

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE SULFATO EM SHAMPOO

NATÁLIA JORGE BIELEMAN; DIOGO LA ROSA NOVO; CARLA DE ANDRADE HARTWIG; RODRIGO MENDES PEREIRA; VANIZE CALDEIRA DA COSTA; MÁRCIA FOSTER MESKO

Centro de Ciências Químicas Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas
natbielemann@hotmail.com; marciamesko@yahoo.com.br

1. INTRODUÇÃO

O cabelo é considerado muito importante para a aparência e mantê-lo saudável é o desejo de todo consumidor. Diante disso, o mercado estético voltado para a produção de *shampoos* é incansável na busca pela excelência, tendo registrado um faturamento de R\$ 21,2 bilhões no ano de 2014 (ABIHPEC, 2015). Assim, o monitoramento da qualidade dos *shampoos* é indispensável, principalmente, tendo em vista que muitos produtos químicos são adicionados como ingredientes.

Dentre os ingredientes amplamente utilizados em *shampoos*, deve-se destacar os surfactantes, aplicados em cosméticos de higienização em virtude de sua capacidade de interagir com moléculas apolares e polares (NITSCHKE; PASTORE, 2002). Dentre eles, o lauril sulfato de sódio (LSS) e o lauril éter sulfato de sódio (LESS) merecem destaque, pois são frequentemente encontrados em diversos produtos deste gênero tendo em vista sua boa detergência, facilidade de produção e baixo custo (NITSCHKE; PASTORE, 2002). Estes reagentes são surfactantes aniônicos que apresentam como fração polar o sulfato, e uma cadeia de hidrocarbonetos como fração apolar.

Entretanto, um excesso de surfactantes à base de SO_4^{2-} nos *shampoos*, pode causar o ressecamento dos fios tornando-os fragilizados, quebradiços e favorecendo o aparecimento de caspa, devido à remoção de compostos naturais do cabelo (DRAELOS, 1991). Além disso, a presença de LSS e LESS causa irritação aos olhos e mucosas dependendo da concentração a que as pessoas se expõem. Em virtude disso, são considerados como seguros à saúde os *shampoos* com concentrações de LSS inferiores a 50%, exceto para produtos que não exigem enxague imediato, para os quais são recomendadas concentrações inferiores a 1% (ANVISA, 2002).

Dessa forma, tendo em vista os malefícios para a saúde do cabelo ocasionados por surfactantes à base de SO_4^{2-} , torna-se importante a determinação deste íon em *shampoos* por meio de técnicas analíticas adequadas. Para que isto seja possível, geralmente é necessário o preparo adequado da amostra previamente à determinação, a fim de disponibilizar os analitos em solução.

Assim, uma alternativa para o preparo de amostras de *shampoo* visando a posterior determinação de SO_4^{2-} é a realização de uma etapa de dissolução da amostra em meio aquoso. Entretanto, interferências relacionadas à matriz ou a não disponibilização do analito em solução, podem levar a resultados falsos (KRUG, 2010). Outra alternativa envolve a realização de uma etapa de preparo de amostra através da decomposição térmica ou da ação de reagentes ácidos. Nestes casos, dependendo do procedimento e reagentes utilizados, o enxofre presente na amostra é convertido a SO_4^{2-} . Cabe mencionar que estes métodos ainda podem ser realizados em sistemas abertos ou fechados, com aquecimento convencional ou

assistidos por radiação micro-ondas. Estes métodos associados à subsequente determinação por espectrofotometria na região do ultravioleta e visível (UV-VIS), apresentam-se como importantes alternativas para a análise de rotina.

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo propor um método para a determinação de SO_4^{2-} em *shampoo*, que apresente rapidez, sensibilidade e que seja adequado a análises de rotina.

2. METODOLOGIA

A amostra de *shampoo* utilizada neste trabalho, fabricada em São Paulo (SP) – Brasil, foi adquirida no comércio local de Pelotas (RS) – Brasil. Primeiramente, foi realizada a decomposição do *shampoo* por via seca utilizando um forno mufla (2000G, Tekpluz). Neste procedimento, cerca de 2 g de amostra foram transferidos para cadinhos e submetidos a aquecimento (500 °C) por 1 h. Posteriormente, as cinzas foram solubilizadas em 500 µL de HNO_3 concentrado e, por fim, as soluções obtidas foram aferidas a 25 mL, conforme descrito por SALVADOR *et al.* (2000).

Além disso, também foram avaliados os métodos de dissolução em meio aquoso e de decomposição por via úmida utilizando HNO_3 4 mol L⁻¹ em sistema aberto com aquecimento convencional. Para a realização dos experimentos, cerca de 1 mL de *shampoo* foi transferido para tubos de bloco digestor (MA4025, Marconi) sendo, posteriormente, adicionados 20 mL da solução de dissolução ou digestora. Em seguida, as amostras foram submetidas a aquecimento a 80 °C por 2 h, e as soluções obtidas foram aferidas a 25 mL.

Por fim, a decomposição por via úmida (MW-AD) utilizando HNO_3 nas concentrações de 1, 4, 7 ou 14 mol L⁻¹ e a dissolução com H_2O , em sistema fechado assistido por radiação micro-ondas, foram avaliadas. Para a realização destes métodos, foi utilizado um forno de micro-ondas (*Multiwave 3000*®, Anton Paar) equipado com 8 frascos de politetrafluoretileno (PTFE) com temperatura e pressão máximas de 260 °C e 60 bar, respectivamente. Em um primeiro momento, cerca de 1 mL de *shampoo* foi transferido para frascos de PTFE, aos quais foram adicionados 6 mL de H_2O ou HNO_3 nas concentrações avaliadas. Os frascos foram, posteriormente, fechados, fixados ao rotor e as amostras submetidas ao seguinte programa de irradiação: i) 1000 W por 10 min (rampa de 10 min) e ii) 0 W por 20 min (etapa de resfriamento). Após a finalização, as soluções foram aferidas a 25 mL.

A determinação de SO_4^{2-} foi realizada por UV-VIS (IL – 592, Kasuaki) considerando comprimento de onda de 420 nm, por meio de uma análise turbidimétrica com BaSO_4 conforme descrito por TABATABAI (1974). Para a comparação dos resultados, foi realizada a determinação de SO_4^{2-} em um cromatógrafo de íons (861 IC Advanced Compact, Metrohm).

Para avaliar a exatidão dos resultados foi realizado um ensaio de recuperação, sendo adicionada uma concentração conhecida de SO_4^{2-} (900 µL de uma solução contendo 10000 mg L⁻¹ de SO_4^{2-}) nas amostras, previamente à decomposição por MW-AD utilizando HNO_3 7 ou 14 mol L⁻¹.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A concentração de SO_4^{2-} ($1,19 \pm 0,17\%$) obtida nas amostras de *shampoo*, utilizando a MW-AD (HNO_3 14 mol L⁻¹) associada à determinação por IC foi adotada como referência para a avaliação dos demais métodos. Para tanto, foi avaliada a

exatidão do método por meio de ensaios de recuperação para SO_4^{2-} onde foram obtidas recuperações de cerca de 98%.

Na decomposição de *shampoo* por via seca em sistema aberto, apesar de as soluções obtidas apresentarem um aspecto límpido e adequado para a determinação, as concentrações de SO_4^{2-} obtidas por IC ($0,70 \pm 0,07\%$) e por UV-VIS ($0,71 \pm 0,09\%$) apresentaram diferenças significativas (teste t-Student, nível de confiança 95%) quando comparadas com o valor de referência. Isso pode estar relacionado a perdas de SO_4^{2-} durante a decomposição das amostras de *shampoo*. Por sua vez, quando as amostras foram decompostas em sistema aberto utilizando H_2O ou HNO_3 4 mol L^{-1} , as soluções apresentaram um aspecto inadequado à análise turbidimétrica de SO_4^{2-} por UV-VIS, em virtude da presença de compostos provenientes da matriz da amostra. Após sucessivas diluições (até 1000 vezes), as amostras foram analisadas por IC e as concentrações de SO_4^{2-} foram bastante inferiores [$0,008 \pm 0,001\%$ (água) e $0,89 \pm 0,10\%$ (ácido)] quando comparadas com o valor de referência. Provavelmente, isso se deve ao sulfato presente na amostra não ter sido totalmente disponibilizado.

Diante disso, foi avaliada a decomposição por MW-AD utilizando concentrações variadas de HNO_3 e dissolução com H_2O . Além disso, também foi avaliada a possibilidade da determinação de SO_4^{2-} ser realizada por UV-VIS, além de IC. Os resultados obtidos com a aplicação desses métodos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Concentrações de SO_4^{2-} em *shampoo* determinadas por IC e UV-VIS após MW-AD utilizando H_2O e concentrações variadas de HNO_3 .

Solução	IC	UV-VIS
HNO_3 14 mol L^{-1}	$1,19 \pm 0,17\%^{**}$	nd*
HNO_3 7 mol L^{-1}	$1,31 \pm 0,14\%$	$1,32 \pm 0,13\%$
HNO_3 4 mol L^{-1}	$1,08 \pm 0,27\%$	nd*
HNO_3 1 mol L^{-1}	$0,81 \pm 0,12\%$	nd*
H_2O	$0,91 \pm 0,09\%$	nd*

^{**}Método de Referência: MW-AD com HNO_3 14 mol L^{-1} ; determinação por IC;

* Não determinado.

Como pode ser observado na Tabela 1, as soluções resultantes da MW-AD utilizando H_2O , e HNO_3 1 ou 4 mol L^{-1} , não puderam ser analisadas por UV-VIS. Isso ocorreu devido às soluções apresentarem um aspecto inadequado, com a presença de coloração e sólidos suspensos. Contudo, SO_4^{2-} foi determinado por IC nestas soluções, sendo possível observar a obtenção de concentrações de SO_4^{2-} inferiores ao valor de referência. Ainda, um elevado desvio padrão relativo (RSD) foi obtido para estas condições, o que pode estar relacionado com o fato do uso de H_2O ou HNO_3 1 e 4 mol L^{-1} não terem propiciado a decomposição satisfatória do *shampoo*.

Por sua vez, quando utilizado HNO_3 7 mol L^{-1} , a solução resultante apresentou aspecto límpido, possibilitando assim, a determinação de SO_4^{2-} por UV-Vis e IC. Com relação aos resultados, não foram observadas diferenças significativas para a concentração de SO_4^{2-} obtidas por ambas as técnicas de determinação. Além disso, os resultados foram concordantes com o valor de

referência em cerca de 110%. Nesse sentido, a MW-AD utilizando HNO_3 7 mol L^{-1} foi considerada como o preparo de amostras mais adequado dentre os avaliados. Ainda, verificou-se que o UV-Vis, uma técnica de determinação que apresenta rapidez e reduzido custo de implementação e manutenção, pode ser utilizado para a determinação de SO_4^{2-} em *shampoo*, tendo em vista que os resultados obtidos pelo seu uso não apresentam diferenças significativas quando comparados aos resultados obtidos por IC.

Quando utilizadas as condições otimizadas (MW-AD utilizando HNO_3 7 mol L^{-1} /UV-VIS) além de resultados concordantes com o valor de referência, foram também obtidas recuperações adequadas (em torno de 95%) para o ensaio de recuperação realizado, comprovando a exatidão dos resultados. Ademais o método proposto apresentou um limite de detecção (0,02%) adequado para a análise de *shampoos* diversos, inclusive para produtos comercializados como livres de SO_4^{2-} . Ainda, é importante destacar que a concentração de SO_4^{2-} determinada no *shampoo* avaliado foi concordante com os valores recomendados para produtos que exigem enxague imediato após o uso (ANVISA, 2002).

4. CONCLUSÕES

Com base nos estudos realizados, foi possível propor um método adequado para a determinação de SO_4^{2-} em *shampoos*. O método apresenta uma série de vantagens como rapidez de análise, boa exatidão, fácil manuseio e baixo custo, além de ser facilmente aplicável à análises de rotina e não apresentar geração elevada de resíduos. Além disso, tendo em vista a relevância do tema e considerando a inexistência de métodos para este propósito, o método proposto neste trabalho apresenta-se como sendo de grande valia, podendo ainda contribuir para o controle de qualidade de *shampoos*. Cabe ainda mencionar que este trabalho deverá ser continuado pela aplicação do método a outros tipos e marcas de *shampoos*.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIHPEC. **Setor de higiene e beleza cresce 11% em 2014**. Acessado em 29/07/2016. Disponível em: www.abihpec.org.br.
- ANVISA. **Potencial carcinogênico do Lauril Sulfato de Sódio**. Acessado em 25/07/2016. Disponível em: www.anvisa.gov.br/cosmeticos/informa/parecer_lauril.
- DRAELOS, Z. K. **Cosméticos em dermatologia**. Porto Alegre: Editora Artes Médicas, 1991. p. 76-87.
- KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras: fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1ª ed. rev., Piracicaba, 2010. 340p.
- NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biossurfactantes: Propriedades e aplicações. **Química Nova**. v. 25, p. 772-776, 2002.
- SALVADOR, A; PASCUAL-MARTÍ, M.C., ARAGÓ, E., CHISVERT, A. MARCH, J.G. Determination of selenium, zinc and cadmium in antidandruff shampoo by atomic spectrometry after microwave assisted sample digestion. **Talanta**, v.51, p.1171-1177, 2001.
- TABATAI, M. A. A rapid method for determination of sulfate in water sample. **Environmental Letters**. v.7, n.3, p. 237-243, 1974.