

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Faculdade de Farmácia
Disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso

Meiriéle Meira

AVALIAÇÃO COMPARATIVA DAS NORMAS REGULATÓRIAS DOS ESTUDOS DE
ESTABILIDADE APLICADOS A SABONETES SÓLIDOS NO BRASIL, ESTADOS
UNIDOS E UNIÃO EUROPÉIA

Porto Alegre, dezembro de 2010.

Meiriéle Meira

AVALIAÇÃO COMPARATIVA DAS NORMAS REGULATÓRIAS DOS ESTUDOS DE
ESTABILIDADE APLICADOS A SABONETES SÓLIDOS NO BRASIL, ESTADOS
UNIDOS E UNIÃO EUROPÉIA

Trabalho de Conclusão da Disciplina de
Trabalho de Conclusão de Curso de
Farmácia II

Orientadora Profa. Dra. Nadia Maria Volpato

Porto Alegre, dezembro de 2010.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Amostra de sabonete sólido glicerinado exposto a temperatura ambiente (a) e à luz solar (b), no tempo zero	32
Figura 2. Avaliação olfativa das amostras de sabonetes sólidos glicerinados	34
Figura 3. Avaliação visual das amostras de sabonetes sólidos glicerinados	38

LISTA DE ABREVIATURAS E/OU SIGLAS

ABIHPEC - Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ABC - Associação Brasileira de Cosmetologia

ABIFRA - Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Essenciais, Produtos Químicos Aromáticos, Fragrâncias, Aromas e Afins

IFRA - *International Fragrance Association*

IOFI - *International Organization of the Flavor Industry*

BPF - Boas Práticas de Fabricação

UV - Ultravioleta

UR - Umidade Relativa do Ar

COLIPA - *The European Cosmetics Association*

EMA - *European Medicines Agency*

FDA - *Food and Drug Administration*

ICH - *The International Conference on Harmonisation*

IFSCC - *The International Federation of Societies of Cosmetic Chemists*

t₀ - tempo zero

IV - Infravermelho

Vis - Visível

RESUMO

Os sabonetes sólidos ocupam um papel de destaque no mercado brasileiro de produtos para higiene pessoal, sendo que, o mercado para banho cresce cada vez mais. Mas para assegurar desempenho, segurança e eficácia, além da aceitação pelo consumidor, devem ser realizados testes de estabilidade, que poderão fornecer indicações sobre o comportamento do produto, em determinado intervalo de tempo frente a condições ambientais a que possa ser submetido, desde a fabricação até o término da validade. Os testes de estabilidade, por exemplo, tentam reproduzir todas as condições de estoque que podem ocorrer em todas as estações ou as regiões para onde o produto é levado. No entanto, na área cosmética não existe um protocolo único oficial padronizando os estudos de estabilidade, pois estes devem ser adequados aos objetivos do formulador, da forma cosmética e dos constituintes da formulação. Assim, propõe-se realizar uma revisão bibliográfica nos principais guias do Brasil, Estados Unidos e União Européia sobre como desenvolver testes de estabilidade para produtos cosméticos, principalmente para sabonetes sólidos. Dessa maneira, estabilidade é definida como a extensão em que um produto retém, dentro dos limites especificados e dentro do período de armazenagem e de uso (isto é, prazo de validade), as mesmas propriedades e características que possuía no momento em que foi fabricado. Estabelecendo-se, assim, as propriedades e características que devem ser mantidas, deve-se realizar testes corriqueiros de controle de qualidade. Dessa maneira, para avaliação da estabilidade acelerada e normal, amostras de sabonetes sólidos glicerizados, de mesma fragrância e lote, foram avaliadas quanto ao seu odor, aspecto, pH e alcalinidade livre. Dessa forma, conclui-se que os ensaios propostos por este trabalho, garantem a estabilidade físico-química e a qualidade do produto. Assim, conforme descrito em materiais e métodos, o conjunto de ensaios aqui mostrado pode constituir um protocolo para avaliar a estabilidade dos sabonetes sólidos glicerizados.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	7
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
3 MATERIAIS E MÉTODOS	29
3.1 Materiais	29
3.1.1 Produto Cosmético e reagentes	29
3.1.2 Equipamentos	29
3.2 Métodos	30
3.2.1 Teste de Estabilidade Normal	30
3.2.2 Teste de Estabilidade Acelerada ou Preliminar	32
3.2.3 Avaliação Olfativa	33
3.2.4 Avaliação Visual	37
3.2.5 Determinação da Perda de Peso	39
3.2.6 Determinação do pH	40
3.2.7 Determinação da Alcalinidade Livre	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 Teste de Estabilidade Normal	43
4.2 Teste de Estabilidade Acelerada ou Preliminar	50
5 CONCLUSÃO	57
6 REFERÊNCIAS	58

1. INTRODUÇÃO

Historicamente o ser humano recorre aos cuidados com beleza e higiene. A fabricação de sabão é, sem dúvida, uma das atividades industriais mais antigas de nossa civilização. Até o começo do século passado, como muitos outros produtos de higiene pessoal e cosméticos, os sabonetes eram importados da Europa, mais especificamente da França. No Brasil, eram produzidos apenas sabões artesanais, em formatos de grandes blocos, destinados à lavagem de roupas. Nesses períodos, sabonetes importados eram considerados artigos de luxo e encontrados apenas em farmácias, sob encomenda (Sasson *et al.*, 2009; Hattge, 2009).

Por volta de 1880, foram fundadas as duas primeiras fábricas de artigos de higiene pessoal, a Imperial Drogaria e Pharmácia de Granado & Cia, no Rio de Janeiro, e a José Millani & Cia, em São Paulo. Com o passar dos anos, os sabonetes produzidos em larga escala por essas empresas se tornaram mais aceitos que os importados. Eles eram feitos à base de glicerina e tinham uma coloração escura. Nesse período, a Pharmácia Granado lançou a Phebo, fabricada originalmente em Belém do Pará, e em 1913, a Millani lançou o Gessy, que por influência européia, era rosa e prensado à mão (Hattge, 2009).

No final da década de 1920, a marca que se destacou no mercado nacional foi a Eucalol. Esses sabonetes tinham a cor verde, em função do principal ingrediente da formulação, o eucalipto. A partir desse período, várias multinacionais de produtos de higiene e limpeza se instalaram no Brasil, dentre elas, a Colgate & Cia, que levou para o mercado o sabonete Palmolive (Hattge, 2009).

Assim, o consumo de produtos de beleza e higiene começava a se introduzir nos hábitos dos brasileiros. Nos anos 40 várias novidades nacionais no setor foram lançadas. Dessa maneira, na cidade de Porto Alegre, o perfumista Carlos Lutz, em 1949, fundou a Memphis. Os sabonetes e as loções da linha Alma de Flores fizeram a empresa prosperar. A fragrância da linha Alma de Flores e outros produtos ainda são desenvolvidos dentro da própria empresa, sendo este um dos fatores

responsáveis pela trajetória da mesma. O sabonete Senador, lançado em 1973, continua sendo um dos principais produtos da empresa e exibe em sua linha diferentes desodorantes e colônias (Ashcar, 2001).

Dessa forma, com a evolução tecnológica das últimas décadas, houve um grande aprimoramento na industrialização de produtos cosméticos e isso teve como consequência uma maior complexidade na obtenção do produto acabado. De acordo com dados levantados em 2008, pela Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC) o mercado brasileiro de cosmético é o terceiro maior do mundo, com um faturamento líquido de R\$ 21,7 bilhões. Isso se deve ao fato da participação crescente da mulher no mercado de trabalho, as novas tecnologias aplicadas à produção e a busca pela juventude. O Brasil é o primeiro mercado em desodorante; o segundo em produtos infantis, produtos masculinos, higiene oral, produtos para cabelos, proteção solar, perfumaria e banho (Sasson *et al.*, 2009; SEBRAE, 2008).

Entre os produtos para higiene pessoal, os sabonetes sólidos ocupam um papel de destaque no mercado brasileiro. Também, o mercado para banho cresce cada vez mais. Uma reportagem da Folha Vitória (2010) mostra que os brasileiros tomam em média 19,8 banhos semanais, quase três por dia, já na Índia são três banhos por semana. Essa pesquisa de comportamento foi realizada em dez países, mostrando, ainda, que os russos tomam 8,4 banhos semanais, japoneses, aproximadamente, 8 banhos por semana, franceses com 7,7 banhos semanais, americanos com 7,4, alemães e italianos, por volta de, 6 banhos por semana, britânicos 5,6 e chineses 4,9 banhos semanais. No Brasil, nesta pesquisa foram ouvidas 1.057 pessoas de ambos os sexos e com idade entre 18 e 65 anos nas cidades de São Paulo, Rio de Janeiro, Porto Alegre e Recife (Sasson *et al.*, 2009).

Dessa forma, está ocorrendo um aperfeiçoamento focado tanto na higiene e tratamento pessoal quanto nas propriedades sensoriais dos produtos cosméticos. Isso se deve a uma maior disponibilidade de diferentes substâncias químicas e, também, ao crescimento de pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de produtos cosméticos (Sasson *et al.*, 2009).

As propriedades sensoriais dos produtos cosméticos influenciam o consumidor de forma fisiológica e psicológica, produzindo impressões e sensações. A combinação de estímulos aos sentidos permite correlações infinitas potencializando a efetiva comunicação entre determinada marca e consumidor (Hattge, 2009; Moraes, 2007).

Os aditivos, como fragrâncias ou corantes, ativam regiões específicas do nosso cérebro, aumentando a produção de endorfinas e, conseqüentemente, gerando o bem-estar físico, mental e emocional. As fragrâncias têm participação importante na percepção do usuário, viabilizando a aceitação dos mais diversos produtos de higiene pessoal e cosméticos (Sasson *et al.*, 2009; Moraes 2007).

Nesse mesmo posicionamento, as características essenciais de qualidade esperadas pelo consumidor de sabonetes para uma maior aceitação no mercado, são eficácia funcional e cosmética, além de segurança, beleza e características organolépticas. O grau de aceitabilidade dos sabonetes sólidos é diretamente proporcional, primeiramente, aos atributos: limpeza, cuidado com a pele, hidratação, perfume agradável (este não deve interferir no perfume pessoal) e intensidade da espuma. Já os atributos secundários são cor, preço, embalagem e durabilidade (Sasson *et al.*, 2009).

Dessa forma, as empresas de produtos cosméticos buscam, cada vez mais, garantir qualidade e segurança de seus produtos antes de disponibilizá-los ao consumo. Produtos expostos ao consumo e que apresentem problemas de estabilidade organoléptica, físico-química e/ou microbiológica, além de descumprirem os requisitos técnicos de qualidade, podem, ainda, colocar em risco a saúde do consumidor e este, por sua vez, deixará de apreciar o produto, colocando em risco a confiança da empresa (Brasil, 2004).

Assim, propõe-se realizar uma revisão bibliográfica nos principais guias, nacionais e internacionais que tratam do registro de produtos cosméticos, sobre como desenvolver testes de estabilidade para produtos cosméticos, principalmente para sabonetes sólidos glicerizados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Ansel, Popovich e Allen (2000) descrevem que: “Estabilidade é definida como a extensão em que um produto retém, dentro dos limites especificados e dentro do período de armazenagem e de uso (isto é, prazo de validade), as mesmas propriedades e características que possuía na ocasião em que foi fabricado”. Estabelecendo-se, assim, as propriedades e características que devem ser mantidas, os profissionais devem realizar testes corriqueiros de controle de qualidade.

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, ANVISA (2004), pelo perfil de estabilidade de um produto cosmético é possível avaliar seu desempenho, segurança e eficácia, além de sua aceitação pelo consumidor. O estudo de estabilidade poderá fornecer indicações sobre o comportamento do produto, em determinado intervalo de tempo frente a condições ambientais que possa ser submetido, desde a fabricação até o término da validade. Os testes de estabilidade, por exemplo, tentam reproduzir todas as condições de estoque que podem ocorrer em todas as estações ou para as regiões onde o produto é levado (Herman, 2002).

No que se refere a protocolos de estabilidade, a Associação Brasileira de Cosmetologia, ABC (s. d.), indica que os procedimentos para estudos de estabilidade de produtos farmacêuticos não são totalmente passíveis de aplicação devido às diferenças nas suas definições, composição, conceito e uso dos produtos cosméticos. Por outro lado, em função da competitividade existente entre as empresas do setor de cosméticos, a ANVISA (2004) cita que os profissionais ligados a esta área podem empregar referências sobre os estudos de estabilidade utilizados pela indústria farmacêutica, mas com todas as adaptações necessárias.

Determinadas características de estabilidade de produtos cosméticos, definidas pelo formulador, estão baseadas em parâmetros subjetivos, como cor e odor. Por isso, é importante ressaltar que o padrão de estabilidade depende

em larga escala do observador. Assim, os observadores devem ser treinados e conscientizados da importância dos testes de estabilidade. Dessa maneira, não devem fazer os testes sozinhos, geralmente, o primeiro observador faz suas análises, consecutivamente, a segunda pessoa faz e assim por diante, para então, todos os observadores discutirem as impressões das avaliações (Zanin *et al.*, 2001).

Análise olfativa

Como apontado por Neves (2010), o olfato é o terceiro sentido que mais influência as pessoas na hora da compra de um produto, depois da visão e da audição. Fragrâncias e perfumes têm sido utilizados por milhares de anos e transmitem mensagens de beleza (perfumes e cremes), limpeza (sabonetes e produtos para limpeza da casa) e funcionalidade (sabão em pó, por exemplo). Esses têm o poder de desencadear efeitos mentais e psicológicos, além de oferecerem um caminho seguro para o desenvolvimento de novos produtos e tecnologias.

Nos Estados Unidos, uma das primeiras empresas a empregar fragrâncias para o marketing foi a Disney, que introduziu cheiro de pólvora e borracha queimada nas salas de cinema, para dar um ar de realismo aos filmes de ação e cheiro de pipoca nas ruas e nos parques, para despertar o apetite dos seus visitantes (Neves, 2010).

O termo fragrância está relacionado ao perfume, cheiro ou odor produzido por uma substância ou mistura de substâncias. A fragrância é o ponto fundamental no desenvolvimento de um novo produto cosmético, pois ela precisa harmonizar-se com os atributos deste e com as expectativas do consumidor, ou seja, sua função vai além da necessidade de mascarar o possível odor desagradável de alguns ingredientes utilizados na formulação. Muitas vezes, além da eficácia dos ativos, a fragrância transmite um cheiro de leveza e frescor, fazendo com que o consumidor associe a fragrância ao posicionamento do produto no mercado, assim, vendo que a fragrância está intimamente ligada à funcionalidade do produto (Neves, 2010).

No Brasil, os padrões de qualidade e segurança das matérias primas utilizadas na elaboração das fragrâncias são divulgadas pela Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Essenciais, Produtos Químicos Aromáticos, Fragrâncias, Aromas e Afins (Abifra), com sede em São Paulo, capital. Essa entidade é filiada a duas organizações internacionais: International Fragrance Association (IFRA), que representa o setor de fragrâncias, e a International Organization of the Flavor Industry (IOFI), que representa o setor de aromas. Ambas financiam e implementam programas científicos que visam estabelecer as boas práticas de fabricação (BPF) desses segmentos e garantir o uso seguro de seus produtos (Neves, 2010).

Análise do aspecto visual das embalagens

Além de estimular o olfato dos consumidores a visão, também estabelece uma forte relação com as emoções humanas. A utilização simbólica das cores esteve presente no cotidiano de todas as civilizações, desde a antiguidade. Até hoje, há um bombardeio de informações através de muitos estímulos visuais como televisão, jornais, outdoors, embalagens, etc. As cores nas embalagens dos produtos cosméticos exercem um poderoso fator de atração (Hattge, 2009).

A embalagem pode ser definida como um meio econômico de fornecer proteção, identificação, informação, acondicionamento, praticidade e aceitabilidade para um produto durante o seu armazenamento, transporte, exposição até o momento de sua utilização. As embalagens são inerentes aos produtos, agregam maior valor, apelo e significado a eles. Essa, além de formar um conceito de marca junto ao consumidor, é um fator decisivo no cenário competitivo, mesmo para empresas de menor porte, que não tem suporte financeiro para grandes campanhas de marketing (Aulton, 2005; Hattge, 2009).

Análises físico-químicas

Sabões e sabonetes são obtidos pela reação de saponificação, que consiste na adição de álcali à matéria graxa, resultando num sal de ácido graxo

com propriedades detergentes. Para fornecer características especiais aos sabões, outras substâncias são adicionadas na sua fabricação, como, conservantes e tensoativos (Sasson *et al*, 2009; Diavão, 2009).

Também, a melhora no produto final, por exemplo, inclui ajustes no pH alcalino dos sabonetes. O conhecimento do pH da formulação pode prevenir uma eventual irritação oriunda de valores extremos de pH. Além disso, a segurança dos ingredientes utilizados tem de ser assegurada, para evitar qualquer irritação ou efeito adverso no contato com a pele, já que o pH cutâneo está entre 5,5 a 6,5 (Monteiro, 2010; Mendez; Garcia; Saraiva, 2010; Diavão, 2009).

A legislação brasileira estabelece pH em torno de 10,4, com máximo de 11,5 para sabonetes em barra. Ainda, a ANVISA (2008) cita que o pH deve ser determinado por potenciometria, que é a determinação da diferença de potencial entre dois eletrodos, o de referência e o de medida. Também, se o produto for sólido ou semi-sólido é recomendável preparar uma solução aquosa da amostra em uma concentração pré-estabelecida, como solução a 10% (Barbosa; Silva, 1995).

A alcalinidade livre é determinada por reação de neutralização ou titulometria de neutralização. Para a determinação de alcalinidade livre, em sabonetes sólidos, é recomendável conter o mínimo possível de alcalinidade livre, por exemplo, os sabonetes infantis devem conter, no máximo, 0,5% de alcalinidade livre expressa em hidróxido de sódio. Nesse método é importante fazer três determinações de volume gasto do titulante e usar o valor médio para diminuir o erro, pois a titulação é um método visual. Também, proceder o ensaio em branco para posterior correção do volume de titulante consumido (Ohlweiler, 1976; Brasil, 2008).

Normas Regulatórias dos Testes de Estabilidade

Selecionar as condições estressantes e as metodologias usadas para prever o prazo de validade do produto é de responsabilidade do formulador. Os parâmetros para os testes de estabilidade devem compreender diferentes

avaliações, nos quais, os produtos possam ser transportados e utilizados em diversos locais com diferentes climas e condições de temperatura e umidade (Zanin *et al.*, 2001; Rieger, 1991).

Dessa maneira, as alterações que, por conseguinte venham a ocorrer nos produtos cosméticos podem ser classificadas como extrínsecas, referem-se aos fatores externos aos quais os produtos estão expostos e intrínsecas, relacionadas a fatores inerentes da formulação, sobretudo, à interação de seus ingredientes entre si e/ou com o material de acondicionamento, resultando em incompatibilidades de natureza física ou química que podem ou não serem visualizadas pelo consumidor (Zanin *et al.*, 2001; Diavão, 2009; Brasil, 2006).

Conforme classificação de Diavão (2009), para fatores extrínsecos, são elencados:

- Tempo: caracteriza o envelhecimento do produto, causando alterações nas características organolépticas, físico-químicas, microbiológicas e toxicológicas (Brasil, 2004);
- Temperatura: valores elevados podem acelerar reações físico-químicas e químicas, ocasionando alterações na atividade dos componentes, aspecto, cor e odor. Também, temperaturas baixas podem desencadear possíveis alterações físicas como turvação, precipitação, entre outros (Brasil, 2004; Sinko, 2008);
- Luz solar, luz ultravioleta (UV) artificial e oxigênio: a energia da luz, da mesma forma que o calor, pode promover a ativação necessária para que uma reação ocorra. Para que as moléculas sejam ativadas, é necessária radiação de frequência apropriada e uma quantidade de luz suficiente. O espectro solar é composto por uma série de radiações, a radiação ultravioleta apresenta comprimentos de onda menor do que a radiação visível e é normalmente dividida em três faixas: UV-A, UV-B e UV-C. Sendo que a radiação UV-B (290 a 320 nm) pode causar fotodegradação dos produtos. Assim, a luz UV é uma radiação de alta energia que origina a formação de radicais livres e juntamente com o oxigênio promove reações de óxido-redução. Estudos deste tipo são muito

recomendados quando os produtos estão em embalagens transparentes ou embalagens plásticas. Nos ensaios de exposição à luz solar o resultado pode ser muito variado, pois depende da época do ano e da localização geográfica. Assim, pode-se utilizar uma fonte de luz artificial para desencadear os efeitos do sol. A fonte deve emitir uma distribuição de energia radiante similar a luz solar. Também, o material de acondicionamento pode sofrer descoloração (ABC, s. d.; Sinko, 2008; D'Leon, 2001; Aulton, 2005);

- Umidade: afeta as formas farmacêuticas e os produtos cosméticos sólidos. O armazenamento de produtos em ambientes com alta taxa de umidade relativa do ar (UR) promove processos de decomposição dos componentes da fórmula. Assim, poderá alterar volume, peso e aspecto físico, por exemplo, os produtos podem ficar pegajosos ou amolecidos. Também, pode envolver problemas com a contaminação microbiana. Para isso, é importante minimizar o acesso à umidade durante a estocagem dos produtos e a embalagem correta pode contribuir para isso (Brasil, 2004; Aulton, 2005; ABC, s. d.; Florence, 2003);
- Contaminação microbiana: os produtos cosméticos mais suscetíveis à contaminação são os que apresentam água em sua formulação, por exemplo, emulsões ou géis. Também, quando houver necessidade, devem-se utilizar sistemas conservantes adequados (Brasil, 2004; Zanin *et al.*, 2001);
- Material de acondicionamento: vários aspectos se relacionam com a embalagem, incluindo proteção contra fatores mecânicos, climáticos, biológicos e químicos, segurança e compatibilidade, por exemplo, entre embalagem e formulação. Existem várias fontes de degradação dos materiais de acondicionamento, como, exposição à luz, absorção de vapor de água, entre outros (Sinko, 2008; Aulton, 2005; Brasil, 2004);
- Vibração: caracterizado quando o produto está sendo transportado. Pode acarretar em separação de fases de emulsões que poderá ser agravado pela alteração de temperatura durante o

transporte. Também, produz danos a embalagem, etiquetas ou impressões, que podem sofrer abrasão, danificando a aparência visual do produto (Brasil, 2004; Aulton, 2005).

Ainda, conforme classificação de Diavão (2009), para fatores intrínsecos, são elencados:

- Compatibilidade química: propriedade que produtos cosméticos apresentam em conservar dentro de certos limites pré-determinados a concentração de um ingrediente considerado essencial para sua segurança e eficácia (D'Leon, 2001).
 - pH: assegura a estabilidade dos ingredientes da formulação, eficácia e segurança. Esta análise é de extrema importância, pois o pH deve ser mantido durante o prazo de validade (Brasil, 2004; Garcia *et al.*, 2009);
 - Reações de óxido-redução: altera a atividade das substâncias ativas, das características organolépticas e físicas da formulação (Brasil, 2004);
 - Interação entre os componentes da fórmula e interação entre estes e o material de acondicionamento: anula ou altera a ação do produto, pois podem ocorrer alterações químicas (Brasil, 2004).
- Compatibilidade física: propriedade que produtos cosméticos apresentam em reter, de forma inalterada, as características físicas que apresentavam, após sua fabricação. Poderá alterar o aspecto físico do produto, como separação de fases, cristalização, odor, textura, cor, consistência, sensação ao tato, entre outros (Brasil, 2004; D'Leon, 2001).

Tendo em vista a rapidez com que o setor produtivo deseja lançar os produtos de higiene pessoal e cosmética no mercado, para atender a demanda da moda, e de surgimento constante de novos materiais, muitas vezes os fabricantes não conseguem realizar o teste de estabilidade normal ou de longa duração de seus produtos. Assim, torna-se essencial realizar técnicas que

identifiquem rapidamente a formulação apropriada para um determinado produto cosmético (D' Leon, 2001).

Por isso há diferentes estudos de estabilidade que estarão de acordo com o objetivo que se pretende alcançar em cada produto. Estes estudos podem ser classificados, de acordo com D' Leon (2001), em:

- Pré-formulação: quando se pretende selecionar de forma adequada os componentes de um produto, suas concentrações, as condições de processo de fabricação e as características da embalagem;
- Determinação da vida útil ou *shelf life*: quando se pretende estabelecer o período de tempo no qual um produto de composição definida, procedimento de fabricação estabelecido, numa embalagem determinada, é capaz de conservar suas características químicas, físicas, toxicológicas, dentro de especificações estabelecidas;
- Comportamento na fase de comercialização: desenvolve-se como princípio do cumprimento das BPF vigentes e confirmam, ou não, a vida útil estabelecida inicialmente.

De outra maneira, os estudos de estabilidade podem ser classificados de acordo com a duração, em estudos de estabilidade acelerada, normal e longa. Dessa forma, segundo ANVISA (2004), são divididos em:

- Estabilidade acelerada, preliminar ou de curto prazo: emprega condições extremas de temperatura, umidade e luz, com o objetivo de acelerar possíveis reações entre seus componentes, como surgimento de alterações nas características organolépticas e físico-químicas. Outra condição de estresse são os ciclos térmicos: nesses ensaios submete-se o produto a mudanças bruscas de temperatura (24 horas sob altas temperaturas, seguido por 24 horas em temperaturas baixas) repetindo-se o ciclo durante período estabelecido. Geralmente, tem duração de dez a quinze dias. Enfatiza-se, que as extrapolações das

condições “normais” devem ser feitas com cuidado e que o formulador deve certificar-se que tais extrapolações são válidas. Portanto, é aconselhável fazer o teste de estabilidade normal concomitante para confirmar, posteriormente, se essas hipóteses são válidas (Diavão, 2009; ABC, s. d.; Ansel; Popovich; Allen, 2000; D’Leon, 2001; Aulton, 2005; ANVISA, 2004);

- Estabilidade normal ou acelerada: fornece dados para prever a estabilidade do produto, tempo de vida útil e compatibilidade da formulação com o material de acondicionamento. Esse estudo é preditivo e pode ser empregado para estimar o prazo de validade dos cosméticos. Assim, os produtos são submetidos a condições menos extremas, sob aquecimento em estufas, resfriamento em refrigeradores, exposição à radiação luminosa e a temperatura ambiente. Os parâmetros avaliados, também, estão relacionados com as características organolépticas e físico-químicas. Geralmente tem duração de noventa dias, podendo ser estendido de seis a doze meses (Diavão, 2009; ANVISA, 2004);
- Estabilidade de longa duração ou de prateleira: valida os limites de estabilidade do produto e comprova o prazo de validade estimado no teste de estabilidade normal. Esse estudo é utilizado para avaliar o comportamento do produto em condições normais de armazenamento a temperatura ambiente. Geralmente, avalia-se periodicamente até que se expire o prazo de validade (Diavão, 2009; ANVISA, 2004).

Entretanto, D’ Leon (2001), indica, que os resultados do teste de estabilidade acelerada não podem ser assumidos como verdadeiramente equivalentes ao tempo de vida útil. Por isso, é importante selecionar os ambientes, pois um ou mais testes podem destruir o produto em condições extremas. Mas, se o produto for destruído por condições não tão estressantes, por exemplo, temperatura ambiente, então o produto deve ser considerado instável (Rieger, 1991).

No Brasil é obrigatório indicar o prazo de validade na embalagem dos produtos de higiene pessoal e cosmética à vista do consumidor, conforme Resolução Res 79/00 e Lei 8078/90 – Código de Proteção e Defesa do Consumidor. Com isso, roteiros para estudos de estabilidade estão disponíveis e descritos por instituições, centros de pesquisa, institutos ou órgãos regulamentadores. Nos Estados Unidos e na União Européia, também há roteiros para estudos de estabilidade a fim de orientar as empresas (Brasil, 2004; ABC, s. d.).

A ANVISA através dos guias: Guia para Avaliação de Segurança de Produtos Cosméticos (2003), Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos (2004) e Guia de Controle de Qualidade de Produtos Cosméticos – Uma abordagem sobre os ensaios físico-químicos (2008) orienta os profissionais para conduzir os estudos de estabilidade e os testes físico-químicos utilizados nestes estudos. Ainda, a ABC, através do guia: Estudo da Estabilidade de Produtos Cosméticos (s.d.), também orienta os profissionais para os testes de estabilidade.

Na União Européia *The European Cosmetics Association* (COLIPA) cita orientações para os testes de estabilidade através do *Guidelines on Stability Testing of Cosmetic Products* (COLIPA, 2004). Ainda, pela *European Medicines Agency* (EMA), na União Européia, ou pela *Food and Drug Administration* (FDA), nos Estados Unidos, têm-se a disposição *Guideline on Stability Testing*. Este guia fornece informações através *The International Conference on Harmonization* (ICH), que publicou *ICH Harmonized Tripartite Guideline*, o qual contempla vários guias sobre os testes de estabilidade, como *Stability Testing of New Drug Substances and Products* (2003), *Photostability Testing of New Active Substances and Medical Products* (1998), *Evaluation for Stability Data* (2003) e *Stability Data Package for Registration Applications in Climatic Zones III and IV* (2003).

O guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos (ANVISA, 2004) apresenta alguns aspectos que devem ser considerados nos testes de estabilidade, sendo físicos, químicos, microbiológicos, funcionalidade e segurança. Os parâmetros de avaliação na estabilidade podem ser:

organolépticos (aspecto, cor, odor e sabor), físico-químicos (pH, densidade, viscosidade e ingredientes) e microbiológico (contagem microbiana).

Para os testes de estabilidade, este guia cita que as condições de armazenagem mais comuns são: temperatura ambiente monitorada, temperaturas altas, como, 37, 40, 45 e/ou 50 ± 2 °C, temperaturas baixas, como 5 ± 2 °C. Também, para os estudos de estabilidade que envolva umidade considera-se o valor de umidade relativa do ar igual a $65 \pm 5\%$ UR, sendo que o Brasil pertence à Zona IV, climática quente (tropical) ou Mercado Global. No entanto, informa que a ocorrência de alteração físico-química é frequente, e até mesmo esperada, para as amostras expostas a temperaturas mais altas, portanto, os resultados obtidos devem ser avaliados cuidadosamente (Brasil, 2004).

Além das diferentes temperaturas, segundo a ANVISA (2004), as amostras devem ser expostas a radiação luminosa, que pode ser luz solar captada através de vitrines especiais para esse fim ou lâmpadas que apresentem espectro de emissão semelhante ao do sol, como as lâmpadas de xenônio ou outras fontes de UV. Indica, também, os ciclos de congelamento e descongelamento, que poderiam ser:

- ciclos de 24 horas a temperatura ambiente e 24 horas a - 5 °C;
- ciclos de 24 horas a 40 °C e 24 horas a 4 °C, durante quatro semanas;
- ciclos de 24 horas a 45 °C e 24 horas a - 5 °C, durante 12 dias (ou 6 ciclos);
- ciclos de 24 horas a 50 °C e 24 horas a - 5 °C, durante 12 dias (ou 6 ciclos).

Para a periodicidade das avaliações das amostras, informa que pode variar conforme a experiência técnica, as especificações do produto, as características do produto ou o sistema conservante utilizado. Para a amostra padrão, ou de referência, pode-se usar uma amostra mantida em geladeira ou em temperatura ambiente, ao abrigo da luz (Brasil, 2004).

A ANVISA (2004) cita, ainda, o teste de transporte e distribuição. Este tem a finalidade de prever o comportamento do produto em todo o sistema logístico, onde o produto cosmético estará exposto à temperatura, vibração, umidade, pressão e impacto. Neste contexto, um programa de transporte deve ser estabelecido para determinar a capacidade da embalagem resistir às condições de estresse normalmente encontradas no manuseio e no transporte e para avaliar a estabilidade da embalagem mais o produto frente às diferentes condições reais de manuseio, transporte e estocagem.

O guia para Avaliação de Segurança de Produtos Cosméticos (ANVISA, 2003) relata sobre a necessidade de avaliar a segurança dos produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes. A empresa é responsável pela segurança do produto cosmético e o mesmo deve ser seguro nas condições normais de uso. Para isso, as empresas devem empregar recursos técnicos e científicos capazes de reduzir possíveis danos aos usuários.

Ainda, o guia de Controle de Qualidade de Produtos Cosméticos – Uma abordagem sobre os ensaios físico-químicos (ANVISA, 2008) descreve sobre os ensaios analíticos, como análises de cor, aspecto, odor, determinação de pH, alcalinidade livre, acidez livre, entre outros usados no controle de qualidade. Os ensaios são requisitos necessários para a garantia da qualidade, segurança e eficácia do produto e, não somente como exigência regulatória.

A Associação Brasileira de Cosmetologia (ABC) tem o objetivo de promover o desenvolvimento da cosmetologia, sendo formada por um grupo de profissionais das áreas de farmácia e química. A ABC é o representante oficial do Brasil junto ao *The International Federation of Societies of Cosmetic Chemists* (IFSCC). O guia Estudo da Estabilidade de Produtos Cosméticos (ABC, s.d.) cita que os testes de estabilidade são utilizados como subsídio para estimar o prazo de validade do produto. Considerando que quanto maior o grau de aceleração do envelhecimento do produto, por exemplo, teste de estabilidade acelerada onde se tem condições extremas de temperatura, umidade e luz, maior é o risco de que as alterações causadas não venham a ocorrer no mercado. Por isso, quando as condições de teste se aproximam das

condições de mercado e quando a duração do teste é mais longa, melhor será o resultado do estudo de estabilidade.

As condições de armazenamento indicadas por este guia ABC (s.d.) são: temperatura ambiente, temperaturas elevadas, que podem variar entre 37 a 50 °C, temperatura baixa, como 5 °C e exposição a radiação luminosa. A periodicidade das avaliações pode ser no tempo zero (t_0), 7, 15, 30, 60 e 90 dias. Os critérios sugeridos para aprovação ou não dos produtos cosméticos podem ser, por exemplo, aspecto, sendo que o produto deve manter-se íntegro durante os três primeiros meses de teste e pequenas alterações são aceitáveis, mas o produto deve manter seu aspecto inicial em todas as condições de teste, por um mínimo de dois meses, exceto a 50 °C, freezer ou ciclos, para cor e odor no qual o produto deve manter-se estável no mínimo por um mês.

O *Guidelines on Stability Testing of Cosmetic Products* (COLIPA, 2004) relata sobre os estudos de estabilidade no desenvolvimento de produtos cosméticos. A COLIPA informa que este guia pode dar um “pontapé inicial”, mas o importante é avaliar cuidadosamente os novos produtos e tecnologias e, onde for apropriado, refletir sobre os resultados dos testes de estabilidade, tanto para produto acabado como para as novas formulações.

Para os testes de estabilidade são sugeridas temperaturas de 37, 40 e 45 °C durante um, dois ou três meses. A temperatura usada e o tempo de duração dependem do tipo de produto e as fragrâncias podem interagir mais com o produto do que com a cor. Por isso é importante realizar análises olfativas criteriosas, analisando ao mesmo tempo uma amostra do produto sem perfume e outra amostra sem corante, isolando estes parâmetros para ter certeza da causa do problema, se este ocorrer.

Para que os resultados do teste de estabilidade sejam o mais coerente possível com o prazo de validade, a COLIPA (2004) fornece um chek-list:

- Determinar os parâmetros: relevante para o tipo de produto, fórmula específica e embalagem. Estes devem estar de acordo com a legislação;

- Determinar as condições: relevante para o produto que ficará estocado, como, temperatura, luz, umidade, efeitos físicos, entre outros;
- Determinar as características da embalagem: tipo, tamanho e material;
- Determinar as interações entre embalagem e formulação;
- Determinar o teste de estabilidade: onde o estudo será realizado, por exemplo, lote laboratorial, piloto ou produção;
- Determinar as variantes do produto: cor, fragrância, etc;
- Determinar a frequência das análises;
- Determinar a amostra padrão: para posterior comparação e para investigar os parâmetros específicos.

Segundo o *Guideline on Stability Testing: Stability Testing of New Drug Substances and Products* (2003), preconizado tanto pela *European Medicines Agency* (EMA) e pela *Food and Drug Administration* (FDA), publicado pela *International Conference on Harmonization* (ICH), os estudos de estabilidade devem incluir, quando apropriado, testes físicos, químicos, biológicos e microbiológicos. Estes devem assegurar qualidade, segurança e/ou eficácia dos produtos. O estudo de estabilidade acelerado deve incluir os efeitos de temperatura ($40 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ / $75 \pm 5\%$ UR), umidade (75% UR ou maior), efeitos da luz e oxidação, se apropriado. Ainda, recomenda-se analisar o produto por seis meses, com avaliações periódicas nos tempos zero, três e seis meses. Esse guia cita que quando houver mudanças significativas do produto no teste acelerado deve se refazer o teste e, também, deve-se avaliar com cuidado o teste de longa duração .

No teste de estabilidade intermediário, ou normal, é recomendado analisar as amostras por até doze meses, com avaliações periódicas nos tempos zero, seis, nove e doze meses. A condição de estoque, para altas temperaturas, poderá ser $30 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ / $65 \pm 5\%$ UR. Para os estudos de longa duração, as avaliações podem ser realizadas a cada três meses no primeiro ano, a cada seis meses no segundo ano e anualmente após esse período,

sendo as condições de estoque a 5 ± 3 °C, 25 ± 2 °C/ $60 \pm 5\%$ UR ou a 30 ± 2 °C/ $65 \pm 5\%$ UR (ICH, 2003).

Os guias *Evaluation for Stability Data* (ICH, 2003) e *Stability Data Package for Registration Applications in Climatic Zones III and IV* (ICH, 2003) citam que os produtos estocados nos testes de estabilidade normal, só poderão ter o prazo de validade confirmado no teste de estabilidade *shelf life*. Para zonas climáticas III e IV, como é o caso do Brasil, as condições de armazenamento são doze meses a 25 ± 2 °C/ $60 \pm 5\%$ UR ou a 30 ± 2 °C/ $65 \pm 5\%$ UR e para seis meses a 40 ± 2 °C/ $75 \pm 5\%$ UR. Para condições mais extremas, o estudo pode ser conduzido, durante três meses, num ambiente extremamente quente e seco, como 50 °C, e em condições de extrema umidade, como 25 °C/ 80% UR, sendo recomendado para formas sólidas.

No guia *Photostability Testing of New Active Substances and Medical Products* (ICH, 1998) é indicado realizar estudos de fotoestabilidade que compreendem os estudos de estabilidade acelerada. Tanto o produto quanto a embalagem, devem ser expostos à luz, para avaliar possíveis alterações na formulação ou no material de acondicionamento. Este guia mostra um fluxograma de como realizar o teste: primeiramente deve se avaliar a formulação, se esta apresentar alguma alteração, no entanto, for aceitável, pode se seguir o teste, mas se a alteração for significativa o teste deve ser encerrado e o produto deve ser reformulado. Mas se o teste continuar, avaliar a embalagem primária e após a embalagem secundária.

Para esse teste de fotoestabilidade, a amostra padrão poderá ser armazenada num ambiente com controle de temperatura, para minimizar as mudanças de temperatura, ou num ambiente escuro. O estudo poderá ter duração de quinze a noventa dias. O guia descreve duas opções de distribuição espectral para a realização dos testes:

- Opção 1: utilizar uma fonte de luz similar ao padrão de emissão D65/ID65, como uma lâmpada fluorescente artificial combinando emissão de luz visível e UV (lâmpada de xenônio). D65 é o padrão internacional reconhecido para luz do dia, como definido

na ISO 10977 (1993). ID65 é equivalente ao padrão de luz indireta de interiores. Para fonte de luz emitindo radiações significativas abaixo de 320 nm, devem-se utilizar filtros apropriados para eliminar tais radiações;

- Opção 2: a amostra deve ser exposta à combinação da lâmpada branca fluorescente fria similar à ISO 10977 (1993) e lâmpada fluorescente UV com espectro distribuído entre 320 a 400 nm, com emissão máxima de energia entre 350 nm e 370 nm.

A *The International Conference on Harmonisation* (ICH) é um grupo que reúne as autoridades regulatórias da Europa, Japão e Estados Unidos. O objetivo do trabalho é fazer recomendações sobre as maneiras de alcançar uma maior harmonização na interpretação e aplicação das diretrizes técnicas e exigências para o registro do produto.

A *European Medicines Agency* (EMA) é uma agência descentralizada da União Européia, formada por 35 membros e nomeados para agir no interesse público, não representa qualquer governo, organização ou setor e localiza-se em Londres. A *Food and Drug Administration* (FDA) é um órgão governamental dos Estados Unidos, sendo uma agência dentro do Departamento de Saúde e Serviços Humanos. Assim, é responsável por proteger a saúde pública, garantir segurança e eficácia de medicamentos de uso humano e veterinário, produtos biológicos, dispositivos médicos, cosméticos e produtos que emitem radiação.

Em *Delineamento de Formas Farmacêuticas*, Aulton (2005), sugere que ao realizar os testes de estabilidade deve-se ter planejamento e protocolos, os quais devem definir temperatura, umidade de armazenamento, tempo de amostragem, número de réplicas de cada lote, efeito da luz, entre outros. Também, sugere que ao iniciar o estudo se reserve duas amostras em 4 °C e 25 °C, para eventualidade de quaisquer problemas com análise de alguma das outras amostras. Para testes de estabilidade com duração de seis semanas, as temperaturas usuais podem ser 37, 50, 75 °C e 37 °C/ 75% UR; para três ou seis meses, 30, 37, 50, 75 °C e 37 °C/ 75% UR.

No entanto, Ansel, Popovich e Allen (2000) mostram valores entre 40 °C/ 75% UR e 30 °C/ 60% UR, durante seis meses, para os testes de estabilidade dos produtos. Para estudos de doze meses a cinco anos, os valores de temperatura e umidade indicados são 25 ± 2 °C e $60 \pm 5\%$ UR, durante os quais se devem realizar análises químicas periódicas e observar sinais físicos de deterioração.

Ainda, Spitz (1990) descreve que as reações químicas dobram de velocidade a cada aumento de 10 °C, seguindo isso, estocar a 2 °C, por três meses, é equivalente a estocar a 20 °C, por três semanas. Dessa mesma forma, o sabonete estocado a 37 °C, teoricamente, tem uma idade de 48 semanas a 20 °C, aproximadamente um ano. Já, quando estocado a 50 °C, por um mês, tem uma idade de 32 semanas, ou oito meses, a 20 °C, mas a essa temperatura pode ocorrer reações que jamais ocorreriam em condições normais de armazenamento. Também, cita que testar a condição 37 °C/ 70% UR é interessante, porque se aproxima das condições no trópico.

Da mesma forma que para realizar os ensaios, Prista, Alves e Morgado (1975) estabelecem normas gerais quanto ao tempo e as condições físicas que os produtos serão submetidos, por exemplo, a 25 °C a duração do ensaio pode ser 24 meses, assim, para 35 °C poderá ser de 8 meses, 45 °C ou 25 °C/ 80% UR poderá ser de 3 meses, 55 °C ou 35 °C/ 80% UR para 1 mês e 45 °C/ 80% UR para 10 dias de estudo.

Dessa maneira, segue um quadro comparativo entre Brasil, Estados Unidos e União Européia sobre as orientações e informações para esse teste.

Quadro 1. Resumo das condições a serem seguidas para os testes de estabilidade.

<i>Parâmetro</i>	<i>Órgão Regulatório e Entidades Cíveis</i>				
	<i>ANVISA (2004)</i>	<i>ABC (s.d.)</i>	<i>ICH (2003)</i>	<i>COLIPA (2004)</i>	
Temperatura p/ testes de estabilidade normal	Baixa	5 ± 2 °C	5 °C	5 ± 3 °C	sem indicação
	Ambiente	temp. ambiente monitorada	temp. ambiente	25 ± 2 °C/ 60 ± 5% UR	
	Alta	37, 40, 45 e/ou 50 ± 2 °C	37 a 50 °C	30, 40 °C, 30 ± 2 °C/ 65 ± 5% UR, 40 ± 2 °C/ 75 ± 5% UR	
Exposição à radiação luminosa	luz solar, lâmpadas de xenônio ou fontes de luz UV	luz solar, lâmpadas de xenônio ou fontes de luz UV	D65/ID65 ou lâmpada branca fria/ lâmpada UV 320 a 400 nm	sem indicação	
Duração p/ testes de estabilidade normal	90 dias	90 dias	6 a 12 meses	30, 60 ou 90 dias	
Periodicidade das avaliações	pode variar conforme experiência técnica	t ₀ , 7, 15, 30, 60 e 90 dias	t ₀ , 6, 9 e 12 meses	sem indicação	
Aspectos físico-químicos	pH, viscosidade, densidade, teste de centrifugação	pH, viscosidade, densidade	testes físicos, químicos, biológicos e microbiológicos	pH, viscosidade, mudança de peso	
Aspectos organolépticos	cor, odor, uniformidade	aspecto, cor, odor	sem indicação	cor, odor, aparência	

Segundo o guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos (ANVISA, 2004) o teste de estabilidade é considerado um procedimento preditivo, baseado em dados obtidos de produtos armazenados em condições que visam acelerar alterações passíveis de ocorrer nas condições de mercado. Dessa forma, como todo procedimento preditivo os resultados não são absolutos, mas tem probabilidade de sucesso. Por isso, os estudos do teste de estabilidade poderão dar uma idéia dos riscos envolvidos e fornecer uma base científica sólida para avaliação de problemas futuros (D' Leon, 2001).

Todos os estudos de teste de estabilidade devem ser os mais objetivos possíveis. O formulador deve modificar esses protocolos pela sua experiência passada e pela natureza do produto. Às vezes, muitos testes descritos são melhores conduzidos pela comparação de um mesmo produto cosmético que tem aceitável prazo de validade conhecido (Rieger, 2001).

Dessa maneira, os profissionais deverão pesquisar as alternativas que contribuam no desenvolvimento de um protocolo adequado que comprove segurança a estabilidade do produto, a um custo razoável, em tempo para o lançamento e, o mais importante, que seja aceito pela Vigilância Sanitária (Schueller; Romanowski, 1993).

Na área cosmética não existe um protocolo único oficial padronizando os testes de estabilidade, pois estes devem ser adequados aos objetivos do formulador, da forma cosmética e dos constituintes da formulação. Assim, serão utilizados, no contexto deste trabalho, parâmetros de qualidade frequentemente usados na indústria cosmética (D'Leon, 2001; Sasson *et al.*, 2009).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Produto Cosmético e Reagentes

Para avaliação da estabilidade de sabonetes sólidos glicerizados, foram utilizados trinta e quatro unidades de mesma fragrância e lote, envoltos por embalagem de plástico (polietileno de baixa densidade) transparente. Nesse estudo de estabilidade foi assegurada a quantidade de material necessária para produzir amostras de sabonetes sólidos suficientes para realização de todos os ensaios.

Os reagentes utilizados foram: água destilada, etanol 95° GL, solução de fenolftaleína alcoólica a 1% e solução volumétrica de ácido clorídrico 0,1N.

3.1.2 Equipamentos

Para a realização deste trabalho foram utilizadas vidrarias de laboratório e equipamentos como:

- Refrigerados Consul 380 a 6 °C;
- Estufa Biopar Modelo 5250BD de 40 ± 2 °C e 45 ± 2 °C;
- Câmara climática Modelo 420/CLDTS 150 de 37 ± 2 °C/ $70 \pm 2\%$ de umidade relativa (UR);
- Câmara com lâmpada ultravioleta (UV-C), com comprimento de onda 254 nm, da Ecolume ZW 30W, totalmente espelhada por dentro e com

as seguintes medidas: 1 metro de comprimento, 17 centímetros de altura e 20 centímetros de largura;

- pHmetro Modelo Digimed, que compreende a faixa de uso de pH entre sete e quatorze;
- Bureta, da marca Bürette Digital;
- Balança semi-analítica Modelo AS2000;
- Chapa elétrica, da marca Nova Ética.

Os equipamentos são submetidos à manutenção e à calibração periódica, de acordo com um programa estabelecido pelo responsável do Laboratório de Análises Físico-Químicas da empresa, de forma a garantir que os equipamentos forneçam resultados confiáveis.

3.2 Métodos

3.2.1 Teste de Estabilidade Normal

A realização do teste de estabilidade normal teve duração de noventa dias. Os sabonetes sólidos glicerizados foram submetidos à avaliação olfativa e visual, pesagens, pH e alcalinidade livre.

Os ambientes selecionados para as amostras de sabonete glicerizado foram:

- Refrigerador Consul 380 a 6 °C;
- Estufas Biopar Modelo 5250BD a 40 ± 2 °C e 45 ± 2 °C;
- Câmara climática Modelo 420/CLDTS 150 37 ± 2 °C/ $70 \pm 2\%$ UR;
- Temperatura ambiente a 24 ± 2 °C;
- Luz solar, as amostras foram acondicionadas em uma caixa de acrílico transparente com tampa. Esta foi colocada em um jardim para exposição solar.

Para o padrão foi escolhida a amostra armazenada no refrigerador ao invés da amostra exposta a temperatura ambiente e ao abrigo da luz, pois a maioria das normas regulatórias cita o acondicionamento no refrigerador como padrão. Assim, a amostra armazenada no refrigerador foi considerada a amostra padrão e foi usada para comparação olfativa e visual com as amostras dos outros ambientes. Assim, em cada avaliação, para as análises olfativa, visual e físico-química o padrão foi comparado com a amostra de cada ambiente.

As amostras foram acondicionadas nas suas embalagens originais, com exceção das expostas à luz solar e à temperatura ambiente, onde estas foram expostas sem a embalagem (Figura 1). Os sabonetes foram armazenados com as embalagens que irão para venda ao consumidor e assim, analisar o material de acondicionamento. Para exposição à temperatura ambiente, as amostras são avaliadas sem a embalagem para melhor análise da perda de odor. Os sabonetes expostos à luz solar tiveram metade do corpo envolto por papel alumínio, para posterior comparação visual entre a parte exposta e a parte coberta. Cada amostra foi etiquetada com o valor do seu peso inicial e conforme o ambiente selecionado. As amostras foram mantidas nos ambientes com a etiqueta voltada para a prateleira.

Em cada ambiente foi colocada uma amostra de sabonete sólido glicerinado, sendo uma amostra para cada tempo (t_{15} , t_{30} , t_{60} e t_{90} dias). Dessa forma, o número de amostras foi assim estabelecido para minimizar uma possível contaminação que poderia ocorrer durante a manipulação das amostras e, também, para suprir eventuais perdas de material na realização das análises.

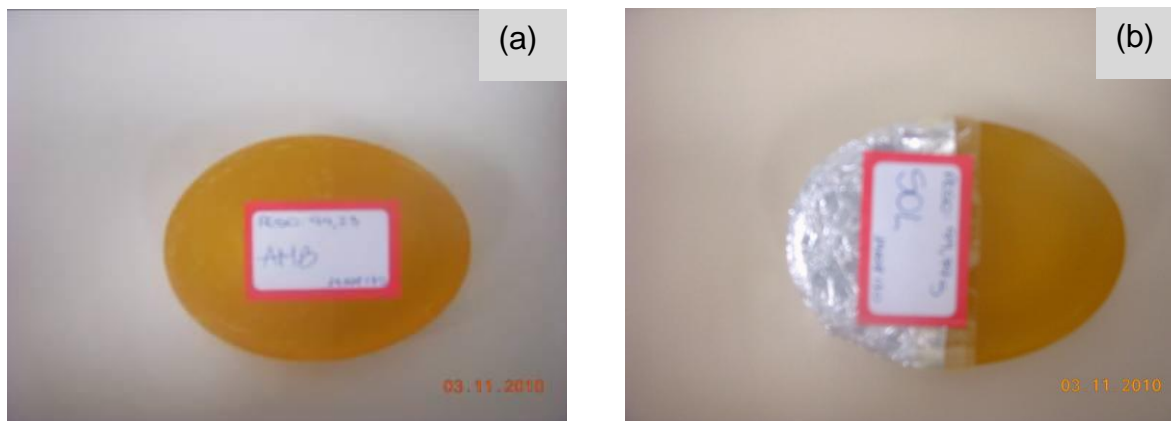


Figura 1. Amostras de sabonetes sólidos glicerizados expostas à temperatura ambiente (a) e à luz solar (b), no tempo zero.

As avaliações foram realizadas no período de zero (t_0), quinze (t_{15}), trinta (t_{30}), sessenta (t_{60}) e noventa (t_{90}) dias. O período zero é considerado o momento do primeiro registro dos parâmetros analisados, sendo que este foi analisado no momento em que os sabonetes glicerizados foram colocados nos seus respectivos ambientes, dando início ao teste de estabilidade.

3.2.2 Teste de Estabilidade Acelerada ou Preliminar

As amostras de sabonetes sólidos glicerizados foram expostos a ciclos de aquecimento e resfriamento, com os seguintes valores de temperatura alternada em intervalos regulares de tempo:

- Ciclos de 24 horas a temperatura ambiente e 24 horas a 6 °C;
- Ciclos de 24 horas a 40 ± 2 °C e 24 horas a 6 °C;
- Ciclos de 24 horas a 45 ± 2 °C e 24 horas a 6 °C.

Os sabonetes foram submetidos às mesmas avaliações empregadas no teste de estabilidade normal e foram realizadas no período de zero (t_0), sete (t_7) e

quatorze (t_{14}) dias. As amostras foram acondicionadas em suas embalagens originais e cada sabonete foi etiquetado com o valor do seu peso e a qual ciclo de aquecimento e resfriamento estariam exposto. As amostras foram guardadas nos ambientes selecionados com a etiqueta voltada para a prateleira.

Para as amostras de sabonetes sólidos glicerizados expostos à câmara com lâmpada UV-C, quatro unidades foram utilizadas: duas unidades foram acondicionadas com suas embalagens originais, uma com a embalagem original e envolta completamente com papel alumínio e a quarta unidade sem a embalagem original, mas com metade do corpo envolta com papel alumínio, assim como a amostra que foi exposta ao sol. As amostras foram mantidas na câmara com a etiqueta voltada para baixo, durante 14 dias. As lâmpadas foram desligadas somente duas vezes para a retirada das amostras.

Além dessas amostras, foram utilizadas outras duas unidades:

- uma unidade para a realização das avaliações olfativa e visual, determinações de pH e alcalinidade livre no tempo zero (t_0);
- uma unidade como amostra padrão, mantida no refrigerador durante a realização do estudo de estabilidade acelerada e utilizada para as comparações das análises olfativa e visual.

3.2.3 Avaliação Olfativa

Procedimento

Para a avaliação olfativa, foram coletadas uma amostra de cada ambiente selecionado e estas foram avaliadas conforme as escalas de Classificação de Odor e Notas para Avaliação Olfativa, indicadas nas Tabelas 1 e 2. Durante a análise, foi comparada a amostra padrão com as amostras dos outros ambientes, a fim de verificar a variação de intensidade e/ou mudança na nota olfativa, diretamente através do olfato.

Esta avaliação foi realizada em uma sala fechada, sem janelas e outras aberturas similares. A avaliação foi realizada por dois observadores e ocorreu em uma sessão com duração de no máximo uma hora, com pequenos intervalos, de mais ou menos dez minutos, para descanso. Os avaliadores não usaram perfume ou qualquer outro cosmético que venha a interferir na avaliação olfativa e evitaram fumar ou ingerir café trinta minutos antes das sessões. Para isso, os avaliadores foram treinados e conscientizados da importância dos procedimentos para o teste de estabilidade.

A embalagem foi aberta e a amostra colocada a mais ou menos um centímetro de distância do nariz (Figura 2) e, a etiqueta colada no sabonete foi posicionada do lado oposto da parte do sabonete que foi odorada. As amostras foram cheiradas, avaliadas e os resultados foram anotados.



Figura 2. Avaliação olfativa das amostras de sabonetes sólidos glicerizados.

Para a estabilidade normal, as amostras dos diferentes ambientes foram analisadas nessa sequência: refrigerador, ambiente a 24 ± 2 °C, câmara climática a 37 ± 2 °C/ $70 \pm 2\%$ UR, estufa a 40 ± 2 °C, estufa a 45 ± 2 °C e luz solar. Primeiramente, a amostra padrão foi avaliada, a fim de ter uma idéia do odor, aguardam-se alguns segundos antes de proceder as demais avaliações olfativas. Entre a avaliação do sabonete sólido glicerizado de um determinado ambiente para

outro ambiente, inseriu-se nova avaliação com a amostra padrão, para melhor comparação na análise olfativa.

Para a estabilidade acelerada, as amostras dos diferentes ambientes foram analisadas nessa sequência: refrigerador, ciclos de 24 horas a temperatura ambiente a 24 ± 2 °C e 24 horas a 6 °C, ciclos de 24 horas a 40 ± 2 °C e 24 horas a 6 °C e ciclos de 24 horas a 45 ± 2 °C e 24 horas a 6 °C. Para as amostras que estavam na câmara com lâmpada UV-C, a análise se deu nessa ordem: amostra com a embalagem original, amostra com a embalagem original e envolta completamente com papel alumínio e amostra sem a embalagem original, mas com metade do corpo envolto por papel alumínio. Lembrando sempre de alternar entre uma análise e outra com a amostra padrão.

Classificação da Avaliação Olfativa

Para análise olfativa, os sabonetes sólidos glicerizados receberam conceitos quanto à intensidade e a integridade da fragrância, em outras palavras, como a fragrância está interagindo com a base do sabonete. Também, se a fragrância está mascarando o odor desagradável da base do produto ou de alguns componentes utilizados na formulação.

Tabela 1. Conceitos atribuídos a intensidade e integridade da fragrância nos sabonetes sólidos glicerinados.

<i>Conceito</i>	<i>Legenda</i>
A	Não alterado (intensidade normal)
B	Não alterado, porém mais fraco
C	Levemente alterado
D	Levemente alterado e/ ou mais fraco
E	Alterado
F	Ausência de fragrância e sem cheiro da base do sabonete glicerinado
G	Ausência de fragrância e com cheiro da base do sabonete glicerinado

Para melhor correlação entre a interação da fragrância com o produto, no decorrer da avaliação olfativa, os conceitos dados aos sabonetes sólidos glicerinados foram associados a valores numéricos. Assim, permitiu-se uma melhor visualização dessa interação, se houve perda da intensidade, de quanto foi essa perda, como está a integridade da fragrância e como a fragrância mantém-se na base do sabonete.

Tabela 2. Conceitos correspondentes aos valores numéricos, associados com a intensidade e integridade da fragrância nos sabonetes sólidos glicerizados.

<i>Conceito</i>	<i>Valor</i>	<i>Conceito</i>	<i>Valor</i>	<i>Conceito</i>	<i>Valor</i>
A ⁺	10,0	A	9,5	A ⁻	9,0
B ⁺	8,5	B	8,0	B ⁻	7,5
C ⁺	7,0	C	6,5	C ⁻	6,0
D ⁺	5,5	D	5,0	D ⁻	4,5
E ⁺	4,0	E	3,5	E ⁻	3,0
F ⁺	2,5	F	2,0	F ⁻	1,5
G	menos de 1,0				

3.2.4 Avaliação Visual

Procedimento

Para a avaliação visual, foi coletada uma amostra de cada ambiente selecionado e estas foram avaliadas conforme a escala de Classificação de Aspecto, indicada na Tabela 3. Durante a análise, compara-se visualmente a amostra padrão com as amostras dos outros ambientes a fim de analisar mudanças de cor e aspecto.

Esta avaliação foi realizada na mesma sala da avaliação olfativa. As avaliações visuais ocorreram no mesmo horário, para evitar diferenças de intensidade luminosa durante o dia e no mesmo lugar da sala para não haver alterações na percepção da cor. As amostras foram colocadas sob uma folha branca (Figura 3), avaliadas e os resultados foram anotados.



Figura 3. Avaliação visual das amostras de sabonetes sólidos glicerinados. Para melhor comparação dos sabonetes, as amostras foram colocadas sob uma folha branca.

Classificação da Avaliação Visual

Para avaliação visual, os sabonetes sólidos glicerinados receberam conceitos quanto ao aspecto, em outras palavras, os conceitos indicam o quanto o sabonete está com uma cor mais forte ou mais fraca em relação ao padrão. Também, nesta avaliação analisou-se o aspecto das amostras, por exemplo, dureza ou amolecimento, se o sabonete estava pegajoso, se ocorreram alterações físicas, como o aparecimento de cristais ou precipitação de alguns componentes utilizados na formulação.

Tabela 3. Conceitos atribuídos ao aspecto dos sabonetes sólidos glicerinados.

<i>Conceito</i>	<i>Legenda</i>
N	Normal
LCO	Levemente colorido (cor levemente mais forte que o padrão)
CO	Colorido (cor mais forte que o padrão)
LDE	Levemente descolorido (cor levemente mais fraca que o padrão)
DE	Descolorido (cor mais fraca que o padrão)

3.2.5 Determinação da Perda de Peso

Procedimento

Cada amostra, ao iniciar o teste de estabilidade normal, foi pesada com sua embalagem original, excluindo-se as amostras que foram acondicionadas a temperatura ambiente e a luz solar. Esta última amostra foi pesada quando já estava sem sua embalagem original, mas com a metade do corpo envolto por papel alumínio.

No teste de estabilidade acelerada, para os ciclos de aquecimento e resfriamento, as amostras foram pesadas com suas embalagens originais.

Para verificar a perda de peso das amostras de sabonetes sólidos glicerizados, durante o teste de estabilidade normal e acelerado, foi utilizada a seguinte equação:

[1]

$$\text{Perda de peso} = (m_1 - m_2 / m_1) \times 100$$

onde: Perda de peso = perda de massa ou desgaste (%);

m_1 = peso da amostra no tempo zero (t_0) (gramas);

m_2 = peso da amostra no momento da avaliação (gramas).

Classificação da Perda de Peso

Neste estudo de estabilidade, os sabonetes sólidos glicerizados foram classificados conforme a variação de peso, conforme a Tabela 4. Cada amostra foi comparada com o seu peso inicial no tempo zero (t_0), que foi anotado na etiqueta da amostra, ao iniciar o estudo, com o peso da amostra no momento da avaliação. Os resultados para perda de peso foram considerados satisfatórios para os sabonetes que obtiveram variação de peso menor que 20%. No entanto, para variação maior que 20% as amostras foram consideradas reprovadas.

Tabela 4. Conceitos atribuídos a perda de peso dos sabonetes sólidos glicerinados.

<i>Conceito</i>	<i>Legenda</i>
AP	Aprovado, variação menor do que 20% em relação ao t_0
RE	Reprovado, variação maior do que 20% em relação ao t_0

3.2.6 Determinação do pH

Procedimento

Para a avaliação de pH, foi pesado, em béquer de 150 mL, um grama da amostra de determinado ambiente. Neste copo de béquer, foi adicionado 100 mL de água quente destilada e homogeneizou-se até completa dissolução.

Após dissolução da amostra, esperou-se esfriar até 30 °C e em seguida, levou-se essa solução ao pHmetro. O resultado foi lido após estabilização do aparelho a fim de obter o pH característico do sabonete sólido glicerinado.

Classificação do pH

Neste estudo de estabilidade foi estabelecido que o pH característico dos sabonetes sólidos glicerinados deve compreender a faixa de nove a onze. Assim, a amostra no tempo zero deve apresentar pH entre nove e onze, para ser aprovado, conforme descrito na Tabela 5.

Durante as outras avaliações no decorrer do estudo, as amostras que tiveram valores compreendidos dentro da faixa de nove a onze, mas com limites entre 20%, ou seja, 7,2 a 13,2, foram consideradas satisfatórias. No entanto, variações maiores ou menores que 20% da faixa estabelecida, ou seja, valores menores que 7,2 ou valores maiores que 13,2, reprovaram a amostra.

Tabela 5. Conceitos atribuídos a determinação de pH e alcalinidade livre dos sabonetes sólidos glicerinados.

<i>Conceito</i>	<i>Legenda</i>
AP	Aprovado, variação entre 20% em relação ao t ₀
RE	Reprovado, variação maior ou menor do que 20% em relação ao t ₀

3.2.7 Determinação da Alcalinidade Livre

Procedimento

Para a avaliação da alcalinidade livre foram pesados cinco gramas de sabonete, em erlenmeyer de 500 mL. Ao erlenmeyer, foram adicionados 100 mL de etanol 95° GL e algumas cápsulas de porcelana, para controle da ebulição.

O erlenmeyer foi levado à chapa elétrica até completa dissolução do sabonete. Após, foi adicionado 0,5 mL da solução de fenolftaleína, como indicador. A solução, que desenvolveu coloração rósea, foi titulada com a solução volumétrica de ácido clorídrico 0,1N até o descoramento da solução amostra.

Após a titulação, foi calculada a porcentagem de alcalinidade livre do sabonete, pela equação a seguir.

[2]

$$\text{Alcalinidade livre} = (V \times N \times Fc \times \text{meq} \times 100) / m$$

onde: Alcalinidade livre = teor de alcalinidade livre em hidróxido de sódio (% NaOH);

V = volume do titulante gasto na amostra (mL);

N = normalidade do titulante (N);

Fc = fator de correção do titulante;

meq = peso miliequivalente do NaOH = 0,04 (1 mL HCl 0,1 N = 40 mg NaOH)

m = massa da amostra (gramas).

Classificação da Alcalinidade Livre

Neste estudo de estabilidade foi determinado que a alcalinidade livre característica dos sabonetes sólidos glicerizados devem compreender a faixa de 0,046 a 0,090. Dessa forma, a amostra no tempo zero deve apresentar alcalinidade livre entre 0,046 a 0,090 para ser aprovado, conforme segue na Tabela 5, no item 3.2.6.

No decorrer do estudo, para as outras avaliações de alcalinidade livre nos diferentes tempos, as amostras que apresentaram valores compreendidos dentro da faixa de 0,046 a 0,090, mas com limites entre 20%, ou seja, 0,037 a 0,108, foram consideradas satisfatórias. No entanto, variações maiores ou menores que 20% da faixa estabelecida, ou seja, valores menores que 0,037 ou valores maiores que 0,108, reprovaram a amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Teste de Estabilidade Normal

A crescente demanda por produtos de higiene pessoal e cosméticos estáveis, seguros e eficazes tem exigido das empresas estudos cada vez mais complexos e utilização de técnicas eficientes para determinação da estabilidade dos produtos (Isaac *et al*, 2008).

Os testes de estabilidade asseguram a atividade do produto durante toda a vida útil, desde a fabricação até a expiração do prazo de validade. Variáveis relacionadas à formulação, ao processo de fabricação, ao material de acondicionamento e às condições ambientais e de transporte, assim como cada componente da formulação, ativo ou não, podem influenciar na estabilidade do produto (Diavão, 2009).

O estudo de estabilidade é considerado um procedimento preditivo, pois varia com o tempo de duração e em função de fatores que aceleram ou retardam alterações nos parâmetros do produto. O teste irá prever quais são as modificações possíveis de ocorrer nas condições de mercado (Isaac *et al*, 2008).

O teste de estabilidade normal tem como objetivo estimar o prazo de validade, que só irá ser confirmado com o teste de estabilidade de longa duração. Além disso, esse estudo é importante para auxiliar na determinação da formulação e prever a compatibilidade entre as matérias primas da formulação e, também, entre o material de acondicionamento e a formulação. Ainda, pode ser empregado quando houver mudanças na formulação, no processo de fabricação, embalagem ou ainda para validar fabricação terceirizada (Isaac *et al*, 2008).

Após avaliação das normas regulatórias do Brasil, Estados Unidos e União Européia para estudo de estabilidade foi proposto condições de armazenamento, ensaios físico-químicos e avaliações olfativa e visual para verificar se esses

parâmetros constituem um protocolo para prever a vida útil dos sabonetes sólidos glicerizados. Para isso, este estudo de estabilidade teve duração de 90 dias, embora possa ser estendido para seis meses ou um ano, em função das características do produto a ser analisado. Assim, empregaram-se condições não tão extremas de temperatura, umidade e luz. Também, como não havia todos os equipamentos sugeridos, houve uma adaptação dos procedimentos em relação aos equipamentos e a quantidade de amostras para a realidade e necessidade do estudo. A tabela 6 apresenta a avaliação completa das amostras de sabonetes sólidos glicerizados no início do estudo (Brasil, 2004; ABC, s.d.).

Tabela 6. Resultados obtidos na análise da amostra de sabonetes sólidos glicerizados, no tempo zero (t_0).

<i>Parâmetro</i>	<i>Tempo zero</i>
Odor	A ⁺
Aspecto	N
Peso ¹	AP
pH	AP
Alcalinidade	AP

¹ A embalagem do sabonete sólido glicerizado informa que este continha 90 gramas, assim, este lote foi aprovado para comercialização porque continha o peso adequado.

A tabela 7 apresenta os resultados obtidos para as amostras estocadas em refrigerador (6 °C). Estes demonstraram que a formulação manteve as características organolépticas e físico-químicas iniciais, quando estocada sobre tal condição de refrigeração ao longo dos 90 dias de armazenamento.

Tabela 7. Resultados obtidos na análise das amostras padrão de sabonetes sólidos glicerinados, armazenado em refrigerador a 6 °C por 90 dias.

<i>Parâmetro</i>	<i>Período de tempo (dias)</i>			
	<i>15</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>90</i>
Odor	A ⁺	A ⁺	A ⁺	A ⁺
Aspecto	N	N	N	N
Peso	AP	AP	AP	AP
pH	AP	AP	AP	AP
Alcalinidade	AP	AP	AP	AP

Os testes de estabilidade tentam reproduzir todas as condições às quais os produtos poderão estar expostos, por exemplo, sabonetes sendo transportados para o nordeste em um caminhão, onde a temperatura interna pode variar de 20 °C a 40 °C num mesmo dia, durante o trajeto. Dessa forma, Herman (2002) cita que uma vez que o número de colisões aumenta com a temperatura, espera-se que a velocidade de reação também aumente com a temperatura. Como regra geral, a velocidade das reações aumenta de duas a três vezes a cada incremento de 10 °C. Assim, assume-se que cosméticos expostos durante um ano a 25 °C correspondem a três meses a 45 °C e um mês a 50 °C.

Na tabela 8 observou-se, para a avaliação de aspecto, que a amostra de sabonete sólido glicerinado ao completar um mês de avaliação descoloriu em relação ao padrão na temperatura ambiente, no entanto, no segundo mês foi considerado normal pelos avaliadores. Isso pode ser devido a alguma percepção diferente dos avaliadores ou a intensidade da luz podia estar um pouco diferente no momento da segunda para a terceira avaliação.

Tabela 8. Resultados obtidos na análise das amostras de sabonetes sólidos glicerizados, armazenados a temperatura ambiente 24 ± 2 °C por 90 dias.

<i>Parâmetro</i>	<i>Período de tempo (dias)</i>			
	<i>15</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>90</i>
Odor	B	B	B ⁻	B ⁻
Aspecto	N	LDE	N	N
Peso	AP	AP	AP	AP
pH	AP	AP	AP	AP
Alcalinidade	AP	AP	AP	AP

O Brasil pertence à zona IV (tropical), assim, a ANVISA (2004) cita a condição para umidade relativa do ar igual a $65 \pm 5\%$ UR. O ICH (2003) indica condições de armazenamento de 40 ± 2 °C/ $75 \pm 5\%$ UR, para testes de estabilidade com duração de seis meses. Assim, adaptaram-se essas temperaturas sugeridas para o equipamento disponível, utilizando-se a câmara climática com temperatura e umidade igual a 37 ± 2 °C/ $70 \pm 2\%$ UR.

A partir do segundo mês do teste de estabilidade, as amostras expostas a câmara climática a 37 ± 2 °C/ $70 \pm 2\%$ UR sofreram uma leve alteração na fragrância e, também, a intensidade da nota olfativa diminuiu, como pode ser observado na tabela 9. Isso pode ser devido ao processo de oxidação dos componentes oleosos. A seleção correta da embalagem pode contribuir para minimizar o acesso à umidade durante a estocagem, prevenindo mudanças nas características das fragrâncias (Diavão, 2009; Florence, 2003).

Tabela 9. Resultados obtidos na análise das amostras de sabonetes sólidos glicerizados, armazenados na câmara climática a 37 ± 2 °C/ $70 \pm 2\%$ UR por 90 dias.

<i>Parâmetro</i>	<i>Período de tempo (dias)</i>			
	<i>15</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>90</i>
Odor	A	A ⁻	D	D
Aspecto	N	N	LCO	LCO
Peso	AP	AP	AP	AP
pH	AP	AP	AP	AP
Alcalinidade	AP	AP	AP	AP

As amostras avaliadas a 40 ± 2 °C e 45 ± 2 °C, observadas nas tabelas 10 e 11, mostraram uma diminuição na intensidade do perfume até o primeiro mês, o que é natural de ocorrer, pois a fragrância tende a enfraquecer com o calor e com o passar do tempo. A partir do segundo mês, os resultados revelaram que a fragrância se alterou um pouco, mas não poderia ser considerada reprovada porque não houve uma alteração de odor significativa, também, como citado pela ABC, (s.d.) é recomendado que o odor do produto se mantenha estável por no mínimo um mês.

As amostras submetidas a condições de temperaturas mais altas podem fornecer indicações de instabilidade da formulação, mostrando a necessidade de alteração na sua formulação. O aumento da temperatura pode levar o sabonete sólido glicerizado a perder os ingredientes voláteis, como água e álcool. Ao completar noventa dias de teste a amostra foi reprovada na avaliação de perda de peso. Assim, esta avaliação deveria ser comprovada pelo teste de estabilidade de prateleira (Isaac *et al*, 2008; Florence, 2003; Brasil, 2004).

Para a avaliação de aspecto as amostras sofreram um pouco de escurecimento a altas temperaturas, mas ainda assim foram considerados aceitáveis porque não ocorreu uma mudança relevante de cor. Ainda, a ABC (s.d.) recomenda que a cor se mantenha estável por um mês e o aspecto do produto se mantenha íntegro durante os três primeiros meses de teste, sendo que pequenas alterações são aceitáveis, mas o produto deve manter seu aspecto inicial em todas as condições de teste, por no mínimo dois meses.

Tabela 10. Resultados obtidos na análise das amostras de sabonetes sólidos glicerizados, armazenados na estufa a 40 ± 2 °C por 90 dias.

<i>Parâmetro</i>	<i>Período de tempo (dias)</i>			
	<i>15</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>90</i>
Odor	B ⁺	B	B	B
Aspecto	N	N	LCO	LCO
Peso	AP	AP	RE	RE
pH	AP	AP	AP	AP
Alcalinidade	AP	AP	AP	AP

Tabela 11. Resultados obtidos na análise das amostras de sabonetes sólidos glicerizados, armazenados na estufa a 45 ± 2 °C por 90 dias.

<i>Parâmetro</i>	<i>Período de tempo (dias)</i>			
	<i>15</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>90</i>
Odor	B ⁺	C	C	C
Aspecto	N	N	LCO	LCO
Peso	AP	AP	AP	RE
pH	AP	AP	AP	AP
Alcalinidade	AP	AP	AP	AP

A exposição do produto a radiação luminosa pode alterar a cor, devido à degradação de ingredientes da formulação. As amostras expostas à luz solar podem indicar sinais de instabilidade às radiações luminosas. Também, podem indicar como a amostra irá se comportar quando o sabonete sólido ficar exposto a uma incidência direta de luz, por exemplo, na janela do banheiro (Isaac *et al*, 2008).

As fragrâncias podem mudar suas propriedades quando expostas a luz solar, uma vez que essas são suscetíveis à deterioração fotocatalítica. D'Leon (2001) relata que mesmo que alguns fabricantes efetuem ensaios de exposição a luz natural, o resultado é muito variado e depende da época do ano e da localização geográfica. Ainda, Herman (2002) cita que a luz usada pode ser a UV de diferentes

comprimentos de onda, como 254, 302 ou 365, luz de xenônio ou lâmpadas fluorescentes.

Nesse estudo, as amostras de sabonetes sólidos glicerizados tiveram alteração significativa, em relação às amostras dos outros ambientes, na avaliação olfativa e visual, observada na tabela 12. Em relação ao odor a amostra apresentou-se estável nos primeiros quinze dias. No restante do teste de estabilidade frente à luz solar, a intensidade da fragrância diminuiu, no entanto, não apresentou o cheiro característico da base de sabonetes sólidos glicerizados, o que é aceitável quando a amostra está exposta ao sol.

Tabela 12. Resultados obtidos na análise das amostras de sabonetes sólidos glicerizados, armazenados à luz solar por 90 dias.

<i>Parâmetro</i>	<i>Período de tempo (dias)</i>			
	<i>15</i>	<i>30</i>	<i>60</i>	<i>90</i>
Odor	B ⁻	F	F	F
Aspecto	N	LCO	LCO	LCO
Peso	AP	AP	AP	AP
pH	AP	AP	AP	AP
Alcalinidade	AP	AP	AP	AP

Dessa forma, é importante lembrar que os testes sensoriais auxiliam a verificar a aceitação do consumidor. A análise visual, do ponto de vista comercial, pode influenciar na hora da compra por parte do consumidor, que poderá se sentir atraído pela aparência do produto. O odor e a cor dos produtos podem desempenhar um papel importante, porque contribuem para a aceitação de uso (Isaac *et al*, 2008; Ansel; Popovich; Allen, 2000).

Para as análises físico-químicas, os resultados dos valores de pH das amostras de sabonetes sólidos glicerizados, apresentados neste trabalho, não sofreram alteração maior que 20% da faixa limitada. No entanto, para essas análises

seria mais indicado trabalhar numa faixa de 10%, para que os valores de pH compreendidos na faixa de nove a onze tivessem limites entre 8,1 a 12,1. Assim, esses limites estariam com valores mais próximos ao que a legislação brasileira cita e poderiam evitar qualquer irritação no contato com a pele (Barbosa; Silva, 1995).

Nesse estudo nenhuma amostra apresentou valor de alcalinidade livre superior a 0,108, ou seja, todas as amostras foram aprovadas para essa análise. É importante ressaltar que para as amostras analisadas, nesse estudo de estabilidade, os valores de alcalinidade livre não comprometeram a aprovação do produto, no entanto, a empresa poderia obter resultados mais satisfatórios se fizesse três determinações de volume gasto do titulante e utiliza-se o valor médio para minimizar possíveis erros na etapa final da titulação (Ohlweiler, 1976; Brasil, 2008).

Paralelamente a análise de alcalinidade livre das amostras de sabonete sólido glicerinado, recomenda-se realizar o ensaio em branco para correção do volume de titulante consumido. No ensaio em branco é adicionado 100 mL de etanol 95° GL e algumas cápsulas de porcelana num erlenmeyer. Leva-se este à chapa elétrica, no momento em que ferver, adiciona-se 0,5 mL da solução de fenolftaleína. A solução desenvolve coloração rósea e pode ser titulada com a solução volumétrica de ácido clorídrico 0,1N até o descoramento da solução. Com o valor de volume gasto de titulante no ensaio em branco, pode-se subtrair do volume de titulante gasto para neutralizar a amostra (Ohlweiler, 1976).

4.2 Teste de Estabilidade Acelerada ou Preliminar

A estabilidade é relativa, pois varia com o tempo e em função de fatores que aceleram ou retardam alterações nos parâmetros do produto. Modificações dentro de limites determinados podem não configurar motivo para reprovar o produto. Os testes devem ser conduzidos sob condições que permitam fornecer informações sobre a estabilidade do produto no menor tempo possível. Para isso, amostras devem ser armazenadas em condições que aceleram mudanças passíveis de

ocorrer durante o prazo de validade. Empregam-se condições extremas de temperatura, no entanto, deve-se estar atento para essas condições não serem tão extremas que, em vez de acelerarem o envelhecimento, provoquem alterações que não ocorreriam no mercado (Brasil, 2004).

A tabela 13 apresenta a avaliação completa das amostras de sabonetes sólidos glicerizados no início do teste acelerado, tanto para ciclos de aquecimento e resfriamento, quanto para exposição à lâmpada UV-C.

Tabela 13. Resultados obtidos na análise da amostra de sabonete sólido glicerizado, no tempo zero (t_0).

<i>Parâmetro</i>	<i>Tempo zero</i>
Odor	A ⁺
Aspecto	N
Peso ¹	AP
pH	AP
Alcalinidade	AP

¹ A embalagem do sabonete glicerizado informa que este continha 90 gramas, assim, este lote foi aprovado para comercialização porque continha o peso adequado.

A tabela 14 apresenta os resultados obtidos para a amostra estocada em refrigerador (6 °C) ao longo dos 14 dias do estudo de estabilidade.

Tabela 14. Resultados obtidos na análise da amostras padrão de sabonetes sólidos glicerizados, armazenados em refrigerador a 6 °C por 14 dias.

<i>Parâmetro</i>	<i>Período de tempo (dias)</i>	
	<i>7</i>	<i>14</i>
Odor	A ⁺	A ⁺
Aspecto	N	N
Peso	AP	AP
pH	AP	AP
Alcalinidade	AP	AP

As amostras de sabonete sólido glicerizado expostos ao teste de estabilidade acelerada para ciclos alternados de aquecimento e resfriamento, conforme as tabelas 15, 16 e 17, não sofreram variações significativas para odor e aspecto. A amostra exposta ao ciclo de temperatura 45 ± 2 °C por 24 horas e 6 °C por 24 horas, ao completar 14 dias de teste, apresentou uma leve alteração na integridade da fragrância mas, ainda, com intensidade significativa.

Tabela 15. Resultados obtidos na análise das amostras de sabonetes sólidos glicerizados, submetidos a ciclos alternados de temperatura: 24 horas a temperatura ambiente em 24 ± 2 °C e 24 horas a 6 °C por 14 dias.

<i>Parâmetro</i>	<i>Período de tempo (dias)</i>	
	<i>7</i>	<i>14</i>
Odor	A	A
Aspecto	N	N
Peso	AP	AP
pH	AP	AP
Alcalinidade	AP	AP

Tabela 16. Resultados obtidos na análise das amostras de sabonetes sólidos glicerizados, submetidos a ciclos alternados de temperatura: 24 horas a 40 ± 2 °C e 24 horas a 6 °C por 14 dias.

<i>Parâmetro</i>	<i>Período de tempo (dias)</i>	
	<i>7</i>	<i>14</i>
Odor	B	B
Aspecto	N	N
Peso	AP	AP
pH	AP	AP
Alcalinidade	AP	AP

Tabela 17. Resultados obtidos na análise das amostras de sabonetes sólidos glicerizados, submetidos a ciclos alternados de temperatura: 24 horas a 45 ± 2 °C e 24 horas a 6 °C por 14 dias.

<i>Parâmetro</i>	<i>Período de tempo (dias)</i>	
	<i>7</i>	<i>14</i>
Odor	B	C ⁺
Aspecto	N	N
Peso	AP	AP
pH	AP	AP
Alcalinidade	AP	AP

Para o teste de fotoestabilidade, conforme as tabelas 18, 19 e 20, a câmara escolhida continha uma lâmpada UV-C, ou seja, com comprimento de onda igual a 254 nm. O espectro solar que atinge a superfície terrestre é formado predominantemente por radiações ultravioletas (100 – 400 nm), visíveis (400 – 800) e infravermelhas (acima de 800 nm). A presença dessas radiações é percebida de diferentes maneiras pelo ser humano: radiação infravermelha (IV) é percebida sob a forma de calor, radiação visível (Vis) através das diferentes cores detectadas pelo sistema óptico e radiação ultravioleta (UV) através das reações fotoquímicas. Sendo que a radiação UV-B, (290 a 320 nm) causa fotodegradação dos produtos. Assim,

adaptou-se o procedimento do teste de estabilidade ao equipamento (Aulton, 2005; ABC, s.d.; Flor; Davolo; Correia, 2007).

Tabela 18. Resultados obtidos na análise das amostras de sabonetes sólidos glicerizados, mantidas na câmara com lâmpada UV-C, com a embalagem original, por 14 dias.

<i>Parâmetro</i>	<i>Período de tempo (dias)</i>	
	<i>7</i>	<i>14</i>
Odor	C ⁻	E
Aspecto	LDE	DE
pH	AP	AP
Alcalinidade	AP	AP

Tabela 19. Resultados obtidos na análise das amostras de sabonetes sólidos glicerizados, mantidas na câmara com lâmpada UV-C, com a embalagem original e envolta completamente com papel alumínio, por 14 dias.

<i>Parâmetro</i>	<i>Período de tempo (dias)</i>	
	<i>7</i>	<i>14</i>
Odor	A ⁻	C ⁺
Aspecto	LDE	LDE
pH	AP	AP
Alcalinidade	AP	AP

Tabela 20. Resultados obtidos na análise das amostras de sabonetes sólidos glicerinados, mantidas na câmara com lâmpada UV-C, sem a embalagem original, mas com metade do corpo envolto com papel alumínio, assim, como a amostra que foi exposta ao sol, por 14 dias.

<i>Parâmetro</i>	<i>Período de tempo (dias)</i>	
	<i>7</i>	<i>14</i>
Odor	E	E
Aspecto	LDE	DE
pH	AP	AP
Alcalinidade	AP	AP

O estudo das reações fotoquímicas exige um controle estrito do comprimento de onda e da intensidade da luz. Normalmente as reações que ocorrem por ativação fotoquímica são complexas e seguem uma série de etapas. Assim, foi considerado que ao passar 24 horas por dia exposta a essa iluminação, por 14 dias, provavelmente não apresentará problemas durante o prazo de validade. Observou-se na avaliação olfativa que as amostras expostas, sem a embalagem original, alteraram significativamente sua fragrância. A oxidação, muitas vezes catalisada pela luz, pode ter alterado a fragrância (Sinko, 2008; Aulton, 2005).

O estudo do pH da formulação é de extrema importância uma vez que o pH do produto deve ser mantido durante seu prazo de validade, pois a alteração do pH pode significar alteração da estabilidade da formulação. Observou-se que não houve problemas de pH em função dos ciclos de aquecimento e resfriamento ou da lâmpada UV-C (Garcia *et al*, 2009).

No entanto, alterações significativas no aspecto visual ocorreram nas amostras expostas à câmara com lâmpada de UV-C. Observou-se que na hora da coleta das amostras, os sabonetes estavam amolecidos e úmidos. Também, as amostras, sem a embalagem original, mas com a metade do corpo envolto com alumínio, tiveram problemas na análise de alcalinidade livre, assim, para uma melhor visualização do ponto final da titulação foram adicionados 50 mL de etanol 95° GL, ao invés de 100 mL, ao erlenmeyer com os cinco gramas de amostra. A análise, por

diante, se deu igual, a coloração rosácea da solução foi visualizada e foi possível titular com a solução volumétrica de ácido clorídrico 0,1N até o descoramento da solução. Assim, alterou-se o método para determinar a alcalinidade livre para essa amostra.

As amostras com a embalagem original, expostas a lâmpada UV-C, apresentaram, a partir do sétimo dia, suas embalagens mais finas e mais quebradiças. Sabe-se que as embalagens devem ser escolhidas de acordo com as necessidades do produto, tendo primordialmente as funções de conter, proteger e informar seu conteúdo. A seleção da embalagem tem início com a determinação das características físico-químicas do produto, das suas necessidades de proteção e dos requisitos do marketing (Mendez; Garcia; Saraiva, 2010).

5. CONCLUSÕES

Os dados do presente trabalho permitem concluir que as condições de armazenamento, os ensaios físico-químicos e a avaliação olfativa e visual propostas, para teste de estabilidade normal e acelerada, demonstraram a estabilidade físico-química e a qualidade do produto. Assim, conforme descrito em materiais e métodos, o conjunto de ensaios aqui mostrado pode constituir um protocolo para determinar a vida útil do sabonete sólido glicerinado, sendo este estimado em dois anos. Mas, para confirmar o prazo de validade do produto, deve-se realizar o teste de estabilidade de longa duração, onde as condições de análise sensoriais e físico-químicas podem ser as mesmas citadas neste trabalho.

Ainda, a análise de pH para os sabonetes sólidos glicerinados pode ter os resultados compreendidos numa faixa de 10% ao invés de 20%, assim a faixa de pH estabelecida se aproximaria mais dos valores citados pela legislação brasileira. Para a análise de alcalinidade livre pode-se realizar três determinações de volume gasto do titulante e usar o valor médio para minimizar possíveis erros na etapa final da titulação. Recomenda-se realizar o ensaio em branco para correção do volume de titulante consumido.

Os conceitos atribuídos a intensidade e a integridade da fragrância e estes associados a valores numéricos tem uma boa correlação no desenvolvimento das análises. Também, o mesmo ao que se refere aos conceitos atribuídos ao aspecto dos sabonetes sólidos glicerinados. Assim, é importante treinar os observadores, quanto ao desenvolvimento das análises olfativa e visual, explicando os conceitos para essas análises e quanto à importância do estudo.

6. REFERÊNCIAS

ANSEL, Howard C.; POPOVICH, Nicholas G.; ALLEN, Loyd V.. **Farmacotécnica: formas farmacêutica & sistemas de liberação de fármacos**. 6. ed. São Paulo: Premier, 2000.

ASHCAR, Renata. **Brasileirês: a cultura do perfume**. São Paulo: Nova Cultura, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14724**: Informação e documentação – Trabalhos acadêmicos – Apresentação. Rio de Janeiro, 2005.

_____. **NBR 6023**: Informação e documentação - referências - elaboração. Rio de Janeiro, 2002.

AULTON, Michael E.. **Delineamento de formas farmacêuticas**. 2. ed. Porto Alegre: Artmed, 2005.

BARBOSA, André Borges; SILVA, Roberto Ribeiro da. Xampus. **Química Nova Na Escola**, São Paulo, n. 2, p.3-6, 1995.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Gerência Geral de cosméticos. **Guia de Controle de Qualidade de Produtos Cosméticos: Uma abordagem sobre os Ensaio Físicos e Químicos**. 2. ed. Brasília, 2008. 120 p.

_____. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Gerência Geral de cosméticos. **Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos**. Brasília, 2004. 52 p.

_____. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Gerência Geral de cosméticos. **Guia para Avaliação de Segurança de Produtos Cosméticos**. Brasília, 2003. 47 p.

CELEYDA MARIA BORGATTI BARBOSA. **Fabricação de Cosméticos e a Legislação Brasileira**. Minas Gerais: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, 2006.

DIAVÃO, Sheila Nara Castoldi. Estudo de Parâmetros de Estabilidade de Emulsões Cosméticas. **Cosmetics & Toiletries**: Brasil, São Paulo, v. 21, n. 2, p.50-55, 2009.

D'LEON, Luisa Fernanda Ponce. Estudos de Estabilidade de Produtos Cosméticos. **Cosmetics & Toiletries**: Brasil, São Paulo, v. 13, n. 4, p.54-64, 2001.

DOMINGUES, Liria. Associação Brasileira de Cosmetologia: Estudo da Estabilidade de Produtos Cosméticos - Auxílio para trabalho de conclusão [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <liria.DOMINGUES@firmenich.com> em 30 set. 2010.

FLORENCE, Alexander Taylor. **Princípios físico-químicos em farmácia**. São Paulo: Edusp, 2003. 732 p.

FOLHAVITÓRIA. **Pesquisa aponta que brasileiro é quem toma mais banhos.** Disponível em: <<http://www.folhavoria.com.br/geral/noticia/2010/07/pesquisa-aponta-que-brasileiro-e-quem-toma-mais-banhos.html>>. Acesso em: 12 out. 2010.

FLOR, Juliana; DAVOLOS, Marian Rosaly; CORREIA, Marcos Antonio. Protetores Solares: Sunscreens. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, 2007.

GARCIA, Carla Cristina et al. Desenvolvimento e avaliação da estabilidade físico-química de formulações de sabonete líquido íntimo acrescidas de óleo de melaleuca. **Rev. Bras. Farm.**, Rio de Janeiro., v. 90, n. 3, p.236-240, 2009.

HATTGE, Carine. A cor na embalagem de sabonete. Novo Hamburgo: CENTRO UNIVERSITÁRIO FEEVALE, 2009. 119p

HERMAN, Stephen J.. **Fragrance Applications: A survival guide.** Illinois: Allured Publishing Corporation, 2002.

ISAAC, V. L. B. et al. Protocolo para ensaios físico-químicos de estabilidade de fitocosméticos. **Rev. Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, São Paulo, v. 29, n. 1, p.81-96, 2008.

MENDEZ, Andreas S. L.; GARCIA, Cássia V.; SARAIVA, Felipe S.. Estabilidade de Creme Não Iônico com Ácido Ascórbico. **Cosmetics & Toiletries: Brasil**, São Paulo, v. 22, n. 4, p.62-67, 2010.

MONTEIRO, Érica O.. Sabonetes e Limpadores. **Revista Brasileira de Medicina**, São Paulo, v. 67, p.19-22, 2010.

MORAES, Luiz. Sabonetes: Inovando no Desenvolvimento com Tecnologia. **Cosmetics & Toiletries: Brasil**, São Paulo, v. 19, n. 6, p.62-71, 2007.

NEVES, Kátia. Fígado pelo Nariz. **Cosmetics & Toiletries: Brasil**, São Paulo, v. 22, n. 1, p.17-22, 2010.

OHLWEILER, Otto Alcides. **Química Analítica Quantitativa.** 2. Ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1976. 664p.

PRISTA, L. Nogueira; ALVES, A. Correia; MORGADO, Rui M. R.. **Técnica Farmacêutica e farmácia galênica.** 2. ed. Lisboa: Fundação Caluste Gulbenkian, 1975. 3 v.

RIEGER, Martin M.. Stability Testing Macroemulsions. **Cosmetics & Toiletries**, Illinois, v. 106, n. 4, p.59-69, 1991.

SASSON, Clarice et al. Influência de Emolientes em Sabonetes em Barra. **Cosmetics & Toiletries: Brasil**, São Paulo, v. 21, n. 3, p.50-60, 2009.

SCHUELLER, R.; ROMANOWSKI, P.. Estabilidade: Testar ou Não Testar. **Cosmetics & Toiletries: Brasil**, São Paulo, v. 5, n. 5, p.35-38, 1993.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS - SEBRAE. **Brasil é o terceiro mercado mundial em cosméticos.** Disponível em: <http://www.sebrae.com.br/setor/cosmeticos/o-setor/estudos-e-estatisticas/integra_bia?ident_unico=120001083>. Acesso em: 31 out. 2010.

SINKO, Patrick J.. **Martin: físico-química e ciências farmacêuticas**. 5. ed. Porto Alegre: Artmed, 2008. 809 p.

SPITZ, Luis. **Soap Technology for the 1990s**. Illinois: American Oil Chemists Society Champaign, 1990.

THE EUROPEAN COSMETICS ASSOCIATION - COLIPA. **Guidelines on Stability Testing of Cosmetic Products**. Disponível em: <<http://www.colipa.eu/publications-colipa-the-european-cosmetic-cosmetics-association/guidelines.html>>. Acesso em: 16 ago. 2010.

THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION. **ICH Harmonized Tripartite Guideline: Applications in Climatic Zones III and IV**. Disponível em: <http://www.ema.europa.eu/ema/index.jsp?curl=pages/regulation/general/general_content_000361>. Acesso em: 16 ago. 2010.

_____. **ICH Harmonized Tripartite Guideline: Evaluation for Stability Data**. Disponível em: <http://www.ema.europa.eu/ema/index.jsp?curl=pages/regulation/general/general_content_000361>. Acesso em: 16 ago. 2010.

_____. **ICH Harmonized Tripartite Guideline: Photostability Testing of New Active Substances and Medical Products**. Disponível em: <http://www.ema.europa.eu/ema/index.jsp?curl=pages/regulation/general/general_content_000361>. Acesso em: 16 ago. 2010.

_____. **ICH Harmonized Tripartite Guideline: Stability Data Package for Registration**. Disponível em: <http://www.ema.europa.eu/ema/index.jsp?curl=pages/regulation/general/general_content_000361>. Acesso em: 16 ago. 2010.

_____. **ICH Harmonized Tripartite Guideline: Stability Testing of New Drug Substances and Products**. Disponível em: <http://www.ema.europa.eu/ema/index.jsp?curl=pages/regulation/general/general_content_000361>. Acesso em: 16 ago. 2010.

ZANIN, Sandra Maria W. et al. Parâmetros Físicos no Estudo da Estabilidade das Emulsões. **Visão Acadêmica**, Curitiba, v. 2, n. 2, p.47-58, 2001.