

TINTURAS PARA CABELO

CENDI DE CASTRO GUIMARAES

Químico Chefe do Instituto Adolfo Lutz.

MARIA DE ABREU COSTA VALENTE

Químico Chefe do Instituto Adolfo Lutz.

O uso das tinturas para cabelo e outros artifícios é remoto, como prova o encontro, no Egito, de múmias cujos cabelos e unhas eram coloridos com henné.

Na Grécia e em Roma o seu emprêgo era espalhadíssimo vindo, ao que parece, da Fenícia, sofrendo apenas eclipses passageiros, mas nunca totais. Na Idade Média o seu uso, como o de todos os artifícios, era severamente condenado, mas nem por isso foi abandonado; elas tinham como base, quasi sempre, compostos arsenicais ou plúm-bicos e já era notória a sua nocividade. A medida que se tornavam melhor conhecidas as plantas tintoriais, foram sendo experimentadas para a cosmética; infelizmente, porém, os corantes vegetais não eram muito resistentes, de modo que continuaram a ser usados os compostos minerais.

Quando os corantes sintéticos começaram a suplantiar os vegetais, foi lembrado o seu emprêgo para tingir cabelos; nem todos se prestaram para êsse fim.

Os derivados da hulha dividem-se, neste particular, em 2 grupos: o primeiro que se poderia chamar dos corantes pròpriamente ditos, não deu resultados estáveis, tendo sido necessário recorrer às substâncias intermediárias, isto é, substâncias incolores, geralmente amino-compostos, que em presença do ar desenvolvem corantes que se fixam nos cabelos.

Formaram logo um grupo numeroso, em que predominavam as diaminas e aminofenois, vindo completar a série de tinturas usadas, cuja classificação pode ser feita do seguinte modo:

- 1.º Tinturas, tendo por base um metal pesado
- 2.º " " " " permanganato de sódio ou potássio
- 3.º " " " " um derivado orgânico
- 4.º " vegetais
- 5.º " mixtas

Além dessas é muito conhecido o emprêgo da água oxigenada só, ou com amoníaco para mudar a côr dos cabelos, já fazendo parte da linguagem corrente, como sinônimo de loira, o termo "oxigenada".

TINTURAS METÁLICAS

Entre as que teem por base um metal pesado, as de prata e chumbo são as que dão as mais lindas tonalidades; são usadas também as de Bi e Cu. As que contêem ferro, níquel, cobalto, podem transmitir aos cabelos uma falsa côr preto acinzentado, devida à formação de oxissulfuretos, sendo necessário muita prática para empregá-las com sucesso.

Entre as fórmulas mais comuns à base de prata e consideradas quasi inofensivas, podemos citar as seguintes, vendidas às vezes como vegetais:

Azotato de prata cristalizado	25 grs.
Sulfato de cobre puro	1 grs.
Amoníaco líquido	15 grs.
Água distilada q. s. p.	1 litro

Para castanho claro:

N.º 1	{	Azotato de prata cristalizado	4,50 grs.
		Água distilada	100 cm ³
		Amoníaco puro Q. S. para redissolver o pp. formado pelas primeiras gotas	
N.º 2	{	Monossulfureto de sódio	3,50 grs.
		Carmin pulverizado	0,01 grs.
		Essência sintética de rosas	2 gotas
		Água de rosas	100 cm ³

Dos produtos contendo chumbo cujo uso era preferido por não mancharem a pele nem a roupa, uns eram preparados com acetado neutro e hipossulfito e outros com sub-acetado e enxofre, como a seguinte:

Sub-acetato de chumbo líquido	25 grs.
Enxofre precipitado	25 grs.
Glicerina neutra	30 grs.
Extrato de jasmim	10 grs.
" de ylang ylang	10 grs.
Ionona (violetal)	1 grs.
Água destilada de rosas	200 grs.
" " q. s. p.	1 litro

Quasi sempre são postas à venda em dois frascos contendo um a substância que vai formar a matéria corante e outro a que se poderia comparar ao revelador fotográfico e que é às vezes um sulfureto alcalino, hipossulfito de sódio, ou no caso dos sais de prata, um redutor enérgico como o ácido pirogálico.

TINTURAS PERMANGÁNICAS

Usadas na proporção de 50‰, são praticamente inofensivas; a tonalidade castanha obtida é bonita, mas, devido ao alto poder oxidante torna os cabelos quebradiços. A redução é às vezes facilitada pela adição do hipossulfito de sódio.

TINTURAS ORGÂNICAS

São produtos em cujas fórmulas se encontram a tinta da China, o ácido gálico, pirogálico, parafenilenodiamina, ou outras diaminas como a dimetil parafenilenodiamina, orto e paratoluilendiamina (Primal) e aminofenóis. Entre estas só é completamente inofensiva a tinta da China e depois dela o ácido gálico, mas não dão côres muito fixas.

Tintura à base de ácido pirogálico

Ácido gálico puro	10 grs.
Terpineol	1 grs.
Extrato de lilaz	3 grs.
Água destilada fervida	1000 grs.

As fórmulas mais comuns são:

Tintura à base de ácido gálico (pouco perigosa)

Ácido pirogálico puro	25 grs.
Tintura de verbena	10 gotas
Água de rosas	1000 grs.

A coloração obtida é progressiva, aumentando por exposição ao ar, a última fórmula pode se tornar perigosa quando, para obter côres escuras, a dose de ácido pirogálico é aumentada.

São mais usadas pela estabilidade de côr, as que contêm diaminas e, principalmente, por transmitirem aos cabelos todos os tons de louro claro ao preto azulado, as misturas de parafenilenodiamina e diamido fenol. A dose de substância ativa varia conforme a tonalidade desejada:

Líquido A

Negro	{	Cloridrato de parafenilenodiamina	20 grs.
		Água destilada	1000 grs.
Castanho	{	Diamidofenol	5 grs.
		Parafenilenodiamina	5 grs.
		Água destilada	1000 grs.
Louro	{	Cloridrato de parafenilenodiamina	1 grs.
		Diamidofenol	2,50 grs.
		Água destilada	1000 grs.

Líquido B

Água oxigenada ou uma solução de bicromato de potássio a 5‰ à qual se adiciona a parafenileno no momento de usar.

TINTURAS VEGETAIS

São usadas a noz de Galha ou tanino, o henné, extrato de nozes, de noqueira, camomila, ruibarbo, índigo.

A noz de Galha é usada não propriamente como matéria tintorial, mas para reforçar as côres obtidas com outras substâncias. O henné, conhecido também como alheña ou alcanna, é obtido das folhas de *Lawsonia inermis* ou, às vezes, de plantas afins; seu princípio ativo, um tanoglucoosídeo, foi estudado por Abd-el-Azis Her-raouy. O henné pode ser empregado em tintura ou sob a forma

de pasta. Suas folhas misturadas com as de *Indigofera argentea*, constituem a chamada tinta persa; obtém-se côres naturais e duradouras, mas é necessário muita habilidade para applicá-las.

Para pardo claro	80 p. índigo	—	40 p. henné
" louro escuro	70 p. "	—	50 p. "
Castanho escuro e negro	90 p. "	—	30 p. "

Trituram-se as folhas com água até formar pasta uniforme, que se possa aplicar sôbre o cabelo engordurado, formando uma espécie de capacete. Para o tom louro deixa-se meia hora e para os escuros de 2 a 4 horas em corrente de vapor a 25°. Quanto maior a porcentagem de índigo, mais derivará a côr para o azulado.

O extrato de nozes tingem em côr castanho natural; seus princípios ativos são a hidrojaglona, a juglona (5 oxi-a-naftoquinona) e o pirogalol que, em solução alcalina, oxida-se fâcilmente.

A fórmula seguinte inofensiva, é indicada para colorir os cabelos em louro dourado:

Chá preto comum	1 grs.
Pequena camomila alemã	50 grs.
Água destilada de rosas	350 grs.
Tintura de ruibarbo a 1/5	200 grs.

TINTURAS MIXTAS

Suas fórmulas variam muito. Há misturas de parafenileno-diamina e água oxigenada, com ou sem amoníaco; de ácido pirogálico e sais de cobre e prata; de noz de Galha com noqueira e ferro.

A tintura turca ou Rastik é constituída, às vezes, por agalhas torradas, trituradas com azeite, óxido de ferro pulverizado e oxidulo de cobre; noutras fórmulas é empregada a mistura de limalha de ferro e de cobre. Esta, de mistura com o henné ou índigo, é também muito usada.

O Henné-l'Oreal, segundo Ullmann, é preparado com henné e sais de cobre.

INCONVENIENTES

Quasi todas são mais ou menos nocivas exceto as puramente vegetais. A água oxigenada, assim como o permanganato e amoníaco, não são nocivos, tornam apenas o cabelo quebradiço. Das

tinturas metálicas, as que contêm Fe, Ni, Co, Mn, isentos de As, não são tóxicas, ao contrário das de Bi, Cu e Pb.

Os corpos gordurosos facilitam a absorção do chumbo, sendo mais frequentes os acidentes locais em pessoas que sofrem de seborreia. O uso de brilhantinas e, principalmente, de óleos vegetais que se torna necessário para corrigir a falta de brilho dos cabelos, artificialmente coloridos, é outra causa de irritações do couro cabeludo.

Os sintomas de envenenamentos, segundo Ogier-Kohn Abrest, podem ser assim resumidos: "a intoxicação saturnina aguda provoca retardamento da circulação, resfriamento e paralisia das extremidades, mas é mais frequente o envenenamento crônico tendo por sintomas a inflamação das gengivas nas quais se forma uma aureola cinzento claro, artralguas, perturbações da vista e do sistema nervoso, além das clássicas cólicas."

Com os sais de cobre as gengivas retraem-se, cobrindo-se de uma aureola vermelho escura, os vômitos e cólicas aparecem, como nas intoxicações plúmbicas, além da icterícia pronunciada; os sintomas musculares diferem muito dos anteriores, não ocasionando paralisias. De um modo geral, a intoxicação cúprica é menos grave que a saturnina.

Os sais de prata produzem acidentes locais assemelhando-se neste ponto aos derivados orgânicos.

O bismuto, menos empregado, provoca sobretudo alterações da nutrição, semelhantes às do fósforo, além de emagrecimento e erupções cutâneas.

Para obtenção de tonalidades escuras adicionam-se às vezes, sulfuretos metálicos, que, além do perigo inerente à sua conhecida ação depilatória, podem, pela irritação do couro cabeludo, apressar a absorção, agravando as intoxicações.

As tinturas orgânicas, cujo emprêgo é mais frequente são talvez as mais perigosas. Os acidentes locais surgem, às vezes, na primeira aplicação ou após uso repetido; a produção de eczemas rebeldes e outras manifestações mórbidas já tem chamado a atenção de muitos pesquisadores. Erdmann ⁽¹⁾ estudou-as sob o ponto de vista químico e fisiológico. A fenilenodiamina oxidada pelo permanganato de potássio, em excesso e a frio, sofre destruição completa do núcleo aromático, formando-se anidrido carbônico amôniaico e um pouco

de ácido cianídrico. É possível que a mesma transformação tenha lugar no organismo, o que explicaria em parte os seus efeitos.

Pode-se, com mais segurança, atribuir sua ação à quinona diimina ($\text{NH-C}_6\text{H}_5\text{-NH}$) que se forma em meio alcalino e depois é em parte polimerizada dando substâncias tintoriais e em parte completamente oxidada, formando os mesmos produtos que na reação anterior. Esta imina irrita violentamente as mucosas e a pele, podendo-se-lhe atribuir os eczemas locais e algumas perturbações gerais, principalmente as que atingem o sistema nervoso central. A sintomatologia inicia-se pelo aparecimento de pápulas com intolerável prurido; segue-se uma espécie de eczema úmido, as pálpebras e, às vezes todo o rosto, incham; os lábios e mesmo o interior da boca tumefazem-se, sendo frequentes dores de cabeça violentas, arrepios e excitação nervosa.

Dubois e Vignon² em experiências em cães, constataram que na dose de 0,01 por quilograma, provoca vômitos, diarréia, coma e morte.

A intoxicação pelos aminofenóis é semelhante.

Ogier e Kohn Abrest³, embora achando que estas tinturas orgânicas acarretam inconvenientes, não as reputam tão perigosas, pois são pequenos os acidentes em relação ao grande número de pessoas que delas se utilizam.

É difícil fazer uma estatística porque poucos são os que confessam aplicá-las.

O pirogalol, resorcina e hidroquinona atuam sobre a circulação, produzindo abaixamento de temperatura, convulsões clônicas e paralisia muscular.

O pirogalol em contacto com os tecidos rouba-lhes o oxigênio, provocando reações locais; absorvido, pode determinar violenta irritação do tubo digestivo e hemoglobinúria. A resorcina, tão empregada pela sua ação antisséptica e queratoplástica, é ligeiramente cáustica; como fenômenos de intoxicação geral aparecem suores profusos, depressão e distúrbios cerebrais.

Tentou-se diminuir essa ação nociva; para o pirogalol parece dar resultado a introdução na molécula dum radical sulfônico (⁴).

Colman e Loewy⁵ verificaram que a parafenileno, combinada com substâncias redutoras, tinha suas propriedades tóxicas dimi-

nuidas; recomendam a sua substituição por uma solução de paratoluilenediamina com sulfitos neutros, a que deram o nome de Primal.

Colman e Wolffenstein julgam ser a menor toxidez das tinturas sulfitadas, devida à formação intermediária das bases de Bandrowsky; nos cabelos, por oxidação rápida ao ar, essas leucobases originam a coloração desejada, sem que no organismo se formem as quinonas di-iminas.

Esta é, talvez, a única opinião favorável, pois segundo autôres que delas se têm ocupado, apesar do emprêgo dos sulfitos para retardar a oxidação, os acidentes são frequentes.

Quanto às doses tóxicas sua determinação é muito difícil; experiências feitas dão, para cães (4) a de 0,01 e para rãs a de 0,1 por quilograma de animal. Nos organismos superiores esta dose varia com a velocidade de absorção e a predisposição individual. A ação nociva manifesta-se mais rapidamente nas pessoas sofrendo de artério-esclerose, diabetes, reumatismo ou nas que têm qualquer lesão renal.

PRECAUÇÕES E ANTIDOTOS

Antes de submeter os cabelos à ação de uma tintura é preciso ter o cuidado de desengordurá-los com shampoo, borax ou uma solução de soda a 5‰.

A água sedativa (mistura de cânfora, amoníaco e cloreto de sódio) não deve ser empregada quando a tintura é orgânica, porque favorece a absorção dos produtos, produzindo acidentes às vezes graves.

Os cabeleireiros costumam experimentar a tolerância individual, fazendo um "test", isto é, aplicando a tintura numa pequena zona previamente desengordurada; si ao cabo de dois dias não houver irritação, nem mesmo ao exame com lente, aplicam a tintura sem receiar acidentes; no entanto êstes, às vezes, aparecem, após o primeiro emprêgo.

As perturbações provocadas pelas tinturas metálicas são tratadas do mesmo modo que as intoxicações profissionais: para o chumbo o emprêgo de iodeto de potássio facilita a eliminação, pela formação do iodeto de chumbo; a terapêutica para as tinturas orgânicas se resume no emprêgo de alcalinizantes que facilitem a eliminação, sem contudo fatigar os rins.

MÉTODOS ANALÍTICOS

Conhecida a ação nociva desses produtos de toucador, impugna-se o estabelecimento de processos analíticos que permitissem a sua identificação, evitando confusão entre tinturas vegetais inofensivas e produtos nocivos.

ÁGUA OXIGENADA

Quando ela se encontra pura basta para caracterizá-la a clássica reação de solubilização do ácido percrômico em éter, a libertação do iôdo de uma solução de iodeto de potássio ou a coloração dada ao papel iodoamidonado.

TINTURAS METÁLICAS

Os processos para pesquisa e dosagem dos metais são os comumente usados em química analítica, não sendo necessário descrevê-los.

Nas tinturas, contendo chumbo, pode-se à primeira vista dizer se foi empregado como redutor enxofre ou hipossulfito, pelo volume do depósito existente, que é muito mais abundante no primeiro caso. Citemos de passagem, pela sua simplicidade, a técnica de Guareschi: trata-se o líquido por água régia, evapora-se à secura; no resíduo fervido com água permanece insolúvel o cloreto de prata que é separado por filtração; pelo resfriamento precipitar-se-á a maior parte do cloreto de chumbo e tornando a filtrar ficará no líquido somente o cloreto de cobre.

Mesmo em presença de substâncias orgânicas como glicerina, essências ou outras, destinadas, à exemplo do carmin, a lhes dar melhor aspecto, as reações características e às vezes até a dosagem dos metais pode ser feita diretamente. Quando não for possível, uma incineração resolverá a dificuldade.

TINTURAS VEGETAIS

A presença de ruibarbo é revelada pela reações das antraquinonas que podem ser extraídas pela benzina em meio do clorídrico: a água amoniacal agitada com esta solução benzênica tomará cor vermelho cereja ou arroxeadas. Nas tinturas que devem sua ação a

tanoides, como a noz de Galha, nogueira, etc., obtêm-se as reações comuns a êstes, que não permitem contudo, sua caracterização, por serem usadas raramente isoladas.

TINTURAS ORGÂNICAS

As substâncias sintéticas empregadas para colorir peles, cabeleiras ou cabelos, aumentam continuamente de número pelas tentativas do emprêgo de novos compostos ou pela modificação introduzida nas moléculas dos já conhecidos.

A mudança constante nesses preparados dificulta extraordinariamente a tarefa do analista. Quando são constituídas por uma substância única, é fácil sua identificação, quer pelo ponto de fusão, quer pelas reações cromáticas, embora a oxidabilidade dêstes produtos torne delicada a sua obtenção.

Pirogalol — Ponto de fusão 131-132°C.

Reações habitualmente citadas:

Reativo de Liebermann (ácido sulfúrico com 6% de nitrito de potássio). Coloração parda.

Percloroeto de ferro — côr vermelho pardo.

Sulfato ferroso — coloração azul.

Fenilenodiaminas — Os três isômeros teem pontos de fusão e ebulição bastante diferentes.

	Ponto de fusão	Ponto de ebulição	Percloroeto de ferro	Gás sulfídrico	Anilina e bicromato
Orto	102°	252°	vermelho	nada	nada
Meta	63°	287°	nada	nada	nada
Para	147°	267°	verde depois violeta	violeta	formação de safraninas

É empregado o derivado "Para" que cristaliza do éter em tablettes e da água em cristais monoclinicos que se transformam lentamente em rômnicos.

A solução clorídrica levemente aquecida com gás sulfídrico e percloroeto de ferro torna-se violeta (violeta de Lauth).

A mesma solução com anilina e percloroeto de ferro adquire côr azul intensa (indamina).

Sulfato ferroso — coloração verde claro.

Adicionado ao leite cru cora-o em azul escuro.

Erdmann as identifica extraindo a quente o corante dos cabelos ou pelissas, por ácido clorídrico ao 1/4 que adquire côr vermelho cereja; o líquido filtrado, resfriado é tratado pelo nitrito de sódio. O diazoico formado de côr pardo amarelado dá, combinado com o ácido betanaftol sulfônico, côr violeta intensa e uma tira de papel de filtro nele mergulhada cora-se em azul.

Lauth estudou as reações de várias diaminas com peróxido de chumbo obtendo os seguintes resultados:

	<i>Solução aquosa</i>	<i>Solução alcoólica</i>
Anilina	vermelho violeta até vermelho pardo	vermelho violáceo até vermelho pardo
Metilanilina	verde azul violeta até azeitonada	violeta, vermelho violáceo azeitonado
Dimetilanilina	amarelo avermelhado até verde	avermelhado de pois verde
Etilanilina	verde, azul violeta depois azeitonado	violeta, vermelho violeta depois azeitonado
Dietilanilina	amarelo avermelhado	amarelo esverdeado
Difenilamina	ligeiramente azul depois violeta	verde depois azeitona
Metilfenilamina	vermelho fucsina, violeta depois pardo	violeta
O toluidina	verde escuro até violeta	vermelho violeta
P toluidina	vermelho pardo	vermelho sangue
Dimetil-o toluidina ...	vermelho pardo	verde escuro azeitonado
Dimetil-p-toluidina ...	verde escuro depois amarelo	verde escuro depois amarelo
O e p xilidina	azul violáceo	vermelho violeta
Meta xilidina	azul violáceo	pardo
Metilfenilenodiamina .	pardo	esverdeado até pardo
Parafenilenodiamina ..	esverdeado até pardo	amarelo pardo
Dimetilmetafenilenodiamina	amarelo pardo	vermelho fucsina até azul
Dimetilparafenilenodiamina	vermelho fucsina depois violeta escuro	escuro
Toluilenodiamina	vermelho pardo	vermelho pardo
Dimetil-o-anisidina ...	violeta	verde depois azeitonado
Dimetil-p-anisidina ...	amarelo escuro	amarelo escuro

Aminofenóis são compostos muito instáveis, escurecendo ao ar, dando com oxidantes coloração vermelha.

Os diamidofenóis que se assemelham uns aos outros, principalmente o 2,4 e o 2,6 são bastante empregados. Decomponíveis pelo calor não se pode determinar os seus pontos de fusão. O sulfato do 2,4 diamidofenol cristaliza em placas rômbricas e o do 2-6 em agulhas. Alguns deles podem ser caracterizados pelos produtos de benzoilação.

R. Cerbelaud organizou uma série de reações permitindo diferenciar a parafenilendiamina do diamidofenol, ácido pirogálico, gálico e henné. (Quadro I).

TINTURAS MIXTAS

No mercado raramente se encontram produtos constituídos por um princípio ativo único. Além da adição de corantes, perfumes, substâncias redutoras ou estabilizantes, quasi tôdas são misturas, ora de sais metálicos e derivados orgânicos, ora destes e corantes vegetais ou de fenois, amins e aminofenóis.

Sua análise é delicada, torna-se demorada exigindo cuidados especiais, forçando mesmo a mudança de orientação a cada passo. Recebendo há tempos uma série de tinturas, verificamos tratar-se de misturas de parafenilendiamina e diamidofenóis, tendo algumas sulfitos, outras sabões alcalinos. Para dosagem de seus componentes recorreremos, por sugestão do Dr. Bruno Rangel Pestana, ao processo recentemente aconselhado pela A.O.A.C. (6). De fato, nos Estados Unidos nos últimos anos, a questão de contrôle dos produtos empregados em cosmética tem despertado grande interesse. Na reunião anual (1939) desta associação, alguns associados foram encarregados de apresentar um relatório sobre o assunto, em vista das últimas disposições da F.F.D.C. Act. 1938. Desempenhando-se da incumbência Shupe adotou para separação dos diamino e aminofenóis a seguinte técnica:

EXTRAÇÃO DE DIAMINAS

Num separador (um extrator contínuo é recomendado) a 5 cm³ de uma solução aquosa do produto a analisar, adiciona-se um excesso de 2cm³ de soda a 50% e 0,05 de sulfito de sódio e extrae-se com éter etílico.

QUADRO I

REATIVOS	Parafenilenodiamina	Diamido fenol	Ácido pirogálico	Ácido gálico	Henné extratos
5 cm.3 de líquido suspeito filtrado e diluído tratado por 5 gotas de água de Javel e 1 gota de ácido clorídrico diluído a 1/10 dão	Uma bela cor verde esmeralda muito fugaz.	Uma bela cor vermelho framboeza muito estável.	Uma cor amarelo pardo. Cor vesuvina.	Uma cor negro-vermelho depois negro carregado.	A cor não se modifica ou acentua-se ligeiramente.
Juntando um excesso de ácido clorídrico puro, não diluído, na mistura acima	A cor desaparece imediatamente.	A cor se acentua e passa ao vermelho vinoso.	A cor se acentua e passa ao amarelo limão carregado.	A cor desaparece e o líquido torna-se amarelo ambar claro.	A cor desaparece e o líquido torna-se incolor.
Uma nova tomada de ensaio de 5 cm.3 de líquido suspeito e adicionada de 0,20 mais ou menos de nitrito de sódio e depois de ácido clorídrico, dá	Uma cor amarelo vivo que se atenua pelo excesso de ácido clorídrico	Uma cor pardo amarelado análoga às soluções de vesuvina persistindo pela adição de um excesso de ácido clorídrico.	Uma cor amarelo alaranjado cor das soluções de bicromato.	Uma cor amarelo palha claro.	Uma cor que não muda ou se atenua.

Ao frasco contendo éter juntam-se 3 a 4 gotas de soda a 50%. A extração é continuada até remover as diaminas (três horas quando o extrator é eficiente). O solvente deve ser filtrado em tampão de algodão, sendo as últimas porções evaporadas espontaneamente; deixa-se o resíduo algum tempo em secador e pesa-se.

EXTRAÇÃO DE AMINOFENOIS

Depois de removidas as diaminas, neutralisa-se com ácido clorídrico concentrado a solução, resfriando-a. Deve-se manter sobre o líquido uma camada de éter acético para evitar oxidação. Obtida uma ligeira acidez junta-se um pequeno excesso de bicarbonato de sódio em pó e extrae-se o acetato de etila reunindo as diversas porções do solvente, lavando-as 5 cm³ de água, filtrando e evaporando em pesa filtro tarado; a evaporação deve ser feita em B. M. ou corrente de gás carbônico, sendo terminada à frio. Seca-se em secador e pesa-se. A separação é baseada na retenção dos aminofenois pelos álcalis, sendo que o parametilaminofenol necessita forte concentração oxidrídica para sua retenção. O clorofórmio não se revelou um bom solvente, pela sua tendência a reagir com as aminas. Para extração em meio alcalino o acetado de etila gradativamente hidrolisado pela alcalinidade do meio arrastava um pouco de parametilaminofenol, tendo sido por êsse motivo, escolhido o éter como solvente. A recuperação de diaminas adicionadas foi ótima e a dos aminofenois, embora levemente inferior, sempre de 94% ou mais.

As diaminas podem ser convertidas em derivados acetilados e pesadas sob esta forma para se verificar a exatidão do processo de extração, sendo também citada, embora sem detalhes, a sua precipitação sob a forma de sílico ou fosfo-tungstato para separação posterior das aminas livres.

Experimentando estas modificações não achamos que fossem mais vantajosas que o processo de extração.

Empregando êste último preferimos não evaporar todo o solvente, mas sim uma parte alíquota dêste, para evitar oxidação do produto que se dá com evaporação demorada mantendo sempre os líquidos em atmosfera de gás carbônico.

Os resultados por nós obtidos em tinturas muito conhecidas e bastante usadas foram as constantes do quadro II.

QUADRO II

C Ó R	Louro	Castanho	Clara	Preto	Castanho claro	Preto	Preto	Castanho	Castanho escuro	Castanho
Reação ao tornesol	alcalina	alcalina	alcalina	alcalina	alcalina	alcalina	alcalina	alcalina	alcalina	alcalina
Resíduo a + 100° C	0,580	0,460	0,260	19,680	9,770	18,940	5,800	6,600	8,140	4,400
Resíduo mineral fixo	0,030	0,050	traços	0,440	4,440	0,880	0,140	1,110	0,600	0,020
Parafenilendiamina	0,100	contém	contém	2,000	0,200	1,500	0,250	1,200	0,700	0,800
Aminofenóis solúveis em éter acético .	0,400	0,200	contém	2,600	1,200	17,200	4,400	4,200	6,400	3,600
Aminofenóis insolúveis nos solventes neutros	contém	contém	contem	contém	contém	contém	contém	contém	contém	contém
Anion sulfuroso	r. neg.	r. neg.	r. neg.	r. pos.	r. pos.	r. pos.	r. pos.	r. pos.	r. pos.	r. pos.
Amoníaco	contém	contém	contém	contém	contém	contém	contem	contém	contem	contem
Metais pesados	ausência	ausência	ausência	ausência	ausência	ausência	ausência	ausência	ausência	ausência

TINTURAS PARA CABELO

Para separar o (para) 2-5 diaminotolueno, do (meta) 2-4-diaminoanisol, dissolvem-se as diaminas em álcool a 95% e junta-se 1 cm³ de ácido sulfúrico a 1:1. Ao cabo de 15 minutos filtra-se para separar o sulfato de diaminotolueno que é insolúvel. Alcalinisa-se o líquido alcoólico com amoniaco e extrae-se com clorofórmio. Os líquidos clorofórmicos são lavados com água para eliminar o álcool, evaporados, secos e pesados.

O precipitado de sulfato dissolvido em solução amoniacal com um pouco de sulfito de sódio é também extraído com clorofórmio, o qual, evaporado, abandonará o diaminotolueno.

Quando, além das diaminas e aminofenóis, há na fórmula do cosmético difenóis como o pirogalol, ou a resorcina, empregada para fornecer o tom louro acinzentado, a sua extração pode ser feita pelo éter em meio ácido, antes da separação das diaminas (Guareschi).

A presença de sabão frequentemente dificulta essa análise.

Shupe aconselha para separá-lo, a decomposição em meio ácido e extração dos ácidos graxos com clorofórmio.

Parece-nos que esta técnica arrisca o arrastamento de parte, pelo menos, dos difenóis, podendo o problema ser solucionado separando os ácidos graxos pelo resfriamento e filtração em filtro molhado, como se faz habitualmente nas análises de gorduras e sabões. Estes processos não são perfeitos.

A variedade de fórmulas e pouca estabilidade de seus componentes, exige que sejam continuadas as pesquisas, para obtenção de métodos adequados, sobretudo para separação de grande número de produtos sintéticos.

O mesmo autor tem apresentado em revistas posteriores novos métodos para análise das tinturas. Continuaremos a experimentá-los a medida que obtemos material para fazê-lo, tentando estabelecer normas analíticas adequadas aos produtos utilizados entre nós.

LEGISLAÇÃO

Em quasi todos os regulamentos sanitários a venda de tinturas metálicas e orgânicas é proibida ou cercada de restrições.

Na legislação italiana há o seguinte dispositivo: "É proibida a venda de cosméticos e tinturas usadas para cobrir a pele, cabelos-

e barba, preparados com compostos metálicos venenosos, tais como: mercúrio, chumbo, cobre, prata e arsênico ou compostos orgânicos venenosos: a parafenilenodiamina (diamidobenzina, amidofenilamina) e paraamidofenol, o ácido pirogálico, etc., quando na rotulagem e anúncios ao público não sejam indicadas a qualidade e quantidade das substâncias venenosas que entram na sua composição e que não trazem bem claramente a palavra "veneno".

A legislação francesa inclui tôdas estas substâncias na tabela "C" e diz num artigo: "As tinturas e loções para cabelo, cosméticos e produtos de "toilette" preparados com substâncias da tabela "C", não podem ser expostos à venda ou vendidos senão em recipientes trazendo uma etiqueta indicando o nome das substâncias que entram em sua composição e revestidos de um friso de côr verde com a palavra "Perigoso".

Depois de conhecidos vários envenenamentos e acidentes locais, a legislação alemã incluiu a parafenilenodiamina entre as substâncias tóxicas, proibindo a sua venda livre.

Em vista do aumento considerável do uso de cosméticos o Food and Drug Act passou a chamar-se, quando promulgado em 1938 Food, Drug and Cosmetic Act. Este considera adulterado o cosmético que contiver substância venenosa ou deletéria capaz de torná-lo nocivo aos que o usam da maneira aconselhada pelo rótulo, ou do modo habitual.

Esta disposição não se aplicará às tinturas para cabelo, contendo derivados da hulha, que tragam no rótulo, em caracteres nítidos: "Cuidado. Este produto contém ingredientes que podem em certas pessoas ocasionar irritações da pele e antes do uso deve ser feita uma prova preliminar de acôrdo com as indicações do rótulo. Este produto não deve ser usado para tingir cílios e supercílios, podendo causar cegueira" e êstes rótulos devem trazer instruções adequadas sôbre o modo de efetuar a prova.

W. G. Campbell, chefe do Departamento da Administração de Alimentos e Drogas do Departamento de agricultura Norte Americano, consultado sôbre a substituição da parafenilenodiamina pelo tolulilenodiamina opinou, em vista dos efeitos nocivos também verificados com êste último, pela sua inclusão no mesmo artigo.

Na legislação Brasileira que conseguimos consultar, não encontramos disposição alguma a respeito dos corantes intermediários da hulha. Parece-nos que seria de grande utilidade a regulamentação

dêstes produtos, cujo uso, como nos Estados Unidos, cresce de dia para dia. Mau grado a opinião de autoridades como Erdmann e Loewy, a apregoada inocuidade dos derivados sulfonados não está claramente provada.

Loewy fez as provas com o primal, na espádua de pacientes e animais cujo pelo fôra raspado; estas devem ser feitas na pele e couro cabeludo e não exclusivamente na epiderme.

A proibição total dêstes preparados não sendo possível, seria pelo menos de desejar que os seus rótulos trouxessem bem claras, as mesmas declarações exigidas pela lei norte americana, quanto à possível nocividade e obrigatoriedade da prova preliminar; impedir rigorosamente que fossem dadas como vegetais, tinturas mixtas ou metálicas, proibir aos cabeleiros de as utilizarem sem que os clientes verifiquem os rótulos e os seus dizeres, obrigando-os a só empregar as tinturas em sua embalagem original, pois raramente é o consumidor quem as adquire.

Não é um problema fácil de resolver, dada a dificuldade de uma fiscalização eficiente; em vista dos perigos que as tinturas acarretam, seria benéfica um pouco de severidade, embora trouxesse inevitavelmente alguns prejuízos.

Quanto aos métodos analíticos, não têm ainda a precisão e celeridade desejadas, mas agora que a atenção foi despertada para o assunto, é possível que muito, em breve esteja solucionado o problema.

BIBLIOGRAFIA

- 1 — ERDMANN — Sobre o tingimento de cabelos com parafenilenodiamina, Transcrição do Journal de Pharm. et Ch. (O, 6, XXIII, 36).
- 2 — DUBOIS e VIGNON — (C. R. A. S., CVII, 533).
- 3 — OGIER e KOHN ABREST — (Traité de Chimie Toxicologique).
- 4 — AGFA — (D. R. P. 178295) M. SCHIFF, (A. 178, 179, 1895).
- 5 — COLMAN e LOEWY — (Deut. Med. Woch., 911).
- 6 — Assoc. Of. Agric. Chem., Vol. XXIV — 941.