

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação de Mestrado

**AVALIAÇÃO DA AUTENTICIDADE DE PERFUMES ATRAVÉS DAS
PROPRIEDADES ORGANOLÉPTICAS E PERFIL QUÍMICO POR
CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSA**

Márcia Redmer Machado Veiga

Pelotas, 2021

Márcia Redmer Machado Veiga

**AVALIAÇÃO DA AUTENTICIDADE DE PERFUMES ATRAVÉS DAS
PROPRIEDADES ORGANOLÉPTICAS E PERFIL QUÍMICO POR
CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química (área de concentração: Química Analítica).

Orientador: Prof^a. Dr^a. Clarissa Marques Moreira dos Santos

Pelotas, 2021

Márcia Redmer Machado Veiga

**Avaliação da Autenticidade de Perfumes Através das Propriedades
Organolépticas e Perfil Químico por Cromatografia Gasosa Acoplada à
Espectrometria de Massa**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 23/02/2021

Banca examinadora:

Prof^a. Dr^a Clarissa Marques Moreira dos Santos (Orientadora)
Doutora em Ciências pela Universidade Federal de Santa Maria

Prof^a. Dr^a. Adriane Medeiros Nunes
Doutora em Química pela Universidade Federal de Santa Maria

Dr. Marco Aurélio Ziemann dos Santos
Doutor em Bioquímica e Bioprospecção pela Universidade Federal de Pelotas.

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

V426a Veiga, Márcia Redmer Machado

Avaliação da autenticidade de perfumes através das propriedades organolépticas e perfil químico por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa / Márcia Redmer Machado Veiga ; Clarissa Marques Moreirados Santos, orientadora. — Pelotas, 2021.

54 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, 2021.

1. Perfumes. 2. Autenticidade. 3. Falsificação. 4. Análise de odor e cor. 5. GC-MS. I. Santos, Clarissa Marques Moreira dos, orient. II. Título.

CDD : 5

Resumo

VEIGA, Márcia Redmer Machado. **Avaliação da Autenticidade de Perfumes Através das Propriedades Organolépticas e Perfil Químico por Cromatografia Gasosa Aoplada à Espectrometria de Massa**. 2021. 54f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2021.

A lucratividade do setor de cosméticos nos últimos anos tem feito crescer mundialmente a produção e o comércio de produtos falsificados, colocando em alerta órgãos fiscalizadores os quais visam principalmente a saúde e segurança dos consumidores. A análise da autenticidade de perfumes é complexa devido a quantidade de substâncias químicas presentes nas formulações. A Associação Internacional de Fragrâncias (IFRA) tem preconizado principalmente a utilização de Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (GC-MS) para análises de alérgenos em perfumes, certificação de autenticidade, identificação específica da fragrância e seus componentes. Desta forma, este estudo teve como objetivo avaliar amostras de perfumes comercializados de forma informal na zona central da cidade de Pelotas, RS, utilizando a comparação da embalagem e propriedades organolépticas (odor e cor) dos produtos questionados com o original equivalente, além da aplicação da técnica de GC-MS para comparação dos perfis cromatográficos de ambas as fragrâncias. As análises realizadas permitiram concluir que as amostras de perfumes analisadas apresentavam divergências nas suas embalagens, bem como na composição química quando comparadas ao produto original, podendo ser consideradas produtos falsificados, o que evidencia uma problemática quanto ao comércio clandestino, além do iminente risco à saúde pública. Além disso, tanto na amostra do perfume original quanto na amostra questionada foi observada a presença de compostos com potencial alergênico como eugenol, linalol e alfa-isometilionona, que somente podem ser utilizados na formulação em concentrações controladas e sua presença deve ser informada nos rótulos dos produtos para conhecimento dos consumidores, atendendo à legislação vigente. Neste sentido, a GC-MS se mostrou uma técnica apropriada para caracterização de compostos químicos em perfumes e com perspectivas de novas aplicações na área da química forense no âmbito da indústria cosmética, destacando-se a necessidade de fiscalização mais severa no controle de qualidade da produção de perfumes e na comercialização informal sem a regulamentação pela ANVISA.

Palavras-chave: perfumes; autenticidade; falsificação; análise de odor e cor; GC-MS

Abstract

VEIGA, Márcia Redmer Machado Veiga. **Evaluation of Perfume Authenticity Through Organoleptic Properties and Chemical Profile by Gas Chromatography Coupled to Mass Spectrometry.** 2021. 54f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Química, Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2021.

The profitability of the cosmetics sector in recent years has increased the production and trade of counterfeit products worldwide, alerting regulatory agencies which aim mainly at the health and safety of consumers. The analysis of the authenticity of perfumes is complex due to the amount of chemical substances present in their formulations. The International Fragrance Association (IFRA) has mainly advocated the use of gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS) for analysis of allergens in perfumes, which also assists in the certification of perfume authenticity, specific identification of the fragrance and its components. Thus, this study aimed to evaluate perfume samples sold informally in the central area of the city of Pelotas, RS, using the comparison of the packaging, odor and color of the products questioned with the equivalent original, in addition to the technical application of GC-MS to compare the chromatographic profiles of both fragrances. The analyzes carried out allowed to conclude that the perfume samples analyzed presented divergences in their packaging, as well as in their chemical composition when compared to the original product, which can be considered counterfeit products, which shows a problem regarding illegal trade, and the imminent health risk public. In addition, both in the sample of the original perfume and in the questioned sample, the presence of compounds with allergenic potential was observed, like eugenol, linalool and alpha-isomethyl ionone, which can only be used in the formulation in controlled concentrations and their presence must be informed on the product labels for the knowledge of consumers, taking into account the current legislation. In this sense, GC-MS proved to be an appropriate technique for the characterization of chemical compounds in perfumes and with prospects for new applications in the area of forensic chemistry within the scope of the cosmetic industry, highlighting the need for more severe inspection in the quality control of perfume production and informal marketing without regulation by ANVISA.

Keywords: Perfumes; authenticity; falsification; odor and color analysis; GC-MS

Lista de Figuras

Figura 1.	Classificação das classes de fragrância segundo suas propriedades de volatilidade, com a escala de notas de perfume.....	17
Figura 2.	Comércio de perfumes falsificados em via pública, na cidade de Pelotas - RS.....	18
Figura 3.	Selo de garantia de procedência e de qualidade assegurada da ADIPEC, que visa a segurança comercial de perfumes e cosméticos.....	19
Figura 4.	Fluxograma do processo de avaliação da autenticidade de um perfume suspeito.	30
Figura 5.	Presença do selo da ADIPEC na caixa de embalagem secundária da fragrância importada original.....	31
Figura 6.	Comparação da parte frontal e superior da caixa de embalagem do perfume importado original (A) e a sua respectiva falsificação (B)	32
Figura 7.	Comparação da embalagem primária do perfume importado original (A) e do produto questionado (B)	33
Figura 8.	Comparação de cor entre o perfume importado original (A) e o produto questionado (B)	33

Figura 9.	Cromatograma obtido da amostra de perfume original por GC-MS.....	40
Figura 10.	Cromatograma obtido da amostra de perfume questionada por GC-MS.....	40
Figura 11.	Cromatograma obtido por GC-MS comparativo entre a amostra de perfume original com a amostra do questionado, indicando os compostos exclusivamente presentes na amostra original sendo estes Tonalide (pico 46), Brassilato de etileno (pico 47) e Palatinol D-10 (pico 48), ausentes no perfume questionado.....	41
Figura 12.	Relação em porcentagem de área entre os compostos encontrados no perfume original e falsificado.....	42
Figura 13.	Cromatograma para a amostra extra de teste (1).....	47
Figura 14.	Cromatograma para a amostra extra de teste (2).....	49

Lista de Tabelas

Tabela 1	Substâncias listadas na Resolução nº 3 de 18 de janeiro de 2012 da ANVISA como sendo potencial causadoras de reações alérgicas de contato entre os consumidores sensíveis a fragrâncias e aromas, tendo suas concentrações nestes produtos de uso controlado.....	21
Tabela 2	Métodos e estudos encontrados na literatura que avaliaram a autenticidade de perfumes.....	25
Tabela 3	Compostos químicos, tempo de retenção e porcentagem por área dos compostos da amostra de perfume original por GC-MS.....	34
Tabela 4	Compostos presentes nas amostras questionadas de perfume.....	37
Tabela 5	Compostos presentes na amostra extra de teste (1).....	43
Tabela 6	Compostos presentes na amostra extra de teste (2).....	47

Lista de Abreviaturas e Siglas

ADIPEC	Associação dos Distribuidores e Importadores de Perfumes, Cosméticos e Similares
ABIHPEC	Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos
ANVISA	Agência de Vigilância Sanitária do Brasil
EASI-MS	Espectrometria de Massas Ambiente com Ionização Sonic-spray
E-nose	Nariz Eletrônico Portátil
FNCP	Fórum Nacional Contra a Pirataria e Ilegalidade
GC/MS	Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas
IFRA	Associação Internacional de Fragrâncias
INCI	Nomenclatura Internacional de Ingredientes de Cosméticos
LC-MS	Cromatografia a Líquido com Espectrometria de Massas
PROCON	Programa de Proteção e Defesa do Consumidor
UV-Vis	Ultra-violeta e Visível

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	16
2.1 Perfumes.....	16
2.2 Falsificação de Perfumes no Brasil.....	17
2.3 Fiscalização de Perfumes no Brasil.....	20
2.3.1 Informações de segurança e advertência que devem estar incluídas nas embalagens.....	23
2.3.2 Regularização para comércio de perfumes importados.....	23
2.4 O uso de técnicas analíticas na avaliação de perfumes.....	24
2.5 Metodologias analíticas utilizadas em estudos de autenticidade de perfumes.....	25
3. OBJETIVO GERAL.....	27
3.1 Objetivo específico.....	27
4. Materiais e métodos.....	28
4.1 Amostras de perfumes.....	28
4.2 Teste da embalagem.....	28
4.3 Teste da autenticidade por odor e cor.....	28
4.4 Análise do perfil químico por cromatografia Gasosa com espectrometria de massas (GC-MS)	29
4.4.1 Materiais e reagentes.....	29
4.4.2 Preparo da amostra.....	29
4.4.3 Condições cromatográficas para análise em GC-MS.....	29
4.5 Fluxograma do processo de avaliação da autenticidade dos perfumes.....	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31
5.1 Teste da embalagem.....	31
5.2 Teste da autenticidade por odor e cor.....	33

5.3 Análise de autenticidade por cromatografia Gasosa com espectrometria de massas (GC-MS)	34
5.4 Testes com outras amostras de perfume aplicando a GC-MS.....	43
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	50
7 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	50
REFERÊNCIAS.....	51

1 Introdução

O comércio de produtos cosméticos sempre foi atrativo ao mercado consumidor, principalmente pela crescente demanda de novos produtos com finalidades estéticas e aromáticas.¹ No entanto, esta crescente comercialização tem tornado-se um alerta aos órgãos fiscalizadores devido ao aumento expressivo de produtos falsificados, não apenas violando os direitos de propriedade intelectual, mas também representando sérios riscos a saúde.^{2, 3, 4}

A falsificação de um produto é considerada uma cópia não autorizada com a intenção de comercializá-lo como legítimo. Além disso, os produtos falsificados apresentam características e semelhanças ao produto original, porém a falta de controle de produção e/ou a substituição dos componentes por outros de menor custo, utilizados por contrabandistas nas falsificações, podem acarretar diversos problemas de saúde pública.^{1, 2}

No Brasil, a repressão à pirataria é uma atividade de política pública, pois dentre os danos sofridos por tal prática, podem ser citados os riscos à saúde do consumidor, os impactos econômicos pela perda da arrecadação de impostos e o prejuízo da livre concorrência das marcas que tenham seus produtos falsificados.⁴ Além disso, a falsificação pode estar relacionada a outros crimes, como roubo, receptação, contrabando, homicídios, tráfico de drogas, dentre outros.¹

Perfumes nacionais e importados são alvos de falsificação pois ambos os produtos têm um alto valor agregado e ampla relevância no mercado. Devido a isso, quando são falsificados e comercializados geram grande lucro para os criminosos, trazendo assim incentivo para esta prática ilícita.¹

Os perfumes apresentam na sua composição uma mistura de substâncias químicas sintéticas e de fragrância que são compostos orgânicos voláteis ou semi-voláteis com propriedades de aroma, as quais proporcionam odor agradável e mascaram outros odores em ambiente, quando utilizados com a finalidade de aromatizante.⁵ Um perfume típico pode conter de 10 a 300 substâncias químicas selecionadas e mais de 3000 substâncias sintéticas e fragrâncias naturais.⁶

Os métodos utilizados para falsificação de perfumes costumam ser simples e de baixo custo, pois os falsificadores se baseiam em falsificar o design e a embalagem de seus perfumes originais correspondentes e, também, a inserção de fragrâncias mais baratas e o uso de outras substâncias químicas presentes nas

formulações não inspecionadas pelos órgãos fiscalizadores.³ Como estes produtos têm um alto valor agregado e ampla relevância no mercado, geram grande lucro para os criminosos, trazendo assim incentivo para esta prática ilícita.¹ Além disso, a falta de fiscalização pode acarretar problemas de saúde pública, pois alguns componentes da formulação do perfume podem causar reações alérgicas quando em contato direto com a pele.^{5,7}

A Resolução nº 3 de 18 de janeiro de 2012 da Agência de Vigilância Sanitária do Brasil (ANVISA) estabelece a lista de substâncias que os produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes não devem conter, exceto nas condições e com as restrições estabelecidas nesta resolução.⁹ No entanto, a Associação Internacional de Fragrâncias (IFRA), que auxilia na regulamentação de substâncias químicas presentes em perfumes, preconiza metodologias com o uso da Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (GC-MS) para auxiliar na identificação e quantificação de alérgenos e outros compostos com restrições em formulações de perfumes que possam causar dermatites de contato ou outros tipos de alergias.⁷

O desenvolvimento de metodologias analíticas capazes de detectar substâncias químicas de modo eficaz, simples e rápido pode ser de grande valia para uso em análises de rotina de produtos falsificados.² Nos últimos tempos, a demanda da necessidade de análises para estes produtos tem sido crescente devido aos prejuízos comerciais e riscos à saúde humana.^{2,5,7}

A GC-MS é uma alternativa viável para análises de fraudes objetivando a identificação de produtos falsificados em diferentes tipos de amostras. Esta técnica associa a versatilidade, confiabilidade e relativa rapidez na execução de análises que visam estimar a composição química de matrizes complexas como perfumes.^{1,3,6,8}

Um fator de grande importância para as análises destes produtos é a etapa de preparo de amostra. Uma vez que os perfumes são constituídos de uma mistura de diversos compostos, esta etapa se torna crucial para que se obtenha um resultado adequado e confiável e o laudo técnico emitido por laboratório regulamentado possa dar autenticidade as amostras analisadas.^{3,6,8,10}

Dessa forma, apesar da crescente demanda de fiscalização sobre cosméticos pelos órgãos responsáveis, ainda não há dados na literatura científica, de identificação de perfumes falsificados no comércio informal no país, e

especificamente, na cidade de Pelotas-RS. Considerando a importância de fiscalização e avaliação de autenticidade da formulação química de perfumes, o presente estudo apresenta-se como pioneiro e de grande importância para o conhecimento da iminência de riscos à saúde com a comercialização informal de perfumes falsificados.

Além disso, este trabalho pode subsidiar estudos futuros para desenvolvimento de metodologias adequadas para uso de rotina de análises químicas por GC-MS em laboratórios credenciados por órgãos fiscalizadores. Nesse sentido, o objetivo deste estudo foi identificar compostos químicos em perfumes ilícitos com o uso da GC-MS, bem como a avaliação visual de embalagens e frascos de perfumes sem regulamentação pela ANVISA, sendo estes comercializados na zona urbana da cidade de Pelotas, RS.

2 Revisão da Literatura

2.1 Perfumes

Os perfumes surgiram aproximadamente há cerca de 800 mil anos associados principalmente a rituais religiosos e, devido a essa utilização, o termo perfume surgiu a partir da junção das palavras latinas per (que significa origem de) e fumare (fumaça). O uso de fragrâncias pela sociedade surgiu posteriormente com a elite egípcia e, após a revolução industrial, onde os avanços na química permitiram que os perfumes atingissem o restante da sociedade.¹¹

A maioria dos perfumes produzidos atualmente são compostos por produtos sintéticos e, alguns perfumes de maior custo financeiro têm óleos essenciais em sua composição, porém utilizam também compostos sintéticos para realçar algum aroma natural.^{1, 4, 8} A química da elaboração de perfumes trouxe grandes benefícios como a redução dos custos e, conseqüentemente, permitiu o acesso por grande parte da população a estes produtos.¹¹

A elaboração de um perfume compreende basicamente o uso de etanol desnaturado, essência, fixador, propilenoglicol e água destilada, sendo que a essência pode ser totalmente sintética, mistura de sintética e natural ou totalmente natural, sendo esta responsável pelo custo elevado de um perfume. Podem ser adicionados também compostos como a benzofenona-2 para prevenir a degradação da fragrância, já que essa substância absorve radiação ultravioleta.¹¹

O propilenoglicol é adicionado para aumentar a solubilidade da essência no solvente, e o fixador tem a função de retardar a evaporação da essência.^{1, 11} É importante que uma fragrância receba testes de estabilidade, fotoquímico, alergênico e entre outros antes de sua comercialização.^{6, 7, 11}

A classificação das fragrâncias é distribuída de acordo com a pirâmide olfativa denominada “notas” de um perfume e variam de acordo com a volatilidade dos compostos, o que pode ser observado na Figura 1. As notas de saída destacam-se nos primeiros 15 minutos da evaporação e geralmente são leves, frescas e com odor cítrico. As notas de corpo são como a “personalidade” do perfume e com um tempo maior para evaporar de 3 a 4 horas e o odor geralmente é floral. Já as notas de fundo são as essências com maior poder de fixação e são percebidas depois de 4 a 5 horas de uso e seu odor é geralmente amadeirado e denso.¹¹

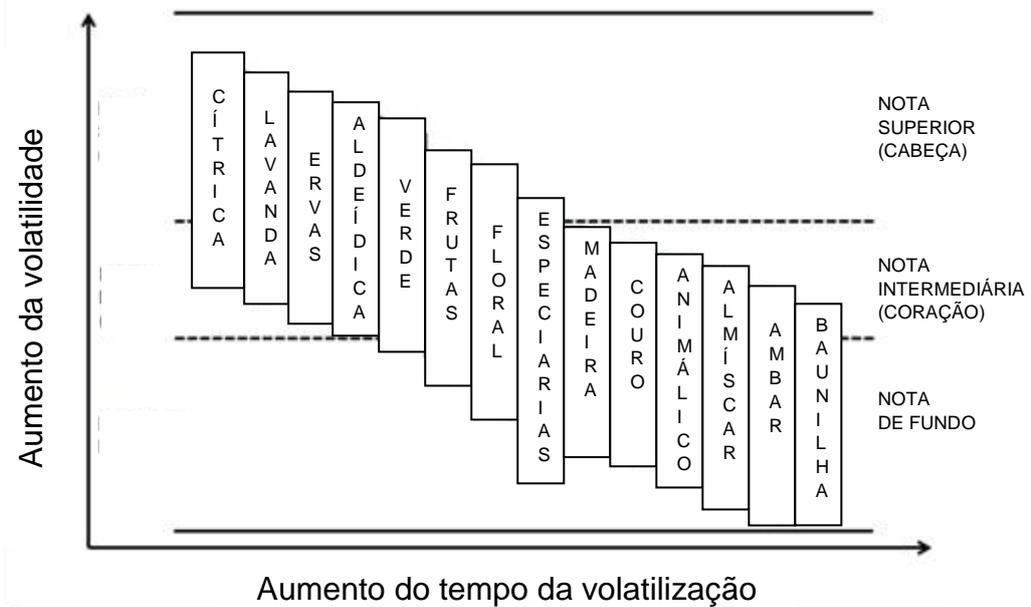


Figura 1. Classificação das classes de fragrância segundo suas propriedades de volatilidade, com a escala de notas de perfume. (Figura adaptada da Fonte: Química Nova na Escola, 1996)

2.2 Falsificação de Perfumes no Brasil

De acordo com o Fórum Nacional Contra a Pirataria e Ilegalidade (FNCP) em cartilha publicada juntamente ao Programa de Proteção e Defesa do Consumidor (PROCON), os produtos ilegais apresentam diversas irregularidades técnicas e não possuem garantia de qualidade, podendo causar problemas tanto ao comprador quanto ao usuário. Estes podem ser classificados em falsos, contrabandeados, decorrentes de descaminho ou piratas.⁴

Os falsos são aqueles que copiam um determinado produto original, porém com baixa qualidade. Os contrabandeados possuem importação proibida pelo país. Os descaminhados são produtos originais importados sem autorização do órgão competente e sem o devido pagamento de tributos. Por fim, os produtos piratas são aqueles que não respeitam os direitos autorais.⁴

No caso dos perfumes falsificados, estes são comumente vendidos por ambulantes na rua (Figura 2), camelódromos e também em sites da internet. Caracterizam-se por possuírem custo abaixo do produto original, embalagem

diferente e de baixa qualidade, odor fraco, baixa fixação na pele e ausência da etiqueta exigida pela ANVISA, ou com esta falsificada.⁴



Figura 2. Comércio de perfumes falsificados em via pública, na cidade de Pelotas - RS. (Fonte: própria, 2018)

Os perfumes desencaminhados são originais, porém possuem etiqueta de adequação sem todas as informações necessárias, além de possuírem valor abaixo do mercado devido à sonegação dos impostos, podendo ser comercializados por lojistas não autorizados e importadores de produtos. No entanto, os perfumes originais e legalmente importados possuem registro na ANVISA e etiqueta de adequação colada no plástico de embalagem com informações referentes ao modo de uso, precauções de segurança, composição química, endereço e CNPJ do importador e/ou distribuidor, país de origem e prazo de validade.⁴

Os perfumes similares são denominados de genéricos e contratipos, e estes são inspirados em perfumes autênticos, porém possuem nomes diferentes, o que não é ilegal desde que não se faça alusão ao nome original sem possuir autorização da marca, possuem custo menor e embalagens mais simples.⁴

Além destas informações, os produtos originais e de comércio autorizado também podem conter um selo de garantia de procedência e de qualidade

assegurada originário da Associação dos Distribuidores e Importadores de Perfumes, Cosméticos e Similares (ADIPEC). A ADIPEC fornece este item para seus associados, e ele consiste em um selo de dimensão 15x15mm que é colado sobre a caixa do perfume ou sobre o papel celofane, como mostrado na Figura 3. ¹²

Este apresenta em sua linha vertical o nome do associado, importador/distribuidor e na horizontal, um código criptografado que permite o rastreamento do produto no mercado, possibilitando dessa forma a localização da loja onde o produto foi vendido. Além disso, conta uma combinação de elementos gráficos com efeitos coloridos de profundidade e movimento, além de outros níveis de segurança com elementos que somente podem ser vistos com o uso de um dispositivo de autenticação especial. ¹²



Figura 3. Selo de garantia de procedência e de qualidade assegurada da ADIPEC, que visa a segurança comercial de perfumes e cosméticos. (Fonte: FNCP)

Devido à sua grande utilização, os perfumes apresentam enorme importância para a economia de diversos países, inclusive o Brasil que está entre os que mais produzem, vendem e consomem cosméticos no mundo, ficando atrás apenas dos Estados Unidos, China e Japão. Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC), o setor da indústria química voltada para a produção de produtos de higiene pessoal no Brasil representa 7,1% do consumo mundial, ocupando a 2ª posição mundial nas categorias de produtos depilatório, desodorantes, perfumes e proteção solar. ¹³

Além disso, o Brasil tem 2.613 empresas regularizadas na Agência Nacional de Vigilância Sanitária com faturamento líquido de impostos acima de R\$ 200 milhões, representando 75% do faturamento total do ramo obtido no país. A maior

parte das empresas está localizada na região Sudeste (1.598) e no Sul (500) do país.¹³

Em virtude do valor econômico e lucratividade que pode ser obtido com a comercialização dos perfumes, estes se tornaram alvo para falsificações, principalmente pela dificuldade dos órgãos de fiscalização em inspecionar a enorme demanda nos últimos tempos de cosméticos falsificados.³ Os perfumes falsificados muitas vezes não têm a qualidade assegurada cujas fragrâncias são de procedência desconhecida, podendo apresentar concentração da essência inferior à dos perfumes originais além de outras substâncias inseridas na formulação e não informadas nos rótulos. Na literatura, há trabalhos que relatam os riscos à saúde causados pelo uso de produtos falsificados em perfumes, tais como: alergia, neurotoxicidade e dermatites de contato.^{3, 2, 7}

2.3 Fiscalização de Perfumes no Brasil

A lei nº 6.360 de setembro de 1976 preconiza que os perfumes corporais e para ambientes estão sujeitos às normas de vigilância sanitária, juntamente com outras categorias de produtos como os de higiene e medicamentos. Também informa que estes produtos somente podem ser submetidos a processos como a venda e fabricação caso a empresa para a finalidade requerida esteja autorizada pelo Ministério da Saúde ou licenciada pelo órgão sanitário das Unidades Federativas, no caso de estabelecimento de comércio.¹⁴ No entanto, a lei nº 6.437 de 20 de agosto de 1977 trata das infrações ligadas à legislação sanitária e prevê penalidades quanto às falsificações de alimentos, produtos alimentícios, medicamentos, drogas, insumos farmacêuticos, produtos dietéticos, de higiene, correlatos, embalagens, saneantes, utensílios, aparelhos e cosméticos, onde estão incluídos os perfumes. No artigo 10 inciso IV são caracterizados como infrações sanitárias atos como a fabricação dos produtos sem registro, licença, ou autorizações do órgão sanitário competente ou contrariando o disposto na legislação sanitária pertinente, com pena de advertência, apreensão e inutilização, interdição, cancelamento do registro e/ou multa.¹⁵

Ainda, segundo a Resolução da Diretoria Colegiada nº 7 de novembro de 2015 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), os perfumes estão classificados como produtos de grau 1, caracterizados como “preparações

constituídas por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano, pele, sistema capilar, unhas, lábios, órgãos genitais externos, dentes e membranas mucosas da cavidade oral.¹⁶

O objetivo exclusivo ou principal destes produtos é de limpar, perfumar ou alterar sua aparência, corrigir odores corporais, proteger ou ainda mantê-los em bom estado. Estes, de acordo com os artigos 18 e 25 da mesma resolução, são isentos de registro e estão sujeitos ao procedimento de comunicação prévia, que tem o objetivo de informar à Anvisa a intenção de comercialização do produto por meio de notificação.¹⁶

Ainda, a fiscalização destes produtos deve ocorrer quanto à presença de compostos que possuem potencial de causar reações alérgicas de contato entre os consumidores sensíveis a fragrâncias e aromas. Dessa forma, a presença dessas substâncias na formulação deve ser indicada na descrição dos ingredientes na rotulagem do produto (na lista dos ingredientes ou composição), de modo a facilitar a identificação destes compostos pelos consumidores que não as toleram. Conforme a Resolução nº 3 de 18 de janeiro de 2012 da ANVISA, as substâncias listadas da tabela 1 devem ser indicadas na rotulagem do produto pela nomenclatura INCI (Nomenclatura Internacional de Ingredientes de Cosméticos) quando sua concentração exceder 0,001 % nos produtos sem enxágue e 0,01 % em produtos com enxágue.⁹

Tabela 1. Substâncias listadas na Resolução nº 3 de 18 de janeiro de 2012 da ANVISA como sendo potencial causadoras de reações alérgicas de contato entre os consumidores sensíveis a fragrâncias e aromas, tendo suas concentrações nestes produtos de uso controlado.⁹

Substância	INCI
<i>2-(4-tert-Butylbenzyl)propionaldehyde</i> (CAS Nº 80-54-6)	<i>BUTYLPHENYL</i> <i>METHYLPROPIONAL</i>
<i>3-Methyl-4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-one</i> (CAS No 127-51-5)	<i>alpha-ISOMETHYL IONONE</i>
<i>Amyl cinnamal</i> (CAS No 122-40-7)	<i>AMYL CINNAMAL</i>
<i>Amylcinnamyl alcohol</i> (CAS No 101-85-9)	<i>AMYLCINNAMYL ALCOHOL</i>

Continuação da Tabela 1. Substâncias listadas na Resolução nº 3 de 18 de janeiro de 2012 da ANVISA como sendo potenciais causadoras de reações alérgicas de contato entre os consumidores sensíveis a fragrâncias e aromas, tendo suas concentrações nestes produtos de uso controlado. ⁹

Substância	INCI
<i>Anisyl alcohol</i> (CAS No 105-13-5)	ANISE ALCOHOL
<i>Benzyl alcohol</i> (CAS No 100-51-6)	BENZYL ALCOHOL
<i>Benzyl benzoate</i> (CAS No 120-51-4)	BENZYL BENZOATE
<i>Benzyl cinnamate</i> (CAS No 103-41-3)	BENZYL CINNAMATE
<i>Benzyl salicylate</i> (CAS No 118-58-1)	BENZYL SALICYLATE
<i>Cinnamal</i> (CAS No 104-55-2)	CINNAMAL
<i>Cinnamyl alcohol</i> (CAS No 104-54-1)	CINNAMYL ALCOHOL
<i>Citral</i> (CAS No 5392-40-5)	CITRAL
<i>Citronellol</i> (CAS No 106-22-9)	CITRONELLOL
<i>Coumarin</i> (CAS No 91-64-5)	COUMARIN
<i>d-Limonene</i> (CAS No 5989-27-5)	d-LIMONENE
<i>Eugenol</i> (CAS No 97-53-0)	EUGENOL
<i>Farnesol</i> (CAS No 4602-84-0)	FARNESOL
<i>Geraniol</i> (CAS No 106-24-1)	GERANIOL
<i>Hexyl cinnamaldehyde</i> (CAS No 101-86-0)	HEXYL CINNAMAL
<i>Hydroxy-citronellal</i> (CAS No 107-75-5)	HYDROXYCITRONELLAL
<i>Hydroxymethylpentylcyclohexenecarboxaldehyde</i> (CAS No 31906-04-4)	HYDROXYISOHEXYL 3- CYCLOHEXENECARBOXALDE
<i>Isoeugenol</i> (CAS No 97-54-1)	HYDE ISOEUGENOL
<i>Linalool</i> (CAS No 78-70-6)	LINALOOL
<i>Methyl heptin carbonate</i> (CAS No 111-12-6)	METHYL 2-OCTYNOATE
<i>Oak moss extract</i> (CAS No 90028-68-5)	EVERNIA PRUNASTRI EXTRACT
<i>Treemoss extract</i> (CAS No 90028-67-4)	EVERNIA FURFURACEA EXTRACT

2.3.1 Informações de segurança e advertência que devem estar incluídas nas embalagens

De acordo com o anexo IV da Resolução da Diretoria Colegiada nº 7 de novembro de 2015 da ANVISA, referente ao Regulamento técnico sobre rotulagem específica para perfumes, todos os produtos aerossóis, categoria na qual também estão classificados os perfumes, devem necessariamente advertir em suas embalagens que são produtos inflamáveis, não devem ser pulverizados perto do fogo, não devem ter sua embalagem perfurada nem incinerada. Além disso, não podem ser expostos ao sol ou temperaturas superiores 50°C, devendo também ocorrer a proteção dos olhos durante a aplicação, serem mantidos fora do alcance de crianças e evitar a inalação, segundo artigo 19 do artigo técnico sobre rotulagem.

16

2.3.2 Regularização para comércio de perfumes importados

No caso de perfumes importados, a empresa responsável deve apresentar à autoridade sanitária uma solicitação de registro de produto firmada pelo representante legal e pelo responsável técnico juntamente com um certificado de livre comercialização no país de origem e comprovante do pagamento das taxas estabelecidas pela autoridade sanitária do país. Ainda, a empresa responsável e a importadora devem possuir conhecimento em nível analítico em relação ao uso e segurança do produto, para o caso de a autoridade sanitária requerer essas informações. Ademais, os componentes da formulação devem estar de acordo com a regulamentação sanitária nacional. Quanto à adequação da embalagem dos perfumes importados, a mesma resolução diz que devem ser adicionadas ao rótulo as informações requeridas que podem estar eventualmente ausentes, podendo ser feita com sobre rótulo ou etiqueta.¹⁶

Conforme o capítulo XV da Resolução da Diretoria Colegiada nº 81 de novembro de 2008, é permitida a rotulagem adaptada para idioma português de acordo com o Sistema Nacional de Vigilância Sanitária no território nacional, sendo vedada a comercialização de produtos importados com identificação ou rotulagem apenas no idioma estrangeiro.¹⁷ No entanto, esta resolução apresentou algumas alterações pelo artigo 10 da RDC nº 208 de janeiro de 2018, onde uma delas foi a

inserção de informações mínimas requeridas e específicas para a embalagem de cosméticos, perfumes e produtos de higiene importados, sendo estas o nome comercial em uso no exterior, país de fabricação e número ou código do lote.¹⁸

2.4 O uso de técnicas analíticas na avaliação de perfumes

Considerando que os perfumes são compostos por uma mistura de diversos compostos, a determinação destes pode ser complexa, exigindo o uso de técnicas analíticas avançadas. Geralmente, a Cromatografia gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (GC-MS) é adequada para a análise destas amostras, muitas vezes formuladas com compostos de propriedades químicas e físicas semelhantes.^{1, 8, 19-23}

Além disso, esta técnica é indicada para análise de compostos voláteis permitindo uma análise qualitativa, quantitativa, bem como analisar impurezas que possam ocorrer nas amostras.^{8, 24} A identificação dos compostos pode ser realizada através de seus espectros de massa utilizando a biblioteca NIST do equipamento.³

Além da GC-MS a Cromatografia Líquida acoplada a Espectrometria de Massas (LC-MS) é outra técnica muito utilizada na análise de adulterantes de perfumes, pois alguns compostos são termo estáveis e não voláteis, sendo necessária uma técnica específica e complementar, tal como a LC-MS. Como exemplos destas substâncias, têm-se os almíscares sintéticos e essência de baunilha que, conforme a figura 1, são compostos que apresentam baixa volatilidade e podem compor as notas de fundo de um perfume.^{8, 11, 24, 25}

Entretanto, há diversas outras técnicas não-cromatográficas que também podem ser utilizadas com estes propósitos, como a Espectrometria Raman aliada à calibração multivariada sendo aplicada na determinação de compostos dos perfumes, e a Espectrometria de Massas com Ionização Ambiente por Spray Sônico (EASI-MS) para a avaliação de autenticidade.^{19, 24, 26, 27} A análise por Nariz Eletrônico Portátil (*E-nose*) também é de possível aplicação, para a avaliação de autenticidade e principalmente para o controle de qualidade das fragrâncias.^{20, 28} Ainda, a Espectrometria da Região do Ultra-violeta e Visível (UV-Vis) já foi aplicada juntamente com técnicas quimiométricas de análise multivariada, se destacando por ser eficiente, rápida e de baixo custo para a detecção de perfumes falsificados.²⁹

2.5 Metodologias analíticas utilizadas em estudos de autenticidade de perfumes

Na literatura há poucos estudos avaliando a autenticidade de perfumes quanto a sua composição através da comparação do perfil químico com exemplares originais, porém encontram-se diversos trabalhos voltados para a avaliação da presença de compostos alérgenos nestes produtos. Alguns artigos referentes a estes estudos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Métodos e estudos na literatura que avaliaram a composição de perfumes, quanto à autenticidade ou quanto a presença de compostos alérgenos.

Proposta do estudo	Técnicas	Ano	Referência
Avaliação da autenticidade de perfumes	Espectrometria de massas com ionização por <i>paper spray</i> (PS-MS) combinada a métodos quimiométricos	2017	2
	Cromatografia Gasosa com espectrometria de massas (GC-MS)	2004	3
	Cromatografia a líquido de alta performance com espectrometria de massas com quadrupolo-tempo-de-vôo (HPLC-Q-ToF-MS)	2019	8
	Espectrometria de massas ambiente com ionização sonic-spray (EASI-MS)	2008	19
	Espectrometria de massas ambiente com ionização sonic-spray (EASI-MS)	2008	27
	Nariz eletrônico portátil (<i>E-nose</i>) e técnicas de análise multivariada	2015	20

Continuação da Tabela 2. Métodos e estudos na literatura que avaliaram a composição de perfumes, quanto à autenticidade ou quanto a presença de compostos alérgenos.

Proposta do estudo	Técnicas	Ano	Referência
Determinação de compostos alergênicos em amostras de perfumes	Nariz eletrônico portátil (<i>E-nose</i>) e técnicas de análise multivariada	2006	28
	Espectrofotometria no UV-Vis e técnicas de análise multivariada	2015	29
		2014	5
	Cromatografia Gasosa com espectrometria de massas (GC-MS)	2000	6
		2005	21
		2011	22
Determinação do conteúdo de perfumes		2004	23
	Cromatografia Gasosa com espectrometria de massas bidimensional com análise de quadrupolo (GC–GC–MS)	2015	10
Determinação de traços de Tetra-hidrocanabinol em amostra de perfume	Espectroscopia Raman com calibração multivariada	2016	24
Determinação de almíscares sintéticos em perfumes	Cromatografia líquida de alta performance com espectrometria de massas com triplo quadrupolo (HPLC-MS/MS)	2016	25
	Cromatografia Gasosa com espectrometria de massas (GC-MS)	2016	30

3 Objetivo geral

Avaliar as amostras de perfumes comercializadas de forma informal na zona central da cidade de Pelotas, RS, quanto à sua autenticidade através de análises das propriedades organolépticas (aspecto, cor e odor) e de identificação de substâncias químicas da formulação por GC-MS.

3.1 Objetivo específico

- a) Avaliar a conformidade das características da embalagem, segundo a legislação que regulamenta a produção e comercialização de perfumes.
- b) Comparar as propriedades organolépticas (aspecto, cor, odor) entre perfume original e contestado.
- c) Identificar e quantificar os compostos químicos presentes na formulação dos perfumes com o uso da GC-MS.
- d) Avaliar a possível presença de compostos considerados alérgenos em perfumes com as informações obtidas neste estudo.

4 Materiais e métodos

4.1 Amostras de perfumes

Os perfumes analisados, num total de 5 amostras com mesmo nome e marca, foram adquiridos no comércio ambulante da zona central de Pelotas, RS. Foi realizado a avaliação da embalagem, teste de autenticidade e cor por avaliação visual, bem como a análise de odor por avaliação olfativa. A análise dos compostos químicos foi realizada através de Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas, utilizando um perfume original de mesma marca como padrão referência. O perfume original equivalente foi comprado no comércio regular, também na cidade de Pelotas-RS.

4.2 Teste da embalagem

A análise de embalagem foi realizada pela comparação direta com o perfume original, visando observar itens como a qualidade e similaridade das embalagens primária e secundária (caixa e frasco, respectivamente), a presença das informações de segurança exigidas e devidamente dispostas na língua portuguesa, assim como exigido pela Resolução nº 7 de 10 de fevereiro de 2015 da ANVISA, e a presença do selo ADIPEC (Associação dos Distribuidores e Importadores de Perfumes, Cosméticos e Similares).¹²

4.3 Teste da autenticidade por odor e cor

O teste de autenticidade por odor e cor foi realizado comparando as amostras questionadas com o perfume original, onde foi realizando a análise sensorial do olfato e observação visual da cor.

4.4 Análise do perfil químico por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (GC-MS)

4.4.1 Materiais e reagentes

Para o processo de preparo das amostras, foram utilizados Etanol P.A. proveniente da Merck (Darmstadt, Alemanha) e Sulfato de Sódio anidro (Na_2SO_4) da Nuclear (São Paulo, Brasil).

4.4.2 Preparo da amostra

As amostras de perfumes (original e questionadas) foram diluídas, retirando uma alíquota de 100 μL de ambas as amostras e diluindo-as em 1 mL de etanol p.a. na proporção de 1:10. Após, foi utilizado Sulfato de Sódio anidro (Na_2SO_4) como agente secante, com o auxílio de funil e papel filtro para a filtração, com o objetivo de remover a água da solução orgânica.^{31, 32}

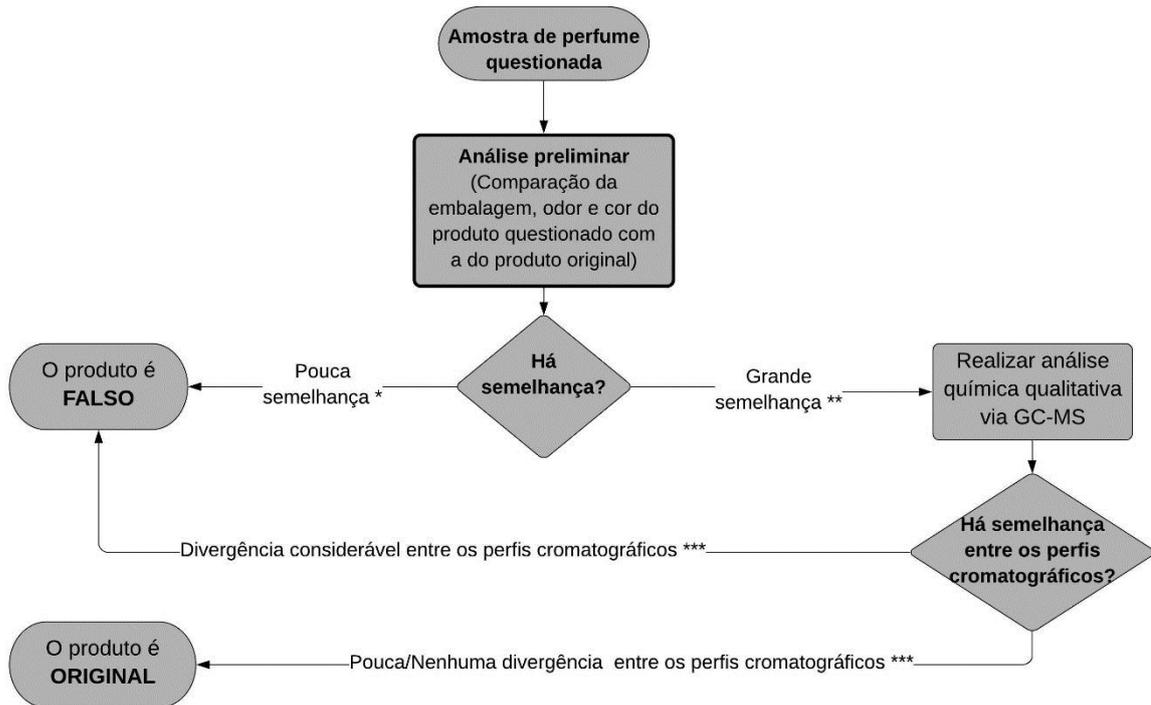
4.4.3 Condições cromatográficas para análise em GC-MS

Para separação e identificação dos compostos químicos foi utilizado um Cromatógrafo Gasoso acoplado a um Espectrômetro de Massas, modelo GC-MS-QP 2010SE (Shimadzu, Japão). A separação cromatográfica foi feita em uma coluna capilar RTX-5MS de 30m x 0,25mm x 0,25 μm (Restek, EUA). A programação da temperatura do forno do GC foi a seguinte: temperatura inicial de 40 °C com 5 °C/min até 280 °C permanecendo nesta temperatura por 10 min. O gás de arraste foi o hélio com vazão de 1,20 mL/min. A injeção foi em modo Split 1:50 e injetor a 280°C; split: 1:50. O volume injetado foi de 1 μL ; A detecção foi realizada por um detector seletivo de massas com ionização por impacto de elétrons a 70 eV, em modo de ionização positiva. As análises em espectrometria de massa foram operadas no modo *full scan* para identificação dos compostos.

As temperaturas da fonte de íons e da linha de transferência do MS foram, de 200 °C e 300 °C, respectivamente. A faixa de varredura de m/z foi de 40 a 1000. Os espectros de massas foram comparados com os compostos de referência da biblioteca NIST 8 do equipamento e dados da literatura. A metodologia de separação cromatográfica por GC-MS foi adaptada de Rastogi (2000).⁶

4.5 Fluxograma do processo de avaliação da autenticidade dos perfumes

Visando facilitar o processo de avaliação da autenticidade dos perfumes do presente estudo, na figura 4 é mostrado um fluxograma sugestivo com as etapas da sequência do estudo.



* Embalagens primária e secundária de má qualidade, ausência do selo da ADIPEC, erros ortográficos, ausência de informações obrigatórias (informações em português ou rótulo com a devida tradução, por exemplo, além de informações exigidas na legislação sobre os fabricantes e fornecedores); Odores divergentes; visualmente, a cor pode não divergir tanto entre os produtos, logo é recomendado basear-se principalmente na inspeção das embalagens do produto e, em caso de dúvida, optar pela análise química qualitativa via GC-MS. Salienta-se que a ausência de itens como o selo da ADIPEC e o sobre-rótulo com a tradução das informações do produto podem não significar necessariamente que o produto seja falso, mas sim proveniente de descaminho.

** Mesmo observando diversas semelhanças entre os produtos, deve-se ficar atento para a possibilidade de o falsificador ter utilizado as embalagens do produto original vazia após uso, para preencher com o líquido forjado.

*** Quanto à divergência entre os perfis cromatográficos, deve-se atentar para a possibilidade de que o produto questionado pode ter divergido em relação ao padrão (perfume original) devido a possíveis reformulações feitas pela própria marca detentora dos direitos do produto. Desta forma, mesmo que os perfis cromatográficos apresentem diferenças, o produto questionado é original. Esta possibilidade salienta a importância da análise cromatográfica associada à análise da embalagem.

Figura 4. Fluxograma do processo de avaliação da autenticidade de um perfume suspeito

5. Resultados e Discussões

Para avaliar a falsificação dos perfumes adquiridos no comércio informal de Pelotas-RS, foram feitos procedimentos de análise visual e comparação das embalagens de perfumes de procedência questionada e do seu equivalente original, seguida pela avaliação qualitativa por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (GC-MS) de ambas as amostras, com a finalidade de identificar a origem lícita ou ilícita das amostras. O perfume original foi adquirido em loja de perfumes com as informações da embalagem registrada de acordo com a regulamentação da ANVISA.

5.1 Teste da embalagem

De acordo com a avaliação do teste de embalagem realizado, foi evidenciada a presença de uma variedade de divergências entre a embalagem do perfume original e dos perfumes questionados. Primeiramente, apenas na embalagem secundária (caixa) do produto original foi observado o selo de garantia de procedência e de qualidade assegurada da ADIPEC, conforme mostrado abaixo na Figura 5 quanto à informação de autenticidade.



Figura 5. Presença do selo da ADIPEC na caixa de embalagem secundária da fragrância importada original

Nas Figuras 6A e 6B podem ser observadas diferenças significativas nas embalagens do produto original (A) em comparação ao falsificado (B). O frasco de perfume original apresenta em sua embalagem todas as informações previstas na legislação, tais como, informação de segurança, modo de uso, data de validade e informações de procedência, com tradução para o português como especificado pela ANVISA. Porém, na embalagem dos perfumes em análise foram constatadas inúmeras irregularidades, como por exemplo, não continha data de validade, não apresentavam as informações na língua portuguesa, além de apresentarem diferenças nas formas, qualidade de material e tamanho quando comparados ao original. Além disso, apenas o produto original estava lacrado com papel celofane.



Figura 6A e 6B. Comparação da parte frontal e superior da caixa de embalagem do perfume importado original (A) e a sua respectiva falsificação (B)

Na Figura 7 pode ser observado diferenças entre os logotipos e volumes dos frascos de perfume original (A) com 118 mL e falsificado (B) com 100 mL. Vale ressaltar que nesta marca de perfume não são encontrados frascos de 100 mL.



Figura 7. Comparação da embalagem primária do perfume importado original (A) e do produto questionado (B)

5.2 Teste da autenticidade por odor e cor

No teste de autenticidade por inspeção visual foram avaliados os aspectos cor e odor entre os perfumes questionado e original. A análise comparativa mostrou diferenças entre os dois aspectos, principalmente uma divergência acentuada na cor entre o perfume original e o questionado (Figura 8). Ressalta-se que as condições de armazenamento destes produtos, originais ou não, quando expostos a condições drásticas de temperatura e luz, podem interferir em suas características de odor e cor. ¹¹

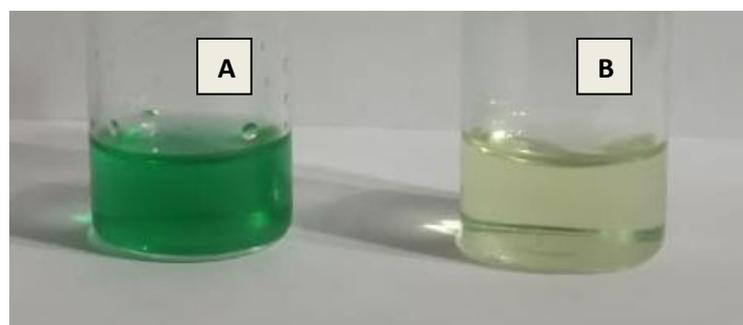


Figura 8. Comparação de cor entre o perfume importado original (A) e o produto questionado (B)

5.3 Análise de autenticidade por Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas (GC-MS)

A Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas é uma técnica adequada para análise de perfumes, pois apresenta alta eficiência na separação de compostos com propriedades químicas e físicas semelhantes. Esta é uma técnica que permite a identificação dos compostos comparando os espectros de massas obtido das amostras com a biblioteca NIST do equipamento, bem como fornece dados importantes quanto à concentração de pureza nas amostras.³ Geralmente é adequada para a análise de amostras de matriz complexa como os perfumes e, sendo assim, a técnica é uma das mais indicadas para a identificação da estrutura química dos mesmos.²⁰⁻²³

Neste estudo foi aplicada a técnica de GC-MS para análise qualitativa e quantitativa em porcentagem por área dos respectivos compostos identificados na amostra original de perfume, conforme mostrado na tabela 3. As cinco amostras questionadas apresentaram dados qualitativos e quantitativos idênticos, onde pode ser observado na tabela 4. Cabe salientar que todas as amostras questionadas foram adquiridas do mesmo vendedor, podendo justificar um perfil químico semelhante, bem como, aspectos como cor, odor e características da embalagem.

Tabela 3. Compostos químicos, tempo de retenção e porcentagem por área dos compostos da amostra de perfume original analisado por GC-MS

Pico	Tempo de retenção (min)	Porcentagem por Área (%)	Nome do composto
1	6,282	3,94	Hexilenoglicol
2	7,499	0,64	N.I.
3	7,578	0,37	Beta-pineno

Continuação da Tabela 3. Compostos químicos, tempo de retenção e porcentagem por área dos compostos da amostra de perfume original analisado por GC-MS

Pico	Tempo de retenção (min)	Porcentagem por Área (%)	Nome do composto
4	8,000	1,52	2-Metil-2-octanol
5	8,363	0,53	Etanol 2-(2-etoxietoxi)
6	9,008	11,74	N.I.
7	9,547	8,03	1-Propanol 2-(2-hidroxi propoxi)
8	9,717	6,35	1-Propanol 2,2'-oxibis
9	10,256	1,45	3,7-Dimetil-1-octen-7-ol
10	10,526	1,61	1,3-Dipropilenoglicol
11	11,063	1,99	Linalol
12	11,219	0,37	(1R)-Cânfora
13	12,348	0,44	(1R)- Cânfora, (1R,4R)-(+)-
14	12,946	0,45	Tujona
15	13,419	0,40	3,7-Dimetil-1,6-nonadien-3-ol etil linalol
16	13,785	0,67	N.I.
17	14,330	1,11	N.I.
18	15,467	1,89	Linalolacetato
19	16,909	0,97	Carvacrol (Isotimol)
20	18,299	0,77	Eugenol
21	18,902	0,39	Beta-patchouleno
22	19,886	0,61	Cariofileno
23	20,354	3,15	N.I.

Continuação da Tabela 3. Compostos químicos, tempo de retenção e porcentagem por área dos compostos da amostra de perfume original analisado por GC-MS

Pico	Tempo de retenção (min)	Porcentagem por Área (%)	Nome do composto
24	20,478	0,79	Alfa-panasinseno
25	20,819	0,49	Alfa-patchouleno
26	21,375	0,68	Alfa Isometilionona
27	21,872	0,74	Ciclohexanona, 2,6-bis (2-metilpropilideno)
28	22,038	2,45	Alfa-bulneseno
29	22,523	0,53	Lilial
30	23,217	0,46	N.I.
31	23,716	0,48	N.I.
32	24,163	7,82	Dietilftato
33	24,760	0,89	N.I.
34	25,491	4,69	Metiljasmonato (isômero)
35	25,690	4,71	Álcool de patchouli
36	25,747	7,52	N.I.
37	25,869	2,36	N.I.
38	26,093	0,50	Metiljasmonato (isômero)
39	26,248	0,46	N.I.
40	26,410	2,21	N.I.
41	27,531	0,91	Hexilcinâmico aldeído
42	27,928	1,10	N.I.
43	29,053	0,61	N.I.

Continuação da Tabela 3. Compostos químicos, tempo de retenção e porcentagem por área dos compostos da amostra de perfume original analisado por GC-MS

Pico	Tempo de retenção (min)	Porcentagem por Área (%)	Nome do composto
44	29,158	0,47	N.I.
45	29,772	3,13	<i>Musk 36A</i>
46	30,012	3,33	<i>Tonalide</i>
47	32,935	2,79	Etileno brassilato
48	41,850	0,50	Iso-octil-ftalato (Palatinol D10)

N.I.: não identificado pela biblioteca NIST.

Tabela 4. Compostos presentes nas amostras questionadas de perfume

Pico	Tempo de retenção (min)	Porcentagem por Área (%)	Nome do composto
1	7,590	0,55	Beta-pineno
2	8,011	2,80	2-Metil-2-octanol
3	9,005	5,54	N.I.
4	9,499	3,70	Dipropilenoglicol (Isômero)
5	9,657	3,04	Dipropilenoglicol (Isômero)
6	10,500	0,59	Dipropilenoglicol (Isômero)
7	11,075	1,31	Linalol
8	11,233	0,55	Beta-pineno

Continuação da Tabela 4. Compostos presentes nas amostras questionadas de perfume

Pico	Tempo de retenção (min)	Porcentagem por Área (%)	Nome do composto
9	12,353	0,44	Cânfora
10	12,938	0,66	Benzilacetato
11	15,472	3,73	Bergamol linalol acetato
12	16,372	2,60	Acetato isobornílico
13	18,299	1,23	Eugenol
14	18,905	1,17	Beta-patchouleno
15	19,886	1,29	Cariofileno
16	20,357	8,66	N.I.
17	20,480	2,83	Alfa-panasinseno
18	20,823	1,72	Alfa-patchouleno
19	20,910	0,66	Patchouleno
20	21,305	0,49	N.I.
21	21,872	1,20	Alfa-bulneseno
22	22,042	5,34	Alfa-bulneseno
23	22,639	0,61	N.I.
24	23,642	0,83	Pentilsalicilato
25	25,548	2,02	N.I.
26	25,700	30,81	N.I.
27	25,700	2,78	NI
28	26,249	0,70	NI

Continuação da Tabela 4. Compostos presentes nas amostras questionadas de perfume

Pico	Tempo de retenção (min)	Porcentagem por Área (%)	Nome do composto
29	26,407	2,74	N.I.
30	26,476	0,34	N.I.
31	26,828	1,17	Ácido atrárico
32	26,942	1,86	Celestolide
33	27,153	0,60	N.I.
34	27,863	2,08	N.I.
35	29,736	3,37	Musk 36A

N.I.: não identificado.

Os cromatogramas referentes aos compostos químicos do perfume original e questionado são mostrados nas Figuras 9 e 10, respectivamente. A identificação dos compostos foi realizada pela comparação dos tempos de retenção entre o perfume original e os questionados, utilizando a biblioteca NIST do GC-MS.

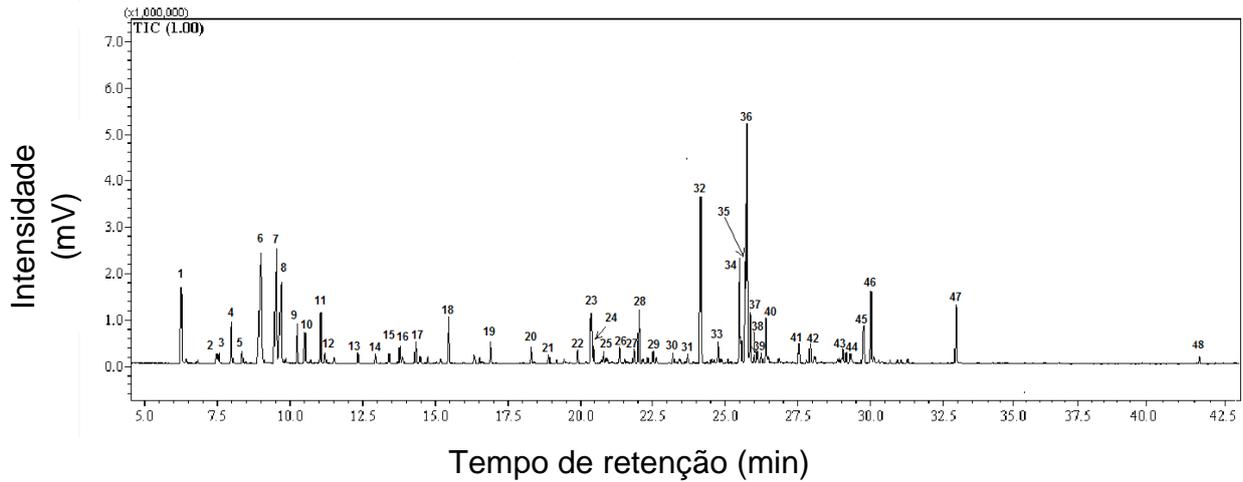


Figura 9. Cromatograma obtido da amostra de perfume original por GC-MS

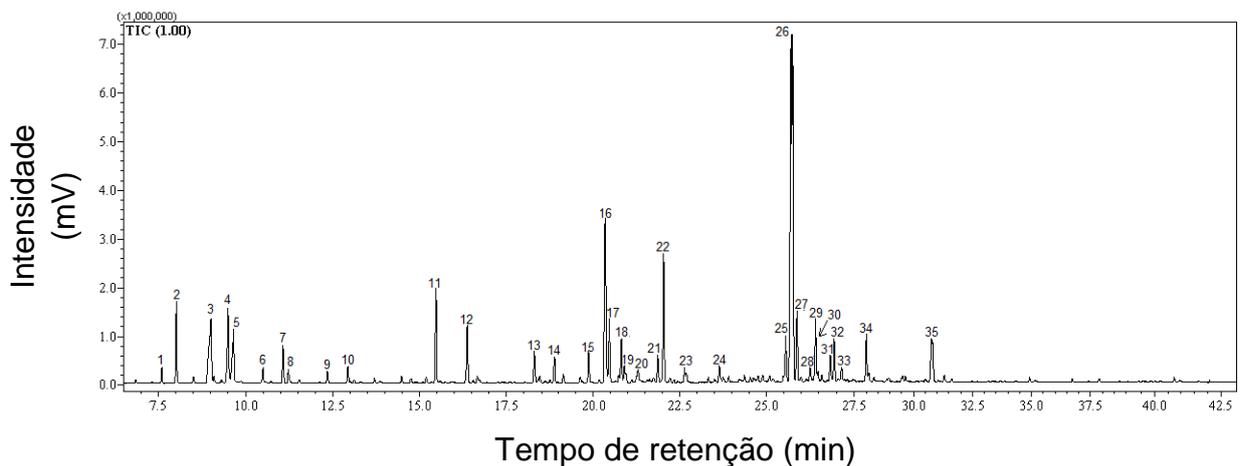


Figura 10. Cromatograma obtido da amostra de perfume questionada por GC-MS

Quando comparamos os cromatogramas (Figuras 9 e 10), observamos que os constituintes majoritários entre os perfumes analisados se apresentam qualitativamente semelhantes, porém quantitativamente apresentam concentrações diferentes entre o perfume original e os falsificados.

Os perfumes apresentam em sua composição inúmeros compostos químicos que associados formam os mais diversos tipos de fragrâncias. Esta quantidade grande de compostos que compõem um perfume muitas vezes dificulta sua identificação, até mesmo por técnicas mais robustas como o GC-MS, principalmente devido às interferências.⁶ Pode ser obtido compostos em menores concentrações,

bem como em concentrações maiores, muitas vezes compostos isômeros ou até mesmo uma mistura de compostos que não são encontrados na biblioteca NIST do espectrômetro de massas (MS).¹

Algumas substâncias presentes no perfume original identificadas pelo espectro de massas dos compostos na biblioteca não foram identificadas nas amostras questionadas, tais como compostos sintéticos do almíscar utilizado em fragrâncias, e o *Palatinol D10* (diisooctil ftalato), conforme mostrado na figura 11.^{22, 33}

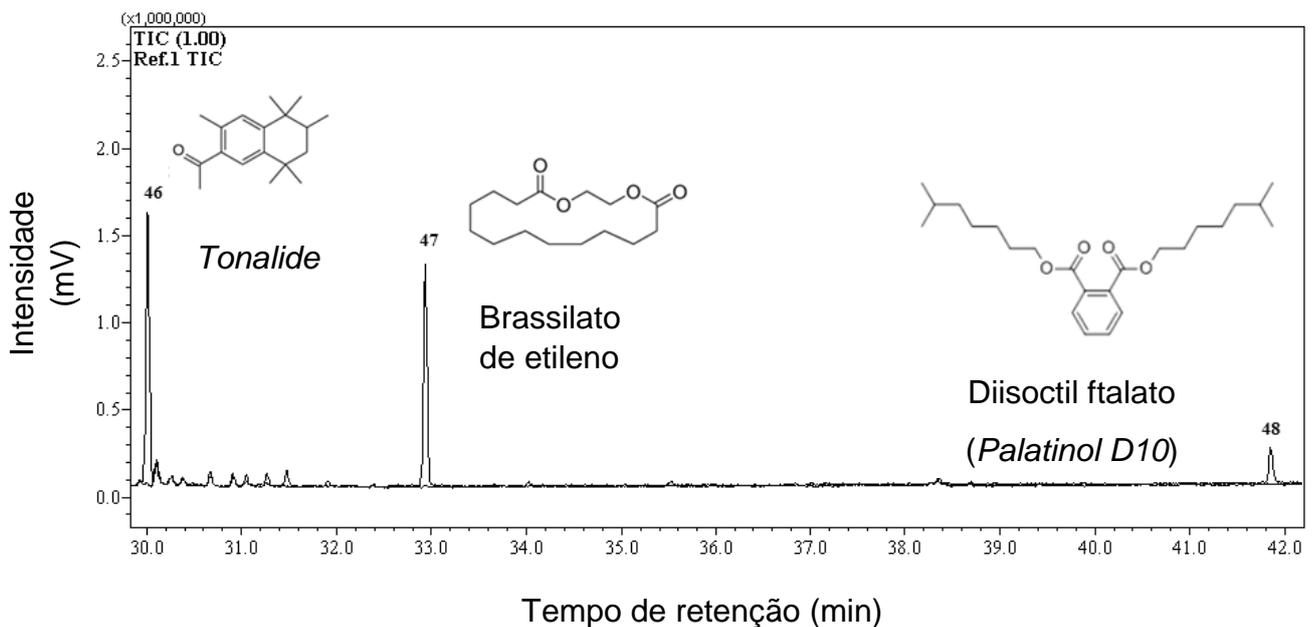


Figura 11. Cromatograma obtido por GC-MS comparativo entre a amostra de perfume original com a amostra do questionado, indicando os compostos exclusivamente presentes na amostra original sendo estes *Tonalide* (pico 46), *Brassilato de etileno* (pico 47) e *Palatinol D-10* (pico 48), ausentes no perfume questionado

O *Palatinol D-10* (di-iso-octil-ftalato) é considerado um composto ftalato, e esta classe de substâncias é conhecida na indústria de fragrâncias por ter a função de solvente e para reter a cor do líquido.³⁴ Além disso, por serem compostos menos voláteis, também agem como fixadores do perfume, ou seja, serão os últimos compostos a evaporar do local de aplicação da fragrância, compondo assim as chamadas “notas de fundo” do perfume.^{11, 35} Ainda, cabe salientar que a ausência

destes compostos nos perfumes questionados pode estar associada ao alto custo destas matérias primas, dificultando assim sua inserção em produtos falsificados, que são comercializados por um menor custo. ⁴

Os resultados obtidos na análise da autenticidade dos 5 perfumes questionados comparados com o perfil químico do perfume original por GC-MS não indicaram correspondência qualitativa entre as versões original e questionada. Foi observado pouca semelhança, onde dos 48 compostos do perfume original e 36 do perfume questionado, ocorreram apenas 12 compostos em comum, como mostrado na figura 12, na qual o eixo x do gráfico dispõe os compostos e o eixo y apresenta a porcentagem por área (%) equivalente para cada composto na respectiva amostra.

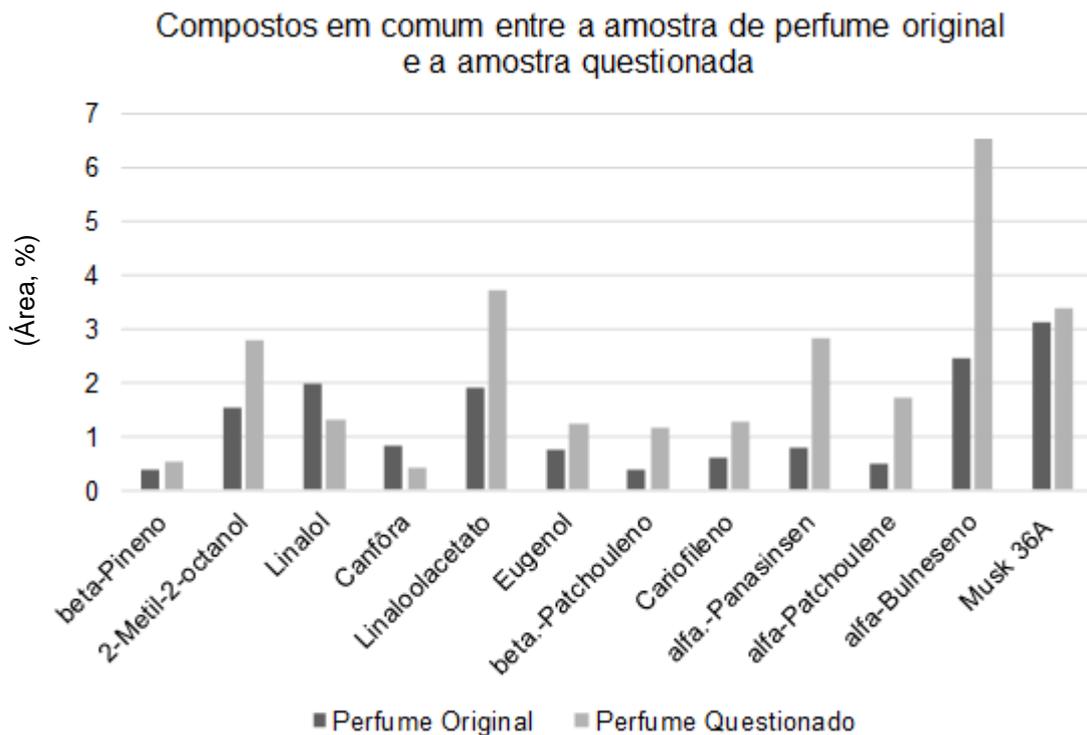


Figura 12. Relação em porcentagem de área entre os compostos encontrados no perfume original e falsificado

Outra informação relevante e de grande importância para a questão de saúde pública foi que tanto na amostra do perfume original quanto na amostra questionada pode-se observar a presença de compostos com potencial alergênico como eugenol, linalol e alfa-isometililonona, todos estes citados na lista da Resolução nº 3 de 18 de janeiro de 2012 da ANVISA, apresentada na tabela 1. ^{6, 7, 9} O Linalol, por exemplo, é

um importante componente aromático amplamente usado como fixador de fragrâncias na indústria cosmética mundial.⁵ No entanto, estas substâncias presentes nas formulações do perfume original e questionado podem causar alergia e precisam ser informados nos rótulos dos produtos para conhecimento dos consumidores, atendendo à legislação vigente.⁵⁻⁹

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.^{2,3}

A ADIPEC recomenda que, na compra de perfumes, 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 ANVISA, emissão de nota fiscal e preço compatível garantindo a aquisição de produto com qualidade e evitando riscos a saúde pública.¹²

5.4 Testes com outras amostras de perfume aplicando a GC-MS

Com o objetivo de demonstrar a aplicabilidade da técnica da Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (GC-MS) nas condições descritas neste trabalho para a análise de amostras de perfume, as mesmas foram testadas para outras duas amostras diferentes. Os resultados foram satisfatórios, apresentando picos cromatográficos bem definidos e a grande maioria dos compostos foi de possível identificação pela biblioteca do software, dados que podem ser observados nas figuras 13 e 14 e tabelas 5 e 6.

Tabela 5. Compostos presentes na amostra extra de teste (1)

Pico	Tempo de retenção (min)	Porcentagem por Área (%)	Nome do composto
1	7,563	0,16	Beta-pineno

Continuação da Tabela 5. Compostos presentes na amostra extra de teste (1)

Pico	Tempo de retenção (min)	Porcentagem por Área (%)	Nome do composto
2	8,902	0,54	2-Propanol, 1,1'-oxibis
3	8,986	0,97	Limoneno
4	9,397	0,46	1-Propanol, 2-(2-hidroxiopropoxi)
5	9,533	0,37	Dipropileno Glicol
6	11,035	2,02	Linalol
7	12,924	0,31	N.I.
8	13,387	0,86	Linalol
9	13,664	0,29	Alfa-Terpieol
10	13,751	1,28	Etil linalol
11	13,828	0,39	N.I.
12	14,288	0,56	N.I.
13	15,438	1,81	Linalil butirato
14	16,501	0,54	4-Butilciclohexil acetato
15	16,556	0,33	Dimetilfeniletilcarbinol
16	19,373	0,75	Aldeído vanílico
17	19,671	0,41	Alfa-Cedreno
18	20,149	0,38	Tujopseno
19	20,346	0,26	Cumarina
20	21,333	0,26	Iso-alfa-metil ionona
21	21,814	3,79	N.I.
22	22,136	0,52	Antioxidante DBPC

Continuação da Tabela 5. Compostos presentes na amostra extra de teste (1)

Pico	Tempo de retenção (min)	Porcentagem por Área (%)	Nome do composto
23	22,488	5,54	Lilial
24	23,382	1,07	Helional
25	23,636	0,17	N.I.
26	24,320	0,43	Epicedrol
27	24,486	0,17	N.I.
28	24,576	0,12	N.I.
29	24,716	0,97	N.I.
30	25,041	0,21	N.I.
31	25,477	18,82	Metiljasmonato
32	25,713	17,22	N.I.
33	25,833	3,34	N.I.
34	26,051	2,84	Metiljasmonato
35	26,205	0,56	N.I.
36	26,368	3,19	N.I.
37	26,436	0,30	N.I.
38	27,745	0,18	<i>Ambroxan</i>
39	28,703	2,45	<i>Sunarome O</i>
40	28,871	0,30	N.I.
41	28,949	0,36	N.I.
42	29,258	1,20	N.I.
43	29,442	0,20	N.I.

Continuação da Tabela 5. Compostos presentes na amostra extra de teste (1)

Pico	Tempo de retenção (min)	Porcentagem por Área (%)	Nome do composto
44	29,727	6,79	Musk policíclico
45	29,883	0,13	Musk policíclico
46	29,964	2,97	Tonalide
47	30,058	0,36	Benzil salicilato
48	30,224	0,23	Galaxolide
49	30,336	0,22	Musk policíclico
50	30,627	0,27	Musk policíclico
51	30,867	0,23	Musk policíclico
52	32,890	6,67	Brassilato de etileno
53	33,182	0,17	Benzofenona-3
54	38,217	4,62	Parsol MCX
55	41,794	0,47	Palatinol D10

N.I.: não identificado.

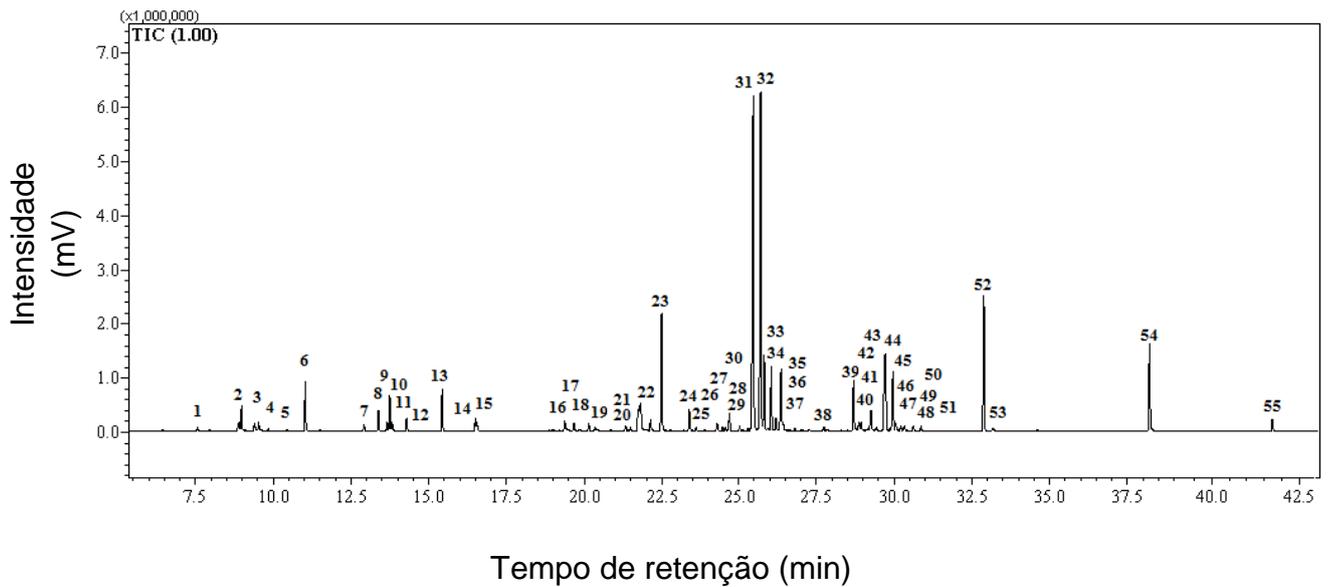


Figura 13. Cromatograma para a amostra extra de teste (1)

Tabela 6. Compostos presentes na amostra extra de teste (2)

Pico	Tempo de retenção (min)	Porcentagem por Área (%)	Nome do composto
1	8,940	3,52	2-Propanol, 1,1'-oxibis
2	8,985	0,56	Limoneno
3	9,433	2,36	Dipropilenoglicol
4	9,579	1,91	Dipropilenoglicol
5	9,847	0,20	Gama-terpineno
6	10,431	0,12	Dipropilenoglicol
7	13,827	1,72	N.I.
8	14,294	5,42	N.I.
9	16,324	2,61	7-Hidroxicitronelol
10	16,500	2,43	2-Tert-butilciclohexanol
11	16,554	1,48	3-Fenilpropanol, 1,1-dimetil

Continuação da Tabela 6. Compostos presentes na amostra extra de teste (2)

Pico	Tempo de retenção (min)	Porcentagem por Área (%)	Nome do composto
12	17,053	0,35	2-Tert-Butil ciclohexilacetato
13	17,206	0,55	N.I.
14	20,406	1,13	N.I.
15	20,637	1,01	N.I.
16	22,596	0,92	N.I.
17	25,464	17,11	Metiljasmonato
18	25,698	8,29	N.I.
19	25,822	1,81	N.I.
20	26,048	1,68	Metiljasmonato
21	26,199	0,36	Metiljasmonato
22	26,365	1,89	N.I.
23	28,872	1,16	N.I.
24	28,947	1,03	N.I.
25	29,743	17,69	Musk policíclico
26	29,885	0,33	N.I.
27	30,225	0,50	Musk policíclico
28	30,336	0,49	Musk policíclico
29	30,627	0,87	Musk policíclico
30	30,867	0,79	Musk policíclico
31	31,216	1,09	Musk natural
32	32,907	18,27	Musk T

Continuação da Tabela 6. Compostos presentes na amostra extra de teste (2)

Pico	Tempo de retenção (min)	Porcentagem por Área (%)	Nome do composto
33	41,795	0,34	Palatinol D10

N.I.: não identificado.

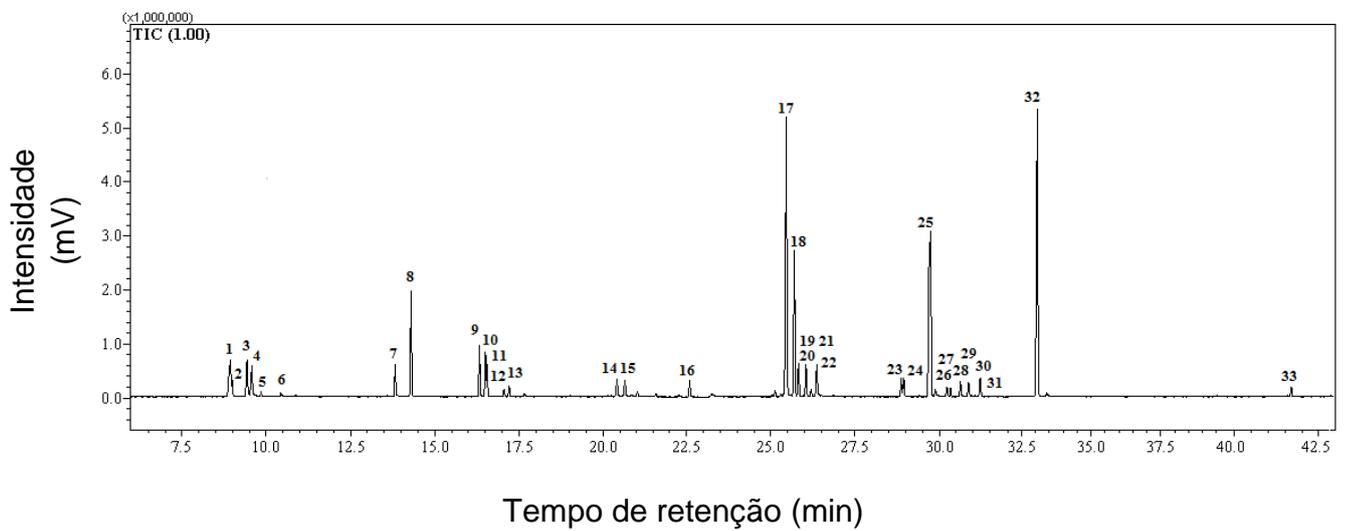


Figura 14. Cromatograma para a amostra extra de teste (2)

6 Considerações Finais

De acordo com os resultados obtidos neste estudo, foi comprovado que os perfumes questionados não eram os mesmos de fabricação da empresa detentora da marca, o que evidencia uma problemática quanto ao comércio clandestino. Neste sentido, a GC-MS se mostrou uma técnica apropriada para caracterização de compostos químicos em perfumes e com perspectivas de novas aplicações na área da química forense no âmbito da indústria cosmética. Outra importância neste estudo foi a identificação de inúmeros compostos com potencial risco à saúde humana, tanto nas amostras de perfumes falsificados como dos perfumes originais, alertando a questão de saúde pública, e a necessidade de fiscalização mais severa no controle de qualidade da produção de perfumes e na comercialização informal sem a regulamentação pela ANVISA.

7 Perspectivas Futuras

Considerando a importância da fiscalização da formulação química de perfumes e avaliação de autenticidade dos mesmos, este trabalho pode subsidiar estudos futuros para desenvolvimento de metodologias adequadas para uso de rotina de análises químicas por GC-MS em laboratórios credenciados por órgãos fiscalizadores. Em decorrência da pandemia, não foi possível complementar os estudos até o momento, nos quais havia mais testes de desenvolvimento de metodologia propostos e aplicações em linhas de perfumes, de acordo com a classificação de gênero, custo, país e vendas. Conforme cenário da pandemia, há perspectivas de continuidade do estudo para desenvolvimento de metodologia de preparo de amostra e aplicações.

Referências

1. VAN ASTEN, Arian. The importance of GC and GC-MS in perfume analysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 2, p. 698-708, 2002.
2. TEODORO, J. A.; PEREIRA, H. V.; CORREIA, D. N.; SENA, M. M.; PICCINA, E.; AUGUSTI, R. Forensic discrimination between authentic and counterfeit perfumes using paper spray mass spectrometry and multivariate supervised classification. **Analytical methods**, v. 9, n. 34. p. 4980-4985, 2017.
3. MOWERY, K. A.; BLANCHARD, D. E.; SMITH, S.; BETTS, T. A. Investigation of Imposter Perfumes Using GC–MS. **Journal of Chemical Education**, v. 81, n. 1, p. 87-89, 2004.
4. PROCON; FNCP. Produto ilegal: como identificar e evitar sua compra. Guia do consumidor. São Paulo, 2012. Disponível em: <http://www.fncp.org.br/download/cartilha_procon_versao_digital.pdf>. Acesso em: 26 de janeiro, 2021.
5. SOARES, R. F.; SILVA, A. P. M.; P. PATRÍCIO, G. P.; SOUZA, B. H.; SOUZA, I. V.; AGUIAR, M. A.; JUNG, E. P.; Resumo da 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Natal, Brasil, 2014.
6. RASTOGI, S. C. Allergens in perfumes: gas chromatography-mass spectrometry. **National Environmental Research Institute, Røkilde, Denmark**. p. 1974-1981, 2000.
7. DESMEDT, B.; CANFYN, M.; PYPE, M.; BAUDEWYNS, S.; HANOT, V.; COURSELLE, P.; DEBEER, J. O.; ROGIERS, V.; DEPAEPE, K.; DECONINCK, E. HS–GC–MS method for the analysis of fragrance allergens in complex cosmetic matrices. **Talanta**, v. 131, p. 444-451, 2015.
8. KEMPIŃSKA-KUPCZYK, D.; KOT-WASIK, A. The potential of LC–MS technique in direct analysis of perfume content. **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, v. 150, p. 1617-1623, 2019.
9. Ministério da Saúde; ANVISA. Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 3, de 18 de janeiro de 2012. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2012/rdc0003_18_01_2012.pdf>. Acesso em: 26 de janeiro, 2021.

10. REY, A.; CORBI, E.; PÉRÈS, C.; DAVID, N. Determination of suspected fragrance allergens extended list by two dimensional gas chromatography-mass spectrometry in ready-to-inject samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1404, p. 95-103, 2015.
11. DIAS, S. M.; SILVA, R. R. Perfumes: Uma química inesquecível. **Química Nova na Escola**, n. 4. p. 3-6, 1996.
12. ADIPEC. Pirataria de perfumes e cosméticos. Disponível em: <<https://www.adipec.com.br/selo/pirataria>>. Acesso em: 26 de janeiro, 2021.
13. ABIHPEC. Panorama do setor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos. 2 de agosto, 2016. Disponível em: <<https://www.abihpec.org.br/novo/wp-content/uploads/PANOMARA-DO-SETOR-2016.pdf>>. Acesso em: 27 de janeiro, 2021.
14. BRASIL. Lei nº 6.360, de 23 de setembro de 1976. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L6360.htm>. Acesso em: 27 de janeiro, 2021.
15. BRASIL. Lei nº 6.437, de 20 de agosto de 1977. Brasília, DF, 20 de agosto de 1977. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L6437.htm>. Acesso em: 27 de janeiro, 2021.
16. Ministério da Saúde; ANVISA. Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 07, de 10 de fevereiro de 2015. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2015/rdc0007_10_02_2015.pdf>. Acesso em: 27 de janeiro, 2021.
17. Ministério da Saúde; ANVISA. Resolução de Diretoria Colegiada - RDC nº 81, de 5 de novembro de 2008. Disponível em: <http://www.lex.com.br/doc_1626378_RESOLUCAO_RDC_N_81_DE_5_DE_NOVE_MBRO_DE_2008.aspx>. Acesso em: 27 de janeiro, 2021.
18. Ministério da Saúde; ANVISA. Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 208, de 5 de janeiro de 2018. Disponível em: <https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/1652079/do1-2018-01-08-resolucao-rdcn-208-de-5-de-janeiro-de-2018-1652075>. Acesso em: 27 de janeiro, 2021.
19. HADDAD, R.; CATHARINO, R. R.; MARQUES, L. A.; EBERLIN, M. N. Perfume fingerprinting by easy ambient sonic-spray ionization mass spectrometry: nearly

instantaneous typification and counterfeit detection. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 22, p. 3662-3666, 2008.

20. GEBICKI, J.; SZULCZYNSKI, B.; KAMIŃSKI, M. Determination of authenticity of brand perfume using electronic nose prototypes. **Measurement Science and Technology**, v. 26, p. 125103, 2015.

21. HANS-ULRICH, B. The Determination of Allergens in Fragrance Products Fast GCMS with Narrow Bore Columns. *The applicationsbook Shimadzu*, p. 49–50, 2005.

22. SANCHEZ-PRADO, L.; LLOMPART, M.; LAMAS, J. P.; GARCIA-JARES, C.; LORES, M. Multicomponent analytical methodology to control phthalates, synthetic musks, fragrance allergens and preservatives in perfumes. **Talanta**, v. 85, p. 370-379, 2011.

23. DEBONNEVILLE, C.; CHAINTREAU, A. Quantitation of suspected allergens in fragrances Part II: Evaluation of comprehensive gas chromatography-conventional mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1027, p. 109-115, 2004.

24. ABEDI, G.; TALEBPOUR, Z.; JAMECHENARBOO, F. The survey of analytical methods for sample preparation and analysis of fragrances in cosmetics and personal care products. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 102, p. 41-594, 2018.

25. GODINHO, R. B.; SANTOS, M. C.; POPPI, R. J. Determination of fragrance content in perfume by Raman spectroscopy and multivariate calibration. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 157, p. 158–163, 2016.

26. THALHAMER, B.; HIMMELSBACH, M.; BUCHBERGER, W. Trace level determination of Δ^9 -tetrahydrocannabinol in a perfume using liquid chromatography high resolution tandem mass spectrometry and gas chromatography mass spectrometry. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 32, p. 46, 2016.

27. CHINGIN, K.; GAMEZ, G.; CHEN, H.; ZHU, L.; ZENOBI, R. Rapid classification of perfumes by extractive electrospray ionization mass spectrometry (EESI-MS). **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v. 22, p. 2009–2014, 2008.

28. POPRAWSKI, J.; BOILOT, P.; TETELIN, F. Counterfeiting and quantification using an electronic nose in the perfumed cleaner industry. **Sensors and Actuators B**, v. 116, p. 156–160, 2006.

29. GOMES, C. L.; LIMA, A. C. A.; CÂNDIDO, M. C. L.; SILVA, A. B. R.; LOIOLA, A. R.; NASCIMENTO, R. F. Multivariate Analysis of Perfumes by Ultraviolet Spectrophotometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, p. 1730-1736, 2015.
30. MÓNICA MARCHAL, M.; BELTRAN, J. Determination of synthetic musk fragrances, **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 96, p. 1213-1246, 2016.
31. SCHENCK, F. J.; CALLERY, P.; GANNETT, P. M.; DAFT, J. R.; LEHOTAY, S. J. Comparison of Magnesium Sulfate and Sodium Sulfate for Removal of Water from Pesticide Extracts of Foods. **Journal of AOAC International**, v. 85, p. 1177, 2002.
32. PICO, Y.; VREULS, R.; GHIJSEN, R. T.; BRINKMAN, U. A. T. Drying agents for water-free introduction of desorption solvent into a GC after on-line SPE of aqueous samples, **Chromatographia**, v. 7, p. 461, 1994.
33. MCGINTY, D.; LETIZIA, C.S.; API, A.M. Fragrance material review on ethylene brassylate. **Food and Chemical Toxicology**, v. 49, p. 174, 2011.
34. KIM, M. K.; KIMB, K. B.; YOON, S.; KIM, H. S.; LEE, B. M. Risk assessment of unintentional phthalates contaminants in cosmetics. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 115, p. 104687, 2020.
35. HUBINGER, J. C. A survey of phthalate esters in consumer cosmetic products. **Journal of Cosmetic Science**, v. 61, p. 457, 2010.