

IDENTIFICAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE CONTAMINAÇÃO METÁLICA EM PASTAS DENTIFRÍCIAS

Leiko Wakimoto HANAI*

Maria Aparecida Donnini MANCINI*

Marcos Antonio CORRÊA*

Arilce dos Anjos TEIXEIRA**

- **RESUMO:** O método da cromatografia em camada delgada foi usado para a verificação da possível contaminação metálica ocorrida em pastas dentifrícias pela embalagem metálica. O uso da celulose microcristalina em conjunto com fases móveis e reveladores adequados forneceu ótimos resultados. O método foi testado em pastas dentifrícias adquiridas no comércio. Pelos ensaios realizados constatou-se que a impermeabilização interna da embalagem pelo filme plástico protege a pasta dentifrícia contra a contaminação pelos constituintes da embalagem.
- **UNITERMOS:** Dentifrícios; embalagem de medicamentos; cromatografia em camada delgada.

Introdução

Dentifrícios são produtos utilizados como auxiliares da escova dental na remoção de materiais aderentes e restos alimentares da superfície dos dentes.^{1,3,7} Tal finalidade é normalmente cumprida com a utilização de produtos abrasivos, auxiliados pelos agentes tensoativos detergentes, que além de serem responsáveis pela indispensável formação de espuma, auxiliam na remoção de sujidade. Os principais agentes abrasivos utilizados em pastas dentifrícias compreendem, entre outros, o carbonato de cálcio, fosfato dicálcico anidro, fosfato tricálcico, pirofosfato de cálcio, hidróxido de alumínio, trisilicato de magnésio, metafosfato de sódio, silicato de zircônio, silicato de sódio e alumínio, fosfato de amônio dibásico e dióxido de silício.^{3,7,8}

* Departamento de Fármacos e Medicamentos – Faculdade de Ciências Farmacêuticas – UNESP – 14801-902 – Araraquara – SP.

** Estagiária – Departamento de Fármacos e Medicamentos – Faculdade de Ciências Farmacêuticas – UNESP – 14801-902 – Araraquara – SP.

Apesar de os dentifrícios apresentarem-se sob variadas formas físicas, se observarmos os aspectos conveniência e economia, indiscutivelmente são as pastas dentais semi-sólidas, embaladas em tubos metálicos, os representantes de maior importância. Para adequado ajuste do produto a este tipo de embalagem, tornou-se necessário adicionar-se às pastas substâncias umectantes, lubrificantes e agentes geleificantes (espessantes hidrófilos).

Os tubos de alumínio, por serem brilhantes, fortes, facilmente decoráveis e recicláveis, estão sendo amplamente utilizados em embalagens para dentifrícios. O estabelecimento da aceitabilidade deste tipo de embalagem para um dado produto passou a representar um aspecto de real importância para a indústria, uma vez que, diferentemente de seus antecessores (estanho e chumbo), o alumínio mostra-se bastante reativo e, conseqüentemente, sujeito à corrosão.

A corrosão dos tubos metálicos de alumínio pode ser minimizada pela aplicação de um revestimento interno dos tubos com cera ou laca. Alguns inibidores da corrosão também estão sendo incluídos nos dentifrícios, porém, a possibilidade de corrosão e/ou de contaminação metálica por produtos embalados existe e deve ser avaliada.³

Para tal avaliação, desenvolvemos este trabalho utilizando o método cromatográfico.

A cromatografia em camada delgada (CCD) é a mais simples e a mais econômica das técnicas cromatográficas, quando se pretende uma separação rápida e identificação visual. Ela tem demonstrado ser de valor extraordinário na análise de substâncias orgânicas e inorgânicas, acompanhamento de reações de sínteses e processos de purificações.

Ela está presente em quase todos os laboratórios de química ou biologia, diante de fatos como a existência de diferentes fases móveis e estacionárias, diferentes técnicas de desenvolvimento e visualização, a sua rápida execução, a sua reprodutibilidade e o seu custo não elevado.²

Material e método

1. Material

Para a padronização do método cromatográfico e realização do trabalho foram utilizados:

1.1 *Amostra*: quinze dentifrícios de diferentes marcas adquiridos no comércio.

1.2 Soluções padrão: soluções a 0,1% em relação ao cátionte dos seguintes sais: AlCl_3 ; BaCl_2 ; CaCl_2 ; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; SnCl_4 ; $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; FeCl_3 ; MgCl_2 ; ZnSO_4 ; $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$; NiSO_4 .

1.3 *Fases móveis*

1.3.1 Etanol/ácido clorídrico/água (8:1:1).⁶

- 1.3.2 Metanol/ácido clorídrico/água (8:1:1).⁶
1.3.3 Acetona/butanol/ácido clorídrico/água (48:6:5:1).⁶
1.4 *Soluções reveladoras*
1.4.1 Solução alcoólica de alizarina a 0,08%.
1.4.2 Solução cetônica de ditizona a 0,03%, modificadas das citadas em LONGO et al.⁵
1.5 *Adsorvente*: celulose microcristalina.

2. Método

O método empregado foi o da cromatografia em camada fina de celulose.

2.1 *Preparo das placas*

As placas foram preparadas homogeneizando-se, em erlenmeyer, 20 g de celulose microcristalina em 53 ml de água destilada, por 5 minutos, sendo a quantidade referida suficiente para a obtenção de 5 placas de 20x20 cm, com espessura de 250 micra.

Depois de secas ao ar, as cromatoplasmas foram levadas a estufa a 120 °C durante 30 minutos.⁴

2.2 *Preparo das amostras*

Após abertura da parte superior de cada embalagem do dentifrício e remoção da pasta, uma parte da embalagem metálica devidamente enumerada foi recortada, raspada para remoção da tinta, lavada, seca, pesada e tratada por ácido clorídrico 2N ou ácido nítrico 2N. Nesta operação conseguimos amostras que receberam a denominação C ou D, precedida de um número. Assim, a amostra 1C é resultante do tratamento de 100 mg da embalagem metálica do dentifrício nº 1 por 5 ml do ácido clorídrico 2N. A amostra 5D resulta do tratamento do dentifrício nº 5 com ácido nítrico 2N.

Trezentos miligramas de cada pasta dentifrícia foram tratados por 5 ml do ácido clorídrico 2N ou ácido nítrico 2N, resultando a amostra A ou B, respectivamente, também precedida pelo número de identificação do dentifrício.

Estas operações foram repetidas após três meses e seis meses, mantendo-se, durante este período, os dentifrícios em temperatura ambiente.

2.3 *Aplicação e desenvolvimento das amostras e padrões*

Por intermédio de micropipetas, gotas no volume de 1 µl dos padrões foram aplicadas nas camadas de celulose. As amostras A, B, C ou D foram aplicadas no volume de 5 µl.

Duas das quatro cromatoplasmas cromatográficas contendo gotas das soluções-padrão de Al⁺³, Pb⁺², Sn⁺⁴, Fe⁺³, Zn⁺², Ni⁺² e das amostras C ou D foram desenvolvidas na fase móvel 1. Após o desenvolvimento e secagem, essas mesmas placas foram desenvolvidas na fase móvel 2. As outras duas placas cromatográficas foram desenvolvidas na fase móvel 3. A distância percorrida pelas fases móveis foi de 10 cm, na temperatura de 20 ± 1 °C. O tempo de desenvolvimento variou conforme a composição da fase móvel. Após desenvolvimento nas fases móveis 1, 2 e 3 e secagem, uma placa

foi revelada com solução de alizarina e a outra com solução de ditizona. Procedemos de maneira idêntica com quatro placas contendo padrões de Al^{+3} , Ba^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Mg^{+2} , Zr^{+2} e as amostras A e B.

Resultados

A amostra A ou B foi obtida por ataque ácido de pasta dentífrica sem prévia incineração, pela suposição de que a possível contaminação, pelo material da embalagem, ocorreria na superfície da mesma.

A seleção dos cátions, para a padronização do método cromatográfico, foi feita em razão da possível composição da embalagem metálica e da composição básica das pastas dentífricas (Tabelas 1 e 2).

Optou-se pelo desenvolvimento cromatográfico ascendente unidimensional múltiplo (fases móveis 1 e 2), por sua melhor resolução dos problemas de identificação.

O desenvolvimento cromatográfico na fase móvel 3 veio complementar a resolução dos problemas de identificação dos cátions não solucionados pelas fases móveis 1 e 2.

A revelação das cromatoplasas com solução cetônica de ditizona não apresentou nenhuma mancha nas amostras A e B.

Tabela 1 - Valores de Rf e cores das manchas obtidos para os cátions*

Padrão	Fase móvel	Fase móvel 1 e	Fase móvel 2	Fase móvel 3	
		Rf	Cor	Rf	Cor
	Al^{+3}	0,90	rósea	0,00	rósea
	Fe^{+3}	1,00	roxa	0,70	roxa
	Ca^{+2}	0,56	violácea	0,00	violácea
	Pb^{+2}	0,63	violácea	0,75	violácea
	Mg^{+2}	0,80	violácea	0,00	violácea
	Ba^{+2}	0,15	violácea	0,00	violácea
	Zn^{+2}	1,00	violácea	1,00	violácea
	Sn^{+2}	1,00	amarela	1,00	amarela
	Ni^{+2}	0,74	roxa	0,00	roxa
	Sr^{+2}	0,40	violácea	0,00	violácea
	Zr^{+2}	0,00	vermelha	0,00	vermelha

* Segundo o sistema:

Adsorvente: celulose microcristalina; fases móveis: Etanol/ácido clorídrico/água (Fase móvel 1), metanol/ácido clorídrico/água (Fase móvel 2), acetona/butanol/ácido clorídrico/água (Fase móvel 3); Revelador: solução alcoólica de alizarina

Tabela 2 – Valores de Rf e cores das manchas obtidos para os cationes*

Padrão	Fase móvel	Fase móvel 1 e	Fase móvel 2	Fase móvel 3	
		Rf	Cor	Rf	Cor
Al ⁺³		-	-	-	-
Fe ⁺³		1,00	amarela	0,70	amarela
Ca ⁺²		-	-	-	-
Pb ⁺²		0,63	rósea	0,75	rósea
Mg ⁺²		-	-	-	-
Ba ⁺²		-	-	-	-
Zn ⁺²		1,00	púrpura	1,00	púrpura
Sn ⁺²		1,00	púrpura	1,00	púrpura
Ni ⁺²		0,74	rósea	0,00	rósea
Sr ⁺²		-	-	-	-
Zr ⁺²		-	-	-	-

* Segundo o sistema:

Adsorvente: celulose microcristalina; fases móveis: etanol/ácido clorídrico/água (Fase móvel 1), metanol/ácido clorídrico/água (Fase móvel 2), acetona/butanol/ácido clorídrico/água (Fase móvel 3); Revelador: Solução cetônica de ditizona

Tabela 3 – Valores de Rf e cores das manchas obtidos para as amostras C ou D *

Amostra	Fase móvel	Fase móvel 1 e	Fase móvel 2	Fase móvel 3	
		Rf	Cor	Rf	Cor
1 a 15		0,90	rósea	0,00	rósea
		1,00	violácea	1,00	violácea

* Segundo o sistema:

Adsorvente: celulose microcristalina; fases móveis: etanol/ácido clorídrico/água (Fase móvel 1), metanol/ácido clorídrico/água (Fase móvel 2), acetona/butanol/ácido clorídrico/água (Fase móvel 3); Revelador: Solução alcoólica de alizarina

Tabela 4 – Valores de Rf e cores das manchas obtidos para as amostras C ou D*

Amostra	Fase móvel	Fase móvel 1 e	Fase móvel 2	Fase móvel 3	
		Rf	Cor	Rf	Cor
1 a 15		1,00	púrpura	1,00	púrpura

* Segundo o sistema:

Adsorvente: celulose microcristalina; fases móveis: Etanol/ácido clorídrico/água (Fase móvel 1), metanol/ácido clorídrico/água (Fase móvel 2), acetona/butanol/ácido clorídrico/água (Fase móvel 3); Revelador: solução cetônica de ditizona

Tabela 5 – Valores de Rf e cores das manchas obtidos para as amostras A ou B*

Amostra	Fase móvel	Fase móvel 1 e Fase móvel 2		Fase móvel 3	
		Rf	Cor	Rf	Cor
1		0,91	rósea	0,00	rósea
		0,55	roxa	0,00	roxa
2		0,80	violácea	0,00	violácea
		0,00	vermelha	0,00	vermelha
3		0,56	roxa	0,00	roxa
		0,80	violácea	0,00	violácea
4		0,56	roxa	0,00	roxa
		0,80	violácea	0,00	violácea
5		0,56	roxa	0,00	roxa
		0,80	violácea	0,80	violácea
6		0,90	roséa	0,00	rósea
		0,56	roxa	0,00	roxa
7		0,80	violácea	0,00	violácea
		0,57	roxa	0,00	roxa
8		0,81	violácea	0,00	violácea
		0,56	roxa	0,00	roxa
9		0,80	violácea	0,00	violácea
		0,90	rósea	0,00	rósea
10		0,40	violácea	0,00	violácea
		0,56	roxa	0,00	roxa
11		0,80	violácea	0,00	violácea
		0,90	rósea	0,00	rósea
12		0,56	roxa	0,00	roxa
		0,80	violácea	0,00	violácea
13		0,91	rósea	0,00	rósea
		0,56	roxa	0,00	roxa
14		0,57	roxa	0,00	roxa
		0,81	violácea	0,00	violácea
15		0,90	rósea	0,00	rósea
		0,56	roxa	0,00	roxa
16		0,81	violácea	0,00	violácea
		0,57	roxa	0,00	roxa
17		0,81	violácea	0,00	violácea
		0,57	roxa	0,00	roxa

* Segundo o sistema:

Adsorvente: celulose microcristalina; fases móveis: Etanol/ácido clorídrico/água (Fase móvel 1), metanol/ácido clorídrico/água (Fase móvel 2), acetona/butanol/ácido clorídrico/água (Fase móvel 3); Revelador: solução alcoólica de alizarina

Conclusões

Pela análise das tabelas podemos constatar que:

- as embalagens metálicas (amostras C e D) estão constituídas de Al^{+3} e traços de Zn^{+2} (Tabelas 3 e 4);
- por comparação das Tabelas 1 e 5, identificamos nas amostras A e B cationes constantes da composição básica do dentifrício, a saber: Al^{+3} , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Zr^{+2} , Sr^{+2} ;
- pela não-revelação de cationes pela solução cetônica de ditizona, as amostras A e B não apresentam contaminação pelos constituintes da embalagem metálica;
- foi verificada presença de Al^{+3} em alguns dentifrícios. Apesar de ser um constituinte normal da embalagem metálica (Tabela 3), esse cátion é também um constituinte básico (abrasivo ou aglutinante) de pastas dentifricias. Tendo verificado sua presença somente em algumas pastas (Tabela 5), concluímos que este cátion não é resultante de contaminação pela embalagem;
- os resultados cromatográficos obtidos foram idênticos nas operações-início, após três meses e seis meses de armazenagem.

Podemos concluir, pelos ensaios realizados, que a impermeabilização interna da embalagem pelo filme plástico protege a pasta dentifricia contra a contaminação pelos constituintes da embalagem.

A cromatografia em camada delgada é um método perfeitamente viável para a determinação de contaminantes.

Agradecimentos

As Sras. Maria José Trovati Frigero e Maria de Fátima Rodrigues Lopes, pela colaboração técnica prestada.

HANAI, L. W. et al. Chromatographic identification of metallic contamination in tooth pastes. *Rev. Odontol. UNESP, São Paulo*, v. 22, n. 1, p. 65-72, 1993.

- **ABSTRACT:** *The thin layer chromatographic method was used to detect a possible metallic contamination in tooth pastes by metallic package. The use of microcrystalline cellulose associated with mobile phases, and adequated spray reagents gave excellent results. The method was tested in marketed tooth pastes. By the performed analysis, it was concluded that the process of internal impermeabilization of the package by plastic film, protects the tooth pastes against the contamination by the packing components.*
- **KEYWORDS:** *Dentífrices; drug packaging; chromatography.*

Referências bibliográficas

1. BASTOS, J. R. M., LOPES, E. S. *Dentifrícios: cosméticos e terapêuticos*. Bauru: Faculdade de Odontologia, USP, 1984. 30 p.
2. COLLINS, C. H., BRAGA, G. L., BONATO, P. S. *Introdução a métodos cromatográficos*. 4. ed. Campinas: UNICAMP, 1990. p. 56.
3. GERSON, S. D., PADER, M. Dentifrices. In: BALSAN, M. S., SAGARIN, E. *Cosmetics science and technology*. 2. ed. New York: Wiley Interscience, 1972. v. 1, p. 423-531.
4. HANAI, L. W., ZUANON NETTO, J., LONGO, A. Separação do íone Fe^{+3} dos íones Pb^{+2} , Ca^{+2} , Al^{+3} , Cu^{+2} e Zn^{+2} , pela cromatografia em camada fina de celulose. *Rev. Fac. Farm. Odontol.*, Araraquara, v. 8, p. 145-9, 1974.
5. LONGO, A. et al. Cromatografia aplicada no campo qualitativo inorgânico. Parte I. Determinação da sensibilidade de cationes constantes dos quadros normais de análise qualitativa através do método da cromatografia em papel e em camada delgada, com o emprego de reagentes inorgânicos e orgânicos. *Rev. Fac. Farm. Odontol.*, Araraquara, v. 10, supl. 2, p. 295-305, 1976.
6. LONGO, A. et al. Cromatografia aplicada no campo qualitativo inorgânico. Parte II. Comportamento dos cationes constantes dos quadros normais de análise qualitativa através do método da cromatografia em papel e em camada delgada. *An. Farm. Quím.*, São Paulo, v. 20, p. 230-42, 1980.
7. VOTAN, V. M. Dentifrices. In: NAVARRE, M. G. de *The chemistry and manufacture of cosmetics*. 2. ed. Florida: Continental Press, 1975. v. 3, p. 445-70.
8. WILKINSON, J. B., MOORE, R. J. *Harry's Cosmetology*. 7. ed. New York: Chemical Publishing Company, 1982. p. 608-25.

Recebido em 5.8.1992.