

Análise térmica aplicada à cosmetologia

Elton Clementino da Silva¹, Maria Valéria Robles Velasco de Paola², Jivaldo do Rosário Matos^{1*}

¹Instituto de Química, Universidade de São Paulo, ²Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo

***Correspondence:**

J. R. Matos
Instituto de Química - USP
Laboratório de Análise Térmica Prof. Dr.
Ivo Giolito
Av. Prof. Linceu Prestes, 748 - Bloco 8
terreo
05508-000 - São Paulo - SP, Brasil
E-mail: jdrmatos@gmail.com

Este artigo apresenta a análise térmica para os estudos das propriedades físicas e químicas de compostos e de suas misturas no contexto da área de cosméticos. Os autores relatam alguns trabalhos da literatura em que diferentes técnicas termoanalíticas são usadas na caracterização de matérias-primas, produtos cosméticos e amostras de cabelo.

Unitermos

- Análise térmica
- Termogravimetria
- Termogravimetria derivada
- Calorimetria exploratória diferencial
- Cosméticos

INTRODUÇÃO

A análise térmica é definida como “grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura e/ou tempo, enquanto essa substância é submetida a um programa controlado de temperatura (Ionashiro, Giolito, 1980; Wendlandt, 1986; Brown, 1988) e sob uma atmosfera específica” (Ionashiro, 1980; Haines, 1995; Matos, Machado, 2004).

Para que uma técnica térmica seja considerada termoanalítica é necessário, segundo a definição, envolver a medição de uma propriedade física, que essa seja expressa direta ou indiretamente em função da temperatura, e executada sob um programa controlado desta variável (Wendlandt, 1986; Matos, Machado, 2004).

Ionashiro, Giolito (1980; 1988) apresentaram recomendações para as normas brasileiras da nomenclatura em análise térmica, classificando os métodos termoanalíticos em relação a uma propriedade física medida em função da temperatura. A Tabela I relaciona as propriedades físicas, principais técnicas e abreviaturas aceitáveis em técnicas termoanalíticas.

Segundo Wendlandt (1986), as técnicas termoanalíticas mais utilizadas são: TG, DTA seguido de DSC e TMA. De acordo com levantamento feito por Giolito

(1988) nos artigos científicos do periódico *Termochimica Acta* no período de 1978 a 1979, as técnicas mais citadas foram: TG, DTA, DSC e DTG, nesta ordem.

A TG fornece informações com relação às variações de massa em função do tempo e/ou temperatura sob determinadas condições atmosféricas. Os experimentos são executados por meio de uma termobalança de elevada sensibilidade, reprodutibilidade e resposta rápida às variações de massa. As curvas obtidas fornecem informações relativas à composição e estabilidade térmica da amostra, dos produtos intermediários e do resíduo formado. Dada a natureza dinâmica da variação de temperatura da amostra para originar curvas TG, fatores instrumentais [razão de aquecimento, atmosfera (N₂, ar ou outros), vazão de gás, composição do cadinho, geometria do porta amostra e tamanho e forma do forno] e relacionados às características da amostra (quantidade, granulometria, forma cristalina, empacotamento, condutividade térmica, solubilidade dos gases liberados da amostra e calor de reação envolvido) podem influenciar a natureza, a precisão e a exatidão dos resultados experimentais (Wendlandt, 1986; Matos, Machado, 2004).

A DTG é a derivada primeira da curva TG. Nesta, os “degraus” correspondentes às variações de massa da curva TG são substituídos por picos que determinam áreas proporcionais às variações de massa, tornando as informa-

TABELA I - Classificação das principais técnicas termoanalíticas (Giulio, Ionashiro, 1988; Matos, Machado, 2004)

Propriedade física	Técnica principal	Abreviatura
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	TS
	Termoacustimetria	
Características ópticas	Termoptometria	TO
Emissão de luz	Termoluminescência	TL
Características elétricas	Termoeletrometria	TE
Características magnéticas	Termomagnetometria	TM

(*) Quando o programa de temperatura for no modo resfriamento, a terminologia é determinação da curva de resfriamento.

(**) Ocorre confusão sobre esse termo, sendo conveniente a sua separação em duas modalidades: DSC com compensação de potência e DSC com fluxo de calor.

ções, visualmente, mais acessíveis e com melhor resolução. Apesar da curva DTG trazer as mesmas informações que a TG, ela permite: a partir da altura do pico, à qualquer temperatura, obter a razão de Δm (variação de massa) naquela temperatura; obter as temperaturas correspondentes ao início e final da reação com maior exatidão, e também, na maioria das vezes, calcular a Δm no caso de sobreposição de reações (Wendlandt, 1986; Matos, Machado, 2004). No entanto, em caso de reações de decomposição térmica que ocorrem lenta e gradativamente a curva DTG não mostrará um pico, mas se aproximará de um patamar dificultando a avaliação dos eventos térmicos, uma vez que a derivada de uma constante é nula.

Utilizando apenas a TG é possível, por exemplo: estudar a decomposição térmica de compostos orgânicos, inorgânicos e de substâncias poliméricas; a corrosão de metais em várias atmosferas em temperaturas elevadas; reações no estado sólido; aquecimento e calcinação de minerais; destilação e evaporação de líquidos; pirólise de carvão, petróleo e madeira; determinação de hidratação, volatilização e conteúdo de cinza; determinar a velocidade de evaporação e sublimação, desidratação e higroscopicidade; análises termogravimétricas automáticas; degra-

dação térmica oxidativa de polímeros; decomposição de material explosivo; desenvolvimento de procedimentos gravimétricos analíticos; estudos de cinética de reação, descoberta de novos compostos químicos, assim como determinações de pressão de vapor e calor de vaporização (Wendlandt, 1986; Haines, 1995; Matos, Machado, 2004).

A DTA é a técnica pela qual a diferença de temperatura (ΔT) entre a substância e o material de referência (termicamente estável) é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. A temperatura é medida por termopares conectados aos suportes metálicos das cápsulas de amostra e do material de referência, ambos contidos no mesmo forno. As variações de temperatura na amostra são devidas às transições entálpicas ou reações endotérmicas ou exotérmicas. As curvas DTA representam os registros de ΔT em função da temperatura (T) ou do tempo (t), de modo que os eventos são apresentados na forma de picos. Os picos ascendentes caracterizam os eventos exotérmicos e os descendentes os endotérmicos (Wendlandt, 1986; Machado, Matos, 2004).

A DSC é a técnica de análise térmica, na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e a um

material de referência (termicamente estável), em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Existem duas configurações possíveis para aparelhos de DSC, ou seja, *DSC com compensação de potência* e *DSC com fluxo de calor*. Na primeira configuração a amostra e o material de referência são aquecidos em compartimentos separados em condições isotérmicas e submetidos à igual variação de potência de entrada no forno. Neste caso, os eventos são apresentados na curva DSC como picos, os ascendentes correspondem a processos endotérmicos e os descendentes a exotérmicos. No caso da DSC com fluxo de calor, a amostra e o material de referência são colocados em cápsulas idênticas, localizadas sobre o disco termoelétrico e aquecidas por uma única fonte de calor. As curvas DSC obtidas nesse sistema mostram picos ascendentes que caracterizam eventos exotérmicos, enquanto os descendentes eventos endotérmicos (Wendlandt, 1986; Machado, Matos, 2004).

Durante um processo de aquecimento ou resfriamento, uma amostra pode sofrer alterações de temperatura devido a eventos endotérmicos ou exotérmicos. Nesse caso, registra-se o fluxo de calor diferencial necessário para manter a amostra e o material de referência à mesma temperatura. Essa diferença de temperatura entre a amostra e o material de referência é devida a fenômenos químicos (decomposição, combustão) ou físicos [mudança de estado (fusão, sublimação) e transições cristalinas] e corresponde às transições de primeira ordem, caracterizada pela formação de picos nas curvas DTA/DSC. As transições de segunda ordem são caracterizadas pela variação da capacidade calorífica, sem variações de entalpia, portanto, não geram picos. Esse é o caso da transição vítrea, temperatura na qual se inicia o movimento de segmentos de uma cadeia polimérica, que é evidenciada nas curvas DTA/DSC por uma variação na linha base no sentido endotérmico. No caso de transições de primeira ordem, área contida sob o pico é representativa da variação de entalpia, ΔH , sofrida pela amostra (Wendlandt, 1986; Machado, Matos, 2004).

É importante a associação de dados provenientes dos ensaios de TG/DTG e DSC, para melhor caracterização de materiais, visto que a TG/DTG indica eventos térmicos relacionados a variações de massa, enquanto a DSC detecta eventos associados ou não à perda de massa. Por exemplo, eventos térmicos de origem física, como mudança de estado físico (fusão), podem ser inequivocamente atribuídos a partir da curva DSC, desde que na mesma faixa de temperatura não forem observados, nas curvas TG/DTG, eventos de perda de massa. Para melhor interpretação dos resultados e evitar possíveis equívocos é impres-

cindível a comparação das curvas TG/DTG e DSC obtidas nas mesmas condições experimentais (Wendlandt, 1986; Machado, Matos, 2004).

A análise térmica pode ser empregada para diferentes aplicações, como: identificação e análise da pureza de materiais; determinação de temperaturas e entalpias características de mudanças de estados físicos (fusão e vaporização); transformações de fases e reações e avaliação da cinética de decomposição térmica. A análise térmica não é apenas um método qualitativo, pois proporciona resultados quantitativos termodinâmicos e cinéticos quanto às propriedades dos materiais, podendo inclusive ser empregada para caracterizar material de síntese, com a vantagem do menor tempo de ensaio e a utilização de pequenas quantidades de amostras (Cammenga, Epple, 1995).

A análise térmica pode ser aplicada a uma gama extensa de materiais, como polímeros, substâncias sintéticas e naturais, alimentos, fármacos e produtos cosméticos em geral (Oliveira, Paola, Matos, 2004). No desenvolvimento de diversos estudos, é possível a associação de duas ou mais técnicas termoanalíticas, como por exemplo, a DTA ou a DSC com a TG. Em muitas situações, para a solução de problemas, é necessário associar os resultados de análise térmica a resultados obtidos por outras técnicas convencionais físico-química e analíticas (Matos, Machado, 2004).

ANÁLISE TÉRMICA APLICADA À COSMETOLOGIA

Alguns autores têm contribuído com trabalhos em que aplicam a análise térmica em estudos de matérias-primas de uso cosmético e à aplicação das várias técnicas termoanalíticas no desenvolvimento, produção e controle de produtos cosméticos. Inclusive, é possível caracterizar estruturas do fio do cabelo com objetivo de verificar o dano de tratamentos capilares e a eficácia de substâncias cosméticas aplicadas.

Matérias-primas

Somkaite (1973) realizou estudos termoanalíticos com o intuito de verificar o tipo de água presente na molécula do cloridrol e correlacionou a importância deste estudo nos processos industriais de manipulação desta matéria-prima cosmética, principalmente na forma de pó seco em aerosol, no controle da umidade ambiental.

Jeong *et al.* (2000) propuseram a melhoria das propriedades físico-químicas e biológicas de um despigmentante cutâneo em sistemas de inclusão em ciclo-dextrinas e seus derivados. Para a avaliação dos produtos

complexados foram utilizados métodos analíticos e biológicos. Os autores, a partir dos resultados observados, sugeriram o uso da matéria-prima em produtos cosméticos.

Boldrini *et al.* (2006) realizaram estudos termooanalíticos utilizando TG e DSC da formação do complexo hidroquinona- β -ciclodextrina (HQ- β -CD). Os compostos foram preparados em suspensão tamponada de β -CD com a adição de HQ nas proporções de 1:1, 2:1, 3:1; 4:1 e mistura física 1:1. Os autores verificaram que a preparação via química, em comparação com a via física, levou à formação efetiva do composto de inclusão, HQ- β -CD.

Arcaro *et al.* (2006) verificaram a alteração cristalina da cafeína após o tratamento térmico (TG/DSC) e a análise por difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Quitosanas comerciais de diferentes origens foram caracterizadas por diferentes técnicas analíticas, verificando-se diferenças no grau de acetilação (ou desacetilação) das amostras. Os autores citaram a utilização da análise térmica (TG e DSC) neste estudo, o que permitiu acompanhar os processos de desidratação, decomposição e avaliação da temperatura de transição vítrea (TG) (Santos, Soares, Dockal, 2003).

Óleos (fixo e essencial), gorduras e ceras

Os óleos fixos e essenciais, gorduras, ceras e ácidos graxos livres são matérias-primas amplamente utilizadas na área cosmética em função de suas características de emoliência e hidratação da pele; fabricação de perfumes ou mesmo como fonte para síntese de outros produtos. Diversos trabalhos citaram a análise térmica como método de caracterização, de avaliação do comportamento térmico e da estabilidade, podendo ser empregada no controle de qualidade de matérias-primas e produtos.

Kaloustian, Pauli e Pastor (2000) analisaram aspectos químicos e térmicos de biopolímeros do óleo essencial de lavanda, citando aspectos econômicos da coleta das flores e da importância ambiental do trabalho em função da inflamabilidade do óleo. O risco de inflamabilidade pode ser observado por análise térmica em torno de 300 °C. Verificaram, também, a presença de um evento exotérmico por DTA, perda de massa por TG, e determinação da velocidade máxima de decomposição por DTG. Segundo os autores em razões de aquecimento elevadas, em torno de 50 °C/min, a decomposição térmica das partes aéreas da planta aumenta principalmente com o nível de celulose.

Brandão *et al.* (2006) caracterizaram o óleo de pequi, *Caryocar brasiliensis* Camb e avaliaram sua estabilida-

de térmica. TG e DTA mostraram um patamar de estabilidade até cerca de 180 °C, apresentando a maior transição entálpica com T_{pico} de 356 °C, devido à decomposição dos ácidos graxos.

Stank e Mulay (1996) demonstraram o uso de DSC para quantificar os componentes de uma mistura ternária de cera microcristalina, parafina e óleo mineral. O método apresentado utilizou tanto os dados da entalpia de cristalização quanto uma comparação das formas dos picos com referência ao DSC.

Solis-Fuentes e Durán-de-Bazúa (2003) caracterizaram mistura eutética de diferentes misturas de gorduras vegetais por meio da DSC.

As técnicas termoanalíticas TG/DTG, DSC e DTA nesta ordem de frequência citada, predominaram nos seguintes trabalhos: óleo de pinho, (Oliveira *et al.*, 2006), óleos de amburana, baru e da polpa do pequi (Garcia *et al.*, 2006), óleo de junca (*Cyperus esculentus*) (Nascimento *et al.*, 2006a), sebo bovino (Moura *et al.*, 2006), ácidos graxos destilados de óleo de soja (Tupá *et al.*, 2006) e óleo da faveleira (*Cnidocolus quercifolius*) (Oliveira *et al.*, 2006).

Filtros solares

Perioli *et al.* (2006) utilizaram a TG, DRX E DSC para caracterizar a inclusão do filtro solar, ácido sulfônico fenibenzilimidazol, em argila aniônica e concluíram que as hidrotalcitas foram boas matrizes para a incorporação do filtro solar.

Scalia, Villani e Casolari (1991) utilizaram a análise térmica, DTA e TGA, além de outros métodos analíticos para a comprovação da inclusão de filtro solar, 2-etil-hexil-*p*-dimetilaminobezoato, na cavidade de ciclodextrina.

Formas cosméticas

Pó

Luckewicz e Saccaro (1990) propuseram um método para a determinação quantitativa do dipalmitato de ascorbila em pós clareadores cosméticos empregando a DSC. Os resultados foram concordantes com outras metodologias, sendo de elaboração simples quando comparada com a cromatografia gasosa (CG) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e, também, não se exigiu preparo prévio da amostra tampouco foi dependente da estabilidade da substância em solução.

A análise de minerais como amianto crisotila em talcos puros e contendo outros minerais foi citada por Luckewicz (1975), que utilizou a técnica DTA em função

da sua capacidade de informar sobre alterações cristalográficas e a caracterização mineral sob aquecimento. Segundo o autor, o método desenvolvido ofereceu várias vantagens em relação aos propostos em trabalhos anteriores, como por exemplo: rapidez, não exigência de atmosfera de hélio, especificidade, reprodutibilidade e não envolveu preparação da amostra, podendo ser facilmente aplicado nas análises rotineiras de controle de qualidade.

Emulsão, gel e pomada

Permal, Tamburic e Craig (1997) avaliaram a variação das propriedades físicas de amostras de cremes, sendo verificadas variações do perfil das curvas TG e na reologia, entre amostras analisadas, provenientes de diferentes fabricantes, apesar do conteúdo similar de água. Na análise de lotes de um mesmo fabricante, não foram verificadas variações acentuadas no perfil de TG, mas apenas das propriedades reológicas. Além destas informações não foram verificadas correlações entre a reologia e o perfil das curvas TG, apesar de os autores indicarem o uso da TG na avaliação da qualidade de cremes.

Fujimori, Matos e Kedor-Hackmann (1993) utilizaram a análise térmica na determinação quantitativa da água fixa interlamelar e da água dispersa em creme O/A, importante para definir as propriedades desta forma cosmética.

Com relação à estabilidade das emulsões, Silva *et al.* (1994) propuseram a aplicação da análise térmica na avaliação de emulsões O/A, sendo abordada a liberação de água a partir da elaboração de curvas TG, uma vez que a temperatura de liberação da água é uma primeira característica representativa da força de ligação da água. Foi sugerida a técnica para o desenvolvimento de formas de liberação controlada de água e a investigação de transição de fase e estabilidade de formulações.

O'Laughlin *et al.* (1989) utilizaram a análise térmica (DSC) e difração de raios X em temperaturas variáveis (DRXTV) para caracterizar e classificar várias fontes de monoestearato de glicerila (MEG). Estes ensaios foram capazes de avaliar as interferências de cada lote de matéria-prima no resultado final do produto, com relação à variação de consistência e liberação de água. Avaliaram, também, os efeitos nas propriedades físico-químicas do MEG na estabilidade de cremes O/A.

Nascimento *et al.* (2006c) realizaram estudos térmicos de formulações cosméticas contendo extrato de própolis vermelha por TG e DSC-fotovisual. Empregando a técnica TG, avaliaram a porcentagem de água e de óleo na emulsão. Dados de DSC revelaram algumas modificações na fase dispersa a fim de acomodar e estabilizar o extrato de própolis nestes sistemas. Os autores indicaram os méto-

dos termoanalíticos como preliminares no desenvolvimento de cosméticos contendo própolis vermelha.

Nascimento *et al.* (2006b) caracterizaram termicamente a cinética de evaporação de alguns tipos de cremes cosméticos usando TG e DSC. Os dados obtidos foram suficientes para a caracterização de diferentes tipos de cremes O/A, contendo diferentes proporções de água, agente emulsificante e compostos lipofílicos. Isotermas por TG revelaram sensibilidade para avaliar a velocidade de evaporação de cremes cosméticos.

Kovacs *et al.* (2005) utilizaram a DSC para análise estrutural de emulsões múltiplas A/O/A no desenvolvimento de formulações envolvendo diferentes componentes, métodos de preparação e velocidade de agitação. Os autores verificaram que as emulsões múltiplas preparadas com agentes lipofílicos não polares contêm menos gotículas múltiplas do que aquelas contendo agentes polares, na mesma concentração de tensoativos.

Ugri-Hunyadvari e Eros (1979) investigaram o processo de formação da rede de solidificação de géis lipofílicos provenientes de fusão. Os autores destacaram a importância do processo de fusão e de solidificação, além das propriedades reológicas do sistema formado para os cálculos dos parâmetros da produção industrial. Neste trabalho o processo de fusão foi analisado utilizando a DTA.

Nishinari (1997) realizou estudo de reologia exploratória térmica (TSR) e de DSC da transição sol-gel em dispersões aquosas de polímeros e colóides de importância industrial, alguns, inclusive, de uso cosmético, tais como polissacarídeos de algas marinhas, microbianos e provenientes de plantas, além de proteínas globulares e fibrosas e álcool polivinílico. O autor estudou a cinética da gelatinização e concluiu que os dois métodos foram complementares nas informações.

Mothé *et al.* (2006) realizaram estudo termogravimétrico (TG/DTG) de um creme anticelulite à base de *Gingko biloba*, *Centella asiática* e *Fucus vesiculosus*. A técnica mostrou-se como ferramenta importante no estudo da estabilidade térmica e da composição do produto.

Guillen, Batista e Matos (2006a) desenvolveram trabalho com os seguintes objetivos: avaliar a estabilidade térmica de princípios ativos: ácido ascórbico, fosfato de ascorbil-magnésio (VC-PMG), dimetilaminoetanol (DMAE) base e sais de DMAE nas formas puras e confrontar os resultados com o comportamento térmico dessas substâncias incorporadas em géis e emulsões; propor um método de fabricação que assegure maior estabilidade dos ativos nas formas citadas; avaliar qual a substância apresenta maior estabilidade térmica na formulação e isoladamente, e verificar as interações existentes entre VC-PMG e o DMAE nos diversos sais utilizando TG, DTG e DSC.

Guillen, Batista e Matos (2006b) avaliaram o comportamento térmico das substâncias DMAE e ácido ascórbico isoladamente e incorporados em emulsões ou géis. Os autores utilizaram a DSC, a TG e DTG e os resultados foram importantes para confirmar o grau de pureza destas substâncias, além de contribuir para os estudos de pré-formulação. Segundo os autores, a previsão da estabilidade térmica dos componentes pode auxiliar no controle dos parâmetros dos processos industriais. Isoladamente, o ácido ascórbico foi a substância que apresentou a maior estabilidade.

Seves *et al.* (2001) caracterizaram filmes de celulose e polietilenoglicol por várias técnicas, inclusive por DSC, e sugeriram a aplicação do filme celulose-PEG nas áreas farmacêutica, médica e cosmética por ser um excipiente biocompatível com princípios ativos lipofílicos

Pérez *et al.* (2004) realizaram estudo termoanalítico de substâncias que atuam como filtros solares, isoladas e na forma de misturas, com objetivo de avaliar o comportamento térmico por TG e por DSC. A partir dos resultados obtidos, os autores concluíram que a decomposição térmica dos filtros solar despertou o interesse para posterior estudo por TG isotérmica, visando à determinação da meia-vida destes materiais. A técnica forneceu informações importantes quanto ao comportamento térmico dos filtros solares.

A análise térmica, juntamente com outros parâmetros analíticos, reologia, espectrofotometria no ultravioleta (UV) e cromatografia líquida de alta eficiência, foram utilizados no estudo de estabilidade de emulsões contendo filtros solares que absorveram nas regiões do UV e infravermelho. Neste trabalho, a DSC, TG e DTG foram utilizadas para verificar o comportamento térmico dos filtros solares, benzofenona-3 e *p*-metoxinamato de octila (Santoro, *et al.*, 2000).

Solução

Villiers, Wurster e Narsai (1997) avaliaram a estabilidade dos ácidos glicólico e láctico, ambos alfa-hidroxiácidos (AHAs), incorporados em sistemas aquosos submetidos à hidrólise ácida e decomposição térmica, inclusive associados aos conservantes: ácido sórbico e metilparabeno. Os autores utilizaram a DSC em estudo de pré-formulação, a CLAE e a espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta (UV) para análises das substâncias em solução. Os autores verificaram a instabilidade dos conservantes em condições de baixo pH, quando combinados aos ácidos glicólico e láctico isoladamente e a estabilidade dos AHAs a degradação térmica.

Ramos *et al.* (2004) avaliaram o comportamento térmico da solução de Jessner, ácido salicílico, láctico e

resorcinol, utilizada no *peeling* químico, tendo como veículo o etanol 96° GL. As curvas TG/DTG da solução de Jessner em comparação com aquelas do ácido láctico apresentaram comportamentos térmicos semelhantes entre as substâncias analisadas. Os perfis das curvas TG/DTG e DSC sugeriram a ocorrência de interações entre os princípios ativos no veículo escolhido. Os autores sugeriram a continuidade do estudo para melhor esclarecimento e caracterização do produto.

Sistema moldado - Batom

Oliveira, Paola e Matos (2001) avaliaram termicamente diferentes amostras comerciais de batons por TG/DTG, associada à espectrofotometria na região do infravermelho. Os autores verificaram que as técnicas analíticas foram úteis para o estudo das propriedades físico-químicas e de estabilidade das preparações. Os resultados criaram perspectivas para o desenvolvimento e avaliação da qualidade de formulações baseadas na estabilidade térmica do produto, com a finalidade de auxiliar na predição do seu prazo de validade.

Oliveira, Paola e Matos (2004), empregando a análise térmica, caracterizaram diferentes amostras de matérias-primas para a fabricação de batons, sugerindo metodologia alternativa para a determinação do prazo de validade de um produto cosmético e avaliaram o sistema antioxidante de uma formulação de batom utilizando DSC e TG/DTG. Os autores verificaram que as curvas TG/DTG das matérias-primas apresentaram perfis distintos, que permitem a caracterização destes materiais. As curvas DSC mostraram eventos endotérmicos característicos do processo de fusão ou alguns casos de volatilização e eventos exotérmicos, devido à decomposição térmica do material. O prazo de validade para a amostra de batom, formulação estudada, foi de 2,4 anos. A partir da variação da temperatura *onset* determinada na curva TG, foi possível sugerir o melhor sistema antioxidante.

Análise capilar

Belleti *et al.* (2003) associaram a cromatografia a gás (CG) e a DSC para avaliar a hidratação da fibra capilar, que, também, foi avaliada pela análise sensorial. A DSC foi usada na determinação da força de ligação da água no cabelo, pela quantificação de energia requerida para removê-la, e a CG para quantificar a água removida. A análise sensorial não se correlacionou com a técnica analítica proposta.

Wortmann, Springob e Sendelbach (2002) investigaram por DSC, em uma faixa de 50 °C a 190 °C, amostras

de cabelos, cosmeticamente tratados, em água e apresentaram descrição sobre os danos provocados na estrutura capilar decorrente de tratamentos como oxigenação e encacheamento, inclusive apresentando considerações cinéticas. Os autores concluíram que a DSC foi um método específico para determinar a cinética de danos provocados ao cabelo humano resultante dos tratamentos cosméticos.

Guthrie *et al.* (1995) caracterizam o cabelo tratado e colorido. Os autores avaliaram alguns fatores que influenciaram o tingimento do cabelo. Além disso, examinaram os cabelos coloridos, clareados e não tratados por várias técnicas analíticas, inclusive a DSC.

CONCLUSÕES

As técnicas termoanalíticas possuem grande importância no âmbito cosmético devido à grande variedade de aplicações. A análise térmica pode ser utilizada tanto no controle da matéria-prima, quanto do produto acabado, possuindo potencial de emprego no desenvolvimento e na caracterização de novos produtos, avaliação dos processos produtivos, além da análise capilar e outras aplicações. Nos últimos anos, muitos progressos foram realizados nesta área, contribuindo para o avanço da ciência cosmética.

ABSTRACT

Thermal analysis applied to cosmetology

This paper presents the thermal analysis for the studies of the physical and chemical properties of compounds and their mixtures in the cosmetic area. The authors relate some papers in which different thermoanalytic techniques have been used for characterization of raw material, cosmetic product and samples of hair.

UNITERMS: Thermal analysis. Thermogravimetry. Derivative thermogravimetry. Differential scanning calorimetry. Cosmetics.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARCARO, R.; TUPÁ, C.P.; BANNACH, G.; ROSSO, N.D.; SCHNITZLER, E. Estudo sobre a estabilidade térmica de pomadas contendo alantóina em tintura de *Symphytum officinale* (confrei). In: *CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA*, 5., Poços de Caldas, 2006. Livro de resumos. Poços de Caldas: ABRATEC, 2006. p.344.
- BELLETTI, K.M.S.; FERERMAN, I.H.; MENDES, T.R.O.; PIACEKESKI, A.D.; MONTEIRO, V.F.; CARREÑO, N.V.; VALENTINI, A.; LEITE, E.R.; LONGO, E. Evaluation of hair fiber hydration by differential scanning calorimetry, gas chromatography and sensory analysis. *J. Cosmet. Sci.*, New York, v.54, p.527-535, 2003.
- BOLDRINI, F.; GERMANO, M.A.; FERTONANI, F.L.; SCARPA, M.V. Estudo térmico TG e DSC da formação de complexo hidroquinona- β -ciclodextrina. In: *CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA*, 5., Poços de Caldas, 2006. *Livro de resumos*. Poços de Caldas: ABRATEC, 2006. p.376.
- BRANDÃO K.S.R.; NASCIMENTO, U.M.; SILVA, F.C.; SOUZA, A.G.; CONCEIÇÃO, M.M. Avaliação da estabilidade térmica do óleo de pequi. (Caryocar Coriaceum seed oil). In: *CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA*, 5., Poços de Caldas, 2006. *Livro de resumos*. Poços de Caldas: ABRATEC, 2006. p.172.
- BROWN, M.E. *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*. London: Chapman and Hall, 1988. p.1.
- CAMMENGA, H.K.; EPPLE, M. Basic principle of thermoanalytical techniques and their applications in preparative chemistry. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, Weinheim, v.34, n.11, p.1171-1187, 1995.
- FUJIMORI, Y.; MATOS, J.R.; KEDOR-HACKMANN, E.R.M. Utilização de análise térmica na determinação quantitativa de água fixa interlamelar e água dispersa em creme o/a. In: *SEMINÁRIO DA PÓS-GRADUAÇÃO DA FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÉUTICAS DA USP*, 8, São Paulo, 1993. *Resumos*. São Paulo: Coordenadoria de Comunicação Social/USP, 1993. p.90.
- GARCIA, C.C.; FRANCO, P.I.B.M.; ANTONIOSI FILHO, N.R.; ZUPPA, T.O.; LELES, M.I.G. Estudo da estabilidade térmica dos óleos de amburana, baru e da polpa do pequi. In: *CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA*, 5., Poços de Caldas, 2006. *Livro de resumos*. Poços de Caldas: ABRATEC, 2006. p.321.
- GIOLITO, I. Desenvolvimento, classificação e aplicações dos métodos termoanalíticos. *Rev. Quím. Ind.*, Rio de Janeiro, n.663, p.12-20, 1988.

- GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. A nomenclatura em análise térmica – parte II. *Cerâmica*, São Paulo, v.34, n.225, p.163-164, 1988.
- GUILLEN, J.S.Q.; BATISTA, I.A.S.A.; MATOS, J.R.M. Contribuição da análise térmica na avaliação de princípios ativos empregados na prevenção do envelhecimento da pele isolados e/ou incorporados em geis e emulsões. *Cosmet. Toiletries*, Carol Stream, v.18, n.2, p.50, 52, 2006b.
- GUILLEN, J.S.Q.; BATISTA, I.A.S.A.; MATOS, J.R.M. Contribuição da análise térmica na avaliação do DMAE e seus sais correspondentes e do ácido ascórbico e derivados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 5., Poços de Caldas, 2006. *Livro de resumos*. Poços de Caldas: ABRATEC, 2006a. p.390.
- GUTHRIE, J.T.; KAZLAUCINAS, A.; RONGONG, L.; RUSH, S.; The characterisation of treated and dyed hair. *Dyes Pigment.*, Amsterdam, v.29, n.1, p.23-44, 1995.
- HAINES, P.J. *Thermal methods of analysis: principles, applications and problems*. London: Blackie Academic & Professional, 1995. 286p.
- IONASHIRO, M.A.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. *Cerâmica*, São Paulo, v.26, n.121, p.17-24, 1980.
- JEONG, S.H.; LEE, C.K.; CHO, W.G.; KANG, S.H.; UEKAMA, K. Improvement in some physicochemical and biological properties of LG106W by inclusion complexation with β -ciclodextrin and its derivatives. *J. Cosmet. Sci.*, New York, v.51, p.227-237, 2000.
- KALOUSTIAN, J.; PAULI, A.M.; PASTOR, J. Chemical and thermal analysis of biopolymers in lavandin. *J. Appl. Polym. Sci.*, New York, v.77, n.7, p.1629-1641, 2000.
- KOVÁCS, A.; CSÓKA, I.; KÓNYA, M.; CSÁNYI, E.; FEHÉR, A.; ERŐS, I. Structural analysis of w/o/w multiple emulsions by means of DSC. *Eur. J. Pharm. Sci.*, Amsterdam, v.25, suppl.1, p.S135-S137, 2005.
- LUCKEWICZ, W. Differential thermal analysis of chrysotile asbestos in pure talc and talc containing other minerals. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, Detroit, n.26, p.431-437, 1975.
- LUCKEWICZ, W.; SACCARO, R. Determination of ascorbyl dipalmitate in cosmetic whitening powders by differential scanning calorimetry. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, Detroit, n.41, p.359-367, 1990.
- MACHADO, L.D.B.; MATOS, J.R.; Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. In: CANEVAROLO JUNIOR., S.V., (Ed.). *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber, 2004. p.229-261.
- MATOS, J.R.; MACHADO, L.D.B. Análise térmica – termogravimetria. In: CANEVAROLO JUNIOR., S.V., (Ed.). *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber, 2004. p.209-228.
- MOTHÉ, C.G.; CARESTIATO, T.; BUSNARDO, N.G.; GARRIDO, J. Estudo termoanalítico do creme anti-celulite à base de Gingko biloba, centella asiática e fucus vesiculosos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 5., Poços de Caldas, 2006. *Livro de resumos*. Poços de Caldas: ABRATEC, 2006. p.351.
- MOURA, K.R.M.; BRANDÃO, K.S.R.; SILVA, F.C.; SOUZA, A.G.; CONCEIÇÃO, M.M. Estudo das propriedades físico-químicas e estabilidade térmica do sebo bovino. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 5., Poços de Caldas, 2006. *Livro de resumos*. Poços de Caldas: ABRATEC, 2006. p.171.
- NASCIMENTO, U.M.; BRANDÃO, K.S.R.; SILVA, F.C.; SOUZA, A.G.; CONCEIÇÃO, M.M. Avaliação da estabilidade térmica do óleo de junca (*Cyperus esculentus*). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 5., Poços de Caldas, 2006. *Livro de resumos*. Poços de Caldas: ABRATEC, 2006a. p.170.
- NASCIMENTO, T.G.; MELO, S.B.F.M.; QUEIROZ, L.O.M.; SILVA, P.F.; BARBOSA, C.V.; PROCÓPIO, J.V.V.; SOUZA, F.S.; MACEDO, R.O. Thermal characterization and kinetic of evaporation of some types of cosmetics creams using TG and DSC. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 5., Poços de Caldas, 2006. *Livro de resumos*. Poços de Caldas: ABRATEC, 2006b. p.386.

- NASCIMENTO, T.G.; MIRANDA, E.O.; BISPO JR, W.; PROFÍRIO, Z; PROCÓPIO, J.V.V.; MACEDO, R.O. Thermal Studies of the cosmetics formulations containing active extract of red própolis by means TG and DSC- Photovisual. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 5., Poços de Caldas, 2006. *Livro de resumos*. Poços de Caldas: ABRATEC, 2006c. p.387.
- NISHINARI, K. Rheological and DSC study of sol-gel transition in aqueous dispersions of industrially important polymers and colloids. *Colloid Polym. Sci.*, Heidelberg, v.275, n.11, p.1093-1107,1997.
- O'LAUGHLIN, C.S.; BRITAIN, H.; COHEN, E.; TIMMINS, P.; VARIA, S. Effects of variations in physicochemical properties of glyceryl monoestearate on stability of an oil-in-water cream. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, Detroit, v.40, p.215-229, 1989.
- OLIVEIRA, A.D.; SILVA, C.S.; LIMA, L.N.; SILVA, J.D.; SANTOS, J.C.S.; DANTAS, J.P.; SOUZA, A.G. Thermal analysis of favelone oil (*Cnidioscolus quercifolius*). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 5., Poços de Caldas, 2006. *Livro de resumos*. Poços de Caldas: ABRATEC, 2006. p.342.
- OLIVEIRA, F.F.; ASSIS, L.; AMENDOLA, M.C.; MATOS, J.R. Estudo exploratório do comportamento térmico e caracterização físico química e analítica de amostras de óleo de pinho. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 5., Poços de Caldas, 2006. *Livro de resumos*. Poços de Caldas: ABRATEC, 2006. p.94.
- OLIVEIRA, F.F.; PAOLA, M.V.R.; MATOS, J.R. Análise térmica aplicada aos produtos cosméticos. *Cosmet. Toiletries*, Carol Stream, v.16, n.3, p.52-54, 2004.
- OLIVEIRA, F.F.; PAOLA, M.V.R.; MATOS, J.R. Análise térmica de diferentes amostras comerciais de batons. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO E IBÉRICO DE QUÍMICOS COSMÉTICOS, 15., Buenos Aires, 2001. *Pôsteres*. Buenos Aires: Associação Argentina de Químicos Cosméticos, 2001. p.448-449
- PÉREZ GONZÁLES, M.L.L., KEDOR-HACKERMAN, E.R.M., IGNÁCIO, R.F., SAITO, C., MATOS, J.R. Estudo termoanalítico de filtro solares. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 4., Congresso Pan Americano de Análise Térmica e Calorimétrica, 2., Alfenas, 2004. *Livro de resumos*. Alfenas: ABRATEC, 2004. p.35.
- PERIOLI, L.; AMBROGI, V.; ROSSI, C.; LATTERINI, L.; NOCCHETTI, M.; COSTANTINO, U. Use of anionic clays for photoprotection and sunscreen photostability: hydrocalcites and phenylbenzimidazole sulfonic acid. *J. Phys. Chem. Solids*, Amsterdam, v.20, p.5/6, p.1079-1083, 2006.
- PERMAL, V.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. Pharm.*, Amsterdam, v.155, p.91-98, 1997.
- RAMOS, T.R.; MERCURI, L.P.; MATOS, J.R.; SANTORO, M.I.R.M. Comportamento térmico de princípios ativos utilizados em "peelings" químicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 4., Congresso Pan Americano de Análise Térmica e Calorimétrica, 2., Alfenas, 2004. *Livro de resumos*. Alfenas: ABRATEC, 2004. p.34.
- SANTORO, M.I.R.M.; SILVA, F.C.F.; KEDOR-HACKMAN, R.M. RAMOS; R.R, MERCURI, L.P.; MATOS, J.R. Stability analysis of emulsions containing UV and IR filters. *Cosmet. Toiletries*, Carol Stream, v.115, n.12, p.55-62, 2000.
- SANTOS, J.E.; SOARES, J.P.; DOCKAL, E. Caracterização de quitosana comerciais de diferentes origens. *Polím.: Ciênc. Tecnol.*, São Carlos, v.13, n.4, p.242-249, 2003.
- SCALIA, S.; VILLANI, S.; CASOLARI, A. Inclusion complexation of the sunscreen agent 2-ethylhexyl-p-dimethylaminobenzoate with hidroxypropyl- β -cyclodextrin: effect on photostability. *J. Pharm. Pharmacol.*, Wallingford, v.51, n.12, p.1367-1374, 1999.
- SEVES, A.; TESTA, G.; BONFATTI, A.M.; PAGLIA, E.D.; SELLI, E.; MARCANDALLI, B. Characterization of native cellulose/poly(ethyleneglycol) films. *Macromol. Mater. Eng.*, Weinheim, v.286, n.9, p.524-528, 2001.

- SILVA, M.A.S.; NACCO, R.; MATOS, J.R. Determinação da estabilidade de emulsões pelo uso de análise térmica. In: SEMINÁRIO DA PÓS-GRADUAÇÃO DA FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS DA USP, 9., São Paulo, 1994. *Resumos*. São Paulo: FCF/USP, 1994. p.46.
- SÓLIS-FUENTES, J.A.; DURÁN-DE-BAZÚA, C. Characterization of eutetic mixtures in different natural fat blends by thermal analysis. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, Weinheim, v.105, n.12, p.742-748, 2003.
- SOMKAITE, R.; DELL, R.G.; DESAI, R.D. Determination of loosely-bound water in Chlorhydrol®. *Drug Cosmet. Ind.*, New York, v.113, n.6, p.52, 54, 56, 138-140, 1973.
- STANK, J.; MULLAY, J. Analysis of wax/oil mixtures using DSC. *Thermochim. Acta*, Amsterdam, v.105, p.9-17, 1996.
- TUPÁ, C.P.; ARCARO, R.; SCHNITZLER, E.; CARVALHO FILHO, M.A.S.; KOBELNIC, M. Controle termoanalítico na produção de ácido graxo destilado de óleo de soja. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 5., Poços de Caldas, 2006. *Livro de resumos*. Poços de Caldas: ABRATEC, 2006. p.320.
- UGRI-HUNYADVARI, E.; EROS, I. Investigation of the process of network forming of ointment gels solidified from melt. *Cosmet. Toiletries*, Carol Stream, v.94, p.43-46, 1979.
- VILLIERS, M.M.; WURSTER, D.E.; NARSAI, K. Stability of lactic and glycolic acid in aqueous systems subjected to acid hydrolysis and thermal decomposition. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, Detroit, v.48, p.165-174, 1997.
- WARNE, S.S.J. Introduction to thermal analysis. In: CHARLEY, E.L.; WARRINGTON, S.B., eds. *Thermal analysis techniques and applications*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1992. p.1.
- WENDLANDT, W.W. *Thermal analysis*. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 1986. p.1. (Chemical analysis, v.19).
- WENDLANDT, W.W. *Thermal methods of analysis* 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1974. p.99-100. (Chemical analysis, v.19).
- WORTMANN, F.-J.; SPRINGOB, C.; SENDELBACH, G. Investigations of cosmetically treated human hair by differential scanning calorimetry in water. *J. Cosmet. Sci.*, New York, v.53, p.219-228, 2002.

Recebido para publicação em 07 de agosto de 2006.

Aceito para publicação em 23 de abril de 2007.