopeia Brasileira (2010), a qual preconiza o teste desafio do sistema conservante, os critérios para avaliação da eficácia antimicrobiana para produtos classificados na Categoria 2 é a redução de 2 log do número de UFC inicialmente inoculados a partir do 14º dia e não haver aumento da contagem ao fim do 28º dia para as bactérias, enquanto que para os fungos e leveduras não deve haver aumento do número de UFC inicialmente inoculados a partir do 14º dia até o fim dos 28 dias de análise.

Nota-se pela TABELA 8, que o sistema conservante 1 (Metilparabeno, Propilparabeno e Fenoxietanol) apresentou resultado satisfatório quanto aos critérios de eficácia antimicrobiana, revelando a redução de 5 logs, 4 logs e 5 logs das bactérias inicialmente inoculadas de *E. coli*, *S. aureus* e *P. aeruginosa*, respectivamente no 14º dia e sem aumento ao fim do 28º dia, semelhantemente ao observado para os inóculos de fungos e leveduras, os quais não apresentaram aumento do número de UFC inicialmente inoculados em nenhum período de análise.

Os parabenos são ésteres do ácido *p*-hidroxibenzóico e formam uma família de conservantes em que se destacam o Metilparabeno e o Propilparabeno, os quais são os conservantes mais utilizados na atualidade (COSMETIC, TOILETRY AND FRAGRANCE ASSOCIATION (CTFA) 2003). Estes apresentam boa atividade contra bactérias Gram positivas e são comumente associadas ao Fenoxietanol, o qual

apresenta maior atividade sobre bactérias Gram negativas, afim de se obter um espectro de ação mais amplo e maior atividade antimicrobiana, capacidade esta observada pelo presente trabalho, visto que houve redução do número de UFCs tanto das bactérias Gram positivas quanto das bactérias Gram negativas e também atividade contra os fungos e leveduras (ROWE; SHESKEY; QUINN, 2009). No Brasil, as concentrações de uso permitida variam de 0,4%, quando utilizado isoladamente, até 0,8% quando utilizado em associação com outros parabenos, estando, portanto, as concentrações aqui utilizadas em conformidade com o preconizado pela legislação vigente (BRASIL, 2012). Apesar da grande atividade antimicrobiana, os parabenos quando em formulações destinadas à pele tem capacidade de penetrar o estrato córneo, sendo esta penetração inversamente proporcional ao comprimento da cadeia ligada ao éster, o que resultou em diversos estudos de toxicidade os quais demonstram o lado controverso de sua utilização e que impulsionaram o desenvolvimento de novos produtos cosméticos denominados “free” parabenos (ANDERSEN, 2008).

Conforme a TABELA 9, o sistema conservante 2 (DMDM Hidantoína e Metilparabeno) apresentou resultados igualmente satisfatórios, visto que houve a redução de 5 logs, 6 logs e 5 logs das bactérias inicialmente inoculadas de *E. coli*, *S. aureus* e *P. aeruginosa*, respectivamente no 14º dia e manutenção de baixos títulos ao fim do 28º dia, o qual também foi observado para os inóculos de fungos e leveduras, que não apresentaram aumento do número de UFC inicialmente inoculados em nenhum período de análise.

TABELA 9 - CONTAGEM (UFC/G) DE *E. COLI*, *S. AUREUS*, *P. AERUGINOSA*, *C. ALBICANS* E *A. NIGER* NO CHALLENGE TEST COM O SISTEMA CONSERVANTE 2 (DMDM HIDANTOÍNA E METILPARABENO)

2		DMDM Hidantoína (0,4%) + Metilparabeno (0,2%)				
		Microrganismos (UFC/g)				
		<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>C. albicans</i>	<i>A. niger</i>
Inóculo (UFC/ml)		2,8 x 10 ⁷	1,7 x 10 ⁷	2,2 x 10 ⁷	1,9 x 10 ⁷	3,5 x 10 ⁶
Tempo (dias)	0	5,0 x 10 ⁴	1,5 x 10 ⁵	4,5 x 10 ⁵	1,0 x 10 ⁵	5,0 x 10 ⁴
	7	1,0 x 10 ³	5,0 x 10 ²	1,5 x 10 ³	3,5 x 10 ³	5,1 x 10 ⁴
	14	5,0 x 10 ²	8,0 x 10 ¹	5,0 x 10 ²	5,0 x 10 ²	4,0 x 10 ⁴
	28	< 10	< 10	5,0 x 10 ¹	5,0 x 10 ¹	1,5 x 10 ²

O DMDM Hidantoína (1,3-Dimetilol 5,5-dimetil hidantoína) pertence à classe dos conservantes liberadores de formaldeído e segunda classe mais utilizada em produtos cosméticos, ficando atrás apenas dos parabenos (DOI; KAJIMURA; TAGUCHI, 2010). No Brasil é permitido a concentração máxima de 0,6% deste conservante em produtos cosméticos, estando então a concentração utilizadas nesta trabalho adequadas ao regulamentado pela legislação vigente (BRASIL, 2012). Sua ação antimicrobiana é mais acentuada sobre bactérias, embora também apresente alguma atividade em bolores e leveduras, como evidenciado pelos resultados obtidos em que houve boa atividade antimicrobiana sobre todos os inóculos (COSMÉTICOS, 2016). Apesar disso, a utilização do DMDM hidantoína também apresenta ponto crítico, visto que em altas temperaturas de aquecimento ocorre liberação de formaldeído e a sua presença na forma livre está relacionada com reações de sensibilização dérmica, sendo inclusive listado juntamente com outros liberadores de formaldeído com os 20 maiores alérgenos em produtos cosméticos (DOI; KAJIMURA; TAGUCHI, 2010).

Como pode ser observado na TABELA 10, o sistema conservante 3 que empregou o Caprilato de Glicerila também apresentou resultados satisfatórios quanto ao teste desafio, em que foi observado a redução de 4 logs, 5 logs e 4 logs das bactérias inicialmente inoculadas de *E. coli*, *S. aureus* e *P. aeruginosa*, respectivamente no 14º dia e sem aumento ao fim do 28º dia, semelhantemente ao observado para os inóculos de fungos e leveduras, os quais não apresentaram aumento do número de UFC inicialmente inoculados em nenhum período de análise.

TABELA 10 - CONTAGEM (UFC/G) DE *E. COLI*, *S. AUREUS*, *P. AERUGINOSA*, *C. ALBICANS* E *A. NIGER* NO CHALLENGE TEST COM O SISTEMA CONSERVANTE 3 (CAPRILATO DE GLICERILA)

3		Caprilato de glicerila (1,0%)				
		Microrganismos (UFC/g)				
		<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>C. albicans</i>	<i>A. niger</i>
Inóculo (UFC/ml)		1,4 x 10 ⁷	1,1 x 10 ⁷	1,1 x 10 ⁷	1,7 x 10 ⁸	2,8 x 10 ⁶
Tempo (dias)	0	5,5 x 10 ⁵	5,0 x 10 ⁴	1,0 x 10 ⁵	5,0 x 10 ⁴	5,0 x 10 ⁴
	7	2,5 x 10 ³	5,0 x 10 ³	1,0 x 10 ³	5,0 x 10 ²	5,0 x 10 ⁴
	14	< 1,00 x 10 ³	5,0 x 10 ²	< 1,0 x 10 ³	< 1,0 x 10 ²	6,5 x 10 ³
	28	5,0 x 10 ¹	1,0 x 10 ¹	5,0 x 10 ¹	5,0 x 10 ¹	5,0 x 10 ¹

Apesar da efetividade dos agentes conservantes químicos nas preparações cosméticas, atualmente há uma crescente preocupação dos consumidores acerca da sua segurança no que se refere a reações de hipersensibilização ou reações alérgicas, de maneira que a indústria cosmética tem buscado alternativas viáveis para esta função através do emprego dos ativos autopreservantes (PAPAGEORGIOU, *et al.*, 2010). Os autopreservantes são substâncias que apresentam atividade antimicrobiana, mas que não são descritas legalmente como agentes conservantes, como é caso do Caprilato de glicerila, que apesar de ser descrito como agente emulsionante apresenta também atividade antimicrobiana, bem como os óleos essenciais das plantas medicinais *Lavandula officinalis*, *Salvia officinalis* e *Eucalyptus globulus* os quais tem sido reportado como bons preservantes naturais (PAPAGEORGIOU, *et al.*, 2010; HAMMER; CARSON; RILEY, 1999; MACCIONI, *et al.*, 2002).

Segundo Health Facilities Institute (2017), a redução de 1 log de UFC equivale a 90% de morte celular, de 2 logs (99%), 3 logs (99,9%) e assim sucessivamente. Desta maneira, os três sistemas conservantes testados demonstraram boa eficácia antimicrobiana de acordo com os critérios preconizados pela Farmacopeia Brasileira (2010), visto que todos apresentaram no mínimo redução de 5 logs para algum tipo de microrganismo. Apesar disso, por conta da baixa toxicidade, inovação e ainda pela tendência do mercado cosmético atual no lançamento de produtos denominados “*free-parabenos*” o sistema considerado mais adequado foi o Caprilato de glicerila, o qual foi escolhido como sistema conservante ideal para a pomada capilar modeladora desenvolvida.

Paralelamente a realização do *Challenge test* com os três sistemas conservantes, foi realizado o mesmo procedimento de contaminação e análise em formulação de Cetareth-25 a 25% livre de conservantes (Formulação Controle), cujos resultados encontram-se na TABELA 11:

TABELA 11 - CONTAGEM (UFC/G) DE *E. COLI*, *S. AUREUS*, *P. AERUGINOSA*, *C. ALBICANS* E *A. NIGER* NO CHALLENGE TEST DA FORMULAÇÃO F3 LIVRE DE CONSERVANTE (BRANCO)

3		Pomada capilar F3 (Cetareth-25 25%) sem conservantes				
		Microrganismos (UFC/g)				
		<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>C. albicans</i>	<i>A. niger</i>
Inóculo (UFC/ml)		$2,8 \times 10^7$	$1,1 \times 10^7$	$1,1 \times 10^7$	$1,7 \times 10^7$	$2,8 \times 10^6$
Tempo (dias)	0	$5,0 \times 10^5$	$5,0 \times 10^6$	$1,0 \times 10^6$	$1,0 \times 10^6$	$1,0 \times 10^5$
	7	$1,5 \times 10^6$	$1,5 \times 10^6$	$1,0 \times 10^6$	$5,0 \times 10^6$	$1,0 \times 10^6$
	14	$2,7 \times 10^7$	$1,0 \times 10^7$	$1,0 \times 10^6$	$1,0 \times 10^6$	$2,5 \times 10^6$
	28	$3,1 \times 10^8$	$5,0 \times 10^8$	$5,0 \times 10^7$	$1,0 \times 10^6$	$3,5 \times 10^6$

A formulação controle foi realizada nas mesmas condições, porém sem adição de conservante, para verificar se a própria formulação poderia ter um efeito bactericida ou bacteriostático. Como pode-se observar, logo após inoculação (tempo 0) houve uma redução na quantidade de todos os microrganismos (*E. coli*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *C. albicans* e *A. niger*), o que pode estar relacionado com a fase de adaptação dos mesmos ao serem inseridos em um ambiente diferenciado ao que estavam submetidos, os quais alteram a atividade metabólica do microrganismo e por consequência sua capacidade de sobrevivência (BEALES, 2004). No entanto nos tempos seguintes (7, 14 e 28 dias), todos os microrganismos permaneceram com títulos elevados possivelmente por estarem adaptados ao sistema e voltarem à multiplicação celular, resultado este esperado visto que não houve adição de conservantes. Além disso, nota-se que a formulação de pomada capilar *per se*, não apresenta capacidade de autopreservação, evidenciando a necessidade da adição de um sistema conservante capaz de prevenir o crescimento e multiplicação de microrganismos, como os testados anteriormente.

6.4 ESTUDO DE ESTABILIDADE

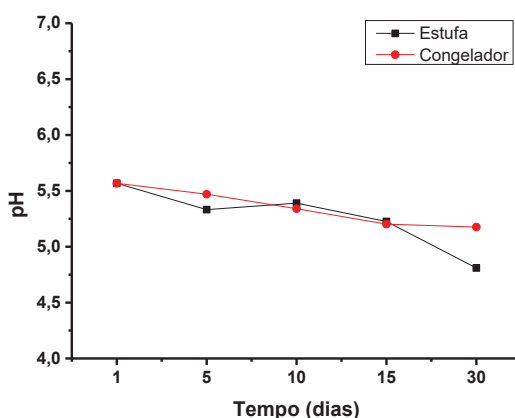
A determinação da estabilidade de formulações cosméticas como as emulsões é ferramenta fundamental para garantir a segurança e eficácia dos mesmos desde a fabricação até o fim do prazo de validade, fornecendo indicações sobre o comportamento do produto em determinado intervalo de tempo e frente a condições ambientais a que possa ser submetido. Estas condições devem expor o produto a condições que acelerem mudanças passíveis de ocorrer durante o prazo

de validade, contudo não devem ser extremas de maneira que não ocorressem no mercado (BRASIL, 2004).

Dentre os parâmetros físico-químicos os quais podem ser avaliados durante um estudo de estabilidade, os valores do potencial hidrogeniônico (pH) se destacam, pois fornecem informações a respeito da estabilidade química da formulação (MASMOUDI, *et al.*, 2005).

Como pode ser observado no GRÁFICO 5, no estudo de estabilidade acelerado foi empregado condições extremas de armazenamento pelo período de 30 dias. Quando submetidas ao armazenamento em estufa (45°C), os valores de pH para a formulação F3 (Cetareth-25 a 25%) diminuíram significativamente a partir do 15º dia até o fim do estudo (30º dia), cujos pHs foram $5,22 \pm 0,38$ e $4,81 \pm 0,15$, respectivamente. Já sob congelamento (-5°C) os valores de pH para a formulação F3 (Cetareth-25 a 25%) diminuíram significativamente nos dias 10 e 15 até o fim do estudo (30º dia), cujos pHs foram $5,34 \pm 0,05$, $5,20 \pm 0,03$ e $5,17 \pm 0,03$, respectivamente. Segundo MASMOUDI e colaboradores (2005), decréscimos desses valores podem estar relacionados à oxidação da fase oleosa com a formação de cadeias oxidadas ou ainda a hidrólise de triglicerídeos, manifestada pela formação de ácidos graxos livres. Apesar disso, mesmo sob condições extremas os valores ainda permanecem dentro da faixa de pH ideal capilar, o qual corresponde a 4 e 6,0 (BOOCK, 2007).

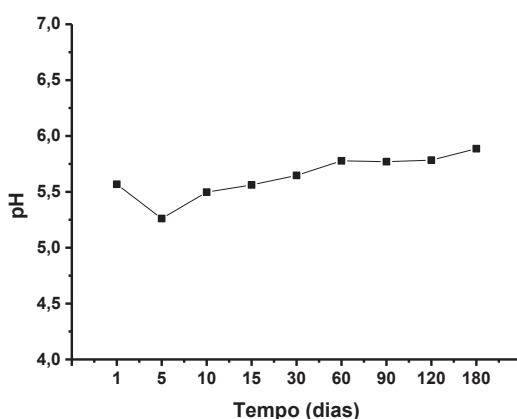
GRÁFICO 5 - VARIAÇÃO DO VALOR DE PH DA FORMULAÇÃO DE CETARETH-25 A 25% (F3) NO ESTUDO DE ESTABILIDADE ACELERADA NA CONDIÇÃO DE ARMAZENAMENTO EM ESTUFA (45°C +/- 2°C) E SOB CONGELAMENTO (-5°C +/- 2°C) DURANTE 30 DIAS



Já no teste de estabilidade de longa duração em que as amostras foram armazenadas à temperatura ambiente (25°C) pelo período de 180 dias, os valores

de pH não variaram significativamente, como pode ser observado no GRÁFICO 6, evidenciando assim que a emulsão de pomada capilar desenvolvida a base de Cetareth-25 a 25% apresenta estabilidade química satisfatória no período analisado.

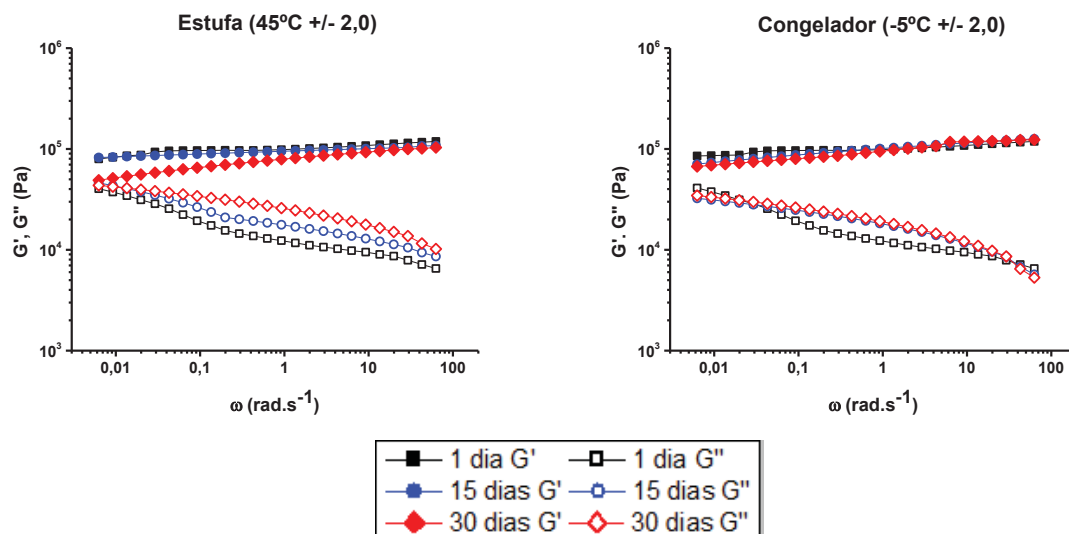
GRÁFICO 6 - VARIAÇÃO DO VALOR DE PH DA FORMULAÇÃO DE CETARETH-25 A 25% (F3) NO ESTUDO DE ESTABILIDADE DE LONGA DURAÇÃO ARMAZENADA A TEMPERATURA AMBIENTE (25°C) DURANTE 180 DIAS



O estudo de estabilidade realizado através das análises reológicas dinâmico-oscilatórias fornecerem resultados mais rápidos quando comparados às técnicas convencionais de análise (centrifugação e análise organoléptica), sendo possível prever com antecedência possíveis processos de instabilidade (BONTORIM, 2009).

Como pode ser observado no GRÁFICO 7, o espectro mecânico da formulação F3 obtido no estudo de estabilidade acelerado (armazenamento em estufa ($45^{\circ}\text{C} \pm 2,0$) e sob congelamento ($-5^{\circ}\text{C} \pm 2,0$)) demonstram leve modificação dos módulos de G' e G'' apenas quando a pomada foi submetida a altas temperaturas (45°C), em que há um aumento do módulo G'' que caracteriza um comportamento viscoso levemente superior ao fim dos 30 dias de exposição.

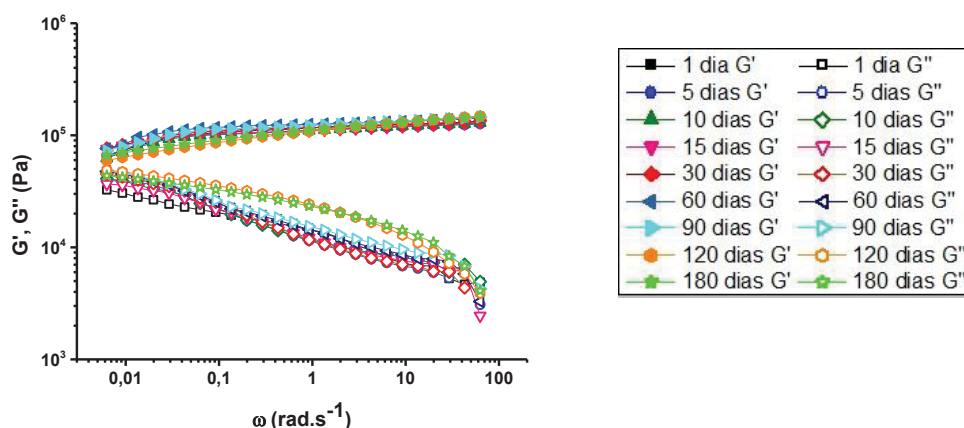
GRÁFICO 7 - ESPECTRO MECÂNICO DA FORMULAÇÃO DE CETEARETH-25 A 25% (F3) NO ESTUDO DE ESTABILIDADE ACELERADA NA CONDIÇÃO DE ARMAZENAMENTO EM ESTUFA ($45^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) E SOB CONGELAMENTO ($-5^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) DURANTE 30 DIAS



LEGENDA: G' (MÓDULO ELÁSTICO) E G'' (MÓDULO VISCOSO).

Já no estudo de estabilidade de longa duração (GRÁFICO 8), em que a pomada capilar modeladora de Ceteareth-25 a 25% foi armazenada à temperatura ambiente (25°C) e analisadas durante 180 dias, nota-se que não houve diferença entre os módulos G' (elástico) e G'' (viscoso), demonstrando que o sistema formado é estável.

GRÁFICO 8 - ESPECTRO MECÂNICO DA FORMULAÇÃO DE CETEARETH-25 A 25% (F3) NO ESTUDO DE ESTABILIDADE DE LONGA DURAÇÃO NA CONDIÇÃO DE ARMAZENAMENTO A TEMPERATURA AMBIENTE (25°C) DURANTE 180 DIAS



LEGENDA: G' (MÓDULO ELÁSTICO) E G'' (MÓDULO VISCOSO).

Tal resultado pode estar relacionado com o comportamento predominante sólida desta emulsão, o qual pode ser caracterizado pela formação de uma rede

tridimensional complexa entre os componentes da fórmula e assim apresentaria maior estabilidade, seja pelo impedimento físico em decorrência do aspecto da emulsão ou pela menor atividade de água, a qual encontra-se aprisionada na rede complexa (BRUMMER, 2006). Segundo Schimidts e colaboradores (2009), as formulações que contém álcoois graxos etoxilados de C16-18 como emulsionantes, como é caso das formulações desenvolvidas com o Cetareth-n, mostram-se os mais adequados para o desenvolvimento de sistemas estáveis, o que foi observado pelo presente trabalho visto que pouco se alterou dos parâmetros de pH e perfil reológico ao longo dos estudos de estabilidade, visto sua importância no que tange à obtenção de produtos de qualidade, seguro e eficazes.

7 CONCLUSÃO

- Caracterização Organoléptica

Não houve alterações dos parâmetros de aspecto, cor e odor das formulações armazenadas a temperatura ambiente durante os 90 dias de análise.

- Caracterização físico-química

- Todas as formulações apresentaram valores de pH adequados ao uso capilar (entre 4 e 6,0), mas as mais adequadas foram a F2 (Cetareth-25 a 30%) e F3 (Cetareth-25 a 25%).

- O grau de etoxilação influencia no valor de pH da formulação;

- A F3 (Cetareth-25 a 25%) apresentou o menor valor de dureza, que está relacionada à facilidade de aplicação do produto cosmético.

- O perfil de textura demonstrou que tanto o tipo de emulsionante (Cetareth-20 ou Cetareth-25 isolados ou em associação) quanto sua concentração (25 ou 30%) influenciam na dureza, mas não no parâmetro de adesividade.

- Todas as formulações apresentaram comportamento reológico predominantemente elástico, o qual é o ideal para modeladores capilares sólidos visto que estão relacionados à capacidade de formação de filme e permanência nos cabelos sem escoar. Em termos de magnitude do comportamento elástico as formulações F2 (Cetareth-25 a 30%) e F3 (Cetareth-25 a 25%) se destacam, pois apresentaram os menores valores de $\tan \delta$.

Considerando todas as análises de caracterização e o custo final da formulação, a F3 (Cetareth-25 a 25%) foi escolhida como a formulação de pomada capilar modeladora mais adequada.

- Definição do sistema conservante

- Os três sistemas conservantes estudados apresentaram eficácia antimicrobiana satisfatória de acordo com os critérios da Farmacopeia Brasileira frente às cepas de *E. coli*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *C. albicans* e *A. niger*. Entre os três sistemas o Caprilato de glicerila foi escolhido como ideal, em decorrência da tendência mercadológica no lançamento de produtos cosméticos denominados “free-parabenos”.

- Definição do sistema conservante

- Quando submetida a altas e baixas temperaturas (45°C e -5°C, respectivamente) por 30 dias, ocorre alterações significativas de pH da pomada capilar e um aumento do módulo viscoso (G''), predominando-se ainda o módulo elástico (G').

- Quando armazenadas à temperatura ambiente (25°C) por 180 dias, não ocorre alterações significativas dos valores de pH e nem do comportamento reológico, evidenciando a boa estabilidade do sistema desenvolvido.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, J.; RAMASWAMY, H. S.; SASHIDHAR, K. C. Rheological characteristics of tamarind (*Tamarindus indica* L.) juice concentrates. **LWT – Food Science and Technology**, v. 40, n. 2, p. 225-231, 2007.

AMARAL, L. F. B.; CAMILO, N. S.; PEREDA, M. D. C. V.; LEVY, C. E.; MORIEL, P.; MAZZOLA, P.G. Evaluation of antimicrobial effectiveness of C-8 xylitol monoester as an alternative preservative for cosmetic products. **International Journal of Cosmetic Science**, vol. 33, p. 391-397, 2011.

ANDERSEN, F. A.; Final amended report on the safety assessment of Methylparaben, Ethylparaben, Propylparaben, Isopropylparaben, Butylparaben, Isobutylparaben and Benzylparabens as used in cosmetic products. **International Journal of Toxicology**, v. 27, n. 4, p. 1-82, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS (ABIHPEC). Panorama do setor de HPPC. 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS (ABIHPEC). Mercado masculino em ascensão. 2014.

AULTON, M. E. **Delineamento de Formas Farmacêuticas**. 2 ed. Porto Alegre: Artmed Editora, 2005.

BARNES, H. A.; HUTTON, J. E.; WALTERS, F. R. S. **An introduction to rheology**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V. 1989.

BAYN & COMPANY. Potencial de diversificação da indústria química brasileira – Relatório 4 – Cosméticos e higiene pessoal. 1 ed. Rio de Janeiro: Bayn & Company, 2014.

BEALES, N. Adaptation of Microorganisms to Cold Temperatures, Weak Acid Preservatives, Low pH, and Osmotic Stress: A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 3, n. 1, p. 1-20, 2004.

BECHER, PAUL, **Emulsiones Teoria Y Práctica**, Editorial Blume, Madris, 1972.

BONTORIM, G. Estudo de estabilidade de emulsão cosmética utilizando reologia e técnicas convencionais de análise, p. 74. Dissertação de mestrado em Química, UFPR, Curitiba PR, 2009.

BRASEQ, Brasileira de Equipamentos Ltda. **Boletim Técnico Informativo Braseq**. 2007.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia de estabilidade de produtos cosméticos. 1. ed. Brasília: ANVISA, 2004.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia de controle de qualidade de produtos cosméticos. 2. ed. Brasília: ANVISA, 2008.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância sanitária. Farmacopeia Brasileira. 5. ed. v. 2. Brasília: Anvisa, 546 p. 2010.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RDC nº 29, de 01 de junho de 2012. Aprova o Regulamento Técnico Mercosul sobre “Lista de Substâncias de Ação Conservante permitidas para Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes” e dá outras providências. Brasília, DF: Diário Oficial da União, junho de 2012.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RDC nº 48, de 25 de outubro de 2013. Aprova o Regulamento Técnico de Boas Práticas de Fabricação para Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes, e dá outras providências. Brasília, DF: Diário Oficial da União, outubro de 2013a.

BRASIL. Manual das Denominações Comuns Brasileiras (DCB). Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Brasília: Anvisa, 2013b.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. RDC nº 07, de 10 de fevereiro de 2015. Dispõe sobre os requisitos técnicos para a regularização de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes e dá outras providências. Brasília, DF: Diário Oficial da União, fevereiro de 2015.

BRUMMER, R. **Rheology essentials of cosmetic and food emulsions**. Berlin: Springer, 2006.

BUDECKA, A.; KUNICKA-STYCZYNSKA, A. Microbiological contaminants in cosmetics – isolation and characterization. **Biotechnol Food Sci**, vol. 78, n. 1, p. 15-23, 2014.

CATTLEY, K.; DURACHER, L.; CAMATTARI, P.; MAVON, A.; GROOBY, S. Pre-clinical formulation screening, development and stability of acetyl aspartic acid for cosmetic application. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 37, n. 1, p. 28–33, 2015.

COLO, S. M.; HERH, P. K. W.; ROYE, N.; LARSSON, M. **Rheology and the Texture of Pharmaceutical and Cosmetic Semisolid**s. Application Note American Laboratory, 2004.

CONSERVANTES. Revista Cosméticos e Perfumes. p. 28-52. 2016. Disponível em: http://insumos.com.br/cosmeticos_e_perfumes/artigos/conservantes_n%2044.pdf. Acesso em: 24 set 2016.

COSMETIC, TOILETRY AND FRAGRANCE ASSOCIATION (CFTA). Concentration os use of paraben ingrediente. Unpublishe data submitted by CFTA. 2003.

DESHMUKH, P. A study of male consumption pattern of cosmetic products in Aurangabad city, Maharashtra. **International Journal of Management**, v. 6, n. 5, p. 37-45, 2015.

DOI, T.; KAJIMURA, K.; TAGUCHI, S. Survey of Formaldehyde (FA) concentration in cosmetics containing FA-donor preservatives. **Journal of Health Science**, v. 56, n. 1, p. 116-122, 2010.

ELSNER, P. Overview and trends in male grooming. **British Journal of Dermatology**, v. 166, n. 1, p. 2–5, 2012.

EUROMONITOR INTERNACIONAL. Brazil: Key player in global beauty and personal care growth. 2010.

EUROMONITOR INTERNACIONAL. Men's Grooming Habits in Emerging and Developed Markets. 2014a.

EUROMONITOR INTERNACIONAL. Men's grooming in Brazil. 2015a

EUROMONITOR INTERNACIONAL. Men's grooming in the US. 2015b.

FERREIRA, A. de O.; BRANDÃO, M. **Guia prático da farmácia magistral**. 4. ed. São Paulo: Pharmabooks. 2011.

FIUME, M. M.; HELDRETH, B. **Safety assessment of Alkyl PEG/PPG Ethers as used in cosmetics**. Washington, 2013.

FIUME, M. M.; HELDRETH, B.; BERGFELD, W. F.; BELSITO, D. V.; HILL, R. A.; KLAASSEN, C. D.; LIEBLER, D. C.; MARKS, J. G. JR.; SHANK, R. C.; SLAGA, T. J.; SNYDER, P. W.; ANDERSEN, F. A. **Safety assessment of Alkyl PEG/PPG Ethers as used in cosmetics**. *Int J Toxicol*. v. 31. n. 2, p. 169-244S. 2012.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA). Frequency of use of cosmetic ingredients. Washinton: FDA Database, 2010.

FOODNET. Work Solution (2017). Disponível em: < <http://www.foodnetworksolution.com/wiki/word/0987/texture-profile-analysis>>. Acesso em: 13/01/2017.

FREITAS, R. A. **Estrutura e interações entre galactoxiloglucanas e amidos**, p. 130. Tese de Doutorado em Ciências-Bioquímica, UFPR, Curitiba, PR, 2003.

GARG, A.; AGGARWAL, D.; GARG, S.; SINGLA, A. K. 2002. Spreading of Semisolid Formulations: An Update. **Pharmaceutical Technology**, 2002.

GUSKEY, G. J.; SWAILE, D. F. The Procter & Gamble Company (P&G). Gel compositions containing gellants in the form of alkyl amides of tri-carboxylic acids. US 6190673 B1. 20 dez. 1996. 20 fev. 2001.

HAMINIUK, C. W. I.; SIERAKOWSKI, M. R.; IZIDORO, D. R.; MACIEL, G. M.; SCHEER, A. P.; MASSON, M. L. Rheological behavior of pectic systems of red fruit pulps. **Food Science and Technology**, v. 29, n. 1, 2009.

HAMMER, K. A.; CARSON, C. F.; RILEY, T. V. Antimicrobial activity of essential oils and other plant extracts. **J. Appl. Microbiol.**, v. 86, p. 985–990, 1999.

HEALTH FACILITIES INSTITUTE (HFI). Log Reduction Fact Sheet. Disponível em: <http://www.healthfacilitiesinstitute.com/documents/hfi-log-reduction-chart.pdf>. Acesso em: 01 jan 2017.

JATO, J. L. V. **Tecnologia Farmacêutica. Volume II: Formas Farmacêuticas.** Madrid: Editorial Sínteses, 2001.

JONES, D. S.; WOOLFSN, A. D.; BROWN, A. F. Textural Analysis and Flow Reometry of Novel, Bioadhesive Antimicrobial Oral Gel. **Pharmaceutical Reserch**, vol. 14, n. 4, p. 450-457, 1997.

JONES, D.S.; IRWIN, C. R.; WOOLFSON, A. D.; DJOKIC, J.; ADAMS, V. Physicochemical characterization and preliminary in vivo efficacy of bioadhesive, semisolid formulations containing flurbiprofen for the treatment of gingivitis. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 88, 1999.

KORHONEN, M., HELLEN, L., HIRVONEN, J., YLIRUUSI, J. Rheological properties of creams with four different surfactant combinations – effect of storage time and conditions. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 221, 187- 196, 2001.

LARSON, R. G. The structure and rheology of complex fluids. New York: Oxford, M. **Food Polysaccharides and their Applications.** New York: Marcel Dekker, p. 517-546, 1999.

MACCIONI, A. M.; ANCHISI, C.; SANNA, A.; SARDU, C.; DESSI, S. Preservative systems containing essential oils in cosmetic products. **Int. J. Cosmet, Sci.**, v. 24, p. 53–59, 2002.

MAKING COSMETICS. Ceteareth-25. Disponível em: http://www.makingcosmetics.com/Ceteareth-25_p_1036.html. Acesso em: 10 out 2016.

MASMOUDI, H., DRÉAU, Y. LE., PICCERELLE, P., KISTER, J. The evaluation of cosmetics and pharmaceutical emulsions aging process using classical. **Int J Pharm**, v. 289, 117-131, 2005.

MINTEL. Haircare – Brazil. 2015a.

MINTEL. Healthy growth in men's haircare sales despite a receding number of product launches. 2015b.

MORRIS, E. R. Polysaccharide Rheology and In-Mouth Perception. In: M. S. Alistair (Ed.), **Food polysaccharides and their applications.** p. 517–546, 1999.

MORRIS, E. R. Rheology of hydrocolloids. In: PHILLIPS, G. O.; WEDLOCK, D. J.; WILLIAMS, P. A. **Gums and Stabilizers for the Food Industry**, v. 2, p. 57-58, 1984.

ORTH, D. S.; ECK, K. S. Use of triphenyltetrazolium chloride in preservative efficacy testing. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 56, n; 27, p. 353-353, 2005.

PENSÉ-LHÉRITIER, A. M. Recent developments in the sensorial assessment of cosmetic products: a review. **International Journal of Cosmetic Science**, V. 37, P. 465-473, 2015.

PAPAGEORGIOU, S.; VARVARESOU, A.; TSIRIVAS, E.; DEMETZOS, C. New alternatives to cosmetics preservation. **J. Cosmet. Sci.**, v. 61, p. 107–123, 2010.

PASSPORT EUROMONITOR INTERNACIONAL. It's a Man's World: Men's Grooming Continues Robust Performance. 2013.

PINON, A.; CUPFERMAN, A. V.; CROZIER, A. S.; GROWTH, V. M. Survival and inactivation of *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus* strains of various origin in the presence of ethanol. **Int J Cosmetic Sci**, vol 29, p. 111-119, 2007.

POMADE VIEW. Top 5 Best Pomades Review: Price vs. Quality. Disponível em: <http://pomadeview.com/top-5-best-pomade-review-price-vs-quality/>. Acesso em: 13 out. 2017.

ROBINSON, D. **Hair pomade composition and method of making the same**. US 7.479.292 B2. 9 Oct. 2008, 20 Jan. 2009.

ROSEN, M. J.; KUNJAPPU, J. T. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 4 ed. New Jersey: Jonh Wiley & Son, Inc, 2012.

ROWE, R. C.; SHESKEY, P. J.; QUINN, M. E. **Handbook of Pharmaceutical Excipients**. 6 ed. United States of America: Pharmaceutical Press/ American Pharmacist Association, 2012.

SCHMIDS, T.; DOBLER, D.; NISSING, C.; RUNKEL, F. Influence of hydrophilic surfactants on the properties of multiple W/O/W emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 338, p. 184-192, 2009.

SCHRAMM, G. **Medidas do comportamento elástico de fluidos viscoelásticos**, In: Reologia e reometria - Fundamentos teóricos e práticos. São Paulo: Artliber, 2006.

TADROS, T. Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, p. 227-257, 2004.

TADROS, T. F. **Emulsion formation, stability, and rheology**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2013.

TONELI, J. T. DE C. L.; MURR, F. E. X.; PARK, K. J. Estudo da reologia de polissacarídeos utilizados na indústria de alimentos. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 7, n. 2, P. 181-204, 2005.

ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY. 7. ed. Weinheim: Wiley-VCH. 2012.

WILZ, R. Kpss-Kao Professional Salon Services GMBH. **Process for oxidative colouring keratin fibres with a pre-treatment composition comprising dihydroxyacetone**. EP 1 586 301 B1, 27 mar. 2004, 19 out. 2005.

WUGUI. Guangdong Boya Cosmetics Co., Ltd. 发蜡. CN103479540 A. 23 ago. 2013, 01 jan. 2014.

YORGANCIOGLU, A.; BAYRAMOGLU, E. E. Production of cosmetics purpose collagen containing antimicrobial emulsion with certain essentials oils. **Ind Crop Prod**, vol. 44, p. 378-382, 2013.

ZAPATA, A. M. O.; BARONA, S. R.; GÓMEZ, G. I. G. Rheological characterization and stability study of an emulsion made with a dairy by-product enriched with omega-3 fatty acids. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 18, n. 1, p. 23-30, 2015.