



REVISTA ELETRÔNICA
CIENTÍFICA DA UERGS

Quantificação de amônia em tintura capilar

Edjarme do Livramento Almeida Junior

Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT).

E-mail: edjarme22@gmail.com, <http://lattes.cnpq.br/4691038477342549>

Paulo Cesar Leme

Centro Universitário UniCathedral (UniCathedral).

E-mail: lemepc@hotmail.com, <http://lattes.cnpq.br/6683697554928554>

Joyce Laura da Silva Gonçalves

Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT).

E-mail: joyce.goncalves@ufmt.br, <http://lattes.cnpq.br/6163800361294977>

ISSN 2448-0479. Submetido em: 29 ago. 2022. Aceito: 16 nov. 2022.

DOI: <http://dx.doi.org/10.21674/2448-0479.83.236-246>

Resumo

As tinturas capilares são utilizadas por inúmeras pessoas ao redor do mundo, independentemente do tipo de cabelo, sexo, idade ou classe social. Logo, a quantificação de substâncias químicas com potencial nocivo em tais produtos se faz necessária para assegurar a saúde desses consumidores. Neste âmbito, este trabalho quantificou os teores de amônia contida em tinturas capilares permanentes de diferentes marcas nas tonalidades de loiro (7.0) e de castanho (4.0) e os comparou estatisticamente com a legislação vigente. A metodologia empregada foi titulação de neutralização por meio da reação da amônia presente nas formulações com ácido sulfúrico. A análise estatística foi baseada nos testes de hipóteses de Grubbs, Q de Dixon, intervalo de confiança, teste t pareado e não pareado, ANOVA e Tukey, todos com 95% de confiança ($p < 0,05$). Os teores de amônia variaram de $1,27 \pm 0,19$ a $1,96 \pm 0,43$, em níveis estatisticamente menores que 6%, atendendo a legislação brasileira (RDC ANVISA 03/2012). De modo geral, as tinturas 7.0 apresentaram um teor de amônia ligeiramente maior quando comparada às tinturas 4.0. Foram identificadas diferenças significativas entre o teor de amônia da marca C (intitulada sem amônia) em relação à marca A na tonalidade 4.0, todavia não se identificou esse mesmo comportamento na tonalidade 7.0. Todas as marcas e tonalidades continham amônia apesar de a embalagem afirmar o oposto. Contudo, estavam adequadas à legislação que estabelece o máximo de 2%, sendo os teores quantificados em $1,96 \pm 0,43$ e $1,91 \pm 0,08\%$, para as tonalidade loiro e castanho, respectivamente.

Palavras-chave: Cosmético; testes de hipótese; volumetria; química analítica.

Abstract

Ammonia quantification in hair dye

Hair dyes are used by countless people around the world, regardless of hair type, gender, age or social class. Therefore, the quantification of chemical substances with harmful potential in such products is necessary to ensure the health of these consumers. In this context, this work quantified the levels of ammonia contained in permanent hair dyes of different brands in shades of blonde (7.0) and brown (4.0) and compared them statistically with the current legislation. The methodology used was neutralization titration through the reaction of ammonia present in the formulations with sulfuric acid. Statistical analysis was based on hypothesis tests: Grubbs, Dixon's Q, confidence interval, paired and unpaired t test, ANOVA and Tukey, all with 95% of confidence ($p < 0.05$). Ammonia levels ranged from 1.27 ± 0.19 up to 1.96 ± 0.43 , at statistically levels lower



than 6%, in according to the Brazilian legislation (RDC ANVISA 03/2012). In general, the 7.0 dyes had slightly higher ammonia content when compared to those 4.0 dyes. Significant differences were identified between the ammonia content of C brand (called ammonia free) to the A brand in shade 4.0, however this same behavior was not identified in shade 7.0. All brands and shades contained ammonia even on the packaging describing otherwise. However, they were adequate to the legislation that establishes a maximum of 2%, which quantified levels were 1.96 ± 0.43 and $1.91 \pm 0.08\%$, for blonde and brown shades, respectively.

Keywords: Cosmetic; hypothesis testing; volumetry; analytical chemistry.

Resumen

Cuantificación de amoníaco en tintes para el cabello

Los tintes de cabello son utilizados por innumerables personas en todo el mundo, independientemente del tipo de cabello, sexo, edad o clase social. Por lo tanto, la cuantificación de sustancias químicas con potencial nocivo en estos productos es necesaria para garantizar la salud de estos consumidores. En este contexto, este trabajo cuantificó los niveles de amoníaco contenidos en tintes de cabello permanentes de diferentes marcas, en tonos de rubio (7,0) y castaño (4,0), y los comparó estadísticamente con la legislación vigente. La metodología utilizada fue la titulación de neutralización mediante la reacción del amoníaco presente en las formulaciones con ácido sulfúrico. El análisis estadístico se basó en las pruebas de hipótesis G de Grubbs, Q de Dixon, intervalo de confianza, prueba t pareada y no pareada, ANOVA y Tukey, todas con 95% de confianza ($p < 0,05$). Los niveles de amoníaco variaron de $1,27 \pm 0,19$ a $1,96 \pm 0,43$, en niveles estadísticamente inferiores al 6%, en cumplimiento de la legislación brasileña (RDC ANVISA 03/2012). En general, los tintes 7.0 tenían un contenido de amoníaco ligeramente mayor en comparación con los tintes 4.0. Se identificaron diferencias significativas entre el contenido de amoníaco de la marca C (titulada sin amoníaco) con relación a la marca A en el tono 4.0, pero no se identificó este mismo comportamiento en el tono 7.0. Todas las marcas y tonos contenían amoníaco, aunque los envases decían lo contrario. Sin embargo, se adecuaron a la legislación que establece un máximo del 2%, siendo los niveles cuantificados de $1,96 \pm 0,43$ y $1,91 \pm 0,08\%$ para tonos rubios y castaños, respectivamente.

Palabras clave: Cosmética; prueba de hipótesis; volumetría; química analítica.

Introdução

O desenvolvimento de produtos cosméticos capilares tem sido de suma importância, devido ao interesse mundial crescente por mudança nas características físicas do cabelo (ABRAHAM *et al.*, 2009; FERREIRA; BRAGA, 2016) e por sua ligação com o bem-estar (CALDEIRA; ISAAC, 2020). Isso é ainda mais acentuado em países cujas populações são provenientes de várias etnias, pois, ocorre uma grande variação nas texturas, cores e formas de cabelo (FRANÇA, 2014).

No Brasil, o setor de cosméticos cresceu cerca de 6,5% em vendas no primeiro trimestre de 2022, se comparado com o mesmo período de 2021, sendo que os produtos para cabelos são os principais responsáveis por tal crescimento (ABIHPEC, 2022). Dentre tais produtos, destacam-se as tinturas capilares que podem ser classificadas conforme a durabilidade e fixação da cor proposta. Elas podem ser classificadas como temporárias, semipermanentes e permanentes (WILKINSON; MOORE, 1990). As duas primeiras contêm os chamados corantes de deposição, pois se aderem à superfície capilar. Devido a maior profundidade de deposição, as tinturas permanentes são mais resistentes às lavagens (WOLFRAN, 2001).

Segundo Oliveira (2014), os produtos usados nas tinturas capilares permanentes são baseados na reação entre o agente precursor e o agente acoplador que são misturados antes do uso, em meio oxidativo e pH alcalino ($pH > 7$) (OLIVEIRA, 2014). Para promover tais condições reacionais são utilizadas bases de Lewis nitrogenadas, em especial a amônia (ALI *et al.*, 2018). Nas tinturas intituladas “sem amônia” é empregado outro agente alcalinizante, como, por exemplo, a monoetanolamina (HALAL, 2011).

O processo de alcalinização capilar promove a dilatação das cutículas, no que lhe concerne, facilita a entrada de pigmentos já oxidados ao interior do fio. Tais pigmentos reagem quimicamente *in loco* com os agentes acopladores, resultando na quebra da molécula de pigmento, transformando-a em uma molécula menor e

insolúvel que permanecem no interior do fio, mesmo após várias lavagens (MOREL; CHRISTIE, 2011).

É importante ressaltar que pela legislação brasileira os teores de amônia em tinturas capilares não devem exceder o máximo de 6% (ANVISA, 2012). É por meio da Química Analítica que essas análises são realizadas (ZANONI *et al.*, 2016). O principal objetivo das análises químicas quantitativas na indústria cosmética é a determinação da concentração do analito com precisão e exatidão, utilizando métodos clássicos e/ou instrumentais reprodutíveis. Os resultados dessas análises são utilizados não apenas para o controle de qualidade do fabricante como também para verificação da adequação do produto frente à legislação pelos órgãos de fiscalização.

Atualmente a literatura apresenta dois métodos de referência baseados em volumetria de neutralização para quantificação de amônia que é uma exigência para a licença de comercialização do produto em questão (ANVISA, 2008 e BRASIL, 2010). No entanto, são encontrados poucos estudos científicos que descrevam a aplicação destes métodos para o controle de qualidade posterior à comercialização destes produtos. Barros e Oliveira (2013) analisaram diferentes tonalidades de determinada marca de tintura capilar por dois métodos diferentes e observaram que todas as amostras, em ambos os métodos, atenderam a legislação referente aos teores de amônia (BARROS; OLIVEIRA, 2013). Por outro lado, Hemielewski e Silveira (2007) analisaram diversas marcas de tinturas capilares no que tange compostos nocivos ao organismo e descreveram que as tinturas permanentes analisadas apresentavam o teor de amônia em função de hidróxido de amônio acima do permitido pela legislação (HEMIELEWSKI; SILVEIRA, 2007).

Desta forma, o objetivo desta pesquisa foi quantificar o teor de amônia presente nas tinturas capilares permanentes de diferentes marcas e tonalidades disponíveis comercialmente, comparando-se estatisticamente com os índices permitidos dentro da legislação, em especial das tinturas que se intitulam sem amônia.

Material e Métodos

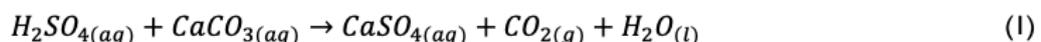
Neste trabalho foram empregadas tinturas capilares permanentes disponíveis no comércio local da cidade de Barra do Garças-MT no período de fevereiro a maio de 2022. Escolheram-se aleatoriamente duas tonalidades das tinturas (loiro e castanho) de três marcas distintas, sendo que as nuances escolhidas foram as mesmas dentro de cada grupo (4.0 e 7.0). Por motivos éticos, as marcas estudadas foram identificadas como “A, B e C”. As tinturas da marca C continham a informação “sem amônia” expressa em seus rótulos.

Os demais compostos utilizados foram: ácido sulfúrico (Sigma-Aldrich), carbonato de cálcio (Sigma-Aldrich), fenolftaleína (Merck), alaranjado de metila (Merck), vermelho de metila (Merck) e água destilada. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente e os reagentes utilizados foram de grau analítico e sem purificações prévias. As análises foram conduzidas no Laboratório de Ciências de Materiais (LEMAT), na Unidade II da Universidade Federal de Mato Grosso, na cidade de Barra do Garças-MT.

Preparo e padronização do ácido sulfúrico

Foram preparados 1000 mL de solução de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ para ser padronizada (MORITA; ASSUMPÇÃO, 2012). Preparou-se 100 mL de uma solução do padrão primário carbonato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ empregando-se água como solvente. O carbonato de cálcio foi previamente seco em estufa a 110°C por 4h (MORITA; ASSUMPÇÃO 2012). Pipetou-se 25 mL desta solução que foram transferidos para um erlenmeyer de 250 mL e adicionou-se 2 gotas de fenolftaleína 1%. Iniciou-se a padronização da solução de ácido sulfúrico por meio da titulação até o desaparecimento da coloração rosa. Posteriormente, foram adicionadas 3 gotas de alaranjado de metila 0,1%. O procedimento foi realizado em triplicata.

A reação de neutralização entre o ácido sulfúrico e o carbonato de cálcio, empregada na titulação para a padronização do ácido está descrita na equação abaixo:



O fator de correção da concentração do ácido sulfúrico foi calculado empregando-se a seguinte equação:

$$F_c = \frac{C_p}{C_t} \quad (2)$$

onde: F_c é o fator de correção do titulante; C_p é a concentração padronizada do titulante e C_t é a concentração teórica do titulante.

Determinação do teor de amônia

Neste trabalho empregou-se a metodologia descrita no Guia de Controle de Qualidade de Produtos Cosméticos, elaborada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária brasileira (ANVISA, 2008). Para isso, pesou-se cerca de 2,0000 g de cada tintura em um erlenmeyer de 125 mL que foi solubilizado em cerca de 50 mL de água destilada. A solução foi colocada sob agitação (Nova Ética, 114) de 1200 rpm por 10 minutos, à temperatura ambiente. Em seguida, foram acrescentadas três gotas do indicador vermelho de metila 0,2%. Procedeu-se a titulação com uma solução de ácido sulfúrico 0,500 mol L⁻¹ padronizada até o aparecimento da coloração avermelhada. O procedimento foi realizado em triplicata.

O teor de amônia livre presente na amostra de tintura capilar foi calculado através da equação 3. Já teor de amônia em função da concentração de hidróxido de amônio (NH₄OH) foi calculado usando a equação 4.

$$C_{NH_3} = \frac{V \times F_c \times 1,703}{m} \quad (3)$$

$$C_{NH_4^+} = \frac{V \times F_c \times 3,505}{m} \quad (4)$$

onde: C_{NH_3} é a concentração de amônia e $C_{NH_4^+}$ é a concentração de hidróxido de amônio (p/p); V é o volume de ácido sulfúrico padronizado 0,500 mol L⁻¹ utilizado na titulação da amostra (mL); F_c é o fator de correção do titulante e m é a massa da amostra de tintura(g).

Análise dos dados

A análise estatística foi baseada em testes de hipóteses utilizando o PaSt 4.03 – *Palaeontological Statistics* – software computacional de código aberto. Inicialmente aplicou-se o teste Q de Dixon e G de Grubbs para identificação e rejeição de valores anômalos (MENDHAM *et al.*, 1999; HARRIS, 2013). Em um segundo momento, foram comparados os teores de amônia para todas as tinturas, independente do grupo a qual pertencem empregando-se intervalo de confiança para a média (PFISTER; JANCZYK, 2013) e ANOVA (SKOOG *et al.*, 2015) seguida de teste Tukey (TUKEY, 1949). Em um terceiro momento aplicou-se o teste t pareado para comparação entre dois grupos distintos e também para as amostras de marcas diferentes dentro de um mesmo grupo (MILLER; MILLER; MILLER, 2018; HARRIS, 2013). Finalmente comparou-se, por meio de um teste t não pareado, (BARROS NETO *et al.*, 2010) as tinturas intituladas sem amônia com a legislação. Realizou-se toda a análise estatística empregando-se 95% de confiança ($p < 0,05$). Para maiores detalhes referente às análises estatísticas consultar literatura (SILVA *et al.*, 2018, GONÇALVES *et al.*, 2020 e SILVA *et al.*, 2022).

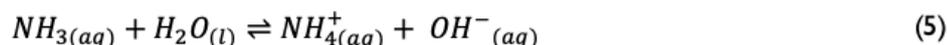
Resultados e discussão

Nas tinturas capilares há vários compostos químicos potencialmente problemáticos que podem induzir queda de cabelo e dermatite no couro cabeludo (OLIVEIRA, 2014). Dentre tais substâncias, as empregadas como agentes alcalinizantes- amônia e monoetanolamina-MEA, por exemplo, deveriam receber especial atenção, contudo, são subestimadas. Sabemos que a amônia pode produzir um efeito doloroso e sensação de queimação na córnea e/ou mucosa nasal (ACOSTA; BELMONTE; GALLAR, 2001), enquanto o MEA pode induzir dermatite de contato em ratos (SEO *et al.*, 2012) e em humanos (FUJITA *et al.*, 2010).

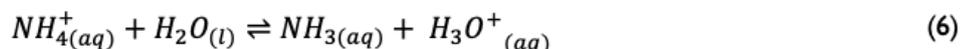
Segundo a RDC ANVISA N° 03, de 18 de janeiro de 2012, que normatiza uma gama de componentes em produtos cosméticos, o teor de amônia máximo que pode estar presente nesses produtos é de 6%, sendo que quando a concentração estiver acima de 2% a embalagem deve possuir o aviso: “contém amônia”.

A quantificação de amônia em tinturas capilares, realizada pelo método de referência (ANVISA, 2008), pode ser expressa de duas formas distintas, a saber: amônia livre (Equação 3) e em função de hidróxido de amônio (Equação 4). A RDC ANVISA 03/2012, refere-se à porcentagem de amônia livre. Em solução aquosa, a amônia livre atua como base de Bronsted-Lowry e pode receber um próton doado pela água, acarretando

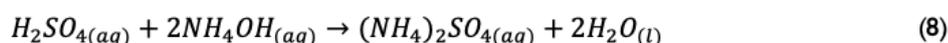
formação do seu ácido conjugado forte denominado de íon amônio (NH_4^+):



O íon amônio, quando em solução aquosa, sofre hidrólise por ser um ácido conjugado forte proveniente de uma base fraca (NH_3), segundo a reação abaixo:



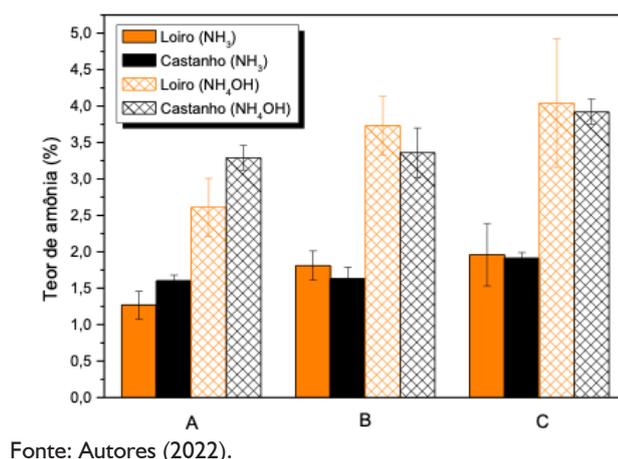
Portanto, independente da forma de disponibilização da amônia nas amostras de tinturas capilares empregadas neste estudo, foi possível proceder a sua quantificação por meio da técnica clássica de volumetria de neutralização, utilizando-se da metodologia de referência. Para isso utilizou-se a titulação entre um ácido forte (H_2SO_4) e a amônia presente na tintura capilar, segundo as reações abaixo:



As análises de determinação do teor da amônia foram realizadas com $[H_2SO_4]=0,500 \text{ mol L}^{-1}$ padronizado, corrigido pelo fator de correção ($F_c = 1,0014$). Além disso, era esperado que a reação de neutralização entre uma base fraca e um ácido forte deveria resultar em uma solução com pH abaixo de 7 (ATKINS, 2018). Desta forma, o ponto final da titulação foi acusado visualmente pela mudança de cor da solução, empregando-se o vermelho de metila como indicador, cujo pKa é 5,00 e a faixa de viragem situa-se entre 4,2 e 6,3 (SKOOG *et al.*, 2015).

Os dados da determinação de amônia livre e em função de hidróxido de amônio para as tinturas capilares estudadas podem ser observados Figura 1.

Figura 1 - Representação gráfica das percentagens de amônia livre (NH_3) e função de hidróxido de amônio (NH_4OH) nas tinturas capilares das marcas A, B e C (intitulada sem amônia).



Inicialmente, foram aplicados o teste G de Grubbs e o teste Q de Dixon em cada um dos trios de réplicas da quantificação da amônia livre e em função de hidróxido de amônio para cada tintura capilar estudada, isto é, considerando a mesma marca e tonalidade. Observou-se que não houve valores anômalos em nenhuma das amostras, considerando que os valores calculados foram menores que os valores tabelados (MENDHAM *et al.*, 1999; HARRIS, 2013). Desta forma, assegura-se que a flutuação dos valores determinados de amônia em torno de um valor central (Figura 1) se deve inteiramente a erros indeterminados, portanto, todas as réplicas foram usadas para calcular o teor médio de amônia em cada uma das tinturas capilares.

Adequação das tinturas em relação à legislação vigente

Observou-se que o menor teor médio de amônia livre foi de $1,27 \pm 0,19$ na tonalidade de loiro da marca A, enquanto o teor máximo foi de $1,96 \pm 0,43$ na amostra de loiro da marca C. Desta forma, todas as amostras estão adequadas em relação à legislação vigente, uma vez que o valor máximo seria de 6% (ANVISA, 2012). Estas observações se repetiram analisando-se o teor de amônia em função de hidróxido de amônio, sendo os valores de $2,61 \pm 0,40$ e $4,04 \pm 0,88$, como o teor mínimo e máximo, respectivamente.

Os resultados da análise estatística do intervalo de confiança para a média ratificaram as observações previamente descritas, assegurando que todas as amostras encontram-se conforme a legislação vigente. Estatisticamente os intervalos de confiança para o teor médio de amônia em função de hidróxido de amônio mínimo ($1,62 < \mu < 3,60$) e máximo ($1,86 < \mu < 6,21$) se sobrepuseram, fazendo com que a hipótese nula fosse aceita. Isto significa que não foram observadas diferenças significativas entre os teores médios de amônia livre e em função de hidróxido para nenhuma das amostras estudadas (PFISTER; JANCZYK, 2013) e que todas as tinturas capilares estudadas apresentam teores de amônia livre abaixo de 6%, atendendo assim, a legislação vigente.

Barros e Oliveira (2013) analisaram estatisticamente uma única marca de tintura capilar em cinco diferentes cores e tonalidades no intuito de validar um novo método volumétrico comparado a um método de titulação potenciométrica para a determinação do teor de amônia livre e em função de hidróxido de amônio em tintura capilar. Os autores relataram que a coloração permanente que eles estudaram atendeu a legislação da ANVISA quanto ao limite de amônia de 6% no produto acabado em todas as cinco tonalidades e que ambos os métodos puderam ser empregados para esta quantificação (BARROS; OLIVEIRA, 2013).

Em outro estudo conduzido por Hemielewski e Silveira (2007), diversas marcas de tinturas capilares temporárias, semipermanentes e permanentes disponíveis comercialmente, foram estudadas. Especificamente, relativo ao teor de amônia em função de hidróxido de amônio, eles descreveram que as tinturas permanentes demonstraram presença de 10,18; 6,80 e 7,22%, cujos índices encontravam-se acima do máximo permitido pela legislação da época que também era de 6% (HEMIELEWSKI; SILVEIRA, 2007). Todavia, este estudo não apresenta análise estatística e/ou limite de confiabilidade que ateste estes resultados.

Comparação entre as diferentes marcas, considerando uma única tonalidade de tinta capilar

Utilizou-se o teste t pareado ($p < 0,05$) como ferramenta estatística para verificar a similaridade das tinturas capilares em função da marca, considerando separadamente cada uma das tonalidades estudadas. Para esta análise o teor médio de amônia foi agrupado em pares de marcas: (i) A e B, (ii) A e C e (iii) B e C. Após a aplicação de um teste F, confirmou-se que os desvios padrão para o teor médio de amônia livre e em função de hidróxido de amônio para cada par de marcas eram comparáveis, considerando o grau de liberdade como sendo quatro e confiabilidade de 95% (MENDHAM, 2015). Dessa forma, foi possível proceder à análise do teste t pareado considerando variâncias equivalentes (MILLER; MILLER, MILLER, 2018; HARRIS, 2013), cujos resultados encontram-se na Tabela I.

Tabela I – Análise estatística (teste t pareado) para o teor de amônia livre em tintura capilar ($n=3$, $p < 0,05$).

Marca	Loiro (7.0)				Castanho (4.0)			
	A/B	A/C	B/C	V_{crit}	A/B	A/C	B/C	V_{crit}
F	1,02	4,80	4,71	19,00	3,76	1,07	4,04	19,00
T	3,42	2,57	0,56	2,78	0,30	4,54	2,60	2,78

F= valor de F calculado no teste F; t= valor de t calculado no teste t pareado e V_{crit} = o valor crítico.

Considerando a tonalidade de loiro para os pares A/C e B/C o valor de t foi inferior ao $t_{critico}$, indicando que não foram identificadas diferenças significativas entre o teor de amônia livre e em função de hidróxido de amônio nas amostras desses pares de marcas. Todavia, o par de marcas A/B apresentou o valor de t supe-

rior ao valor de $t_{\text{crítico}}$, sugerindo haver diferença significativa entre estas duas marcas. A análise de variância (ANOVA) aplicada sob os dados empregando um fator único resultou em um valor de $F=4,672$ que foi inferior ao $F_{\text{crítico}}=5,143$, não sugerindo, portanto, diferenças significativas (SKOOG *et al.*, 2015) entre o teor de amônia apresentado por nenhuma das três marcas de tinturas loiras estudadas.

Para a tonalidade de castanho, os pares de marcas A/B e B/C apresentaram o valor de t inferior ao $t_{\text{crítico}}$, sugerindo que não houve diferenças estatísticas entre esses pares de marcas de tinturas capilares. O único par de marcas da tonalidade de castanho em que isso não ocorreu foi o A/C, pois o valor de 4,54 é superior a 2,78 que corresponde ao valor de $t_{\text{crítico}}$ de forma que a hipótese nula foi rejeitada, sugerindo que as marcas B e C são estatisticamente diferentes. Aplicando a ANOVA, nas mesmas condições anteriormente descritas para a tonalidade de loiro, obteve-se um valor de $F=6,323$ que foi maior que o $F_{\text{crítico}}=5,143$, rejeitando a hipótese nula e sugerindo a existência de diferenças significativas entre as três marcas estudadas. O teste de Tukey ($p<0,05$) classificou como similares as marcas A/B e B/C e identificou haver diferença significativa entre o teor de amônia da marca A, quando comparada com a marca C (TUKEY, 1949), corroborando com os resultados obtidos pelo teste t pareado. Assim, o teor de amônia na marca C foi calculado como sendo cerca de 19% maior que na marca A. Se por um lado, esperava-se um teor de amônia menor na marca C (intitulada sem amônia), por outro lado isto pode ser explicado pela presença de MEA em conjunto com a amônia livre na formulação desta marca, cujas concentrações somadas podem acarretar no mascaramento da concentração real de amônia livre, pois existe a possibilidade de formação de complexos entre o ácido sulfúrico e a amina (BUSTOS; TEMELSO; SHIELDS, 2014 e ALI *et al.*, 2018).

As tinturas capilares sem amônia realmente não contêm amônia?

Alguns consumidores preferem as tinturas capilares descritas sem amônia em suas embalagens por acreditarem ser menos nocivo ao cabelo e/ou apresentarem um odor menos intenso (BAILEY; ZHANG; MURPHY, 2014). Portanto, a análise de veracidade das informações contidas nos rótulos é de suma importância. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos para a análise do teor de amônia livre das amostras da Marca C, cujo rótulo descreve ser sem amônia.

Tabela II – Análise estatística para o teor de amônia em tintura capilar intitulada sem amônia ($n=3$, $p<0,05$).

	Loiro (7.0)	Castanho (4.0)
NH₃ (%)	1,96±0,08	1,91±0,08
IC	0,91 < μ < 3,02	1,70 < μ < 2,11
T	0,16	2,02

NH₃ (%) = teor de amônia livre em porcentagem, IC = intervalo de confiança para a média e V_{crit} = valor de t calculado no teste t não pareado.

Contrariando a informação contida no rótulo, ambas as tonalidades de tinturas capilares descritas como sem amônia apresentaram amônia em sua formulação. O intervalo de confiança para a média do teor de amônia livre das tonalidades de loiro e de castanho se sobrepuseram, atestando não haver diferenças significativas no teor de amônia entre as tonalidades (PFISTER; JANCZYK, 2013). Além disso, o valor máximo de 2% esteve contido no intervalo de ambas as tonalidades, corroborando assim, com a observação inicial de que a marca C não possui amônia em sua formulação (MILLER; MILLER, MILLER, 2018).

Aplicou-se um teste t não pareado para a comparação dos teores de amônia livre determinados experimentalmente com o valor de referência de 2%. Os valores calculados de t foram inferiores ao ($t_{\text{tab}}=4,30$) no nível de confiabilidade escolhido, fazendo com que a hipótese nula fosse aceita neste caso e, consequentemente, indicando que não foram identificadas diferenças significativas entre o teor de amônia determinado experimentalmente a legislação (BARROS NETO *et al.*, 2013). Desta forma, assegurou-se estatisticamente que as tinturas capilares da marca C correspondem com a legislação vigente. Estes resultados eram esperados, uma vez que o fabricante descrevia na embalagem que o produto era livre se amônia.

Ribeiro e colaboradores (2017) também avaliaram os teores de amônia em tinturas capilares utilizando

o método clássico de volumetria de neutralização de ácido forte com base fraca. Assim como no presente trabalho, os autores observaram que o teor de amônia livre para as seis tinturas estudadas foi quantificado abaixo dos 2% e por este motivo não se faz necessário constar a informação de presença de amônia nos rótulos (RIBEIRO *et al.*, 2017).

Comparação das tonalidades em função da mesma marca

Comparando-se as duas tonalidades da marca A, observou-se que o valor médio do teor de amônia livre e em função de hidróxido de sódio foi cerca de 21% maior na tonalidade de castanho, todavia o intervalo de confiança para o teor médio de amônia livre e em função de hidróxido de sódio se sobrepueram, sugerindo não haver diferenças estatísticas entre essas duas tonalidades. No teste t, a diferença entre o valor de t (2,78) e o valor de $t_{\text{crítico}} = 2,77$ foi extremamente pequena, comprometendo a significância do teste t para esse caso específico, sugerindo a necessidade de outros testes estatísticos para elucidar as diferenças significativas entre o teor de amônia em função da tonalidade, considerando a mesma marca de tintura capilar.

Já para a marca B, o valor médio do teor de amônia livre e em função de hidróxido de sódio foi cerca de 10% maior na tonalidade de loiro. Novamente, o intervalo de confiança para o teor médio de amônia livre e em função de hidróxido de sódio se sobrepueram e o valor de t (1,24) foi menor que o valor de $t_{\text{crítico}} = 2,77$, sugerindo não haver diferenças estatísticas entre essas duas tonalidades, dentro da confiabilidade estudada. A marca C apresentou resultados análogos à marca B ($t = 0,22$).

Essas discrepâncias, entre a proporcionalidade de concentração de amônia em função da tonalidade também foram ressaltadas em um estudo feito por Barros e Oliveira (2013). Eles determinaram o teor de amônia livre para diversas tonalidades de uma mesma coloração capilar e obtiveram os valores de 1,54; 1,76 e 2,90% para as tonalidades 4.0; 7.3 e 12,111, respectivamente. Contudo, obtiveram o valor de 1,10% para tonalidade 6.7 e 1,68% para a tonalidade 7.66. Desta forma, os autores identificaram uma tendência de proporcionalidade do aumento da concentração da amônia em função da altura do tom da tintura capilar permanente (BARROS; OLIVEIRA, 2013).

De maneira geral, todas as marcas e tonalidades de tintura capilar analisadas neste estudo estavam conforme a legislação vigente em relação ao teor de amônia. No entanto, o consumidor pode ser levado a acreditar, erroneamente, que as tinturas intituladas “sem amônia” realmente não contêm este composto químico. Na verdade, o teor de amônia nessas tinturas é, geralmente, menor do que às demais tinturas capilares. Inclusive é descrito pelo fabricante na embalagem do produto que este composto está incluso na formulação. Dessa forma, são de crucial importância os estudos científicos que assegurem a qualidade e segurança dos produtos para auxiliar que o consumidor escolha conscientemente o produto a ser adquirido.

Considerações Finais

A quantificação do teor em tinturas capilares permanentes disponíveis comercialmente foi o principal enfoque deste trabalho. A reação da amônia (base fraca) presente nas formulações das tinturas capilares com o ácido sulfúrico (ácido forte) foi empregada na volumetria de neutralização no intuito de quantificar-se o teor de amônia neste cosmético. O teor mínimo de amônia foi de $1,27 \pm 0,19$ e o teor máximo foi de $1,96 \pm 0,43$, cujos intervalos de confiança para a média não apresentaram diferenças significativas a 95% de confiabilidade. Desta forma, todas as marcas e tonalidades estudadas apresentaram porcentagem de amônia livre em níveis menores que 6%, atendendo a legislação vigente.

Para a tonalidade de loiro, a ANOVA não identificou diferenças significativas entre as três marcas estudadas, porém o teste t pareado sugeriu discrepâncias entre as marcas A e B que continham o aviso de presença de amônia em sua formulação. Já para a tonalidade de castanho, foram identificadas diferenças significativas tanto pela ANOVA quanto pelo teste t pareado entre as marcas A e C, o que era esperado, visto que a marca C continha em seu rótulo a informação de que não continha amônia. Contrariando as expectativas, a marca intitulada sem amônia apresentou um teor de amônia 19% superior às demais, provavelmente acarretado pela adição de MEA em sua formulação.

Para as tinturas capilares que apresentaram a informação de não conter amônia do rótulo, os teores determinados foram $1,96 \pm 0,43$ e $1,91 \pm 0,08$, para a tonalidade de loiro e de castanho, respectivamente. O

teste t não pareado e o intervalo de confiança para a média indicaram que ambas as tonalidades estudadas concordavam com a legislação, cujos índices exigem ser menores que 2%. Observou-se ainda uma tendência do aumento da concentração de amônia proporcionalmente à altura do tom da coloração estudada, de forma que quanto mais clara seja a tonalidade, mais amônia ela possuirá, independente da tintura ser intitulada com ou sem amônia. Contudo, a análise estatística não logrou êxito em caracterizar tal tendência.

Finalmente, a importância do trabalho não está relacionada somente à quantificação do teor de amônia na formulação de cosméticos, mas também no interesse crescente da investigação dos malefícios de componentes químicos empregados de forma exacerbada e inadequada perante a legislação. Desta forma, as marcas e tonalidades estudadas apresentaram-se como seguras, especificamente frente ao teor de amônia e não devem apresentar riscos à saúde do consumidor, quando utilizadas com frequência e aplicação adequadas elencadas pelo fabricante.

Agradecimentos

Os autores gostariam de expressar o seu agradecimento ao professor Dr. Daniel Garcez Santos Quattrocchi e à mestranda Annielly Fernanda de Souza Silva, por suas significativas contribuições.

Referências

ABIHPEC. **Vendas do setor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos fecham 1º trimestre com crescimento de 6,5%**, diz ABIHPEC. Disponível em: <https://l1nq.com/Ex91G>. Acesso em 13 jun. 2022

ABRAHAM, L. S.; MOREIRA, A. M.; MOURA, L.H.; GAVAZZONI, M.F. R. Tratamentos estéticos e cuidados dos cabelos: uma visão médica (parte I). **Surgical & Cosmetic Dermatology**, v. 1, n. 3, p. 130-136, 2009.

ACOSTA, M. C.; BELMONTE, C.; GALLAR, J. Sensory experiences in humans and singleunit activity in cats evoked by polymodal stimulation of the cornea. **The Journal of Physiology**, v. 534, 511–525, 2001.

ALI, S. A.; AHMED, A. W.; AHMED, S.; AL-SALEH, M. A. Simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and substituted dibenzothiophenes over phosphorus modified CoMo/Al₂O₃ catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 98, p. 39–44, 2012.

BAILEY, A. D.; ZHANG, G.; MURPHY, B. P. Comparison of damage to human hair fibers caused by monoethanolamine-and ammonia-based hair colorants. **Journal of Cosmetic Science**, 65, 1–9, 2014.

BARROS, M. G.; OLIVEIRA, M. F.; Validação E Comparativo De Metodologia De Análise De Teor De Hidróxido De Amônio Em Coloração Permanente. **Revista Acadêmica Oswaldo Cruz**. 22. Ed. Disponível em: https://oswaldocruz.br/revista_academica/content/pdf/Edicao_22_GLAUCIA_MOREIRA_BARROS.pdf. Acesso em: 13 jun. 2022.

BRASIL. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Guia de controle de qualidade de produtos cosméticos / Agência Nacional de Vigilância Sanitária. 2ª edição, revista – Brasília: Anvisa, 2008.

BRASIL. **AGENCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA**. Farmacopeia Brasileira, v. 1. 5ª edição. Brasília: Anvisa, 2010.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução Da Diretoria Colegiada – RDC Nº 14, De 15 De Março De 2012**. Brasília, 2012.

BUSOS, D. J.; TEMELSO, B.; SHIELDS, J. C. Hydration of the Sulfuric Acid–Methylamine Complex and Implications for Aerosol Formation. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, p. 7430–7441, 2014.



CALDEIRA, R. L.; ISAAC, V. L. B. A influência dos cosméticos no Bem estar e na Autoestima. **Cosmetics & Toiletries**, São Paulo, v. 32, n. 4, 2020.

FERREIRA, L. A.; BRAGA, D. C. Substâncias ativas do alisamento capilar e seus mecanismos de ação. **Revista Eletrônica de Farmácia**, v. 13, n. 2, p. 56-63, 2016.

FRANÇA, S. A. **Caracterização dos cabelos submetidos ao alisamento/relaxamento e posterior tingimento**. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo. 2014

FUJITA, F.; AZUMA, T.; TAJIRI, M.; OKAMOTO, H.; SANO, M.; TOMINAGA, M. Significance of hair-dye base-induced sensory irritation. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 32, p.217–224, 2010.

HALAL, J. **Tricologia e a Química cosmética capilar**. 5 ed. Trad. Ez2translate. São Paulo: Cengage Learning, 2011.

HARRIS, D. **Análise química quantitativa**. Tradução: Júlio C. Afonso e Oswaldo E. Barcia. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 898 p.

HEMIELEWSKI, C.; DA SILVEIRA, R. L. Compostos nocivos ao organismo presentes em tonalizantes capilares. **Disciplinarum Scientia** | Saúde, v. 8, n. 1, p. 41-49, 2007.

GONÇALVES, J. L. S.; COSTA, W. S. O.; RIBEIRO, G. C. P; LEME, P. C. Qual é o pH e a dureza da água que consumimos no vale do Araguaia? **Revista Panorâmica**, v. 3, p. 166-182, 2020.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. Vogel: análise química quantitativa. Tradução: Júlio C. Afonso, Paula F. de Aguiare Ricardo. B. de Alencastro. 6. ed. **Rio de Janeiro: LTC**, 2015. 462 p.

MILLER, J.; MILLER, J. C.; MILLER, R. D. **Statistics and chemometrics for analytical chemistry**. Pearson Education, 2018.312 p.

MORITA, T.; ASSUMPCÃO, R. **Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação, indicadores de segurança e descarte de produtos químicos**. Editora Blucher, 2007. 724 p.

OLIVEIRA, R. A. G.; ZANONI, T.B.; BESSEGATO, G. G.; OLIVEIRA, D. P; UMBUZEIRO, G.A. A química e a toxicidade dos corantes de cabelo. **Química Nova**, v. 37, n. 6, p. 1037-1046, Jul. 2014.

PFISTER, R.; JANCZYK, M. Confidence intervals for two sample means: calculation, interpretation, and a few simple rules. **Advances in cognitive Psychology**, v. 9, n. 2, p. 74- 83, 2013.

RIBEIRO, A. C.; BARBOSA, L.Q.; MACENA, D. A.; GOMES, V. M.; ANTUNES, P.A. Avaliação dos teores de chumbo e amônia em tinturas capilares. **Colloquium Exactarum**, v. 9, n. Especial, p.75-80, 2017.

SEO, J.A.; BAE, I.H.; JANG, W.H.; KIM, J.H.; BAK, S.Y.; HAN, S.H.; PARK, H.Y.; LIM, K.M. Hydrogen peroxide and monoethanolamine are the key causative ingredients for hair dye-induced dermatitis and hair loss. **Journal of Dermatological Science**, 66,12–19. 2012

SILVA, A. F. S.; BRITO, L. M.; GONÇALVES, J. L. S. Extratos vegetais: uma Alternativa à Fenolftaleína no Ensino de Química Analítica. **Revista Processos Químicos**, v. 12, n. 23, p. 37-41, 2 jan. 2018.

SILVA, A. F. S.; LEME, P; C.; GONÇALVES, J. L. DA S. Curcumin as acid/base indicator: a statistical analysis. **Revista Facisa On line**, v. 11, n. 1, p. 36-48, jan-jul. 2022.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, STANLEY R.; NIEMAN, T. A. **Fundamentos de química analítica**. Tradução: Robson M. Matos. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015. 950 p.

TUKEY, J. W. Comparing individual means in the analysis of variance. **Biometrics**, v. 5, n. 2, p. 99-114, 1949.

WILKINSON, J.B.; MOORE, R.J. **Cosmetologia de Harry**. Madrid: Ediciones Diaz de Santos, 1990. 1062p.

WOLFRAM, L. J. Hair Cosmetics. In: BAREAL, A. O.; PAYE, M.; MAIBACH, H. I. **Handbook of Cosmetic Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, 2001.

ZANONI, M.V.B; YAMANAKA, H. **Corantes: Caracterização Química, Toxicológica, Métodos de Detecção e tratamento**. 1ª Edição, São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016 . 347 p.

