UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**CONTRIBUIÇÃO DA ANÁLISE TÉRMICA NO
DESENVOLVIMENTO DE FORMULAÇÕES DE
BATONS**

Floripes Ferreira de Oliveira
Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos

São Paulo
2003

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Oliveira, Floripes Ferreira de
O48c Contribuição da análise térmica no desenvolvimento de
formulações de batons / Floripes Ferreira de Oliveira. -- São
Paulo, 2003.
114p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Matos, Jivaldo do Rosário

1. Análise térmica : Química analítica 2. Cosmético I. T.
II. Matos, Jivaldo do Rosário, orientador.

543.086 CDD

“Contribuição da Análise Térmica no Desenvolvimento de Formulações de Batons”

*FLORIPES FERREIRA
DE OLIVEIRA*

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do
grau de Mestre em Química – Área: Química Analítica.

Aprovado por:

Prof. Dr. JIVALDO DO ROSÁRIO MATOS
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. LUCI DIVA BROCADE MACHADO
IPEN – SP

Prof. Dr. MARIA VALERIA ROBLES VELASCO DE PAOLA
FCF – USP

SÃO PAULO
27 DE FEVEREIRO 2003.

Aos meus
pais, Hilda e
Olegário e a
minha irmã
Fátima.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos por orientar, incentivar e valorizar a realização deste trabalho.

À Profa. Dra. Maria Valéria R. V. Paola pela colaboração durante a execução deste trabalho e pela satisfação de tê-la como amiga.

À Regiane Marques Rodrigues pela satisfação em me receber e passar valiosas informações para o desenvolvimento das formulações.

À Mariana Cândido de Mello pelas colaborações nas formulações e informações sobre os componentes.

Ao Sérgio Leite, Gaspar e Luiza Okubo pelas oportunidades oferecidas para execução deste trabalho.

Aos colegas do LATIG, pela convivência, amizade e companheirismo.

Às empresas Dow Corning, Firmenich, Megh, Chemyunion, Beraca, Croda, Roche, LCW, Ionquímica e Stepan, pelo fornecimento das matérias primas.

Ao Laboratório Dr. N.G. Payot por abrir as portas de seu laboratório e em especial ao Antonio Celso, Silvia Serpe e Danielle Sanches por toda experiência compartilhada enquanto fizeram parte desta empresa.

À Claudineia, Carla, funcionários da biblioteca e da seção de Pós-graduação pelo apoio prestado.

À Colgate-Palmolive pelo incentivo e apoio ao desenvolvimento de seus funcionários e aos colegas que lá encontrei: Marcia, Alber, Angela, Orlando, Quartarolli, Miriam, Silvio, Silvia, Marcos, Katrin, Ricardo, Adão, Zé, Celso, Bocalão, Adriana e Sr. Clóvis, por todos momentos de descontração.

Aos meus colegas, amigos e companheiros de viagens Virgínia, Sergio, Ricardo, Adriana, Lorenzo, Marcelo e Cláudia.

Ao Deboni por toda ajuda prestada.

Aos meus tios e primos por compreenderem à minha ausência em tantas festas e encontros.

E em especial à minha mãe, ao meu pai e à minha irmã pela confiança na realização deste trabalho e compreensão devido à minha ausência em vários momentos.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 Noções de Cosméticos	4
2.2 Batom	5
2.2.1 Definição	5
2.2.2 Histórico	5
2.2.2.1 A primeira Era de Ouro do batom – O Egito Antigo	5
2.2.2.2 Os lábios da Grécia Antiga	6
2.2.2.3 A Roma Antiga e o maravilhoso mundo dos escravos da maquilagem	6
2.2.2.4 O batom passa para a Idade Média	7
2.2.2.5 Idade Medieval	7
2.2.2.6 A segunda Era de Ouro	7
2.2.2.7 A terceira Era de Ouro – O Barroco	7
2.2.2.8 O século XX	8
2.2.3 Mercado brasileiro de maquilagem	9
2.2.4 Atributos necessários	10
2.2.5 Relação com a personalidade de seu consumidor.....	11
2.2.6 Componentes da formulação	11
2.2.6.1 Base líquida.....	12
2.2.6.2 Agentes de consistência	13
2.2.6.3 Emolientes	16
2.2.6.4 Aditivos estabilizadores	18
2.2.6.5 Conservantes	18

2.2.6.6 Antioxidantes	19
2.2.6.7 Fragrâncias	21
2.2.6.8 Aditivo incorporador de água	21
2.2.6.9 Substâncias colorantes	21
2.2.6.10 Agentes nacarantes	22
2.2.7 Processo de Manufatura	22
2.2.7.1 Controle das matérias-primas	22
2.2.7.2 Fabricação do corpo branco	23
2.2.7.3 Coloração do corpo branco	23
2.2.7.4 Adição de agentes nacarantes	24
2.2.7.5 Adição da fragrância e de princípios ativos	24
2.2.7.6 Adesão aos moldes	24
2.2.7.7 Acondicionamento em estojo	25
2.2.7.8 Falhas durante a moldagem	25
2.3 Testes de Estabilidade	25
2.3.1 Fatores intrínsecos que influenciam na estabilidade	26
2.3.2 Fatores extrínsecos que influenciam na estabilidade.....	26
2.3.3 Condições de teste e período de avaliação	27
2.3.4 Quando proceder ao teste de estabilidade	27
2.4 Análise Térmica	28
2.4.1 Termogravimetria (TG)/ termogravimetria derivada (DTG).....	29
2.4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	32
2.4.3 Análise da cinética de decomposição térmica a partir dos dados de TG/DTG	35
3 MATERIAL E MÉTODOS	39
3.1 Materiais.....	39

3.1.1 Composição dos sistemas	40
3.2 Métodos	41
3.2.1 Preparação de amostras.....	41
3.2.2 Determinação da faixa de fusão	42
3.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR) ...	43
3.2.4 Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG)	44
3.2.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 Caracterização dos Componentes da Formulação	46
4.1.1 Análise via úmida	46
4.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR) ...	50
4.1.3 Avaliação do comportamento térmico dos componentes empregados na formulação dos sistemas	51
4.1.3.1 Comportamento térmico do óleo de rícino	51
4.1.3.2 Comportamento térmico do butilhidroxitolueno (BHT) ...	52
4.1.3.3 Comportamento térmico do propilparabeno	52
4.1.3.4 Comportamento térmico da lanolina anidra	53
4.1.3.5 Comportamento térmico da cera de carnaúba	53
4.1.3.6 Comportamento térmico da cera de abelha	54
4.1.3.7 Comportamento térmico da cera de candelila	54
4.1.3.8 Comportamento térmico da cera de ozoquerita	55
4.1.3.9 Comportamento térmico do álcool oleílico	55
4.1.3.10 Comportamento térmico do silicone Dow Corning® 246 Fluido	56
4.1.3.11 Comportamento térmico do silicone Dow Corning® 556 Fluido	56

4.1.3.12 Comportamento térmico do silicone Dow Corning® 200/10 Fluido	56
4.1.3.13 Comportamento térmico da cera Dow Corning® AMSC30	57
4.1.3.14 Comportamento térmico do Covabead® LH85	57
4.1.3.15 Comportamento térmico da manteiga de karité	58
4.1.3.16 Comportamento térmico da gordura vegetal hidrogenada	58
4.1.3.17 Comportamento térmico do acetato de vitamina E	59
4.1.3.18 Comportamento térmico da fragrância	59
4.1.3.19 Comportamento térmico da mistura marrom de pigmentos	60
4.2 Caracterização das Amostras de Batons dos Diferentes Sistemas Formulados	60
4.2.1 Teste de estabilidade	61
4.2.1.1 Avaliação da propriedades organolépticas das amostras de batom	61
4.2.1.2 Avaliação das propriedades físicas das amostras de batom	61
4.2.1.3 Avaliação do comportamento térmico das amostras de batom	65
4.2.1.3.1 Caracterização das amostras de batom através das curvas TG/DTG	65
4.2.1.3.2 Caracterização das amostras de batom através das curvas DSC obtidas em ciclos de resfriamento	69
4.2.1.3.3 Estudo cinético por termogravimetria	74
4.2.1.3.4 Influência do tipo de oxidante na estabilidade térmica do sistema I	77
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	79
6 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS	80

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
APÊNDICE A – Batom e personalidade	86
APÊNDICE B – Instrumentação para análise térmica	89
APÊNDICE C – Espectros de absorção na região do infravermelho	92
APÊNDICE D – Curvas TG/DTG e DSC	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Composição de faturamento do mercado de maquiagem em 2001 (ASSOCIAÇÃO, 2002)	9
Figura 2 – Participação dos canais de distribuição no mercado de maquiagem em 2001 (ASSOCIAÇÃO, 2002)	10
Figura 3 – Esquema representativo de um analisador térmico atual	29
Figura 4 – Aparelho para análise de termogravimetria Marca Shimadzu modelo TGA-50	89
Figura 5 – Ilustração das aparelhagens utilizadas em termogravimetria a) esquema de um forno e b) detalhe do termopar	89
Figura 6 – Exemplos de cadinhos utilizados em termogravimetria	90
Figura 7 – Curvas TG/DTG de uma amostra de oxalato de cálcio, obtida na termobalança TGA-50, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$	32
Figura 8 – Esquema dos modos DSC: (a) de compensação de potência (b) e de fluxo de calor	90
Figura 9 – (a) Esquema de um forno DSC (b) e detalhe do sensor de <i>constantan</i>	91
Figura 10 – Curva DSC de uma amostra de índio, obtida na célula DSC de fluxo de calor, sob atmosfera dinâmica de N_2 e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$	35
Figura 11 – Aparelho para análise DSC marca Shimadzu modelo DSC-50 acoplado com sistema de refrigeração	91
Figura 12 – Modelo de molde para fabricação de batom	41
Figura 13 – Modelos de estojos utilizados para envase das balas de batom. a) estojo de poliacrilato de cor branca perolada e tampa transparente; b) estojo de poliacrilato de cor preta, com fundo vazado e tampa translúcida, usado somente nos sistemas I, II e III	42
Figura 14 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de óleo de rícino	92
Figura 15 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de BHT	93

Figura 16 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de propilparabeno	93
Figura 17 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de lanolina	94
Figura 18 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de cera de carnaúba	94
Figura 19 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de cera de abelha	95
Figura 20 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de cera de candelila	95
Figura 21 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de cera de ozoquerita	96
Figura 22 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de álcool oleílico	96
Figura 23 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de fragrância	97
Figura 24 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de Dow Corning® 246 Fluido	97
Figura 25 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de Dow Corning® 556 Fluido	98
Figura 26 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de Dow Corning® 200/10 Fluido	98
Figura 27 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de Covabead® LH85	99
Figura 28 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de Wecobee® M	99
Figura 29 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de manteiga de karité	100
Figura 30 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a mistura marrom de pigmentos.....	100
Figura 31 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra do sistema I	101

Figura 32 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra do sistema II	101
Figura 33 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra do sistema III	102
Figura 34 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra do sistema IV	102
Figura 35 – Sobreposição das curvas TG, DTG (β :10°C min ⁻¹ , ar) e DSC (β :10°C min ⁻¹ , N ₂) para a amostra de óleo de rícino	103
Figura 36 – Sobreposição das curvas TG, DTG (β :10°C min ⁻¹ , ar) e DSC (β :10°C min ⁻¹ , N ₂) para a amostra de BHT	104
Figura 37 – Sobreposição das curvas TG, DTG (β :10°C min ⁻¹ , ar) e DSC (β :10°C min ⁻¹ , N ₂) para a amostra de propilparabeno	104
Figura 38 – Sobreposição das curvas TG, DTG (β :10°C min ⁻¹ , ar) e DSC (β :10°C min ⁻¹ , N ₂) para a amostra de lanolina	105
Figura 39 – Sobreposição das curvas TG, DTG (β :10°C min ⁻¹ , ar) e DSC (β :10°C min ⁻¹ , N ₂) para a amostra de cera de carnaúba	105
Figura 40 – Sobreposição das curvas TG, DTG (β :10°C min ⁻¹ , ar) e DSC (β :10°C min ⁻¹ , N ₂) para amostra de cera de abelha	106
Figura 41 – Sobreposição das curvas TG, DTG (β :10°C min ⁻¹ , ar) e DSC (β :10°C min ⁻¹ , N ₂) para amostra de cera de candelila	106
Figura 42 – Sobreposição das curvas TG, DTG (β :10°C min ⁻¹ , ar) e DSC (β :10°C min ⁻¹ , N ₂) para a amostra de cera de ozoquerita	107
Figura 43 – Sobreposição das curvas TG, DTG (β :10°C min ⁻¹ , ar) e DSC (β :10°C min ⁻¹ , N ₂) para amostra de álcool oleílico	107
Figura 44 – Sobreposição das curvas TG, DTG (β :10°C min ⁻¹ , ar) e DSC (β :10°C min ⁻¹ , N ₂) para amostra de Dow Corning® 246 Fluido ..	108
Figura 45 – Sobreposição das curvas TG, DTG (β :10°C min ⁻¹ , ar) e DSC (β :10°C min ⁻¹ , N ₂) para amostra de Dow Corning® 556 Fluido...	108
Figura 46 – Sobreposição das curvas TG, DTG (β :10°C min ⁻¹ , ar) e DSC (β :10°C min ⁻¹ , N ₂) para amostra de Dow Corning® 200/10 Fluido	109
Figura 47 – Sobreposição das curvas TG, DTG (β :10°C min ⁻¹ , ar) e DSC (β :10°C min ⁻¹ , N ₂) para amostra de Dow Corning® AMS-C30....	109

Figura 48 – Sobreposição das curvas TG, DTG (β :10°C min ⁻¹ , ar) e DSC (β :10°C min ⁻¹ , N ₂) para amostra de Covabead® LH85	110
Figura 49 – Sobreposição das curvas TG, DTG (β :10°C min ⁻¹ , ar) e DSC (β :10°C min ⁻¹ , N ₂) para amostra de manteiga de karité	110
Figura 50 – Sobreposição das curvas TG, DTG (β :10°C min ⁻¹ , ar) e DSC (β :10°C min ⁻¹ , N ₂) para amostra de gordura vegetal hidrogenada	111
Figura 51 – Sobreposição das curvas TG, DTG (β :10°C min ⁻¹ , ar) e DSC (β :10°C min ⁻¹ , N ₂) para amostra do acetato de vitamina E	111
Figura 52 – Sobreposição das curvas TG, DTG (β :10°C min ⁻¹ , ar) e DSC (β :10°C min ⁻¹ , N ₂) para amostra da fragrância	112
Figura 53 – Sobreposição das curvas TG, DTG (β :10°C min ⁻¹ , ar) e DSC (β :10°C min ⁻¹ , N ₂) para amostra da mistura marrom de pigmentos	112
Figura 54 – Curvas TG/DTG da amostra do sistema I no início do teste de estabilidade obtidas a 10°C min ⁻¹ , sob atmosfera dinâmica de ar sintético	65
Figura 55 – Curvas TG/DTG da amostra do sistema II no início do teste de estabilidade obtidas a 10°C min ⁻¹ , sob atmosfera dinâmica de ar sintético	66
Figura 56 – Curvas TG/DTG da amostra do sistema III no início do teste de estabilidade obtidas a 10°C min ⁻¹ , sob atmosfera dinâmica de ar sintético	67
Figura 57 – Curvas TG/DTG e DSC da amostra do sistema IV no início do teste de estabilidade obtidas a 10°C min ⁻¹ , sob atmosfera dinâmica de ar sintético (TG/DTG) e 10°C min ⁻¹ , sob atmosfera dinâmica de N ₂ (DSC)	68
Figura 58 – Sobreposição das curvas TG/DTG (β :10°C min ⁻¹ , atmosfera de ar) das amostras do sistema I no início do teste de estabilidade e após doze semanas armazenada em estufa a 43°C	113
Figura 59 – Sobreposição das curvas TG/DTG (β :10°C min ⁻¹ , atmosfera de ar) das amostras do sistema II no início do teste de estabilidade e após doze semanas armazenada em estufa a 43°C	113
Figura 60 – Sobreposição das curvas TG/DTG (β :10°C min ⁻¹ , atmosfera de ar) das amostras do sistema III no início do teste de estabilidade e após doze semanas armazenada em estufa a 43°C	114

Figura 61 – Sobreposição das curvas TG, DTG (β : $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, ar) dos ensaios realizados no sistema IV no início do teste de estabilidade e após doze semanas armazenada em estufa a 43°C	114
Figura 62 – Curva DSC obtida sob atmosfera dinâmica de N_2 para a amostra do sistema I, a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ no modo aquecimento até 115°C com isoterma de 10 min a 115°C e a $-10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ no resfriamento até 0°C	70
Figura 63 – Curva DSC obtida sob atmosfera dinâmica de N_2 para a amostra do sistema II, a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ no modo aquecimento até 110°C com isoterma de 10 min a 110°C e a $-10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ no resfriamento até 0°C	71
Figura 64 – Curva DSC obtida sob atmosfera dinâmica de N_2 para a amostra do sistema III, a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ no modo aquecimento até 110°C com isoterma de 10 min a 110°C e a $-10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ no resfriamento até 0°C	72
Figura 65 – Curva DSC obtida sob atmosfera dinâmica de N_2 para a amostra do sistema IV, a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ no modo aquecimento até 110°C com isoterma de 10 min a 110°C e a $-10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ no resfriamento até 0°C	73
Figura 66 – Sobreposição das curvas TG para o sistema I tomadas a várias razões de aquecimento em atmosfera de ar e o correspondente gráfico de Arrhenius	75
Figura 67 – Sobreposição das curvas TG para o sistema III tomadas a várias razões de aquecimento em atmosfera de ar e o correspondente gráfico de Arrhenius	75
Figura 68 – Sobreposição das curvas TG do sistema I obtidas a diferentes isotermas de temperaturas em atmosfera de ar	76
Figura 69 – Gráfico $\ln k, \text{min}^{-1}$ vs. $1/T, \text{K}^{-1} \times 10^3$ e equação da reta	77
Figura 70 – Sobreposição das curvas TG para amostras do sistema I preparadas com diferentes tipos de antioxidantes, β : $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, vazão de 100mL min^{-1} da atmosfera mista de ar+oxigênio e massa de amostra aproximadamente 20mg	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas medidas em análise térmica, técnica derivada e a abreviatura recomendada pela ICTAC	28
Tabela 2 – Denominação química, denominação comercial, lote e procedência dos componentes dos sistemas	39
Tabela 3 – Composição dos sistemas/amostras (composição, %p/p)	40
Tabela 4 – Especificações e resultados das análises químicas, físicas e organolépticas do óleo de rícino	46
Tabela 5 – Especificações e resultados das análises químicas, físicas e organolépticas do BHT	46
Tabela 6 – Especificações e resultados das análises químicas, físicas e organolépticas do propilparabeno	46
Tabela 7 – Especificações e resultados das análises químicas e organolépticas da lanolina anidra	47
Tabela 8 – Especificações e resultados das análises químicas, físicas e organolépticas da gordura vegetal	47
Tabela 9 – Especificações e resultados das análises químicas, físicas e organolépticas da cera de carnaúba	47
Tabela 10 – Especificações e resultados das análises químicas, físicas e organolépticas da cera de abelha	47
Tabela 11 – Especificações e resultados das análises químicas, físicas e organolépticas da cera de candelila	48
Tabela 12 – Especificações e resultados das análises químicas, físicas e organolépticas da cera de ozoquerita	48
Tabela 13 – Especificações e resultados das análises químicas, físicas e organolépticas do álcool oleílico	48
Tabela 14 – Especificações e resultados das análises, físicas e organoléptica da mistura marrom de pigmentos	48
Tabela 15 – Especificações e resultados das análises física e organolépticas da fragrância	48
Tabela 16 – Especificações e resultados das análises químicas, físicas e organolépticas do acetato de vitamina E	49

Tabela 17 – Especificações e resultados das análises físicas e organolépticas do Dow Corning [®] 246 Fluido	49
Tabela 18 – Especificações e resultados das análises físicas e organolépticas do Dow Corning [®] 556 Fluido	49
Tabela 19 – Especificações e resultados das análises físicas e organolépticas do Dow Corning [®] 200/10 Fluido	49
Tabela 20 – Especificações e resultados das análises físicas e organolépticas do Dow Corning [®] AMS-C30	49
Tabela 21 – Especificações e resultados das análises físicas e organolépticas do Dow Covabead [®] LH 85	50
Tabela 22 – Especificações e resultados das análises físicas e organolépticas da manteiga de karité	50
Tabela 23 – Valores do ponto de fusão (°C) e média, variância e desvio médio das medidas na condição de exposição para as amostras do sistema I no teste convencional de estabilidade ..	62
Tabela 24 – Valores do ponto de fusão (°C) e média, variância e desvio médio das medidas na condição de exposição para as amostras do sistema II no teste convencional de estabilidade .	63
Tabela 25 – Valores do ponto de fusão (°C) e média, variância e desvio médio das medidas na condição de exposição para as amostras do sistema III no teste convencional de estabilidade.	63
Tabela 26 – Valores do ponto de fusão (°C) e média, variância e desvio médio das medidas na condição de exposição para as amostras do sistema IV no teste convencional de estabilidade.	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
E_a	Energia de ativação aparente
m	Massa (mg)
T	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$ ou K)
t	Tempo (min)
TG	Termogravimetria
T_{PE}	Temperatura previamente estabelecida ($^{\circ}\text{C}$ ou K)
T_{pico}	Temperatura de pico ($^{\circ}\text{C}$ ou K)
T_{RA}	Temperatura real alcançada ($^{\circ}\text{C}$ ou K)
α	Fração de reação
B	Razão de aquecimento ou taxa de variação da temperatura em função do tempo ($^{\circ}\text{C m}^{-1}$)
ΔH	Entalpia de reação (J/g)
ΔH_f	Entalpia de fusão (J/g)
Δm	Variação de massa (% ou mg)
ΔT	Intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

RESUMO

Este trabalho consiste na caracterização química, física e termoanalítica de algumas amostras de batons e dos componentes de suas formulações. O estudo termoanalítico foi desenvolvido a partir das técnicas TG/DTG sob atmosfera dinâmica de ar ou enriquecida com O₂ e por DSC sob atmosfera dinâmica de N₂, com razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ em ambos os casos. Os testes de estabilidade com exposição das amostras a 4, 25 e 43°C e à luz solar indireta permitiram avaliar as propriedades organolépticas, físicas e térmicas. Os resultados da análise de ponto de fusão obtidos pelo método convencional foram comparados àqueles encontrados por ensaios de DSC. A estabilidade térmica foi determinada pela exposição a 43°C em estufa convencional e a partir da técnica de TG no estudo da cinética de decomposição, utilizando-se os métodos dinâmico e isotérmico. Foi realizada a predição do prazo de validade de 2,4 anos para uma amostra específica de batom foi determinada por meio do estudo cinético pelo método isotérmico, aplicando-se a equação de Arrhenius. A performance de três diferentes antioxidantes quanto à estabilidade térmica de uma amostra de batom foi avaliada, verificando-se, melhor comportamento da mistura de tocoferóis aplicada a 1%.

ABSTRACT

This work consists of the chemical, physical and thermoanalytical characterization of some samples of lipsticks and the components of their formulation. The thermoanalytical study was developed by means of TG/DTG techniques under dynamic air atmosphere or air enriched with O₂ and by DSC in dynamic nitrogen atmosphere, with heating rate of 10°C min⁻¹ in both cases.

The stability tests with the submitted samples at 4, 25, 43°C and sunlight allowed to evaluate the organoleptic, physical and thermal properties. The analytical results of melting point obtained from conventional methods were compared to the ones measured by DSC. The thermal stability was determined by exposition at 43°C in a conventional stove and by TG technique in the study of decomposition's kinetic, using dynamic and isothermal methods. A shelf-life prediction of 2.4 years for a specific sample of lipstick was determined by means of a kinetic study, using an isothermal method and applying Arrhenius' equation.

The performance of three different antioxidants concerning the thermal stability of a lipstick sample was evaluated, the tocopherol mix showed the better performance when applied at 1%.

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A arte de se maquiar é milenar podendo ser encontrada até em citações da Bíblia. Em alguns museus encontram-se algumas paletas que serviram para moer pó colorido há dez mil anos. Entretanto, grande quantidade de instrumentos de maquilagem, de jaras e de potes, contendo ainda produtos quase intactos, datam mais de 5000 anos.

Apesar da prática de colorir os lábios ser antiga, o batom somente se popularizou na forma atual a partir de 1915, quando Maurice Levy inventou um tubo metálico contendo uma pequena bala colorida.

Nos tempos modernos, o batom, o brilho e o lápis labiais constituem o mercado de maquilagem para a boca, que representou em 2001, um faturamento de US\$ 205 milhões e um crescimento de 11,5% (em quantidade) e 8,8% (em valor) sobre 2000 (ASSOCIAÇÃO, 2002). Este aumento pode ser fruto de uma maior participação da mulher no mercado de trabalho e sua preocupação crescente com a aparência (unhas, cabelos e maquilagem) e que também é um fator importante na avaliação profissional.

As empresas brasileiras buscam desenvolver produtos mais apropriados ao mercado nacional, considerando as condições climáticas, aspectos culturais e regionais, o tipo e a tonalidade de pele.

Uma formulação de batom deve atender a alguns atributos como referenciam CHARLET (1996), COSTA (2001) e JELLINEK (1970), tais como: ter estabilidade térmica e à ruptura; não apresentar exsudação; possuir aparência homogênea, boa capacidade de conservação e manutenção; oferecer proteção adequada aos lábios e manter a umidade dos mesmos; suprimir rachaduras labiais; ter formato adequado ao uso; não possuir aspecto untuoso; apresentar tixotropia para melhor espalhamento; oferecer aderência duradoura, odor e sabor agradáveis; não produzir brilho excessivo e não migrar dos lábios.

Dessa forma, atualmente o batom deixou de ser apenas uma mistura de ceras, óleos e pigmentos e passou a incorporar em suas formulações componentes cada vez mais sofisticados para atender aos atributos

descritos anteriormente. Muitas pesquisas têm sido realizadas no âmbito industrial, porém o número de publicações é ainda muito restrito. Estudos sobre os benefícios do uso de emulsões nas propriedades de emoliência, cristalização e dureza (WANG & LEE, 1997), eleição do tipo correto de cera para elaboração de um batom transparente diferenciando-se dos produtos opacos comuns no mercado (GALLERANDE *et alii*, 1999); planejamento de experimentos aplicado ao desenvolvimento de formulações de batom (ZANOTTI *et alii*, 1998) e a aplicação da microscopia eletrônica de varredura no estudo da exsudação do batom (SEO *et alii*, 1999) são alguns exemplos dos poucos trabalhos compartilhados com o mundo acadêmico.

O emprego dos métodos termoanalíticos no controle de qualidade de materiais de aplicação cosmética e no desenvolvimento de uma formulação cosmética, possui um grande potencial de ampliação. Alguns trabalhos publicados abordam a utilização da técnica DSC na quantificação de ceras, óleos minerais e parafinas (STANK e MULLAY, 1986); PERAMAL *et al* (1997) aplicaram a termogravimetria (TG) para elucidarem as diferentes formas de ligação da água em uma microestrutura de creme; GUPTA (1991) estudou a influência do estado polimórfico na formação de espuma e na solubilidade de diferentes amostras de sabonetes através da utilização da calorimetria exploratória diferencial (DSC) e SILVA (1995) aplicou a TG e a DSC para o estudo de águas livre e interlamelar em cremes o/a.

O lançamento de um produto novo no mercado pode levar até um ano desde a sua concepção. Neste processo, a avaliação da qualidade e estabilidade da formulação é ainda uma atividade limitante, porém essencial e decisiva.

Objetivando a busca de métodos analíticos rápidos na avaliação da estabilidade e previsão do prazo de validade do produto, o presente trabalho apresentou resultados termoanalíticos obtidos por termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e variáveis físicas como perda de massa em estufa, ponto de fusão e avaliação das características organolépticas. Para isso, quatro formulações de batom foram elaboradas e submetidas a condições variáveis de tempo e temperatura.

Na etapa inicial, todos os componentes das formulações foram caracterizados utilizando-se as técnicas termoanalíticas (TG, DSC), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), medidas de densidade, determinação do índice de saponificação e de acidez, entre outras.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Noções de Cosméticos

Segundo define a legislação brasileira vigente (BRASIL, 2000): Cosméticos, produtos de higiene e perfumes, “são 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 e/ou corrigir odores corporais e/ou protegê-los ou mantê-los em bom estado”.

Os grupos de produtos estão enquadrados em quatro categorias, classificados quanto sua finalidade de uso e grau de risco que oferecem para fins de análise técnica, quando do seu pedido de notificação ou registro, a saber:

A – Categorias:

1. Produtos de higiene
2. Cosméticos
3. Perfumes
4. Produtos de uso infantil

B – Grau de Risco

Grau 1 – Produtos com risco mínimo

Grau 2 – Produtos com risco potencial

Os critérios para a classificação do tipo de categoria foram definidos em função da finalidade de uso do produto. O grau de risco é o nível de efeitos adversos que cada tipo de produto pode ou não oferecer, considerando sua composição, finalidade e modo de uso.

A forma cosmética batom (líquido, creme ou sólido) se enquadra na categoria 2 de cosméticos com grau de risco 1, sendo os protetores labiais com fotoprotetores classificados com grau de risco 2.

2.2 Batom

2.2.1 Definição

A definição de batom nos dicionários pode ser encontrada como: “Cosmético em forma de pequeno bastão, geralmente, em diversos tons de vermelho, que serve para colorir os lábios” (FERREIRA, 1975).

DRAELOS (1999) define o batom como: “Haste prensada de corante dispersa em uma mistura de óleos, ceras e gorduras, embalada em um tubo de recolher”.

2.2.2 Histórico

BUTLER (1993) menciona que, durante as escavações da cidade-estado Ur, o Dr. Kenneth Graham encontrou em uma tumba uma espécie de pomada labial que se acreditou ter sido usada pela rainha Shub-ad por volta de 3200 a.C. No Museu Britânico existem pequenas conchas preenchidas com uma massa colorida para maquiagem.

2.2.2.1 A primeira Era de Ouro do batom – O Egito Antigo

Os egípcios são tidos como divulgadores da cosmética. A mulher egípcia sempre tinha um estojo de metal ou madeira com pequenos potes nos quais misturava as cores de sua maquiagem. Neste estojo também, podiam ser encontrados perfumes, clara de ovos (para o rosto), pedra-pomes e navalha (para raspar os pêlos do corpo, pois mantê-los era uma grosseria), hena para as unhas e mãos e caules de plantas preenchidos com pigmentos coloridos para maquiar os olhos e lábios.

Apesar do Egito Antigo, acima de tudo, ser considerado como a Era de Ouro para a maquiagem dos olhos, foi durante essa época que novos conhecimentos e o aprimoramento da técnica de pintura dos lábios foram alcançados. Os egípcios foram mestres nas misturas de cores, precisão na

aplicação e confecção de glamourosas embalagens. As cores que os egípcios preferiam para a pintura dos lábios eram, em primeiro lugar o azul escuro, seguido do alaranjado e do magenta avermelhado. Nesse período, os homens pintavam seus lábios para estarem atualizados com a moda.

Era um costume das mulheres egípcias serem enterradas com dois potes de ruge a fim de utiliza-los em suas vidas após a morte (PALLINGSTON, 1999).

2.2.2.2 Os lábios da Grécia Antiga

A Grécia Antiga foi uma Era boa para os homens, mas não para as mulheres que não podiam ser vistas em público. As senhoras gregas usavam elegantemente os lábios coloridos de vermelho e um tom vinho intenso. As colorações mais sofisticadas eram usadas por outro setor da sociedade, o da prostituição. Alguns ingredientes cosméticos como suor de ovelha, saliva humana e excrementos de crocodilos eram usados moderadamente. A Grécia Antiga pode ser considerada a Era de Ouro da prostituição (PALLINGSTON, 1999).

2.2.2.3 A Roma Antiga e o maravilhoso mundo dos escravos da maquilagem

Para as mulheres da Roma Antiga a vida era um pouco melhor. Poppae, a louca esposa do imperador Nero, impôs seus padrões malucos de beleza para a população. Ela tinha quase cem pessoas para cuidar de sua beleza e manter religiosamente seus lábios pintados durante todo o dia. Uma alga de cor vermelha púrpura chamada fuco (uma espécie de alga marinha ou sargaço) e sedimentos de cor vinho eram vendidos nos mercados para colorirem os lábios. Como Poppae, muitas romanas tinham seus próprios escravos maquiadores e cabeleireiros em suas casas. Os homens também utilizavam estes artifícios para indicarem sua posição social (PALLINGSTON, 1999).

2.2.2.4 O batom passa para a Idade Média

Todos os avanços obtidos na Era de Ouro acabaram em nada. A moda para um homem bárbaro era um rosto sombrio quando estava nas batalhas, pois isso assombrava os inimigos. Os lábios não recebiam muita atenção, pois a mulher bárbara valorizava o uso de produtos para os cabelos, nos quais um creme especial era feito com gordura de largato e excremento de pássaros (PALLINGSTON, 1999).

2.2.2.5 Idade Medieval

O comportamento medieval é caracterizado pelo temor à vida e culto à vida após a morte. Era importante ter uma aparência de morto. Uma mulher que usasse maquiagem era considerada a encarnação de satã.

2.2.2.6 A segunda Era de Ouro

O batom presenciou sua segunda Era de Ouro durante o reinado da rainha Elizabeth. O Renascimento, com suas novas descobertas do amor por tudo que é terrestre, estimulou o retorno da maquiagem. Durante o reinado de Liz I as maquilagens, algumas vezes, foram utilizadas como substitutas do dinheiro no comércio. A aparência da mulher permanecia de uma pele branca, mas com cores vibrantes nos olhos, lábios e na maçã do rosto.

2.2.2.7 A terceira Era de Ouro – O Barroco

Entre 1660 e 1789, a França e a Inglaterra exageraram no uso de produtos para os lábios. Esta foi a Era de Ouro do batom para os homens. Todo homem respeitável da sociedade usava os lábios coloridos. Maria Antonieta definiu a moda da época para uma boca perfeita: arredondada e como pérola, com uma combinação entre abundante e escasso.

Madame de Pompadour, amante do rei Luís XV, foi um exemplo da elegância espirituosa e refinada do século XVIII.

Os jornais alertavam aos turistas mais ingênuos, que passavam por Paris, que tomassem cuidado para não se chocarem com as tendências locais.

2.2.2.8 O século XX

Na virada do século XX, Guerlain introduziu o batom na forma de bastão, porém este produto só era acessível a uma pequena parte da aristocracia da época.

O batom embalado em estojo metálico giratório foi criado em 1915, por Maurice Levy e a Scovil Manufacturing Company de Waterbury, tornando-se então popular.

O cinema beneficiou o uso de batom criando estilos e definindo tendências.

Nos anos 30, para evitar todo o excesso considerado vulgar, a maquiagem da boca tornou-se mais discreta. Os batons de cor púrpura e azulados foram esquecidos e os laranja e rosa pálido pareciam mais naturais. Para fazer sobressair o lábio superior e dar-lhe um aspecto sexualmente atraente, qualificado de “picada de abelha”, era recomendado aperta-lo vigorosamente entre o polegar e o dedo médio pouco antes da maquiagem. Nessa década, Helena Rubinstein lançou o primeiro batom com protetor solar.

A maquiagem dos anos 50 valorizava os lábios. O vermelho intenso e a cor de ameixa eram as cores mais utilizadas. O mercado de produtos destinados às jovens começava a ser visto como uma oportunidade de expansão.

A chegada do homem à Lua influenciou a maquiagem dos anos 60. Grandes avanços nas formulações de batom foram realizados possibilitando a criação de um aspecto suave aos lábios com uma presença quase imperceptível.

Dos anos 70 até os dias atuais, toda a evolução das formulações de batom e a variação de cores foram influenciadas pela alta costura, bandas de *rock*, aparecimento da AIDS, tendências sexuais, a situação política dos países, valorização dos produtos naturais, integração e expansão da mulher no mercado de trabalho e preocupação com a saúde e bem-estar, entre outras influências (FAUX *et al*, 2000).

2.2.3 Mercado brasileiro de maquilagem

Em 2001, as vendas do mercado total de maquilagem foram de aproximadamente 286 milhões de unidades, com aumento de 11,5% em relação a 2000 e aumento no faturamento de 8,8% (ASSOCIAÇÃO, 2002).

A Figura 1 apresenta a composição de faturamento em 2001 para o mercado de maquilagem, no qual os produtos de cuidados para os lábios representaram 42%.

Figura 1- Composição de faturamento do mercado de maquilagem em 2001 (ASSOCIAÇÃO, 2002)

Para a distribuição de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosmético são considerados três canais básicos de distribuição:

- distribuição tradicional – incluindo o atacado e as lojas de varejo;
- venda direta – evolução do conceito de vendas domiciliares;

- franquia – redes de lojas especializadas que têm a exclusividade de vendas de produtos de uma determinada marca.

A Figura 2 apresenta a participação de cada canal de distribuição no mercado de maquilagem.

Figura 2 – Participação dos canais de distribuição no mercado de maquilagem em 2001 (ASSOCIAÇÃO, 2002)

2.2.4 Atributos necessários

Uma formulação de batom deve atender a alguns atributos, como referenciam CHARLET (1996), COSTA (2001) e JELLINEK (1970). Alguns deles estão listados a seguir:

a) Propriedades:

- estabilidade térmica – até 50°C deve apresentar uma forma estável;
- estabilidade à ruptura, porém sem excessiva dureza;
- ausência de exsudação;
- aparência homogênea e brilho eventual;
- capacidade de se conservar sem ranço.

b) Função para os lábios:

- bom efeito de proteção;
- capacidade de manter a umidade;
- supressão das rachaduras;

- conservação de um aspecto sedoso;
- proteção contra radiações ultravioletas;
- ser inócuo, mesmo se eventualmente ingerido.

c) Exigências do consumidor:

- forma adequada;
- ausência de aspecto untuoso;
- tixotropia para melhor espalhamento;
- aderência duradoura;
- odor e sabor agradáveis;
- produção de brilho não excessivo;
- não escorrer.

2.2.5 Relação com a personalidade de seu consumidor

O uso contínuo de um batom pode conferir à ponta do mesmo alguns formatos especiais como o de uma superfície plana ou inclinada, com duas pontas, o formato de uma gota, entre outras formas. Segundo PALLINGSTON (1999) e informações encontradas em algumas páginas da *Internet* (TERRA, 2002 e THE MOMMIES, 2002), onde cada formato representa a característica pessoal de sua usuária e a cor escolhida também pode referenciar seu estado de espírito.

No Apêndice A podem ser encontradas mais informações sobre estas características.

2.2.6 Componentes da formulação

Os componentes da formulação de batom podem ser agrupados considerando-se a sua função dentro da formulação, como referenciam FONSECA & PRISTA (1984), TORRY (1963), WENNINGER & MC EWEN (1995), WILKISON & MOORE (1990), JELLINEK (1970) e KIRK (1979) e são descritos a seguir.

2.2.6.1 Base líquida

a) Óleo de rícino [CAS 8001-79-4]

INCI Name: Castor (*Ricinus communis*) Oil

Nomes Comerciais: Beraoil® V1500, óleo de mamona, óleo ricinoléico (BRANDÃO, 1996).

Obtido das sementes do *Ricinus communis*, que possuem a forma de um grão de feijão e são revestidas por uma cápsula com espinhos macios. Tem na sua composição principalmente os ácidos ricinoléicos e isorricinoléico. Este material também pode ser denominado como óleo de mamona purificado e óleo de palma *Christ*.

É um líquido viscoso amarelo pálido ou quase incolor, solúvel em álcool. Possui excelente poder solubilizante para os corantes, devido à cadeia insaturada e à presença do radical hidroxila.

Junto com a cera de abelha são considerados os componentes principais de uma formulação de batom. Sua viscosidade elevada, mesmo quando quente, retarda a sedimentação dos pigmentos e o caráter graxo confere brilho e emoliência à formulação. Em concentração excessiva, ocasiona resistência ao deslizamento durante a aplicação e uma película de caráter graxo desagradável. Para evitar estes problemas devem ser feitas associações com componentes oleosos de alto poder de espalhamento, tais como óleos minerais, ésteres graxos e álcoois graxos líquidos. É facilmente disponível em grau cosmético e possui baixo custo devido à alta escala de produção.

b) Silicones

b1) Polidimetilsiloxano [CAS 63148-62-9]

INCI Name: Dimethicone

Nome comercial Dow Corning® 200 Fluido, 10 cs.

Possui a seguinte fórmula molecular:

É utilizado nas formulações por proporcionar boa espalhabilidade, não ser oclusivo e nem ser oleoso.

b2) Polifenilmetilsiloxano [CAS 73559-47-4]

INCI Name: Phenyl Trimethicone

Nome comercial Dow Corning® 556 Fluido.

Proporciona uma fácil dispersão emoliente e não oleosa, permitindo a transpiração natural da pele, através de uma película fina e invisível. Pode ser usado como aditivo para repelência à água e redutor da pegajosidade dos ingredientes orgânicos.

Possui excelente solubilidade em óleos minerais e etanol.

b3) Decametilciclopentasiloxano [CAS 541-02-6]

INCI Name: Cyclomethicone

Nome comercial Dow Corning® 246 Fluidos.

Proporciona espalhamento moderado e redução da oleosidade e pegajosidade. Apresenta considerável volatilização sem deixar a sensação de frio na pele, pois apresenta baixo calor de vaporização.

2.2.6.2 Agentes de consistência

a) Óleos vegetais hidrogenados

Apresentam características interessantes que permitem sua utilização em produtos moldados, principalmente óleo de rícino e de soja.

b) Ceras

A composição da mistura de ceras é de grande importância para aparência, aplicação e estabilidade do produto. São utilizadas ceras com diferentes pontos de fusão e diferenças de plasticidade ou rigidez, obtendo-se pontos de fusão e durezas adequados ao produto final.

b1) Cera de carnaúba [CAS 8015-86-9]

INCI Name: Carnaúba (*Copernicia cerifera*) Wax

A cera de carnaúba é de origem vegetal, extraída da planta palmácea carnaubeira *Copernicia cerifera*. Apresenta-se amorfa, dura, de alto ponto de fusão, firme e lustrosa. Possui odor agradável e quebra com uma fratura limpa. A adição da cera de carnaúba à mistura de outras ceras proporciona aumento do ponto de fusão, dureza, rigidez, brilho e diminui a pegajosidade, plasticidade e cristalização. Proporciona propriedades de contração no processo de moldagem. Quando utilizada em concentração elevada pode proporcionar uma textura granular à formulação.

b2) Cera de Candelila [CAS 8006-44-8]

INCI Name: Candelilla (*Euphorbia cerifera*) Wax

Extraída da planta mexicana *Pedilanthus pavonis*, mas também da *P. aphyllis*, possui as mesmas funções da cera de carnaúba. Seu ponto de fusão é mais baixo, sua cristalização é muito lenta e após a fusão, necessita-se de alguns dias para alcançar a dureza máxima.

No Brasil é difícil encontrar cera de candelila de origem natural, sendo comum a de origem sintética, resultante da mistura de cera de carnaúba com parafina.

b3) Cera de Abelha [CAS 8012-89-3]

INCI Name: Bee Wax

Obtida dos favos construídos pelas abelhas, contém 72% de ésteres, 13,5% de ácidos livres e 12,5% de hidrocarbonetos. Quando usada em conjunto com ceras duras, contribui para a plasticidade, flexibilidade e minimiza a quebra durante o uso. A presença de cera de abelha na formulação contribui para um leve encolhimento na moldagem e conseqüentemente, facilita a desmoldagem. Quimicamente, a cera de abelha estabiliza a cor da bala pela presença dos ácidos cerótico e melíssico livres nela contidos. Entretanto, para produzir um batom brilhante e lustroso é necessário um baixo conteúdo de cera de abelha.

É compatível com todas as ceras animais e vegetais, uma grande variedade de resinas naturais e sintéticas, ácidos graxos, glicerídeos e hidrocarbonetos (em certas proporções).

b4) Cera de Ozoquerita [CAS 8021-55-4]

INCI Name: Ozokerite

Também chamada de pez-mineral, é uma mistura de hidrocarbonetos sólidos saturados e insaturados de massa molecular alta, com alguns hidrocarbonetos líquidos e compostos oxigenados. Devido seu caráter microcristalino permite que o óleo de rícino seja absorvido e retido na estrutura. Endurece mais rapidamente e contrai menos que a cera de abelha, sendo compatível com todas as ceras vegetais (em certas proporções), com grande variedade de resinas naturais e sintéticas e com todas as ceras animais, glicerídeos e ácidos graxos. Quando usada em concentração superior a 10%, a bala pode se desagregar na aplicação.

b5) C30-45 Alquil meticone [CAS mistura]

INCI Name: C30-45 Alkyl Methicone

Seu nome comercial é Dow Corning® AMS-C30 e se trata de uma cera de alquil metil siloxano com ponto de fusão de 70°C. Por meio da modificação do polidimetilsiloxano com um hidrocarboneto de alto peso molecular, esta cera exibe características típicas de silicones e hidrocarbonetos.

2.2.6.3 Emolientes

São os componentes responsáveis por propriedades como espalhamento, absorção, sensação na pele, consistência e solubilidade dos componentes ativos lipossolúveis. Atuam como dispersantes de pigmentos e são redutores do ponto de fusão e da resistência estrutural, quando utilizados em excesso.

a) Álcool oleílico [CAS 143-28-2]

INCI Name: Oleyl Alcohol

Nome comercial: Crodacol® B-10

É um álcool graxo insaturado que apresenta a seguinte fórmula molecular:

Por possuir bom poder umectante pode substituir parte da concentração de óleo de rícino, sendo um melhor solvente da eosina. Seu uso em formulações de batons melhora o deslizamento na aplicação destes nos lábios e confere uma boa e uniforme transferência de cor da bala para os lábios.

b) Lanolina anidra [CAS 8006-54-0]

INCI Name: Lanolin

Nome comercial: Lanolina anidra USP

É obtida pela refinação da gordura da lã. Quimicamente é uma mistura de ésteres de ácido carboxílicos de cadeia linear, ramificada e hidroxiácidos e álcoois de cadeia linear, dióis, ésteres e álcoois triterpênicos. Possui também pequena quantidade de ácidos e álcoois livres e hidrocarbonetos. Pode absorver uma quantidade de água duas vezes ou mais superior ao seu peso.

Atua como agente aglutinante para os demais componentes, tendendo a minimizar a exsudação e a ruptura da barra, quando utilizada em quantidade apropriada. Possui alto poder emoliente.

c) Gordura vegetal hidrogenada [CAS 68334-28-1]

INCI Name: Hydrogenated vegetable oil

Nome comercial: Wecobee[®] M

É um triglicerídeo derivado de óleo vegetal e sua fórmula molecular está apresentada acima.

d) Manteiga de karité [CAS 68424-60-2]

INCI Name: Shea Butter (*Butyrospermum parkii*)

Nome Comercial: Lipex[®] 512

A manteiga de karité é uma gordura vegetal refinada e desodorizada, extraída do fruto do karité, árvore de origem africana. Apresenta alto teor de insaponificáveis (principalmente ésteres triterpênicos do ácido cinâmico 8% e fitoesteróis naturais), o que lhe confere propriedades de absorção de radiações ultravioletas, contribuindo para o aumento do fator de proteção solar em formulações cosméticas. Apresenta excelentes propriedades umectantes e emolientes, proporcionando toque sedoso e maciez aos lábios.

2.2.6.4 Aditivos estabilizadores

Seu uso é necessário em qualquer formulação cosmética para manter a estabilidade da formulação frente a agentes agressores como microorganismos, oxigênio do ar, luz e impurezas como metais pesados.

2.2.6.5 Conservantes

A Resolução nº 79 (BRASIL, 2000) apresenta a lista de conservantes permitidos para uso em cosméticos.

Os conservantes são incorporados à formulação, principalmente, para protegê-la da contaminação por microorganismos durante a produção, armazenagem e uso final pelo consumidor. Devem atender às seguintes características: custo acessível, baixa toxicidade na dosagem de uso, estabilidade nas condições de uso e adequado espectro de atuação. São quimicamente capazes de destruir os microorganismos ou inibir seu crescimento.

Podem ser classificados baseando-se em sua estrutura química ou mecanismo de ação.

Quanto à estrutura química tem-se:

- a) fenóis;
- b) quaternários de amônio;
- c) compostos com halogênio ativo;
- d) álcoois;
- e) ácidos e seus sais;
- f) aldeídos e compostos que liberam aldeídos;
- g) amidina e guanidina;
- h) compostos de mercúrio;
- i) uréias.

Quanto ao mecanismo de ação, podemos classificar:

- a) compostos que atuam na membrana celular: são absorvidos na membrana citoplasmática onde inibem a cadeia de transferência de elétrons e/ou a síntese de ATP. Ex: álcool etílico, sais de amônio quaternários, biguanidas, ácidos e fenóis.
- b) agentes eletrofílicos: reagem como fortes moléculas eletrofílicas com componentes nucleofílicos da célula, inativando importantes substratos e enzimas que são vitais à célula. Ex: formaldeído, compostos de halogênio ativos, compostos de mercúrio e izotiazolinonas.

a) Propilparabeno [CAS 94-13-3]

INCI Name: Propylparaben

Também conhecido como Nipazol[®]. É um éster do n-propil álcool e o ácido p-hidroxibenzóico. Uma formulação pode apresentar até no máximo 0,8% m/m, expresso como ácido.

2.2.6.6 Antioxidantes

Os agentes antioxidantes são utilizados para evitar ou diminuir o processo autoxidativo de óleos e gorduras, catalisados por calor, luz e metais.

a) BHT – Butilhidroxitolueno [CAS 128-37-0]

INCI Name: BHT

É usado como antioxidante em formulações contendo glicerídeos, ceras e perfumes. A concentração de uso pode variar de 0,004 a 0,2% de acordo com a susceptibilidade dos componentes da formulação a sofrerem oxidação. Não apresenta ação sinérgica com o galato de propila, um outro agente antioxidante comumente utilizado em formulações cosméticas.

b) BHA – Butilhidroxianisol [CAS 25013-16-5]

INCI Name: BHA

É usado como antioxidante em baixas concentrações (0,02 a 0,05%). É efetivo em preparações contendo óleos minerais, podendo apresentar efeito sinérgico com o galato de propila.

c) dl- α -Acetato de Tocoferol – Acetato de Vitamina E [CAS 7695-91-2]

INCI Name: Tocopheryl Acetate

O acetato de tocoferol é um antioxidante *in-vivo* e protege as células contra os radicais livres, prevenindo a peroxidação da gordura do corpo. É um efetivo umectante e melhora a elasticidade e maciez da pele. Por possuir característica lipossolúvel pode ser utilizado em combinação com ascorbil fosfato de sódio, que possui características hidrossolúveis proporcionando uma integral proteção antioxidante. É estável ao aquecimento e exposição ao oxigênio, em contraste com a vitamina E.

d) dl- α -Tocoferol – Vitamina E [CAS 10191-41-0]

INCI Name: Tocopherol

É encontrada no óleo de gérmen de trigo e outros óleos vegetais. Alguns dos efeitos mais importantes da vitamina E são sua ação antioxidante, capaz de estabilizar a vitamina A e a sua capacidade de reter água na pele. A vitamina E atua contra o envelhecimento da pele e associada à vitamina C maximiza o efeito fotoprotetor dos lábios contra os raios solares.

2.2.6.7 Fragrâncias

Estes componentes devem mascarar a nota do odor graxo da base, não devem ser irritantes para os lábios e nem provocarem sensibilização. Como o consumidor terá a percepção da fragrância tanto pela boca como pelo nariz, deve-se considerar tanto o sabor como o odor na escolha destas. Devem ser estáveis e compatíveis com os demais constituintes da base.

As fragrâncias preferidas são do tipo floral ou elaborações mais sofisticadas e suaves, sem predomínio de um único óleo essencial. Frequentemente se utilizam óleos e ésteres de rosas, assim como outros óleos essenciais, preferencialmente desterpenados como anis, canela, cravo, limão, laranja e mandarina, apesar dos sabores de frutas não apresentarem boa aceitação.

2.2.6.8 Aditivo incorporador de água

a) Polímero cruzado de metacrilato de metila [CAS 25.777-71-3]

INCI Name: Methylmethacrylate cross polymer

Possui alta capacidade de absorção de água (1,6g/1g) e de óleos como o de rícino (1,4 g/1g).

2.2.6.9 Substâncias colorantes

A cor de um batom é um atributo de venda e deve seguir a tendência da moda, combinar com a estação do ano e a fragrância. É um atributo para escolha do nome da variante de uma linha de batom.

Os corantes utilizados nos batons são pigmentos orgânicos ou inorgânicos e devem constar na lista de corantes permitidos para produtos que entram em contato com a mucosa (BRASIL, 2000).

Os pigmentos inorgânicos principais são o óxido de titânio e os óxidos de ferro.

Dentre os pigmentos orgânicos pode-se utilizar os pigmentos verdadeiros ou lacas de alumínio ou de cálcio.

Em função dos corantes utilizados e de sua concentração na formulação, pode ser necessário algum ajuste na composição do corpo branco. Por exemplo, para um batom com elevado poder de cobertura, com alta concentração de corantes, deve-se modificar a escolha ou a proporção dos óleos fluidos para compensar o efeito pastoso e a redução de brilho da película depositada. É preciso, às vezes, modificar a escolha e proporção das ceras, adequando a resistência à ruptura do batom (PRUNIÉRAS, 1994).

2.2.6.10 Agentes nacarantes

Existem inúmeras substâncias que apesar de não colorirem são muito importantes para o tom e a cor do batom como talco, amido e caulim.

Para proporcionar um efeito nacarado ao produto depositado sobre os lábios, utilizam-se finas partículas de mica recobertas de uma camada delgada de óxido de titânio, oxicloreto de bismuto em pó, cristais de guanina, *glitters* e substâncias iridescentes (BRYCE, 1992).

2.2.7 Processo de manufatura

A preparação dos batons pode ser dividida em sete etapas sucessivas (seções 2.2.7.1 a 2.2.7.7):

2.2.7.1 Controle das matérias-primas

Todos os componentes da formulação devem apresentar a relação das especificações sobre suas propriedades físicas e químicas. Os fornecedores devem enviar o laudo de análise referente ao lote fornecido e a ficha de segurança. Lotes que não atendam às especificações são considerados impróprios para a fabricação.

2.2.7.2 Fabricação do corpo branco

Os componentes da base são aquecidos e misturados em uma cuba de aço inoxidável, de parede dupla, na qual circula vapor d'água sob pressão. O controle de temperatura pode variar entre 70 e 105°C, dependendo da composição e dos equipamentos de processo. A agitação deve ser controlada, permitindo uma homogeneização total dos componentes e impedindo a incorporação de ar, que pode afetar o aspecto e a durabilidade do produto (PRUNIÉRAS, 1994).

2.2.7.3 Coloração do corpo branco

Uma etapa importante no processo de fabricação de batom é a moagem e dispersão das substâncias colorantes antes que estas sejam incorporadas à base do batom, proporcionando uma dispersão na massa e uniformidade da cor da bala sem a presença de grumos (JELLINEK, 1970). Os componentes colorantes são misturados com parte do óleo e passam por moinhos, usualmente de três a quatro vezes.

A mistura colorante é adicionada à base e mantida sob leve agitação e aquecimento sob condições preestabelecidas para o processo.

Para controle do processo uma parte da massa é colocada em moldes de ensaio e resfriada. Após a retirada dos moldes realizam-se os seguintes controles:

a) Imediatamente após o preparo:

- tonalidade e poder maquiante (ou poder recobridor) em relação a um padrão;
- qualidade da dispersão dos corantes e de sua trituração por exame ao microscópio;
- faixa de fusão.

b) No mínimo 24 horas após o preparo, à temperatura ambiente:

- características cosméticas de aplicação e de brilho em conformidade com o padrão;

- resistência à ruptura dentro das normas preestabelecidas;
- ponto de fusão dentro das especificações.

Se tudo está dentro das especificações estabelecidas, passa-se à etapa seguinte, caso contrário os ajustes serão feitos conforme procedimentos preestabelecidos.

2.2.7.4 Adição de agentes nacarantes

Em formulações com agentes nacarantes, sua adição se faz após a adição e trituração dos corantes. São simplesmente misturados no corpo branco, por agitação relativamente lenta, mantendo a temperatura de processo.

2.2.7.5 Adição da fragrância e de princípios ativos

A adição destes componentes é realizada após os controles, visto que em alguns casos devem ocorrer ajustes no processo, podendo ocasionar elevação da temperatura da massa colorida e isso pode ocasionar riscos de degradação do perfume ou de algum princípio ativo.

2.2.7.6 Adesão aos moldes

Em algumas formulações, para impedir que as balas fiquem aderidas às paredes dos alvéolos dos moldes, estas são previamente pulverizadas ou lubrificadas com óleo de silicone.

A base fluida é vertida no molde, previamente aquecido a uma temperatura controlada de processo por volta de 35°C, evitando a formação de marcas de resfriamento (CUNNINGHAM, 1992), e em seguida o sistema é colocado sobre uma mesa refrigerante. Após o endurecimento nivela-se o molde e as balas são retiradas.

As condições de moldagem dos batons são fundamentais, em particular as temperaturas e as curvas de refrigeração, uma vez que elas vão determinar uma boa ou má cristalização das ceras.

2.2.7.7 Acondicionamento em estojo

Para evitar que as balas sejam deterioradas na manipulação, estas devem estar frias quando retirada dos moldes. Em seguida, são fixadas nos estojos.

Para melhorar o aspecto externo, o batom é flamejado. O produto então é embalado para distribuição (KIRK, 1979).

2.2.7.8 Falhas durante a moldagem

Em temperaturas muito altas, a massa líquida pode criar uma turbulência incorporando ar e formando pequenos furos na superfície do batom.

O surgimento da camada de resfriamento ocorre quando este processo ocorre muito rápido, particularmente quando a temperatura de moldagem e a velocidade de enchimento são muito baixas. Isto é facilmente evidenciado nos batons perolados.

No batom uma moderada contração do volume é desejável, pois esta facilita a retirada da bala do molde. Entretanto, uma elevada contração pode conduzir à formação de um canal tipo funil no interior da bala, chegando a atingir a ponta da bala. Esta contração pode ser característica da composição do batom, da elevada temperatura do molde no momento do envase ou, ainda, de um rápido resfriamento (NOWAK, 1985).

2.3 Testes de Estabilidade

Os testes de estabilidade são empregados no desenvolvimento de um produto cosmético, visando obter informações sobre o prazo de validade do produto e garantir que os mesmos mantenham suas características físicas,

químicas, microbiológicas, organolépticas e toxicológicas, durante sua vida útil (RIBEIRO *et alii*, 1996 e Harry, 2000).

A estabilidade de um produto cosmético pode ser classificada em cinco tipos:

- a) física: aspecto, cor, odor, consistência, viscosidade;
- b) química: pH, teor dos componentes ativos;
- c) microbiológica: avaliação da contagem de microrganismos e da eficácia de conservantes;
- d) terapêutica: aplicada aos cosméticos funcionais;
- e) toxicológica: inocuidade.

2.3.1 Fatores intrínsecos que influenciam na estabilidade

Cada componente da formulação pode afetar a estabilidade da mesma. Variáveis do processo produtivo, pH, viscosidade, tamanho de partícula, presença de microorganismos e outros contaminantes presentes nos componentes da formulação podem também alterar a estabilidade do produto.

2.3.2 Fatores extrínsecos que influenciam na estabilidade

Variações de temperatura, umidade e oxigênio do ar, radiação solar, presença de metais pesados, microorganismos e condições de transporte e armazenagem podem afetar na estabilidade do produto.

O armazenamento de uma formulação cosmética, em baixas temperaturas acelera processos como turvação, precipitação e cristalização.

A luz solar pode alterar significativamente a cor e o odor do produto. Por isso, deve-se avaliar a necessidade de incluir filtro solar na embalagem e/ou na formulação.

Temperaturas elevadas proporcionam modificações de cor, odor, viscosidade, separações de fases, aceleram possíveis reações químicas,

podendo ocasionar perda de eficácia do componente ativo como, por exemplo vitaminas A e C.

2.3.3 Condições de teste e período de avaliação

Na avaliação da estabilidade, as amostras são usualmente submetidas a quatro condições de exposição:

- a) Temperatura ambiente ($T = 25 \pm 3^{\circ}\text{C}$): Inicial (0 e 48 horas após o preparo), 1, 2, 4, 8 e 12 semanas;
- b) Geladeira ($T = 4 \pm 1^{\circ}\text{C}$): inicial (0 e 48 horas após o preparo), 1, 2, 4, 8 e 12 semanas;
- c) Estufa ($T = 43 \pm 1^{\circ}\text{C}$): inicial (0 e 48 horas após o preparo), 1, 2, 4, 8 e 12 semanas;
- d) Luz solar indireta: inicial (0 e 48 horas após o preparo), 1, 2, 4, 8 e 12 semanas.

Em formulações de batons os parâmetros de avaliação usualmente especificados para o controle durante o teste de estabilidade são: cor, odor, exsudação, perda de massa, ponto de quebra e ponto de fusão. Parâmetros como determinação do teor de antioxidantes ou componentes ativos também podem ser controlados, porém isso não foi controlado no presente trabalho.

2.3.4 Quando proceder ao teste de estabilidade

Muitos são os motivos que levam à realização de um teste de estabilidade. A seguir são enumerados alguns destes (CANNELL, 1993):

- a) verificação da estabilidade de uma formulação nova;
- b) controle do primeiro lote de produção;
- c) fornecimento de um novo tipo ou alteração do material de acondicionamento;
- d) mudança na especificação de algum componente da formulação;

- e) aquisição de algum componente da formulação de um novo fornecedor;
- f) alteração do processo de fabricação.

2.4 Análise Térmica

Tabela 1 - Propriedades físicas medidas em análise térmica, técnica derivada e a abreviatura recomendada pela ICTAC (GIOLITO,1988)

Propriedade	Principais Técnicas	Abreviatura Aceitável
Massa	Termogravimetria	TG
	Detecção de gás desprendido	EGD
	Análise de gás desprendido	EGA
	Análise térmica por emissão	ETA
Temperatura	Determinação da curva de aquecimento(*)	
	Análise térmica diferencial	DTA
Entalpia	Calorimetria exploratória diferencial	DSC
Dimensões	Termodilatometria	TD
Características mecânicas	Análise termomecânica	TMA
	Análise termomecânica dinâmica	DMA
Características acústicas	Termossonimetria	
	Termoacustimetria	TS
Características ópticas	Termooptometria	TO
Emissão de luz	Termoluminescência	TL
Características elétricas	Termoeletrometria	TE
Características magnéticas	Termomagnetometria	TM

(*) Quando o programa de temperatura for no modo resfriamento, torna-se: determinação da curva de resfriamento.

A análise térmica é o conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância (e /ou de seus produtos de reação) em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de

temperatura (GIOLITO & IONASHIRO, 1988). Destas técnicas a termogravimetria/termogravimetria derivada (TG/DTG), a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) são as mais amplamente difundidas e utilizadas. No entanto, outras técnicas para medida de outras propriedades físicas podem ser empregadas. A Tabela 1 apresenta as propriedades físicas medidas em análise térmica, técnica derivada e a abreviatura recomendada pela Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC).

A Figura 3 representa um esquema de um analisador térmico atual. O registro correspondente às curvas TG/DTG e DTA, hipotéticas, obtidas simultaneamente.

Figura 3- Esquema representativo de um analisador térmico atual

2.4.1 Termogravimetria (TG)/ termogravimetria derivada (DTG)

A termogravimetria é uma técnica termoanalítica na qual a variação de perda ou ganho da massa (m) da amostra (sólida ou líquida) é determinada em função da temperatura (T) e/ou do tempo (t), enquanto a amostra é submetida a uma variação controlada de temperatura.

$$m = f(T \text{ ou } t) \quad (\text{Equação 1})$$

A termogravimetria pode ser classificada em: isotérmica, quasi-isotérmica e dinâmica. Na TG isotérmica, a massa da amostra é registrada como uma função do tempo à temperatura constante. Na TG quasi-isotérmica, a amostra é aquecida até massa constante a uma razão de aquecimento linear enquanto não ocorre variação de massa a partir do momento em que a balança detecta a variação de massa o aquecimento é mantido isotérmico. Finalmente, na TG dinâmica há um acompanhamento das variações de massa sofridas pela amostra quando esta é submetida a um resfriamento ou aquecimento linear.

Um modelo de equipamento da marca Shimadzu para ensaios termogravimétricos é apresentado no Apêndice B (Figura 4) e detalhes do forno e termopar estão ilustrados no Apêndice B (Figura 5).

A TG é usada de modo geral para:

- a) avaliar a estabilidade térmica de materiais diversos;
- b) obter parâmetros cinéticos das reações de decomposição térmica;
- c) controlar e conhecer o estado de hidratação dos sais;
- d) isolar fases intermediárias que possam surgir durante a decomposição térmica da amostra;
- e) elucidar fenômenos de dessolvatação, desidratação e eflorescência;
- f) determinar pureza de reagentes padrões em química analítica;
- g) identificação funcional de compostos orgânicos, etc.

Como em qualquer técnica instrumental, existe na termogravimetria um grande número de fatores que afetam a natureza, precisão e exatidão dos resultados experimentais. Estes fatores podem ser divididos em duas categorias:

- a) fatores instrumentais:
 - razão de aquecimento;
 - atmosfera do forno;

- geometria do cadinho (alguns exemplos são ilustrados no Apêndice B (Figura 6)) e da amostra;
 - sensibilidade do mecanismo de registro;
 - material do cadinho.
- b) características da amostra:
- massa da amostra;
 - solubilidade dos gases libertados;
 - tamanho das partículas;
 - compactação da amostra;
 - calor da reação;
 - natureza da amostra;
 - condutividade térmica.

A termogravimetria derivada (DTG) é o registro da curva TG, na qual se deriva a massa em relação ao tempo (dm/dt), em função da temperatura (T) ou do tempo (t), ou seja:

$$dm/dt = f(T \text{ ou } t) \quad (\text{Equação 2})$$

A curva DTG apresenta informações de uma forma que é mais acessível visualmente (maior resolução): a área do pico apresenta relação direta à variação de massa (Δm); com base na altura do pico, a qualquer temperatura, se obtém a variação de massa e ainda, permite a pronta determinação da temperatura de pico máximo ($T_{\text{máx.}}$) na qual Δm ocorre mais rapidamente.

Figura 7 - Curvas TG/DTG de uma amostra de oxalato de cálcio, obtida na termobalança TGA-50, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$

A Figura 7 ilustra as curvas TG/DTG do processo de decomposição térmica do oxalato de cálcio monohidratado ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), que é uma substância padrão utilizada para verificar as condições da instrumentação. Observa-se a partir das curvas TG/DTG que os percentuais de variação de massa correspondente a cada etapa de decomposição térmica são concordantes com os valores obtidos pelo cálculo teórico, isto é, na 1ª etapa o teor de H_2O é de 12,33%, na 2ª etapa a percentagem de CO é de 19,17 e na 3ª etapa a percentagem de CO_2 é de 30,12.

2.4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A DSC é a técnica pela qual se mede a diferença de energia fornecida à substância analisada e a um material de referência, termicamente inerte, em função da temperatura, enquanto a substância analisada e a de referência são submetidas a uma programação controlada de temperatura

(IONASHIRO & GIOLITO, 1980). Esta técnica permite detectar fenômenos físicos e químicos a partir das variações entálpicas observadas durante os processos térmicos. Os principais fenômenos físicos que podem ser observados são: transição cristalina, fusão, vaporização, sublimação, adsorção, dessorção, absorção, transição ponto de Curie, transição cristal-líquido, transição vítrea e capacidade calorífica. Dentre os fenômenos químicos destacam-se: quimiossorção, desolvatação, desidratação, decomposição, degradação oxidativa, oxidação em atmosfera gasosa, reações de oxido redução, reações em estado sólido, polimerização, pré-cura e reações catalíticas, entre outros.

De acordo com o método de medida utilizado, têm-se dois tipos de DSC: compensação de potência e fluxo de calor, esquematicamente ilustrados no Apêndice B (Figura 8).

No método de DSC de compensação de potência (desenvolvido e patenteado pela Perkin-Elmer Corporation) a amostra e referência são aquecidas em compartimentos separados, individualmente. Se a amostra sofre alterações de temperatura devido a um evento endotérmico ou exotérmico em função do aquecimento ou resfriamento a que é submetida, ocorre uma modificação na potência de entrada do forno correspondente, anulando esta diferença, o que consiste no “balanço nulo” de temperatura.

O método tipo fluxo de calor foi desenvolvido por algumas empresas para contornar a patente da Perkin-Elmer, onde se buscou um aprimoramento dos equipamentos de análise térmica diferencial (DTA). Neste sistema, a amostra e a referência são colocadas em cadinhos idênticos, localizados sobre um disco termoelétrico de *constantan* (detalhes são ilustrados no Apêndice B, Figura 9), e aquecidos por uma única fonte de calor. O calor é transferido através do disco para a amostra e a referência, e o fluxo de calor diferencial entre os dois é controlado por termopares conectados abaixo dos cadinhos. Desta forma, a diferença no fluxo de calor da amostra e da referência é diretamente proporcional à diferença de potência das junções dos dois termopares. O DSC de fluxo de calor apresenta um desempenho equivalente ao DSC de compensação de

potência. A principal diferença em relação ao equipamento de DTA consiste na execução de medidas quantitativas, uma vez que o DSC com fluxo de calor possui uma resistência térmica bem definida, sendo adequado para este tipo de medida.

Na apresentação dos dados, o DSC com compensação de potência adota a convenção termodinâmica, onde um evento endotérmico ($\Delta H > 0$) é caracterizado por um pico ascendente na curva DSC, enquanto no DSC com fluxo de calor esse mesmo evento é representado na curva DSC por um pico descendente. Outra diferença refere-se à origem do sinal, no DSC com fluxo de calor o sinal é originado da diferença da temperatura entre a amostra e a referência; no DSC de compensação de potência o sinal é proveniente do calor diferencial fornecido pela amostra e a referência.

A Figura 10 mostra uma curva DSC, referente ao aquecimento e resfriamento, de uma amostra de índio metálico (pureza 99,99%) obtida no equipamento de fluxo de calor da marca Shimadzu, modelo DSC-50, que está ilustrado no Apêndice B (Figura 11). A partir dessa curva é possível evidenciar a ocorrência de dois eventos, um endotérmico (temperatura onset 156,5°C) característico do processo de fusão durante o aquecimento da amostra, e um exotérmico (temperatura onset 155,03°C) característico do processo de cristalização durante o resfriamento. Para verificar se o aparelho está calibrado e em condições de uso, o calor de fusão é obtido através do cálculo da área do pico (28,67 J/g ou 3291,52 J/mol) e comparado aos valores tabelados (IONASHIRO & GIOLITO, 1980) de temperatura e calor de fusão do metal (156,61°C e 28,71 J/g, respectivamente).

Figura 10 – Curva DSC de uma amostra de índio, obtida na célula DSC de fluxo de calor, sob atmosfera dinâmica de N_2 e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$

2.4.3 Análise da cinética de decomposição térmica a partir dos dados de TG/DTG

Um material no estado sólido durante o processo de aquecimento pode sofrer completa ou parcial transição para fase líquida ou gasosa (DOLLIMORE, 1992), como apresentado abaixo:

Considerando que a amostra possa sofrer uma decomposição, é de interesse prático e teórico conhecer a cinética e o mecanismo da reação envolvida. O avanço da reação é medido de maneira diferente daquele para

reações homogêneas, e o conceito de concentração não é usado. Frequentemente a fração de reação (α) é definida como uma função da massa decomposta, da quantidade de gás envolvido ou da quantidade de calor liberado ou absorvido na reação, exemplificando:

$$\alpha = \frac{(m_o - m)}{(m - m_f)} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde: m_o é a massa inicial da amostra;

m é a massa a algum tempo da decomposição;

m_f é a massa final da amostra.

No estudo da cinética de reações estimuladas termicamente, α é medida como uma função do tempo, t , a temperatura constante (método isotérmico), ou como uma função da temperatura, T , que é aumentada seguindo algum programa de aquecimento, geralmente, linear (método dinâmico). No método isotérmico a amostra requer algum tempo para alcançar a temperatura programada, o que pode ser um problema quando não se tem um sistema bem controlado, podendo ocorrer a perda de informações. No método dinâmico este problema é solucionado e por ser um método mais prático e rápido, tornou-se mais popular no campo da cinética do estado sólido.

A análise cinética envolve atenção para relatar os valores de α , t ou α , T , experimentalmente observados, com valores preditos por um conjunto de modelos em processos de nucleação e crescimento, difusão ou alguma forma geométrica de analisar o progresso da interface produto da reação. As expressões deduzidas desses modelos podem ser escritas da seguinte forma:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(t)f(\alpha) \quad (\text{Equação 4})$$

Onde: $K(T)$ é a constante de velocidade dependente da temperatura e $f(\alpha)$ é o fator de conversão na qual estabelece a ordem de reação, também conhecido como modelo de reação. Este fator descreve a tendência da velocidade de reação na extensão da reação.

Para muitas reações, a equação de Arrhenius fornece uma boa descrição da dependência de temperatura da constante de velocidade. Logo, o efeito da temperatura é introduzido através da equação de Arrhenius:

$$K = A e^{-E_a/RT} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde A é o fator pré-exponencial ou fator frequência, E_a é a energia de ativação, R é a constante geral dos gases e T é a temperatura em grau absoluto.

De modo que, substituindo a Equação 5 na Equação 4, tem-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (\text{Equação 6})$$

Para as condições não isotérmicas pode-se eliminar a dependência do tempo explícito da Equação 3 usando a razão de aquecimento. No caso de uma razão de aquecimento constante, $\beta = dT/dt$, a transformação é simples resultando na seguinte equação:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\beta} A e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (\text{Equação 7})$$

Integrando a Equação 7 entre os limites, $\alpha = 0$ a $T = T_0$ e $\alpha = \alpha$ e $T = T$, tem-se:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \left(\frac{1}{f(\alpha)} \right) d\alpha = \frac{1}{\beta} \int_0^T A e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (\text{Equação 8})$$

já que,

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\frac{-E_a}{RT}} dT \quad (\text{Equação 9})$$

As variáveis desconhecidas são **A**, **E_a** e a forma de **f(α)** ou de **g(α)**, que devem ser determinadas a partir de dados experimentais.

WENDLANT (1986) classificou os métodos usados na análise de dados cinéticos não-isotérmicos como sendo métodos diferenciais, os baseados na equação 7, métodos integrais, os baseados na equação 8, e métodos aproximativos.

A literatura apresenta vários tipos de modelos para **f(α)** e **g(α)**, que descrevem os mecanismos das reações do estado sólido, sendo a maioria baseada em modelos geométricos; mas, nem sempre utilizados na prática.

O volume 203 do periódico *Thermochimica Acta* (SESTÁK, 1992) é uma edição especial dedicada à cinética de reação usando-se dados de análise térmica.

Uma abordagem mais ampla sobre as técnicas TG/DTG e DSC envolvendo o desenvolvimento, instrumentação e aplicações se encontra descrita por WENDLANDT (1986); GIOLITO (1988); BROWN (1988); HAINES (1995) e CAMMENG & EPPLE (1995).

Outras indicações sobre análise térmica poderão ser encontradas nas edições dos meses de junho, correspondentes aos anos pares do periódico *Analytical Chemistry*. O último publicado por SERGEY (2002) faz menção de uma revisão dos mais recentes trabalhos nesta área.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Materiais

Na Tabela 2 encontra-se a relação dos componentes dos quatros sistemas avaliados neste trabalho, assim como a relação dos respectivos fornecedores. Todos os componentes possuem grau de pureza farmacêutico.

Tabela 2- Denominação química, denominação comercial, lote e procedência dos componentes dos sistemas

Denominação Química	Denominação Comercial	Lote	Procedência
Álcool Oleílico	Crodacol® B-10	1110609	Croda
BHT - Butilhidroxitolueno	Ionol® CP	147501	Inspec
C30-45 Alquilmeticone	Dow Corning® AMS-C30 Cera	0000223630	Dow Corning
Cera de abelha	Cera de abelha	293	Braswax
Cera de candelila	Candelila S	6624	Megh
Cera de carnaúba	Cera de carnaúba T1	6677	Megh
Cera de ozoquerita	Meghwax® SCO 170/175	6677	Megh
Deacametilciclopentasiloxano	Dow Corning® 200/10	0000482045	Dow Corning
dl- α -Acetato de tocoferol	Acetato de vitamina E	UT99090138	Roche
Fragrância	Perfume Florete	0534	Firmenich
Gordura vegetal hidrogenada	Wecobee® M	197195	Stepan
Lanolina anidra	Lanolina anidra USP	1280	Croda
Manteiga de karité	Lipex® 512	2333-6	Ionquímica
Mistura marrom de pigmento	Standard marrom	17	Payot
Óleo de rícino	Óleo ricinoléico	256	Anastácio
Polidimetilsiloxano	Dow Corning® 246	0000596999	Dow Corning
Polifenilmetilsiloxano	Dow Corning® 556	0000372077	Dow Corning
Polímero cruzado de metacrilato	Covabead® LH85	24218	LCW
Propilparabeno	Nipazol®	24287	Laob

3.1.1 Composição dos sistemas

As amostras foram preparadas segundo os sistemas mostrados na Tabela 3

Tabela 3 - Composição dos sistemas/amostras (composição, %p/p)

Componentes	Sistemas			
	I	II	III	IV
Óleo de Rícino	44,56	37,96	-	-
BHT	0,05	0,05	0,05	0,05
Propilparabeno	0,09	0,09	0,09	0,10
Lanolina anidra	6,40	6,40	11,95	6,90
Cera de carnaúba	5,70	5,70	7,89	3,00
Cera de abelha	8,20	8,20	11,27	8,90
Cera de candelila	6,40	6,40	6,40	6,90
Cera de ozoquerita	2,70	2,70	2,70	2,90
Álcool oleílico	10,00	10,00	10,00	13,90
Mistura marrom de pigmentos	15,00	15,00	15,00	15,00
Fragrância	0,60	0,60	0,60	0,90
Acetato de vitamina E	0,30	0,30	0,30	0,35
Dow Corning® 246	-	-	16,85	19,00
Dow Corning® 556	-	-	4,60	4,70
Dow Corning® 200/10	-	-	7,60	7,20
Dow Corning® AMS-C30 Cera	-	-	3,20	3,50
Covabead® LH85	-	1,60	-	-
Gordura vegetal hidrogenada	-	-	1,50	1,90
Manteiga de karité	-	-	-	4,80
Água destilada	-	5,00	-	-

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação de amostras

O sistema I foi preparado, sob aquecimento das ceras, óleo de rícino, lanolina, BHT, propilparabeno e álcool oleílico em um copo tipo béquer sobre uma chapa de aquecimento com controle de temperatura na faixa entre 75 e 85°C. Após a fusão e homogeneização da mistura foram adicionados a fragrância, a mistura de pigmentos e o acetato de vitamina E. A mistura, ainda fundida, foi vertida em um molde (como ilustrado na Figura 12) previamente untado com silicone e levada a uma geladeira a aproximadamente 4°C por 20 minutos. Após o batom apresentar uma consistência boa para ser manipulado, as balas foram desmoldadas e envasadas em pequenos estojos giratórios. Utilizaram-se dois modelos de estojos, ilustrados na Figura 13: um de cor branca perolada, de poliacrilato e tampa transparente de poliacrilato; o outro estojo, também de poliacrilato de cor preta, vazado no fundo, com tampa translúcida.

Figura 12 - Modelo de molde para fabricação de batom

A preparação do sistema II diferiu da do sistema I apenas na incorporação da água à fase graxa. Aproximadamente 50% da massa da lanolina foi misturada à água e ao Covabead® LH 85 em um copo tipo béquer com o auxílio de um bastão de vidro. Após a completa

homogeneização, esta mistura foi adicionada à fase graxa já fundida. As etapas subseqüentes foram as mesmas do sistema I.

Para o preparo do sistema III aqueceram-se as ceras, óleo de rícino, lanolina, BHT, propilparabeno, gordura vegetal hidrogenada e o álcool oleílico em um copo tipo béquer, na faixa de temperatura de 75 a 85°C. Após a fusão e homogeneização, foram adicionados o perfume, a mistura de pigmentos, o acetato de vitamina E os silicones, seguindo as etapas subseqüentes descritas acima para o sistema I.

O sistema IV seguiu as mesmas etapas da preparação do sistema III, no entanto fez-se a incorporação da manteiga de karité no início do processo. O envase das balas foi feito somente nos estojos de cor branca perolada e tampa transparente.

Figura 13 – Modelos de estojos utilizados para envase das balas de batom: a) estojo de poliacrilato de cor branca perolada e tampa transparente; b) estojo de poliacrilato de cor preta, com fundo vazado e tampa translúcida, usado somente nos sistemas I, II e III

3.2.2 Determinação da faixa de fusão

A determinação da faixa de fusão para as ceras foi feita por meio da determinação do ponto de gota. Neste ensaio o material foi fundido e o bulbo de um termômetro (-10 a 150°C) foi mergulhado no líquido quente e rapidamente retirado. Após a retirada do termômetro do material fundido ocorre a formação de uma película sólida em volta do bulbo. O termômetro

foi colocado em um tubo de título e este foi mergulhado em um banho de água que foi aquecido lentamente até, no máximo 5°C acima do limite superior da faixa de fusão especificada. A determinação do ponto de fusão foi feita no momento em que a primeira gota se desprende do bulbo.

Para a determinação do ponto de fusão do BHT e do propilparabeno utilizou-se o equipamento de ponto de fusão da marca Quimis, modelo Q-340D23. Neste ensaio a amostra foi introduzida em um capilar de vidro, fechado em uma das extremidades, que foi imerso no banho de aquecimento do aparelho. A faixa de fusão (ou ponto de fusão) foi determinada entre a temperatura em que a substância começou a fundir e a temperatura na qual a substância estava totalmente líquida. Para as amostras de batom, utilizaram-se tubos capilares abertos nas duas extremidades, fez-se uma marca no capilar no nível que estava a amostra de batom e o ponto de fusão foi obtido na temperatura em que a amostra iniciou seu escoamento pelo capilar ultrapassando a marca feita no mesmo.

3.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos no equipamento Spectrum Bx, FTIR System da Perkim Elmer utilizando-se cela ATR (DuraSamplIR) de uma reflexão.

Antes de cada análise das amostras um ensaio do branco, cela limpa sem amostra, foi realizado visando diminuir a interferência da atmosfera sobre o espectro das amostras. A amostra de BHT foi triturada antes de ser colocada diretamente sobre o elemento de diamante. As amostras de ceras foram fundidas e colocadas ainda no estado líquido, os demais componentes das formulações e as amostras dos quatro sistemas não sofreram nenhum tratamento prévio para serem analisadas. Durante o ensaio todas as amostras sólidas sofreram pequena pressão sobre a superfície do elemento de diamante, melhorando o contato entre ambos.

O tratamento do espectro foi realizado no software Spectrum v. 2.0.

3.2.4 Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG)

As curvas TG/DTG, para a caracterização dos componentes da formulação, acompanhamento da estabilidade térmica e estudo cinético, foram obtidas na termobalança, modelo TGA-50 (Shimadzu) ilustrado no Apêndice B (Figura 4), sob atmosferas dinâmicas de nitrogênio ou ar sintético (50 mL min^{-1}), taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e massa da amostra, em torno de 5 ou 10 mg, acondicionada em cadinho de Pt.

Para a determinação dos parâmetros cinéticos foram empregados procedimentos distintos. As condições foram definidas de acordo com o método cinético empregado.

a) Método dinâmico (não isotérmico)

Foram obtidas cinco curvas TG a partir da termobalança TGA-50 (Shimadzu) empregando atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}), razões de aquecimento de 2,5; 5; 7,5; 10 e $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cadinho de Pt e massa de amostra de aproximadamente 5 mg, para as amostras do sistema I e II.

b) Método isotérmico

Para a amostra do sistema I foram obtidas cinco curvas TG (isotérmicas) a partir da termobalança TGA-50 (Shimadzu) empregando atmosfera dinâmica de ar sintético (50 mL min^{-1}), cadinho de Pt e massa de amostra de aproximadamente 5 mg. As amostras foram aquecidas a $40^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 10°C abaixo da temperatura previamente estabelecida (T_{PE} 170, 160, 150, 140 e 130°C), quando então a razão de aquecimento foi diminuída para $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e na temperatura real alcançada ($T_{RA} = 173, 163, 149, 140, 130^{\circ}\text{C}$) foi mantida isoterma entre 2 e 5 horas dependendo da T_{RA} .

Para a avaliação da influência do tipo de antioxidante na estabilidade térmica das formulações, foram obtidas curvas TG/DTG na termobalança modelo TGA-51-H (Shimadzu), sob uma atmosfera dinâmica mista de ar e oxigênio (100 mL min^{-1}), taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e massa da amostra em torno de 20 mg acondicionada em cadinho de Pt.

Antes da execução dos experimentos, as condições da instrumentação foram verificadas obtendo-se curvas TG/DTG para uma amostra padrão de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e ainda a curva TG do cadinho vazio (curva em branco) para correção da linha base.

Para o tratamento dos dados utilizou-se o programa TA-60 (versão 1.11).

3.2.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas na célula DSC-50 (Shimadzu), ilustrado no Apêndice B (Figura 11), sob atmosfera dinâmica N_2 (50mL min^{-1}), taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, massa de amostra de 2 mg acondicionada em cápsula de alumínio fechada.

Para algumas amostras de batons os ensaios foram iniciados a aproximadamente -20°C e alternando-se ciclos de aquecimento e resfriamento, utilizando nitrogênio líquido como sistema refrigerante. Para aquelas amostras em que se conhecia o perfil da curva TG/DTG, a curva DSC foi obtida até próximo a temperatura em que o material iniciava sua perda de massa. Este procedimento foi adotado para evitar a possível contaminação do material sobre o sensor.

O equipamento foi previamente calibrado usando índio metálico (pureza 99,99%) com ponto de fusão em $156,61^\circ\text{C}$ e ΔH_f de $28,71\text{ J.g}^{-1}$ (entalpia de fusão) e zinco metálico (pureza 99,999%) com ponto de fusão em $419,6^\circ\text{C}$ e ΔH_s de $108,0\text{ J.g}^{-1}$. Foram calculados fatores de correção conforme procedimento e especificação do fabricante (SHIMADZU, 1989).

Para o tratamento dos dados utilizou-se o programa TA-60 (versão 1.11).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos Componentes da Formulação

4.1.1 Análise via úmida

Todos os componentes da formulação foram analisados segundo metodologias rotineiras nas indústrias de produtos cosméticos e maquiagens. Da Tabela 4 à Tabela 21 estão apresentados as especificações e os resultados das análises químicas, físicas e organolépticas de cada um dos componentes dos sistemas. Os ensaios foram realizados seguindo a USP XXI (2000).

Tabela 4- Especificações e resultados das análises químicas, físicas e organolépticas do óleo de rícino (IND. QUÍM. ANASTÁCIO,2000)

Análises	Especificações	Resultados
Aparência	Líquido viscoso	De acordo
Cor	Amarelo âmbar	De acordo
Odor	Característico	De acordo
Índice de refração	1,462-1,468	1,4670
Densidade 20°C, g/cm ³	0,960-0,967	0,9601
Índice de ido (WIJS), gI ₂ /100g amostra	81-91	90
Índice de saponificação, mgKOH/g amostra	176-186	185
Índice de acidez, mgKOH/g amostra	Max. 1	0,3

Tabela 5- Especificações e resultados das análises químicas, físicas e organolépticas do BHT (INSPEC BRASIL, 2002)

Análises	Especificações	Resultados
Aparência	Sólido cristalino	De acordo
Cor	Branco	De acordo
Odor	Característico	De acordo
Teor de água, %	Max. 0,12	0,038
Faixa de fusão, °C	67-71	69,5

Tabela 6- Especificações e resultados das análises químicas, físicas e organolépticas do propilparabeno

Análises	Especificações	Resultados
Aparência	Sólido cristalino	De acordo
Cor	Branco	De acordo
Odor	Característico	De acordo
Faixa de fusão, °C	95-98	96

Tabela 7- Especificações e resultados das análises químicas e organolépticas da lanolina anidra (CRODA DO BRASIL, 2001)

Análises	Especificações	Resultados
Aparência	Pasta untuosa	De acordo
Cor	Amarelo a âmbar	De acordo
Odor	Característico	De acordo
Índice de iodo (WIJS), $\text{gl}_2/100\text{g amostra}$	18-36	27,1
Teor de água, %	Max. 0,25	0,11
Índice de acidez, mL de NaOH 0,1M/10g	Max. 2,0	1,0

Tabela 8 - Especificações e resultados das análises químicas, físicas e organolépticas da gordura vegetal (STEPAN, 1998)

Análises	Especificações	Resultados
Aparência	Sólido	De acordo
Cor	Branco	De acordo
Odor	Característico	De acordo
Ponto de fusão, °C	35	34,5
Índice de iodo (WIJS), $\text{gl}_2/100\text{g amostra}$	Max. 1,2	0,8
Índice de saponificação, mgKOH/g amostra	Max. 242	206

Tabela 9- Especificações e resultados das análises químicas, físicas e organolépticas da cera de carnaúba (MEGH IND. E COM., 2000)

Análises	Especificações	Resultados
Aparência	Escama	De acordo
Cor	Amarelo Alaranjado	De acordo
Odor	Característico	De acordo
Faixa de fusão, °C	81-86	81
Índice de saponificação, mgKOH/g amostra	68,0-88,0	83,3
Índice de acidez, mgKOH/g amostra	2,0-6,0	5,8

Tabela 10- Especificações e resultados das análises químicas, físicas e organolépticas da cera de abelha (MEGH IND. E COM., 2000)

Análises	Especificações	Resultados
Aparência	Barra	De acordo
Cor	Amarelado	De acordo
Odor	Característico	De acordo
Faixa de fusão, °C	Max. 65°C	61,7
Índice de acidez, mgKOH/g amostra	17,0-24,0	22,0

Tabela 11- Especificações e resultados das análises químicas, físicas e organolépticas da cera de candelila (MEGH IND. E COM., 2000)

Análises	Especificações	Resultados
Aparência	Escama	De acordo
Cor	Amarelo claro	De acordo
Odor	Característico	De acordo
Faixa de fusão, °C	72-82	75
Índice de saponificação, mgKOH/g amostra	30,0-40,0	30,84
Índice de acidez, mgKOH/g amostra	3,0-10,0	4,57

Tabela 12- Especificações e resultados das análises químicas, físicas e organolépticas da cera de ozoquerita (MEGH IND. E COM., 1997)

Análises	Especificações	Resultados
Aparência	Escamas	De acordo
Cor	Branca a amarela clara	De acordo
Odor	Característico	De acordo
Faixa de fusão, °C	73-78	79

Tabela 13- Especificações e resultados das análises químicas, físicas e organolépticas do álcool oleílico (CRODA DO BRASIL, 2000)

Análises	Especificações	Resultados
Aparência	Líquido	De acordo
Cor	Incolor	De acordo
Odor	Característico	De acordo
Densidade 20°C, g/cm ³	0,8300-0,8500	0,8493
Índice de iodo (WIJS), gI ₂ /100g amostra	88-98	91
Índice de saponificação, mgKOH/g amostra	Max. 1	zero
Índice de acidez, mgKOH/g amostra	Max. 0,2	zero

Tabela 14- Especificações e resultados das análises, físicas e organolépticas da mistura marrom de pigmento

Análises	Especificações	Resultados
Aparência	Suspensão viscosa	De acordo
Cor	Igual ao padrão	De acordo

Tabela 15- Especificações e resultados das análises física e organolépticas da fragrância

Análises	Especificações	Resultados
Aparência	Líquido viscoso	De acordo
Cor	Igual ao padrão	De acordo
Odor	Igual ao padrão	De acordo

Tabela 16- Especificações e resultados das análises químicas, físicas e organolépticas do acetato de vitamina E (ROCHE, 1999)

Análises	Especificações	Resultados
Aparência	Líquido viscoso	De acordo
Cor	Levemente amarelo	De acordo
Odor	Igual ao padrão	De acordo
Índice de refração, 20°C	1,494 – 1,498	1,495

Tabela 17- Especificações e resultados das análises físicas e organolépticas do Dow Corning[®]246 Fluido (DOW CORNIG DO BRASIL, 2000)

Análises	Especificações	Resultados
Aparência	Líquido	De acordo
Cor	Incolor	De acordo
Odor	Característico	De acordo
Índice de refração, 25°C	1,390-1,410	1,399
Densidade 20°C, g/cm ³		0,9662

Tabela 18- Especificações e resultados das análises físicas e organolépticas do Dow Corning[®]556 Fluido (DOW CORNIG DO BRASIL, 1999)

Análises	Especificações	Resultados
Aparência	Líquido	De acordo
Cor	Incolor	De acordo
Odor	Característico	De acordo
Índice de refração, 25°C	1,450-1,470	1,460
Densidade 20°C, g/cm ³	Não especificado	0,9847

Tabela 19- Especificações e resultados das análises físicas e organolépticas do Dow Corning[®]200/10Fluido (DOW CORNIG DO BRASIL, 1999)

Análises	Especificações	Resultados
Aparência	Líquido	De acordo
Cor	Incolor	De acordo
Odor	Característico	De acordo
Índice de refração, 25°C	1,390 – 1,400	1,399
Densidade 20°C, g/cm ³	Não especificado	0,9390

Tabela 20- Especificações e resultados das análises físicas e organolépticas do Dow Corning[®]AMS-C30 (DOW CORNIG DO BRASIL, 1999)

Análises	Especificações	Resultados
Aparência	Flocos	De acordo
Cor	Branco a gelo	De acordo
Faixa de fusão, °C	68-74	69

Tabela 21- Especificações e resultados das análises físicas e organolépticas Dow Covabead[®]LH 85

Análises	Especificações	Resultados
Aparência	Pó	De acordo
Cor	Branco	De acordo
pH (solução 5%)	3,0-7,5	4,5

Tabela 22- Especificações e resultados das análises físicas e organolépticas manteiga de karité (IONQUÍMICA, s.d.)

Análises	Especificações	Resultados
Aparência	Sólido	De acordo
Cor	Amarelo claro	De acordo
Odor	Característico	De acordo
Faixa de fusão, °C	38-42	41
Índice de saponificação, mgKOH/g _{amostra}	179-187	182

O valor do ponto de fusão obtido para a cera de ozoquerita apresenta-se fora da faixa especificada pelo fornecedor, porém dentro do valor especificado na literatura de 56-82°C (BRYCE, D.M., 1993), nestas condições utilizou-se o material, não com o objetivo de elevar a faixa de fusão da formulação, mas considerando as propriedades de retenção de óleo de rícino, evitando a ocorrência de exsudação.

Todos os demais componentes apresentaram resultados dentro das especificações estando, portanto, adequados ao uso.

4.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho para todos os componentes empregados na formulação dos quatros sistemas são mostrados no Apêndice C (Figura 14 à Figura 30).

Este trabalho não teve como objetivo fazer uma interpretação de cada espectro com as respectivas atribuições das bandas de absorção, mas possuir um registro que possibilita a comparação da posição e intensidade das bandas de absorção de amostras de diferentes lotes. Este procedimento conduz aos limites de aprovação ou rejeição do material. Para alguns dos componentes é possível encontrar os respectivos espectros

publicados na literatura, porém a comparação entre os espectros também foge dos objetivos do trabalho. Com relação aos sistemas de formulações os espectros de absorção na região do infravermelho ilustrados no Apêndice C (Figura 31 à Figura 34) possibilitam diferenciar os sistemas que apresentam óleo de rícino dos que apresentam silicones em sua composição. Como por exemplos, as bandas de absorção em 1259, 1059, 1062 e 803 cm^{-1} que são características de amostras contendo silicones. Em um trabalho mais amplo pode-se fazer a quantificação do teor de óleo de rícino e de cada um dos silicones utilizado.

4.1.3 Avaliação do comportamento térmico dos componentes empregados na formulação dos sistemas

Para todos os componentes empregados na formulação dos quatros sistemas, foram obtidas as curvas TG/DTG e DSC. Esses ensaios de análise térmica objetivaram avaliar a estabilidade térmica, os processos de fusão, volatilização, etapas de decomposição térmica ou outro fenômeno que permita caracterizar cada componente, esclarecer dúvidas quanto à qualidade de amostras de lotes diferentes de um mesmo componente e ainda obter perfis termoanalíticos que possam servir como um indicativo na caracterização ou diferenciação das formulações de batons.

As curvas TG/DTG e DSC de cada componente empregado nas formulações dos quatros sistemas estão ilustrados no Apêndice D (Figura 48 à Figura 53). As subseções seguintes contêm uma breve discussão sobre o comportamento térmico de cada componente.

4.1.3.1 Comportamento térmico do óleo de rícino

A sobreposição das curvas TG\DTG e DSC da amostra de óleo de rícino está apresentada no Apêndice D (Figura 35). As curvas TG/DTG evidenciam que essa amostra é termicamente estável até aproximadamente 180°C. Entre 180 e 540°C, o processo de decomposição ocorre de forma complexa e em quatro etapas sucessivas, indicadas na curva DTG pelos

picos ou ombros observados em 280, 341, 436 e 483°C. Nenhum outro evento térmico, acima de 540°C, pode ser observado, visto que a perda de massa foi total.

A curva DSC, obtida sob atmosfera de N₂ e em cápsula fechada, indica variação entálpica apenas acima de 340°C. Este comportamento não é consistente com o resultado de termogravimetria. No entanto, o ensaio termogravimétrico foi realizado em atmosfera de ar, o que acelerou o processo de decomposição do material, tendo seu início numa temperatura aproximadamente 150°C abaixo do obtido no ensaio de DSC.

4.1.3.2 Comportamento térmico do butilhidroxitolueno (BHT)

A sobreposição das curvas TG/DTG e DSC da amostra de BHT está apresentada no Apêndice D (Figura 36). As curvas TG/DTG apresentam apenas uma etapa de perda de massa que ocorre entre 89 e 221°C e é característica da volatilização do material. A curva DSC evidencia dois eventos endotérmicos. O primeiro ocorre entre 60 e 77°C (temperatura onset de 65°C e ΔH_f de 101,3 J/g) e está associado ao processo de fusão deste material, visto que as curvas TG/DTG não evidenciam perda de massa nessa faixa de temperatura. O segundo evento, também endotérmico, e na mesma faixa de temperatura em que se observa perda de massa nas curvas TG/DTG, é correspondente ao processo de volatilização. Nota-se perfis semelhantes entre os picos observados no DSC e DTG.

4.1.3.3 Comportamento térmico do propilparabeno

A sobreposição das curvas TG/DTG e DSC da amostra de propilparabeno está ilustrada no Apêndice D (Figura 37). As curvas TG/DTG indicam que a substância é termicamente estável até aproximadamente 120°C. Entre 120 e 270°C ocorre uma única etapa de perda de massa que é característica do processo de volatilização do material. A curva DSC evidencia dois eventos endotérmicos. O primeiro ocorre entre 90 e 105°C

(temperatura onset de 93°C e ΔH_f de 174,1 J/g) e está associado ao processo de fusão deste material. Semelhantemente ao item anterior, o segundo evento é característico do processo de volatilização e está em concordância com a etapa de perda de massa observada nas curvas TG/DTG.

4.1.3.4 Comportamento térmico da lanolina anidra

A sobreposição das curvas TG/DTG e DSC da amostra de lanolina anidra está ilustrada no Apêndice D (Figura 38). As curvas TG/DTG evidenciam que esta substância é termicamente estável até 210°C. Acima desta temperatura sofre decomposição térmica em duas etapas. A primeira ocorre na faixa de temperatura de 210 a 422°C, e corresponde a uma variação de massa de 73,1% em relação à massa inicial. A segunda etapa de perda de massa ocorre sucessivamente em relação à primeira e finaliza-se a 532°C com perda de massa de 26,9%. A curva DSC indica a ocorrência de dois eventos térmicos até 400°C. O primeiro é endotérmico e característico da mudança da consistência pastosa da amostra para líquida ($T_{pico} = 40^\circ\text{C}$). Após a formação da fase líquida, a curva DSC indica mudança gradual da linha base até próximo ao início da etapa de decomposição térmica, que pode ser atribuída à variação de calor específico do material com aquecimento. O segundo evento também é endotérmico ($T_{pico}=373^\circ\text{C}$) e pode ser atribuído à decomposição térmica do material.

4.1.3.5 Comportamento térmico da cera de carnaúba

A sobreposição das curvas TG/DTG e DSC da amostra de cera de carnaúba está ilustrada no Apêndice D (Figura 39). As curvas TG/DTG mostram uma estabilidade térmica da substância até aproximadamente 251°C e apresenta quatro etapas de decomposição térmica. A primeira, entre 251 e 370°C, ocorre de forma relativamente rápida e apresenta uma variação em relação à massa inicial de 58,3%. Os outros três eventos

ocorrem logo em seguida de uma forma mais lenta. O segundo, ocorre entre 370 e 414°C, com uma variação de massa de 10,7% em relação à massa inicial. Entre 414 e 480°C, ocorre o terceiro evento representando uma variação de massa de 14,7%. E finalmente, o último evento até cerca de 570°C, apresentando uma variação de massa de 15,7%. A curva DSC indica três eventos térmicos. O primeiro é endotérmico e ocorre entre 52 e 94°C e é característico da fusão da substância. O segundo e o terceiro ocorrem acima de 300°C e são característicos do processo de decomposição térmica da substância.

4.1.3.6 Comportamento térmico da cera de abelha

A sobreposição das curvas TG/DTG e DSC da amostra de cera de abelha está ilustrada no Apêndice D (Figura 40). As curvas TG/DTG evidenciam que o material é termicamente estável até próximo a 200°C e que se decompõe termicamente em três etapas sucessivas de perda de massa. A primeira ocorre entre 200 e 400°C e apresenta variação de massa de 76,20%, a curva DTG apresenta um ombro em 325°C indicando que há pelo menos dois eventos térmicos ocorrendo simultaneamente nesta faixa de temperatura. A segunda etapa ocorre entre 400 e 470°C, com uma variação de massa de 9,0%. E a última etapa ocorre entre 470 e 600°C apresentando uma variação de massa de 14,5%. Nenhum outro evento é presenciado após 600°C.

A curva DSC registrada entre 0 e 200°C mostra um evento endotérmico entre 50 e 70°C característico da fusão da substância.

4.1.3.7 Comportamento térmico da cera de candelila

A sobreposição das curvas TG/DTG e DSC da amostra de cera de candelila está ilustrada no Apêndice D (Figura 41). As curvas TG/DTG mostram que o material é termicamente estável até próximo de 200°C e que se decompõe termicamente em duas etapas sucessivas de perda de massa. A primeira ocorre entre 200 e 400°C e apresenta variação em massa de

80,1%. A segunda etapa ocorre na seqüência e finaliza acima de 500°C, com uma variação de massa de 19,0%.

A curva DSC registrada entre 0 e 200°C, mostra o evento endotérmico entre 50 e 75°C, característico da fusão da cera.

4.1.3.8 Comportamento térmico da cera de ozoquerita

A sobreposição das curvas TG/DTG e DSC da amostra de cera de ozoquerita está ilustrada no Apêndice D (Figura 42). As curvas TG/DTG evidenciam que a cera é termicamente estável até próximo a 210°C. Acima de 210°C ocorrem quatro eventos sucessivos de perda de massa. O primeiro e de maior intensidade, ocorre na faixa de 210 e 380°C representa uma variação de massa de 56,9% em relação à massa inicial. Os outros três eventos de perda de massa ocorrem simultaneamente e envolvem uma variação de massa de 42,5%.

A curva DSC mostra dois eventos endotérmicos, sobrepostos, que podem ser atribuídos a dois processos de fusão consecutivos ($T_{\text{pico}} = 62,5^{\circ}\text{C}$ e 79°C). No método convencional pela determinação do ponto de gota observa-se apenas um evento ocorrendo a 79°C .

4.1.3.9 Comportamento térmico do álcool oleílico

A sobreposição das curvas TG/DTG e DSC da amostra de álcool oleílico está ilustrada no Apêndice D (Figura 43). As curvas TG/DTG mostram que a substância é termicamente estável até 120°C. Entre 120 e 370°C a decomposição térmica ocorre numa única etapa, com perda de massa total.

A curva DSC registrada entre 0 e 250°C mostra três eventos endotérmicos. O primeiro entre 0 e 3°C é característico da fusão do material. O segundo ($T_{\text{pico}} = 47,6^{\circ}\text{C}$) e o terceiro ($T_{\text{pico}} = 162^{\circ}\text{C}$) correspondem à decomposição térmica do material.

4.1.3.10 Comportamento térmico do silicone Dow Corning® 246 Fluido

A sobreposição das curvas TG/DTG e DSC da amostra de silicone Dow Corning® 246 Fluido está ilustrada no Apêndice D (Figura 44). As curvas TG/DTG indicam que a perda de massa do material inicia-se à temperatura ambiente chegando à perda total a aproximadamente 190°C, o perfil da curva DTG é consistente com o processo de volatilização do material.

A curva DSC indica um evento endotérmico, a partir da temperatura ambiente, característico da volatilização da substância e em concordância com as curvas TG/DTG.

4.1.3.11 Comportamento térmico do silicone Dow Corning® 556 Fluido

A sobreposição das curvas TG/DTG e DSC da amostra de silicone Dow Corning® 556 Fluido está ilustrada no Apêndice D (Figura 45). As curvas TG/DTG evidenciam duas etapas de perda de massa. A primeira ocorre desde a temperatura ambiente até 200°C, apresenta uma variação de massa de 37,5% em relação à massa inicial e pode corresponder à volatilização parcial da amostra. A segunda etapa ocorre logo em seguida e é devida à decomposição térmica do material que finaliza a 400°C.

A curva DSC apresenta um evento endotérmico característico da volatilização parcial, seguido de um evento exotérmico associado à decomposição da substância.

4.1.3.12 Comportamento térmico do silicone Dow Corning® 200/10 Fluido

A sobreposição das curvas TG/DTG e DSC da amostra de silicone Dow Corning® 200/10 Fluido está ilustrada no Apêndice D (Figura 46). As curvas TG/DTG mostram uma estabilidade térmica do material até 100°C seguida de um processo de perda de massa entre 100 e 500°C, característico da decomposição térmica e apresentando 5,0% de massa residual em relação à inicial.

A curva DSC indica uma variação entálpica no sentido exotérmico.

4.1.3.13 Comportamento térmico da cera Dow Corning® AMS-C30

A sobreposição das curvas TG/DTG e DSC da amostra de cera Dow Corning® AMS-C30 está ilustrada no Apêndice D (Figura 47). As curvas TG/DTG evidenciam que a cera é estável termicamente até próximo a 200°C. Entre 200 e 650°C ocorrem sete eventos sucessivos de decomposição térmica.

A curva DSC evidencia cinco eventos térmicos. O primeiro e o segundo, endotérmicos e sucessivos, ocorrem entre 50 e 80°C ($T_{\text{pico}} = 67,7$ e $77,2^{\circ}\text{C}$) e são característico da fusão da substância. Esses dois eventos sugerem que duas espécies distintas estão fundindo nessa faixa de temperatura. O terceiro e quarto eventos são endo ($T_{\text{pico}} = 360^{\circ}\text{C}$) e exotérmico ($T_{\text{pico}} = 390^{\circ}\text{C}$) que ocorrem de forma consecutiva. O quinto é endotérmico ($T_{\text{pico}} = 481^{\circ}\text{C}$). Esses três últimos eventos correspondem à decomposição térmica da substância e são concordantes com as curvas TG/DTG.

4.1.3.14 Comportamento térmico do Covabead® LH85

A sobreposição das curvas TG/DTG e DSC da amostra do Covabead® LH85 está ilustrada no Apêndice D (Figura 48). As curvas TG/DTG mostram que o material é termicamente estável até 290°C. A decomposição térmica ocorre rapidamente na faixa de temperatura de 300 a 400°C.

A curva DSC indica dois eventos endotérmicos sobrepostos. O primeiro evento se evidencia numa faixa de temperatura em que as curvas TG/DTG não indicam perda de massa. Entretanto o segundo corresponde à etapa de perda de massa observada nas curvas TG/DTG. O aquecimento controlado de uma pequena quantidade da amostra em bico de bunsen mostrou visualmente que ocorre sublimação da substância.

4.1.3.15 Comportamento térmico da manteiga de karité

A sobreposição das curvas TG/DTG e DSC da amostra de manteiga de karité está ilustrada no Apêndice D (Figura 49). As curvas TG/DTG indicam que substância é termicamente estável até aproximadamente 200°C. A decomposição térmica ocorre em três etapas entre 200 e 585°C. A primeira etapa ocorre na faixa de 200 a 405°C e corresponde a uma rápida perda de massa de 69,8%. A segunda etapa ocorre entre 405 e 473°C apresentando uma variação de massa de 14,8% em relação à massa inicial. A última etapa (perda de massa de 14,9%) ocorre de forma mais lenta até cerca de 585°C e corresponde a eliminação total de material carbonáceo formado anteriormente.

A curva DSC evidencia dois eventos endotérmicos numa faixa de temperatura em que as curvas TG/DTG não indicam perda de massa, o primeiro ocorre entre 25 e 61°C e é característico da fusão do material. Entretanto o segundo evento é indicado por um pico pequeno em 122°C e pode estar relacionado a algum tipo de variação estrutural da amostra. O último evento, também endotérmico, ocorre entre 330 e 485°C e corresponde à decomposição térmica do material, porém estranhamente não coincide com a primeira perda de massa observada nas curvas TG/DTG. Tal comportamento pode ser explicado pelo fato das curvas TG/DTG terem sido obtidas sob atmosfera de ar, que acelera a decomposição térmica da espécie, enquanto a curva DSC foi obtida em cápsula fechada e sob atmosfera de N₂.

4.1.3.16 Comportamento térmico da gordura vegetal hidrogenada

A sobreposição das curvas TG/DTG e DSC da amostra de gordura vegetal hidrogenada está ilustrada no Apêndice D (Figura 50). As curvas TG/DTG evidenciam que a amostra é termicamente estável até 205°C e se decompõe entre 205 e 565°C em duas etapas principais. O primeiro evento com perda de massa de 90,0% ocorre entre 205 e 430°C. O segundo evento ocorre mais lentamente entre 430 e 565°C, apresenta variação de massa de

9,3% e corresponde à eliminação total do material carbonáceo formado na primeira etapa.

A curva DSC evidencia dois eventos térmicos principais e endotérmicos. O primeiro, entre 25 e 60°C, corresponde ao processo de fusão deste material. O segundo ocorre na faixa de 263 e 433°C, caracteriza a decomposição térmica do material, como no caso anterior, esse evento não coincide com a perda de massa observada nas curvas TG/DTG. A etapa de eliminação de material carbonáceo é evidenciada em um evento exotérmico.

4.1.3.17 Comportamento térmico do acetato de vitamina E

A sobreposição das curvas TG/DTG e DSC da amostra de acetato de vitamina E está ilustrada no Apêndice D (Figura 51). As curvas TG/DTG indicam que a substância é termicamente estável até 208°C. Em seguida ocorrem duas etapas, bem definidas, de decomposição térmica. A primeira ocorre de forma rápida na faixa de 208 a 400°C, e corresponde a uma variação de 91,09% em relação à massa inicial. A última etapa de perda de massa ocorre mais lentamente e finaliza-se até cerca de 600°C com variação de massa de 8,9% e pode ser atribuída à eliminação de material carbonáceo formado na primeira etapa.

A curva DSC evidencia dois eventos térmicos que estão em concordâncias com as duas etapas de perda de massa observadas nas curvas TG/DTG. No primeiro, pode-se observar dois picos no sentido endotérmico em 289 e 307°C; o último evento é devido à eliminação de material carbonáceo o que é evidenciado por um pico no sentido exotérmico em 450°C.

4.1.3.18 Comportamento térmico da fragrância

A sobreposição das curvas TG/DTG e DSC da amostra de fragrância está ilustrada no Apêndice D (Figura 52). As curvas TG/DTG indicam que o

material inicia a perda de massa a temperatura ambiente chegando à perda total a aproximadamente 220°C.

A curva DSC indica dois eventos endotérmicos que ocorrem, respectivamente, entre 40 e 154°C e 154 e 190°C e estão em concordância com a perda de massa observada nas curvas TG/DTG.

4.1.3.19 Comportamento térmico da mistura marrom de pigmentos

A sobreposição das curvas TG/DTG e DSC da amostra da mistura marrom de pigmento está ilustrada no Apêndice D (Figura 53). As curvas TG\DTG caracterizam um comportamento térmico complexo. Inicialmente o material é termoe estável até 110°C. Entre 110 e 555°C ocorre a decomposição térmica da parte orgânica (óleo de rícino), em vários eventos sucessivos que podem ser agrupados em quatro etapas sucessivas entre 110 e 278°C, 278 e 400°C, 400 e 457°C e 457 e 555°C com variações de massa de 22,0; 28,6; 10,1 e 13,2% em relação à massa inicial, respectivamente. A percentagem de massa residual é de 25,5% o que corresponde ao teor de material inorgânico basicamente constituído pelos pigmentos.

A curva DSC, sob atmosfera de nitrogênio e em cápsula fechada, indica uma variação entálpica no sentido exotérmico ocorrendo desde temperatura próximo à ambiente.

4.2 Caracterização das Amostras de Batons dos Diferentes Sistemas Formulados

O teste de estabilidade foi realizado em paralelo para os sistemas I, II e III. Como se evidenciou uma baixa performance na estabilidade olfativa do sistema III, formulou-se o sistema IV elevando-se o teor de fragrância, diminuindo-se o teor de lanolina e adicionando-se a manteiga de karité. Para melhorar a performance do sistema, foram alterados os teores das ceras e dos silicones. Para esta nova formulação (sistema IV), realizou-se o teste de estabilidade nas mesmas condições dos anteriores. Com o intuito de facilitar

a apresentação deste trabalho, os resultados são apresentados e discutidos simultaneamente para os quatro sistemas.

4.2.1 Teste de estabilidade

4.2.1.1 Avaliação das propriedades organolépticas das amostras de batom

As amostras do sistema III, expostas a 25 e 43°C e a luz solar indireta, apresentaram uma leve alteração de odor na avaliação realizada na segunda semana do teste de estabilidade, sugerindo a necessidade de algumas alterações no sistema como diminuição da concentração de lanolina e aumento da de fragrância.

Das amostras expostas a 43°C e a luz solar, após a oitava semana do teste de estabilidade, a do sistema IV foi o que apresentou maior estabilidade da fragrância, ocorrendo pequena diminuição na intensidade da mesma.

O sistema II apresentou menor estabilidade olfativa que o sistema I com uma leve alteração de caráter nas amostras expostas a 43°C e à luz solar. Esta alteração pode ser explicada pela presença de água no sistema II, proporcionando menor estabilidade dos componentes graxos da formulação e conseqüente alteração do odor da base.

O tipo de estojo utilizado apresentou influência na avaliação olfativa das amostras, evidenciando que o estojo vazado no fundo proporcionou uma maior exposição da bala, deixando-a mais susceptível a variação de estabilidade.

Todas os sistemas foram estáveis quanto à avaliação de cor e não apresentaram exsudação.

4.2.1.2 Avaliação das propriedades físicas das amostras de batom

Os resultados das medidas de determinação de ponto de fusão pelo método convencional, estão listados da Tabela 23 à

Tabela 26. O sistema I apresentou valores variando entre 65 e 70°C, porém não se observaram influências da condição e do tempo de armazenagem nestas variações. O sistema II apresentou uma faixa de fusão entre 69 e 74°C, esta elevação de temperatura, comparada com os valores obtidos no sistema I, pode ser explicada pela presença do sistema Covabead® LH85/Água/Óleo de rícino. O Covabead® LH85 consegue absorver água e óleo de rícino proporcionando uma maior rigidez ao sistema com elevação do intervalo de fusão. No sistema III, a cera de carnaúba participa de 25% do teor total de cera, que representa 31,5% da formulação. No sistema IV, que apresenta um teor total de cera menor (25,2%), a participação da cera de carnaúba é de apenas 11,9% o que pode explicar a diferença de faixa de fusão entre os dois sistemas (66 a 74°C, para o sistema III e 64 a 70°C, para o sistema IV).

Tabela 23 – Valores do ponto de fusão (°C) e média, variância e desvio médio das medidas na condição de exposição para as amostras do sistema I no teste convencional de estabilidade

Semana	Embalagem Perolada				Embalagem Preta			
	4°C	25°C	43°C	Luz Solar	4°C	25°C	43°C	Luz Solar
1 ^a	68	67	70	69	70	69	68	67
2 ^a	68	70	69	66	65	68	70	70
4 ^a	68	73	62	69	70	68	72	69
8 ^a	68	66	69	66	68	66	69	64
12 ^a	65	65	70	66	65	71	70	68
Média	67	68	68	67	68	68	70	68
Variância	1,2	2,9	3,0	1,5	2,2	1,6	1,3	2,1
Desvio Médio	1,0	2,6	2,4	1,4	2,1	1,3	1,0	1,7

Tabela 24 - Valores do ponto de fusão (°C) e média, variância e desvio médio das medidas na condição de exposição para as amostras do sistema II no teste convencional de estabilidade

Embalagem Perolada					Embalagem Preta			
Semana	4°C	25°C	43°C	Luz Solar	4°C	25°C	43°C	Luz Solar
1 ^a	71	72	71	72	74	73	73	70
2 ^a	73	73	71,5	71	74	70	72	71
4 ^a	70	73	73	68	73	73	72	72
8 ^a	71	73	71	71	70	65	72	72
12 ^a	72	68	73	71	73	67	71	71
Média	71	72	72	71	73	70	72	71
Variância	1,0	1,9	0,9	1,4	1,5	3,2	0,7	0,7
Desvio Médio	0,9	1,5	0,9	1,0	1,1	2,9	0,5	0,6

Tabela 25 - Valores do ponto de fusão (°C) e média, variância e desvio médio das medidas na condição de exposição para as amostras do sistema III no teste convencional de estabilidade

Embalagem Perolada					Embalagem Preta			
Semana	4°C	25°C	43°C	Luz Solar	4°C	25°C	43°C	Luz Solar
1 ^a	69	71	68	69	68	70	68	69
2 ^a	70	70	71	70	73	74	70	72
4 ^a	71	76	74	74	69	74	74	75
8 ^a	68	70	71	69	68	66	68	66
12 ^a	70	70	71	66	72	69	71	69,5
Média	70	71	71	70	70	71	70	70
Variância	1,0	2,3	1,9	2,6	2,1	3,1	2,2	3,0
Desvio Médio	0,8	1,8	1,2	1,9	2,0	2,7	1,8	2,6

Tabela 26 - Valores do ponto de fusão (°C) e média, variância e desvio médio das medidas na condição de exposição para as amostras do sistema IV no teste convencional de estabilidade

Embalagem Perolada				
Semana	4°C	25°C	43°C	Luz Solar
1 ^a	65	68	67	64
2 ^a	68	68	66	65
4 ^a	68	70	67	66
8 ^a	68	70	67	66
12 ^a	64	69	67	67
Média	67	69	67	66
Variância	1,7	0,9	0,4	1,0
Desvio Médio	1,7	0,8	0,3	0,9

Sempre após cada ensaio no teste de estabilidade, as amostras foram pesadas utilizando balança analítica (marca CG-Libror, Modelo AEL200). As variações de massa obtidas nas amostras do sistema I não ultrapassaram 0,05%, uma variação muito pequena considerando que a massa de uma bala é aproximadamente 3g. Alguns resultados, para amostras expostas a 4 e 25°C e a luz solar, apresentaram ganho de massa de até 0,04% e pode ser considerado desprezível.

No sistema II as variações de massa foram mais acentuadas chegando a atingir 0,87% na 12^a semana, quando a amostra foi mantida a 43°C no estojo preto. Neste caso não ocorreram ganhos de massa.

A variação de massa para a amostra do sistema III, envasada em estojo perolado e mantida doze semanas a 43° C, foi de 0,19% e 0,65% para amostras acondicionadas nos estojos pretos. Ocorreram pequenos ganhos de massa nas amostras mantidas a 4°C de 0,01%, que podem ser considerados desprezíveis.

Para todos os sistemas a variação de massa foi mais evidente para as amostras embaladas nos estojos pretos, visto que estes possuem o fundo aberto e permitem o contato da bala com o ambiente externo e facilita a perda de voláteis.

4.2.1.3 Avaliação comportamento térmico das amostras de batom

4.2.1.3.1. Caracterização das amostras de batom através das curvas TG/DTG

Figura 54 - Curvas TG/DTG da amostra do sistema I no início do teste de estabilidade obtida a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético

As curvas TG/DTG ilustradas na Figura 54 evidenciam que o sistema I é termicamente estável até aproximadamente 120°C . A decomposição térmica ocorre entre 120 e 550°C com perda de massa gradual e sem o estabelecimento de patamares que indiquem a formação de intermediários estáveis. A curva DTG evidencia quatro etapas principais de decomposição.

Para facilitar a interpretação dos resultados, as curvas TG/DTG foram divididas em duas etapas principais de decomposição térmica, de 120 a 400°C e 400 a 550°C . As variações de massa em relação à massa inicial foram de $58,6\%$ e $37,0\%$ em cada etapa, respectivamente. A massa residual

foi de 4,3%, sendo atribuída principalmente aos resíduos derivados dos pigmentos inorgânicos. O perfil termogravimétrico deste sistema é muito similar àquele referente ao óleo de rícino, substância em maior concentração na formulação (44,6%).

Figura 55 - Curvas TG/DTG da amostra do sistema II no início do teste de estabilidade obtida a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético

As curvas TG/DTG ilustradas na Figura 55 indicam que o sistema II apresenta três etapas principais de decomposição térmica. A primeira corresponde à liberação de água presente no sistema II, com uma perda de massa de 2,2%, visto que no sistema I esta etapa não ocorre. Como o teor de água incorporado na formulação foi de 5,0%, certamente ocorreu a volatilização de parte dessa água durante o processo de fabricação. Nota-se claramente pela curva DTG que há dois tipos de água distintos no sistema. O primeiro corresponde à água superficial que é liberada desde a temperatura ambiente. O segundo tipo corresponde à água incorporada à

lanolina, que é liberada a temperatura mais alta ($T_{\text{pico}} = 78,5^{\circ}\text{C}$). Entretanto o Covabead[®] LH85 também pode incorporar água (1,6g/1g), mas esse componente está na formulação em composição bem menor em relação à lanolina. A segunda etapa ocorre entre 105 e 410 $^{\circ}\text{C}$ e corresponde a uma variação de massa de 65,5%. A última etapa termina a aproximadamente 540 $^{\circ}\text{C}$ com uma variação de massa de 28,6% em relação à massa inicial. O teor de massa residual de 3,7% é devido aos produtos inorgânicos oriundos da mistura de pigmentos.

Figura 56 - Curvas TG/DTG da amostra do sistema III no início do teste de estabilidade obtida a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético

As curvas TG/DTG ilustradas na Figura 56 evidenciam que o sistema III apresenta um perfil termogravimétrico diferenciado em relação aos sistemas anteriores devido à ausência de óleo de rícino na composição e ao alto teor de silicones. Observam-se três grupos de etapas consecutivas de decomposição térmica. O primeiro entre 27 e 190 $^{\circ}\text{C}$, com uma variação de

massa de 20,0%, pode ser atribuído, em grande parte, aos silicones Dow Corning® 246, Dow Corning® 556 e Dow Corning® 200/10. O segundo ocorre entre 190 e 370°C, com uma perda de massa de 48,2%, que corresponde à primeira etapa de decomposição térmica da lanolina, ceras e álcool oleílico. No terceiro, e último grupo, a decomposição térmica ocorre entre 370 e 690°C, com variação de massa de 26,9% em relação à massa inicial e é devida a eliminação de materiais carbonáceos formado anteriormente. O teor de resíduo formado neste sistema foi de 4,9%, sendo maior que o formado nos sistemas I e II e é devido à presença da cera Dow Corning® AMS-C30 e do silicone Dow Corning® 200/10, que no processo de decomposição térmica deixam 5,0% de resíduo acima de 600°C.

Figura 57– Curvas TG/DTG e DSC da amostra do sistema IV no início do teste de estabilidade obtida a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético (TG/DTG) e $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de N_2 (DSC)

As curvas TG/DTG ilustradas na Figura 57 apresentaram um perfil termogravimétrico similar àquele observado para o sistema III, pois os componentes empregados para formular os dois sistemas são praticamente os mesmos, porém em proporções de uso diferenciadas. As variações de massa observadas em cada etapa de decomposição foram: de 27 a 190°C, 20,1%; de 190 a 370°C, 50,2% e de 370 a 690°C, 23,4%. O teor de massa residual foi de 6,3% em relação à massa inicial.

O perfil das curvas TG\DTG não indica a ocorrência de alterações durante o teste de estabilidade, o que é ilustrado no Apêndice D da Figura 58 à Figura 61. Observou-se que entre as temperaturas de 200 e 550°C ocorreram diferenças do número de eventos e da velocidade de ocorrência dos mesmos o que é atribuído à grande variedade de componentes orgânicos nos sistemas, mas não a uma instabilidade do mesmo durante o ensaio de envelhecimento. As variações de massas obtidas em cada etapa, para amostras expostas doze semanas a 4, 25, 43°C e a luz solar, foram próximas às obtidas nas amostras recém preparadas dos quatro sistemas.

O ensaio de DSC no início do teste de estabilidade foi realizado somente para o sistema IV, visto que para os sistemas I, II e III, na ocasião do início dos testes de estabilidade, a célula DSC-50 estava com problemas.

4.2.1.3.2. Caracterização da amostras de batom através das curvas DSC obtidas em ciclos de resfriamento

Com o objetivo de conhecer melhor o comportamento térmico das amostras de batom na faixa de temperatura em que são produzidas e estocadas e de, também, verificar se não há decomposição de componentes durante a mistura na temperatura de trabalho, foram obtidas as curvas DSC entre -20°C e 120°C fazendo ciclos de aquecimento e resfriamento controlados.

A curva DSC da Figura 62 ilustra o comportamento térmico da amostra de batom do sistema I. Pode-se distinguir três eventos endotérmicos entre 20 e 90°C no aquecimento. O primeiro, com temperatura de pico em 32,6°C, é devido à presença de lanolina na formulação e pode ser atribuído ao

processo de amolecimento da substância, como observado no Apêndice D, Figura 38 ($T_{\text{pico}} = 40,1^{\circ}\text{C}$). Os outros dois eventos endotérmicos ($T_{\text{pico}} = 53,5$ e $72,0^{\circ}\text{C}$) estão relacionados à fusão das ceras, como apresentado na seção 4.1.3 (temperaturas dos picos de fusão: cera de carnaúba = $82,1^{\circ}\text{C}$, cera de abelha = $62,4^{\circ}\text{C}$, cera de candelila = $60,8^{\circ}\text{C}$ e cera de ozoquerita = $64,0^{\circ}\text{C}$). No resfriamento é possível identificar a cristalização das ceras a partir de dois eventos exotérmicos. ($T_{\text{pico}} = 61,2$ e $46,5^{\circ}\text{C}$). No reaquecimento da amostra pode-se observar que os eventos referentes à fusão das ceras ocorrem praticamente nas mesmas temperaturas ($T_{\text{pico}} = 52,0$ e $72,6^{\circ}\text{C}$), indicando reprodutibilidade, o que confirma a manutenção das características térmicas da amostra e não ocorrência de processos de decomposição térmica, mesmo considerando que inicialmente a mesma foi aquecida até 120°C .

Figura 62 – Curva DSC obtida sob atmosfera dinâmica de N_2 para a amostra do sistema I, a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ no modo aquecimento até 115°C com isoterma de 10 min a 115°C e à $-10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ no resfriamento até 0°C

No caso do sistema II, curva DSC ilustrada na Figura 63, o comportamento é muito similar ao do sistema I, visto que ambos apresentam praticamente a mesma composição. No sistema II houve a adição de outros dois componentes, Covabead® LH85 e água destilada. Neste caso, a curva DSC mostra dois eventos endotérmicos no aquecimento ($T_{\text{pico}} = 55,7$ e $74,1^{\circ}\text{C}$) que são atribuídos a sobreposição dos eventos de desidratação e fusão das ceras, como indicado nas curvas TG/DTG (Figura 55). No resfriamento, os picos no sentido exotérmico devido à cristalização ocorrem em $60,7$ e $45,7^{\circ}\text{C}$. No reaquecimento, os picos endotérmicos, indicativos da fusão das ceras, são observados novamente em $52,2$ e $72,5^{\circ}\text{C}$. Para essa amostra, foi realizado um segundo resfriamento e a ocorrência dos picos de cristalização em $61,1$ e $46,0^{\circ}\text{C}$ não deixa dúvidas quanto à manutenção das características da amostra.

Para o sistema III, onde o óleo de rícino foi substituído pelos silicones e a quantidade de lanolina foi duplicada, pode-se observar na curva DSC, ilustrada Figura 64, dois eventos endotérmicos, o primeiro deslocado para temperatura mais baixa ($48,6^{\circ}\text{C}$) e o segundo deslocado para uma temperatura mais alta ($77,5^{\circ}\text{C}$) em relação aos sistemas I e II, o que pode ser atribuído ao aumento do teor total de ceras. No primeiro resfriamento o processo de cristalização é indicado por apenas um pico exotérmico em $52,4^{\circ}\text{C}$. Comparando-se aos 2 primeiros ciclos, observa-se reprodutibilidade nos eventos que ocorreram no aquecimento ($T_{\text{pico}} = 49,1$ e $77,5^{\circ}\text{C}$), assim como no segundo resfriamento onde a cristalização ocorre com temperatura de pico em $53,3^{\circ}\text{C}$.

Figura 64 - Curva DSC obtida sob atmosfera dinâmica de N_2 para a amostra do sistema III, a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ no modo aquecimento até 110°C com isoterma de 10 min a 110°C e à $-10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ no resfriamento até 0°C

Para o sistema IV, que apresenta composição similar ao sistema III, onde a quantidade de lanolina foi reduzida à metade e foram acrescentados

4,8% de manteiga de karité, a curva DSC ilustrada na Figura 65 evidência três eventos endotérmicos no primeiro aquecimento. O primeiro com temperatura de pico 44,3°C é atribuído às presenças de lanolina e manteiga de karité, enquanto os outros dois ($T_{\text{pico}} = 57,3$ e $75,9^{\circ}\text{C}$) podem ser atribuídos às ceras. No resfriamento observa-se somente um pico no sentido endotérmico a $42,2^{\circ}\text{C}$, como no caso anterior. No segundo aquecimento observam-se somente dois picos; o primeiro a $46,9^{\circ}\text{C}$ (ocorre devido à sobreposição dos eventos de fusão da lanolina, manteiga de karité e das ceras que apresentam menor temperatura de fusão) e o segundo a $76,1^{\circ}\text{C}$ devido à fusão da cera de carnaúba e ozoquerita. No segundo resfriamento, como no caso anterior, o processo de cristalização é evidenciado a $42,2^{\circ}\text{C}$ por um único pico no sentido exotérmico.

A grande diversidade dos pontos de fusão dos componentes dos sistemas e a precisão da técnica DSC podem explicar o surgimento de mais de um ponto de fusão. Pelo método convencional se determina apenas um ponto de fusão, porém com variações nas leituras, o que pode ser justificado pela baixa sensibilidade do método onde é pouco provável a separação dos dois eventos.

4.2.1.3.3. Estudo cinético por termogravimetria

a) Método não isotérmico (dinâmico)

Para as amostras referentes aos sistemas I e III foi utilizado o método de Osawa para a determinação da energia de ativação, considerando uma perda de até 5%.

Foram obtidas cinco curvas TG nas razões de aquecimento de 2,5; 5; 7,5; 10 e 20 °C min⁻¹, as quais foram sobrepostas e estão ilustradas nas Figura 66 e Figura 67 respectivamente, para as amostras dos sistemas I e III. A partir dessas curvas, foi possível aplicar o método de Osawa, o qual, no desenvolvimento das equações, define que o **log A** (razão de aquecimento) vs **1/T** (gráfico de Arrhenius) para um dado valor de fração de massa decomposta deve ser uma linha reta, em que a inclinação fornece o valor da energia de ativação (Ea). Para os sistemas I e III os valores de Ea determinados foram, respectivamente, 75 ± 4 e 72 ± 5 kJ mol⁻¹. No caso do sistema II o método não foi aplicado devido à presença de água da formulação, liberada desde a temperatura ambiente, o que proporcionaria uma grande variação nos perfis das curvas TG/DTG na região até 110°C.

O estudo não foi aplicado ao sistema IV, pela semelhança qualitativa dos componentes deste ao sistema III.

Figura 66 – Sobreposição das curvas TG para o sistema I tomadas sob várias razões de aquecimento em atmosfera de ar e o correspondente gráfico de Arrhenius

Figura 67 – Sobreposição das curvas TG para o sistema III tomadas sob várias razões de aquecimento em atmosfera de ar e o correspondente gráfico de Arrhenius

b) Método isotérmico

Uma vez tendo observado que a amostra do sistema I apresentava uma estabilidade térmica em temperatura superior a 120°C, buscou-se obter cinco curvas TG isotérmicas (Figura 68), em temperaturas próximas ao início da decomposição térmica da amostra. Considerando o tempo necessário para que 5% da massa inicial fosse decomposta nas diferentes isotermas, foi possível construir o gráfico de Arrhenius de **lnk vs 1/T** (Figura 69) e determinar a equação da reta:

$$y = -9,8031x + 18,863 \quad (\text{Equação 10})$$

A partir desse resultado, pode-se inferir que amostras de batons, com essa formulação e expostas a 25°C, levarão 2,4 anos para perder 5% da massa inicial estando, portanto, impróprias ao uso, ou seja, esse tratamento permite prever o prazo de validade das respectivas amostras.

Figura 68 – Sobreposição das curvas TG do sistema I obtidas a diferentes isotermas de temperaturas em atmosfera de ar

Figura 69 – Gráfico $\ln k, \text{min}^{-1}$ vs. $1/T, \text{K}^{-1} \times 10^3$ e equação da reta.

4.2.1.3.4. Influência do tipo de oxidante na estabilidade térmica do sistema I

Com o objetivo de avaliar por termogravimetria de forma comparativa a influência causada por diferentes tipos de antioxidantes em amostras de batons, escolheu-se o sistema I ao qual procurou-se incorporar, isoladamente 0,1% de BHT, 1% de vitamina E e 1% de uma mistura de tocoferóis (mínimo de 90% de d-tocoferol (d-alfa, d-beta, d-gama e d-delta tocoferol)). Para cada amostra foram obtidas as curvas TG/DTG, as quais estão sobrepostas juntamente com as curvas TG/DTG de uma amostra sem antioxidante e ilustradas na Figura 70.

Pode-se observar uma variação de temperatura onset e máximo da DTG para o sistema I preparado com diferentes antioxidantes. Evidencia-se que a mistura de tocoferóis utilizada a 1% p/p é o antioxidante mais eficiente para este sistema. A diferença de performance entre o uso de 1% de vitamina E e 0,1% de BHT não é relevante.

A percepção do deslocamento da temperatura onset só foi evidenciada com o uso de uma massa de amostra de 20 mg e em atmosfera mista de ar+oxigênio numa vazão de 100mL min^{-1} , experimento conduzido na termobalança TGA-51. Considerando-se as mesmas condições utilizadas na caracterização dos componentes e o acompanhamento do teste de estabilidade dos sistemas, nenhuma variação da temperatura onset foi evidenciada.

Figura 70 – Sobreposição das curvas TG para amostras do sistema I preparadas com diferentes tipos de antioxidantes, β : $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, vazão de 100mL min^{-1} da atmosfera mista de ar+oxigênio e massa de amostra aproximadamente 20mg

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho pelo estudo da caracterização química e termoanalítica dos componentes usuais de uma formulação de batom e de algumas formulações foi possível concluir que:

A estabilidade térmica dos componentes de uma formulação pode auxiliar no controle dos parâmetros de processos industriais de fabricação.

A análise térmica pode ser utilizada como ferramenta de caracterização de um dado componente, podendo ser incluída como item de análise em sua especificação.

A análise térmica pode auxiliar na eleição do tipo e quantidade de antioxidante indicada para uma dada formulação, otimizando o custo da mesma.

Para alguns sistemas o estudo cinético pode ser aplicado como metodologia rápida para a predição do prazo de validade do produto. O perfil das curvas TG/DTG pode auxiliar na escolha adequada entre o método dinâmico ou isotérmico para este estudo.

Os perfis das curvas TG/DTG e DSC podem auxiliar na elucidação de um problema de processo de fabricação.

O DSC demonstra uma maior sensibilidade na determinação do ponto de fusão de um sistema comparado ao método tradicional.

6 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Dar continuidade ao estudo realizado neste trabalho, verificando a possibilidade de predição e solução da exsudação que surge em alguns sistemas.

Estudar novos tipos e combinações de antioxidantes para os sistemas.

Verificar a aplicação da metodologia de determinação do tempo de indução oxidativa (OIT) para caracterização dos sistemas.

Ampliar o estudo termoanalítico para outros itens de maquilagem.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS¹

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS. **Anuário brasileiro da indústria de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos**. São Paulo, 2002. p.7-11, 21.

BENNET, F.A.I.C.H. **Industrial waxes**. New York: Chemical Publishing, 1975. v.2., 413p.

BRANDÃO, L.A. **ABC index**: ingredientes para a indústria de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes. São Paulo: Associação Brasileira de Cosmetologia/SRC, 1996. 359p.

BRASIL. Resolução n.79 de 28 de agosto de 2000. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária estabelece a definição e classificação de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes e outros, aprova normas de rotulagem de produtos, atualiza lista de conservantes, corantes, filtros UV permitidos e lista restritiva e lista de substâncias de uso proibido. **Diário Oficial da União**, Brasília, n.169, 31 ago. 2000. Seção 1, p.34-50.

BROWN, M.E. **Introduction to thermal analysis- Techniques and applications**. London: Chapman & Hall, 1988.

BRYCE, D.M. Lipstick. In: BUTLER, H., ed. **Poucher's perfumes, cosmetics and soaps**. 9.ed. London: Chapman & Hall, 1993. v.3, cap.9, p.213-243.

BUTLER, H. Historical background. In: _____. **Poucher's perfumes, cosmetics and soaps**. 9.ed. London: Chapman & Hall, 1993. v.3, cap.24, p.639-692.

CAMMENGA, H.K., EPPLE, M. Basic principles of thermalanalytical techniques and their applications in preparative chemistry. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* v.34, n.11, p.1171-1187, 1995.

CANNELL, J.S. Stability testing. In: BUTLER, H., ed. **Poucher's perfumes, cosmetics and soaps**. London: Chapman & Hall, 1993. v.3, cap.23, p.620-636.

CHARLET, E. **Cosméticos para farmacêuticos**. Zaragoza: Acribia, 1996. p.55.

¹ As referências bibliográficas estão de acordo com a norma NBR6023/2000 preconizada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), e as abreviaturas dos títulos dos periódicos seguem o Chemical Abstracts Service Source Index (CASSI) 2002.

- COSTA, C. Cosméticos decorativos *Cosmet. Toiletries Ed. Port.*, São Paulo, v.13, p.56-62, 2001.
- CRODA DO BRASIL. **Lanolina anidra USP**: Lote 128: Certificado de qualidade. Campinas: Croda do Brasil, 2001. 1p. [folheto]
- CRODA DO BRASIL. **CRODACOL B-10**: Lote 110609: Certificado de qualidade. Campinas: Croda do Brasil, 2000. 1p. [folheto]
- CUNNINGHAM, J. Color cosmetics. In: WILLIAMS, D.F., SHIMITT, W.H., eds. **Chemistry and technology of the cosmetics and toiletries industry**. London: Blackie Academic & Professional, 1994. cap.4, p.142-170.
- DRAELOS, Z.D. **Cosméticos em dermatologia** 2.ed. Rio de Janeiro: Revinter, 1999. p. 61.
- DOLLIMORE, D. The application of thermal analysis in studying the thermal decomposition of solids. *sp. iss.*, In: Reaction kinetics by thermal analysis *Thermochim. Acta* v.203, 1992, p.7-23. (SESTÁK, J., eds.).
- DOW CORNING DO BRASIL. **Dow Corning® AMS-C30 Cera**. Informações de produto. São Paulo: Dow Corning do Brasil, 1999. 2p. [folheto]
- DOW CORNING DO BRASIL. **Dow Corning® 200 Fluido**. Informações de produto. São Paulo: Dow Corning do Brasil, 1999. 3p. [folheto]
- DOW CORNING DO BRASIL. **Dow Corning® 246 Fluido**: Lote 000059699: Certificate of analysis. Campinas: Dow Corning do Brasil, 2000. 1p. [folheto]
- DOW CORNING DO BRASIL. **Dow Corning® 556 Fluido grau cosmético**. Informações de produto. São Paulo: Dow Corning do Brasil, 1999. 2p. [folheto]
- FAUX, D.S. et alii **Beleza do século**. São Paulo: Cosac & Naify, 2000. 400p.
- FERREIRA, A.B.H. **Dicionário Aurélio básico da língua portuguesa**. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 1975, p.89.
- FONSECA, A., PRISTA, L.N. **Manual de terapêutica dermatológica e cosmetologia**. São Paulo: Roca, 1984. p.299-368.
- GALLERANDE, H.C., CHAVARDES, V., ZASTROW, L. Crystal clear transparent lipstick formulation based on solidified oils. *Int. J. Cosmet. Sci.*, Oxford, v.21, p.413-424, 1999.
- GIOLITO, I. Desenvolvimento, classificação e aplicações dos métodos termoanalíticos. *Rev. Quím. Ind.*, v.663, p.12-20, 1988.

- GIOLITO, I., IONASHIRO, M. A nomenclatura em análise térmica. *Cerâmica*, São Paulo, v.34, p.163-164, 1988.
- GUPTA, S. The prediction of lathering and solubility properties of bar soaps by differential scanning calorimetry. *JAOCS*, V.68, n 6, p.450-455, 1991.
- HAINES, P.J. **Thermal methods of analysis principles, applications and problems**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995.
- INDÚSTRIAS QUÍMICAS ANASTÁCIO. **Óleo ricinoleico**: Especificações técnicas São Paulo: Indústrias químicas Anastácio, 2000. 1p. [folheto]
- INSPIC BRASIL. **Butil hidroxi tolueno**: Lote 147501: Certificado de análise. São Paulo: Inspec Brasil, 2002. 1p. [folheto]
- IONASHIRO, M., GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. *Cerâmica*, São Paulo, v.26, n.121, p.17-24, 1980.
- IONQUÍMICA. **LIPEX 512**. São Paulo: Ionquímica. S.d. 2p. [folheto]
- JELLINEK, J.S, **Formulation and function of cosmetics**. New York: Willey/Interscience, 1970. p.428-437.
- KIRK, R.E., OTHMER, D.F. **Encyclopedia of chemical technology**. 3.ed. New York: Wiley/Interscience, 1979. v.7, p.143-175.
- KOLYNOS DO BRASIL. **Cera branca de abelha N.F.**: Ficha de análise físico-química. São Bernardo do Campo: Kolynos do Brasil, 2001.1p. [folheto].
- LES COLORANTS WACHHERR. **COVABEAD LH 85**: Technical bulletin. S.I.: Lês Colorants Wachherr, 1993.1p. [folheto].
- MEGH INDÚSTRIA E COMÉRCIO. **Carnaúba T1**: Certificado de análise: Lote 6677. São Paulo: Megh Indústria e Comércio, 2000.1p. [folheto].
- MEGH INDÚSTRIA E COMÉRCIO. **Cera de candelilla S**: Certificado de análise: Lote 6624. São Paulo: Megh Indústria e Comércio, 2000.1p. [folheto].
- MEGH INDÚSTRIA E COMÉRCIO. **Cera de Megawax SCO 170/175**. São Paulo: Megh Indústria e Comércio, 1997.1p. [folheto].
- NOWAK, G.A. **Cosmetic preparations**: process technology of cosmetics, microbiology GMP preservation, data on skin, special active agents and adjuvants. Augsburg: Verlag für Chem. Industrie H. Ziolkowsky KG, 1985. v.1, p.82-91.

- PERAMAL, J.L., TAMBURIC, S., CRAIG, D.Q.M. Characterisation of the variation in the physical properties of commercial creams using thermogravimetric analysis and rheology. *Int. J. of Pharmaceutics* v. 155, p.91-98, 1997.
- PALLINGSTON, J. **Lipstick** New York: St. Martin's, 1999. 228p.
- PRUNIÉRAS, M., dir. **Manual de cosmetologia dermatológica**. São Paulo: Organização Andrei, 1994. p.190-199.
- RIBEIRO, A.M., KHURY, E., GOTTARDI, D. Validação de testes de estabilidade para produtos cosméticos. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE QUÍMICOS COSMÉTICOS, 10, São Paulo, 1996. **Anais**. São Paulo: Associação Brasileira de Cosmetologia, 1996. p. 349-375.
- ROCHE. **dl- α -Tocopheryl Acetate**: Product data. s.l.: Roche, 1999.1p. [folheto].
- SEO, S.Y., LEE, I.S., SHIN, Y., CHOI, Y., KANG, S.H., AHN, H.J. Observation of the sweating in lipstick by scanning electron microscopy *Int. J. Cosmet. Sci.*, Oxford, v.21, p.207-216, 1999.
- SESTÁK, J., eds. sp. iss.: Reaction kinetics by thermal analysis *Thermochim. Acta* v.203, 1992, 536p.
- SEGEY, V. Thermal Analysis *Anal. Chem.* v.74, p.2749-2762, 2002.
- SHIMADZU. Analytical Instruments Division. **Diferencial scanning calorimetry DSC-50**. Tokyo, 1989. [Manual de instrução].
- SILVA, M.A.S. **Análise da influência do teor de água em cremes o/a por espalhamento de raios-X em baixos ângulos, microscopia eletrônica de transmissão e análise térmica**. São Paulo, 1995. 73p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Universidade de São Paulo.
- STANK, J., MULLAY, J. Analysis of wax/oil mixtures using DSC *Thermochimica Acta* v. 105, p.9-17, 1986.
- STEPAN. **WECOBEE® M**: Product bulletin. Northfield: Stepan, 1998. 2p. [folheto]
- TERRA. Isto é gente. Jogos. Testes. Batom e personalidade. Disponível em: <http://www.terra.com.br/istoegente/testes/> . Acesso em: 22 nov. 2002.
- THE MOMMIES. Personality test. The lipstick personality test. Disponível em: <http://www.themommies.com/Pages/LipstickTest.html>. Acesso em: 29 jun. 2002.

TORRY, L.P. Lipistick, rouge, eye make-up, manicure preparations. In: HIBBOTT, H.W. **Handbook of cosmetic science**: an introduction to principles and application. New York: Macmillan, 1963. cap.14, p.295-329.

UNITED States Pharmacopeial. 21.ed. Rockville:, United States Pharmacopeial Convention, 2000. p.xxx, yyy,pp-oo(vou prenercher depois).

WANG, T.S., LEE, G. The effect of formulation on the hardness and crystallization of emulsion lipsticks. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, New York, v.48, p.41-50, 1997.

WENDLANDT, W.W. **Thermal analysis**. 3.ed. New York,1986. 814p.

WENNINGER, J.A., MCEWEN, G.N. **International cosmetic ingredients dictionary**. 3.ed. Washington, The cosmetic, toiletry and fragrance association, 1995.

WILKISON, J.B., MOORE, R.J. **Cosmetologia de Harry**. Madrid: Díaz de Santos, 1990. p351-365.

ZANOTTI, F., MASIELLO, S., BADER, S., GUARNIERI, M. Experimental design applied to the formulation of lipstick with particular features. *Int. J. Cosmet. Sci.*, Oxford, v.20, p.217-221, 1998.

APÊNDICE A – Batom e personalidade

A escolha da cor de um batom e o formato que este apresenta ao longo do uso segundo PALLINGSTON (1999), pode oferecer informações sobre a personalidade de sua usuária.

A influência da Cor de um Batom na Personalidade de Seu Usuário

O vermelho é uma cor que realmente causa alterações psicológicas no corpo. Esta cor pode aumentar a pressão sangüínea, o ritmo da respiração e do batimento cardíaco e é um estimulante do apetite. O vermelho é considerado o símbolo da cor do amor, magia, revolução, martírio, inferno, morte e fervor. O vermelho sugere uma personalidade para fortes paixões.

O roxo é a cor das magias más, da ira incontável, dos hematomas, da devoção religiosa, orgulho, mistério, encantamento, majestade e Jezebel. Esta cor é a mistura da virilidade do vermelho com a espiritualidade do azul. O roxo expulsa as forças pagãs do vermelho. Nos contos de fada as garotas más usam batom roxo e as boas rosa.

A cor rosa, culturalmente, é associada com garotas, juventude, saúde, doçura. Enquanto o vermelho é o sangue o rosa é o coração, o caminho para o vermelho, a saída da afeição para chegar na paixão.

Laranja é um indicativo de um tipo social agradável, sociável, de boa natureza, que tem gosto para vendas, choramingador, arrogante e irrepreensível. Às vezes pode fornecer uma conotação de leviandade, vacilação, falta de estabilidade e falta de afetuosidade.

O marrom é o símbolo da devoção, humildade, vida simples, controle econômico, senso comum.

Azul é associado com distância, tristeza, doença física e morte.

O verde, como o azul quando associado com o corpo, indica doença e morte. O verde também tem sido associado com rebelião, ficção científica, juventude e monstros.

A relação entre o formato da bala e a personalidade

Formato	Descrição da Personalidade
Decidida - Ponta de um só lado Quanto mais fina a ponta, maior a determinação de quem usa o batom. É uma guerreira. Na verdade, é segura, ambiciosa e, talvez por isso, não meça esforços para alcançar o que quer.
Corajosa - Ponta arredondada Inteligente e glamurosa é uma pessoa que adora surpresas e todo tipo de mudanças. O que mais a incomoda é a monotonia. Talvez esse seja o principal motivo para que esteja sempre mudando o guarda-roupa, a casa, o namorado...
Leal - Ponta em forma de cadeira Pessoa brincalhona que vive em busca de aventuras. Faz amizade com facilidade e é uma ótima ouvinte, uma amiga para todas as horas. Entretanto, caso o “encosto” da cadeira fique muito alto, é preciso prestar mais atenção aos sintomas de estresse.
Boazinha - Ponta em diagonal É uma pessoa do bem e, aos poucos, as pessoas que a rodeiam se dão conta disso. Algumas vezes dá a impressão de ingenuidade. Caso o batom fique assim até o final, significa que nunca será má. Lembre-se: a bondade é uma qualidade de poucos.
Equilibrada - Ponta em forma de casinha Muitas pessoas a definem como zen, pois está sempre disposta a experimentar uma nova forma de terapia alternativa. Na verdade, tudo o que procura é o equilíbrio entre mente e corpo. E, no fundo, isso nada mais é que uma maneira de se conhecer melhor.
Misteriosa - Ponta em formato de chapéu É uma estrategista. Gosta de fazer planos e guardá-los até o último minuto. Entretanto, isso não significa que os <i>insights</i> ficarão apenas no campo das idéias. Pelo contrário, na hora certa, sabe como colocá-los em prática.

Formato	Descrição da Personalidade
<p>Desconfiada - Ponta em forma de gota</p> <p>É o tipo durona. Não chora na frente dos outros e nunca revela seus segredos a ninguém. Por isso, precisa estar sempre atenta as formas de exteriorizar seus sentimentos para não pifar.</p>
<p>Organizada - Ponta afiada</p> <p>Honesta e boa amante, é daquelas que gosta das coisas planejadas e relacionamentos transparentes. A organização é seu ponto forte: adora deixar as coisas em ordem e, algumas vezes, não se dá conta de que exagera.</p>
<p>Sincera - Ponta plana</p> <p>Romântica, sincera e leal com os amigos, é capaz de guardar um segredo como poucos. Tímida, muitas vezes nem mesmo tem noção do potencial e, por isso, esconde alguns talentos do resto do mundo.</p>
<p>Amorosa - Ponta em forma de bala</p> <p>Quieta, delicada, esperta e surpreendente. Às vezes, essas qualidades podem ser confundidas, dando a impressão de que é pegajosa. Sabendo disso, costuma enclausurar seus sentimentos e esconder suas qualidades dos outros. Tem um ar meio misterioso, capaz de deixar as pessoas curiosas a seu respeito.</p>
<p>Habilidosa - Duas pontas laterais</p> <p>Habilidosa e talentosa, é uma dessas pessoas que não consegue ficar parada. Ama a vida e está sempre rodeada de amigos. O que não é problema, pois, em geral, tem o dom de deixar as pessoas à vontade e acaba sendo a anfitriã perfeita. Ainda assim, tem seus momentos de carência e precisa muito do carinho das pessoas que a cercam.</p>
<p>Informada - Torre torta</p> <p>Uma grande amiga adora badalações. É sempre uma das primeiras pessoas a ficar sabendo de tudo o que acontece com as pessoas que a rodeiam. Mas nem sempre consegue guardar segredos. Atenção para a torre do batom, pois se ela cair, indica crise interior.</p>

APÊNDICE B

Aparelhos e acessórios para TG/DTG e DSC.

Figura 4- Aparelho para termogravimetria Marca Shimadzu modelo TGA-50

Figura 5 – Ilustração das aparelhagens utilizadas em termogravimetria a) esquema de um forno e b) detalhe do termopar

Figura 6 – Exemplos de cadinhos utilizados em termogravimetria

Figura 8 – Esquema dos modos DSC: (a) de compensação de potência (b) e de fluxo de calor

Figura 9 – (a) Esquema de um forno DSC (b) e detalhe do sensor de constantan

Figura 11 - Aparelho para ensaios de DSC marca Shimadzu modelo DSC-50 acoplado com sistema de refrigeração

APÊNDICE C

Abaixo são apresentados os espectros de absorção para todos os componentes das formulações e para os quatro sistemas formulados.

Figura 14 - Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de óleo de rícino

Figura 15 - Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de BHT

Figura 16 - Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de propilparabeno

Figura 17 - Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de lanolina

Figura 18 - Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de cera de carnaúba

Figura 19 - Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de cera de abelha

Figura 20 - Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de cera de candelila

Figura 21 - Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de cera de ozoquerita

Figura 22 - Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de álcool oleílico

Figura 23 - Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de fragrância

Figura 24 - Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de Dow Corning® 246 Fluido

Figura 25 - Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de Dow Corning® 556 Fluido

Figura 26 - Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de Dow Corning® 200/10 Fluido

Figura 27 - Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de Covabead® LH85

Figura 28 - Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de Wecobee® M

Figura 29 - Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra de manteiga de karité

Figura 30 - Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra da mistura marrom de pigmentos

Figura 31 - Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra do sistema I

Figura 32 - Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra do sistema II

Figura 33- Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra do sistema III

Figura 34 - Espectro de absorção na região do infravermelho para a amostra do sistema IV

APÊNDICE D

Termogravimetria (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

As curvas TG\DTG e DSC dos componentes dos sistemas e a as curvas TG/DTG da amostras dos quatros sistemas após doze semanas mantidas a 43°C, são ilustradas da Figura 35 à Figura 61 apresentadas a seguir.

Figura 35 - Sobreposição das curvas TG, DTG ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, ar) e DSC ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2) para a amostra de óleo de rícino

Figura 36 - Sobreposição das curvas TG, DTG ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, ar) e DSC ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2) para a amostra de BHT

Figura 37- Sobreposição das curvas TG, DTG ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, ar) e DSC ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2) para a amostra de propilparabeno

Figura 38 - Sobreposição das curvas TG, DTG ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, ar) e DSC ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2) para a amostra de lanolina

Figura 39- Sobreposição das curvas TG, DTG ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, ar) e DSC ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2) para a amostra de cera de carnaúba

Figura 40- Sobreposição das curvas TG, DTG ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, ar) e DSC ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2) para amostra de cera de abelha

Figura 41 - Sobreposição das curvas TG, DTG ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, ar) e DSC ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2) para amostra de candelila

Figura 42 - Sobreposição das curvas TG, DTG (β :10°C min⁻¹, ar) e DSC (β :10°C min⁻¹, N₂) para a amostra de cera de ozoquerita

Figura 43 - Sobreposição das curvas TG, DTG (β :10°C min⁻¹, ar) e DSC (β :10°C min⁻¹, N₂) para amostra de álcool oleílico

Figura 44- Sobreposição das curvas TG, DTG ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, ar) e DSC ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2) para amostra de Dow Corning® 246 Fluido

Figura 45 - Sobreposição das curvas TG, DTG ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, ar) e DSC ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2) para amostra de Dow Corning® 556 Fluido

Figura 46- Sobreposição das curvas TG, DTG (β :10°C min⁻¹, ar) e DSC (β :10°C min⁻¹, N₂) para amostra de Dow Corning® 200/10 Fluido

Figura 47- Sobreposição das curvas TG, DTG (β :10°C min⁻¹, ar) e DSC (β :10°C min⁻¹, N₂) para amostra de Dow Corning® AMS-C30

Figura 48- Sobreposição das curvas TG, DTG ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, ar) e DSC ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2) para amostra de Covabead® LH85

Figura 49- Sobreposição das curvas TG, DTG ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, ar) e DSC ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2) para amostra de manteiga de karité

Figura 50- Sobreposição das curvas TG, DTG ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, ar) e DSC ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2) para amostra de gordura vegetal hidrogenada

Figura 51- Sobreposição das curvas TG, DTG ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, ar) e DSC ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2) para amostra do acetato de vitamina E

Figura 52 - Sobreposição das curvas TG, DTG ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, ar) e DSC ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2) para amostra da fragrância

Figura 53- Sobreposição das curvas TG, DTG ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, ar) e DSC ($\beta:10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, N_2) para amostra da mistura marrom de pigmentos

Figura 58- Sobreposição das curvas TG/DTG ($\beta: 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de ar) das amostras do sistema I no início do teste de estabilidade e após doze semanas armazenada em estufa a 43°C

Figura 59 Sobreposição das curvas TG/DTG ($\beta: 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de ar) das amostras do sistema II no início do teste de estabilidade e após doze semanas armazenada em estufa a 43°C

Figura 60 Sobreposição das curvas TG/DTG ($\beta: 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de ar) das amostras do sistema III no início do teste de estabilidade e após doze semanas armazenada em estufa a 43°C

Figura 61- Sobreposição das curvas TG/DTG ($\beta: 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, atmosfera de ar) das amostras do sistema IV no início do teste de estabilidade e após doze semanas armazenada em estufa a 43°C