

# Determinação de basicidade em produtos alisantes de cabelos contendo guanidina e hidróxido de cálcio em sua formulação

## Alkalinity determination in guanidine and hydroxide-containing hair straightening creams

RIALA6/1125

Maria Cristina SANTA BARBARA\*, Lígia Luriko MIYAMARU, Jaim LICHITIG

\*Endereço para correspondência: Instituto Adolfo Lutz, Divisão de Bromatologia e Química, Seção de Cosméticos e Produtos de Higiene, Av. Dr. Arnaldo, 355 CEP. 01246-902 São Paulo/ SP. e-mail: mbarbara@ial.sp.gov.br  
Recebido: 26/03/2007 – Aceito para publicação: 20/08/2007

### RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo determinar a basicidade em cremes alisantes para atender a legislação vigente que permite no máximo 7,0% p/p expresso em hidróxido de cálcio. Este estudo realizou a comparação entre dois métodos duas técnicas analíticas titulométricas. Foram utilizadas amostras “brancas” (sem princípio ativo) enriquecidas com hidróxido de cálcio nas concentrações de 3,0%, 6,0% e 8,0% (p/p); sendo oito replicatas para cada concentração. A determinação de basicidade foi efetuada por titulação direta de íons cálcio na amostra, pesou-se a amostra equivalente a 0,1500 g de hidróxido de cálcio, diluiu-se em água e ácido clorídrico, sob agitação e aquecimento, resfriou-se e titulou-se com EDTA 0,0500 mol/L, utilizando azul de hidroxinaftol como indicador. A titulação direta por neutralização de íons OH<sup>-</sup> com HCl e fenolftaleína mostrou que a recuperação não foi satisfatória o que atribuímos aos íons OH<sup>-</sup> estarem adsorvidos na mistura do creme. A precisão do método foi de 0,03 a 1,3% no intervalo de 2,9-8,0 % Ca(OH)<sub>2</sub> (p/p). A recuperação foi obtida no intervalo de 96,0-100,5%. O método do *Food Chemicals Codex 4<sup>a</sup>* edição foi utilizado em comparação ao método adaptado no laboratório. Os testes t e F mostraram que os dois métodos são equivalentes.

**Palavras-chave.** basicidade, cabelo, alisantes.

### ABSTRACT

The purpose of the present investigation was to determine the alkalinity hair straightening creams, in order to accomplish the directives of the enforced law, which allows the maximum concentration of 7.0% w/w of calcium hydroxide. Two titrametric analytical techniques were compared. Two “blanks” (without active principle) were supplemented with calcium hydroxide at the concentrations of 3.0%, 6.0%, and 8.0% (w/w), and eight replicates for each concentration were prepared. Alkalinity determination was carried out by means of direct titration of calcium ions in samples. A sample corresponding to 0.1500 g calcium hydroxide concentration was diluted in solution containing water and hydrochloric acid under shaking and heating. After cooling, this samples was with 0.0500 mol/L EDTA, and hydroxynaftol blue was employed as indicator. Direct titration by means of OH<sup>-</sup> ions neutralization with HCl and phenolphthaleine showed that the recovery was unsatisfactory; this fact could be caused by the adsorption of OH<sup>-</sup> ions into cream mixture. The method precision ranged from 0.03 to 1.3% in the interval from 2.9 to 8.0% Ca(OH)<sub>2</sub> (w/w). The recovery was obtained within the interval from 96.0% to 100.5%. For the present study the *Food Chemical Code 4<sup>th</sup>* edition technique was used and compared with the modified technique in the laboratory. The statistics T and f tests showed that both techniques are analytically equivalent.

**Key words.** alkalinity, hair, straightening products.

## INTRODUÇÃO

O progresso na tecnologia relacionado aos alisantes de cabelo tem proporcionado, em indivíduos com cabelos ondulados ou crespos, mudar naturalmente o aspecto do fio capilar e conseguir em instantes o seu objetivo com satisfação<sup>1</sup>.

O cabelo é constituído de queratina formada pelo folículo piloso contendo três camadas celulares concêntricas de fora para dentro: a cutícula, a raiz (ou córtex) e a medula (ou medular). A cutícula é formada por grandes placas, escamas transparentes e centralizadas, recobrando umas às outras; este invólucro protege a raiz que representa a parte essencial do cabelo, formada por grandes células contendo queratina, pigmentadas e unidas entre si por uma substância intercelular; cada célula apresenta microfibrilas (0,1µm de diâmetro)<sup>2,3</sup>. A queratina é uma proteína, ou seja, uma molécula formada pelo encadeamento de um grande número de aminoácidos, unidos por ligações peptídicas, ligações covalentes e, portanto, fortes e difíceis de romper. Os aminoácidos assumem as características físicas de longas fibras chamadas de cadeias protéicas, sendo que a queratina é constituída de muitas dessas fibras, que estão dispostas em paralelo e enroladas em torno uma das outras. Na queratina, cuja coesão é assegurada por ligações de enxofre e por pontes de hidrogênio, característica da estrutura queratínica, que se formam entre dois átomos de enxofre (-S-S-), são as ligações mais fortes que podem ser estabelecidas entre as cadeias polipeptídicas. Estas ligações sendo oxidantes são sensíveis aos agentes redutores<sup>4,5</sup>.

O alisamento consiste na quebra das ligações cruzadas de dissulfeto entre as cadeias de polipeptídios; o alto teor de enxofre indica que há mais ligações a serem quebradas. O cabelo dos indivíduos negros é idêntico ao dos brancos quanto ao seu conteúdo de aminoácidos, mas possui diâmetro levemente superior, menor conteúdo de água e forma anatômica diferente, quando visto em corte transversal. Nos indivíduos brancos, o cabelo possui formato simétrico e redondo, permitindo que os fios fiquem lisos e retos, enquanto que nas pessoas negras têm formato elíptico e achatado<sup>6,7</sup>.

Os alisantes/relaxantes são formados por três componentes principais: agente alcalino, fase oleosa e fase aquosa. Os agentes alcalinos mais utilizados são os hidróxidos de sódio, de lítio, de potássio ou hidróxido de guanidina conhecido como produto “sem soda” que contém a mistura de 4,0% a 7,0% p/p de hidróxido de cálcio em creme e carbonato de guanidina. Quando se misturam as duas partes são produzidos carbonato de cálcio e hidróxido de guanidina, sendo este último o que tem a propriedade de alisar o cabelo<sup>8,9</sup>.

Os alisantes precisam de um componente alcalino forte (pH= 12,5 a 13,9) que intumescce o cabelo, abrindo a cutícula; isto permite que o agente alcalino penetre na fibra capilar e se espalhe até a endocutícula; uma vez no córtex, o alisante reage com a queratina quebrando as ligações estruturais do cabelo<sup>10</sup>.

Os compostos usados com hidróxidos em elevadas concentrações possibilitam alisar os cabelos em um tempo muito curto, porém aumenta-se o risco de produzir danos à fibra do cabelo e devem ser manipulados com cuidado, pois podem ser irritantes para o couro cabeludo<sup>11,12,13</sup>. O objetivo deste trabalho foi estabelecer uma metodologia para determinar a basicidade em cremes alisantes à base de guanidina para atender a Legislação vigente que permite no máximo de 7,0% (p/p) expresso em hidróxido de cálcio<sup>14</sup>, e não se encontra na literatura referências para esta determinação em produtos alisantes a base de guanidina, os relatos encontrados são relacionados às dermatites causadas pelo uso de produtos alisantes.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra da matéria-prima utilizada de hidróxido de cálcio identificada com o n°. de lote k30273947 apresentou grau de pureza de 96,9%p/p.

Nas amostras brancas (sem princípio ativo) foi determinado o teor de hidróxido de cálcio utilizando os dois métodos: modificado no laboratório e o baseado no *Food Chemicals Codex* 4ª edição<sup>15</sup>.

### Método analítico modificado

O procedimento analítico utilizado para as análises das amostras foi modificado a partir do *Food Chemicals Codex* 4ª edição<sup>15</sup>, com o emprego de três amostras contendo hidróxido de cálcio nas concentrações de 3,0%, 6% e 8% p/p. Para cada concentração, pesou-se o equivalente a 0,1500g de hidróxido de cálcio. Foram efetuadas 8 replicatas para cada concentração. Cada tomada de ensaio foi transferida para um erlenmeyer contendo água deionizada e adicionou-se 3,0mL de ácido clorídrico a 10%V/V e, para melhor dissolução, colocou-se em agitador magnético com aquecimento a 70°C. Após resfriamento da amostra a temperatura ambiente, adicionou-se 30 mL de EDTA 0,0500mol/L, 15mL de hidróxido de sódio 1,0mol/L e 300mg de indicador azul hidroxinaftol, dando-se continuidade à titulação com EDTA 0,0500mol/L até ponto final (coloração azul persistente).

### Método *Food Chemicals Codex* 4ª edição<sup>15</sup>

Para comparar com o método adaptado em laboratório utilizou-se a metodologia do *Food Chemicals Codex* 4ª edição, na amostra de concentração 6,0% por ser a concentração mais próxima das encontradas no comércio que é em torno de 5,0% p/p de hidróxido de cálcio e ser a média das concentrações das amostras preparadas em laboratório. Procedeu-se pesando quantitativamente o equivalente a 0,1500g de hidróxido de cálcio na amostra de 6% p/p, transferiu-se para cápsula de porcelana, secou-se em chapa elétrica em temperatura baixa para evitar perda da amostra, em seguida queimou-se a amostra em bico de bunsen e levou-se para mufla a 800°C, por 24 horas

até transformação em cinzas. Em erlenmeyer, as cinzas foram diluídas em ácido clorídrico a 10% V/V, onde foram adicionadas água deionizada, 30mL de EDTA 0,0500mol/L e 15mL de hidróxido de sódio 1,0mol/L e 300mg de indicador azul hidroxinaftol, dando-se continuidade à titulação com EDTA 0,0500mol/L até ponto final (coloração azul persistente).

Nos dois métodos o cálculo foi efetuado considerando que cada mL de EDTA equivale a 3,705mg de hidróxido de cálcio.

Além dos métodos acima apresentados também se verificou o método da titulação por neutralização utilizando a amostra contendo 8,0% p/p escolhida aleatoriamente, titulando com HCl 1,0mol/L e fenolftaleína como indicador.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para avaliar a metodologia adaptada em laboratório foram selecionados alguns atributos da validação descritos para a categoria titulometria<sup>16,17</sup>.

Foi verificada a exatidão adicionando-se quantidades conhecidas do princípio ativo à amostra branca em três concentrações diferentes 3%,6% e 8%p/p além da amostra branca e padrão. As análises foram realizadas em 8 replicatas para as três concentrações, conforme Tabela 1. A reportagem dos resultados de exatidão se deu através da equação que se segue.

$$\text{Exatidão} = \frac{\text{Concentração} \times 100\%}{\text{Concentração teórica}}$$

No teste de precisão foi avaliado o critério repetibilidade através da obtenção do desvio padrão e o coeficiente de variação

que não deve ser superior a 2% e foram calculados através do programa Excel da Microsoft<sup>®18</sup>.

Em relação ao atributo linearidade, não se percebem diferenças significativas entre os métodos. Todos apresentaram uma correlação linear entre concentrações obtidas e concentrações teóricas.

A validação é um dos principais instrumentos da garantia da qualidade e, com este intuito, este trabalho buscou validar uma metodologia simples que produza resultados satisfatórios, em um intervalo de tempo razoável.

De maneira geral, os dois métodos poderiam ser adotados para a quantificação do hidróxido de cálcio em amostras de produtos alisantes a base de guanidina; no entanto, o método descrito no *Food Chemicals Codex* 4<sup>a</sup> edição, cujos resultados estão apresentados na Tabela 2, apresentou uma recuperação menor em relação ao método adaptado no laboratório.

O método com aquecimento a seco é mais demorado, pois a queima da amostra deve ser lenta, em razão da possibilidade de ocorrência de perdas por eventuais explosões devido à presença de óleo mineral na maioria das formulações comercializadas.

Além da comparação entre os dois métodos, também, foram efetuados testes na amostra de concentração 8% p/p, escolhida aleatoriamente, para a determinação do hidróxido de cálcio por titulometria de neutralização, utilizando solução de ácido clorídrico 1,0N e fenolftaleína como indicador. Os resultados demonstrados na Tabela 3 evidenciam que a recuperação média obtida de 88,1% foi inferior quando comparada aos outros dois métodos, que apresentaram 97,5% de recuperação, em média, resultado que atribuímos à presença de íons OH<sup>-</sup> adsorvidos na mistura do creme.

**Tabela 1.** Amostras dos produtos “alisante” em diferentes concentrações 3,0%, 6,0% e 8,0% (p/p) de hidróxido de cálcio e sua faixa de recuperação, após titulação com EDTA 0,0500 mol/L.

Amostra	Concentração 3% (p/p)		Concentração 6% (p/p)		Concentração 8% (p/p)	
	Concentração	Recuperação%	Concentração	Recuperação%	Concentração	Recuperação%
1	2,88	96,0	5,99	99,8	7,80	98,0
2	2,93	98,0	6,03	100,5	7,72	97,0
3	2,90	97,0	6,02	100,3	7,75	97,0
4	2,87	96,0	6,00	100,0	7,79	97,4
5	2,87	96,0	6,02	100,3	7,85	98,1
6	2,99	99,6	6,00	100,0	7,75	96,9
7	2,90	97,0	5,99	99,8	7,80	98,0
8	2,93	98,0	5,99	99,8	7,81	98,0
Média	2,90	97,2	6,01	100,1	7,78	97,6
DP	0,04		0,01		0,04	
CV(%)	1,57		0,26		0,53	

DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação.

**Tabela 2.** Recuperação de hidróxido de cálcio na concentração de 6,0%(p/p) em produtos alisantes obtido pelo método da titulação com EDTA 0,0500 mol/L e o método recomendado pelo Food Chemicals Codex<sup>14</sup>.

Amostra	Concentração 6,0% (p/p)	Recuperação %	Concentração Food Chemicals Codex.	
			6,0% (p/p)	Recuperação %
1	5,99	99,8	5,75	96,0
2	6,03	100,5	5,75	96,0
3	6,02	100,3	5,82	97,0
4	6,00	100,0	5,70	95,0
5	6,02	100,3	5,74	97,0
6	6,00	100,0	5,81	97,0
7	5,99	99,8	5,81	97,0
8	5,99	99,8	5,86	98,0
Média	6,01	100,1	5,78	96,6
DP	0,01		0,05	
CV(%)	0,26		0,91	

DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação.

**Tabela 3.** Recuperação de hidróxido de cálcio na concentração de 8,0% p/p em produtos alisantes obtido pela titulação direta utilizando HCl e fenolftaleína como indicador.

Amostra	Concentração 8 % p/p	Recuperação (%)
1	7,02	87,70
2	7,11	88,90
3	7,03	87,80
4	7,07	88,30
5	7,07	88,30
6	7,01	87,62
7	7,06	88,20
8	7,02	87,70
Média	7,05	88,10
DP	0,03	
CV (%)	0,49	

DP: desvio padrão; CV: coeficiente de variação.

## CONCLUSÃO

O método estabelecido na Seção de Cosméticos e Produtos de Higiene do Instituto Adolfo Lutz mostrou ser simples, rápido e preciso para determinação de hidróxido de cálcio em amostras de produtos alisantes a base de guanidina e será utilizado como rotina nesta Seção e fornecer subsídios junto a Vigilância Sanitária.

## REFERÊNCIAS

1. Callender VD, McMichael AJ, Cohen GF. Medical and surgical therapies for alopecias in black women. *Dermatol Ther*. 2004; 17 (2): 164-76.
2. Callender VD, Young CM. Cabelos étnicos e distúrbios do couro cabeludo. *Cosmet toilet* 2006; 18 (5): 56-9.

3. Leonardi GR, Matheus LGM, Kurebayashi AK. Cabelos. Leonardi GR, Matheus LGM, Kurebayashi AK, editores: *Cosmetologia Aplicada*. São Paulo: Ed Medfarma; 2004.p. 33-47.
4. Peyrefitte G, Martini MC, Chivot M. Biologia da pele. In: Peyrefitte G, Martini MC, Chivot M, editores: *Cosmetologia Biologia Geral Biologia da Pele*. São Paulo: Ed Organização Andrei Ltda; 1998. p.362-80.
5. Trueb RM. Aging of hair. *J Cosmet Dermat* 2005; (4): 60-72.
6. Prista LN, Bahia MFG, Vilar E. Champôs. Prista LN, Bahia MFG, Vilar E, Editores: *Dermofarmácia e cosmética*, Porto: Associação Nacional de Farmácias; 1995. p. 374-380.
7. Pavani LC, Joekes I. Estudo de degradação de cabelo por espectroscopia no infravermelho. *Aerosol cosmét* 1991; (72): 2-8.
8. Obukowho P, Birman M. Alisantes para cabelos: Avaliação da função, da química e da fabricação. *Cosmet toilet* 1996; (8): 44-9.
9. Dias TCS, Baby AR, Kaneko TM, Velasco MVR. Relaxing/Straightening of afro-ethnic hair: historical overview. *J Cosmet Dermat* 2007; 6(1): 1-5.
10. Oliveira V. Modificadores estruturais do cabelo. *Cosmet toilet* 2000, (12): 59-69.
11. Burmeister F, Bollatti D, Brooks G. Cabelos Étnicos: hidratação após alisamento. *Cosmet toilet* 1992, (4): 23-6.
12. Draelos, ZD. *Cosméticos Étnicos*. Draelos, ZD. Editor: In: *Cosméticos em dermatologia*. 2<sup>nd</sup> ed. Rio de Janeiro: Revinter Ltda. 1999; 210-7.
13. Paola MUVR, Ribeiro ME, BedinV, Bonzanini VV. Cabelos étnicos. *Cosmet toilet* 1999; (11): 36-44.
14. Brasil. Resolução RDC nº215 de 25 de jul de 2005 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde. Dispõe sobre a aprovação do regulamento técnico e lista de substâncias que os produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes não devem conter exceto nas condições e com as restrições estabelecidas. *Diário Oficial [da] Republica Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 26 de jul 2005. Seção 1, p.06.
15. Chair SMT, Fletcher JP, Terry DL. *Food Chemicals Codex*. 4<sup>th</sup> ed., National Washington DC: Academic Press. 1996.p.61.
16. Instituto Nacional de Metrologia [INMETRO]. DOQ-CGCRE -008, de 2003: Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. São Paulo; 2003. 01-35.
17. Cass QB, Degani ALG. Desenvolvimento de métodos por HPLC: fundamentos, estratégias e validação. São Paulo: Universidade Federal São Carlos, 2001.
18. Causon R. Validation of chromatographic methods in biomedical analysis. *J Chromatogr B* 1997; (689): 175-80.