

SEMI-SÍNTESE DE ÉSTER METÍLICO A PARTIR DO ÓLEO DE MAMONA (*Ricinus communis*) PARA A SUBSTITUIÇÃO DA TOSILAMIDA-FORMALDEÍDO NA FORMULAÇÃO DE ESMALTES DE UNHA

Ana Beatriz Rodrigues da Silva Martins ^{1*}
Anna Julia Elza Fonseca de Oliveira ¹
Beatriz Silva Gonçalves ¹
Emilly Viana de Oliveira ¹
Guilherme Ponciano de Barros ¹
Isabella Hoffmann ¹
Prof.^a. Me. Márcia da Silva

RESUMO

O esmalte surgiu por volta de 3500 a.C. na China, sendo sua pigmentação ligada à posição social do usuário, sendo este homem ou mulher. Atualmente, a indústria cosmética mundial movimentou R\$ 10,9 bilhões por ano, colocando o Brasil como quarto consumidor mundial na escala de produtos de beleza. Os cosméticos estão fortemente ligados ao cotidiano da população, pois são importantes para a manutenção da higiene, embelezamento e bem-estar. Podem parecer inofensivos, porém é importante destacar que o uso contínuo desses produtos pode levar, a longo prazo, ao acúmulo de substâncias tóxicas no organismo e no meio ambiente.

A resina de tosilamida-formaldeído é a mais comumente utilizada na fabricação dos esmaltes de unha, sendo empregada para desenvolver um filme resistente e brilhante nesses produtos, totalizando 15% de sua composição. Porém, de acordo com literaturas a este respeito, a resina pode ocasionar efeitos alérgicos a uma parcela da população, sendo o principal alérgeno causador de dermatite alérgica de contato (HAFNER, 2020). Nesse contexto, o presente artigo tem como objetivo a síntese de um éster metílico a partir do óleo de mamona (*Ricinus communis*) e o estudo de sua viabilidade na substituição da tosilamida-formaldeído na formulação de esmaltes de unhas. Como metodologia, adotou-se a realização do método TDSP (Transesterificação Double Step Process), uma transesterificação de duas etapas, a fim de proporcionar melhores propriedades secativas e plastificantes ao óleo para posteriormente ser adicionado a formulação de esmalte de unhas. Após as realizações das catálises, o éster metílico formou uma camada colorante, secando após cerca de seis e oito minutos, podendo assim ser considerado um possível substituto para a resina de tosilamida-formaldeído do esmalte de unhas.

Palavras-chave: Esmaltes de unha. Óleo de mamona. Éster metílico. Transesterificação.

ABSTRACT

Nail polish appeared around 3500 BC in China, and its pigmentation was associated with the social position of the cosmetic user, whether male or female. Nowadays the global cosmetics industry moves R\$ 10.9 billion per year, placing Brazil as the fourth world consumer in the scale of beauty products. Cosmetics are linked to the daily life of the population, as they are important for maintaining hygiene, beautification and well-being. It may seem harmless, but it is important to note that the continuous use of these products can lead, in the long term, to the accumulation of toxic substances in the body and in the environment.

Tosylamide-formaldehyde resin is the most commonly used in the manufacture of nail polishes; it is used to develop a resistant and lustrous film in these products, totalizing 15% of its composition. However, according to the literature already published on the subject, resin can cause allergic effects to a portion of the population, being the main component responsible for causing allergic contact dermatitis (HAFNER, 2020). In this context, this article has the objective of synthesizing a semi polymer made from castor oil (*Ricinus communis*) and the study of its feasibility in the substitution of tosylamide-formaldehyde in the formula of nail polish. As methodology, it was used the TDSP method (Two-Step Transesterification Process), which is more efficient in providing better drying and plasticizing properties to the oil, to later be added to a nail polish formulation. After the catalysis, the semi-polymer formed a coloring layer, drying within six to eight minutes, thus, it was considered a possible substitute for the tosylamide-formaldehyde resin in nail polish.

Keywords: Nail polishes. Castor oil. Copolymer. Methyl ester. Transesterification.

¹ Curso Técnico em Química – ETEC Irmã Agostina
Av. Feliciano Correa s/n – Jardim Satélite - CEP 04815-240 - São Paulo – Brasil
tcc.esmalte@gmail.com

1 INTRODUÇÃO

O esmalte surgiu por volta de 3500 a.C. na China e seu uso estava ligado a posição social que o usuário do produto ocupava, sendo este homem ou mulher. No período da dinastia Chou, no século 7 a.C., somente os membros da família real podiam usar uma pasta dourada ou prateada na unha — as cores reais mudariam mais tarde para preto e vermelho. Em meados de 30 a.C., pintar as unhas era moda também entre os egípcios, que mergulhavam os dedos em tintura de hena, sendo que mulheres das classes menos favorecidas só estavam autorizadas a pintar as unhas com cores mais claras. Nessa época, era utilizada uma mistura de cera de abelha, clara de ovo, gelatina e pétalas de flores para a formulação da pigmentação de unhas. (GUEDES et al. 2020). Por volta dos anos 1920 o esmalte começou a ser fabricado com as formulações conhecidas hoje em dia, sendo elas uma variação das pinturas utilizadas em carros (DRAELLOS,1999; LIMA, 2016).

Esse cosmético é constituído de 15% de resinas plastificantes e 85% de solventes (GUEDES et al 2020), sendo assim, resinas são a coluna central dos esmaltes e são responsáveis por dar a característica aderente e brilhante. As principais resinas são: tosilamida ou resina de formaldeído (resina de TSF) e a nitrocelulose, componentes estes que são apontados como causadores de alergia e outros danos à saúde como cita Galebeck, 2010.

A resina de tosilamida-formaldeído ($C_6H_8N_2OS$) ou tolueno-sulfonamida-formaldeído (TSF), é a resina mais empregada atualmente no mercado de esmaltes de unha, ela é responsável pela formação de uma película secundária e proporciona aderência do filme na unha, além de brilho, resistência e durabilidade após a aplicação. (SILVA, BIERHALZ, 2017). Entretanto, apesar de seu grande emprego nos esmaltes atuais, segundo a análise feita por Hafner, Rodrigues e Lazzarini (2020) acerca do diagnóstico de dermatite alérgica de contato (DAC) entre os anos de 2004 e 2017, a resina de tosilamida-formaldeído pode ocasionar efeitos alérgicos a uma parcela da população, sendo constatado como o principal alérgeno causador da DAC dentre os casos analisados. Trata-se de um alérgeno que ainda prevalece no cotidiano das pessoas e vem a ser prejudicial ao solo e ao meio aquático como descrito por Draelos, 1999.

Na atualidade, a indústria cosmética movimenta R\$ 10,9 bilhões por ano, colocando o Brasil como quarto consumidor mundial na escala de produtos de beleza. Nesse sentido, destaca-se na sociedade vigente a busca por cosméticos que se adequem mais ao segmento verde, sendo que cerca de 18,2% do faturamento total do mercado de higiene e beleza se concentra nessa área e 32% dos brasileiros tem o consumo sustentável como prioridade (NIELSEN BRASIL. 2019). Assim, o mercado oferece os chamados esmaltes hipoalergênicos conhecidos como *3 free* (3 livre),

que não possuem tolueno, formaldeído e dibutilftalato, os principais causadores da dermatite de contato, em sua composição. Porém, há pesquisas que discordam do emprego desse termo pelo setor de vendas para esses esmaltes, já que o mesmo ainda causa dermatite de contato e possui impactos ambientais, embora ambos sejam menores (LAZZARINI et al., 2017).

A JA COIM, multinacional italiana e fabricante de especialidades químicas, tem se destacado no mercado de fabricantes de esmaltes hipoalergênicos com resina poliéster - Exter S. A utilização de materiais poliméricos é demasiadamente antiga, obtendo amplas possibilidades de aplicações, aliado ao grande interesse despertado tanto pela área da engenharia de matérias como também pelo setor industrial (PERNA, 2015).

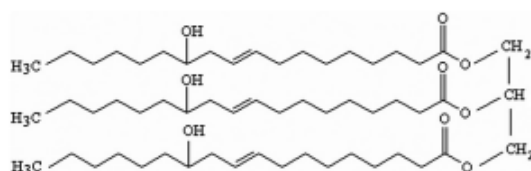
No universo dos materiais poliméricos, vale destacar os poliésteres, materiais termoplásticos e termofixos que pertencem a uma classe de polímero bastante chamativo para o campo da engenharia de materiais, já que apresentam combinações de propriedades tais como: alta resistência térmica, propriedades mecânicas interessantes de excelente resistência aos agentes químicos, além de seu fácil processamento, colocando-os em um grupo de materiais incrivelmente versáteis. (SILVA, SILVA, 2003). Matérias-primas oriundas de fontes vegetais são viáveis na utilização como componente de partida para obtenção de um composto com características semelhantes àqueles provenientes de derivados do petróleo, pois podem ser modificados estruturalmente possibilitando obter um material adequado a determinada aplicação (NUNES, MARTINELLI, PEDROSO, 2008).

O emprego de óleos vegetais, tem ganhado visibilidade acadêmica, pois é uma alternativa renovável e de baixo custo, além de ser capaz de auxiliar na redução dos impactos ambientais causados pela utilização de polímeros à base de petróleo. As funcionalidades e estruturas dos óleos vegetais são propícias para diversos tipos de reações e obtenções de diferentes produtos (NEKHAVHAMBE et al., 2019;CHAKRABORTY, CHATTERJEE, 2020). Os óleos vegetais polimerizados são produtos especiais que oferecem desempenho em relação ao brilho, plasticidade, resistência às intempéries e a secagem de tinta como cita a empresa Oil Company, responsável por comercializar os principais tipos de óleos para o setor de tintas, como o óleo de mamona e óleo de soja (Revista Paint e Pintura- Edição 186-pag 71).

Materiais com características poliméricas obtidos a partir do óleo de mamona podem se enquadrar em alternativas vantajosas, pois suas estruturas podem valorizar propriedades hidrofóbicas e flexíveis (SATHISKUMAR; MADRAS, 2011).

O óleo de mamona (*Ricinus communis*) ou óleo de rícino é um óleo vegetal comestível proveniente da semente da planta da mamona, não há um consentimento sobre seu local de origem, existindo referências de seu aparecimento na África, Ásia e América. Sua diferença dos demais óleos vegetais se dá pela quantidade de hidroxilas presentes principalmente no ácido ricinoléico. A semente da planta da mamona é tóxica, mas o seu óleo não apresenta essa característica, já que a ricina não é solúvel em óleo, o que torna sua extração e uso seguros. A maior aplicação do óleo de mamona aparece na fabricação de tintas, vernizes, cosméticos, sabões, plásticos e fibras sintéticas devido às suas importantes características secativas. (ALVARO. A, 2022; MUTLU, MEIER, 2010).

Figura 1 – Estrutura do triglicerídeo do ácido ricinoléico



(Fonte: QUÍMICA NOVA NA ESCOLA, 2010.)

Os esmaltes, também possuem em sua composição pigmentos com o objetivo de colorir o produto. O surgimento dos corantes sintéticos causou o declínio do uso de corantes naturais, entretanto, a Organização Mundial de Saúde e outras instituições impuseram restrições ao uso de corantes sintéticos. Tal fator, atrelado à divulgação dos malefícios de sua síntese e uso indiscriminado de alguns corantes sintéticos, como, doenças degenerativas, impactos ambientais e câncer levou a um aumento na busca de corantes obtidos a partir de fontes mais naturais (GAMARRA et al., 2009). O urucum é o nome popular dado a planta *Bixa orellana L*, que pertencente à família *Bixaceae* e no Brasil é fonte para produção de corantes naturais (STRINGHETA, SILVA, 2008; GOUVEIA, MOURA, MEDEIROS, 2000).

Portanto, em prol de remediar possíveis consequências malquistas, foi efetuado um estudo sobre o potencial do éster metílico a partir do óleo de mamona como substituto da resina de tosilamida-formaldeído e seu papel aderente, secante e plastificante na composição de esmaltes de unha, assim como o uso de sementes de urucum como substituto dos pigmentos sintéticos

2 METODOLOGIA

A seguir estão descritos os materiais e procedimentos utilizados na realização da análise.

2.1. MATERIAIS

Para a realização dos procedimentos foram utilizados os seguintes reagentes: hidróxido de

sódio, álcool metílico (metanol), óleo de mamona, semente de urucum, óleo de

banana, ácido sulfúrico, acetato de etila, acetado de butila, álcool etílico e álcool isopropílico.

Os equipamentos necessários incluíram: banho-maria, agitador mecânico, centrífuga, capela e balança analítica. Os materiais utilizados foram: pipeta volumétrica de 5 mL, Erlenmeyer, tubos de ensaio, pipetas de Pasteur, termômetro, pipeta automática p200, provetas, baguetas, béqueres, espátulas de metal, almofariz e pistilo.

2.2. MÉTODOS

2.2.1. Formulação do éster metílico

Para a formulação do éster metílico a base de óleo de mamona, se faz necessário realizar a transesterificação do óleo de mamona, a qual desidrata o óleo, aumentando seu potencial de secagem. Esse procedimento, foi realizado através do método TDSP (Transesterification Double Step Process), que consiste em uma transesterificação de duas etapas, realizadas na capela de exaustão do laboratório. A primeira etapa, conhecida como a catálise básica, e a mais importante para o deslocamento químico, foi feita utilizando 10,24 gramas de hidróxido de sódio que foram completamente dissolvidos em 240 mL de álcool metílico, esse, por sua vez, foi utilizado em excesso para deslocar o equilíbrio químico no sentido da formação de produtos, visto que a reação é reversível. Assim, a mistura foi adicionada juntamente com 20 mL de óleo de mamona em um Erlenmeyer de 500 mL, acoplado com um termômetro e levados ao banho-maria. O sistema de aquecimento se manteve entre a variação de 60°C - 70°C, essas condições foram preservadas por 1 hora, assim como a capela esteve ligada em um intervalo de 10 em 10 minutos nesse período uma vez que o uso da capela é recomendado pela literatura, porém não pode ser mantida em constante atividade por atrapalhar no controle da temperatura. (MATOS, 2017).

A mistura foi retirada do aquecimento e armazenada em um Erlenmeyer com uma rolha por 3 dias para que houvesse maior rendimento. Após esse tempo, se formaram duas fases: clara e escura, como previsto pela literatura. A fase clara e menos densa foi retirada com uma pipeta de 5 mL e centrifugada para garantir que não restassem resquícios da fase escura que contém propanotriol (glicerol), parte do metanol e catalisador.

A mistura, já centrifugada, seguiu para a segunda etapa da transesterificação, a catálise ácida. Exatos 0,2 mL de ácido sulfúrico 98% coletados com uma pipeta volumétrica, foram adicionados em 10 mL de metanol em um béquer, a mistura homogeneizada foi adicionada no Erlenmeyer com o produto anterior, que por sua vez foi acomodado ao banho-maria por 1 hora com uma variação de 60° C-70° C. O resultado desse procedimento e foi armazenado em um Erlenmeyer com uma rolha por 3 dias em prol de aumentar o rendimento, já que é uma reação reversível que continua ocorrendo com o tempo (MATOS, 2017).

Por fim, foram obtidas duas fases novamente: clara e escura. A fase clara (menos densa) foi o produto final tido como o éster metílico usado na fabricação do esmalte.

2.2.2. Evolução do tempo de secagem

Para o teste de secagem, foram colocadas uma amostra do óleo de mamona e uma amostra de cada um dos lotes produzidos em uma lâmina de vidro, de forma a comparar a diferença de aspecto entre o óleo e o éster metílico ao longo do tempo.

Para que todos os testes apresentassem os mesmos parâmetros e condições, foram aplicadas cinco gotas da substância de análise em lâminas de vidro. A substância foi espalhada por toda a placa de forma homogênea. E, para a aferição do teste, foram observados os primeiros 5 minutos de maneira seguida e então, de cinco em cinco minutos, até um total de 20 minutos.

O tempo de secagem da resina epóxi/tosilamida comumente utilizada nos esmaltes tem um período de 24 horas de secagem e um tempo de cura de 7 dias. (SILVA,2019). Tempo de secagem e tempo de cura são diferentes, a secagem se refere a parte mais externa do material, em que ao se encostar não aderirá a superfície tocada, enquanto o tempo de cura, é a parte mais interna dentro do material.

2.2.3. Espectroscopia em infravermelho (FTIR)

Para estipular o grau de eficácia do procedimento, foi realizada a leitura no equipamento de FTIR, comparando as intensidades relativas do óleo de mamona e do éster metílico, demonstrando, dessa forma se as bandas de hidroxilas do óleo aumentarão após o tratamento.

Para a análise por espectroscopia no infravermelho foram enviadas alíquotas de cada uma das amostras para a Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Foi utilizado o espectrômetro modelo Frontier FT- IR da *PerkinElmer*. As amostras foram analisadas nas faixas de 4.000cm^{-1} a 450cm^{-1} , com 32 varreduras numa resolução de 4cm^{-1} .

Além disso, foram enviadas amostras para a Faculdade de Tecnologia de Sorocaba. Foi utilizado também o espectrômetro modelo *PerkinElmer Frontier* da Faculdade de Tecnologia de Sorocaba, também analisadas nas faixas de 4.000cm^{-1} a 450cm^{-1} , com 32 varreduras numa resolução de 4cm^{-1} .

Os dados das análises foram tratados, e, em seguida, foram construídos os gráficos presentes na seção “Apêndices”.

2.2.4. Teste de pH

Para a análise do pH do composto, uma fita medidora de pH em contato com uma amostra de cada lote foi utilizada.

2.3. OBTENÇÃO DO PIGMENTO DA SEMENTE DE URUCUM

Para a obter um pigmento oriundo de fontes naturais, cerca de 50 gramas de sementes de urucum foram triturados no pistilo até a obtenção de pó. O pó foi adicionado às placas de petri e levado à estufa (50°C). Após esse tempo, retirou-se da estufa, deixando esfriar na temperatura ambiente, para posteriormente ser macerado e peneirado, obtendo-se assim um pó mais fino. (COSTA, CHAVES, 2005; DOMINGUES et al., 2018).

2.4. FORMULAÇÃO E FABRICAÇÃO DOS ESMALTES DE UNHA

Em virtude de não se conhecer a proporção estequiométrica exata dos reagentes, fizeram-se várias tentativas em prol de atingir a proporção de obtenção do esmalte.

Para a formulação e fabricação dos esmaltes de unha, o éster metílico obtido foi empregado como substituto da resina tosilamida-formaldeído e adicionado à mistura da formulação de esmalte. Preliminarmente, todos os ingredientes, sendo eles 20 gramas de éster metílico de cada lote respectivamente, 10 ml de acetado de butila, 10 gramas de acetado de etila, 3 ml de álcool isopropílico, 3 ml de álcool etílico. Os ingredientes foram medidos na proveta e adicionados em um único recipiente.

A mistura em questão foi para a agitação constante com uma bagueta de vidro. Assim, meia espátula de pigmento foi adicionada e a mistura foi levada para o agitador mecânico por 20 minutos.

2.4.1. Testes de secagem em tela

Para a análise do tempo de secagem do esmalte, uma fina camada de esmalte de cada lote produzido foi aplicada sobre tela, a fim de cronometrar o tempo até a secagem completa e posteriormente comparar com esmalte da marca popular Haskell®. Para a avaliação do tempo de secagem, uma amostra do esmalte Haskell® (composição segundo o rótulo: Acetato Butil, Acetato Etil, Nitrocelulose, Alcool Isopropílico, Resina Formaldeído/Epoxy, Acetil Tributil Citrato, Diacetona álcool, Estearalcônio Hectorita, Silica

Dimethyl Silylat, álcool, Ácido málico) foi aplicado o mesmo procedimento. Esse produto foi escolhido por apresentar formulação próxima da presente na literatura e que podia ser melhor replicada com relação aos componentes disponíveis na instituição (BARBOSA, 2020).

2.4.2. Teste de clareza

Com o intuito de determinar a clareza dos esmaltes produzidos e a avaliação da presença de materiais em suspensão em sua composição, cada lote foi armazenado em frascos de vidro transparente previamente esterilizados em autoclave. Seu aspecto foi comparado através do vidro, contrafundo claro e escuro.

2.4.3. Aplicação sobre unhas sintéticas

O teste em unhas sintéticas será efetuado conforme o procedimento para pintar unhas humanas na tentativa de criar um ambiente de simulação. O tempo de secagem foi comparado ao do esmalte tradicional que contém uma composição mais semelhante possível à proposta no presente trabalho.

2.4.4. Testes de brilho

Para a análise do brilho do esmalte, uma fina camada de esmalte de cada lote produzido deverá ser aplicada sobre unhas postiças, de modo a observar o desempenho da amostra e seu aspecto, comparando-o com o brilho e textura do esmalte tradicional após secagem completa (BARBOSA, 2020).

2.4.5. Testes de pH

O pH dos cosméticos deve estar próximo ao do valor do meio onde este será aplicado. O pH do esmalte deve ser aproximado à 5, já que as unhas humanas apresentam uma faixa de pH entre 4,5 e 5,5 (GALEMBECK, 2010).

Para a análise do pH do esmalte, uma fita medidora de pH em contato com uma amostra de cada lote foi utilizada.

2.4.6. Teste de fluxo

Para a análise qualitativa da viscosidade e da capacidade do esmalte desenvolvido de espalhar, uma pequena amostra de cada lote será derramada em uma placa de petri. Após isso, a placa será apoiada em uma superfície vertical de modo que a amostra escorra pela placa. O tempo de escoamento de cada será anotado para posterior comparação com esmalte industrial comum, o qual passará pelo mesmo procedimento. (BARBOSA, 2020).

2.4.7. Teste do pigmento com óleo de banana

Para a incorporação do pigmento na base de esmalte, é necessário verificar a sua afinidade com ela. Para isso, realizou-se a mistura da base com o óleo de banana, composto de álcool e acetato de isopentilo que é usado comumente para diminuir a viscosidade de esmaltes. (BARBOSA, 2020).

Foram incorporados o óleo de banana e o corante em uma proporção de 1:1, aproximadamente - o suficiente para que ficasse uma composição com viscosidade adequada para misturar com o esmalte.

Quando pronta a mistura, foram adicionadas algumas gotas à composição, até que deixasse de ser translúcida.

2.4.8. Teste de resistência

A fim de analisar a permeabilidade e resistência do filme à água, aplicou-se uma fina camada de cada uma das amostras dos lotes produzidos sobre lâminas de vidro. Deixou-se em repouso até secagem completa. Após esse período, as lâminas foram adicionadas em béqueres contendo água por um tempo de 5 minutos. Foi observado o aspecto do filme após esse tempo e a lâmina foi retirada com auxílio de um papel toalha de modo a remover o excesso de água. Analisou-se se houve a dissolução da amostra na água.

Além disso, foi feito o arraste de papel nas aplicações do esmalte em unhas sintéticas após secagem completa, observando se houveram deformações no aspecto do cosmético.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os esmaltes produzidos mostraram-se semelhantes à secagem de esmaltes tradicionais. O éster metílico obtido foi comparado com o seu material de origem em relação ao tempo de secagem, ele e o óleo de mamona ficaram expostos ao meio ambiente por 30 minutos, na qual o éster metílico obteve uma secagem de cerca de 10 minutos e o óleo não secou após meia hora de sua aplicação sobre tela. Tal resultado, evidencia que a capacidade de secagem do composto de óleo de mamona foi melhorada pelo processo de transesterificação, sendo assim, há a possibilidade de sua utilização na formulação de esmaltes de forma que substitua a resina de tosilamida-formaldeído.

3.1. SÍNTESE DO ÉSTER METÍLICO

Figura 2 – Mistura de óleo no aquecimento em banho-maria



Figura 3 – Fase clara e fase escura



Figura 4 – Aspecto do éster metílico após a centrifugação



Foram feitos, inicialmente, 5 lotes de éster metílico numerados de 1 a 5, contudo, o 4º lote foi desconsiderado uma vez que não houve a produção da fase líquida após a catálise ácida e a aparência da fase sólida formada diferiu dos demais lotes. Isso ocorreu devido ao difícil controle da temperatura nas condições do experimento. Acredita-se que o aumento excessivo da temperatura na produção desse lote afetou seu rendimento.

Outro fator inesperado ocorreu com relação ao lote 3, que, mesmo após as duas catálises e centrifugações, continuou a separar fases, tendo aspecto visual diferente dos demais. Por conta disso, a centrifugação foi executada mais vezes, o que gerou uma perda de significativa de massa no produto final das catálises.

3.1.1. Evolução do tempo de secagem

Para meios de comparação, uma camada de óleo de mamona e uma camada do éster metílico foram aplicadas sobre tela e sobre uma lâmina.

A peça com o óleo de mamona se manteve molhada durante todo o processo de análise. Em cerca de dez minutos começou-se a perceber o acúmulo do produto em certas regiões, o que não muda após a passagem de vinte minutos. Ao final da análise, ainda havia pelo menos metade da quantidade original de óleo aplicada sobre tela.

As peças com os lotes do éster metílico, tiveram todos um comportamento similar. Logo nos primeiros segundos de sua aplicação toda sua superfície se torna aos poucos opaca, já em cerca de 4 minutos, toda a superfície do éster metílico está completamente fosca, mas continua sensível ao toque. Em torno dos 15 minutos, a extensão aplicada fica intacta ao toque, mas apresenta deformidade caso haja arraste com a substância.

Figura 5 – Aplicação do éster metílico e óleo de mamona em tela.

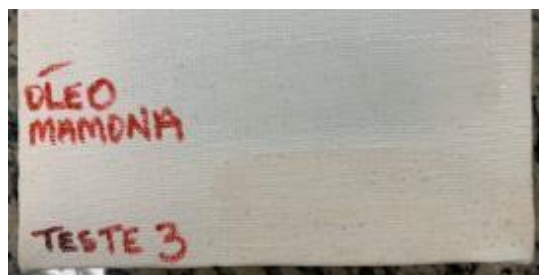


Figura 6 e 7 – Aplicação do éster metílico em lâmina.



3.1.2. Espectroscopia em infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A partir da análise dos gráficos de espectros de infravermelho presente na seção “Apêndices” foi possível identificar que houve a formação de um composto com estrutura diferente da de óleo de mamona. Verificou-se que em todos os espectros dos lotes de compostos produzidos, houve a presença de bandas características de éster. Tais bandas são encontradas no estiramento entre $1.750-1735\text{ cm}^{-1}$ que indica a presença da ligação $\text{C}=\text{O}$ em ésteres; assim como a banda entre 1300 cm^{-1} e 1.000 cm^{-1} , que por sua vez indica a presença da ligação $\text{C}-\text{O}$. Assim, mesmo que de maneira menos expressivas nos espectros 3 e 5, há a existência de bandas próximas a esse comprimento, indicando que há a presença de ligações típicas de éster e que a reação de transesterificação foi bem-sucedida. (GOMES; MELLO; VELLOSO, 2017).

O longo estiramento entre as regiões aproximadas das bandas 3400 e 2400 cm^{-1} indica a presença de grupos hidroxila em compostos orgânicos. Assim, nos espectros de todos os compostos produzidos, pelo fato de essas bandas se apresentarem de maneira mais evidente do que no espectro do óleo de mamona, infere-se a maior presença de hidroxilas na estrutura do éster após a transesterificação. (MARIN, 2013).

3.1.3. Teste de pH

Por meio da medição do pH de cada um dos lotes do éster metílico, observou-se que o meio de todos estava altamente alcalino, pois o pH observado foi de 13-14. O que era esperado visto que se utilizou uma grande quantidade de NaOH na etapa de catálise básica e por conta do aumento do número de hidroxilas no éster após a transesterificação.

3.2. OBTENÇÃO DO PIGMENTO DA SEMENTE DE URUCUM

Obteve-se através do procedimento descrito no item 2.3 um pó fino de aspecto vermelho-alaranjado, como pode ser observado nas figuras 7 e 8.

Figura 8 – Sementes de Urucum no almofariz



Figura 9 – Pó de sementes de urucum



3.3. FORMULAÇÃO E FABRICAÇÃO DE ESMALTES DE UNHA

Os esmaltes desenvolvidos apresentaram aspecto visual similar aos de esmaltes de unha convencionais, contudo, a viscosidade ficou em um grau menor do que aquele esperado. Para a formulação dos esmaltes, foram feitas diversas tentativas a fim de obter um produto final similar ao produzido comercialmente, utilizando dos reagentes disponíveis na instituição e outros que foram adquiridos por meio de doações ou compras. Houve a necessidade de substituição ou não utilização de certos reagentes utilizados industrialmente como os plastificantes específicos que não apresentaram resultados satisfatórios - como viscosidade e pigmentação - e, por isso, foram retirados da formulação. Para além disso, optou-se pela não utilização da nitrocelulose, composto explosivo e de difícil aquisição.

Após a síntese do esmalte, foram realizados testes com diferentes proporções de pigmento a visando alcançar a coloração desejada, chegando a uma massa aproximada de 5 gramas de pigmento para cerca de 40 mL de esmalte.

Em uma tentativa de melhor fixação do corante produzido, foi adicionado o óleo de banana. Os resultados dessa técnica foram positivos, pois o corante fixou-se de maneira mais homogênea nas peças de aplicação. Além disso, o esmalte com óleo de banana apresentou uma coloração mais evidente, sendo uma ótima alternativa em conjunto com o pigmento de semente de urucum para a coloração de esmaltes.

O pH encontrado em todas as amostras de esmalte apresentavam-se entre 13 e 14, sendo o meio altamente alcalino havendo necessidade de ajuste. Para a correção, foi preparada uma solução de ácido cítrico concentrado e utilizou-se de 3 a 5 gotas para atingir o pH ideal de acordo com a literatura, que é entre 4,5 e 5,5.

Figura 10 – Aspecto dos lotes de esmaltes, da esquerda para a direita, dos lotes 1, 2, 3 e 5, respectivamente.



Os esmaltes a partir do éster metílico apresentaram aspecto e textura uniforme secando após um tempo entre 4 e 6 minutos, como apresentado na Tabela 1. Assim, ao comparar com o esmalte comercial, os esmaltes produzidos apresentaram tempo de secagem consideravelmente superior, evidenciando que os compostos presentes no esmalte industrial conferem melhor tempo de secagem. O teste de secagem em tela do lote com óleo de banana não foi realizado devido à falta de tempo disponível, portanto, não foi possível inferir se houve significativa mudança de sua propriedade.

Tabela 1 - Comparação do tempo de secagem em tela do esmalte produzido e do esmalte Haskell.

Espécie	Tempo
Esmalte de Unhas Haskell®	2 minutos
Lote I	6 minutos
Lote II	4 minutos
Lote III	6 minutos
Lote V	4 minutos
Lote V + óleo de banana	----

As amostras de esmaltes contendo o corante de urucum não apresentaram corpos estranhos em campo claro tampouco em campo escuro, assim, visualmente possuíam características de uma mistura homogênea. Verificou-se a coloração em diferentes contrastes, percebendo-se um aspecto vermelho-alaranjado translúcido. No caso do esmalte contendo óleo de banana, o produto se mostrou com coloração mais escura.

Figura 11 – Aspecto dos esmaltes frente as cartolinas.



Figura 12 – Aspecto dos esmaltes com óleo de banana frente as cartolinas.



A evolução do tempo de secagem dos testes realizados se mostrou promissor, pois houve a secagem, tanto em tela quanto em unha sintética. Os esmaltes a partir do éster metílico apresentaram um filme em unhas sintéticas resistente ao toque entre 6 e 8 minutos, contudo, em comparação com o tempo de secagem do esmalte industrial, houve uma diferença significativa, os resultados desse teste podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2 - Comparação do tempo de secagem em unhas sintéticas do esmalte produzido e do esmalte Haskell.

Amostras	Tempo de secagem
Esmalte de Unhas Haskell®	1 minuto
Lote I	8 minutos
Lote II	7 minutos
Lote III	6 minutos
Lote V	6 minutos
Lote V + óleo de banana	6 minutos

Assim, confirmou-se o que também foi indicado no teste de secagem em tela, os esmaltes apresentam capacidade secante, mas em tempos superiores aos dos produtos convencionais. Apesar disso, houve a formação de uma película colorante na unha, de aspecto similar ao do

esmalte comum, mas que apresentou menor resistência ao atrito e também baixa resistência à água.

O teste de brilho para os esmaltes contendo os pigmentos de urucum mostrou que todos possuem brilho visível, porém em intensidade menor que o brilho do esmalte industrial, percebendo-se que os esmaltes a partir do éster metílico desenvolveram um filme consideravelmente mais opaco tanto nos testes de todos os lotes de esmalte sem óleo de banana, quanto nos que possuíam esse ingrediente.

Figura 13 – Aspecto dos testes de aplicação do esmalte sem óleo de banana (à direita), com óleo de banana (à esquerda).



Figura 14 – Aspecto dos testes de aplicação do esmalte industrial (à esquerda), com óleo de banana (central) e o lote 5 de esmalte sem óleo de banana (à direita).



O esmalte convencional apresentou velocidade de escoamento muito superior aos esmaltes desenvolvidos, como informado na Tabela 3. Essas alterações são decorrentes da diferença da viscosidade entre os produtos, uma vez que foi observado que o esmalte industrial apresentou viscosidade mais elevada e, desta forma, escoamento mais lento do que os esmaltes desenvolvidos.

Tabela 3- Comparação do teste de fluxo.

Espécie	Tempo de escoamento
Esmalte comercial	1 minuto
Lote I	7 segundos
Lote II	16 segundos
Lote III	7 segundos
Lote V	10 segundos
Lote V + óleo de banana	7 segundos

Figura 15 – Aspecto dos testes de fluxo do esmalte desenvolvido (à esquerda) e do esmalte comercial (à direita).



4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Tendo em vista as propriedades secantes do óleo de mamona e os resultados obtidos, constatou-se que após o tratamento do óleo por meio do processo de transesterificação, o composto apresentou capacidade de secar e formou uma película na região onde foi aplicado, ao contrário do óleo não tratado. Desse modo, entendeu-se que o composto produzido possui potencial de empregabilidade no mercado de esmaltes e produtos similares, como tintas e vernizes.

O esmalte formulado apresentou certas características semelhantes ao produzido comercialmente, no que se diz respeito ao seu aspecto em unha sintética, sua capacidade de secar e de formar uma película, apesar de pouco resistente. Contudo, apresentou também baixa viscosidade e pouco brilho em comparação com o esmalte comercial.

A pigmentação do esmalte com semente de urucum se mostrou mais efetiva ao utilizar o óleo de banana, uma vez que a coloração se manteve de maneira mais homogênea na unha sintética e o pigmento utilizado apresentou boa fixação nas unhas sintéticas.

Portanto, o esmalte produzido ainda necessita de um aprimoramento de forma a ter propriedades mais próximas às de esmaltes convencionais. É necessário que haja posterior

desenvolvimento da formulação para que, de fato, o óleo de mamona, após o processo de transesterificação, possa ser aproveitado na produção de esmaltes em substituição da resina tosilamida-formaldeído. Ademais, pelas propriedades favoráveis do óleo de mamona, o emprego de diferentes métodos de tratamento, principalmente relacionados à sua polimerização, configuram-se como alternativas viáveis.

A fim de que o esmalte industrial se torne menos nocivo à saúde humana e ao meio ambiente, há a perspectiva de que o produto desenvolvido nesse trabalho passe por testes que permitam avaliar se o esmalte é aplicável e menos irritante à pele humana. Para além disso, o composto de óleo de mamona deve ser propriamente testado como substituto em uma formulação que contenha os ingredientes não contemplados nesse trabalho.

A utilização de compostos de origem vegetal para a composição de produtos é uma alternativa viável para a substituição de compostos nocivos. Assim, tem-se como expectativa a utilização de processos como o realizado nesse trabalho, para tratamento de diferentes óleos e substâncias orgânicas de forma a aproveitar suas propriedades em produtos cosméticos.

AGRADECIMENTOS

Primordialmente, agradecemos às nossas famílias e amigos por todo o apoio que recebemos no desenvolvimento do projeto.

À professora Me. Márcia da Silva pelo auxílio, dicas, interesse e carinho durante todo o processo do projeto e ambiente institucional. À professora de PDTCC Thais Taciano dos Santos por todos os direcionamentos, correções e incondicional apoio.

Ao Dr. e professor Aparecido Junior de Menezes do Departamento de Química da Universidade de São Carlos, pela ajuda e dicas no desenvolvimento do projeto.

À senhora Lucilena Barros de Oliveira, pelos reagentes doados para o projeto.

À Juliana Garcia da empresa Multiquim.

Ao professor Jivaldo do Rosário Matos do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

À Henrique Solowej da Faculdade de Tecnologia de Sorocaba, pela disponibilidade e auxílio no projeto.

À Lucas Rapecka, pela ajuda, dicas e apoio no decorrer do projeto.

E a ETEC Irmã Agostina por disponibilizar a infraestrutura necessária para a realização das pesquisas.

REFERÊNCIAS

ALVARO. A. **Óleo de mamona tipo 1**. Química.com.br. Abril de 2022.

BARBOSA M. J. R. **DESENVOLVIMENTO DE ESMALTES COM PIGMENTOS NATURAIS**. Uberaba – MG. 2020.

CHAKRABORTY, I., & CHATTERJEE, K. (2020). **Polymers and composites derived from castor oil as sustainable materials and degradable biomaterials: current status and emerging trends**. *Biomacromolecules*, 21(12), 4639-4662.

COSTA, C. L. S., CHAVES, M. H. **EXTRAÇÃO DE PIGMENTOS DAS SEMENTES DE Bixa orellana L.: UMA ALTERNATIVA PARA DISCIPLINAS EXPERIMENTAIS DE QUÍMICA ORGÂNICA**. *Química Nova*. Nº1. JAN 2005.

DOMINGUES C.A.P., MIRANDA R.L., CAVLAC N.M., MOREIRA, L.N., AMBROSIO, I.A., PEREIRA, G.M.L. **PIGMENTAÇÃO DE ESMALTES A PARTIR DE SEMENTE DE URUCUM E PERICARPO DE ABACATE**. 58º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA. 2018.

DRAELOS, Z. **D. Cosméticos em Dermatologia**. 2. ed. Rio de Janeiro: Revinter, 1999.

GALEMBECK, F.; CSORDAS, Y. **Cosméticos: a química da beleza**. 2010.

GAMARRA F. M. C., LEME G. C., TAMBOURGI E. B. BITTENCOURT. **Extração de corantes de milho (Zea mays L.)**. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, 29(1): 62-69, jan.-mar. 2009.

GOMES, R. V.; MELO, B. N.; VELLOSO, M. H. R. **Síntese e caracterização de bioplásticos a partir de glicerol e óleo de mamona**. 2017.

GOUVEIA, J. P. G.; MOURA, R. S. F.; MEDEIROS, B. G. S. **Determinação de algumas propriedades físicas das sementes de urucum**. *Revista Brasileira de Corantes Naturais*, n. 4, p. 35-38, 2000.

GUEDES; LUNKES DA COSTA; MENDES. **Introdução ao meio ambiente e gestão ambiental**. Rio Grande do Sul: Campus Feliz, 2020.

HAFNER M.F.S., RODRIGUES A.C., LAZZARINI R. **Allergic contact dermatitis to cosmetics: retrospective analysis of a population subjected to**

patch tests between 2004 and 2017. *An Bras Dermatol.* 2020.

LAZZARINI R., HAFNER M.F.S., LOPES A.S.A., OLIARI C.B.. **Allergy to hypoallergenic nail polish: does this exist?** *An Bras Dermatol.* 2017;92(3):421-2.

LIMA C. **As cores do esmalte estavam relacionadas com a posição social do indivíduo:** Super interessante. 2016.

MARIN, E. P. **Espectroscopia de Infravermelho e Suas Aplicações.** Rio Claro, 2013.

MATOS, A. Z. G. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIÉSTER OBTIDO A PARTIR DO ÓLEO DE MAMONA MODIFICADO, GLICEROL E NORBIXINA.** TERESINA-PI. 2017.

MUTLU, H., MEIER, M. A. (2010). **Castor oil as a renewable resource for the chemical industry.** *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112(1), 10-30.

NIELSEN BRASIL, **Brasileiros estão cada vez mais sustentáveis e conscientes.** Brasil, outubro de 2019.

NUNES, M.R.D.S., MARTINELLI, M. PEDROSO, M.M. **Epoxidation of castor oil and its derivatives using VO(acac)₂/TBHP as the catalytic system.** *Quim. Nova*, v.31, p. 818- 821, 2008.

NEKHAVHAMBE, E., MUKAYA, H. E., NKAZI, D. B. (2019). **Development of castor oil-based polymers: A review.** *Journal of Advanced Manufacturing and Processing*, 1(4), e10030.

PERNA P. **Resina da COIM se destaca entre os fabricantes de cosméticos.** 2015. Categoria: Matéria-prima.opol

QUÍMICA NOVA NA ESCOLA. **A Revolução Verde da Mamona.** Vol. 32, Nº 1 , Fevereiro 2010.

Revista Paint e Pintura- Edição 186-pag 71. Março,2014.

SATHISKUMAR, P. S., MADRAS, G. 2011. **Synthesis, characterization, degradation of biodegradable castor oil based polyesters.** *Polymer Degradation and Stability*, 96, 1695 a 1704.

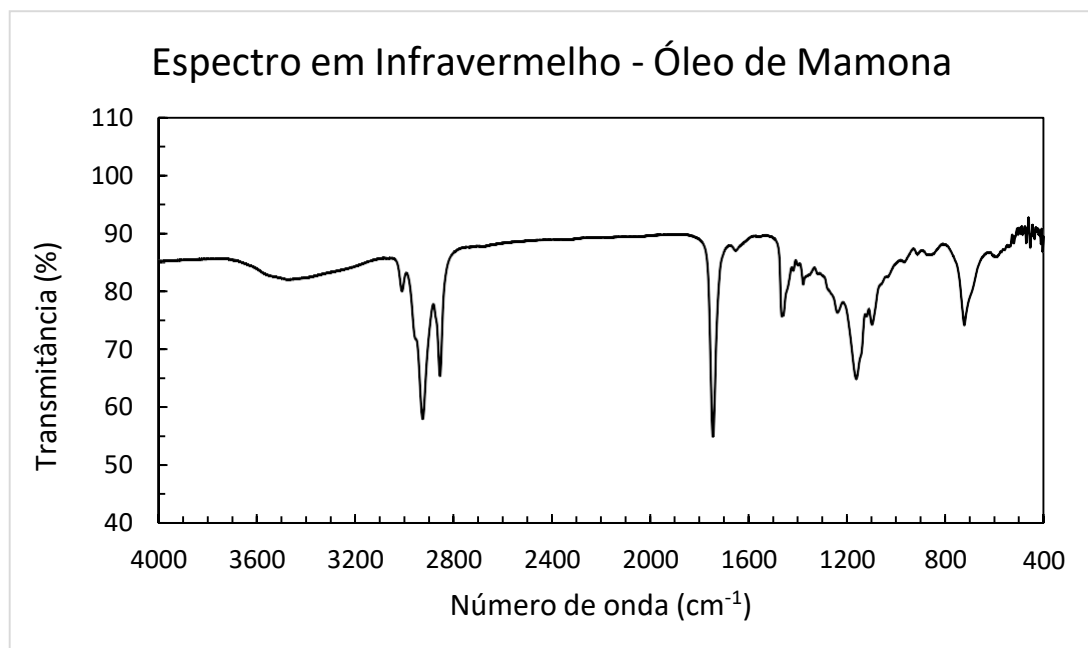
SILVA A. L. B. B., SILVA E. O. **Conhecendo materiais poliméricos.** Universidade Federal de Mato Grosso Instituto de Ciências Exatas e da Terra Departamento de Física Grupo de Pesquisa dm Novos Materiais, 2003.

SILVA L. G.; BIERHALZ C. D. K.. **ESMALTES DE UNHAS COMO TEMÁTICA PARA O ENSINO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA.** 2017.

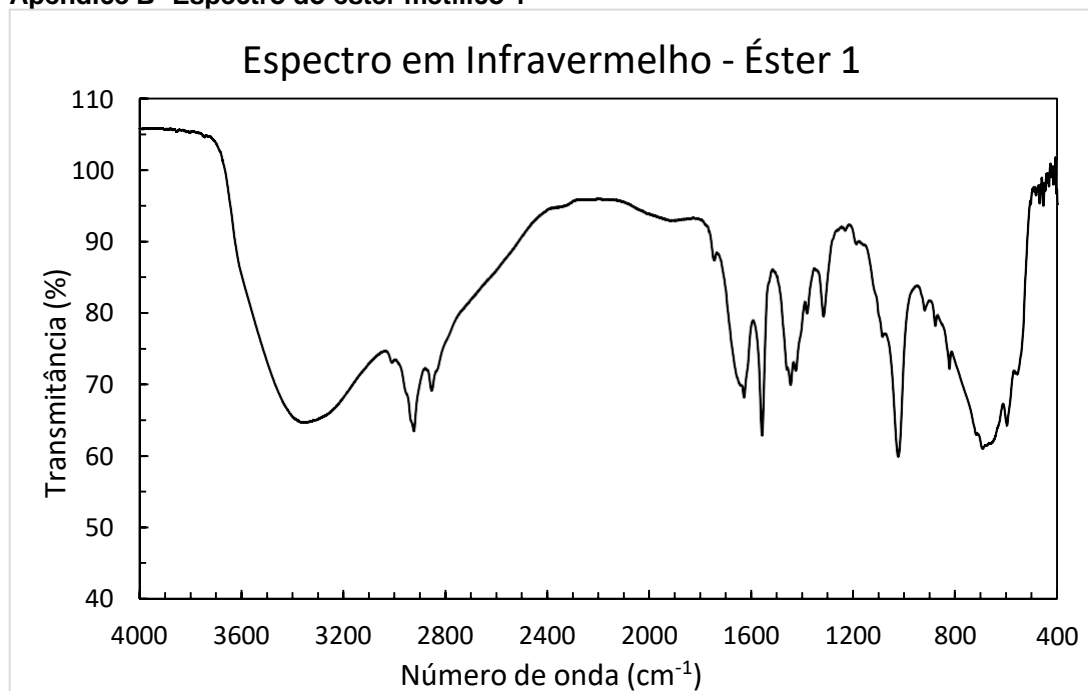
STRINGHETA, P. C. & SILVA, P.I. **Pigmentos de Urucum- Extração, Reações Químicas, Usos e Aplicações.** Gráfica e Editora Suprema Ltda. 1a Edição. Viçosa, MG. 2008.

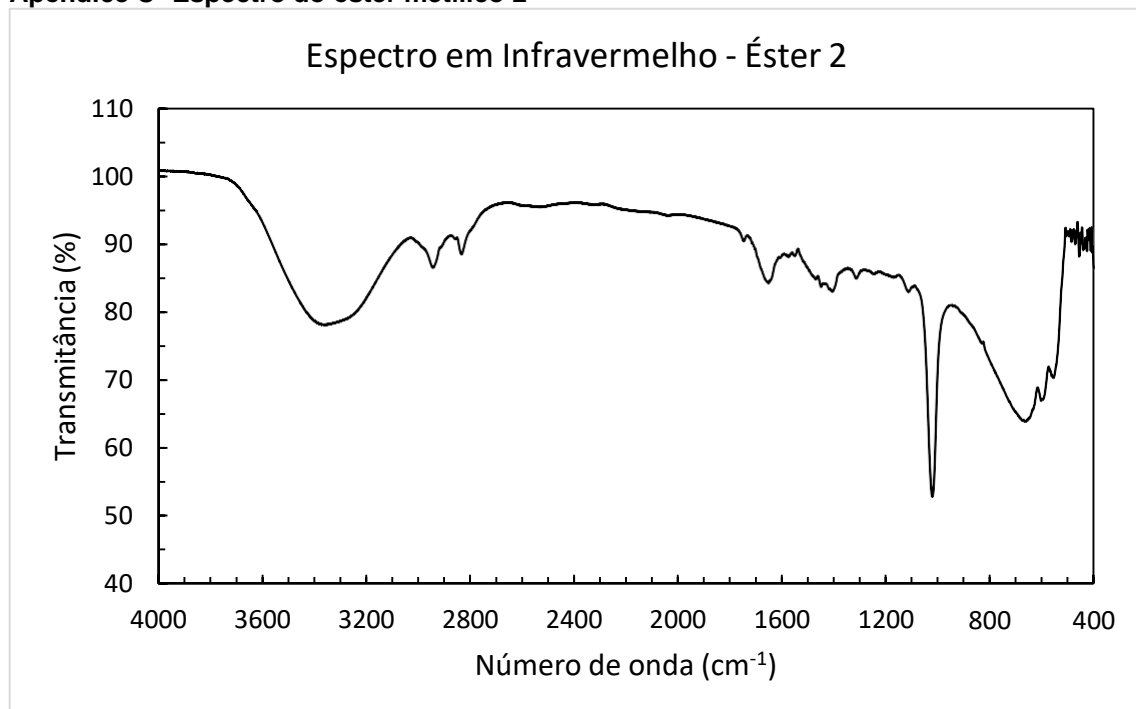
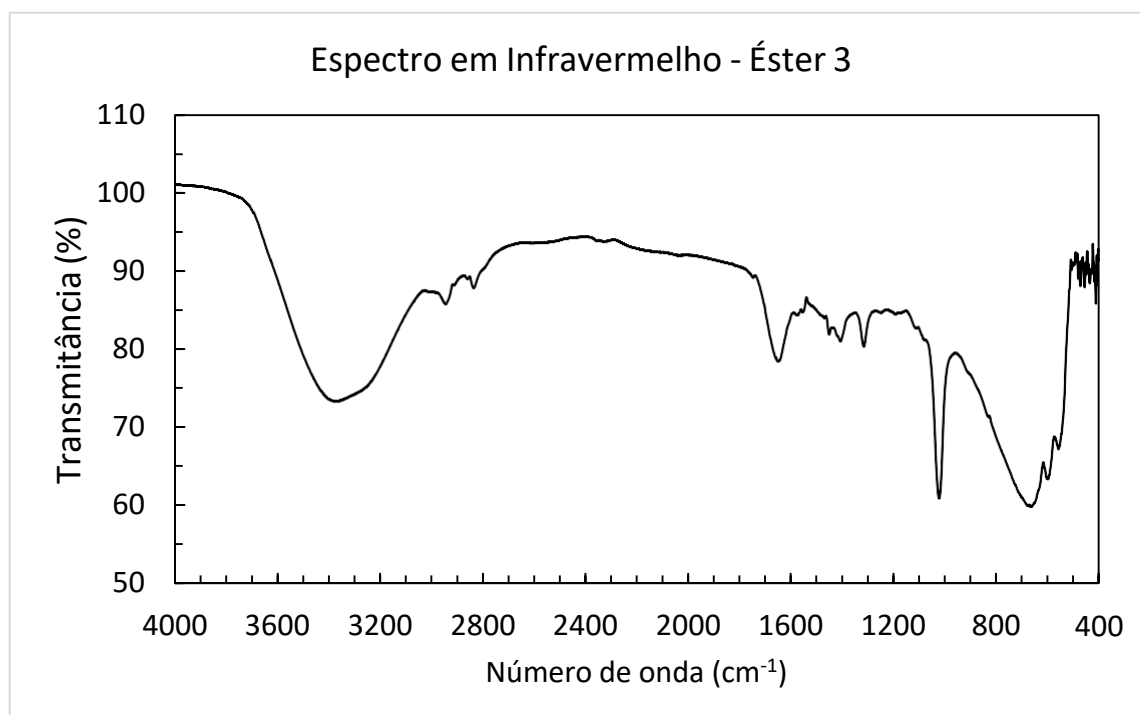
APÊNDICES

Apêndice A- Espectro de infravermelho do óleo de mamona



Apêndice B- Espectro do éster metílico 1



Apêndice C- Espectro do éster metílico 2**Apêndice D- Espectro do éster metílico 3**

Apêndice E- Espectro do éster metílico 5

