

Perfumes e colônias no comércio ilegal

Perfumes and colognes in the illegal trade

RIALA6/1543

Lígia Luriko MIYAMARU^{1*}, Maria Cristina SANTA BÁRBARA¹, Tatiana Caldas PEREIRA², Adriana Aparecida Buzzo ALMODOVAR², Viviane Emi NAKANO³, Tamiko Ichikawa IKEDA⁴, Christiane Guedes LAMBERT⁴, Vinicius Dalben RODRIGUES⁵, Adriana BUGNO⁶

*Endereço para correspondência: ¹Núcleo de Ensaios Físicos e Químicos em Cosméticos e Saneantes, Centro de Medicamentos, Cosméticos e Saneantes, Instituto Adolfo Lutz, Av. Dr. Arnaldo, 355, CEP 01246-000, São Paulo, SP, Brasil.

E-mail: lmiyamaru@ial.sp.gov.br.

²Núcleo de Ensaios Biológicos e de Segurança, Centro de Medicamentos, Cosméticos e Saneantes, Instituto Adolfo Lutz

³Núcleo de Contaminantes Orgânicos, Centro de Contaminantes, Instituto Adolfo Lutz

⁴Núcleo de Cultura de Células, Centro de Procedimentos Interdisciplinares, Instituto Adolfo Lutz

⁵Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo

⁶Centro de Medicamentos, Cosméticos e Saneantes, Instituto Adolfo Lutz

Recebido: 21.11.2012 - Aceito para publicação: 05.02.2013

RESUMO

Perfumes e colônias são elaborados a partir de uma criteriosa seleção de matérias-primas que, combinadas, conferem características únicas e de alto valor agregado ao produto. Em virtude da enorme lucratividade que o setor da indústria cosmética proporciona, a comercialização de produtos falsificados cresce continuamente. Este estudo analisou a autenticidade e a segurança de perfumes e colônias de marcas nacionais encontrados no comércio clandestino de São Paulo, avaliando-se os parâmetros microbiológico, citotóxico, perfil cromatográfico e de autenticidade. Houve divergências entre as características das amostras analisadas e dos padrões de referência, as quais indicam que estes produtos não eram procedentes das empresas detentoras das marcas. Este dado serve de alerta para intensificar a fiscalização e adoção de medidas contra a prática da falsificação, como as campanhas educativas, para esclarecer os riscos que estes produtos podem causar à saúde e à segurança dos consumidores.

Palavras-chave. autenticidade, falsificação, perfumes, colônias, fragrância.

ABSTRACT

Perfumes and colognes are produced with a careful selection of raw materials, which are combined to provide a unique characteristic and of high value-added product. Due to the huge profits provided to the cosmetic industry, the sale of counterfeit goods has been growing. This study aimed at assessing the authenticity and safety of perfumes and colognes of national brands marketed in the clandestine trade of São Paulo, by evaluating the following parameters microbiological, cytotoxicity, chromatographic profile and authenticity. Characteristics differences between the samples and the reference standards were found, indicating that they were not manufactured by the industry companies which hold the perfume brand. These findings serve as a warning to intensify the surveillance and to follow the measures against the practice of forgery, as by means of educational campaigns, for elucidating the risks that these products can cause to the consumers health and safety.

Keywords. authenticity, forgery, perfumes, colognes, fragrance.

INTRODUÇÃO

A manufatura de perfumes é uma arte complexa, que requer seleção e combinação de fragrâncias naturais e sintéticas. Um perfume pode conter centenas de ingredientes, combinados harmoniosamente por especialistas capacitados, que criam produtos de marca registrada com odor e propriedades únicas, de alto valor agregado. Dentre mais de 2000 ingredientes de fragrâncias, os perfumes são formulados misturando-se quantidades adequadas de óleos essenciais, agentes fixadores, preservantes, diluentes e outros¹⁻⁵.

As substâncias aromáticas que compõem as fragrâncias, por suas diversas origens e características químicas particulares, têm valores de pressão de vapor próprios, o que garante índices de volatilidade variáveis. Combinando esses ingredientes com estas características, o perfumista consegue preparar uma fragrância que, ao evaporar, arrasta notas diferentes a cada instante. Deste modo, a estrutura da fragrância pode ser dividida em três fases, de acordo com a sua volatilidade: a) notas de saída, também denominadas topo, superior ou cabeça do perfume: são as primeiras notas que podem ser percebidas ao abrir um frasco de perfume ou ao aplicá-lo sobre a pele; b) notas de corpo ou de meio ou coração: correspondem ao núcleo da fragrância; c) notas de fundo ou base: permanecem sobre a pele após várias horas de sua aplicação⁵⁻¹¹.

O preço dos produtos de perfumaria apresenta diferenças, dependendo da sua classificação como perfumes, colônias ou loções, as quais refletem na composição da mistura: quanto maior a porcentagem das essências nas fragrâncias, maior o preço do produto⁹.

Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos², as fragrâncias representam o segundo lugar em vendas no país, com mais de 400 marcas comercializadas. É um mercado promissor que coloca o Brasil entre os países que mais produzem, vendem e consomem cosméticos no mundo, ficando atrás apenas dos Estados Unidos e Japão. Em vista disso, os perfumes mais apreciados se tornam alvo potencial para falsificações. Essa prática, além de levar à diminuição de custos pela evasão de impostos, rendas e empregos, gera riscos à saúde e à sociedade como um todo, devido à utilização de matérias-primas de origem duvidosa, expondo os consumidores a misturas tóxicas^{1-3, 5, 11}.

Nas empresas produtoras, perfumes e colônias têm sua conservação e qualidade pré-avaliadas por testes de

estabilidade, fotoquímico e de segurança. Isto não ocorre num produto falsificado, cujas fragrâncias utilizadas são de procedência desconhecida, podendo apresentar concentração da essência inferior à dos perfumes originais. Os falsificadores de perfumes, frequentemente, formulam seus produtos com álcool combustível, às vezes contendo metanol, extremamente tóxico, em substituição ao álcool desnaturado usado por fabricantes idôneos. Há trabalhos na literatura que relatam os riscos à saúde causados pelo uso de produtos falsificados, tais como: alergia, neurotoxicidade e dermatites de contato^{2, 11}.

O objetivo deste estudo foi verificar a autenticidade e segurança de perfumes e colônias encontrados no comércio clandestino de São Paulo, avaliando os parâmetros: microbiológico, citotóxico, perfil cromatográfico e de autenticidade.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram avaliadas 30 amostras de perfumes e colônias de marcas nacionais apreendidas e encaminhadas pelo Instituto de Criminalística de São Paulo. Para a realização dos ensaios de autenticidade, citotoxicidade *in vitro* e perfil cromatográfico, foram utilizados os respectivos padrões de referência das empresas fabricantes dos produtos originais.

Análise microbiológica

Foram avaliados os parâmetros contidos na Resolução nº 481, de 23 de setembro de 1999¹²: enumeração de micro-organismos aeróbios mesófilos, ausência de coliformes totais e fecais, ausência de *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa*, utilizando metodologias analíticas preconizadas pela Farmacopeia Brasileira¹³.

Preparação das amostras

Alíquotas de 10 mL foram adicionadas a frascos contendo 90 mL de Caldo Lethen (diluição inicial). Após a homogeneização em agitador tipo vortex por 2 minutos, foram executadas diluições decimais seriadas utilizando o mesmo meio de cultura.

Enumeração de micro-organismos mesófilos totais aeróbios

Foi utilizado o método de contagem em placas por meio de semeadura em profundidade "Pour Plate", de acordo com a Farmacopeia Brasileira¹³, usando o ágar

caseína de soja para a enumeração de bactérias mesófilas aeróbias e o ágar sabouraud dextrose para a enumeração de fungos. As placas preparadas foram incubadas em estufa bacteriológica a $32,5 \pm 2,5$ °C por cinco dias para bactérias e a $22,5 \pm 2,5$ °C por sete dias para fungos.

Pesquisa de coliformes totais e fecais

Para a pesquisa de coliformes totais e fecais foi utilizado método preconizado pela Farmacopeia Brasileira, teste de ausência de bactérias gram-negativas biletolerantes. Alíquotas contendo 1 mL dos produtos foram transferidas a frasco contendo caldo de enriquecimento de enterobactérias, segundo Mossel, e incubados em estufa bacteriológica a $32,5 \pm 2,5$ °C durante 24 a 48 horas¹³.

Foram realizadas subculturas a partir dos frascos positivos do caldo de enriquecimento de enterobactérias em placas contendo ágar violeta vermelho neutro bile glicose. Colônias com características morfológicas de bactérias gram-negativas biletolerantes foram isoladas para a realização de provas bioquímicas para identificação, quando necessário.

Pesquisa de *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa*

A pesquisa dos micro-organismos patogênicos *S. aureus* e *P. aeruginosa* foi realizada a partir da diluição inicial das amostras após incubação em estufa bacteriológica a $32,5 \pm 2,5$ °C por 48 horas.

Para o isolamento dos micro-organismos foram realizadas subculturas em meios de cultura seletivos em placa: ágar Vogel Johnson (VJ) e ágar manitol salgado para a pesquisa de *S. aureus* e ágar cetrimide para a pesquisa de *P. aeruginosa*. As placas foram incubadas em estufa bacteriológica a $32,5 \pm 2,5$ °C por 48 e 72 horas, respectivamente. Colônias com características morfológicas para cada micro-organismo foram isoladas para a realização de provas bioquímicas para identificação, quando necessário.

Perfil cromatográfico

Perfis cromatográficos das amostras e padrões sem diluição foram obtidos em duplicatas por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama (CG/FID). Condições de análise: cromatógrafo a gás HP6890 com detector FID; coluna capilar de polietileno glicol (DB-Wax), dimensões 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm; temperatura inicial do

forno: 60 °C; rampa de aquecimento: 60 °C (1 min), 10 °C/min até 240 °C (7 min); temperatura do injetor: 250 °C; volume de injeção: 1 µL; split 1:100; temperatura do detector: 250 °C; fluxos dos gases: nitrogênio = 30 mL/min, hidrogênio = 40 mL/min, ar sintético = 450 mL/min; aquisição de dados: software HPChem.

Avaliação da citotoxicidade in vitro

Este ensaio foi realizado para verificar a presença de possíveis efeitos tóxicos das amostras e padrões de referência, comparando os seus índices. Usou-se o Método de difusão em ágar com a linhagem celular NCTC CLONE 929 (ATCC-CCL1) de tecido conjuntivo de camundongo¹⁴.

As amostras foram embebidas em disco de papel de filtro atóxico, colocado sobre o meio semi-sólido. Após 24 horas, as leituras das placas foram feitas para verificar se houve a formação do halo claro ao redor do material correspondente às células mortas, que não incorporaram o corante vital vermelho neutro¹⁵. Quando presente, os halos resultantes de efeito citotóxico foram cuidadosamente medidos, usando paquímetro calibrado, e classificados em índices de zona (IZ), de acordo com a Farmacopeia Americana¹⁶.

Todas as amostras foram avaliadas em triplicata e, como controles negativos e positivos, utilizaram-se, respectivamente, disco de papel de filtro atóxico e fragmentos de látex.

Teste de autenticidade

O teste de autenticidade foi realizado comparando as amostras com os padrões de referência fornecidos pelas empresas fabricantes detentoras das marcas originais. Foram avaliados os parâmetros de odor e cor. Em relação ao odor, as composições aromáticas foram avaliadas por meio de “fitas olfativas” impregnadas com jatos de fragrâncias da amostra e padrão na presença dos responsáveis técnicos da empresa fabricante. Avaliou-se a cor por observação visual.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A falsificação é uma prática ilegal que tem crescido nas últimas décadas, acarretando prejuízos para a indústria e a sociedade, sendo o consumidor um dos principais responsáveis para que esse mercado continue a existir. O baixo custo de produtos falsificados, quando comparados aos produtos originais, é um grande

atrativo, contribuindo para a existência desse mercado paralelo.

A análise da composição química de aromas e amostras relacionadas é uma tarefa complexa e trabalhosa, devido ao grande número de componentes, semelhança de propriedades físico-químicas e existência de substâncias em altas concentrações associadas a várias outras em níveis baixos, que quase sempre são as responsáveis pela qualidade do odor ou cor. Considerando que as composições das fragrâncias não são patenteadas, pois são um segredo comercial, os órgãos regulamentadores não podem obrigar os fabricantes a identificarem os ingredientes nos seus produtos. Dessa forma, é necessário o emprego de técnicas analíticas viáveis e confiáveis para a determinação de contaminações de produtos específicos, por exemplo, água, álcool, solventes orgânicos, entre outros reagentes, ou por substâncias de importância farmacológica ou técnica, tais como mentol, limoneno, citral e outros^{3-5,8}.

A análise de autenticidade revelou que as amostras de perfumes e colônias, quando comparadas com as amostras de referência, apresentaram diferenças quanto aos parâmetros de odor e cor. O odor é basicamente o resultado de uma interação entre um estímulo químico e o sistema receptor olfativo. Dentre os atributos avaliados, foi possível discriminar intensidades diferentes das fragrâncias, sendo que a equipe de avaliação estava treinada pelas empresas detentoras das marcas, utilizando ferramentas e técnicas adequadas para a obtenção de resultados confiáveis. Ressalta-se que condições de armazenamento destes produtos, originais ou não, como quando expostos a condições drásticas de temperatura e luz, podem interferir em suas características de odor e cor. Entretanto, em relação ao parâmetro cor, a avaliação destas amostras mostrou diferenças significativas quando comparadas às amostras de referência por apresentarem cor totalmente divergente do padrão original. Além disso, as embalagens primárias reconhecidas como de procedência do fabricante apresentavam os lacres violados, demonstrando provável reutilização das embalagens.

A avaliação microbiológica evidenciou que as amostras analisadas estavam em conformidade com a legislação vigente¹²: enumeração microbiana inferior a 10 UFC/mL, ausência de coliformes totais e fecais e ausência de *Staphylococcus aureus* e *Pseudomonas aeruginosa*.

O controle microbiológico de cosméticos tem como objetivo comprovar a ausência de micro-organismos

patogênicos, bem como avaliar a carga microbiana presente, que se for elevada, pode comprometer a estabilidade do produto, causando alterações de suas características organolépticas, resultando em produtos potencialmente perigosos para o consumo.

As matérias-primas utilizadas na produção de produtos falsificados não passam por controle de qualidade e são obtidas de fornecedores não qualificados. Além disso, o processo de produção não cumpre com os requisitos de Boas Práticas de Fabricação, o que pode causar contaminação microbiana do produto acabado. No caso dos perfumes e colônias, a conformidade dos ensaios microbiológicos pode ser explicada pela composição desta categoria de produtos, pois o álcool possui potencial antimicrobiano e citotóxico e as matérias-primas de origem sintética em sua formulação não favorecem o crescimento e desenvolvimento microbiano.

As análises por CG/FID das 30 amostras encaminhadas pelo Instituto de Criminalística não indicaram correspondência com os respectivos padrões de referência das empresas fabricantes das amostras autênticas. As amostras apresentaram, quase na sua totalidade, o mesmo perfil cromatográfico, como mostrado na Figura 1, com picos majoritários na região dos tempos de retenção 11-13,2 minutos, sugerindo serem originárias da mesma mistura de constituintes para formar a base do produto. Comparando-se os cromatogramas obtidos, verificou-se que, na maioria das vezes, esses constituintes majoritários estão até presentes nos perfis cromatográficos dos padrões, mas em proporções diferentes, como exemplificados na Figura 2, cujo perfil cromatográfico corresponde ao padrão da amostra autêntica 26.

A cromatografia a gás é a técnica mais largamente utilizada para análise de perfumes, devido ao fato de ser uma técnica de alta eficiência, que permite a separação de compostos de propriedades físicas semelhantes, identificando a pureza e fornecendo o perfil da composição^{1,17}.

No teste de citotoxicidade *in vitro*, todas as amostras causaram morte celular. Este fato já era esperado para esta categoria de produto, devido a sua composição possuir ingredientes agressivos para células cultivadas *in vitro*. As amostras de perfumes e colônias apresentaram IZ 2 menor que os obtidos nos padrões de referência. Essa diferença pode ser explicada pelo fato das amostras supostamente falsificadas de perfumes e

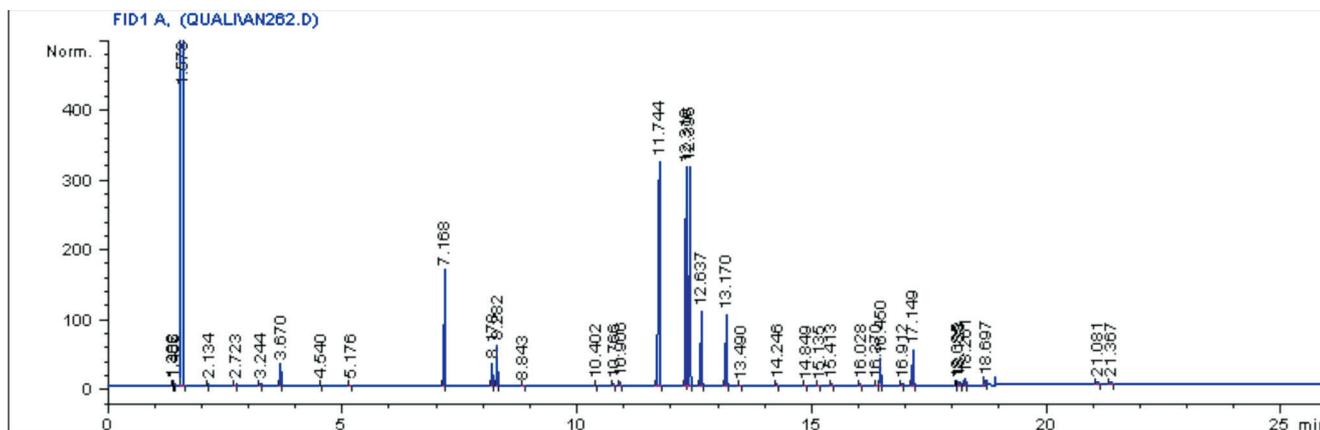


Figura 1. Perfil cromatográfico da amostra 26

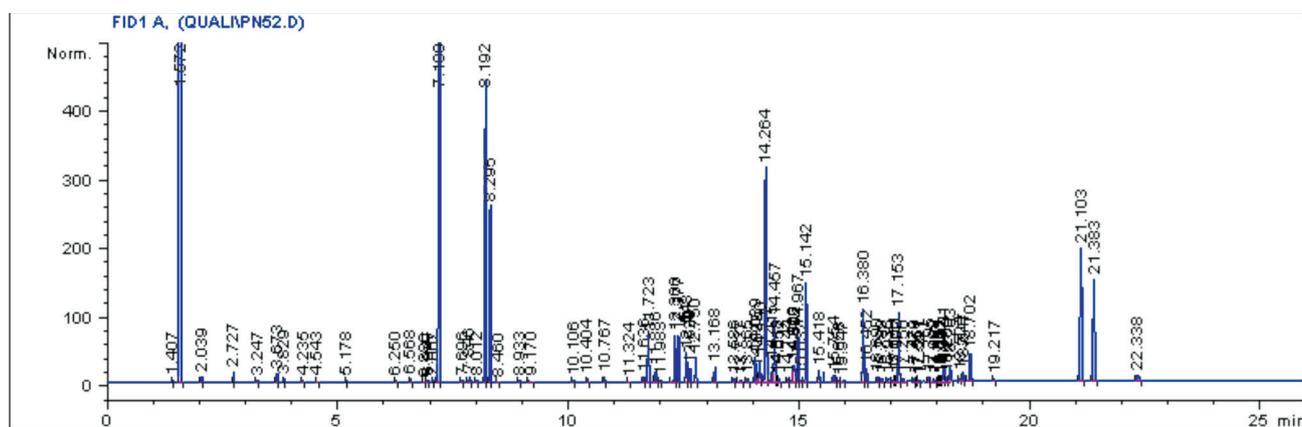


Figura 2. Perfil cromatográfico do padrão de referência da amostra 26

colônias estarem mais diluídas, quando comparadas com os respectivos padrões de referência, cuja composição apresenta ingredientes com níveis altos de concentração.

Os resultados obtidos comprovam que os produtos analisados não eram os mesmos de fabricação da empresa detentora da marca, o que evidencia uma problemática quanto ao comércio clandestino. Essa prática ilegal é prejudicial tanto para as empresas de perfumes quanto para os consumidores, que enfrentam o risco de serem expostos a substâncias nocivas. Os produtos falsificados não passam por inspeção e podem ser elaborados com matérias-primas de qualidade e procedência duvidosa, passíveis, portanto, de provocar inúmeros malefícios, como alergia, irritação cutânea, avermelhamento e descamação, coceira, inchaço e até mesmo manchas na pele^{2,11}.

A Associação dos Distribuidores e Importadores de Perfumes, Cosméticos e Similares – ADIPEC recomenda que, na compra desses produtos, deve-se fazer uma inspeção detalhada, observando-se a rotulagem, prazo de validade, etiqueta na embalagem secundária, características odoríferas, se existe notificação das empresas fabricantes e/ou importadoras e distribuidoras na Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA/MS, emissão de nota fiscal e preço compatível².

CONCLUSÃO

Concluiu-se que nenhum dos produtos encaminhados pelo Instituto de Criminalística correspondia aos respectivos padrões de referência, demonstrando que não eram de fabricação da empresa

detentora da marca. Os dados obtidos servem de alerta aos órgãos competentes para intensificação da fiscalização e adoção de medidas contra a prática da falsificação, como campanhas educativas, esclarecendo os riscos que esses produtos podem causar à saúde e à segurança dos consumidores.

REFERÊNCIAS

1. Haddad R, Catharino RR, Marques LA, Eberlin, MN. Perfume fingerprinting by easy ambient sonic-spray ionization mass spectrometry: nearly instantaneous typification and counterfeit detection. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2008; 22:3662-6.
2. Associação dos Distribuidores e Importadores de Perfumes, Cosméticos e Similares - ADIPEC. Aprendendo para ensinar sobre pirataria. São Paulo; 2007. [acesso 2012 mai 02]. Disponível em: [http://www.adipec.com.br/selo/pirataria].
3. Ellendt K, Hempel G, Köbler H. Analysis of sensitizing fragrances by gas chromatography – mass spectrometry. *SÖFW J.* 2001; 127(12):29-34.
4. Augusto F, Poppi RJ, Pedroso MP, Godoy LAF, Hantao LW. GCxGC-FID for qualitative and quantitative analysis of perfumes. *LC-GC.* 2010: 430-8.
5. Lucca LG, Paese K, Guterres SS. Perfumes: Arte e Ciência. *Rev Cosm Toiletr.* 2011; 23(3):54-64.
6. Santos H. Composições inspiradas na natureza. *Rev Neg Ind Beleza.* 2007; 5:24-36.
7. Schueller R, Romanowski P. A essência das fragrâncias. *Rev Cosm Toiletr.* 2005;1 7(5): 50-5.
8. Del Comune AP, Menin SEA, Pagliace SR, Petch V. O perfume e o alquimista. *Lecta.* 1998; 16(1):91-8.
9. Dias SM, Silva RR. Perfumes: uma química inesquecível. *Quím Nova Esc.* 1996; 4:3-6.
10. Draelos ZD. *Cosméticos em Dermatologia.* 2ªed. Rio de Janeiro (RJ): Revinter; 1999: 237-43.
11. Marques L A. Aplicação de técnicas avançadas de espectrometria de massas em ciências de alimentos e perfumaria [dissertação de mestrado]. Campinas (SP): Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas; 2006.
12. Brasil. Ministério da Saúde. Resolução nº. 481, de 23 de setembro de 1999. Dispõe sobre o controle de qualidade microbiológica para os produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil.* Brasília, DF, 06 out 1999. Seção 1. p.06.
13. *Farmacopeia Brasileira*, 5 ed. vol. 1. Brasília, 2010.
14. Pinto TJA, Ikeda TI, Miyamaru LL, Santa Bárbara MC, Santos RP, Cruz AS. Cosmetic Safety: proposal for the replacement of *in vivo* (Draize) by *in vitro* test. *Open Toxicol.* 2009; 31-7.
15. International Organization For Standardization [BSEN-ISO] 10993-05: Biological evaluation of medical devices tests for *in vitro* cytotoxicity. Geneva, 2009.
16. UNITED. States Pharmacopeia. 34 ed. Rockville: United States Pharmacopeial Convention, 2011.
17. Asten A. The importance of GC and GC-MS in perfume analysis. *Trends Anal Chem.* 2002; 21(9-10):698-708.