



Faculdade de Ciências

Departamento de Química

Curso de Licenciatura em Química Industrial

Trabalho de Licenciatura

# **AVALIAÇÃO DO TEOR DE ENXOFRE NOS CHAMPÔS COMERCIALIZADOS NA CIDADE DE MAPUTO**



**Autora:** Hodília Carolina Samuel

Maputo, Abril de 2024



Faculdade de Ciências

Departamento de Química

Curso de Licenciatura em Química Industrial

Trabalho de Licenciatura

# **AVALIAÇÃO DO TEOR DE ENXOFRE NOS CHAMPÔS COMERCIALIZADOS NA CIDADE DE MAPUTO**



**Autora:** Hodília Carolina Samuel

**Supervisor:** Prof. Doutor Jaime Silvestre Mandlate

**Co-supervisor:** Mestre Silvestre Lucas Muiambo

Maputo, Abril de 2024

## DEDICATÓRIA

---

Ao meu pai Boaventura Fernando Tomás Samuel (em memória)

Dedico este trabalho de conclusão de curso ao meu pai que não se encontra mais entre nós, com todo amor e gratidão, agradeço, pois, sempre a sua alma esteve presente ensinando como reerguer-me diante das adversidades da vida.

## AGRADECIMENTOS

---

Em primeiro lugar agradecer a DEUS, pois ele permitiu com que todos os objectivos fossem alcançados, durante todos os meus anos de estudo e por me dar forças de não desanimar durante a realização deste trabalho, assim sendo a glória volta para ele.

À minha mãe e irmã mais velha por permitirem que saúde, disposição não faltassem, assim como apoio moral em todas as decisões académicas. Muito obrigada.

Aos meus pais que DEUS me deu Paiva e Lucinda Munguambe, pelo amor, direcção, acolhimento, ensinamentos, provisão e sabedoria, coisas sem as quais seria impossível endereçar o meu obrigado.

Aos meus avós Luísa e Vasco Langacitela, especialmente a avó, pelas orações em momentos de tribulação, pela motivação e pela sua presença e provisão académica, agradeço. A Gladys Efsen por ser meu espelho desde a infância, por me fazer acreditar que era possível seguir uma carreira académica.

Aos meus companheiros de batalha, especialmente ao Francisco, Tomás, Aloísia, Rogério e Samussone, por partilharem da mesma dor neste percurso. A vossa companhia foi de mais-valia, assim como a Jossias Cuna pela ajuda incansável em todo meu percurso académico. A todos os meus amigos e colegas em especial a Neide Cardoso, Lic. Domingos Macaringue, Lic. Cristóvão Tapa, Lic. Eurídice Zavale, Lic. Lucília Panguene, Lic. Hana Kereta, Mestre Lucas Tamele e a todos os colegas que me acompanharam durante todo o percurso académico, muito obrigada.

Agradecimento a Dilza Uetela, Manuel Mause pela inspiração, motivação, dedicação, atenção e ajuda incansável que tanto contribuíram, para sempre lhes serei grata. Assim como Arone Muchanga, Tania Malate, Fidel Binamo muito obrigada.

Ao meu supervisor, Prof. Doutor Jaime Silvestre Mandlate, agradeço pela oportunidade que me deu de fazer parte do seu grupo de trabalho, pelas orientações no laboratório e pela postura profissional de organização, ao meu co-supervisor Mestre Silvestre Lucas Muiambo, agradeço pela disponibilidade imediata e sugestões inteligentes que contribuíram para o enriquecimento deste trabalho assim como o acompanhamento durante as análises laboratoriais, agradeço profundamente.

## DECLARAÇÃO DE HONRA

---

Eu, Hodília Carolina Samuel, declaro que este trabalho submetido para obtenção de grau de licenciada em Química Industrial, foi unicamente por mim elaborado com base nos recursos mencionados ao longo do mesmo e nunca foi apresentado em nenhuma instituição de ensino para obtenção de um grau académico.

Maputo, 03 Abril de 2024

A autora

---

(Hodília Carolina Samuel)

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

---

<b>ADN</b>	–	Ácido desoxirribonucleíco;
<b>AGA</b>	–	Alopécia androgenética;
<b>ANOVA</b>	–	Análise de variância;
<b>AOAC</b>	–	<i>Association of official analytical chemists</i> (Associação dos químicos analíticos oficiais);
<b>CH-x</b>	–	Champô n° x (designação de amostras)
<b>CIR</b>	–	<i>Cosmetic ingredient review</i> (Revisão de ingredientes cosméticos);
<b>CPSC</b>	–	<i>Consumer product safety Commission</i> (Comissão de segurança de produtos de consumo);
<b>CRM</b>	–	Materiais de referência certificados;
<b>DMDM</b>	–	Dimetil, Dimetil hidantoína;
<b>FDA</b>	–	<i>Food and drug administration</i> (Administração de alimentos e drogas);
<b>GC-MS</b>	–	<i>Gas chromatography–mass spectrometry</i> (cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de Massa)
<b>GL</b>	–	Graus de liberdade
<b>HPLC</b>	–	<i>High performance liquid chromatography</i> (cromatografia líquida de alta resolução);
<b>IC</b>	–	<i>Ion chromatography</i> (Cromatografia de iões);
<b>IC<sub>95%</sub></b>	–	Intervalo de confiança a 95%;
<b>ICH</b>	–	<i>International conference on harmonisation</i> (conferência internacional sobre harmonização);
<b>ICP-OES</b>	–	<i>Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy</i> (Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado);
<b>ISO</b>	–	<i>International organization for standardization</i> (Organização internacional de normalização);
<b>LD</b>	–	Limite de detecção;
<b>LDS</b>	–	Lauroil sarcosinato de sódio;
<b>LESA</b>	–	Lauril éter sulfato de amónio;
<b>LESS</b>	–	Lauril éter sulfato de sódio;

- LQ** – Limite de quantificação;
- LSA** – Lauril sulfato de amónio;
- LSS** – Lauril sulfato de sódio;
- PMEs** – Pequenas médias empresas;
- PVDF** – Fluoreto de polivinilideno;
- QM (Aj.)** – Quadrados médios ajustado
- RSD** – *Relative standard deviation* (Desvio padrão relativo);
- SD** – *Standard deviation* (Desvio padrão);
- SQ (Aj.)** – Soma de quadrados ajustado
- USEPA** – *United States environmental protection agency* (Agência de protecção ambiental dos Estados Unidos);
- UV** – Ultravioleta
- UV-Vis** – Ultravioleta visível;
- WHO** – World health organization (Organização mundial da saúde)

## RESUMO

---

A higiene e manutenção adequadas do cabelo e couro cabeludo são preocupações essenciais para a saúde e o bem-estar das pessoas. Os champôs desempenham um papel crucial nesses cuidados, providenciando limpeza, controlo da oleosidade, nutrientes como vitaminas e proteínas para crescimento do cabelo. Apesar desses benefícios, o uso de champôs, em particular os que contêm enxofre na forma de sulfatos como o lauril éter sulfato de sódio, pode provocar irritações no couro cabeludo, secura e queda de cabelo e até causar danos no ácido desoxirribonucleico (ADN). Desta forma, o presente estudo teve como objectivo avaliar a concentração de enxofre em champôs comercializados nos mercados da Cidade de Maputo.

Para o efeito, foram aleatoriamente recolhidas 5 amostras de champôs em centros comerciais da Cidade de Maputo e para confidencialidade das marcas os champôs foram identificados de CH-1 a CH-5. Todas as amostras foram submetidas a digestão húmida com  $\text{HNO}_3$  conc. e a concentração de enxofre foi determinada usando a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). O método de análise foi validado e mostrou-se adequado para a quantificação do enxofre em amostras de champôs, tendo apresentado uma recuperação analítica de 87,54% e uma boa precisão com desvio padrão relativo (RSD) de 2,75%, uma boa linearidade ( $r^2$  de 0,99) e os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) calculados foram de 6,23 e 18,88  $\text{mg L}^{-1}$  respectivamente. As amostras analisadas apresentaram concentrações de enxofre que variaram de  $0,30 \pm 0,04\%$  para o champô CH-1 a  $6,32 \pm 0,41\%$  para o champô CH-3. Das amostras analisadas apenas a CH-2 apresentou concentração de  $4,81 \pm 0,09\%$  dentro dos limites de qualidade estabelecidos pela Agência dos Estados Unidos *Food and drug administration* (FDA) entre 2 e 5%. Por outro lado, a amostra CH-3 com a concentração de  $6,32 \pm 0,41\%$  esteve acima do limite máximo permitido e contrariamente as amostras CH-1 ( $0,30 \pm 0,04\%$ ), CH-4 ( $1,12 \pm 0,24\%$ ) e CH-5 ( $0,63 \pm 0,16\%$ ) estiveram abaixo do limite mínimo estabelecido pela FDA. Os resultados do teste de análise de variância (ANOVA) mostram que as concentrações de enxofre diferem significativamente nos champôs analisados com  $p < 0,05$ .

**Palavras-chaves:** Champôs; Enxofre; Sulfatos; ICP-OES; Validação.

## INDICE DE FIGURAS

---

.....	I
DEDICATÓRIA.....	I
AGRADECIMENTOS .....	II
DECLARAÇÃO DE HONRA.....	III
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	IV
RESUMO.....	VI
INDICE DE FIGURAS.....	X
INDICE DE TABELAS .....	XI
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Objectivos .....	3
1.1.1. Objectivo geral.....	3
1.1.2. Objectivos específicos .....	3
1.2. Pergunta de pesquisa.....	3
1.3. Justificativa da escolha do tema.....	3
1.4. Metodologia .....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1. O cabelo .....	5
2.1.1. Estrutura e composição do cabelo.....	5
2.1.2. Doenças capilares.....	7
2.1.3. Epidemiologia das doenças capilares.....	9
2.1.4. Tratamento das doenças capilares .....	10
2.1.5. Produtos à base de plantas para o tratamento de doenças capilares .....	11
2.2. Champôs .....	14
2.3. Tensioactivos.....	15

2.3.1. Tensioactivos aniónicos .....	16
2.3.2. Tensioactivos catiónicos .....	17
2.3.3. Tensioactivos anfotéricos .....	18
2.3.4. Tensioactivos não iónicos .....	19
2.4. Problematização do enxofre nos champôs .....	19
2.5. Determinação de enxofre em champôs .....	22
3. PARTE EXPERIMENTAL .....	24
3.1. Equipamentos e materiais .....	24
3.2. Reagentes .....	25
3.3. Procedimentos experimentais .....	25
3.3.1. Amostragem .....	25
3.3.2. Digestão da amostra de champôs .....	26
3.3.2. Análise de amostras por ICP-OES .....	27
3.4. Validação do método .....	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	29
4.1. Apresentação e tratamento estatístico dos dados .....	29
4.1.1. Validação do método de análise .....	29
4.1.2. Determinação da concentração de S nas amostras .....	30
4.1.3. Análise estatística .....	30
4.2. Discussão dos resultados .....	32
4.2.1. Validação do método de análise .....	32
4.2.1.1. Linearidade .....	32
4.2.1.2. Recuperação e repetibilidade .....	32
4.2.1.3. Limites de detecção e quantificação .....	33
4.2.2. Determinação da concentração de S nas amostras .....	34

4.2.3. Análise estatística dos resultados .....	36
5. Conclusões e Recomendações .....	39
5.1. Conclusões .....	39
5.2. Recomendações.....	40
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41
ANEXOS .....	A

## INDICE DE FIGURAS

---

<b>Figura 1:</b> Estrutura do fio de cabelo. ....	6
<b>Figura 2:</b> Doenças capilares: (A) pitiríase capilar; (B) dermatite seborreica; (C) dermatite de contacto; (D) alopecia areata; (E) alopecia androgenética (F); micosee .....	8
<b>Figura 4:</b> Representação esquemática da molécula de um tensoactivo. ....	16
<b>Figura 5:</b> Estrutura químicas de alguns tensoactivos aniónicos de comprimento de cadeia C12: (A) lauril sulfato de amónio; (B) lauril sulfato de sódio; (C) lauroil sarcosinato de sódio; (D) sal de sódio dodecil alfa olefina sulfonato. ....	17
<b>Figura 6:</b> Estruturas químicas de alguns exemplos de tensoactivos catiónicos. (E) cloreto de trimetilalquilamónio; (F) cloreto de benzalcónio. ....	18
<b>Figura 7:</b> Estrutura química de alguns tensoactivos anfotéricos. (G) Acilampropionato de sódio; (H) Acilamfodipropionato dissódico. ....	18
<b>Figura 8:</b> Estrutura química de alguns tensoactivos não iónicos. (I) alquilpoliglicósido; (J) Óxido de amina. ....	19
<b>Figura 9:</b> Estrutura química do 1,4-dioxano. ....	21
<b>Figura 11:</b> Esquema ilustrativo do procedimento experimental do trabalho. ....	24
<b>Figura 12:</b> 5 Amostras coletadas antes da digestão. ....	25
<b>Figura 13:</b> Processo de digestão das amostras de champôs. (A) Amostras para digestão; (B) Amostras em digestão na placa de aquecimento; (C) Amostras pré-digeridas; (D) Amostras digeridas. ....	26
<b>Figura 14:</b> Espectrómetro de emissão ICP-OES modelo 9800 usado para análises. ....	27
<b>Figura 15:</b> Curva de calibração da solução padrão S para os ensaios de recuperação. ....	29
<b>Figura 16:</b> Teste “post-hoc” de Tukey para a comparação pareada das amostras de champôs ...	31
<b>Figura 17:</b> Resultados da determinação de enxofre nas amostras de champôs .....	34
<b>Figura 18:</b> Gráficos da análise de resíduos para aplicação de ANOVA. ....	36

## INDICE DE TABELAS

---

<b>Tabela 1:</b> Ingredientes de base biológica mais utilizados nas fórmulas de cuidados capilares ...	12
<b>Tabela 2:</b> Composição de um champô e função dos componentes .....	15
<b>Tabela 3:</b> Técnicas analíticas para a detecção e quantificação de enxofre e seus compostos.....	22
<b>Tabela 4:</b> Condições de análise no ICP-OES .....	27
<b>Tabela 5:</b> Concentração de enxofre em %(m/V) nas amostras analisadas por ICP-OES .....	30
<b>Tabela 6:</b> Relatório da ANOVA para comparação das médias das concentrações de enxofre nas amostras de champôs .....	30
<b>Tabela B-1:</b> Preparação dos padrões para ICP-OES .....	B
<b>Tabela C-1:</b> Resultados da determinação de S nas amostras de champôs por ICP-OES em %. ...	B
<b>Tabela C-2:</b> Resultados da determinação de S nas amostras de champôs por ICP-OES.....	C

# 1. INTRODUÇÃO

---

A Cidade de Maputo é um centro urbano em rápido crescimento com uma gama diversificada de produtos cosméticos disponíveis para a higiene e tratamento do cabelo e do couro cabeludo. Entre estes produtos, os champôs desempenham um papel significativo nas rotinas de cuidados pessoais. O conhecimento da concentração de enxofre dos champôs vendidos na Cidade de Maputo é de extrema importância como medida de avaliação da qualidade destes produtos de forma a possibilitar o entendimento das possíveis implicações destes consumíveis para a saúde humana.

O cabelo é uma parte essencial da nossa aparência e desempenha um papel significativo na nossa auto-expressão e identidade. É composto por fibras proteicas chamadas queratina, que crescem a partir de folículos capilares localizados no couro cabeludo. O cabelo desempenha várias funções no corpo humano incluindo a protecção contra a radiação ultravioleta (UV) e o isolamento térmico, daí requer cuidados regulares para manter a sua saúde e aparência (Naizet, 2016; Gubitosa *et al.*, 2019).

Vários factores podem afectar o desempenho e a saúde do cabelo, tal como acontece com os restantes tecidos e órgãos por isso as doenças do cabelo humano são prevalentes e comuns (Schwartz *et al.*, 2013)(Schwartz et al., 2013). Sem dúvida, os seres humanos sofrem de doenças capilares, tais como doenças do couro cabeludo, pitiríase capitis (caspa), dermatite seborreica, eczemas, micose e alopecia areata (Borda e Wikramanayake, 2015; Patel e Patel, 2022).

Desde a antiguidade as pessoas utilizam extractos na base de recursos naturais e produtos sintéticos para fins cosméticos e de cuidados de saúde (Gubitosa *et al.*, 2019). Os champôs são provavelmente os produtos cosméticos mais utilizados para a limpeza diária do cabelo e do couro cabeludo (Bhavani *et al.*, 2023). Um champô pode ser descrito como um produto cosmético para lavar o cabelo e o couro cabeludo, deixando o cabelo macio, lustroso e manejável (Al-Quadeib *et al.*, 2018).

Segundo Gebashe e colaboradores (2022) a indústria global de cuidados capilares possui um valor de mercado de 94,92 mil milhões de dólares americanos. O mesmo estudo também estima que a frequência de utilização de champô principalmente pela população adulta feminina por semana em todo o mundo é de 63%, confirmando uma elevada adesão a produtos à base de produtos químicos na vida quotidiana para os cuidados capilares.

Os champôs contêm aditivos como mistura de tensioactivos (sintéticos ou naturais) que actuam como agentes de limpeza e de formação de espuma, excipientes (agentes de controlo da viscosidade, emolientes, conservantes, etc.) e ingredientes activos (Cornwell, 2018). Os tensoativos à base de enxofre são tensoativos primários comuns em produtos de cuidados da pele e do cabelo (Cornwell, 2018; Couteau *et al.*, 2019; Fernández-Peña e Guzmán, 2020). Os surfactantes de enxofre oferecem vários benefícios, como tratar a caspa, reduzir o excesso de oleosidade e promover o crescimento do cabelo (Ziółkowska *et al.*, 2021).

Couteau e colaboradores (2019) no seu estudo analisaram a composição de 140 champôs e os resultados obtidos mostraram que o lauril éter sulfato de sódio era um dos principais surfactantes encontrado em champôs "suaves" vendidos em farmácias e lojas de retalho.

Embora os champôs com tensioactivos de enxofre possuam um papel essencial na aparência e na higiene geral, evidências científicas mostram que os tensioactivos de enxofre são altamente prejudiciais para a saúde humana. Uma concentração excessiva de enxofre pode causar danos no ADN, irritação do couro cabeludo, secura e até mesmo queda de cabelo (Couteau *et al.*, 2019). Por isso é essencial avaliar e monitorar os níveis de enxofre nos champôs para garantir que cumpram com as normas de segurança estabelecidos pela *Food and Drug Administration* (FDA) e proporcionem os melhores benefícios aos consumidores.

## 1.1. Objectivos

### 1.1.1. Objectivo geral

- ❖ Avaliar a concentração de enxofre em champôs comercializados em supermercados da Cidade de Maputo.

### 1.1.2. Objectivos específicos

- ❖ Determinar a concentração de enxofre em 5 amostras de champô de por espectrofotometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado ICP-OES;
- ❖ Comparar os resultados obtidos com os limites estabelecidos pela *Food and Drug Administration* (FDA);
- ❖ Verificar se a concentração do enxofre difere significativamente nas diferentes marcas de champôs comercializado na Cidade de Maputo.

## 1.2. Pergunta de pesquisa

- ❖ A concentração de enxofre em champôs comercializados na Cidade de Maputo está dentro dos padrões estabelecidos pela FDA?

## 1.3. Justificativa da escolha do tema

O enxofre, principalmente na forma de sulfatos, é um componente comumente utilizado em champôs devido às suas propriedades e capacidades de limpeza e de formação de espuma. Porém, altas concentrações de enxofre podem ter impactos adversos na saúde humana, como irritação do couro cabeludo e ressecamento dos fios de cabelo.

Um estudo conduzido por Schwitulla e colaboradores (2014) foram analisados dados clínicos de 26.879 doentes submetidos a testes de irritação ao lauril sulfato de sódio (SLS) entre 2008 e 2011, em Hospitais terciários na Alemanha, mostrou que os homens com uma idade superior a 40 anos são os mais propensos a reacções irritantes nos testes de contacto com uma solução aquosa de SLS com concentração de 0,25% (p/p). Nesse estudo, 22,1% de todos os doentes testados com adesivos tiveram uma reacção irritante ao SLS e apresentaram uma maior proporção de reacções positivas para o desenvolvimento de dermatite atópica. Outro estudo realizado por Heetfeld e colaboradores (2019) em total de 2.030 doentes observou-se que 1693 doentes (83,4%) não apresentaram qualquer reacção ao SLS, enquanto 337 doentes (16,6%) apresentaram uma reacção positiva ao

SLS. Contudo, neste estudo os diagnósticos de dermatite atópica, rinite alérgica ou asma alérgica não foram significativamente relacionados com irritações cutâneas positivas solução aquosa de SLS com concentração de 0,25% (p/p).

Desta forma, o presente estudo propõe avaliar a concentração de enxofre em champôs comercializados na Cidade de Maputo e acredita-se que os resultados deste estudo fornecerão informações valiosas aos consumidores, ajudando-os a escolher os melhores champôs e reduzir os riscos para a saúde associados à exposição a concentrações excessivas de enxofre.

Adicionalmente os mesmos resultados poderão permitir à indústria cosmética melhorar a qualidade destes produtos e os reguladores governamentais a identificação dos produtos que estão fora da conformidade com as normas de qualidade e segurança da saúde pública. Este estudo também contribuirá como incentivo na pesquisa em produtos cosméticos e cuidados capilares em Moçambique visto que não foram encontrados estudos sobre a composição química dos champôs vendidos no país. Portanto, essa pesquisa irá gerar novos conhecimentos e incentivar a comunidade académica a investigar outros parâmetros de qualidade desses produtos.

#### **1.4. Metodologia**

Para a realização do presente trabalho foi feita revisão bibliográfica centrada na consulta e leitura de artigos e ou de revistas científicas, monografias, teses e outros documentos escritos relevantes que abordam temas relacionados com a presença de sulfatos em cosméticos como os champôs e suas possíveis acções negativas na saúde humana. Após a revisão seguiu-se a parte experimental que constituiu na aquisição de amostras de champôs seguida do seu processamento, análises laboratoriais, análise de dados e elaboração de relatório final de acordo com as normas do regulamento de elaboração dos Trabalhos de Licenciatura em vigor na Faculdade de Ciências, Universidade Eduardo Mondlane.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

### 2.1. O cabelo

#### 2.1.1. Estrutura e composição do cabelo

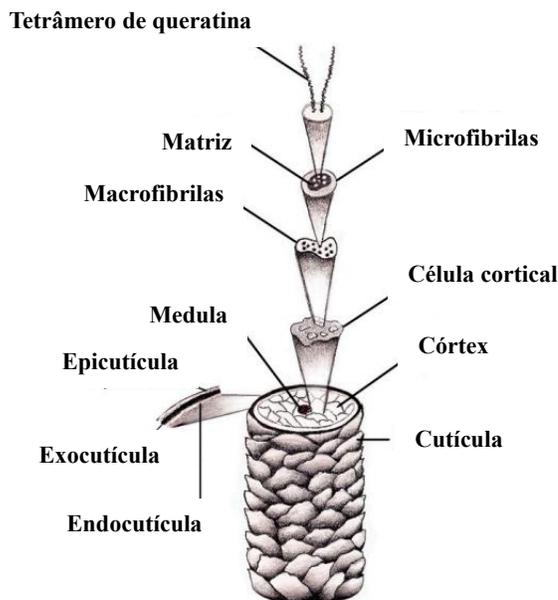
O cabelo é uma das características mais distintivas de um indivíduo e varia consideravelmente entre os seres humanos. A principal função do cabelo é proteger a pele de lesões mecânicas, dissipação de suor, protecção contra radiação ultravioleta (UV), contaminações e facilitar a termorregulação (Arora *et al.*, 2011). É um sistema integrado com propriedades químicas e físicas únicas, composto por vários componentes morfológicos que funcionam em conjunto (Arora *et al.*, 2011; Gubitosa *et al.*, 2019).

Os cabelos são derivados epidérmicos, uma vez que se originam da epiderme durante o desenvolvimento embriológico (Arora *et al.*, 2011; Gubitosa *et al.*, 2019). A sua forma pode variar a partir de muito liso e sem volume até formas mais crespas e volumosas (Descalzo, 2018). O cabelo é constituído principalmente por três partes: o bolbo, a raiz e a haste, e está implantado no folículo pilossebáceo na derme (Naizet, 2016; Gubitosa *et al.*, 2019; Kohl, 2021).

O bolbo é a extremidade mais profunda do cabelo e é também a parte responsável pelo crescimento. Está ligado às papilas dérmicas ricamente inervadas e vascularizadas que permitem a contribuição de nutrientes necessários para o crescimento do fio de cabelo (Naizet, 2016). A raiz está firmemente fixada no folículo piloso, a parte do cabelo situada entre o bolbo e a superfície da epiderme, onde o cabelo assume a forma de haste. A raiz e a haste são constituídas pelas mesmas três camadas concêntricas: a medula, o córtex e a cutícula no exterior (Gubitosa *et al.*, 2019).

A medula conforme apresentado na Figura 1 adiante constitui o núcleo central e a camada seguinte, no entanto o córtex, representa a parte maior e mais espessa do cabelo, determinando muitas das suas propriedades mecânicas (Hordinsky *et al.*, 2022). O córtex é constituído por células corticais fusiformes, preenchidas com filamentos de queratina orientados paralelamente ao eixo longitudinal do fio de cabelo, e por uma matriz amorfa de proteínas com elevado teor de enxofre (Zhang *et al.*, 2015). O córtex contribui para dar forma, estabilidade e textura ao cabelo (Hordinsky *et al.*, 2022).

A cutícula é uma camada muito resistente de células mortas sobrepostas que formam uma barreira protectora contra o ambiente exterior e as agressões externas. É constituída por endocutícula e exocutícula (Zhang *et al.*, 2015). As cutículas normais têm um aspecto liso, permitindo a reflexão da luz e limitando a fricção entre os fios de cabelo (Zhang *et al.*, 2015; Hordinsky *et al.*, 2022).



**Figura 1:** Estrutura do fio de cabelo. **Fonte:** Adaptado de Gubitosa *et al.*, (2019).

Em conformidade com o descrito por Descalzo (2018) todos os cabelos apresentam a mesma composição química. O cabelo contém proteínas ricas em enxofre, lípidos, água, melanina e elementos traços (Hordinsky *et al.*, 2022). O teor das proteínas varia entre 65 a 95% e são os principais componentes dos cabelos, sendo a queratina a principal proteína do cabelo (Gubitosa *et al.*, 2019).

A queratina é uma proteína fibrosa e resistente, cujas cadeias de aminoácidos estão organizadas em  $\alpha$ -hélice em sequências de 15 a 22 tipos de aminoácidos, principalmente a tirosina, glicina cisteína, distribuídas no fio e mantida por ligações químicas, com a função de preservar a textura e a forma do cabelo (Zhang *et al.*, 2015; Hordinsky *et al.*, 2022). A queratina apresenta-se normalmente sob as formas ácida, neutra e básica. Para além das moléculas orgânicas também são encontrados na estrutura do cabelo alguns elementos como carbono, oxigénio, nitrogénio, hidrogénio, enxofre, ferro e zinco (Gubitosa *et al.*, 2019).

### 2.1.2. Doenças capilares

Vários factores podem afectar o desempenho e a saúde do cabelo, tal como acontece com os restantes tecidos e órgãos. As doenças do cabelo humano são prevalentes e conhecidas e as mais comuns são:

**Pitiríase capilar (caspa):** a caspa caracteriza-se por uma descamação anormal das células mortas da pele do couro cabeludo (Figura 2A). As células são empurradas para fora e acabam por morrer e desprender-se, substituindo constantemente a camada da epiderme (Patel e Patel, 2022). A caspa pode ser influenciada por uma variedade de factores, sendo eles: ambientais, microbianos e fisiológicos, onde a identificação da verdadeira causa e a aplicação das metodologias de tratamento adequadas são essenciais para o sucesso do tratamento (Patel e Patel, 2022).

**Dermatite seborreica:** a dermatite seborreica é uma doença inflamatória da pele caracterizada por escamas escamosas (Figura 2B), brancas a amareladas, que se formam em áreas da pele com glândulas sebáceas. Surge devido a uma sobreprodução patológica de sebo, causando infecção e inflamação. As escamas nas dobras nasolabiais que se assemelham à caspa, são os sintomas mais comuns. A condição da pele avermelhada não é um factor fundamental na determinação da dermatite seborreica (Schwartz *et al.*, 2013).

**Dermatite de contacto:** as alergias podem causar dermatite limitada à área onde a pele é tocada (Figura 2C). A dermatite de contacto pode ser descrita como uma pele inflamada, avermelhada e inchada em resposta a uma substância, como um alergénio. Alguns dos sintomas desta doença podem ser erupções cutâneas avermelhadas, bolhas, comichão e ardor na pele. As formas de dermatite do couro cabeludo conduzem à queda de cabelo devido a uma resposta inflamatória (Borda e Wikramanayake, 2015).

**Alopécia Areata:** neste tipo de doença, a queda de cabelo pode ser temporária ou permanente. No início, há uma queda de cabelo permanente e irregular. Na falta de tratamento pode espalhar-se por toda a cabeça, os folículos podem ser destruídos de forma permanente e as cicatrizes podem resultar em queda de cabelo permanente (Figura 2D). Esta doença pode ser causada por factores de autoimunidade, que podem ser traumas, condições climáticas, poluição, infecções e inflamações graves, baixa imunidade e distúrbios hormonais (Alkhalifah *et al.*, 2010).

**Alopécia androgenética (AGA - calvície):** neste tipo de doença, o cabelo é semi-permanente. Se não for tratada, a doença pode eventualmente levar à queda permanente do cabelo. Esta doença afecta com maior frequência pessoas do sexo masculino (Figura 2E). Estudos científicos indicam que diferentes factores podem estar ligados com a queda de cabelos desde o factor genético, que pode causar significativa progressão da perturbação hormonal, uma dieta deficiente em proteínas, uma dieta extremamente rica em hidratos de carbono, uma fraca circulação sanguínea no couro cabeludo e a acumulação de toxinas (Alkhalifah *et al.*, 2010).

**Micose (tinea):** a micose é infecção fúngica que pode afectar qualquer parte do corpo. Caracteriza-se geralmente por uma mancha de pele avermelhada a acastanhada, elevada ou irregular, mais clara no centro com aparência de um anel (Figura 2F). Existe uma elevada incidência de micose nas crianças, pode ser transmitida de pessoa para pessoa que tiveram em contacto com objectos contaminados, como escovas de cabelo (Borda e Wikramanayake, 2015).



**Figura 2:** Doenças capilares: (A) pitiríase capilar; (B) dermatite seborreica; (C) dermatite de contacto; (D) alopecia areata; (E) alopecia androgenética (F); micose. **Fonte:** Borda e Wikramanayake (2015).

### 2.1.3. Epidemiologia das doenças capilares

Vários factores risco para o desenvolvimento de doenças capilares incluem idade, sexo, raça, - imunodeficiência (presença de HIV-SIDA), doenças neurológicas e psiquiátricas (doença de Parkinson, acidente vascular cerebral, demência de Alzheimer, depressão grave e disfunção autonómica) (Berry *et al.*, 2019). Estima-se a prevalência mundial da dermatite seborreica é de cerca de 5%, mas a sua variante não inflamatória, a caspa, tem prevalência mundial de 20% a 50% (Tao *et al.*, 2021).

A dermatite seborreica é mais comum nos homens, sobretudo adultos jovens, que nas mulheres e tem dois picos de incidência, a 1ª durante o primeiro ano de vida e a 2ª após a quarta década. Apresenta um carácter crónico, com períodos ativos de doença e de remissão que se alternam ao longo das décadas (Misery *et al.*, 2013; Tao *et al.*, 2021). A prevalência da dermatite seborreica em doentes com HIV-SIDA pode atingir 85% (Sanders *et al.*, 2018). A prevalência da caspa, por poder advir de outras patologias que não apenas a dermatite seborreica, varia entre 30 e 95% na população em geral (Rudramurthy *et al.*, 2014). É mais prevalente nos homens do que nas mulheres e mais frequente na população jovem (Misery *et al.*, 2013).

A alopecia androgenética afecta ambos os géneros embora seja mais comum nos homens do que nas mulheres e aumenta de frequência e severidade com a idade. Em geral, a alopecia androgenética afecta cerca de 0,2 a 2% da população mundial (He *et al.*, 2022). A incidência da alopecia androgenética é 4 vezes superior em população caucasiana que na população asiática e africana (Blume-Peytavi *et al.*, 2014). Esta patologia apresenta uma taxa de prevalência de 30% nos homens até aos 30 anos e 3 a 6% em mulheres da mesma idade. No entanto, a taxa de prevalência aumenta para 50-60% para homens de idade superior a 70 anos. No caso das mulheres de idade superior a 70 anos, a taxa de prevalência é de cerca de 29-42% (He *et al.*, 2022).

A alopecia areata afecta de igual forma homens e mulheres, com uma incidência de 0,5-1% na população mundial, sem distinção de sexo. Pode aparecer em qualquer idade, havendo um pico de incidência entre os 20 e os 50 anos. Aparece associada a outras doenças autoimunes como o vitiligo, dermatite atópica, anemia perniciosa e diabetes mellitus, por exemplo. Também se descreveram alterações de humor e depressão e ansiedade a doentes com esta patologia (Amin e Sachdeva, 2013; Sibbald, 2023).

A micose (tinea) apresenta uma distribuição mundial, com uma maior incidência em áreas tropicais e subtropicais, atribuída aos elevados níveis de temperatura e humidade. Acredita-se que a micose afecta cerca de 20-25% da população mundial (Keshwania *et al.*, 2023). As infecções por tinea apresentam diferentes padrões epidemiológicos em diferentes continentes devido aos agentes patogénicos associados ao aparecimento da doença. Os fungos que causam a tinea como *T. verrucosum*, *T. violaceum* e *M. ferrugineum* são predominantes em várias regiões da Europa, Ásia e África. A *T. violaceum* é predominantemente prevalente na Europa Oriental, em África e na Ásia, enquanto o *M. canis* é comumente encontrado em várias regiões da Europa e da Ásia (Zhan *et al.*, 2015).

Em África, é difícil estimar os dados reais da micose devido à falta de informação publicada sobre este tópico. Contudo, de acordo com a Organização Mundial da Saúde a tinea do couro cabeludo representa a forma mais frequente de tinea em África (WHO, 2005). Na Nigéria, principais vítimas da *T. capitis* são as crianças. Na Etiópia, foi registada uma elevada incidência de tinea do couro cabeludo causada por *T. violaceum*. A mesma tendência foi observada num inquérito realizado entre 2009 e 2010 no Botsuana. Na província egípcia de Menoufia, a *T. capitis* foi a forma clínica mais comum de tinea entre os estudantes (Keshwania *et al.*, 2023).

#### **2.1.4. Tratamento das doenças capilares**

Os champôs são os produtos cosméticos mais usados no dia-a-dia para o tratamento das doenças do cabelo e couro cabeludo (Al Badi e Khan, 2014). No caso da dermatite seborreica para aliviar os seus sintomas utilizam-se habitualmente loções, geles e champôs que contém compostos antifúngicos, queratolíticos e anti-seborreicos como, por exemplo, selénio, cetoconazol, ácido salicílico, zinco e derivados de enxofre e do alcatrão (Draelos, 2010). A melhor alternativa para o tratamento da dermatite seborreica são os geles, pela maior consistência e capacidade de adesão (Tao *et al.*, 2021). A caspa, por outro lado, é mais vulgarmente tratada com champôs convencionais, não descorando a sua composição rica em substâncias queratolíticas, calmantes, cicatrizantes e antipruriginosas (He *et al.*, 2022).

Em relação à alopecia, a etiologia e desenvolvimento da queda do cabelo continua a não ser completamente compreendida, o que contribui para a dificuldade de tratamento. Se os tratamentos impedirem a alteração do folículo piloso e promoverem a sua regeneração, serão potencialmente bem-sucedidos (Blume-Peytavi *et al.*, 2014).

Para o tratamento farmacológico da alopecia androgenética, os fármacos mais usados são o minoxidil, por via tópica e a finasterida por via oral. O minoxidil é um vasodilatador que actua prolongando a fase anagénea por um mecanismo ainda desconhecido. Por sua vez, a finasterida liga-se irreversivelmente ao recetor tipo II da enzima 5 $\alpha$ -redutase, diminuindo assim a conversão de testosterona em dihidrotestosterona (Nestor *et al.*, 2021). Para o tratamento da alopecia areata também se usa o minoxidil, assim como rubefacientes tópicos, corticosteroides tópicos e infiltrações intra-lesionais (Freire *et al.*, 2019). Nesta patologia, os champôs são também, sem dúvida, as formulações mais procuradas, seguidos das ampolas com loção mais concentrada, à base de gomas e mucilagens de plantas, para tratamentos sazonais e, em último, as cápsulas utilizadas em vários tratamentos antiqueda (Al Badi e Khan, 2014).

#### **2.1.5. Produtos à base de plantas para o tratamento de doenças capilares**

Champôs a base de plantas são frequentemente usadas utilizadas como alternativas mais suaves aos champôs comerciais, especialmente por pessoas que procuram evitar a exposição a produtos químicos ou que tenham sensibilidade a ingredientes comuns em produtos capilares tradicionais, como exemplo dos tensoactivos (Agrawal *et al.*, 2011). A Tabela 1 apresenta as principais plantas utilizadas para cuidados capilares.

Segundo Gebashe e colaboradores (2022) os benefícios dos champôs naturais deve-se ao efeito sinérgico dos extractos de plantas/óleos essenciais que os constituem, tendo sido cientificamente comprovado que algumas destas plantas medicinais possuem propriedades antioxidantes, cicatrizantes, anti-inflamatórias, anti-envelhecimento, antimicrobianas e antirrugas, bem como no tratamento de irritações dérmicas e úlceras cutâneas.

Moçambique é um dos países mais ricos e diversificados em termos de flora, com vastos conhecimentos relacionados com a utilização tradicional dos recursos naturais em sectores como a cosmética. Nos últimos anos, diversas pequenas médias empresas (PMEs) têm investido a formulação de produtos cosméticos naturais, em que as plantas aloe vera e lilhelho são os mais utilizados especialmente na região sul do país para o tratamento da caspa e outras doenças capilares. Porém, o uso desses produtos ainda é limitado pela falta de relatórios científicos que atestam a eficácia e a segurança dos extractos de plantas/óleos essenciais utilizados no desenvolvimento de champôs.

**Tabela 1:** Ingredientes de base biológica mais utilizados nas fórmulas de cuidados capilares

Designação comercial	Espécie	Formulações	Função	Benefícios para o cabelo	Preocupações de saúde
Manteiga de karité 	<i>Vitellaria Paradoxa</i>	Condicionadores sem enxaguamento; Hidratantes; Óleo de crescimento.	Fornece nutrientes ao couro cabeludo e aos folículos. É calmante para a comichão no couro cabeludo ou para a caspa.	Possui vitaminas A, E e F que promovem a circulação e o crescimento saudável do cabelo. Os triglicéridos são a parte gorda da noz de Karité responsável pela nutrição do cabelo. Os ésteres cetílicos são a parte cerosa da manteiga de noz de karité que condiciona e fixa a humidade no cabelo.	Pode irritar o contacto com os olhos.
Óleo de coco 	<i>Cocos Nucifera</i>	Máscaras capilares; Tratamentos sem enxaguamento; Champôs; Óleo de crescimento.	Combate as infeções fúngicas e acalma as irritações do couro cabeludo.	Propriedades antimicrobianas e antioxidantes, vitamina E.	Pode irritar as pessoas sensíveis em caso de exposição prolongada.
Óleo de rícino 	<i>Ricinus communis</i>	Champôs; Amaciadores; Condicionadores sem enxaguamento; Óleo de crescimento.	Hidratante do couro cabeludo Reduz a caspa Aumenta resistência do cabelo.	Propriedades antibacterianas e antifúngicas, rico em vitamina E, minerais, proteínas, ómega 6 e ómega 9.	Pode causar alergias, reduz o teor de potássio no organismo para níveis perigosamente baixos.
Óleo de Moringa 	<i>Moringa Oleifera</i>	Champôs; Amaciadores sem enxaguamento; Óleo de crescimento.	Fortalece o cabelo, melhora o brilho e a suavidade, favorece o crescimento e mantém a cor original do cabelo	Possuem proteínas, vitaminas B6, C, A, Magnésio, Ferro, Cobre e Riboflavina (B2).	Pode provocar irritação ou alergia cutânea.

**Tabela 1:** Continuação

Designação comercial	Espécie	Formulações	Função	Benefícios para o cabelo	Preocupações de saúde
<p>Óleo de alecrim</p> 	<i>Salvia Rosmarinus</i>	Óleo de crescimento; Máscaras capilares; Amaciadores sem enxaguamento.	Promove o crescimento dos nervos e do cabelo e melhora a circulação. Elimina a caspa e acalma a comichão no couro cabeludo.	O óleo de alecrim é rico em propriedades antimicrobianas, anti-inflamatórias, antioxidantes e anticancerígenas. Também possui pequenas quantidades de vitamina A, C, B6 e folato.	Devido ao seu conteúdo volátil, grandes quantidades de óleo de alecrim podem causar vômitos, spam e edema pulmonar nos casos mais graves.
<p>Óleo de alho</p> 	<i>Allium sativum</i> L.	Óleo de crescimento; Champôs; Condicionadores.	Promove o crescimento dos cabelos Elimina a caspa Fortalece os fios de cabelos	O óleo de alho contém nutrientes essenciais, como vitaminas A, C, E e minerais, que podem nutrir e hidratar os cabelos ajudando a melhorar a aparência e a saúde geral dos fios, tornando-os mais suaves, brilhantes e gerenciáveis	Pode causar irritação na pele, especialmente se usado em concentrações muito altas resultando em vermelhidão, coceira, erupções cutâneas ou sensação de queimação.

Fonte: Pereira (2015)

## 2.2. Champôs

Os champôs são produtos cosméticos mais comuns para o cuidado do cabelo. Um champô pode ser descrito como uma preparação cosmética, embalada de forma adequada, geralmente destinada a limpeza do cabelo e do couro cabeludo, ou para remoção de resíduos de produtos aplicados e poluentes ambientais (Arora *et al.*, 2011). Os Champôs actuam na limpeza do cabelo e do couro cabeludo por acção tensioactiva ou adsorção sobre as impurezas neles presentes (Bárbara *et al.*, 2007).

Como requisito de qualidade para sua aceitação pelo consumidor, é importante que os champôs produzam boa quantidade de espuma, devem também se solubilizar em água para que sejam facilmente removidos por meio do enxágue com água e devem oferecer detergência suficiente para limpar e minimizar a agressividade. Adicionalmente, os champôs não devem ser tóxicos e nem causar irritações para o cabelo, couro cabeludo, pele e olhos. Um bom champô também deve garantir uma boa penteabilidade, maleabilidade, brilho, coloração e aroma ao cabelo (Hordinsky *et al.*, 2022).

Do ponto de vista químico e de formulação, os champôs são principalmente constituídos por bases de lavagem, uma mistura de tensioactivos com propriedades de limpeza para remover a sujidade e o pó do couro cabeludo e do cabelo. A presença desta mistura melhora o desempenho dos produtos, reduzindo o forte efeito de um único tensioactivo (Hordinsky *et al.*, 2022).

Outros materiais que compõem os champôs são os agentes quelantes, os reguladores de viscosidade e de pH, o agente perolizante, a fragrância, os agentes de condicionamento, os preservantes e os formadores de filmes (Bárbara *et al.*, 2007).

Na formulação dos champôs, a água e os tensioactivos são as substâncias de maior concentração, correspondendo a uma composição aproximada de 55% e 40% respectivamente, sendo os outros componentes constituindo cerca de 5% (conservantes, fragrância, espessantes, agentes condicionantes e modificadores de textura) (Bárbara *et al.*, 2007). Na Tabela 2 estão apresentados os principais componentes de um champô bem como as respectivas funções.

**Tabela 2:** Composição de um champô e função dos componentes

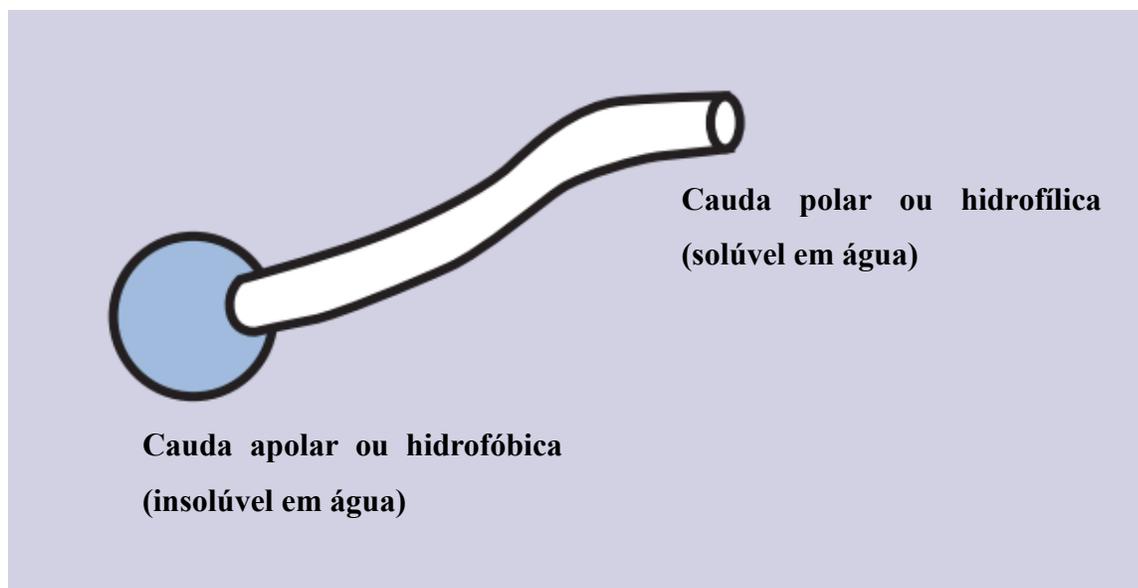
Componente	Função	Exemplos	(%)
Água	Diluição e homogeneização	Água desionizada	55 - 95
Tensioactivo	Remoção de sujidade e formação de espuma	Laurel éter sulfato de sódio; laurel sulfato de sódio, betaínas	10 - 20
Conservante	Inibe a proliferação de microrganismos	Parabenos	0,05 - 1
Fragância	Propriedades organolépticas	Óleos essenciais; Fragâncias sintéticas	0,1 - 2
Espessantes	Ajuste de viscosidade do produto	Polímeros sintéticos; Polímeros naturais; NaCl	0 - 2
Agentes condicionantes e modificadores de textura	Evitar danos aos fios	Polímero sal quaternário de amónio	0 - 1
Sobre-engordurante	Reposição de lípidos	Dietanolamida de ácido graxo de coco; Óleos e manteigas vegetais	0 - 2

Fonte: Adaptado de Gubitosa *et al.* (2019)

### 2.3. Tensioactivos

Os tensioactivos ou surfactantes são matérias-primas que têm a propriedade de reduzir a tensão superficial da água e de outros líquidos. Possuem essa característica por serem constituídos de uma parte polar e outra apolar, ou seja, sua molécula apresenta um componente hidrofílico e outro hidrofóbico conforme pode ser visto na Figura 4. Apenas a parte polar é solúvel em água, e essa característica bipolar fornece ao champô o poder de eliminar resíduos gorduras, suor, poeira e outros tipos de resíduos assim como substâncias polares dos fios de cabelo (Gubitosa *et al.*, 2019). A concentração de tensioactivos num champô situa-se normalmente entre 10 e 20%.

A acção dos tensioactivos consiste em enfraquecer as forças de aderência físico-químicas que ligam as impurezas e os resíduos ao cabelo. A eliminação destas impurezas impede a aderência dos tensioactivos à haste ou ao couro cabeludo (Lee e Cha, 2019). Para que um champô elimine de forma eficaz as gorduras, deve conter um número suficiente de tensioactivos. É importante notar que certos resíduos presentes no cabelo são gorduras (sebo), substâncias não solúveis em água e a parte lipofílica dos tensioactivos permite a remoção destas moleculares da haste capilar (Klein e Palefsky, 2007).



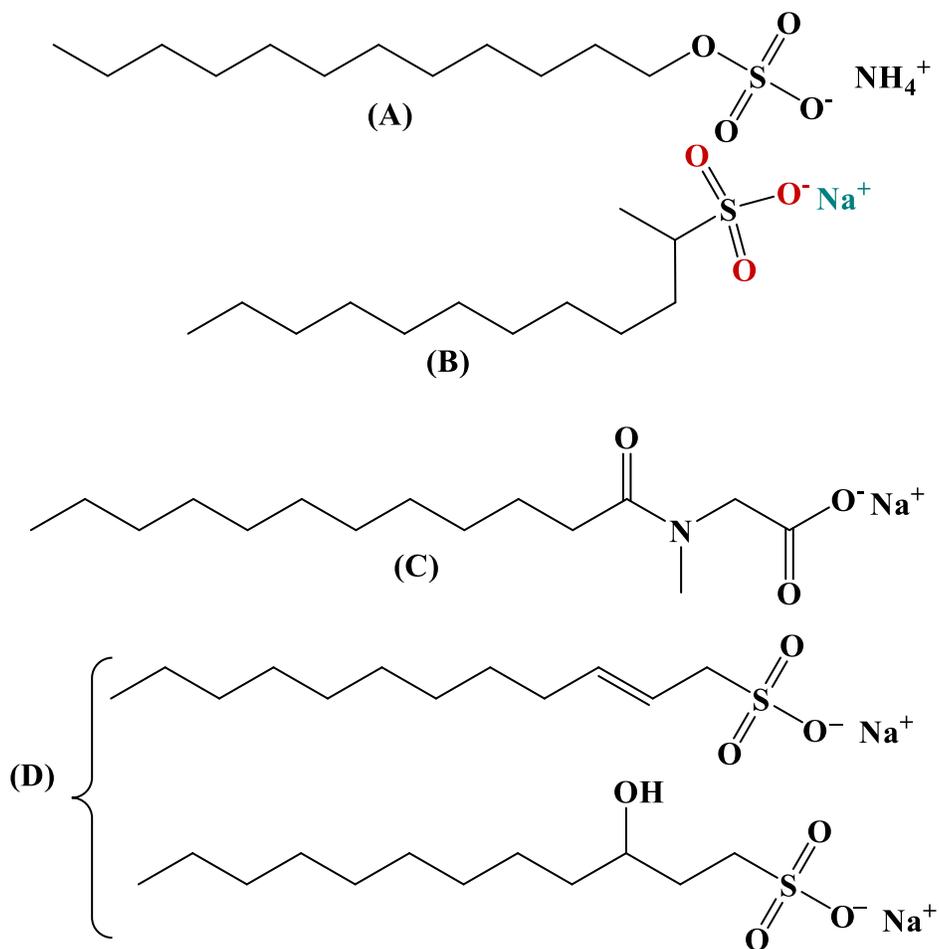
**Figura 3:** Representação esquemática da molécula de um tensoativo. **Fonte:** Amiralian e Fernandes (2018)

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a sua carga, podendo ser aniónicos, catiónicos, não aniónicos e anfotéricos (Amiralian e Fernandes, 2018).

### 2.3.1. Tensoativos aniónicos

Os tensoativos aniónicos são tensoativos que apresentam grupos polares aniónicos, ou seja, possuem carga negativa em sua extremidade hidrofílica quando estão em solução aquosa e os mais comuns e utilizados são os alquil sulfatos, os alquil éter sulfatos e os alquil sulfossuccinatos (Klein e Palefsky, 2007; Amiralian e Fernandes, 2018). Estes grupos, possuem bom poder de detergência e de formação de espumas e, na maioria das vezes, o seu uso deve ser equilibrado com a associação de outros tensoativos, como os anfotéricos ou os não iónicos para tornar o produto mais suave. São exemplos de tensoativos aniónicos: lauril sulfato de amónio (LSA), o laureth sulfato de sódio (LESS), o lauroil sarcosinato de sódio (SDS), o sulfonato de alfa-olefina e o laureth sulfato de amónio (LESA), veja a Figura 5 (Gubitosa *et al.*, 2019).

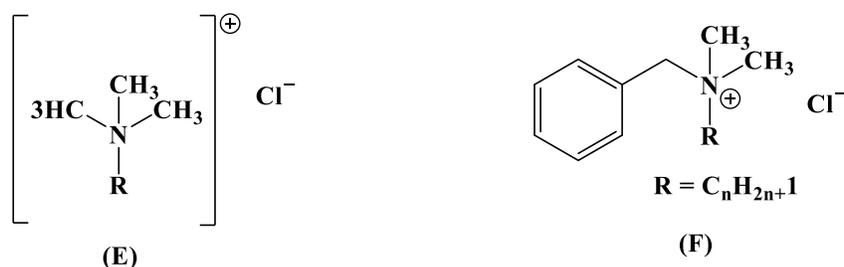
Os tensoativos aniónicos são muito eficientes na remoção do sebo e da sujidade, no entanto, são produtos de limpeza fortes e podem induzir um aumento das cargas eléctricas negativas na superfície do cabelo, tornando-o crespo através da fricção. Por conseguinte, a fim de reduzir os danos e ter uma detergência suave, são normalmente adicionados à formulação de tensoativos secundários, tais como tensoativos não-iónicos e anfotéricos (Gavazzoni-Dias, 2015).



**Figura 4:** Estrutura químicas de alguns tensoativos aniônicos de comprimento de cadeia C12: (A) lauril sulfato de amônio; (B) lauril sulfato de sódio; (C) lauroil sarcosinato de sódio; (D) sal de sódio dodecil alfa olefina sulfonato.

### 2.3.2. Tensioativos catiónicos

Os tensoativos catiónicos têm uma extremidade hidrofílica carregada positivamente e são utilizados principalmente como condicionadores, sendo capazes de equilibrar as cargas negativas do cabelo após a lavagem, reduzindo o encrespar. Os tensoativos catiónicos são amaciadores eficientes e substantivos para o cabelo devido ao baixo ponto isoelétrico do cabelo (pH 2,15 a 3,17) (Klein e Palefsky, 2007). Exemplos típicos são o cloreto de trimetilalquilamônio e o cloreto/brometo de benzalcônio, etc. (Gavazzoni-Dias, 2015). Na Figura 6 estão apresentadas as estruturas químicas do cloreto de trimetilalquilamônio (E) e cloreto de benzalcônio (F).

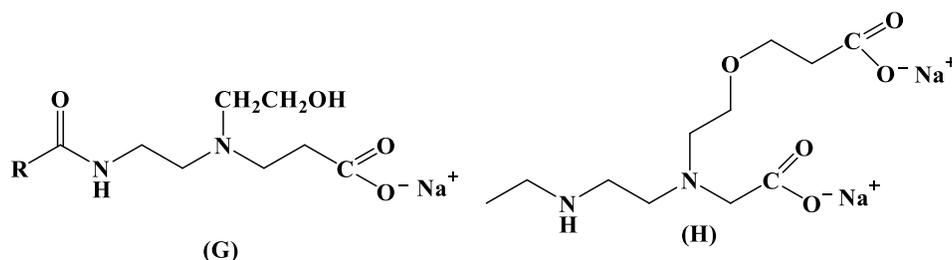


**Figura 5:** Estruturas químicas de alguns exemplos de tensoativos catiónicos. **(E)** cloreto de trimetilalquilamônio; **(F)** cloreto de benzalcônio.

### 2.3.3. Tensoativos anfotéricos

Os tensoativos anfotéricos caracterizam-se pelo controlo da carga através dos valores de pH da solução. Esses tensoativos apresentam agrupamentos positivos e negativos na mesma molécula. São conhecidos como anfotéricos por apresentar características de tensoativos aniónicos ou catiónicos em soluções alcalinas ou ácidas respectivamente e suas solubilidades, detergência e espumante dependem do pH do meio e do comprimento da sua cadeia carbónica (Klein e Palefsky, 2007; Gubitosa *et al.*, 2019).

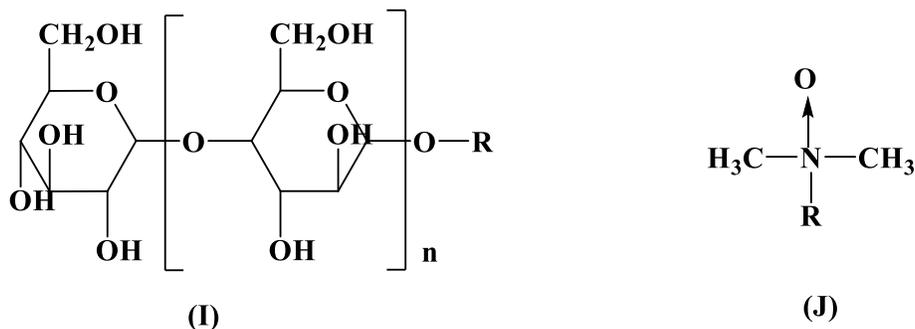
A um pH elevado, eles têm uma carga negativa (o seu ácido carboxílico é neutralizado) e são, portanto, aniónicos. Quando o pH diminui uma amina terciária torna-se protonada e o nitrogénio é carregado positivamente e a pH intermédio, a molécula tem uma carga negativa e positiva e forma um sal interno (*Zwitterion*) (Klein e Palefsky, 2007). Os tensoativos anfotéricos são muito suaves e por isso, dermatologicamente compatíveis com a pele. Além disso, têm boas propriedades espumantes, detergentes e hidratantes. Por estas razões, são utilizados para reduzir a agressividade dos tensoativos aniónicos (Gubitosa *et al.*, 2019). Na Figura 7 estão apresentadas as estruturas de dois tensoativos anfotéricos.



**Figura 6:** Estrutura química de alguns tensoativos anfotéricos. **(G)** Acilampropionato de sódio; **(H)** Acilamfodipropionato dissódico.

### 2.3.4. Tensioactivos não iónicos

Os tensioactivos não iónicos de um modo geral, não são frequentemente utilizados nos champôs devido ao baixo poder espumante e à dificuldade de aumentar a viscosidade dos champôs que utilizam quantidades significativas destes tensioactivos (Klein e Palefsky, 2007). Esses tensoativos são caracterizados por possuírem grupos hidrofílicos sem cargas ligados à cadeia gorda, desta forma, não apresentam carga eléctrica em soluções aquosas (Amiralian e Fernandes, 2018; Gubitosa *et al.*, 2019). Na Figura 8 apresentam-se dois exemplos de tensioactivos não iónicos.



**Figura 7:** Estrutura química de alguns tensioactivos não iónicos. (I) alquilpoliglicósido; (J) Óxido de amina.

Os tensioactivos não iónicos são menos agressivos que os tensioactivos aniónicos, catiónicos e anfotericos e graças às suas propriedades eudérmicas, são muito utilizados como emulsionantes e solubilizantes nas formulações cosméticas. São frequentemente derivados de plantas como os glucósidos, citratos, sulfosuccinatos e hidrolisados de proteínas. Um exemplo de tensoativos não iónicos são os alquilpoliglicósidos, que são derivados do milho, possuem elevada solubilidade em água, bom poder detergente, elevado grau de biodegradabilidade e são seguros para peles sensíveis (Amiralian e Fernandes, 2018; Gubitosa *et al.*, 2019).

### 2.4. Problematização do enxofre nos champôs

Os tensioactivos aniónicos, especialmente os sulfatos como o lauril sulfato de sódio (LSS), recebem muita atenção por parte dos consumidores, uma vez que relatórios de várias fontes os associam a potenciais preocupações para a saúde (Cline *et al.*, 2018). Os consumidores podem ser expostos ao LSS através da utilização de champôs e condicionadores à base de LSS. A exposição ao LSS a partir de produtos cosméticos depende de vários factores sendo a frequência do uso dos champôs (estimada em média de 1 a 3 vezes por semana) considerado o mais comum (USEPA,

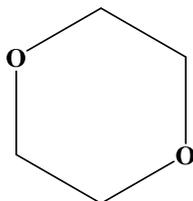
2011). Outros factores a considerar são a utilização incorrecta (p. ex., aplicar uma quantidade excessiva de champôs, não enxaguar completamente e deixar os champôs em contacto com a pele por muito tempo) dos champôs que podem potencialmente causar exposição dérmica (pele e ocular) e a exposição oral, embora menos frequente, foram reportados registos acidentais principalmente em crianças (Bondi *et al.*, 2015).

O LSS em concentrações acima de 20% (m/m), pode ser irritante para os olhos. O estudo de Green e colaboradores (1989) mostrou que após a ocorrência de danos físicos ou químicos no olho, a exposição da córnea a uma concentração elevada de LSS pode tornar o processo de cicatrização mais lento. Em concentrações inferiores a 0,10% (m/m), e testes laboratoriais de exposição de coelhos (*Oryctolagus cuniculus*), o LSS apresentou baixa capacidade de irritação os olhos de animais expostos (Bondi *et al.*, 2015). Por esta razão a Comissão de Segurança de Produtos de Consumo (CPSC) dos EUA exige que os fabricantes de produtos cosméticos realizem testes de irritação que caracterizem adequadamente a toxicidade ocular do produto (CPSC, 2015).

Em outro estudo realizado por Tekbas e colaboradores (2008), no qual testaram uma possível irritação ocular *in vivo*, submergindo o cristalino de um olho de ratos da espécie *Rattus norvegicus* numa solução de LSS a 20% (m/m) (concentração aproximada à do LSS em champôs). Os resultados deste estudo mostram que a exposição de 0,5 mL de champô a 20% de LSS por 14 dias consecutivos pode ser irritante ao olho podendo até causar danos oculares graves e cegueira. No mesmo estudo foi comprovado o efeito negativo de LSS pela formação de cataratas a partir da imersão do cristalino do olho de gado bovino numa solução altamente concentrada deste componente activo.

Os sulfatos, particularmente o LSS, possuem uma reputação negativa como ingredientes cosméticos, uma vez que relatórios de várias fontes não científicas os rotularam como perigosos para a saúde. O SLS foi descrito como um irritante para a pele e para o couro cabeludo, foi associado à formação de cataratas e foi mesmo erradamente rotulado como cancerígeno (Bondi *et al.*, 2015). Contudo, não existência de evidencias científicas suficientes para classificar o LSS como substancia cancerígena [*International Agency for Research on Cancer (IARC)*, 1999]. Apesar disso, o lauril éter sulfato de sódio (LESS) pode ser associado ao 1,4-dioxano (Figura 9) devido a um processo conhecido como etoxilação durante a sua síntese (Bondi *et al.*, 2015; Cline

*et al.*, 2018). O 1,4-dioxano é classificado pela IARC (1999) como possivelmente um agente cancerígeno para os seres humanos (Grupo 2B).



**Figura 8:** Estrutura química do 1,4-dioxano.

O estudo da toxicidade dérmica demonstrou que a exposição de 24 horas a uma solução de LSS a 1-2% (m/m) pode aumentar a perda de água transepidérmica do estrato córneo - a camada mais externa da pele - e causar uma inflamação cutânea ligeira, mas reversível (Bondi *et al.*, 2015). Os testes de contacto em humanos (normalmente uma exposição de 24 horas) confirmam que as concentrações de LSS >2% são consideradas irritantes para a pele normal e a irritação dérmica tende a aumentar com a concentração de LSS e a duração do contacto directo [*Cosmetic Ingredient Review (CIR)*, 2005].

Em geral, apesar dos benefícios que o S proporciona nos surfactantes para o cabelo, bem como para o couro cabeludo, a sua utilização é contraindicada para pessoas que apresentam hipersensibilidade a este elemento, e o contacto com os olhos deve ser evitado (Cline *et al.*, 2018). Ademais, uma elevada concentração de S (acima de 5%) em champôs pode causar aos usuários dermatite alérgica de contacto, irritações na pele e perda da estática dos fios, ocasionando o ressecamento do cabelo, independente da espécie química contendo S adicionada ao produto (Bielemann *et al.*, 2017). Por isso, a FDA (2023) recomenda que a concentração de S adicionada a cosméticos que entrem em contacto com o couro cabeludo não exceda a 5%. Entretanto, quando o cosmético apresentar como principal finalidade o controlo de caspas, é importante que a concentração de S esteja entre 2 e 5%.

Assim, tendo em vista os benefícios e problemas que poderão advir da utilização de champôs com concentração excessivas de S, é necessário o controlo da concentração deste elemento em produtos à base do S para garantir a qualidade do produto e segurança da saúde pública (Bielemann *et al.*, 2017).

## 2.5. Determinação de enxofre em champôs

A detecção e quantificação de S em champôs têm sido feitas através de diversas técnicas, sendo a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), a cromatografia de iões (IC) e a espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) as mais amplamente usadas (Bielemann *et al.*, 2017). Outros métodos como a cromatografia líquida de alta resolução (HPLC), a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS) são também utilizadas para quantificação de S em champôs (Lezana *et al.*, 2021). A Tabela 3 apresenta a análise comparativa das técnicas que são empregadas para a detecção e quantificação de enxofre e surfactantes que contem o enxofre.

**Tabela 3:** Técnicas analíticas para a detecção e quantificação de enxofre e seus compostos

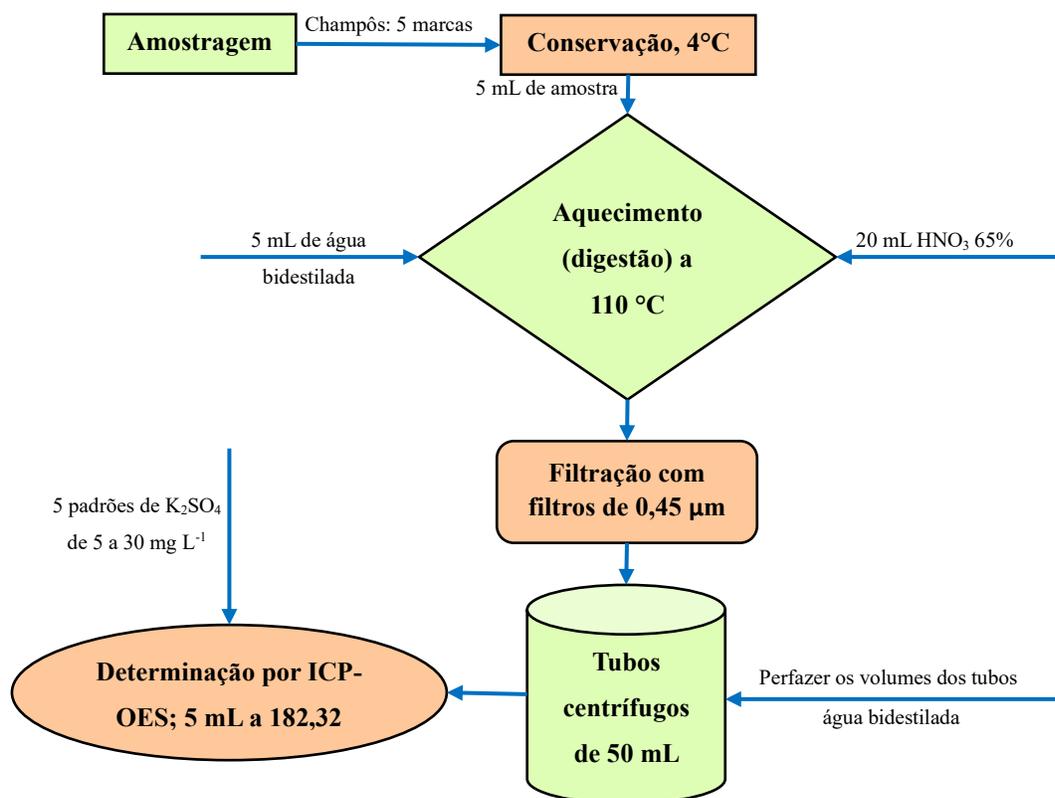
Amostra	Espécie analisada	Técnica	LOD	LOQ	Teor de Enxofre	Referencia
Champôs comerciais	LESS	LC-MS/MS	0,12-0,97 µg/mL	0,40-3,23 µg/mL	6,61-7,48%	(Pawlak e Wojciechowski, 2021)
	LSS				3,20-3,42%	
Champôs comerciais	Enxofre (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	UV-Vis	0,0007 % (m/v)	0,0023 % (m/v)	0,81- 2,82%	(Bielemann et al., 2017)
Águas residuais de lavanderia	Linear Alquil	HPLC–UV	0,069-0,073 mg/L	0,232- 0,269 mg/L	116,10-454,50 mg/L	(Ramcharan et al., 2016)
	Benzeno Sulfonato de Sódio	UV-Vis	0,033-0,165 mg/L	0,109-0,239 mg/L	151,80-357,20 mg/L	
Champôs comerciais	LSS	UV-Vis	0,44 mg/L	1,48 mg/L	1,432-6,130 mg/L	(Bhavya et al., 2022)
Creme para acne	Enxofre	EIS	0,04 mg/L	0,133 mg/L	1,286-7,28 % (m/m)	(Wang e Chin, 2007)
Creme branqueador					0,22-0,56 % (m/m)	
Água	Enxofre	ICP-OES	0,50 mg/L	1,667 mg/L	68,40-71,50 mg/L	(Raue et al., 1991)

Entre estas abordagens, a espectrometria ultravioleta-visível é a técnica mais popular. No entanto, este método requer uma preparação extensiva da amostra e é propenso a interferências de outros iões. A utilização de ICP-MS para a determinação de enxofre apresenta alguns inconvenientes, tais como uma sensibilidade reduzida devido ao elevado potencial de ionização e à presença de interferências poliatômicas (Tavares *et al.*, 2020). Uma solução para este problema é a utilização

de ICP-MS de alta resolução e de células de reacção/colisão, bem como a espectrometria de absorção atómica com fonte contínua de alta resolução (HR-CS AAS), com as limitações de um custo e complexidade acrescidos (Mahanta *et al.*, 2017; Tavares *et al.*, 2020). Assim, a utilização de ICP-OES para a determinação de enxofre pode apresentar algumas vantagens, uma vez que esta técnica permite a excitação eficiente deste elemento através da utilização de um ICP e a correcção simultânea do fundo (Mahanta *et al.*, 2017).

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

Nas secções a seguir são apresentados os materiais, equipamentos, reagentes e procedimentos utilizados para a amostragem, bem como as análises laboratoriais subsequentes. A Figura 11 ilustra o fluxograma das etapas experimentais adoptadas no presente estudo.



**Figura 9:** Esquema ilustrativo do procedimento experimental do trabalho.

#### 3.1. Equipamentos e materiais

A digestão das amostras foi feita numa placa de aquecimento BIOBASE modelo MS7-H550-Pro (Wolfenbuttel, Alemanha) com aquecimento até  $110 \pm 5$  °C em copos de teflon de 300 mL. As pesagens no laboratório foram feitas usando a balança analítica Gibertini Max 510 g com precisão de  $\pm 0,0001$  g. Para filtração do digerido final utilizou-se o papel de fluoreto de polivinilideno (PVDF) de 0,45 µm. As amostras foram preparadas em tubos de centrifugação SUMILON de 50 mL e para as leituras no ICP-OES foram usados tubos de 15 mL. Para a quantificação de enxofre no digerido final em estudo foi utilizado um espectrómetro ICP-OES modelo ASC-9800 fornecido pela Shimadzu (Kyoto, Japão).

Para além dos tubos diversos materiais foram necessários: beckers de 250 mL, balões volumétricos de 100 e 250 mL, micropipetas de 200  $\mu$ L e 1000  $\mu$ L, esguicho e espátula. Todos os materiais usados nas experiências com excepção das micropipetas e espátulas foram submetidas à descontaminação por meio da imersão dos mesmos numa solução de HNO<sub>3</sub> a 10% (v/v) durante 48 h, seguida de uma lavagem com água bidestilada e posteriormente foram secos em estufa a 80 °C por 24 h.

### 3.2. Reagentes

A solução padrão para a determinação de enxofre foi preparada a partir do K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de grau analítico (> 99%, m/m) fornecido pela MERK (Darmstadt, Alemanha). O HNO<sub>3</sub> a 65% a 70% m/m e HCl a 37% m/m foram fornecidos pela Glass World (Joanesburgo, África do Sul).

### 3.3. Procedimentos experimentais

#### 3.3.1. Amostragem

Um total de 5 amostras de champôs foram adquiridas em um centro comercial na Cidade de Maputo, onde foram seleccionadas diferentes variedades usadas para a lavagem de vários tipos de cabelo (crespo, cacheado, liso, ondulado) incluindo as variedades usadas para o controlo de oleosidade, para cabelos secos e anticaspa. As amostras foram transportadas para o laboratório de química analítica no Departamento de Química da Universidade Eduardo Mondlane, onde foram conservadas em uma geleira a temperatura não superior a 4 °C. Na Figura 12 apresenta-se as amostras de champôs colectadas antes da digestão.



Figura 10: 5 Amostras coletadas antes da digestão.

Para efeitos de confidencialidade e protecção da identidade das marcas em estudo os nomes foram ocultados. Por isso as amostras foram nomeadas aleatoriamente: champô anticaspa para todos os

cabelos – CH-1; Champô para cabelo crespo e hidratante – CH-2; Champô para cabelos oleosos – CH-3; Champô para todos os cabelos – CH-4; Champô para cabelos ondulados – CH-5.

### 3.3.2. Digestão da amostra de champôs

As amostras de champôs foram digeridas pelo método de digestão húmida. Para o efeito, 5 mL de champô foram pipetados para um copo de teflon (de digestão) de 300 mL seguida de adição de 20 mL de HNO<sub>3</sub> 65 a 70% e 5 mL de água bidestilada. As amostras foram submetidas ao aquecimento na placa de aquecimento a  $110 \pm 5$  °C até a obtenção de soluções límpidas/transparentes. As soluções obtidas foram filtradas com filtros de fluoreto de polivinilideno 0,45 µm para seringa. De seguida as soluções foram transferidas para tubos centrífugos de 50 mL e perpez-se o volume com água bidestilada. Na Figura 13 a seguir apresenta-se o processo de digestão e as amostras depois da digestão prontas para a diluição final.



**Figura 11:** Processo de digestão das amostras de champôs. (A) Amostras para digestão; (B) Amostras em digestão na placa de aquecimento; (C) Amostras pré-digeridas; (D) Amostras digeridas.

### 3.3.2. Análise de amostras por ICP-OES

As amostras depois de digeridas foram analisadas por ICP-OES para a determinação de S. Para otimização do equipamento foram preparadas curvas de calibração. Para tal, foram preparados padrões de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mg L<sup>-1</sup> em tubos centrífugos de 50 mL a partir da solução padrão de 100 mg L<sup>-1</sup> de S), em cada balão foram adicionados 2 mL de HNO<sub>3</sub> 65 a 70% e perpez-se o volume com água bidestilada. Para a análise das amostras foram tomados 5 mL da solução amostra digerida para um tubo cônico de 15 mL e perpez-se o volume com água bidestilada, seguida de leitura no ICP-OES (Figura 14) a um comprimento de onda de 182,3 nm.



**Figura 12:** Espectrómetro de emissão ICP-OES modelo 9800 usado para análises.

Na Tabela 4 são apresentadas as condições analíticas utilizadas para a leitura do enxofre em amostras de champô.

**Tabela 4:** Condições de análise no ICP-OES

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
Modo de ignição	Normal (água)	Tempo de exposição	30 segundos
Instrumentos acoplados	Mini tocha	Condição	Intervalo amplo
Força da rádio-frequência	1,20 kW	Direcção de visualização	Axial
Fluxo do gás plasma	10,00 L min <sup>-1</sup>	Posição	Baixa
Fluxo do gás auxiliar	0,60 L min <sup>-1</sup>	Pressão do gás Árgon	473,15 kPa
Gás carregador	0,70 L min <sup>-1</sup>	Temperatura do espectrofotómetro	38,04 °C

### 3.4. Validação do método

A recuperação analítica e a repetibilidade do método foram avaliadas em simultâneo através da fortificação de amostras branco (sem sulfatos) com uma concentração padrão de S a  $22 \text{ mg L}^{-1}$ . O ensaio foi analisado em triplicado. A percentagem de recuperação foi calculada através da expressão (3) (Anexo C).

A repetibilidade foi avaliada a partir da percentagem do desvio padrão relativo (%RSD) das amostras fortificadas.

Os limites LD (expressão 4, Anexo C) e o LQ (expressão 5, Anexo C) foram determinados com base no desvio padrão da resposta da análise de 10 réplicas do branco (AOAC, 2016; ICH Q2B, 1996). Onde a concentração média do enxofre correspondente ao sinal do branco e é o desvio padrão das concentrações do enxofre no branco.

A linearidade do método (coeficiente de correlação,  $R^2$ ) foi obtida na curva de calibração preparada diluindo diversas alíquotas da solução de S a  $100 \text{ mg L}^{-1}$  para obter concentrações correspondentes a 5, 10, 15, 20, 25 e  $30 \text{ mg L}^{-1}$ .

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Apresentação e tratamento estatístico dos dados

#### 4.1.1. Validação do método de análise

De acordo com AOAC (2016) a validação do método analítico tem como objetivo verificar se o método proposto é apropriado para o propósito ao qual foi desenvolvido. Neste estudo, para a validação da quantificação da concentração de enxofre em amostras de champôs comerciais foram avaliados a linearidade, a exatidão (recuperação), a precisão (repetibilidade) e os limite de detecção e limite de quantificação.

Para os testes de recuperação analítica do método obteve-se uma recuperação de 87,54% (a concentração fortificação foi de 22 mg L<sup>-1</sup> e a recuperada foi 19,26 mg L<sup>-1</sup>) e uma repetibilidade (RSD%) de 2,75.

Na Figura 15 está apresentada a curva de calibração para a solução padrão de S a qual foi analisada em triplicado e que foi utilizada para avaliar a linearidade do método.

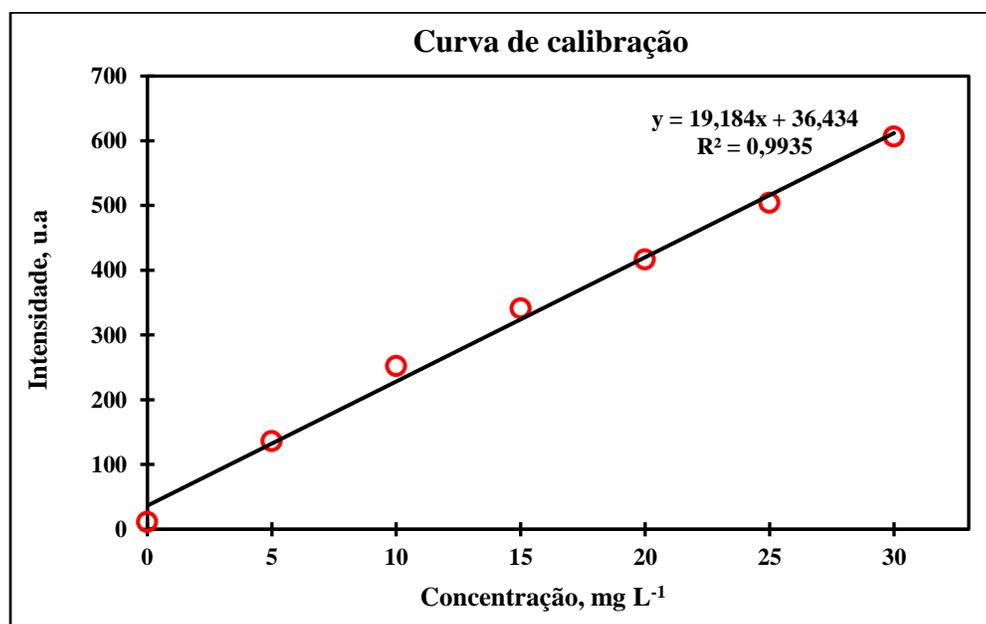


Figura 13: Curva de calibração da solução padrão S para os ensaios de recuperação.

Os valores obtidos dos limites LD e o LQ do método proposto neste estudo foram 6,23 e 18,88 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

#### 4.1.2. Determinação da concentração de S nas amostras

Na Tabela 5 seguir são apresentados os resultados da concentração de enxofre nas amostras (Média  $\pm$  sd) os respectivos valores de % RSD. A concentração de enxofre em %(m/V) foi calculada através da expressão (6) (Anexo C).

**Tabela 5:** Concentração de enxofre em %(m/V) nas amostras analisadas por ICP-OES

Amostras	Conc. de enxofre (%)	RSD (%)
CH-1	0,30 $\pm$ 0,02	0,75
CH-2	4,81 $\pm$ 0,04	5,04
CH-3	6,32 $\pm$ 0,70	10,27
CH-4	1,12 $\pm$ 0,10	2,64
CH-5	0,63 $\pm$ 0,16	8,53

#### 4.1.3. Análise estatística

As concentrações de enxofre determinadas nas diferentes marcas analisadas foram comparadas usando teste de análise de variância (ANOVA a uma factor) e foi desenvolvido usando o pacote estatístico *Minitab 19*. O objectivo da realização deste teste é comparar as médias das concentrações de enxofre das 5 amostras de champôs em estudo de forma a testar se as concentrações do enxofre nas amostras diferem significativamente ou não. Para o efeito as médias foram comparadas para o nível de confiança de 95 % e foram levantadas as seguintes hipóteses:

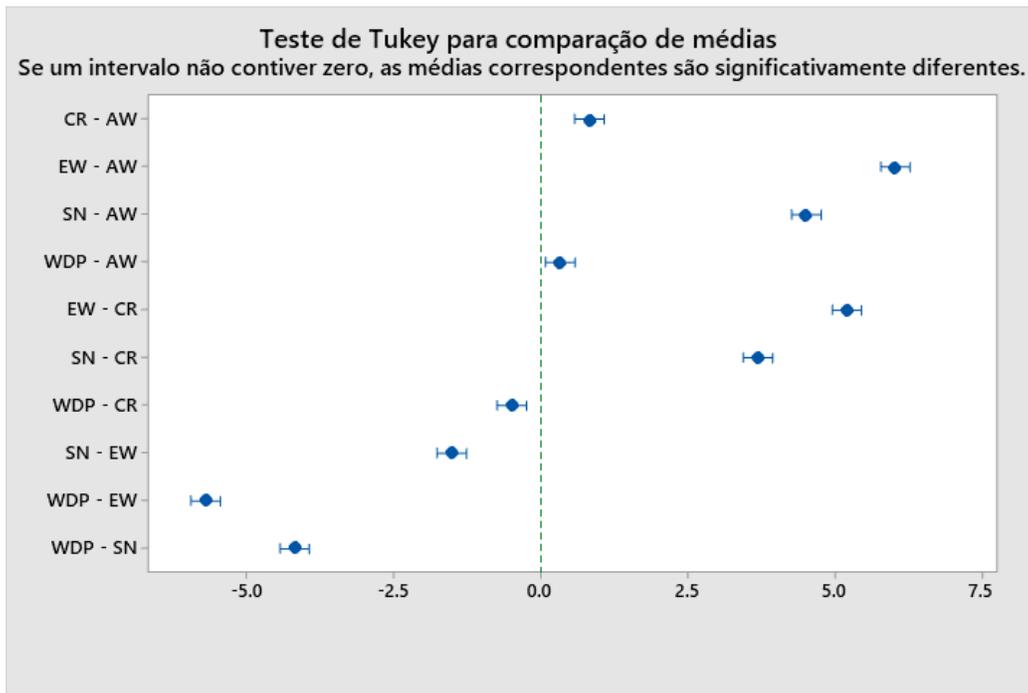
- ❖ **Hipótese nula ( $H_0$ ;  $P > 0,05$ ):** não há diferenças significativas das concentrações de enxofre presente nos champôs em estudo ( $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_k$ );
- ❖ **Hipótese alternativa ( $H_a$ ;  $P < 0,05$ ):** pelo menos uma das médias de concentração difere significativamente das outras ( $H_a: \mu_1 \neq \mu_2 \neq \mu_k$ );

A Tabela 6 apresenta-se os resultados do teste de comparação das médias das concentrações de enxofre nas marcas de champôs comercializados na Cidade de Maputo.

**Tabela 6:** Relatório da ANOVA para comparação das médias das concentrações de enxofre nas amostras de champôs

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	F	P
Entre Amostras	90,09	4,00	22,52	2624,84	<0,001
Erro	0,09	10,00	0,01		
Total	90,17	14,00			

De acordo com Skoog e colaboradores (2014) o teste de ANOVA só dá informação da existência de média(s) que difere(m) da(s) outra(s), ela é geralmente acoplada a testes *post-hoc* que identificam as médias que diferem entre si. Neste trabalho foi aplicado o teste de *Tukey* que usa uma média como controlo e avalia a significância das diferenças da mesma com as restantes. Os resultados da aplicação do teste e *Tukey* são apresentados na Figura 16.



**Figura 14:** Teste “post-hoc” de *Tukey* para a comparação pareada das amostras de champôs

## **4.2. Discussão dos resultados**

### **4.2.1. Validação do método de análise**

#### **4.2.1.1. Linearidade**

Segundo a AOAC (2016) um método analítico possui uma boa linearidade se dados estiverem bem ajustados na linha de regressão. Nota-se a partir da Figura 15 que os dados obtidos no presente trabalho mostram que a correlação entre a intensidade e a concentração de enxofre é forte e positiva com os dados bem ajustados na linha de regressão. Ainda de acordo com essa organização o valor do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) deve ser maior que 0,99 e neste estudo foi obtido um  $R^2$  de 0,9935 (isto significa que 99,35% dos valores da intensidade obtida é explicada pela concentração de S) sendo que demonstra haver uma boa linearidade do método utilizado para a quantificação de enxofre.

Resultados similares foram obtidos no estudo de Tavares e colaboradores (2020), onde analisaram o teor de enxofre em uma faixa de trabalho de 0,30 a 8,00 mg L<sup>-1</sup>, tendo obtido um  $R^2$  de 0,9998. Noutro estudo realizado por Reisman e colaboradores (2007), também verificou-se uma boa linearidade do método ICP-OES com o coeficiente de correlação de 0,999.

#### **4.2.1.2. Recuperação e repetibilidade**

Quanto aos resultados da repetibilidade do método, o valor de %RSD obtido para a concentração de 22 mg L<sup>-1</sup> foi de 2,75%. Para a AOAC (2016) o valor de %RSD deve ser menor que 6% para concentrações fortificadas maiores que 10 mg L<sup>-1</sup>, nas análises de um único anólito. Desta forma, a repetibilidade (precisão) do método de quantificação de enxofre obtida neste estudo para uma concentração fortificada de 22 mg L<sup>-1</sup> de enxofre foi muito boa. Esta constatação é semelhante à do estudo de Mahanta e colaboradores (2017), onde obtiveram um %RSD do método ICP-OES < 3% para 10 análises replicadas. Contudo, menores valores de %RSD relativamente aos obtidos no presente estudos foram obtidos por Reisman e colaboradores (2007) com %RSD que variou de 1,18 a 1,55%.

A recuperação analítica do método para uma fortificação de 22 mg L<sup>-1</sup> de enxofre foi de 87,54%. De acordo com a AOAC (2016) as percentagens de recuperação analíticas devem estar no intervalo de 70 a 110% se a concentração da substância em estudo for maior que 0,01 mg L<sup>-1</sup>. Segundo este

critério a recuperação de 87,54% é considerada aceitável, assim sendo metodologia empregada (ICP-OES) para a determinação de enxofre em amostras de champôs comercializados na Cidade de Maputo apresentou uma boa exactidão e cumpre com as normas da AOAC. Apesar disso, a recuperação determinada neste estudo foi menor em comparação a verificada (> 95%) no estudo de (Mahanta *et al.*, 2017).

No estudo de Reisman e colaboradores (2007) a recuperação de enxofre em amostras não submetidas a digestão ácida variou 106 a 107% (com %RSD de 1,1 a 1,5%), mas em amostras submetidas a digestão antes da análise por ICP-OES a recuperação variou de 97 a 101% (com %RSD de 0,6 a 2,4%). Assim estes autores concluíram que a etapa de digestão ácida num digestor de microondas reduziu a sobrestimação do enxofre e proporcionou melhores recuperações.

Para Mahanta e colaboradores (2017) as recuperações situaram-se no intervalo de 90 a 95% para amostras que continham concentração de enxofre até 3%, mas situaram-se entre 60 a 70% para concentração de enxofre maior que 18%. Avança-se que fracas recuperações podem ser devidas a perdas por volatilização e/ou oxidação incompleta durante o processo de digestão ácida.

#### **4.2.1.3. Limites de detecção e quantificação**

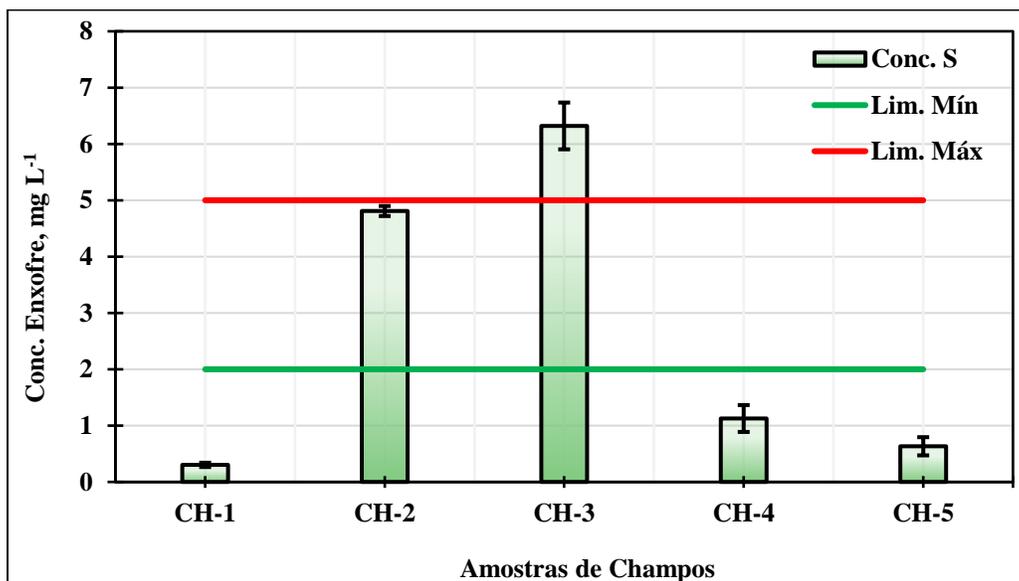
O limite de detecção foi considerado como sendo 3 vezes o desvio-padrão da solução branco dividido pelo declive da curva analítica e o limite de quantificação foi considerado 10 vezes o desvio-padrão da solução em branco. Os valores de LD e LQ do método proposto neste estudo foram iguais a 6,23 e 18,88 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

Segundo a AOAC (2016) para um único anólito em uma faixa analítica 7,00-382,60 mg L<sup>-1</sup>, o valor do limite de detecção deve ser menor que 7,00 mg L<sup>-1</sup>, assim o valor de LQ obtido neste trabalho 6,23 mg L<sup>-1</sup> cumpre com o requisito da norma AOAC. Contudo o valor de LD determinado neste estudo é superior ao obtido por Tavares e colaboradores (2020), que determinaram LD de 0,02 mg L<sup>-1</sup>. Esta diferença pode ser atribuída à diferença das soluções de digestão usadas nos dois estudos, pois estes autores digeriram as amostras em solução de hidróxido de tetrametilamónio, um meio alcalino contrariamente ao meio ácido usado no presente estudo.

As figuras de mérito analítico avaliadas como linearidade, recuperação, repetibilidade e os LD e LQ demonstraram a aplicabilidade do método para a quantificação de enxofre em amostras de champôs.

#### 4.2.2. Determinação da concentração de S nas amostras

O método validado foi aplicado para a determinação da concentração de enxofre em 5 amostras de champôs comerciais. Na Figura 17 estão apresentadas as concentrações de enxofre obtidas (ver Tabela C-1, Anexo C para os resultados detalhados).



**Figura 15:** Resultados da determinação de enxofre nas amostras de champôs

Da Figura 17 e a Tabela 3 pode se constatar que a concentração de enxofre variou de  $0,30 \pm 0,01\%$  (amostra CH-1) a  $6,32 \pm 0,17\%$  (CH-3). A maior concentração de enxofre foi observada na amostra CH-3. De acordo com a FDA (2023) a concentração de enxofre em champôs comerciais que entram em contacto com o couro cabeludo, não deve exceder 5% (m/v). Neste estudo, exceptuando a amostra CH-3, todas as amostras apresentaram teores de enxofre abaixo do limite recomendado.

A FDA (2023), por outro lado, recomenda uma concentração de enxofre entre 2 a 5% (m/v) para champôs destinados ao controlo de caspa. Como podemos observar na Figura 17, somente a amostra da marca CH-2 apresentou concentração de enxofre dentro da faixa aceitável ( $4,81 \pm 0,09$ ). As amostras CH-1 ( $0,30 \pm 0,01\%$ ), CH-4 ( $1,12 \pm 0,10\%$ ) e CH-5 ( $0,63 \pm 0,06\%$ ) apresentaram teores de enxofre abaixo da faixa aceitável. De acordo com Couteau e colaboradores (2019) baixo teor de enxofre nas formulações de champôs pode comprometer a eficiência na eliminação de caspas, mas sem prejuízos à saúde pública.

Com base nestes critérios a amostra CH-3 apresenta uma concentração de enxofre acima do limite máximo aceitável, este facto mostra que o uso do champô CH-3 segundo Couteau e colaboradores (2019) pode constituir um risco para a saúde, uma vez que são conhecidos alguns efeitos negativos relacionados com o uso excessivo de cosméticos com destaque para desenvolvimento de alergias, coceira, enfraquecimento capilar, podendo até provocar como cancro da pele, para além da queda dos cabelos.

Os baixos teores de enxofre observados nas amostras CH-1, CH-4 e CH-5 podem estar relacionados com a utilização de tensioactivos isentos de sulfatos na sua produção. Particularmente a amostra da marca CH-1 era de esperar que apresentassem quantidades aceitáveis de enxofre pois, segundo a sua formulação é destinada ao combate da caspa. No estudo realizado por Couteau e colaboradores (2019) os resultados de análise dos champôs anticaspa vendidos nas farmácias revelaram que formulações testadas continham cerca de 1,43% de enxofre e na forma de LSS 12,9%. Adicionalmente, em formulações vendidas em lojas de vendas a retalho na cidade de Nantes na França o teor de enxofre determinado foi de 2% e na forma de LSS 17,7%. Estes valores encontram-se ligeiramente acima dos obtidos neste estudo. Essa diferença pode se dever a composição de enxofre nas matérias-primas utilizadas e no próprio método de processamento.

A concentração de enxofre na amostra CH-5 ( $0,63 \pm 0,16\%$ ), por outro lado, encontrou-se dentro do intervalo das concentrações 0,57 a 1,23% obtidos por Ziółkowska e colaboradores (2021) na análise de champôs para o tratamento de cabelo. No presente estudo em todas as variedades analisadas o enxofre foi detectado. Assim, nenhuma das formulações em estudo pode ser utilizada para cuidar do cabelo de crianças, pois as mesmas poderiam estar em perigo, sendo recomendável o uso de champôs livres de sulfatos, uma vez que o efeito irritante deste tensioactivo é conhecido (Horita *et al.*, 2017).

Os elevados valores de enxofre observados nas amostras de champôs das marcas CH-3 e CH-2 podem estar relacionadas a adição de compostos contendo enxofre como LSS e LESS, com finalidade de remoção de oleosidade e limpeza profunda hidratante (Bielemann *et al.*, 2017). Segundo Cornwell (2018) normalmente o LESS é adicionado durante a produção de champôs como uma solução aquosa concentrada de 70% (m/m) e após a etapa de diluição com água o teor desse tensioactivo pode variar entre 5-15% (m/m) no produto acabado.

Segundo os valores informados no rótulo do fabricante, o champô CH-4 é comercializado como livre de sulfatos, contudo foi encontrado valores de concentração de  $1,12 \pm 0,24\%$ . Este facto, pode ser explicado pelo uso de substâncias surfactantes ou outros ingredientes contaminados por enxofre durante o fabrico (Bielemann *et al.*, 2017) ou ainda pode ser um indicio da circulação de produtos com falsas formulações no mercado. Por exemplo a *Aloe vera* é uma das matérias-primas mais utilizadas para a produção de champôs livres de enxofre, no entanto, esta planta possui níveis consideráveis de enxofre absorvidos de fertilizantes contendo sulfatos utilizados na produção (Chowdhury *et al.*, 2020).

#### 4.2.3. Análise estatística dos resultados

A aplicação da ANOVA para averiguar a existência de efeitos significativos é condicionada a verificação da independência, normalidade e homogeneidade das observações, portanto, a ANOVA é precedida pela análise de resíduos sob a forma dos gráficos de probabilidade normal, *resíduos vs. valor ajustado* e *resíduos vs. ordem de observação* (Montgomery, 2013). A análise de resíduos é apresentada na Figura 18.

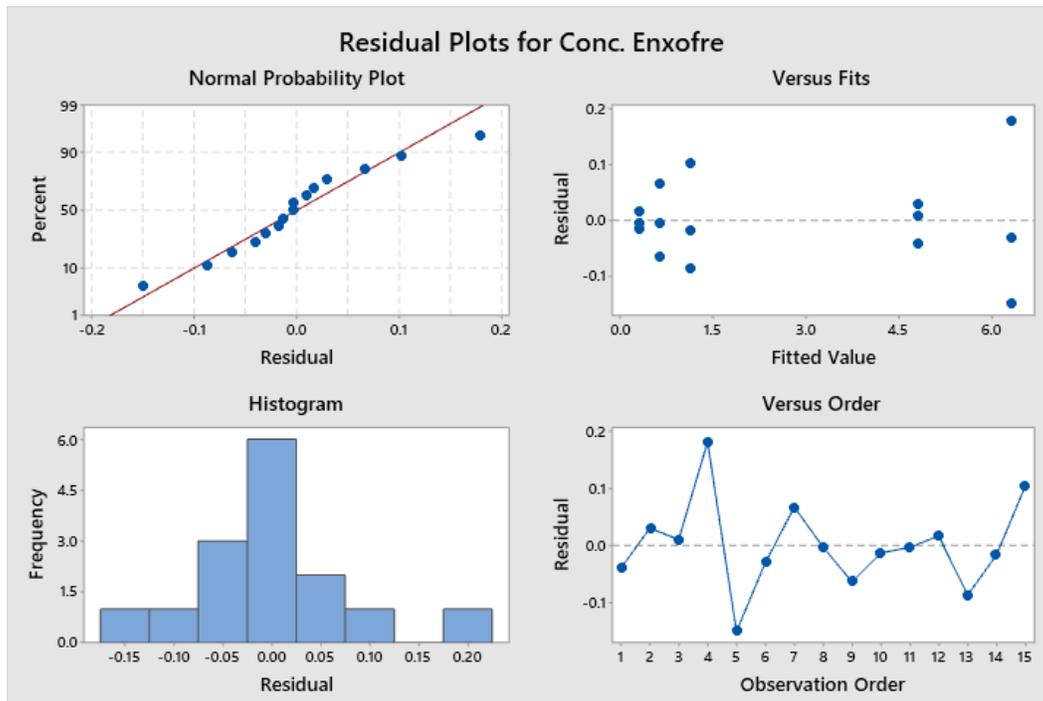


Figura 16: Gráficos da análise de resíduos para aplicação de ANOVA.

O gráfico de probabilidade normal (Figura 18) mostra os resíduos organizados em ordem crescente em gráfico de dispersão. Os dados seguem uma distribuição normal quando os resíduos se encontram assentes no gráfico em uma linha recta. Assim, o gráfico de probabilidade normal pode trazer efeitos sobre as inferências dos parâmetros da ANOVA (Montgomery, 2013).

Este tipo de gráfico não pode apresentar nenhum padrão notável, assim os resíduos deste estudo, de acordo com a Figura 18, apresentam uma variância constante, ou seja, os dados são homogêneos. O gráfico de *resíduos vs. ordem de observação* visa detectar a possibilidade de existência de correlações fortes entre os resíduos, ou seja, propõe-se a identificação de qualquer violação da suposição independência dos resíduos (Montgomery, 2013). De acordo com a Figura 18, os resíduos deste estudo não apresentam desvios consideráveis da normalidade, apesar de existirem alguns pontos que se desviam da linha recta. Os dados são considerados normais quando no histograma máximo encontra-se no ponto zero, desta forma, os resíduos apresentados neste estudo são também normais a partir deste ponto. O gráfico de *resíduos vs. valor ajustado* visa avaliar a constância da variância (homogeneidade dos dados). De acordo com a Figura 18, os resíduos encontram-se aleatoriamente dispersos nas partes inferior e superior da linha do zero, além disso, os resíduos não apresentam nenhuma tendência, podendo assim considerar-se que os mesmos são independentes.

De um modo geral, a Figura 18 mostra que os dados obtidos na quantificação de S em amostras de champôs seguem uma distribuição normal, são independentes e homogêneos, portanto, a ANOVA pode ser aplicada.

A partir da avaliação dos dados da Tabela 4 rejeita-se a  $H_0$  e aceita-se  $H_a$  (valor  $P < 0,05$ ), isto é, as concentrações médias de enxofre nas amostras de champôs comercializadas na Cidade Maputo diferem significativamente a 95 % de nível de confiança de acordo com o teste de ANOVA unimodal. Como mencionado anteriormente, quando uma análise de variância dá um resultado significativo, isso indica que pelo menos uma média difere das outras médias.

No gráfico (Figura 16) dos resultados do post-hoc (teste de *tukey*) pode-se notar que a concentração média de enxofre na amostra CH-1 difere das demais. Em geral, o gráfico mostra que as médias de enxofre nas amostras de champôs diferem significativamente entre si a 95 % de nível de confiança. Esta diferença era esperada pois cada variedade de champô concebidas para diferentes objectivos têm frequentemente fórmulas únicas. De acordo com a Ziółkowska e colaboradores

(2021), os ingredientes utilizados, as suas concentrações e os processos de fabrico podem variar, o que pode levar a variações na concentração de enxofre.

De acordo com a FDA (2023) os champôs que visam o controlo da caspa podem conter um teor de enxofre mais elevado (2 a 5%) do que os concebidos para hidratar o cabelo e controlo da oleosidade (< 2%). No estudo realizado por Bielemann e colaboradores (2019) os champôs destinados ao controlo da caspa apresentaram maior concentração de enxofre ( $2,82 \pm 0,25\%$ ) enquanto os champôs com a principal função a hidratação do cabelo ( $0,78 \pm 0,07\%$ ). Os autores apontam que a diferença observada pode ser explicada pelo facto de que os fabricantes do champô de hidratação do cabelo utilizam surfactantes com baixa concentração de enxofre enquanto os champôs destinados ao controlo da caspa mostram em sua composição a presença de LSS e LESS no rótulo do produto.

As práticas de controlo de qualidade implementadas pelos diferentes fabricantes, de acordo com Couteau e colaboradores (2019) podem ter impacto na consistência e precisão do teor de enxofre nos seus champôs. Ziólkowska e colaboradores (2021) acrescentam que alguns ingredientes utilizados no processo produtivo podem ser fontes de contaminação por enxofre. Este facto pode levar a diferenças na concentração de enxofre em champôs destinados ao mesmo fim.

## 5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

---

### 5.1. Conclusões

Em conformidade com os objectivos e de acordo com os resultados obtidos neste estudo conclui-se que:

- ❖ O método ICP-OES precedido da digestão húmida com  $\text{HNO}_3$  a 65-70% em chapa de aquecimento a cerca de 110 °C, mostrou ser um método satisfatório (exacto e preciso), uma vez que uma recuperação analítica de 87,54% e RSD de 2,75%. Além disso, as curvas de calibração obtidas em ICP-OES apresentaram boa linearidade e o coeficiente de correlação foi  $(R^2) > 0,99$  em faixa de 0 a 30 mg L<sup>-1</sup>. Foram obtidos valores satisfatórios de limite de detecção e limite de quantificação de 6,23 e 18,88 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.
- ❖ Os resultados do presente estudo mostraram a presença de enxofre em todas amostras incluindo a amostra CH-4 que é comercializada como livre de sulfatos. Essa amostra apresentou uma concentração de enxofre de  $1,12 \pm 0,24\%$ . Por outro, as amostras CH-1 (destinada ao tratamento de caspa), CH-2 (destinada ao tratamento de cabelos crespos); CH-3 (destinada ao tratamento cabelos oleosos) e CH-5 (destinada ao tratamento cabelos ondulados) apresentaram valores de concentrações de enxofre de  $0,30 \pm 0,04\%$ ;  $4,81 \pm 0,09\%$ ;  $6,32 \pm 0,41\%$ ; e  $0,63 \pm 0,16\%$  respectivamente.
- ❖ A concentração de enxofre na amostra CH-1 encontra-se abaixo do valor mínimo admissível (2%) recomendado pela FDA para champôs destinado ao combate da caspa, pelo que a utilização do champô CH-1 pode não ter o efeito desejado (curar a caspa). Por outro lado, a amostra CH-3 destinada ao tratamento cabelos oleosos apresentou uma concentração de enxofre acima do valor máximo permitido pela FDA de 5% para champôs normais, assim o uso deste champô por longos períodos pode representar um risco a saúde dos consumidores.
- ❖ A análise estatística através do teste de ANOVA mostrou que existe uma diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre a concentração de enxofre nas amostras de champôs. E o teste de *tukey* mostrou também que nenhuma amostra apresenta concentração do enxofre próxima as outras. Este resultado pode ser um indicativo de que os fabricantes de champôs possam estar usar formulações diferentes atendendo ao propósito pelo qual foi criado.

## 5.2. Recomendações

Após a presente pesquisa recomenda-se o seguinte:

- ❖ Que se façam estudos similares que possam abranger os champôs denominados “livre de sulfato” e produzidos na Cidade de Maputo pelos naturalistas incluindo os de composição totalmente natural;
- ❖ A criação de normas e/ou legislação em Moçambique para regular, monitorar e controlar os teores de enxofre nos cosméticos aplicados na manutenção do couro cabeludo como exemplo dos condicionadores, activadores de cacho e mascaras de hidratação capilar.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

Agrawal, K. K., Singh, K., Tandon, S. e Sharma, S. (2011). Review alopecia: Switch to herbal medicine. *Journal of Pharmaceutical Research and Opinion*, 1(4), 101-104.

Al Badi, K. e Khan S. A. (2014). Formulation, evaluation and comparison of the herbal shampoo with the commercial shampoos. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 3(4), 301–305. <https://doi.org/10.1016/j.bjbas.2014.11.005>.

Alkhalifah, A., Alsantali, A., Wang, E., McElwee, K. J. e Shapiro, J. (2010). Alopecia areata update. Part I: Clinical picture, histopathology, and pathogenesis. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 62(2), 177–188. <https://doi.org/10.1016/j.jaad.2009.10.032>.

Al-Quadeib, B. T., Eltahir, E. K. D., Banafa, R. A. e Al-Hadhairi, L. A. (2018). Pharmaceutical evaluation of different shampoo brands in local Saudi market. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 26(1), 98–106. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2017.10.006>.

Amin, S. S. and Sachdeva, S. (2013). Alopecia areata: A review. *Journal of the Saudi Society of Dermatology & Dermatologic Surgery*, 17(2), 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.jssdds.2013.05.004>

Amiralian, L. e Fernandes, C. R. (2018). Fundamentos da cosmetologia: Champô. *Cosmetic e Toiletries*, 1, 30–33. Acedido em: 20, Abril, 2023, em: [https://www.cosmeticsonline.com.br/ct/painel/class/artigos/uploads/c2ff1-CT301\\_Integra.pdf](https://www.cosmeticsonline.com.br/ct/painel/class/artigos/uploads/c2ff1-CT301_Integra.pdf).

AOAC. (2016). *Appendix F: Guidelines for standard method performance requirements*. Association of Official Analytical Chemists. Maryland, USA.

Arora, P., Arun, N. e Karan, M. (2011). Champô based on synthetic ingredients vis-à-vis champô based on herbal ingredients: A review. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review*, 7(1), 41–46.

Bárbara, M., Almodóvar, A. B., Miyamaru, L. L., Saito, T. Y., Bugno, A. e dos Santos, L. M. A. (2007). Avaliação da segurança dos xampus de uso infantis utilizados no comércio de São Paulo. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, 66(3), 225–229. <https://doi.org/10.53393/rial.2007.66.32798>.

- Berry, A., Seadey, M. Y., Ganu, V., Sharma, D. e Lartey, M. (2019). Prevalence and types of hair disorders among dermatology patients at Korle-Bu Teaching Hospital, Ghana. *International Journal of Women's Dermatology*, 5(3), 198–199. <https://doi.org/10.1016/j.ijwd.2019.04.012>.
- Bhavani, C., Sireesha, D. S. e Rao, T. R. (2023). Formulation, evaluation and comparison of herbal shampoo with the commercial shampoo. *World Journal of Pharmaceutical Research*, 12(14), 1015–1028. <https://doi.org/10.20959/wjpr202314-29296>.
- Bhavya, K. S., Amukthamalyada, B., Aishwarya, B. e Mogilisumakanth, A. (2022). Spectrophotometric determination of sodium lauryl sulphate content in different brands of shampoos. *International Journal of Biology, Pharmacy and Allied Sciences*, 11(11): 5555–5559. <https://doi.org/10.31032/IJBPAS/2022/11.11.6615>.
- Bielemann, N. J., Novo, D. L. R., Pereira, R. M., Mello, J. E., Costa, V. C. e Mesko, M. F. (2017). Determinação de enxofre em shampoo por espectrofotometria UV-VIS: Avaliação de métodos de preparo de amostras. *Química Nova*, 40(7), 785–790. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170052>.
- Blume-Peytavi, U., Blumeyer, A., Tosti, A., Finner A., Marmol V., Trakatelli M., Reygagne P. e Messenger, A. (2011). Guideline for diagnostic evaluation in androgenetic alopecia in men, women and adolescents. *British Journal of Dermatology*, 164 (1), 5–15. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2133.2010.10011.x>.
- Bondi, C. A. M., Marks, J. L., Wroblewski, L. B., Raatikainen, H. S., Lenox, S. R. e Gebhardt, K. E. (2015). Human and environmental toxicity of sodium lauryl sulfate (SLS): Evidence for safe use in household cleaning products. *Environmental Health Insights*, 9(1), 27–32. doi: 10.4137/EHI.S31765.
- Borda, L. J. e Wikramanayake, T. C. (2015). Seborrheic dermatitis and dandruff: A comprehensive review. *Journal of Investigative Dermatology*, 3(2), 1–22. <https://doi.org/10.13188/2373-1044.1000019>.
- Chowdhury, Md. A. H., Sultana, T., Rahman, Md. A., Saha, B. K., Chowdhury, T. e Tarafder, S. (2020). Sulphur fertilization enhanced yield, its uptake, use efficiency and economic returns of Aloe vera L. *Heliyon*, 6(12), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05726>.
- CIR. (2005). Final report on the safety assessment of potassium silicate, sodium metasilicate, and sodium silicate. *International Journal of Toxicology*, 24(1), 103–117. <https://doi.org/10.1080/10915810590918643>.

Cline, A., Uwakwe, L. N. e McMichael, A. J. (2018). No sulfates, no parabens, and the “no-poo” method: A new patient perspective on common shampoo ingredients. *Skin of Color Society*, 101(1), 22–26. PMID: 29529111.

Cornwell, P. A. (2018). A review of shampoo surfactant technology: consumer benefits, raw materials and recent developments. *International Journal of Cosmetic Science*, 40(1), 16–30. [https://doi: 10.1111/ics.12439](https://doi.org/10.1111/ics.12439).

Couteau, C., Diarra, H., Schmitt, Z. e Coiffard, L. (2019). Study of the composition of 140 champôs: similarities and differences depending on the sales channel used. *European Journal of Dermatology*, 29(2), 141–159. <https://doi.org/10.1684/ejd.2019.3531>.

CPSC. (2015). *Federal hazardous substances act regulations 16 C.F.R. §1500*. Consumer Product Safety Commission. Bethesda, Maryland, USA.

De La Guardia, M. e Armenta, S. (2011). *Green analytical chemistry: Theory and practice (Vol. 57)*. 1<sup>st</sup> edition, Elsevier Science. New York, USA.

Descalzo, K. M. M. (2018). *Recursos estéticos e cosméticos capilares*. 1<sup>a</sup> edição, Editora Grupo A. Porto Alegre, Brasil.

Draelos, Z. D. (2010). Essentials of hair care often neglected: Hair cleansing. *International Journal of Trichology*, 2(1), 24–29. <https://doi.org/10.4103/0974-7753.66909>.

Gavazzoni-Dias, M. F. R. (2015). Hair cosmetics: An overview. *International Journal of Trichology*, 7(1), 2–15. <https://doi.org/10.4103/0974-7753.153450>.

FDA. (2019). *Guidelines for the validation of analytical methods for the detection of microbial pathogens in foods and feeds*. Food and Drug Administration. Maryland, USA.

FDA. (2023). *Drug products for the control of dandruff, seborrheic dermatitis, and psoriasis*. Food and Drug Administration. Maryland, USA. Acedido em: 20, Abril, 2023, em: <https://www.accessdata.fda.gov/cfcr/CFRSearch.cfm? =21:5.0.1.1.30.8>.

Fernández-Peña, L. e Guzmán, E. (2020). Physicochemical aspects of the performance of hair-conditioning formulations. *Cosmetics*, 7(2), 26–35. <https://doi.org/10.3390/cosmetics7020026>.

- Freire, P. C. B., Riera, R., Martimbianco, A. L. C., Petri, V. e Atallah, A. N. (2010). Minoxidil for patchy alopecia areata: systematic review and meta-analysis. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*, 33(9):1792–1799. <https://doi.org/doi:10.1111/jdv.15545>.
- Gebashe, F. C., Naidoo, D., Amoo, S. O. e Masondo, N. A. (2022). Cosmeceuticals: A Newly expanding industry in South Africa. *Cosmetics*, 9(1), 77–99. <https://doi.org/10.3390/cosmetics9040077>.
- Green, K., Johnson, R. E., Chapman, J. M., Nelson, E. e Cheeks, L. (1989). Preservative effects on the healing rate of rabbit corneal epithelium. *Lens and Eye Toxicity Research*, 6(1), 37–41.
- Gubitosa, J., Rizzi, V., Fini, P. e Cosma, P. (2019). Hair care cosmetics: From traditional shampoo to solid clay and herbal shampoo, A review. *Cosmetics*, 6(1), 36–51; doi:10.3390/cosmetics6010013.
- Heetfeld, A. B., Schill, T., Schroder, S. S., Forkel, S., Mahler, V., Pflutzner, W., Schon, M. P., Geier, J. e Buhl, T. (2019). Challenging a paradigm: skin sensitivity to sodium lauryl sulfate is independent of atopic diathesis. *British Journal of Dermatology*, 183(1), 139–145. <https://doi.org/10.1111/bjd.18564>
- Hordinsky, M., Chu, S., Caramori, A. P. A. e Donovan, J. C. (2022). Hair physiology and grooming, Chapter 31. In Z. D. Draelos (ed.), *Cosmetic dermatology: Products and procedures*. Wiley-Blackwell. Chichester. West Sussex, UK. 222–226 pp. <https://doi.org/10.1002/9781119676881.ch31>.
- Horita, K., Horita, D., Tomita, H., Yasoshima, M., Yagami, A. e Matsunaga, K. (2017). Effects of different base agents on prediction of skin irritation by sodium lauryl sulfate using patch testing and repeated application test. *Toxicology*, 382(1), 10–15. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2017.03.003>.
- IARC. (1999). *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*. International Agency for Research on Cancer. Lyon, France.
- ICH Q2B. (1996). *Validation of analytical procedures: Methodology*. International Conference on Harmonisation. Geneva, Switzerland.
- ISO. (1994). *ISO 5725-1: Accuracy (trueness and precision) of measurement method and results. Part 1. General principles and definitions*. International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland.
- Keshwania, P., Kaur, N., Chauhan, J., Sharma, G., Afzal, O., Altamimi, A. S. A. e Almalki, W. H. (2023). Superficial dermatophytosis across the world's populations: Potential benefits from

nanocarrier-based therapies and rising challenges. *ACS Omega*, 8(35), 31575–31599. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c01988>.

Khan, S. R., Sharma, B., Chawla, P. A. e Bhatia, R. (2022). Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES): a Powerful analytical technique for elemental analysis. *Food Analytical Methods*, 15(1), 666–688. <https://doi.org/10.1007/s12161-021-02148-4>.

Klein, K. e Palefsky, I. (2007). Shampoo formulation. In I. Johansson e P. Somasundaran (eds.), *Handbook for cleaning/decontamination of surfaces*. Academic Press. Oxford, UK. 277–304 pp. <https://doi:10.1016/b978-044451664-0/50008-5>.

Kohl, R. S. (2021). *Desenvolvimento e caracterização de xampu sólido utilizando diferentes óleos vegetais*. Trabalho de Licenciatura em Engenharia Química. Universidade do Vale do Taquari. Lajeado, Brasil. 70 pp.

Lee, E. J. e Cha, H. J. (2019). Inonotus obliquus extract as an inhibitor of  $\alpha$ -MSH-Induced melanogenesis in B16F10 mouse melanoma cells. *Cosmetics*, 6(1), 9–18. <https://doi.org/10.3390/cosmetics6010009>.

Lezana, P., García-Mayoral, M. F., Lamothe, B. e Pena-Abaurrea, M. (2021). Comprehensive ethoxymer characterization of complex alcohol ethoxy sulphate products by mixed-mode high-performance liquid chromatography coupled to charged aerosol detection. *Journal of Chromatography A*, 1639(1), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.461927>.

Mahanta, P. L., Singhb, A. K., Radhamania, R. e Raoc, D. P. (2017). Determination of total sulfur and sulfate sulfur in geological materials of rocks, soils, and sediments by ICP-OES after sample digestion using alkali flux. *Atomic Spectroscopy*, 38(4), 99–115. <https://doi:10.46770/AS.2017.04.004>.

Montgomery, D. C. (2013). *Design and analysis of experiments*. 8<sup>th</sup> Edition, John Wiley e Sons, Inc. New Jersey, USA. 80–88 pp.

Naizet, S. (2016). *Dess de Cosmetologie*. Tese de Doutorado em Cosmetologia. Universidade de Quebec. Chicoutimi. 268 pp.

Nestor, M. S., Ablon, G., Gade, A., Han, H. e Fischer, D. L. (2021). Treatment options for androgenetic alopecia: Efficacy, side effects, compliance, financial considerations, and ethics. *Journal of Cosmetic Dermatology*, 20(12), 3759–3781. <https://doi.org/doi:10.1111/jocd.14537>.

Patel, M. e Patel, N. K. (2022). Ashwagandha-an evergreen shrub view project validation protocol: A Validation study for methods and controls of primary irritation patch testing (PIPT) view project. *Inventi Rapid: Clinical Research*, 2022(1), 1–4. <https://doi:10.13140/RG.2.2.31579.28966>.

Pawlaka, K. e Wojciechowski, K. (2021). Precursor ion approach for simultaneous determination of nonethoxylated and ethoxylated alkylsulfate surfactants. *Journal of Chromatography A*, 1653(2021), 462421–462432. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462421>.

Pereira, D. F. S. (2015). *Fitoterapia nos cuidados capilares: Segurança e eficácia*. Dissertação de Mestrado em Ciências Farmacêuticas. Faculdade de Farmácia, Universidade de Coimbra. Coimbra. 36 pp.

Pum, J. (2019). A practical guide to validation and verification of analytical methods in the clinical laboratory. *Advances in Clinical Chemistry*, 90(1), 215–281. <https://doi:10.1016/bs.acc.2019.01.006>.

Ramcharan, T. e Bissessur, A. (2016). Analysis of linear alkylbenzene sulfonate in laundry wastewater by HPLC–UV and UV–VIS spectrophotometry. *Journal of Surfactants and Detergents*, 19(1),209–218. <https://doi.org/10.1007/s11743-015-1763-x>.

Raue, B., Brauch, H. e Frimmel, F. H. (1991). Determination of sulphate in natural waters by ICP/OES - comparative studies with ion chromatography. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 340(1), 395–398.

Reisman, D. J., Sundaramb, V. S., Al-Abed, S. R. e Allen, D. (2007). Statistical validation of sulfate quantification methods used for analysis of acid mine drainage. *Talanta*, 71(1), 303–311. <https://doi:10.1016/j.talanta.2006.04.002>.

Rebello, T. (2017). *Guia de produtos cosméticos*. 12ª edição, Senac São Paulo. São Paulo, Brasil.

Rudramurthy S. M., Honnavar P., Dogra S. e Yegneswaran P. P. (2014). Association of malassezia species with dandruff. *Indian Journal of Medical Research*, 139(March). 431–437. PMID: 24820838.

Sanders, M. G. H., Pardo, L. M., Franco, O. H., Ginger, R. S., Nijsten, T. (2018). Prevalence and determinants of seborrhoeic dermatitis in a middle-aged and elderly population: the Rotterdam Study. *British Journal of Dermatology*, 178(1), 148–153. <https://doi.org/10.1111/bjd.15908>.

Schwartz, J. R., Mesenger, A. G., Tosti, A., Todd, G., Hordinsky, M., Hay, R. J., Wang, X., Zachariae, C., Ker, K. M., Henry, J. P., Rust, R. C. e Robinson, M. K. (2013). A comprehensive pathophysiology of dandruff and seborrheic dermatitis - Towards a more precise definition of scalp health. *Acta Dermato-Venereologica*, 93(2), 131–137 <https://doi.org/10.2340/00015555-1382>.

Schwitulla, J., Brasch, J., Löffler, H., Schnuch, A., Geier, J. e Uter, W. (2014). Skin irritability to sodium lauryl sulfate is associated with increased positive patch test reactions. *British Journal of Dermatology*, 171(1), 115–123. <https://doi.org/10.1111/bjd.12893>.

Sibbald, C. (2023). Alopecia areata: An updated review for 2023. *Journal of Cutaneous Medicine and Surgery*, 27(3), 241–259. <https://doi.org/10.1177/12034754231168839>.

Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. e Crouch, R. S. (2014). *Fundamentals of analytical chemistry*. 9<sup>th</sup> Edition. Brooks/Cole, Cengage Learning. San Francisco, USA.

SPX Flow. (2013). *Systems technology: Continuous shampoo production*. SPX Flow Technology. North Carolina, USA. Acedido em 18, Dezembro 2023, em: [https://www.spxflow.com/assets/original/BL\\_Continuous\\_Shampoo\\_Production\\_1673\\_US\\_tcm11-7967.pdf](https://www.spxflow.com/assets/original/BL_Continuous_Shampoo_Production_1673_US_tcm11-7967.pdf).

Tao, R., Li, R., Wang, R. (2021). Skin microbiome alterations in seborrheic dermatitis and dandruff: A systematic review. *Experimental Dermatology*, 30(10), 1546–1553. <https://doi.org/10.1111/exd.14450>.

Tavares, K. N., de Lucena, I. O., Toaldo, I. M., Haas, I. C. S., Luna, A. S. e de Gois, J. S. (2020). Optimized sample preparation for sulfur determination in animal feed by inductively coupled plasma – optical emission spectrometry (ICP-OES) with correlation to the total protein content. *Analytical Letters*, 53(14), 2252–2265. <https://doi.org/10.1080/00032719.2020.1736090>.

Tekbas, O. F., Uysal, Y., Oğur, R. e Uysal, B. (2008). Non-irritant baby champôs may cause cataract development. *TSK Koruyucu Hekimlik Bülteni*, 7(7), 1–6. <https://doi.org/10.4137/ehi.s31765>.

Thompson, C. J., Ainger, N., Starck, P., Mykhaylyk, O. O. e Ryan, A. J. (2023). Shampoo science: A review of the physiochemical processes behind the function of a shampoo. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 224(1), 1–12. <https://doi.org/10.1002/macp.202200420>.

USEPA. (2011). *Exposure factors handbook. chapter 17: Consumer products*. United States Environmental Protection Agency. Acedido em: 27, Abril de 2023, em: <http://www.epa.gov/ncea/efh/pdfs/efh-chapter17.pdf>.

Viitala, J. (2018). *Determination of surfactants from foam-formed products*. Master Dissertation in Chemistry. Department of Chemistry Jyväskylä University. Jyväskylä, Finland.143 pp.

Wang, L. H. e Chin, C. Y. (2007). Determination of sulfur in cosmetic products using ion-selective electrode. *Journal of Analytical Chemistry*, 62(7), 688–690. [doi.org/10.1134/S1061934807070143](https://doi.org/10.1134/S1061934807070143).

WHO - World Health Organization. (2005). *Epidemiology and management of common skin diseases in children in developing countries*. World Health Organization. Geneva, Switzerland.

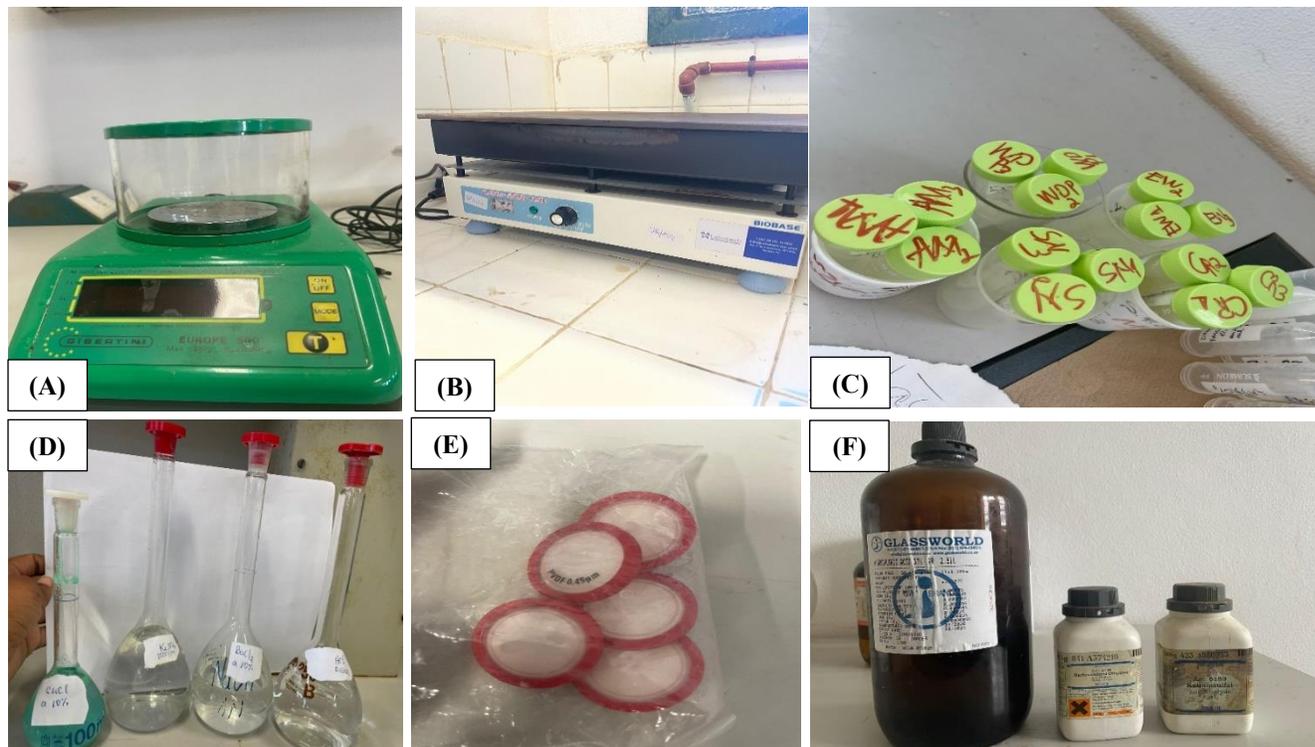
Zhan, P., Li, D., Wang, C., Sun, J., Geng, C., Xiong, Z., Seyedmousavi, S., Liu, W. e de Hoog, G. S. (2015). Epidemiological changes in tinea capitis over the sixty years of economic growth in China. *Medical Mycology*, 53(1), 691–698. <https://doi.org/10.1093/mmy/myv057>

Zhang, Y., Alsop, R. J., Soomro, A., Yang, F. C. e Rheinstädter, M. C. (2015). Effect of shampoo, conditioner and permanent waving on the molecular structure of human hair. *PeerJ*, 2015(10), 1–10. <https://doi.org/10.7717/peerj.1296>.

Ziółkowska, D., Syrotynska, I., Shyichuk, A. e Lamkiewicz, J. (2021). Determination of SLES in personal care products by colloid titration with light reflection measurements. *Molecules*, 26(9), 1–13. <https://doi.org/10.3390/molecules26092716>.

## ANEXOS

### ANEXO A: IMAGENS ILUSTRATIVAS DO PROCEDIMENTO LABORATORIAL



**Figura A-1.** Factos do trabalho experimental. (A) balança analítica; (B) placa de aquecimento; (C) Acondicionamento das amostras depois da digestão; (D) Soluções reagentes preparadas; (E) filtros de fluoreto de polivinilideno; (F) reagentes usados (B).

### ANEXO B: PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### B.1. Preparação dos padrões e branco

O branco e os padrões de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mg/L foram preparados a partir de uma solução padrão de 100 mg L<sup>-1</sup> de sulfato de potássio (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) com 5% HNO<sub>3</sub> conc e água bidestilada. A preparação da série dos padrões de calibração para análise em ICP-OES é resumidamente apresentada na Tabela B-1.

**Tabela B-1:** Preparação dos padrões para ICP-OES

**Tabela 7:** Preparação dos padrões para ICP-OES

Concentração mg L <sup>-1</sup>	V <sub>padrão</sub> (mL)	V <sub>HNO3</sub> (mL)	V <sub>água bidestilada</sub> (mL)	V <sub>final</sub> (mL)
0	0	1	19	20
5	1	1	18	20
10	2	1	17	20
15	3	1	16	20
20	4	1	15	20
25	5	1	14	20
30	6	1	13	20

## ANEXO C: RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### C.1. Dados experimentais da determinação de S nas amostras

**Tabela 8:** Resultados da determinação de S nas amostras de champôs por ICP-OES em %.

**Tabela C-1:** Resultados da determinação de S nas amostras de champôs por ICP-OES em %.

Resultados	Amostras de champô (%)				
	CH-1	CH-2	CH-3	CH-4	CH-5
R1	0,29	4,77	6,50	1,04	0,70
R2	0,30	4,84	6,17	1,11	0,63
R3	0,32	4,82	6,29	1,23	0,57
Média (%)	0,30	4,81	6,32	1,12	0,63
sd (%)	0,01	0,04	0,17	0,10	0,06
RSD (%)	4,88	0,75	2,68	8,54	9,92

## C.2. Formulário

**Tabela C-2:** Resultados da determinação de S nas amostras de champôs por ICP-OES

**Tabela 9:** Resultados da determinação de S nas amostras de champôs por ICP-OES

Parâmetro calculado	Equação usada	Legenda
Desvio padrão (sd)	$sd = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_i)^2}{n - 1}}$ (1)	$\bar{X}$ – Média de x; $X_i$ – Valor individual; N- Tamanho da amostra
Desvio padrão relativo (RSD)	$\%RSD = \left(\frac{sd}{\bar{x}_i}\right) \times 100\%$ (2)	$C_f$ – Conc. Amostra fortificada $C_u$ – Conc. Amostra não fortificada
Recuperação analítica (%)	$Recup. (\%) = \frac{C_f}{C_u + C_a} \times 100\%$ (3)	$C_a$ – Conc. adicionada b – Declive da curva de calibração
Limite de detecção (LD)	$LD = \frac{3,33 \times S_{xy}}{b}$ (4)	$S_{xy}$ – Desvio padrão de y residual;
Limite de quantificação (LQ)	$LD = \frac{10 \times S_{xy}}{b}$ (5)	
Conc. de enxofre %(m/v)	$\% (m/v) = \left[ \frac{C(mg/L) \times V(mL)}{10} \right] \%$ (6)	C – Conc. de S lida em mg/L V – Volume da amostra em mL