380L1335

31. 12. 80 Jornal Oficial das Comunidades Europeias Nº L 383/27

PRIMEIRA DIRECTIVA DA COMISSÃO
de 22 Dezembro de 1980

relativa à aproximação das legislações dos Estados-membros, respeitantes aos métodos de análise necessários ao controlo da composição dos produtos cosméticos

(80/1335/CÉE)

A COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS,

Tendo em conta o Tratado que institui a Comunidade Económica Europeia,

Tendo em conta a Directiva 76/768/CEE do Conselho, de 27 de Julho de 1976, relativa à aproximação das legislações dos Estados-membros respeitantes aos produtos cosméticos (1), com a última redacção que lhe foi dada pela Directiva 79/661/CEE (2) e, nomeadamente, o nº 1 do seu artigo 8º,

Considerando que a Directiva 76/768/CEE prevê controlos oficiais dos produtos cosméticos, com o objectivo de verificar se são respeitadas as condições exigidas pelas disposições comunitárias relativas à composição dos produtos cosméticos;

Considerando que convém estabelecer, o mais rapidamente possível, todos os métodos de análises necessários e que a determinação dos métodos de amostragem, de tratamento das amostras de laboratório, de identificação e doseamento dos hidróxidos de sódio e de potássio livres, de identificação e doseamento do ácido oxálico e dos seus sais alcalinos nos produtos capilares, de doseamento do clorofórmio nas pastas dentífricas, do zinco, de identificação e doseamento do ácido fenolsulfónico constituem uma primeira etapa;

Considerando que as medidas previstas na presente directiva estão em conformidade com o parecer do comité para adaptação ao progresso técnico da Directiva 76/768/CEE,

ADOPTOU A PRESENTE DIRECTIVA:

Artigo 1º

Os Estados-membros tomarão as medidas necessárias para que, aquando dos controlos oficiais dos produtos cosméticos,

— a amostragem,

— o tratamento das amostras de laboratório,

— a identificação e o doseamento dos hidróxidos de sódio e de potássio livres,

— a identificação e o doseamento do ácido oxálico e dos seus sais alcalinos nos produtos capilares,

— o doseamento do clorofórmio nas pastas dentífricas,

— o doseamento do zinco,

— -a identificação e o doseamento do ácido fenolsulfónico

sejam efectuados consoante os métodos descritos no anexo.

Artigo 2º

Os Estados-membros porão em vigor as disposições legislativas, regulamentares e administrativas necessárias para darem cumprimento ao disposto na presente directiva, o mais tardar até 31 de Dezembro de 1982. Desse facto informarão imediatamente a Comissão.

Artigo 3º

Os Estados-membros são destinatários da presente directiva.

Feito em Bruxelas em 22 de Dezembro de 1980.

Pela Comissão

Richard BURKE

Membro da Comissão

(1) JO nº L 262 de 27. 9. 1976, p. 169.
(2) JO nº L 192 de 31. 7. 1979, p. 35.

ANEXO

I. A AMOSTRAGEM DOS PRODUTOS COSMÉTICOS

1. OBJECTO E CAMPO DE APLIÇÃO

O presente documento descreve as modalidades de amostragens dos produtos cosméticos, tendo em vista a sua análise nos diferentes laboratórios.

2. DEFINIÇÕES

Amostra elementar

unidade colhida num lote destinado à venda.

Amostra global

conjunto de amostras elementares portadoras de um só número de lote.

Amostra de laboratório

parte representativa da amostra global destinada a um laboratório de análises.

Tomada de ensaio:

parte representativa da amostra de laboratório necessária para uma análise.

Recipiente

objecto que pode conter um produto e que está em contacto directo e permanente com este produto.

3. AMOSTRAGEM

3.1. Os produtos cosméticos são retirados dos seus acondicionamentos de origem e enviados tal qual aos laboratórios.

3.2. Para os produtos cosméticos a granel e em unidades que tiverem uma embalagem diferente da sua origem serão estabelecidas exigências especiais com vista à amostragem.

3.3. As normas analíticas e o número de análises a efectuar por cada laboratório determinam o número de amostras elementares necessário para preparar a amostra de laboratório.

4. IDENTIFICAÇÃO DE AMOSTRAS

4.1. As amostras colhidas devem ser seladas no local da colheita e identificadas consoante as exigências em vigor no Estado-membro onde foi feita a colheita.

4.2. Cada amostra elementar deve possuir as indicações seguintes:

— nome do produto cosmético,

— data, hora e local da colheita,

— nome da pessoa encarregada da colheita,

— nome da entidade que efectua o controlo.

4.3. Deve ser elaborado um relatório da amostragem em conformidade com as exigências em vigor no Estado-membro respectivo.

5. ARMAZENAGEM DAS AMOSTRAS

5.1. As amostras elementares devem ser armazenadas nas condições prescritas no rótulo, pelo fabricante.

5.2. Na falta de prescrições especiais, todas as amostras devem ser guardadas a uma temperatura compreendida entre 10^0 e 25^0 C, ao abrigo da luz.

5.3. As amostras elementares só devem ser abertas na altura da análise.

II. TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE LABORATÓRIO

1. GENERALIDADES

1.1. A determinação analítica é efectuada em cada uma das amostras elementares ou, se a quantidade for insuficiente, num número mínimo de amostras elementares previamente bem misturadas.

1.2. Abrir o recipiente, sob gás inerte se o método de análise o especificar e tirar o número necessário de amostras para ensaio, o mais rapidamente possível. A análise deve ser efectuada no mais curto prazo. Se amostra tiver de ser conservada, tornar a fechar cuidadosamente o recipiente sob gás inerte.

1.3. Os produtos cosméticos podem apresentar-se em 3 estados: líquido, pastoso, sólido.

Pode acontecer que os produtos cosméticos, acondicionados na origem sob forma homogénea, apresentem de seguida várias fases correspondentes aos estados acima citados. Neste caso, convém homogeneizá-los.

1.4. Se um produto cosmético é acondicionado sob uma forma que torne impossível o seu tratamento em conformidade com as directivas presentes, e que não está prevista nos métodos de análise, pode proceder-se a um procedimento diferente, desde que seja descrito pormenorizadamente no relatório de análise.

2. ESTADO LÍQUIDO

2.1. Neste estado, encontram-se especialmente produtos como: «eau de toilette», loção, solução, óleo, leite, que podem ser acondicionados em frasco, garrafa, ampola, tubo.

2.2. **Tomada de ensaio:**

— agitar vigorosamente o recipiente antes de o destapar,

— destapar,

— deitar alguns mililítros do líquido num tubo de ensaio a fim de examinar visualmente as suas características com vista à colheita,

— tapar de novo o recipiente, ou

— efectuar as colheitas do quantitativo de análise necessárias ao ensaio

— tapar de novo o recipiente.

3. ESTADO PASTOSO

3.1. Neste estado, encontram-se nomeadamente produtos como: creme, emulsão, gel, podende ser acondicionados em tubo, frasco flexível, boião.

3.2. **Tomada de ensaio**

São possíveis dois casos:

3.2.1. Recipiente com abertura estreita (tubo, frasco flexível). Eliminar, pelo menos, o primeiro centímetro de produto a analisar. Efectuar a tomada de ensaio, tapar imediatamente de novo o recipiente.

3.2.2. Recipiente com abertura larga (boião). Raspar ligeiramente a superfície a fim de eliminar a camada superficial. Efectuar a tomada de ensaio, e tapar de novo, imediatamente, o recipiente.

4. ESTADO SÓLIDO

4.1. Neste estado, encontram-se nomeadamente produtos como: pó, pó compacto, baton, «pains», que podem ser acondicionados em caixa ou estojo.

4.2. **Tomada de ensaio**

São possíveis dois casos:

4.2.1. Pó. Antes de tirar a cápsula ou tampa, agitar o pó, se possível vigorosamente. Destapar e efectuar a tomada de ensaio.

4.2.2. Pó compacto ou baton. Eliminar, por leve raspagem, a camada superficial de sólido e efectuar a tomada de ensaio.

5. PRODUTOS ACONDICIONADOS SOB PRESSÃO DE GÁS

5.1. Estes produtos são definidos no artigo 2º da Directiva 75/324/CEE, do Conselho de 20 de Maio de 1975 (3).

5.2. **Tomada de ensaio**

Após agitação vigorosa, uma parte representativa do conteúdo do aerosol é transvasada com a ajuda de um recipiente de transferência, para um frasco de vidro plastificado transparente provido de uma válvula. Este frasco não tem tubo mergulhador. Em casos especiais, o método de análise poderá prever outras peças de transferência. Podem-se apresentar quatro casos:

5.2.1. O conteúdo de um aerosol é uma solução homogénea: está pronto para análise.

5.2.2. O conteúdo de um aerosol compõe-se de duas fases líquidas: a análise de cada uma das duas fases pode ser efectuada após transvasamento da fase inferior para um segundo frasco. Esta fase é muitas vezes aquosa e já não contém gás propulsor (por exp. butano/água). Neste caso, aquando do transvasamento, o colo do frasco (figura 4) deve ser orientado para baixo.

(3) JO nº L 147 de 9. 6. 1975, p. 40.

5.2.3. O conteúdo é constituído por um pó em suspensão: após separação do pó, pode-se analisar a fase líquida.

5.2.4. Espuma ou creme: introduzir previamente no frasco de transvamento, uma quantidade conhecida (por pesagem) de 2-metoxietanol (5 a 10 g mais ou menos). Aquando da desgaseificação, o 2-metoxietanol impede a formação de espuma; é então possível separar os gases propulsores sem perder líquido.

5.3. **Aparelhagem**

A peça de trasfega P1 (figura 1) é realizada em duralumínio ou em latão. É concebida para se adaptar aos diferentes tipos da válvula, por intermédio de uma ligação em polietileno. É descrita a título de exemplo; outras peças de trasfega podem ser utilizadas (figuras 2 e 3).

O frasco de trasfega é de vidro branco (figura 4) revestido exteriormente de uma protecção plastificada transparente. A sua capacidade é de 50 a 100 ml. É equipado de uma válvula, mas não tem tubo mergulhador.

5.4. **Método**

Para transvasar uma quantidade suficiente de produto, é necessário libertar o frasco de trasfega do ar que contém. Para isso, e com a ajuda da peça de trasfega, introduzir cerca de 10 ml de diclorodifluorometano ou de butano (consoante a natureza do produto a examinar), a seguir desgaseificar totalmente até desaparecimento da fase líquida, sendo o frasco mantido com a válvula para cima. Retirar a peça de trasfega e pesar o frasco de trasfega (em gramas). Agitar vigorosamente o recipiente do qual se deve retirar a amostra. Adaptar a peça de trasfega à válvula do recipiente (colocado com a válvula para cima), adaptar o frasco de trasfega (colo para baixo) na peça de trasfega e carregar. Encher o frasco trasfega até cerca de dois terços.

Se a trasfega parar prematuramente devido ao equilíbrio das pressões, é possível prossegui-la arrefecendo o frasco de trasfega. Retirar a peça de trasfega e pesar o frasco (b) a fim de determinar a massa do produto tranvasado (m_1) ($m_1 = b - a$).

A amostra assim obtida pode ser utilizada:

— para a análise química habitual,

— para uma análise das substâncias voláteis por cromotografia em fase gasosa.

5.4.1. *Análise química*

Efectuar as operações seguintes, mantendo o frasco de trasfega com o colo para cima.

— desgaseificar. Se a desgaseificação provocar a formação de espuma, utilizar um frasco de trasfega contendo uma quantidade exactamente pesada de 2-metoxietanol (5 a 10 g), introduzida por meio de uma seringa, através da peça de trasfega,

— terminar a eliminação quantitativa das substâncias voláteis, agitando num banho termostatizado a 40 °C. Retirar a peça de trasfega,

— pesar (c gramas) a fim de determinar a massa do resíduo (m_2) $m_2 = c - a$. Para o cálculo do peso do resíduo, ter em consideração se necessário, a quantidade de 2-metoxietanol introduzida,

— abrir o frasco retirando-lhe a válvula,

— dissolver quantitativamente o resíduo, numa quantidade conhecida de solvente apropriado,

— efectuar a dosagem considerada numa parte alíquota.

Fórmulas para o cálculo:

$$R = \frac{r \cdot m_2}{m_1} \text{ y } Q = \frac{R \cdot P}{100}$$

em que

m_1 = massa de produto transvasado no frasco de trasfega,

m_2 = massa do resíduo após aquecimento a 40 °C,

r = percentagem da substância doseada em m_2 (determinada por um método apropriado),

R = percentagem da substância doseada na totalidade do produto

Q = quantidade total absoluta de substância doseada na totalidade do produto,

P = massa líquida do produto acondicionado total antes do início das operações.

5.4.2. *Análise das substâncias voláteis por cromotografia em fase gasosa*

5.4.2.1. Princípio

Do frasco de trasfega retirar a quantidade de líquido apropriada, com a seringa de cromatografia a gás. Injectar o conteúdo da seringa no cromatógrafo.

5.4.2.2. Aparelhagem

Seringa de gases (figura 5). «Amostragem de Precisão» série A2 de 25 ul ou 50 ul ou seringa equivalente. Esta seringa tem uma válvula corrediça na sua agulha da extremidade. A ligação da seringa ao frasco de trasfega é realizada por meio da peça de trasfega do lado do frasco e de um tubo em polietileno (comprimento 8 mm, diâmetro 2,5 mm) do lado da seringa.

5.4.2.3. Método

Após ter transvasado uma quantidade apropriada do produto no frasco de trasfega, através da peça de trasfega, adaptar a seringa no frasco de trasfega tal como indicado no ponto 5.4.2.2. Com a válvula na posição aberta, aspirar uma quantidade apropriada de líquido. Eliminar as bolhas gazosas por vaivém sucessivo do pistão (se fôr necessário, arrefecer a seringa). Quando a seringa contiver um líquido sem bolhas, fechar a válvula e puxar a seringa para fora do frasco de trasfega. Adaptar uma agulha e após introdução no injector do cromatógrafo, abrir a válvula e injectar.

5.4.2.4. Padrão interno

Se fôr necessário utilizar um padrão interno, este pode ser introduzido no frasco de trasfega através de uma seringa, por intermédio da peça de trasfega.

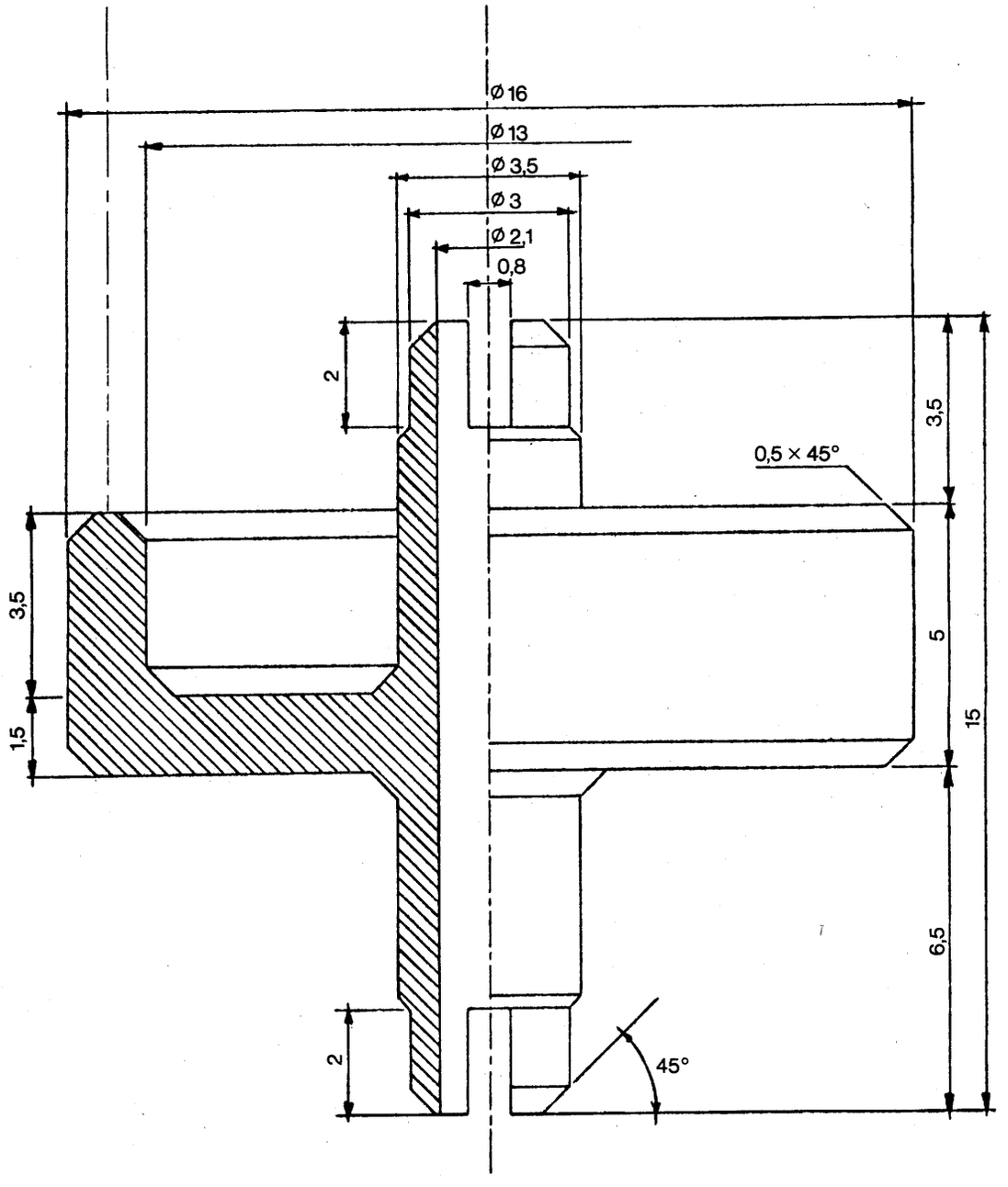

Figura 1

Peça de trasfega P_1

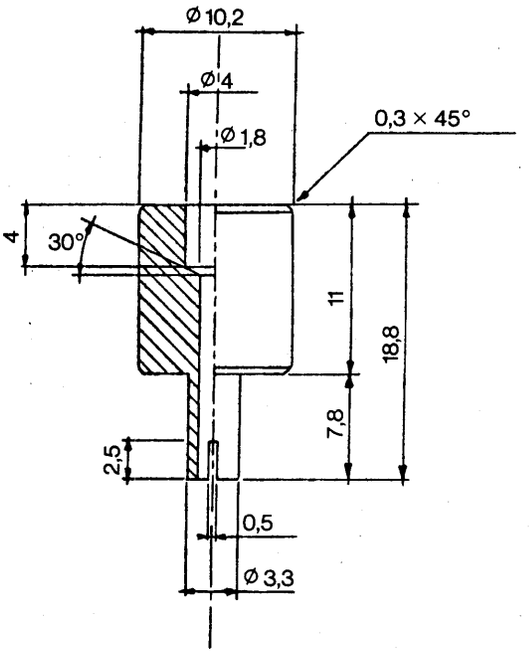

Figura 2

Tubo de ligação M_2

Ajustável a uma válvulva que apresente uma extramidade mache e uma válvola que espresenta uma extremidade fêmea

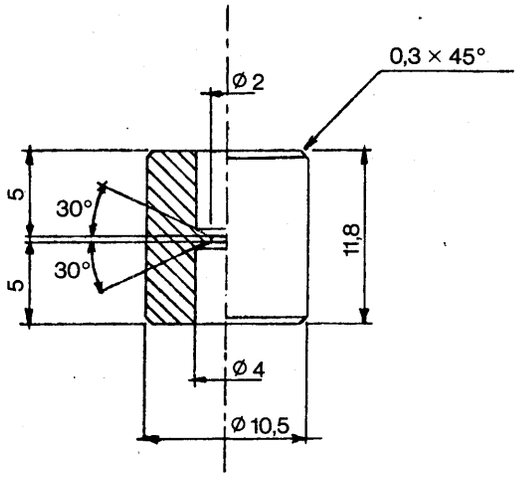

Figura 3

Tubo de ligação M_1

Ajustável a duas válvulas que apresentam extremidades macho

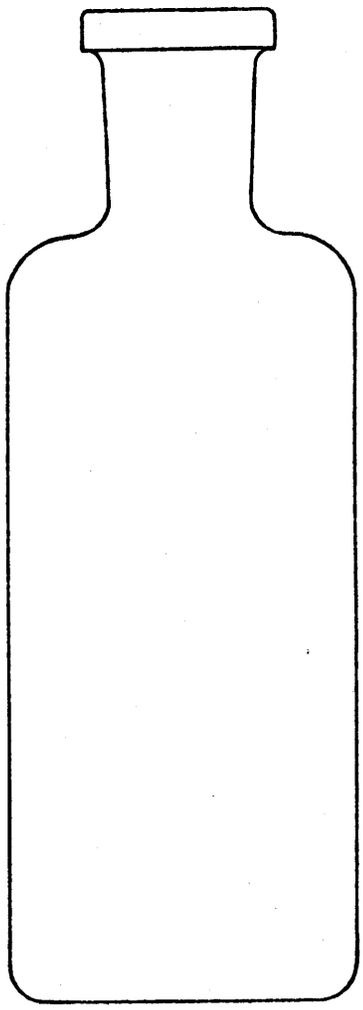

Figura 4

Frasco de trasfega

capacidade 50 a 100 ml

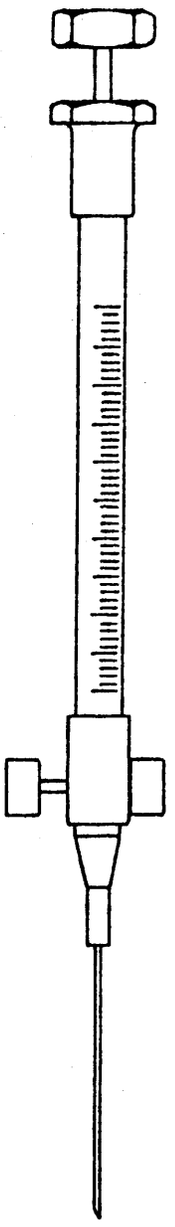

Figura 5

Seringa de gases

III. IDENTIFICAÇÃO E DOSAGEM DOS HIDRÓXIDOS DE SÓDIO E DE POTÁSSIO LIVRES

1. ÂMBITO E CAMPO DE APLICAÇÃO

O método descreve o procedimento que permite identificar os produtos cosméticos contendo quantidades importantes de hidróxidos de sódio e/ou de potássio livres e dosear estes hidróxidos nas preparações de desfrisante para cabelos e de solvente de cutícula das unhas.

2. DEFINIÇÃO

O hidróxido de sódio e de potássio livre define-se como sendo o volume de ácido de referência necessário para neutralisar o produto em condições determinadas; a quantidade obtida exprime-se sob a forma de hidróxido de sódio livre.

3. PRINCÍPIO

A amostra é dissolvida ou dispersa em água e titulada com ácido de referência. Regista-se a variação do valor do pH ao mesmo tempo que se acrescenta o ácido: para uma solução simples de hidróxidos de sódio ou potássio, o fim da titulação corresponde a uma variação precisa do valor de pH registado.

A curva de titulação normal pode ser modificada pela presença de:

a) Amoníaco e outras bases orgânicas fracas, que apresentam elas próprias uma curva de titulação bastante plana. Neste caso, o amoníaco é eliminado por evaporação sob pressão reduzida, mas à temperatura ambiente;

b) Sais de ácidos fracos, o que pode dar uma curva de titulação apresentando vários pontos de inflexão. Neste caso, só a primeira parte da curva até ao primeiro destes pontos de inflexão corresponde à neutralização do ião hidróxido proveniente do hidróxido de sódio ou de potássio livre.

Preconiza-se um outro procedimento de titulação no álcool, quando é indicado que existe uma interferência excessiva dos sais de ácidos inorgânicos fracos.

Se bem que seja teoricamente possível encontrar outras bases fortes solúveis, tais como o hidróxido de lítio ou o hidróxido de amónio quaternário, que conferem um pH elevado, é muito improvável a sua presença neste tipo de produto cosmético.

4. IDENTIFICAÇÃO

4.1. **Reagentes**

4.1.1. Solução tampão alcalina de referência de pH 9,18 a 25 °C: solução 0,05 M de tetraborato de sódio.

4.2. **Aparelhagem**

4.2.1. Material corrente de laboratório
4.2.2. Aparelho de medição de pH
4.2.3. Eléctrodo de vidro
4.2.4. Eléctrodo de referência de calomelano

4.3. **Método**

Aferir o aparelho de medida por meio da solução tampão de referência (4.1.1.).

Preparar uma solução ou dispersão a 10 % na água do produto a analisar e filtrar. Medir o pH. Se fôr igual ou superior a 12 é necessário efectuar uma dosagem.

5. DOSEAMENTO

5.1. **Titulação em meio aquoso**

5.1.1. *Reagentes*
5.1.1.1. Solução 0,1 N de ácido clorídrico normalizada

5.1.2. *Aparelhagem*

5.1.2.1. Material corrente de laboratório
5.1.2.2. Medidor de pH, de preferência com registador
5.1.2.3. Eléctrodo de vidro
5.1.2.4. Eléctrodo de referência de calomelano

5.1.3. *Método*

Pesar com precisão, num copo de 150 ml, uma tomada de ensaio de 0,5 a 1 g. Na presença de amoníaco, acrescentar algumas bolas de vidro, colocar o copo num exsicador de vácuo, evacuá-lo por meio de uma trompa de água até que o cheiro de amoníaco desapareça (cerca de 3 horas).

Dissolver ou dispersar o resíduo em 100 ml de água. Titular com uma solução de ácido clorídrico 0,1 N (5.1.1.1.), registando a variação do pH (5.1.2.2.).

5.1.4. *Cálculos*

Determinar os pontos de inflexão da curva de titulação. Quando o primeiro ponto de inflexão aparece a um pH inferior a 7, a amostra não contém hidróxido de sódio ou de potássio.

Quando aparecem dois ou vários pontos de inflexão na curva, só o primeiro é tomado em consideração.

Anotar o volume da solução consumida na titulação até a este primeiro ponto de inflexão.

Seja V o volume da solução consumida na titulação, em ml,
M a massa da toma em g.
A concentração em hidróxidos de sódio e/ou de potássio na amostra é expressa em percentagem (m/m) de hidróxido de sódio pela fórmula:

$$\% \text{ de hidróxido de sódio} = 0{,}4\,\frac{V}{M}$$

Pode acontecer que, apesar da indicação da presença de uma quantidade bastante importante de hidróxidos de sódio e/ou potássio, a curva de titulação não apresente um ponto de inflexão claro. Neste caso, convém proceder a uma nova dosagem em isopropanol.

5.2. **Titulação em 2-propanol**

5.2.1. *Reagentes*

5.2.1.1. 2-propanol
5.2.1.2. Solução aquosa titulada 1,0 N de ácido clorídrico
5.2.1.3. A solução 0,1 N de ácido clorídrico no 2-propanol é preparada imediatamente antes da utilização por diluição da solução aquosa de ácido clorídrico 1,0 N, com 2-propanol

5.2.2. *Aparelhagem*

5.2.2.1. Material corrente de laboratório
5.2.2.2. Medidor de pH, de preferência com registador
5.2.2.3. Eléctrodo de vidro
5.2.2.4. Eléctrodo de referência de calomelano

5.2.3. *Método*

Pesar, com precisão uma tomada de ensaio entre 0,5 e 1 g, num copo de 150 ml.

Na presença de amoníaco, juntar algumas esferas de vidro, colocar o copo num exsicador de vácuo, evacuá-lo por meio de uma trompa de água até que o cheiro de amoníaco desapareça (cerca de 3h).

Dissolver ou dispersar o resíduo em 100 ml de 2-propanol.

Titular com a solução 0,1 N de ácido clorídrico em 2-propanol (5.2.1.3.) registando a variação do pH aparente (5.2.2.2.)

5.2.4. *Cálculos*

Mesmo método que no ponto 5.1.4. O primeiro ponto de inflexão aparece a um pH aparente de cerca de 9.

5.3. **Repetibilidade** (4)

Para teores da ordem dos 5 % (m/m), a diferença entre os resultados de dois doseamentos paralelos efectuados na mesma amostra não deve ultrapassar 0,25 %.

IV. DOSEAMENTO E IDENTIFICAÇÃO DO ÁCIDO OXÁLICO E DOS SEUS SAIS ALCALINOS NOS PRODUTOS CAPILARES

1. *Âmbito e campo de aplicação*

O método abaixo indicado é adaptado ao doseamento e à identificação do ácido oxálico e dos seus sais alcalinos nos produtos capilares.

Pode ser utilizado nas soluções e loções incolores aquosas ou hidro-alcóolicas que contêm cêrca de 5 % de ácido oxálico ou uma proporção equivalente de oxalato alcalino.

2. *Definição*

O teor da amostra em ácido oxálico e/ou em sais alcalinos deste ácido, determinado segundo este método, é expresso em percentagem de massa de ácido oxálico.

(4) Segundo a norma ISO/DIS 5725.

3. *Princípio*

Após ter eliminado os agentes tensio-activos aniónicos eventuais com a ajuda de cloridrato de p-toluidina, precipita-se o ácido oxálico e/ou os oxalatos sob a forma de oxalato de cálcio, depois filtra-se a solução. O precipitado é de seguida dissolvido em ácido sufufrico e titulado com permanganato de potássio.

4. *Reagentes*

Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica.

4.1. Solução de acetato de amónio a 5 % (m/m)
4.2. Solução de cloreto de cálcio a 10 % (m/m)
4.3. Etanol a 95 % (V/V)
4.4. Tetracloreto de carbono
4.5. Éter dietílico
4.6. Solução de cloridrato de p-toluidina a 6,8 % (m/m)
4.7. Solução de permanganato de potássio 0,1 N
4.8. Ácido sulfúrico a 20 % (m/m)
4.9. Ácido clorídrico a 10 % (m/m)
4.10. Acetato de sódio 3 H_{20}
4.11. Ácido acético glacial
4.12. Ácido sulfúrico (1:1)
4.13. Solução saturada de hidróxido de bário

5. *Aparelhagem*

5.1. Ampolas de decantação, 500 ml
5.2. Copos de vidro, 50 e 600 ml
5.3. Cadinhos filtrantes, de vidro poroso G-4
5.4. Provetas graduadas, 25 e 100 ml
5.5. Pipetas, 10 ml
5.6. Frascos para filtração sob vácuo, 500 ml
5.7. Trompa de água
5.8. Termómetro graduado de 0 a 100 °C
5.9. Agitador magnético aquecedor
5.10. Magnetes revestidos de teflone
5.11. Bureta, 25 ml
5.12. Matrazes cónicos 250 ml

6. *Método*

6.1. Pesar 6 a 7 g. da amostra num copo de vidro de 50 ml, ajustar o pH a 3, com a ajuda de ácido clorídrico diluido (4.9.) depois, transvasar a solução, com a ajuda de 100 ml de água destilada, numa ampola de decantação. Acrescentar de seguida 25 ml de etanol (4.3.), 25 ml de solução de cloridrato de p-toluidina (4.6.) e 25 a 30 ml de tetracloreto de carbono (4.4.) e agitar vigorosamente a mistura.

6.2. Após separação das fases, remover a camada inferior (fase orgânica) repetir a extracção com a ajuda dos reagentes utilizados em 6.1. e remover de novo a fase orgânica.

6.3. Transvasar a solução aquosa para um copo de vidro de 600 ml e eliminar o tetracloreto de carbono residual, levando a solução à ebulição.

6.4. Acrescentar 50 ml de solução de acetato de amónio (4.1.), levar a solução a ebulição (5.9.), acrescentar 10 ml de solução quente de cloreto de cálcio (4.2.) à solução em ebulição, continuando a agitar, a fim de formar o precipitado.

6.5. Verificar se a precipitação está completa, acrescentando algumas gotas de solução de cloreto de cálcio (4.2.), deixar arrefecer à temperatura ambiente, acrescentar agitando (5.10.) 200 ml de etanol (4.3.) e deixar repousar durante 30 minutos.

6.6. Filtrar o líquido num cadinho filtrante de vidro (5.3.), transvasar o precipitado para o cadinho filtrante com uma pequena quantidade de água quente (50 a 60 °C) e lavar o precipitado com água fria.

6.7. Lavar o precipitado cinco vezes seguidas com um pouco de etanol (4.3.) e de éter dietílico (4.5.), depois dissolver o precipitado em 50 ml de ácido sulfúrico quente (4.8.), aspirando este último através do cadinho filtrante.

6.8. Transvasar quantitativamente a solução para um matraz (5.12.) e titular mediante uma solução de permanganato de potássio (4.7.) até à obtenção de uma coloração rosa fraca.

7. *Cálculo*

O teor da amostra expresso em ácido oxálico, em percentagem de massa, é calculado com a ajuda da fórmula:

$$\% \text{ ácido oxálico} = \frac{A \times 4{,}50179 \times 100}{E \times 1000}$$

na qual:
A = consumo de permanganato de potássio 0,1 N medido em 6.8.
E = quantidade da amostra utilizada em 6.1., em gramas
4,50179 = coeficiente de conversão para o ácido oxálico.

8. *Repetibilidade* (4)

Para um teor em ácido oxálico da ordem dos 5 % (m/m), a diferença entre os resultados de duas dosagens paralelas efectuadas na mesma amostra não deve ultrapassar os 0,15 %.

9. *Identificação*

9.1. **Princípio**

O áxido oxálico e/ou os oxalatos são precipitados sob a forma de oxalato de cálcio e dissolvidos em ácido sulfúrico. Adiciona-se em seguida um pouco de solução de permanganato de potássio; este descora-se, libertando-se dióxido de carbono. Se se borbulhar este anidrido carbónico numa solução de barite, provoca-se a formação de um precipitado branco (opaco) de carbonato de bário.

9.2. **Método**

9.2.1. Submeter uma parte da amostra a examinar, ao tratamento indicado nos pontos 6.1. a 6.3. acima, a fim de eliminar os detergentes que poderia conter.

9.2.2. Aos 10 ml, mais ou menos, da solução obtida em 9.2.1., acrescentar um pouco de acetato de sódio (4.10.) na ponta da espátula e acidificar a solução com algumas gotas de ácido acético glacial (4.11.)

9.2.3. Acrescentar solução de cloreto de cálcio a 10 % (4.2.) e filtrar a solução obtida. Dissolver o precipitado de oxalato de cálcio em 2 ml de ácido sulfúrico (1.1.) (4.12.).

9.2.4. Transvasar a solução para um tubo de ensaio e acrescentar gota a gota, cerca de 0,5 ml de solução de permanganato de potássio 0,1 N (4.7.). Na presença de oxalato, a solução descora, primeiro lentamente, depois rapidamente.

9.2.5. Logo após a adição do permanganato de potássio, colocar em cima do tubo de ensaio, um pequeno tubo de vidro de dimensão adequada a provido de uma tampa; aquecer ligeiramente o conteúdo e recolher o dióxido de carbono formado numa solução saturada de hidróxido de bário (4.13.). A formação, passados 3 a 5 minutos, de uma nuvem leitosa de carbonato de bário, indica a presença de ácido oxálico.

V. DOSEAMENTO DO CLOROFÓRMIO NAS PASTAS DENTÍFRICAS

1. ÂMBITO E CAMPO DE APLICAÇÃO

Este método descreve o doseamento por cromatografia em fase gasosa do clorofórmio nas pastas dentífricas. O método é previsto para dosear até 5% de clorofórmio.

2. DEFINIÇÃO

O clorofórmio doseado segundo este método é expresso em percentagem de massa do produto.

3. PRÍNCIPIO

Põe-se a pasta dentífrica em suspensão numa mistura de dimetilformamida e de metanol, à qual é adicionada uma certa quantidade de acetonitrilo como padrão interno. Após centrifugação, examina-se uma parte da fase líquida por cromatografia em fase gasosa e calcula-se o teor em clorofórmio.

(4) Segundo a norma ISO/DIS 5725.

4. REAGENTES

Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica.

4.1. Porapak Q, ou cromosorb 101 ou equivalente (80 - 100 mesh).

4.2. Acetonitrilo.

4.3. Clorofórmio.

4.4. Dimetilformamida.

4.5. Metanol.

4.6. Solução de padrão interno:
Pipetar 5 ml de dimetilformamida (4.4.) num frasco graduado de 50 ml e acrescentar cerca de 300 mg (M) de acetonitrilo exactamente pesados. Completar até ao traço com dimetilformamida e misturar.

4.7. Solução para determinar o factor de resposta relativo:
Pipetar, 5 ml de soluçãoe padrão interno (4.6.) num frasco graduado de 10 ml e acrescentar cerca de 300 mg (M_1) de clorofórmio (4.3.) exactamente pesados. Completar até ao traço com a dimetilformamida e misturar.

5. APARELHAGEM

5.1. Balança analítica.

5.2. Cromatógrafo em fase gasosa, provido de um detector de ionização de chama.

5.3. Seringa para injecção de 5 ou 10 microlitros, com graduações de 0,1 microlitos.

5.4. Pipetas graduadas de 1,4 e 5 ml.

5.5. Balões graduados de 10 e 50 ml.

5.6. Tubos de ensaio de cerca de 20 ml com tampa de rosca. O interior da tampa é provido de uma placa em matéria plástica com uma das faces revestida a téflon.

5.7. Centrifugadora.

6. MÉTODO

6.1. Condições da cromatografia em fase gasosa.

6.1.1. *Tipo de coluna:* vidro, espiralada
Comprimento: 150 cm,
Diâmetro interno: 4 mm,
Diâmetro externo: 6 mm.

6.1.2. *Enchimento:* Porapak Q ou cromosorb 101 ou equivalente a 80 - 100 mesh (4.1.)

6.1.3. *Detector:* ionização de chama.
Regular a sua sensibilidade de modo que, após a injecção de 3 microlitros da solução 4.7., a altura do pico do acetonitrilo cubra cerca dos 3/4 da totalidade da escala.

6.1.4. *Gases*
Vector: azoto, débito 65 ml/min
Auxiliar: hidrogénio
Regular o débito do gás ao nível do detector de ionização de chama, de modo a que o débito de ar ou de oxigénio seja cinco a dez vezes o do hidrogénio.

6.1.5. *Temperaturas:*
Injector 210 °C,
Detector 210 °C,
Coluna 175 °C.

6.1.6. *Registador:*
Velocidade: 100 cm/h aproximadamente

6.2. **Preparação da amostra**

Efectuar a tomada de ensaio a partir de um tubo ainda não aberto. Eliminar um terço do conteúdo, fechar de novo o tubo, misturar cuidadosamente no tubo e colher então a amostra para análise.

6.3. **Doseamento**

6.3.1. Pesar, com uma precisão de 10 mg, 6 ou 7 gr (Mo) de pasta dentífrica tratada conforme 6.2. num tubo com tampa roscada (5.6.) e juntar algumas esferas de vidro.

6.3.2. Pipetar: 5,0 ml da solução de padrão interno (4.6.), 4 ml de dimetilformamida (4.4.) e 1 ml de metanol (4.5.) no tubo, fechar a tampa e homogeneizar.

6.3.3. Agitar durante meia-hora num agitador mecânico e centrifugar durante 15 min, o tubo fechado, a uma tal velocidade que se obtenha uma separação clara das fases.

Nota
Acontece às vezes que a fase líquida está ainda turva após a centrifugação. Pode-se remediar isto, acrescentando 1 a 2 g de cloreto de sódio à fase líquida, e de seguida, centrifugar de novo.

6.3.4. Injectar 3 microlitros desta solução (6.3.3.) nas condições descritas em 6.1. Repetir esta operação. Nas condições atrás referidas, podemos dar como valor de orientação os tempos de retenção seguintes:

metanol	cerca de 1 minuto,
acetonitrilo	cerca de 2,5 minutos,
clorofórmio	cerca de 6 minutos,
dimetil formamida	> 15 minutos.

6.3.5. *Determinação do factor de resposta relativo*
Injectar 3 microlitros da solução 4.7. a fim de determinar o factor de resposta relativo. Repetir esta operação. Determinar diariamente o factor de resposta relativo.

7. CÁLCULO

7.1. Cálculo de resposta relativa

7.1.1. Medir a altura e a largura, a meia-altura, dos picos de acetronitrilo e de clorofórmio e calcular a superfície dos dois picos com a fórmula: altura x largura a meia-altura.

7.1.2. Determinar a superfície dos picos de acetronitrilo e de clorofórmio nos cromatogramas obtidos em 6.3.5. e calcular a resposta relativa f_s com a seguinte fórmula:

$$f_s = \frac{As \cdot Mi}{Ms \cdot Ai} = \frac{As \cdot 1/10\ M}{Ai \cdot M_1}$$

na qual:

Fs = factor de resposta relativo para o clorofórmio,

As = superfície do pico do clorofórmio (6.3.5.),

Ai = superfície do pico do acetronitrilo (6.3.5.),

Ms = quantidade de clorofórmio em mg para 10 ml da solução utilizada em 6.3.5. (M_1),

Mi = quantidade de acetronitrilo em mg para 10 mg da solução utilizada em 6.3.5. (=1/10 M).

Calcular a média dos valores encontrados.

7.2. **Cálculo do teor em clorofórmio**

7.2.1. Calcular da maneira descrita em 7.1.1. a superfície dos picos de clorofórmio e acetonitrilo dos cromatogramas obtidos em 6.3.4.

7.2.2. Calcular o teor em clorofórmio da pasta dentrfica com a fórmula:

$$\%\ X = \frac{As \cdot Mi}{f_s \cdot M_{sx} \cdot Ai} \cdot 100\,\% = \frac{As \cdot M}{f_s \cdot Ai \cdot M_o \cdot 100}$$

na qual:

% X = teor de clorofórmio em percentagem da massa da pasta dentrífica,

As = superfície do pico de cloróformio (6.3.4.),

Ai = superfície do pico de acetonitrilo (6.3.4.),

M_{sx} = peso em mg da amostra examinada em 6.3.1. (= 1 000. mo),

Mi = quantidade de acetonitrilo em mg para 10 ml da solução obtida em 6.3.2. (1/10 M);

Calcular a média dos teores obtidos e expressar o resultado com aproximação às décimas.

8. REPETIBILIDADE (4)

Para um teor em clorofórmio de 3 % (m/m), a diferença entre os resultados de dois doseamentos paralelos efectuados com a mesma amostra, não deve ultrapassar os 3 %.

VI. DOSEAMENTO DO ZINCO

1. ÂMBITO E CAMPO DE APLICAÇÃO

Este método descreve o doseamento do zinco presente nos produtos cosméticos sob a forma de cloreto, sulfato, fenolsulfato ou de combinações dos vários sais em questão.

2. DEFINIÇÃO

O teor em zinco da amostra, determinado por gravimetria de bis (2-metil-8-quinolilóxido) de zinco, é expresso em percentagem da massa de zinco.

3. PRINCÍPIO

O zinco em solução é precipitado, em meio ácido, sob a forma de bis (2-metil-8-quinolinóxido). Após filtração e secagem, o precipitado é pesado.

4. REAGENTES

Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica.

4.1. Amoníaco concentrado a 25 % (m/m); $d\ \frac{20}{4} = 0{,}91$.

4.2. Acido acético glacial.

4.3. Acetato de amónio.

4.4. 2-metil-8-quinolinol.

4.5. Solução de amoníaco a 6 % (m/v). Deitar 240 g de amoníaco concentrado (4.1.) num frasco graduado de 1000 ml, prefazer com água destilada até ao traço e misturar.

4.6. Solução de acetato de amónio 0,2 M. Dissolver com água destilada num matrás graduado de 1000 ml 15,4 g de acetato de amónio (4.3.). Perfazer com água destilada até ao traço e misturar.

4.7. Solução de 2-metil-8-quinolinol. Num balão graduado de 100 ml, dissolver 5g de 2-metil-8-quinolinol em 12 ml de ácido acético glacial. Perfazer com água destilada até ao traço e misturar.

5. APARELHAGEM

5.1. Balões graduados, 100 e 1000 ml.
5.2. Copos de vidro, 400 ml.
5.3. Provetas graduadas, 50 e 150 ml.
5.4. Pipetas graduadas, 10 ml.
5.5. Cadinhos filtrantes em vidro poroso G-4.
5.6. Frascos para filtração sob vácuo, 500 ml.
5.7. Trompa de água.
5.8. Termómetro graduado de 0 a 100 °C pelo menos.
5.9. Exsicador, contendo um exsicante apropriado com indicador higrométrico, por exemplo: gel de sílica ou equivalente.
5.10. Estufa, regulada para uma temperatura de 150 + − 2 °C.
5.11. Medidor de pH.
5.12. Placa aquecedora.

6. MÉTODO

6.1. Pesar 5 a 10 g (M) da amostra a examinar, que devem conter 50 a 100 mg mais ou menos de zinco, colocá-los num copo de 400 ml, acrescentar 50 ml de água destilada e misturar.

(4) Segundo a norma ISO/DIS 5725.

6.2. Acrescentar 2 ml de solução de 2-metil-8-quinolinol (4.7.) por cada dezena de miligrama de zinco contido na solução (6.1.) e misturar.

6.3. Diluir com 150 ml de água destilada, levar (5.12.) a temperatura da solução a 60 °C e acrescentar, agitando, 45 ml da solução de acetato de amónio 0,2 M (4.6.)

6.4. Agitando continuamente, ajustar o pH da solução a 5,7-5,9 com a ajuda da solução de amoníaco (4.5.); controlar o pH da solução por meio de um medidor de pH.

6.5. Deixar repousar 30 minutos, aspirar a solução por meio de uma trompa de água a solução através de umacadinho filtrante G-4; previamente seco (150 °C) e tarado após arrefecimento (Mo). Lavar o precipitado recolhido no cadinho com um total de 150 ml de água destilada aquecida a 95 °C.

6.6. Colocar o cadinho numa estufa regulada a 150 °C e secar durante 1 hora.

6.7. Retirar o cadinho da estufa, colocá-lo num exsicador (5.9.) e determinar a sua massa (M_1) após ter voltado à temperatura ambiente.

7. CÁLCULO

Calcular o teor em zinco na amostra em percentagem da massa (% m/m) por meio da fórmula:

$$\% \text{ zinco} = \frac{(M_1 - M_o) \times 17{,}12}{M}$$

na qual:

M = massa em gramas da fracção da amostra examinada em 6.1.,

M_o = massa em gramas do cadinho filtrante vazio e seco (6.5.),

M_1 = massa em gramas do cadinho filtrante, após precipitação (6.7.).

8. REPETIBILIDADE (4)

Para um teor em zinco da ordem de 1 % (m/m), a diferença entre os resultados de dois doseamentos paralelos efectuados na mesma amostra não deve ultrapassar 0,1 %.

VII. DOSEAMENTO E IDENTIFICAÇÃO DO ACIDO FENOLSULFÓNICO

1. OBJECTO E CAMPO DE APLICAÇÃO

Este método descreve a identificação e o doseamento do ácido fenolsulfónico nos produtos cosméticos tais como aerosóis e loções faciais.

2. DEFINIÇÃO

O teor da amostra em ácido fenolsulfónico determinado segundo este método é expresso em percentagem de massa de fenolsulfonato de zinco anidro.

3. PRINCÍPIO

A amostra destinada ao exame é concentrada sob pressão reduzida, dissolvida em água e purificada por extracção pelo clorofórmio. O doseamento do ácido fenolsulfónico é efectuado por bromoiodometria numa alíquota da solução aquosa filtrada.

4. REAGENTES

Todos os reagentes devem ser de qualidade analítica.

4.1. Acido clorídrico concentrado a 36% ($d_4^{20} = 1{,}18$).

4.2. Clorofórmio.

4.3. Butanol - 1.

4.4. Acido acético glacial.

(4) Segundo a norma ISO/DIS 5725.

4.5. Iodeto de potássio.

4.6. Brometo de potássio.

4.7. Carbonato de sódio.

4.8. Acido sulfanílico.

4.9. Nitrito de sódio.

4.10. Solução de bromato de ?potássio O,1N.

4.11. Solução de tiossulfato de sódio 0,1N.

4.12. Solução aquosa de amido a 1 % (m/v).

4.13. Solução aquosa de carbonato de sódio a 2 % (m/v).

4.14. Solução aquosa de nitrito de sódio a 4,5 % (m/v).

4.15. Solução de ditizona a 0,05 % (m/v) no clorofórmio.

4.16. Solvente de desenvolvimento Butanol-1/ácido acético glacial/água (=4:1:5, partes por volume); após mistura numa ampola de decantação, elimina-se a fase inferior.

4.17. Reagente de Pauly;

Dissolver, aquecendo, 4,5 g de ácido sulfanílico (4.8.) em 45 ml de ácido clorídrico concentrado (4.1.) e diluir com água até prefazer 500 ml. Deixar arrefecer 10 ml da solução numa bacia com água gelada e acrescentar, agitando, 10 ml, de uma solução fria de nitrito de sódio (4.14.). Deixar repousar esta mistura durante 15 minutos a 0 °C (a esta temperatura, a solução é estável durante 1 a 3 dias) e acrescentar 20 ml de solução de carbonato de sódio (4.13.) antes da pulverização.

4.18. Placas de celulose já preparadas para a cromatografia, em camada fina, formato 20 x 20 cm, espessura da camada absorvente 0,25 mm.

5. APARELHAGEM

5.1. Balões de fundo redondo, 100 ml.

5.2. Ampola de decantação 100 ml.

5.3. Matrazes 250 ml.

5.4. Bureta, 25 ml.

5.5. Pipetas aferidas com capacidades de: 1 ml, 2 ml e 10 ml.

5.6. Pipeta graduada, 5 ml.

5.7. Seringa para injecção de 10 microlitros, graduada em 0,1 microlitros.

5.8. Termómetro graduado de 0 a 100 °C.

5.9. Banho-maria, provido de um elemento aquecedor.

5.10. Estufa, bem ventilada e regulada a 80 °C.

5.11. Acessórios usuais para a cromatografia sobre camada fina.

6. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

Para identificação e doseamento do ácido fenolsulfónico nos aerosóis como são descritos abaixo, utiliza-se o resíduo obtido, desembaraçando o conteúdo do aerosol dos solventes e propulsores que são voláteis sob uma pressão normal.

7. IDENTIFICAÇÃO

7.1. Em 6 pontos da linha de partida situada a 1 cm da parte de baixo da placa de celulose (4.18.), depositar sucessivamente, por meio de uma seringa para injecção (5.7.), 5 microlitros do resíduo (6) ou da amostra.

7.2. Colocar a placa numa cuba contendo já o solvente de desenvolvimento (4.16.) e esperar que a frente do solvente tenha atingido uma linha situada a 15 cm da linha de partida.

7.3. Depois de a ter tirado da cuba, secar a placa a 80 °C até à evaporação total do ácido acético. Depois pulverizar a solução de carbonato de sódio (4.13.) sobre a placa e deixar secar ao ar.

7.4. Cobrir metade da placa com uma placa de vidro e pulverizar a solução de ditizona a 0,05 % (4.15.) sobre a metade não coberta. Em presença de iões zinco, manchas vermelho/lilás aparecem no cromatograma.

7.5. Cobrir de segida com uma placa de vidro, a metade da placa que recebeu a pulverização de ditizona e pulverizar o reagente de £pauly (4.17.) sobre a outra metade; em presença do ácido fenolsulfónico, aparecem no cromatograma uma mancha acastanhada/amarelada (ácido p-fenolsulfónico) de um valor Rf vizinho de 0,26 e uma mancha amarela (ácido m-fenolsulfónico) de uma valor Rf vizinho de 0,45.

8. DOSEAMENTO

8.1. Pesar 10 g de amostra ou de resíduo (6) num balão com fundo redondo de 100 ml e, por meio de um evaporador rotativo sob vácuo, concentrá-los quase a seco num banho-maria a 40 °C.

8.2. Pipetar 10 ml de água (V_1) para o balão e dissolver o resíduo de evaporação (8.1.) a quente.

8.3. Transvasar quantitativamente a solução numa ampola de decantação (5.2.) e extraí-la duas vezes seguidas com 20 ml de clorofórmio (4.2.).

8.4. Filtrar a solução aquosa através de um filtro de pregas. Em função do teor previsto em ácido fenolsulfónico, pipetar 1 ou 2 ml (V_2) do filtrado num matraz cónico de 250 ml (5.3.) e diluir com água até à obtenção de 75 ml de solução.

8.5. Acrescentar 2,5 ml de ácido clorídrico a 36% (4.1.) e 2,5 ml de brometo de potássio (4.6.), misturar e aquecer a solução a 50 °C em banho-maria.

8.6. Utilizando uma bureta, acrescentar a quantidade de solução de bromato de potássio 0,1N (4.10.) necessária para fazer virar a coloração da solução para o amarelo, mantendo a sua temperatura a 50 °C.

8.7. Acrescentar 3 ml de solução de bromato de potássio (4.10.), fechar e colocar durante 10 minutos em banho-maria a 50 °C.

Se, passados estes 10 minutos, a coloração desaparecer, acrescentar ainda 2ml de solução de bromato de potássio (4.10.) e colocar de novo o frasco rolhado durante 10 minutos suplementares em banho-maria a 50 °C. Anotar a quantidade total de solução de bromato de potássio acrescentada (a).

8.8. Arrefecer a solução à temperatura ambiente, acrescentar 2 g de iodeto de potássio (4.5.) e misturar.

8.9. Utilizando uma solução de tiossulfato de sódio 0,1N (4.11.), titular o iodo libertado. No fim da titulação, adicionar algumas gotas de solução de amido (4.12.) como indicador. Anotar a quantidade de tiossulfato de sódio utilizada (b).

9. CÁLCULO

Calcular o teor em fenolsulfonato de zinco da amostra ou do resíduo (6) em percentagem da massa (% m/m) por meio da fórmula:

$$\% \text{ fenolsulfonato de zinco} = \frac{(a-b) \times V_1 \times 0{,}00514 \times 100}{m \times V_2}$$

na qual:

a = quantidade total em ml de solução de bromato de potássio 0,1N acrescentada (8.7.),

b = quantidade em ml de solução de tiossulfato de sódio 0,1N utilizada na titulação (8.9.),

m = quantidade de produto ou de resíduo examinada (89.1.) (em miligramas),

V_1 = volume em ml, da solução obtida em 8.2.,

V_2 = volume em ml, do resíduo de evaporação dissolvido utilizado para o exame (8.4.).

Nota

No caso dos aerossóis, o resultado das medidas em % (m/m) do resíduo (6) deve ser convertido em percentagem do produto de origem.

10. REPETIBILIDADE (4)

Para um teor de cerca de 5 % de fenolsulfonato de zinco, a diferença entre os resultados de dois doseamentos paralelos, efectuados na mesma amostra, não deve ultrapassar 0,5 %.

11. INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Nos termos do disposto na directiva relativa aos produtos cosméticos, as loções faciais e os desodorizantes podem conter no máximo 6 % (m/m) do fenolsulfonato de zinco. Tendo em conta esta formulação, é necessário determinar, não só o teor em ácido fenolsulfónico, como também o teor em zinco. Se se multiplicar pelo coeficiente 0,1588, o teor em fenolsulfonato de zinco calculado no ponto 9, obtém-se o teor mínimo em zinco do produto, em % (m/m), tal como resulta do teor medido em ácido fenolsulfónico. O teor efectivo em zinco medido por processos gravimétricos (ver as disposições específicas), é todavia susceptível de ser mais elevado, pois os produtos cosméticos podem igualmente conter cloreto e sulfato de zinco.

(4) Segundo a norma ISO/DIS 5725.