



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL

SAULO CARNEIRO LISBOA MAGALHÃES

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE ANÁLISE DO ÁCIDO
TIOGLICÓLICO EM DESINCRUSTANTES FERROSOS**

FORTALEZA

2019

SAULO CARNEIRO LISBOA MAGALHÃES

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE ANÁLISE DO ÁCIDO
TIOGLICÓLICO EM DESINCRUSTANTES FERROSOS**

Trabalho de Conclusão de Curso - TCC
apresentada ao Curso de Bacharelado em
Química do Departamento de Química
Analítica e Físico- Química da Universidade
Federal do Ceará como requisito parcial para
obtenção do Título de Bacharel em Química
com Habilitação Industrial.

Orientador Pedagógico: Maria das Graças
Gomes

Orientador Profissional: Jefferson de Meneses
Soares Pinola

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- M169d Magalhães, Saulo Carneiro Lisboa.
DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE ANÁLISE DO ÁCIDO TIOGLICÓLICO EM
DESINCRUSTANTES FERROSOS / Saulo Carneiro Lisboa Magalhães. – 2019.
51 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Curso de Química, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Maria das Graças Gomes.
1. Ácido tioglicólico. 2. Produtos automotivos. 3. Desincrustantes ferrosos. I. Título.
- CDD 540
-

SAULO CARNEIRO LISBOA MAGALHÃES

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE ANÁLISE DO ÁCIDO
TIOGLICÓLICO EM DESINCRUSTANTES FERROSOS**

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Aprovada em: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dra. Maria das Graças Gomes (Orientador pedagógico)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. LD. Francisco Belmino Romero (Examinador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. André Henrique Barbosa de Oliveira (Examinador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dedico este trabalho a Deus, à minha família e aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me proteger e me manter de pé durante essa longa e árdua caminhada, fazendo com que eu não desistisse e me proporcionasse momentos de alegria quando tudo parecia difícil e sem saída. Que Ele continue me abençoando com sua graça e guie meus passos nas próximas jornadas da minha vida.

Aos meus pais, Francisco Lisboa Magalhães e Maria Hiana Carneiro, que sempre me deram amor e carinho mesmo quando não entendia seus gestos e que sempre acreditaram em mim e me incentivaram a continuar estudando e aprendendo cada vez mais.

Aos meus irmãos Ilana Carneiro Lisboa Magalhães, Sávio Carneiro Lisboa Magalhães e Sara Carneiro Lisboa Magalhães por serem companheiros e, mesmo com as diferenças, estão e estarão comigo em toda a minha vida.

À minha orientadora pedagógica, Maria das Graças Gomes, pela oportunidade em ser seu orientando, pela paciência durante todo o processo e por me fazer aprender cada vez mais com sua pessoa.

Aos meus amigos, por estarem comigo em todas as ocasiões durante a minha vida, que sempre lutaram e batalharam tanto quanto eu e que um dia eu possa sorrir com eles pelas suas conquistas da mesma forma que hoje eles sorriem pelas minhas.

“Science knows no country, because knowledge belongs to humanity, and is the torch which illuminates the world.”

Louis Pasteur

RESUMO

O crescimento da demanda por produtos capazes de realizar o tratamento de superfícies ferrosas vem, por consequência, elevando a procura por desincrustantes ferrosos no mercado, principalmente na área de *car care*. A necessidade de se desenvolver uma metodologia de análise industrialmente viável para o princípio ativo (ácido tioglicólico) é, portanto, cada vez maior. Diante do exposto, a utilização de sais metálicos para a determinação da concentração do ácido tioglicólico mostra-se uma alternativa viável. A facilidade do ácido tioglicólico em formar complexos coloridos com metais de transição divalentes permite a remoção da camada ferrosa oxidada na superfície ao mesmo tempo em que evidencia a sua funcionalidade a partir da mudança de coloração instantânea do produto. A realização de uma titulação utilizando um sal metálico conhecido e uma solução desconhecida de ácido tioglicólico permite encontrar a concentração desconhecida a partir da mudança de coloração da solução no ponto final do procedimento. O presente trabalho teve como finalidade apresentar uma metodologia de análise de ácido tioglicólico e evidenciar a sua funcionalidade como método industrial. Ainda, a partir dos estudos de pH, temperatura, agitação, concentração de interferentes e concentração das soluções para a metodologia proposta, foi possível analisar produtos de mercado e realizar o controle de qualidade destes produtos em uma indústria de produtos automotivos. Os resultados indicaram que as condições ideais para a realização do método são pH ácido ou neutro, concentrações abaixo de 1,5% (p/p) de ácido tioglicólico, temperatura ambiente ou baixa, baixo grau de agitação e concentração de interferente ferroso abaixo de 0,1 ppm. A grande facilidade deste composto em formar complexos coloridos com o ferro e a rápida degradação do ácido tioglicólico a temperatura ambiente para formar dióxido de enxofre explicam estas condições. Por fim, o baixo custo das análises e a facilidade na sua realização permitem que o método proposto possa ser utilizado industrialmente e também na determinação da concentração do ácido tioglicólico em produtos comerciais.

Palavras-chave: ácido tioglicólico, desincrustantes ferrosos, produtos automotivos.

ABSTRACT

The growing demand for products capable of treating ferrous surfaces has consequently increased the demand for ferrous descalers in the market, especially in the area of car care. The need to develop an industrially viable analysis methodology for the active principle (thioglycolic acid) is therefore increasing. Given the above, the use of metal salts for the determination of thioglycolic acid concentration is a viable alternative to this problem. The high ease of thioglycolic acid in forming two-charge transition metal colored complexes allows the removal of the oxidized ferrous layer on the surface while evidencing its functionality from the instant color change of the product. Titration using a known metal salt and an unknown solution of thioglycolic acid allows one to find the unknown concentration from the color change of the solution at the end point of the procedure. The present work aimed to present a thioglycolic acid analysis methodology and highlight its functionality as an industrial method. Also, from the studies of pH, temperature, agitation, concentration of interferences and concentration of solutions for the proposed methodology, it was possible to analyze market products and perform quality control of these products in an automotive industry. The results indicated a larger error when the experimental procedure was performed with basic pH, concentrations above 1.5% (w / w) thioglycolic acid, elevated temperatures, high degree of agitation and ferrous interference concentration above 0.1 ppm. The great ease of this compound in forming iron colored complexes and the rapid degradation of thioglycolic acid at room temperature to form sulfur dioxide explain these errors and point to the ideal conditions for performing the experimental procedure. Finally, the low cost of the analysis and the ease of its performance allow the proposed method to be used industrially and also to determine the concentration of thioglycolic acid in commercial products.

Keywords: thioglycolic acid, ferrous descalers, automotive products.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Fórmula molecular do ácido tioglicólico.....	20
Figura 2	- Ação de descontaminantes ferrosos em estética automotiva.....	25
Figura 3	- Coloração da solução (a) antes da adição de ácido tioglicólico, (b) após a adição da primeira gota de ácido tioglicólico e (c) no ponto final da titulação.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Experimentos de determinação da concentração de ácido tioglicólico em amostras padrão com sulfato de cobre pentahidratado 0,100 mol/L e ácido tioglicólico 15% (p/p).....	38
Tabela 2	- Influência da concentração de sulfato de cobre pentahidratado. Concentração da solução de ácido tioglicólico 10% (p/p) e pH = 1,4.....	39
Tabela 3	- Estudo da influência da concentração de ácido tioglicólico. Concentração de sulfato de cobre pentahidratado 0,100 mol/L e pH = 1,4.....	39
Tabela 4	- Influência do meio ácido, neutro e básico na determinação empregando sulfato de cobre pentahidratado 0,100 mol/L e ácido tioglicólico 1,0% (p/p).....	41
Tabela 5	- Estudo realizado em diferentes temperaturas. Concentração de sulfato de cobre pentahidratado 0,100 mol/L e ácido tioglicólico 1,0% (p/p) e pH = 1,4.....	42
Tabela 6	- Procedimento experimental realizado com diferentes graus de agitação. Concentração de sulfato de cobre pentahidratado 0,100 mol/L, ácido tioglicólico 1,0% (p/p) e pH = 1,4.....	43
Tabela 7	- Estudo da interferência do ferro. Concentração de sulfato de cobre pentahidratado 0,100 mol/L, ácido tioglicólico 1,0% (p/p) e pH = 1,4.....	45
Tabela 8	- Análise em diferentes amostras comerciais com sulfato de cobre pentahidratado 0,100 mol/L e pH = 1,4.....	46
Tabela 9	- Procedimento experimental realizado em lotes industriais com sulfato de cobre pentahidratado 0,100 mol/L e pH = 1,4.....	47

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACGIH	Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
OECD	Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico
PVC	Policloreto de Vinila
RTECS	Registro de Efeitos Tóxicos de Substâncias Químicas
SCCS	Comitê Científico dos Produtos de Consum

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivos Gerais.....	18
2.2	Objetivos Específicos.....	18
3	O ÁCIDO TIOGLICÓLICO E SUAS CARACTERÍSTICAS	19
3.1	Propriedades físico-químicas.....	19
3.2	Aplicações do Ácido Tioglicólico na Indústria.....	22
3.3	Métodos de Análise do Ácido Tioglicólico.....	26
3.3.1	<i>Método da Iodometria (Método Oficial de Análise)</i>	27
3.3.2	<i>Método do Iodato de Potássio</i>	29
3.3.3	<i>Método da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência</i>	30
4	METODOLOGIA	32
4.1	Ensaio preliminares.....	32
4.2	Condições ideais.....	32
4.2.1	<i>Concentração</i>	33
4.2.2	<i>pH</i>	33
4.2.3	<i>Temperatura</i>	34
4.2.4	<i>Agitação</i>	34
4.2.5	<i>Interferência do Ferro</i>	34
4.3	Aplicação do Método.....	35
4.3.1	<i>Aplicação em diferentes produtos comerciais</i>	35
4.3.2	<i>Aplicação em diferentes lotes industriais</i>	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1	Condições ideais.....	38

5.1.1	<i>Concentração</i>	38
5.1.2	<i>pH</i>	40
5.1.3	<i>Temperatura</i>	42
5.1.4	<i>Agitação</i>	43
5.1.5	<i>Interferência do Ferro</i>	44
5.2	<i>Aplicação do Método</i>	45
5.2.1	<i>Aplicação em diferentes produtos comerciais</i>	45
5.2.2	<i>Aplicação em diferentes lotes industriais</i>	47
6	CONCLUSÃO	49
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da quantidade de automóveis nas grandes metrópoles e as facilidades do mundo moderno para a aquisição de veículos automotores vem criando cada vez mais uma necessidade constante para a formulação e o desenvolvimento de novos produtos de limpeza, manutenção e cuidados estéticos com os automóveis. A alta demanda de produtos capazes de limpar, proteger e revitalizar as diferentes partes de um automóvel e capacidade do mercado de entregar tais produtos vem despertando nos apaixonados por automóveis um crescente desejo e interesse na área de detalhamento automotivo e car coating. Desta forma, o surgimento de uma nova tendência de produtos e serviços para carro começou a surgir de uns anos para cá: a estética automotiva.

A estética automotiva consiste em técnicas de tratamento de veículos em suas partes internas e externas, tais como pneus, painéis, peças, pinturas, entre outros, que visam deixar o automóvel com extremo cuidado para exposição ou para embelezamentos em geral. Esta nova tendência diz respeito ao uso de produtos ou de técnicas de tratamentos das partes de um automóvel buscando atingir o brilho máximo e muitas vezes reparar tratamentos realizados de maneira incorreta nos veículos.

A indústria de automóveis vem crescendo amplamente no Brasil e, com isso, setores especializados na coleção de carros ou no tratamento de veículos para eventos em todo o mundo procuram as indústrias químicas para o desenvolvimento de formulações que facilitam o trabalho de *detailers* em todo o planeta. (AUTOMOTIVE BUSINESS, 2019)

As formulações de ceras, vernizes, limpadores e vitrificadores possuem basicamente o mesmo intuito: fornecer limpeza, brilho e proteção para as superfícies automotivas. Enquanto os limpadores são responsáveis pela desincrustação de contaminantes nas diferentes superfícies dos automóveis, as ceras e os selantes servem para fornecer proteção e brilho nas diferentes partes do veículo, protegendo contra as ações das chuvas, dos ventos e dos raios UV.

Alguns produtos são mais complexos e possuem uma atuação melhor, sendo estes chamados de vitrificadores. Os vitrificadores são responsáveis por criar uma camada de proteção por cima da pintura do automóvel, protegendo-o mais efetivamente e por mais tempo do que as ceras e os selantes, uma vez que estes saem à medida que o carro é lavado. Estes produtos permanecem por mais tempo nas superfícies automotivas e promovem uma proteção contra poeiras, raios UV e sujidades, além de impermeabilizarem a superfície a qual estão aderidos. (POLIDOR FOZ, 2015).

Neste contexto, existe a necessidade cada vez mais crescente por parte das indústrias de produzir materiais para detalhamento veicular, de se ter um controle de qualidade rigoroso e eficaz para detectar possíveis erros em formulações e produtos que estejam com qualidade abaixo do esperado e que não podem ser comercializados.

No que diz respeito aos limpadores, existe uma grande variedade dos mesmos no mercado, desde os que são utilizados para limpar os chassis dos veículos, como os limpadores para bancos e painéis da parte interna do veículo. Estes produtos possuem, muitas vezes, compostos de forte ação que são capazes de danificar estruturas mais frágeis e nobres dos veículos e, por este fato, existem limpadores específicos para determinados locais dos automóveis.

Os descontaminantes ferrosos são uma classe destes produtos, que são utilizados normalmente para a limpeza dos aros metálicos das rodas, mas também podem ser utilizados como descontaminantes de pinturas ou qualquer outra superfície que possua incrustações de ferro que deixam a superfície com aparência desgastada, além de facilitar a sua corrosão. (STAMBOLOV e VAN RHEEDEN, 1968).

Normalmente, os descontaminantes ferrosos são formulações que possuem o ácido tioglicólico em sua composição que, embora tenha um odor extremamente desagradável, é capaz de retirar as incrustações ferrosas com facilidade e, por ser um ácido fraco, não possui uma agressividade tão elevada em superfícies metálicas mais nobres e que necessitem de um cuidado melhor.

Por isso, faz-se necessário por parte dos químicos procurar compostos menos agressivos às partes metálicas dos carros, ao mesmo tempo em que mantém a capacidade de limpeza. No caso, produtos extremamente ácidos ou básicos poderiam reagir mais intensamente e prejudicar as diferentes camadas do metal e remover as camadas de brilho presentes no mesmo. Já com o ácido tioglicólico, este problema não ocorre, uma vez que este princípio ativo reage apenas com o ferro oxidado da superfície. Em adição, a visível mudança de coloração na reação com o ácido tioglicólico é um atrativo ainda maior para os clientes, pois estes conseguem ver em tempo real a ação do produto desenvolvido, comprando-o em maiores quantidades e impulsionando cada vez mais a produtividade.

Assim, observa-se um crescimento extremamente acelerado por parte das indústrias de *car coating* na procura por novas formulações e novos princípios ativos que forneçam os resultados requeridos pelos clientes, ao mesmo tempo em que podem ser quantificados e determinados facilmente para evitar a ocorrência de problemas.

O crescimento da demanda por produtos de detalhamento automotivo cria uma

necessidade de produtividade maior nas indústrias e de um controle contínuo e rígido, sendo necessário obter metodologias confiáveis e que forneçam resultados que funcionem como o embasamento para a emissão de laudos de análises e de testes de funcionamento ou não de produtos.

Desta forma, é fundamental mostrar as carências industriais tanto de métodos de análise quanto de formulações adequadas e como estes problemas são resolvidas diariamente. O estudo de desenvolvimento e adequação industrial de um novo método de análise no presente trabalho passou por três fases fundamentais: o estudo aprofundado sobre o tema, experimentos para demonstrar sua efetividade e, por fim, análise da viabilidade do processo.

O primeiro capítulo deste trabalho expõe no geral a fundamentação teórica para o mesmo, expondo as características do ácido tioglicólico, sua forma de atuação e, principalmente, suas características físico-químicas e como é possível de ser encontrado na indústria e em formulações comercializadas atualmente.

O segundo capítulo diz respeito às metodologias de análise utilizadas e como a pesquisa foi feita para fornecer os dados mais confiáveis possíveis, respeitando as características do procedimento experimental.

Por fim, o terceiro capítulo diz respeito aos resultados obtidos com os testes e às conclusões que é possível tirar a partir dos resultados e da análise e tratamento dos dados obtidos.

Ao final de todo o processo, pretende-se mostrar que existem novos métodos de análise que conseguem suprir as necessidades do mercado, sendo fáceis, rápidas, baratos e podendo ser facilmente ser introduzidas no cotidiano industrial para agregar mais conhecimento ao manipuladores e promover um maior controle dos produtos e aumentar ainda mais a qualidade dos produtos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

- Apresentar uma metodologia de análise de ácido tioglicólico (mais especialmente o íon tioglicolato) e evidenciar a sua funcionalidade como método industrial;

2.2 Objetivos Específicos

- Mostrar as condições necessárias para a realização da metodologia apresentada, através de estudos de pH, temperatura, agitação, concentração de interferentes e concentração das soluções a serem utilizadas durante o procedimento experimental;
- Aplicação da metodologia proposta no cotidiano industrial e na análise de produtos do mercado;

3 O ÁCIDO TIOGLICÓLICO E SUAS CARACTERÍSTICAS

3.1 Propriedades Físico-Químicas

O ácido tioglicólico, também conhecido como ácido 2-mercaptoacético ou ácido mercaptoacético é um ácido orgânico pertencente à classe dos mercaptanos (ou tióis), que são substâncias conhecidas principalmente por ter um forte odor desagradável e por terem em sua composição átomos de enxofre (Comitê Científico dos Produtos de Consumo (SCCS), 2013). O forte cheiro desagradável liberado por esta classe de produtos químicos está ligado diretamente ao fato de que a oxidação destes grupos tióis libera sulfeto de hidrogênio (composto de fórmula H_2S que normalmente é relacionado com o cheiro de matéria orgânica animal em decomposição).

O grupo dos tióis compreende um grande grupo de compostos que possuem terminações $-SH$ em sua composição, e que são amplamente utilizados devido à essa peculiaridade do cheiro, como por exemplo na detecção de vazamentos de gases inodoros (como o gás de cozinha). Uma peculiaridade por parte dos mercaptanos e da sua habilidade em se ligar em metais carregados duplamente negativos está justamente no nome que os classifica, uma vez que o nome mercaptanos, traduzido do latim “*mercurium captans*” como “capturando mercúrio”, uma vez que este composto possui uma grande facilidade de se ligar com este metal.

O ácido é comercializado industrialmente na forma de um líquido límpido e incolor, com um odor forte e ruim, com um pH de aproximadamente 1,0 em concentração de 98%, tem uma massa molar de aproximadamente 92,11 g/mol e possui uma densidade de aproximadamente 1,32 g/cm³. A viscosidade do ácido tioglicólico depende principalmente da sua concentração, contudo, a viscosidade deste composto puro está em uma faixa de 10 centipoises (cPs). (Comitê Científico dos Produtos de Consumo (SCCS), 2013).

No que diz respeito às temperaturas de fusão e de ebulição, o ácido tioglicólico puro possui uma temperatura de fusão de aproximadamente $-16^{\circ}C$ e uma temperatura de ebulição de aproximadamente $123^{\circ}C$. Também conhecido como ácido 2-mercaptoacético, este composto químico é completamente miscível em água, contudo o seu odor continua mesmo com este disperso neste solvente.

O ácido tioglicólico possui um pKa de aproximadamente 3,83 para a primeira ionização e de aproximadamente 9,3 para a segunda ionização. A primeira ionização do ácido tioglicólico ocorre quando o hidrogênio pertencente ao ácido carboxílico se dissocia e está

representado na equação química (1) a seguir:

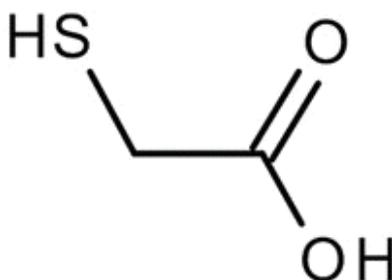


A segunda ionização diz respeito à perda do átomo de hidrogênio por parte do grupo tiol, representado pela equação química (2) a seguir:



O ácido 2-mercaptoacético é um composto de fórmula $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$, sendo possível reconhecer através da Figura 1 a presença de um grupo ácido carboxílico e um grupo tiol, sendo este último o princípio ativo da grande maioria das aplicações desta matéria-prima.

Figura 1 – Fórmula molecular do ácido tioglicólico



Fonte: Merck Millipore, 2019.

Embora o ácido tioglicólico não tenha uma periculosidade muito grande no que diz respeito ao contato com a pele humana, é importante salientar que os produtos resultados da sua oxidação são capazes de causar danos perigosos à saúde humana. A exposição contínua e em altas concentrações dos resíduos provenientes deste ácido são capazes de causar náuseas e tonturas, sendo perigoso para o trabalho em espaços fechados e com pouca circulação de ar (SCCS, 2013).

De acordo com a Conferência Americana de Higienistas Industriais Governamentais (ACGIH), o limite de exposição ocupacional para este composto é de aproximadamente 1 ppm/m³, uma vez que a presença dos resquícios provenientes da oxidação do ácido tioglicólico são facilmente detectados no ambiente e podem causar irritações ao sistema respiratório.

Desta forma, o contato excessivo com o ácido tioglicólico e seus resíduos oxidativos podem causar problemas para a saúde humana. No que diz respeito ao ácido tioglicólico puro, o composto possui uma alta capacidade de absorção por parte do organismo humano, onde, dependendo das características de cada pessoa e da habilidade do organismo de absorção e

excreção de compostos tóxicos.

De acordo com o Registro de Efeitos Tóxicos de Substâncias Químicas (RTECS), o valor de DL50 para ratas do ácido tioglicólico é de aproximadamente 73 mg/Kg, o que indica que apenas uma pequena quantidade do produto é capaz de causar diversos danos no organismo quando ingerido, inalado ou quando ocorre a absorção dérmica do mesmo.

De acordo com Hartwig (2002, p. 803):

“A toxicidade do ácido tioglicólico e de seus sais está atribuído principalmente ao ânion tioglicolato. Em soluções aquosas, tanto o grupo carboxílico quanto o grupo tiol produzem reações ácidas. Com o pKa1 de aproximadamente 3,82, o ácido encontra-se em sua fórmula não dissociada em solução ácidas a concentrações de aproximadamente 99%” (HARTWIG, 2002, p.803).

Ainda segundo o autor, testes em laboratório realizados com o ácido tioglicólico em ratos evidenciaram que a absorção do composto através da pele depende do pH da solução, isto é, quanto mais ácida for a solução, menor será a dissociação do composto e mais facilmente este é absorvido pela pele, enquanto que em soluções neutras e levemente básicas, o composto encontra-se como íon tioglicolato, o que dificulta a sua entrada pelas membranas das células epidérmicas. (HARTWIG, 2002)

Devido à utilização do ácido tioglicólico como um ativo em cosméticos que são utilizados diretamente na pele e nas regiões próximas às áreas oculares, é importante salientar os testes descritos por Hartwig (2002) com relação à testes de irritação dos olhos, que foram realizados em laboratório e mostram uma irritabilidade por parte das córneas. Assim, o autor fundamenta:

“Uma solução pura e uma solução aquosa a 10% de ácido tioglicólico foram testadas em coelhos de acordo com o Procedimento de Análise 405 da OECD. Como resultado da corrosão, a aplicação 0.1 mL da solução pura de ácido tioglicólico resultou em um branqueamento ocular [...]. A solução aquosa a 10% de ácido tioglicólico provocou irritação moderada na área ocular, o que leva a uma conclusão de que tanto o ácido tioglicólico puro quanto a solução a 10% são irritantes para os olhos. Outros testes foram realizados e evidenciaram que 0.1 mL de ácido tioglicólico puro causam uma severa inflamação da área ocular, provocando vermelhidão e mantendo os efeitos mesmo após 14 dias da exposição”. (HARTWIG, 2002, p.803).

Embora seja um ácido orgânico, devido à presença do grupamento tiol em sua composição, o descarte incorreto do ácido pode gerar um desequilíbrio ambiental muito grave, devido às alterações no pH do ambiente em que foi descartado, causando toxicidade às comunidades de organismos existentes tanto na água quanto no solo, além de também ser responsável pela poluição do ar decorrente da decomposição da própria espécie orgânica.

O sulfeto de hidrogênio (gás produzido através da oxidação do ácido tioglicólico pelo ar) é um composto tóxico para a grande maioria dos organismos e, quando se encontra em

grandes quantidades no ecossistema, é capaz de solubilizar-se na água e formar o gás sulfídrico, aumentando ainda mais os impactos nas características físico-químicas do ambiente.

Ainda, o sulfeto de hidrogênio é extremamente corrosivo, venenoso e a sua dispersão no ambiente pode atrapalhar diversas atividades biológicas em um ecossistema, devido ao seu alto poder redutor e à sua alta capacidade de ser queimado e formar dióxido de enxofre (MAINIER e VIOLA, 2005). O dióxido de enxofre por sua vez é um dos gases que estão relacionados com o efeito estufa e com os fenômenos de chuva ácida que ocorrem principalmente em áreas com muita atividade industrial.

É possível perceber, então, que embora tenha diversos usos industriais, o ácido tioglicólico é um composto orgânico que, quando descartado incorretamente ou quando há a ocorrência de vazamentos, pode causar diversas alterações no ambiente circunvizinho e, desta maneira, é necessário um controle ambiental rígido no que diz respeito aos índices de contaminação de ácido tioglicólico nestes ambientes, monitorando continuamente para evitar a degradação completa destes locais.

Comercialmente, o ácido tioglicólico é vendido a uma concentração entre 98% e 99%, o que facilita o seu trabalho por tratar-se de uma matéria prima industrialmente utilizável e que é capaz de dar qualidade e efeito desejado ao produto.

A alta capacidade do ácido tioglicólico de se ligar a metais que estejam duplamente carregados negativamente é apenas um dos poucos motivos pelos quais estes são extremamente utilizados em indústria de saneantes e desincrustantes (STAMBOLOV e VAN RHEEDEN, 1968).

3.2 Aplicações do Ácido Tioglicólico na Indústria

O ácido tioglicólico já possui seu conhecimento e aplicação difundida mundialmente desde a metade do século XX, sendo utilizado principalmente como um composto depilatório. A utilização do ácido tioglicólico na indústria cosmética está atrelada à produção e ao uso dos seus sais, principalmente os de sódio e os de cálcio em cosméticos depilatórios.

A ação dos sais do ácido tioglicólico ocorre a partir da quebra das ligações de enxofre que permitem a coesão das proteínas da fibra dos pelos. A eficácia de cada produto cosmético depende principalmente da capacidade das moléculas de ácido tioglicólico de degradar as fibras queratínicas dos pelos, facilitando a sua remoção sem deixar marcas da pele do consumidor (BÁRBARA e MIYAMARU, 2016)

De acordo com Bárbara e Miyamaru (2016, p.215), os produtos a base de ácido tioglicólico e seus sais com intuito depilatório:

“[...] atuam pelo enfraquecimento do pelo, tornando mais fácil sua remoção, e são frequentemente encontrados na forma de loções, cremes e géis. O ácido tioglicólico age quebrando a ponte de dissulfeto (S-S) da queratina, a proteína que mantém o cabelo estruturado. Ao quebrar a ponte S-S, resultante do aminoácido cisteína, o pelo é mais facilmente removido do folículo.” (BÁRBARA e MIYAMARU, 2016, p.215).

Um dos fatores mais importantes na fabricação e na comercialização de produtos cosméticos a base de ácido tioglicólico ou seus sais reside na influência de ambientes alcalinos na sua atuação. A relação entre o pH alcalino e os sais de ácido tioglicólico é quanto maior for o pH, mais eficiente será a atuação destes sais. Contudo, é importante salientar que estes produtos são para uso em pele humana, o que significa que uma alcalinidade muito elevada deste produto pode gerar efeitos indesejáveis na superfície da pele como queimação, formação de manchas e lesões por conta do efeito corrosivo do produto.

O processo produtivo de produtos de uso tópico a base de ácido tioglicólico ou seus sais deve ter um controle de qualidade rigoroso, com o intuito de evitar formulações muito básicas que gerem lesões na pele dos usuários. Normalmente, a utilização de compostos amoniacaais com o intuito de alcalinizar as formulações de cosméticos depilatórios é preferível, pois não são tão agressivos e o controle de pH é mais facilmente realizado do que um processo feito com hidróxido de sódio, por exemplo.

Devido a esta habilidade de facilitar e enfraquecer as ligações de queratina entre os pelos e o folículo capilar e entre os próprios fios de cabelo, o ácido tioglicólico também é bastante utilizado em produtos alisadores de cabelos, pois quebra as ligações de enxofre existentes em cabelos ondulados, permitindo seu melhor alisamento.

Embora o ácido tioglicólico seja um bom alisador de cabelos, é importante saliente que este composto também é capaz de enfraquecer as estruturas capilares, o que pode provocar queda e mudanças visuais nos fios. Ainda, quando estão em formulações de baixa qualidade, o ácido tioglicólico pode, juntamente com seus sais e com a alcalinidade dos produtos, provocar queimações na pele atingida, provocando queimação e dores na área.

Ainda na indústria de cosméticos, o ácido tioglicólico também é bastante utilizado como um agente removedor de manchas na pele, devido à sua alta capacidade de se ligar com o excesso de ferro presente nas camadas de pele. A alta capacidade de penetração do ácido tioglicólico é capaz de remover essas quantidades de ferro (que são as causadoras das manchas na pele) e, por isso, é bastante utilizado em cremes dérmicos em concentrações de

até 10% de princípio ativo (BÁRBARA e MIYAMARU, 2016)

Por ser amplamente utilizado em compostos dérmicos, tanto o ácido tioglicólico quanto seus sais são comercializados industrialmente como produtos desodorizados, de modo a atender as exigências do mercado de um produto com qualidade e que não traga incômodo durante a sua aplicação.

O tratamento de pele é denominado de *peeling* e muitas vezes envolvem produtos que possuem em sua composição uma mistura entre ácido glicólico e o ácido tioglicólico. Enquanto que o ácido tioglicólico é o produto ativo capaz de remover as manchas, o ácido glicólico é um composto capaz de facilitar a penetração de substâncias na pele devido à sua atividade esfoliante. Desta forma, uma combinação entre estes dois compostos químicos é capaz de dar resultados excelentes no que diz respeito à tratamentos dérmicos, o que explicam a sua utilização na categoria de produtos cosméticos até os dias atuais.

Distanciando-se um pouco da área de cosméticos e produto de uso direto na derme humana, encontramos utilizações bastante difundidas para o ácido tioglicólico, e em diferentes tipos de indústrias. Este composto é bastante utilizado em tratamentos iniciais de couro, de modo a retirar a camada de pelos existentes no material, facilitando o seu tratamento posterior e evitando o desgaste excessivo no seu tratamento, visto que este é um produto de grande procura no mercado e é necessário ter um rígido controle de qualidade sobre os processos realizados no mesmo.

Gallarza et al. (2010) explica a utilização do ácido tioglicólico na indústria de manufatura de couros, onde explica que:

“A dissolução pode ser causada por agentes alcalinos ou ácidos, que podem ser reduzidos por agentes oxidantes, sendo a temperatura uma variável importante no controle da reação. A presença de um agente redutor, como o ácido tioglicólico, facilita a ruptura de pontes de dissulfeto, sem destruir o esqueleto da molécula de proteína.” (GALLARZA et al, 2010, p.30).

Na indústria de polímeros, o ácido 2-mercaptoacético é utilizado como um precursor de estabilizantes para polímeros que possuem halogênios em sua composição, como o policloreto de vinila, mais conhecido como PVC.

De acordo com Beekman et al. (1996, p. 01):

“Um mercaptoácido estérico de zinco de um álcool ou éter polihídrico, carboxilato ou éter carboxilato que possua pelo menos um grupo hidroxil funcional são capazes de melhorar a estabilidade térmica de composições poliméricas com halogênios.” (BEEKMAN ET AL, 1996, p.01).

Na indústria têxtil, o ácido tioglicólico pode ser empregado para evitar o crescimento de

bactérias e de fungos em tecidos de lã, o que melhora a vida útil do material e permite tanto o seu transporte quanto o seu armazenamento por mais tempo.

De acordo com Hassan (2017, p. 01):

“Os antimicrobianos baseados em nanopartículas de prata atualmente utilizados são eficazes contra certas bactérias, contudo, têm durabilidade limitada à lavagem. A superfície das nanopartículas de prata pode ser modificada com ácido tioglicólico (TGA) para aprimorar ainda mais suas atividades antimicrobianas e permitir sua ligação à superfície da fibra de lã.” (HASSAN, 2017, p. 01).

Na indústria automobilística e de *car care*, o ácido tioglicólico é amplamente usado como um descontaminante ferroso, devido à sua capacidade de se ligar com metais e formar complexos coloridos e capazes de remover incrustações de ferro em superfícies de veículos.

Esta aplicação é uma das que mais captam os olhos dos clientes devido à clara mudança de coloração nos produtos. Enquanto produtos descontaminantes ferrosos são incolores, a partir do momento em que são dispersas por pulverizadores em superfícies que contenham metais oxidados, ocorre uma súbita mudança de cor, normalmente para precipitados coloridos e de coloração escura e intensa como o roxo, o que evidencia a efetividade do produto e favorece o seu sucesso de vendas entre lava jatos e lojas de estética automotiva.

É importante salientar que esta aplicação como desincrustante não está ligada somente à indústria automobilística, podendo também ser utilizado com este mesmo propósito em indústrias metalúrgicas, tanto para preservar chapas de metal quanto para rejuvenescer produtos que já se encontram oxidados pela ação do tempo.

Figura 2 – Ação de descontaminantes ferrosos em estética automotiva



Fonte: Autor, 2019

A necessidade da utilização do ácido tioglicólico reside no fato de que muitas das superfícies metálicas existentes em veículos automotivos possuem uma camada protetiva por cima, seja esta composta por metais de sacrifício, vernizes ou uma pintura de maior qualidade. Contudo, estas camadas de metal não suportam a força de ácidos fortes, e são destruídos rapidamente com o contato dos mesmos em sua superfície, gerando uma degradação muito forte dos metais.

Stambolov e Van Rheedden (1968, p.142) evidenciam que:

“Ferrugem em superfícies ferrosas pode ser removida em minutos com compostos orgânicos que possuam um ou mais grupamentos tiol (-SH). Para a remoção de ferrugem, estes compostos são normalmente combinados com compostos químicos como hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, amônia, etanolamina, trietanolamina, piridina, etc, que mantém o valor do pH do material descontaminante entre 6 e 9. Em líquidos alcalinos, o ferro metálico não é atacado. O hidrogênio do grupo tiol é, em soluções alcalinas, substituído por íons ferrosos pertencentes à ferrugem, e isto leva à formação de um complexo solúvel de coloração violeta. Contudo, na presença de metais pesados, o grupo tiol forma sais que são pouco solúveis em água”. (STAMBOLOV e VAN RHEEDEN, 1968, p.142).

Assim, o uso de um ácido fraco como o ácido 2-mercaptoacético impede que os aros sejam degradados e permite a remoção completa da parte oxidada e antiga da superfície metálica, devolvendo o brilho e realçando este componente estrutural do automóvel.

Por fim, nota-se a vasta aplicação que o ácido tioglicólico tem em indústrias dos mais variados setores, mostrando que este composto é bastante flexível para ser utilizado em formulações com alto teor de tensoativos, como descontaminantes e limpadores e também na forma de géis e cremes que são aplicações diretamente na pele para a remoção de manchas.

3.3 Métodos de Análise do Ácido Tioglicólico

A grande quantidade de formulações e de tipos de indústria onde o ácido tioglicólico pode ser empregado gera uma grande necessidade, que é a de conseguir realizar com precisão e com exatidão a sua determinação em produtos simples e complexos.

Para tal, é necessário fazer uso de técnicas de análises que vão desde as mais simples, conhecidas e dominadas pela comunidade acadêmica, quanto à técnicas de análises extremamente complexas e que demandam um custo muito maior e técnicos qualificados para a realização dos experimentos.

As técnicas de análises do ácido tioglicólico são diversas, variando desde reação de oxidação do produto quanto da sua capacidade de ligar-se com os metais e formar complexos coloridos que desaparecem em excesso de algum reagente (STAMBOLOV e VAN

RHEEDEN, 1968). Os métodos analíticos mais adequados e compatíveis com a indústria são os realizados com iodo, por serem mais baratos e mais rápidos de serem realizados, ainda que venham com um custo de reagentes um pouco elevado devido à necessidade de padronização de algumas soluções utilizadas no procedimento experimental.

Na área industrial, também é possível realizar a análise do ácido tioglicólico a partir da sua reação de complexação com metais como o ferro, o que facilita o seu trabalho em formulações onde as interferências não sejam grandes o suficiente para gerar um erro acumulado muito grande.

Em áreas mais voltadas para a pesquisa de novas formulações e de novas aplicabilidades do ácido tioglicólico, é fundamental ter uma quantificação muito mais precisa e que tenha a menor carga de erros acumulados possível, o que se faz necessário utilizar técnicas mais avançadas como a cromatografia líquida de alta eficiência e a eletroforese.

Na determinação de ácido tioglicólico por eletroforese, Xie et al. (2013, p.23) explica:

“Um método novo e simples para a determinação precisa do ácido tioglicólico em cosméticos foi desenvolvido usando eletroforese capilar (CE) com detecção de arranjo de diodos a 236 nm. A separação da CE foi realizada em um capilar de sílica fundida não revestido com uma solução tampão de separação contendo fosfato trissódico de 300mmol/L e brometo de cetiltrimetilamônio a 0,5 mmol/L a uma voltagem de -5 kV. (XIAN et al, 2013, p.23).

Deste modo, três métodos de análise são evidenciados, pois mostram a capacidade do ácido tioglicólico de sofrer reação de oxidação por dois agentes diferentes quanto de ser determinado e quantificado em equipamentos mais modernos, facilitando o trabalho com o mesmo em cosméticos e outras formulações que entrem em contato direto com a pele humana.

3.3.1 Método da Iodometria (Método Oficial de Análise)

O método oficial de análise de produtos com ácido tioglicólico ou seus sais, proposto pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) foi feito para a análise deste composto principalmente em formulações de loções, cremes alisantes, onduladores e depilatórios, e leva em consideração a reação de oxidação do ácido tioglicólico pelo iodo em um meio ácido.

De acordo com o Guia de Controle de Qualidade de Produtos Cosméticos publicado pela ANVISA, o método oficial de análise do ácido tioglicólico segue o seguinte

procedimento:

“Pesar uma quantidade de amostra que contenha de 100 a 200 mg de ácido tioglicólico em um frasco de iodo de 250 ml e adicionar 50 ml de água destilada (caso a amostra for um gel ou um creme, deixar por alguns minutos sob agitação, até completar a dissolução). Acidificar com ácido clorídrico 0,1N, usando duas a três gotas de vermelho de metila como indicador, e titular com solução padronizada de iodo 0,1N até obter uma coloração castanho-clara. Pode-se usar goma de amido como indicador.” (ANVISA, 2007, p.71).

Ainda de acordo com este método, para se realizar a quantificação de ácido tioglicólico na amostra, inicialmente considera-se que 1 mL da solução de iodo 0,1 mol/L equivale a aproximadamente 0,00921 gramas de ácido tioglicólico. A realização do cálculo número para a quantificação final do composto segue a equação (3) a seguir:

$$C = \frac{V \times fc \times 0,00921}{m} \quad (3)$$

Na equação (3) citada pelo método oficial, **C** equivale à concentração p/p de ácido tioglicólico na amostra, **V** equivale ao volume de solução de iodo 0,1 mol/L utilizado no procedimento, em mililitros, **fc** equivale ao fator de correção da solução titulante de iodo 0,1 mol/L e **m** corresponde à massa da amostra em gramas (ANVISA, 2007)

O método oficial de análise do ácido tioglicólico possui uma precisão e exatidão elevadas, o que garante que as análises realizadas em laboratórios competentes para tal tenham uma validade. Contudo, ainda que esta metodologia possua ótimos resultados de precisão e exatidão, para a sua utilização em escala industrial, é necessária a compra de vários reagentes, tanto para a reação quanto para a padronização da solução 0,1 mol/L de iodo, que é produzida com iodeto de potássio e padrão com tiosulfato de sódio.

Portanto, para ser utilizada nas indústrias com o intuito de determinar se os processos estão sendo seguidos corretamente e se os produtos formulados possuem qualidade elevada, é necessário se fazer uso de um método de análise mais rápido e que não envolva um gasto muito grande de reagentes, pois estas são análises que são feitas rotineiramente dentro do ambiente industrial, invalidando o seu uso contínuo. A necessidade de se realizar uma padronização inicial do reagente a ser utilizado torna mais complexo o trabalho com esta metodologia de análise, sendo, assim, necessário desenvolver novas maneiras de se quantificar com uma boa precisão e exatidão o ácido tioglicólico de produtos comerciais.

3.3.2 Método do Iodato de Potássio

O método de análise de ácido tioglicólico por titulação com iodato de potássio foi proposto por Bárbara e Miyamaru (2016) como sendo um método alternativo ao método oficial de análise disposto pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). A substituição do reagente no método por iodato de potássio deve-se ao fato de que este é mais estável em solução e requer um menor tempo de padronização.

De acordo com Bárbara e Miyamaru (2016, p.216):

“Para o método proposto, a amostra, contendo cerca de 100 a 105 mg de ácido tioglicólico foi pesada para cada concentração e amostra branca, e acidificada com 5 mL de ácido clorídrico 10%, dissolvendo a amostra sob agitação. Foram adicionados 0,3 g de iodeto de potássio e 2 mL de solução de amido 1% como indicador. A titulação procedeu com solução de iodato de potássio 0,02 M, até persistir a cor violeta.” (BÁRBARA e MIYAMARU, 2016, p.216).

O cálculo a ser realizado para a determinação da quantidade de ácido tioglicólico nas amostras estudadas é feito através da equação (4) evidenciada a seguir:

$$C = \frac{n}{V} \quad (4)$$

Na equação (4), **C** equivale à concentração, em mol/L, de ácido tioglicólico na amostra, **V** equivale ao volume de solução amostra titulado utilizado no procedimento em mililitros, e **n** corresponde ao número de mols de ácido tioglicólico na amostra. Sabendo que a reação ocorre em uma proporção 1:1, então a quantidade de mols consumida de iodato de potássio na reação é a mesma quantidade de mols de ácido tioglicólico presente na amostra. Caso a amostra seja diluída, é necessário calcular também utilizando o fator de diluição e, se o valor for expresso em gramas, é necessário multiplicar o número de mols presentes na amostra pela massa molar do ácido 2-mercaptoacético.

Assim, este método surge como uma alternativa mais rápida e mais estável ao método oficial de análise, mas ainda sim demanda uma quantidade de tempo e de recursos que a torna inviável para o ambiente industrial, embora o iodato de potássio seja um reagente que não necessita de padronização.

A utilização de iodeto de potássio e de um indicador de amido 1% indica que existem diferentes reagentes a serem adquiridos para a realização deste método, tornando o trabalho de determinação do ácido 2-mercaptoacético mais custosa e trabalhosa para algumas indústrias.

3.3.3 Método da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

O método proposto por Cavrini et al (1996) mostram a utilização da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) para a separação e a quantificação do ácido tioglicólico em formulações. De acordo com os autores, os limites impostos pelas agências de controle de compostos químicos requerem métodos analíticos cada vez mais sensíveis e que sejam capazes de selecionar apenas os compostos a serem analisados com maior precisão. De certa forma, métodos mais caros são mais seletivos e mais sensíveis à composição de certos componentes e, portanto, é possível quantificar ácido tioglicólico de formulações cosméticas vendidas comercialmente.

Segundo Cavrini et al (1996), de forma resumida, um método de alta performance e capaz de selecionar pequenas quantidades dos componentes em estudo de formulações complexas foi desenvolvida e baseia-se na reação entre o grupo tiol do ácido tioglicólico com ácido etacrínico (de fórmula química $C_{13}H_{12}Cl_2O_4$).

Assim, de acordo com Cavrini et al (1996, p.26):

“Os limites impostos ao uso do ácido tioglicólico, seus sais e ésteres em formulações cosméticas requerem métodos analíticos seletivos e sensíveis para sua determinação. Neste estudo, um método conveniente e confiável baseado em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foi desenvolvido. O método envolve uma reação de pré-coluna dos compostos tiol com ácido etacrínico para dar adutos de tiol que podem ser separados por cromatografia líquida de fase reversa e detectados em $\lambda = 273$ nm. A reação de derivatização mostrou-se quantitativa sob condições suaves (20 min a pH 7,4 e temperatura ambiente). O método proposto foi aplicado com sucesso na análise de formulações cosméticas comerciais contendo ácido tioglicólico e monotioglicolato de gliceril, atendendo aos requisitos de um método geral e seletivo para a análise de tióis alifáticos em cosméticos.” (CAVRINI et al, 1996, p.26).

Deste modo, observa-se que o método possui uma elevada eficiência e pode ser realizada sem nenhum impedimento quando os recursos necessários estão disponíveis. Contudo, em escala industrial, a utilização deste método é totalmente inviável devido aos custos dos equipamentos, aos custos de manutenção dos reagentes e dos equipamentos utilizados neste método.

Além disto, apenas para manter um HPLC funcionando demandaria uma elevada carga de recursos, inviabilizando sua presença em indústrias que não necessitam de uma concentração exata de produto em suas formulações, sendo necessário apenas para manter um padrão de qualidade previamente estipulado.

Por fim, além dos elevadíssimos custos dos próprios equipamentos, o custeamento por parte dos reagentes e de mão de obra qualificada para sua operação segura e com qualidade

não permite que este método seja efetivamente e continuamente aplicado em indústrias do setor cosmético.

4 METODOLOGIA

4.1 Ensaios preliminares

A metodologia desenvolvida neste trabalho diz respeito à análise de ácido tioglicólico em produtos comerciais, através de método volumétrico, envolvendo uma reação de complexação, do ácido com o sal metálico sulfato de cobre pentahidratado.

Assim, de modo a demonstrar o método proposto na análise do ácido 2-mercaptoacético, realizou-se um experimento em triplicata utilizando uma solução de ácido tioglicólico 15% (p/p) e uma solução 0,100 mol/L de sulfato de cobre pentahidratado.

Inicialmente, preparou-se uma solução de sulfato de cobre pentahidratado 0,1 mol/L, que foi usada como solução titulada e, por ser padrão primário não necessitou de um pré-tratamento de secagem e de padronização. A solução preparada de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) foi armazenada em frasco limpo e seco, e estocada longe da umidade, luz e calor.

No tratamento da solução com o ácido tioglicólico a ser quantificado, inicialmente foi realizada uma diluição de 1:10, devido à viscosidade do produto muito elevada ou à concentração de ácido tioglicólico elevada, procurando reduzir ao máximo os erros provenientes da técnica de análise.

Feito o preparo das duas soluções, prosseguiu-se para a realização da titulação da solução padrão de sulfato de cobre pentahidratado pela solução de concentração desconhecida de ácido tioglicólico. Com uma pipeta volumétrica, transferiu-se 10,00mL da solução preparada de sulfato de cobre pentahidratado para um erlenmeyer de 125mL. Em seguida titulou-se com a solução de ácido tioglicólico.

Após a adição da primeira gota do titulante, a coloração da solução no erlenmeyer que antes era azul, mudou para violeta com a presença de precipitados de granulometria baixa da mesma coloração da solução. Devido à presença de precipitado no fundo do erlenmeyer, fez-se necessário uma agitação vigorosa durante a titulação. Imediatamente após o ponto de equivalência da reação, verifica-se a mudança na coloração da solução, passando do violeta para um amarelo com formação de precipitado, evidenciando que a reação terminou e a análise dos dados obtidos deverá ser realizada.

4.2 Condições ideais

Nos testes para as condições ideais da titulação foram estudados os seguintes fatores: concentração das soluções, pH, temperatura e agitação. Estes foram variados para se

compreender quais as condições que afetam a reação e como as espécies a serem tituladas comportam-se no meio reacional, além de definir quais as condições que proporcionam uma maior exatidão e precisão no método proposto.

4.2.1 Concentração

A concentração dos componentes presentes na titulação também foi testada com o intuito de encontrar a melhor concentração tanto de solução titulada quanto de solução titulante.

Para o estudo da influência da solução de sulfato de cobre pentahidratado foram realizadas soluções nas seguintes concentrações: 0,001 mol/L, 0,01 mol/L, 0,05 mol/L, 0,1 mol/L, 0,15 mol/L, 0,25 mol/L, 0,5 mol/L para serem tituladas com uma solução padrão de ácido tioglicólico com concentração 10% (p/p). Para o ácido tioglicólico, preparou-se solução com concentrações: 15% (p/p), 10% (p/p), 5% (p/p), 2,5% (p/p), 1,5% (p/p), 1,0% (p/p) e 0,5% (p/p) para titularem uma solução de sulfato de cobre pentahidratado 0,100 mol/L. As análises foram feitas em 5 replicatas e o tratamento de dados realizado.

4.2.2 pH

No estudo de influência do pH, utilizou-se uma solução de sulfato de cobre pentahidratado 0,100 mol/L, uma solução padrão de ácido tioglicólico com concentração 1,0% (p/p), uma solução de hidróxido de sódio 7,5 mol/L e ácido clorídrico fumegante para o ajuste de pH nas soluções.

Para os testes de pH 1, 2 e 3, retirou-se, com o auxílio de uma pipeta de transferência, uma alíquota de 50,00 mL da solução padrão de ácido tioglicólico 1,0% (p/p) e ajustou-se o valor de pH com ácido clorídrico fumegante. Para os testes de pH 6, 7, 8, 9, 10 e 11, realizou-se o mesmo procedimento de retirada da solução e ajustou-se o valor de pH com a solução de hidróxido de sódio 7,5 mol/L. Todas as medições de pH foram realizadas em um pHmetro modelo Rohs.

Após o ajuste de pH, todas as soluções foram utilizadas para titular em triplicata uma alíquota de 10,00 mL da solução de sulfato de cobre pentahidratado e, em seguida, realizou-se o tratamento dos dados obtidos.

4.2.3 Temperatura

A influência da temperatura foi testada para determinar se existia alguma correlação entre a mesma o rendimento da reação. Empregou-se neste estudo, uma solução padrão de ácido tioglicólico de concentração 1,0% (p/p) e uma solução padrão de sulfato de cobre pentahidratado 0,100 mol/L.

Em nove erlenmeyers, adicionou-se com uma pipeta de transferência uma alíquota de 10,00 mL da solução de sulfato de cobre pentahidratado 0,100 mol/L. Três erlenmeyers foram aquecidos utilizando uma chapa aquecedora NovaTécnica até temperatura de aproximadamente 80°C. Três erlenmeyers foram resfriados utilizando um banho de gelo até uma temperatura de aproximadamente 10°C. Três erlenmeyers foram mantidos à temperatura ambiente de aproximadamente 25°C. As soluções presentes em todos os erlenmeyers foram tituladas utilizando a solução padrão de ácido tioglicólico com concentração 1,0% (p/p). Este mesmo procedimento foi feito em triplicata e, em seguida, realizou-se o tratamento dos dados obtidos.

4.2.4 Agitação

A influência da agitação no método também foi testada para verificar a necessidade ou não de agitação vigorosa no processo de titulação. Neste estudo, empregou-se uma solução de sulfato de cobre pentahidratado 0,100 mol/L e uma solução padrão de ácido tioglicólico de concentração 1,0% (p/p).

Em cinco erlenmeyers, adicionou-se com o auxílio de uma pipeta de transferência uma alíquota de 10,00 mL da solução de sulfato de cobre pentahidratado 0,100 mol/L. As soluções presentes em todos os erlenmeyers foram tituladas utilizando a solução padrão de ácido tioglicólico de concentração 1,0% (p/p), e cada erlenmeyer foi submetido à uma velocidade de agitação diferente com valores de 150 rpm, 300 rpm, 450 rpm, 600 rpm e 750 rpm. Após a realização das titulações, o tratamento dos dados foi realizado.

4.2.5 Interferência do Ferro

O teste de interferentes foi realizado a partir da adição do ferro em quantidades conhecidas para verificar como estes interagem com a espécie em análise e se provocavam erros que invalidassem a aplicação do método proposto.

Neste estudo, empregou-se uma solução de ácido tioglicólico com concentração 1,0% (p/p) e uma solução de sulfato de cobre pentahidratado 0,100 mol/L. Em onze erlenmeyers, foi adicionado uma alíquota de 10,00 mL da solução de sulfato de cobre pentahidratado 0,100 mol/L. Em todos os erlenmeyers, realizou-se a adição de sulfato ferroso amoniacal ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), também conhecido como sal de Mohr, e que é o composto fornecedor de íons Fe^{2+} , em concentrações conhecidas de 0 ppm, 0,01 ppm, 0,05 ppm, 0,1 ppm, 0,15 ppm, 0,5 ppm, 1 ppm, 2 ppm, 5 ppm e 10 ppm e 50 ppm. O procedimento foi feito em triplicata e, ao seu final, realizou-se o tratamento dos dados obtidos.

4.3 Aplicação do Método

4.3.1 Aplicação em diferentes produtos comerciais

Fazendo uso da metodologia proposta, foram realizadas análises em sete amostras de produtos existentes no mercado que atuam como desincrustantes ferrosos e que possuem o ácido tioglicólico como o seu princípio ativo capaz de remover as incrustações de ferrugem presentes em componentes estruturais automotivos.

Cada um dos produtos foi diluído dez vezes, evitando ao máximo a formação de espumas proveniente de outros componentes da formulação analisada. Foi empregada uma solução de sulfato de cobre pentahidratado 0,100 mol/L para ser utilizada no estudo. O estudo foi feito em triplicatas.

Por fim, o tratamento dos dados foi realizado após a análise para a verificação da média de concentração utilizada no mercado e para ser utilizada como parâmetro tanto no desenvolvimento de novas formulações quanto em estudos dos melhores produtos comercializados atualmente.

4.3.2 Aplicação em diferentes lotes industriais

Para um estudo completo do método proposto, o mesmo foi utilizado na determinação da concentração de ácido tioglicólico em diferentes lotes de um mesmo produto que o possua em sua formulação.

Foram analisados seis lotes de produtos de diferentes meses e com diferentes datas de uma empresa localizada em Fortaleza – Ceará para garantir uma boa amostragem dos dados. Como a determinação industrial é feita seguindo faixas de concentração, cada um dos lotes foi

analisado duas vezes de modo a determinar a média entre os dados obtidos de concentração de produto.

Os lotes foram selecionados entre os meses de junho, julho e agosto respeitando um espaço de aproximadamente duas semanas entre cada lote de análise.

Assim, cada lote foi diluído em uma solução dez vezes menos concentrada e preparado para ser utilizado como a solução de ácido tioglicólico. Assim, feito todo este processo, realizou-se a análise de cada um dos lotes para a determinação da faixa de concentração aceitável para o controle de qualidade industrial (entre 10 – 16% de ácido tioglicólico). O tratamento dos dados foi realizado após as análises para verificar se os valores obtidos de concentração estavam dentro do parâmetro aceitável, garantindo o controle de qualidade de cada lote.

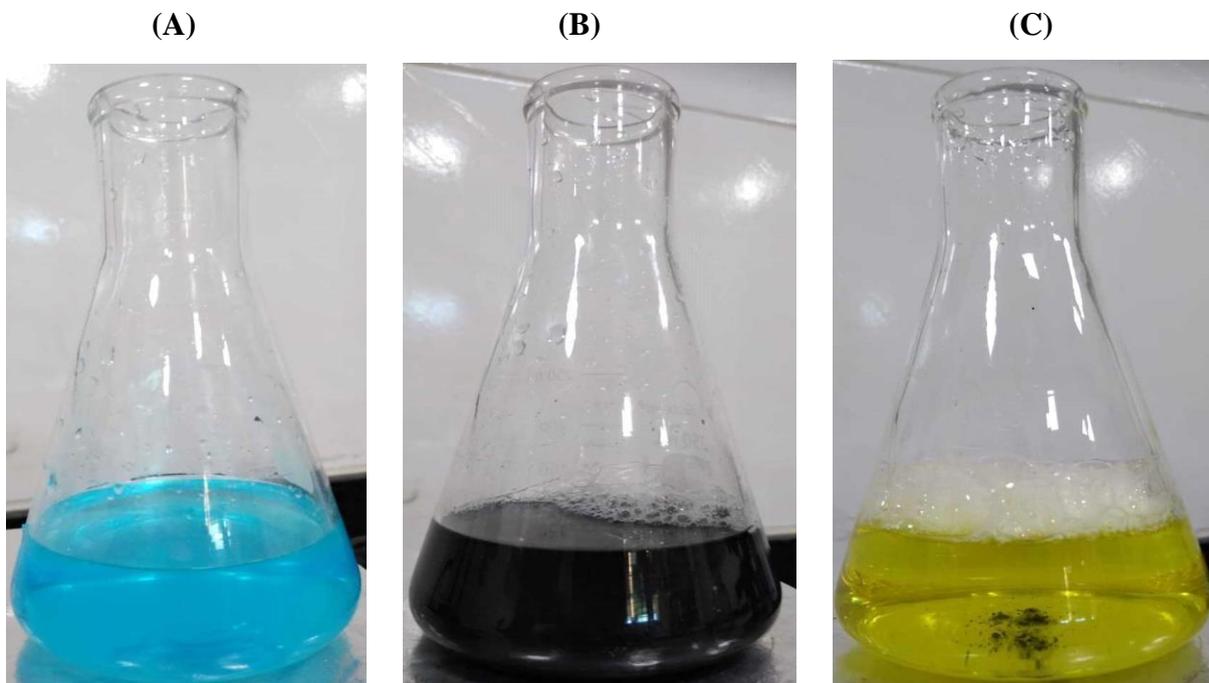
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O procedimento de titulação do ácido tioglicólico proposto envolve a mudança de coloração existente na reação, passando de azul (coloração referente à solução de sulfato de cobre pentahidratado 0,100 mol/L) para violeta escuro (após a adição da primeira gota do composto em análise) e, no ponto final, um amarelo esverdeado com formação de precipitado. A equação da reação baseia-se principalmente na capacidade do ácido tioglicólico em ligar-se com metais e formar complexos metálicos coloridos, conforme o descrito pela equação química (5) a seguir:



A mudança de coloração que ocorre durante a realização do método pode ser visualizada na figura 3:

Figura 3 – Coloração da solução (a) antes da adição de ácido tioglicólico, (b) após a adição da primeira gota de ácido tioglicólico e (c) no ponto final da titulação



Fonte: Autor, 2019

Na Tabela 01 são apresentados os resultados das titulações, sendo possível analisar a concentração final obtida pelo método e o erro proveniente dos três experimentos realizados

para determinar a concentração obtida da amostra padrão.

Tabela 01 – Experimentos de determinação da concentração de ácido tioglicólico em amostras padrão com sulfato de cobre pentahidratado 0,100 mol/L e ácido tioglicólico 15% (p/p)

Análise	Concentração Obtida	Erro (%)
1	14,80%	- 0,20
2	15,34%	+ 0,34
3	14,76%	- 0,24
		Média = $\pm 0,26$

Fonte: Autor, 2019

A média de erro das três análises evidencia que o método possui uma boa utilidade, sendo aceitável para o uso diário na determinação da concentração do composto em produtos comerciais. O baixo custo de análise aliado à sua praticidade e facilidade de determinação faz do método uma alternativa viável aos outros procedimentos vistos na fundamentação teórica deste trabalho, uma vez que os reagentes utilizados não necessitam de padronização e também não sofrem decomposição quando estocados por longos períodos de tempo, além de garantir o controle de qualidade industrial.

5.1 Condições ideais

5.1.1 Concentração

A necessidade de se realizar testes na concentração tanto da solução de ácido tioglicólico quanto na solução de sulfato de cobre pentahidratado permite definir quais as melhores condições de análise e evitar uma maior interferência dos erros no procedimento experimental.

A tabela 02 mostra que os resultados obtidos no estudo da influência da concentração de sulfato de cobre. Nela encontra-se o volume gasto de solução de ácido tioglicólico 10% (p/p) para a titulação, e o erro decorrente da reação para cada determinação.

Tabela 02 – Influência da concentração de sulfato de cobre pentahidratado. Concentração da solução de ácido tioglicólico 10% (p/p) e pH = 1,4

Concentração de CuSO ₄ (mol/L)	Volume Gasto (mL)	Concentração de HSCH ₂ CO ₂ H (p/p)	Erro (%)
0,001	0,3	6,13%	- 38,7
0,01	2,8	6,58%	- 34,2
0,05	10,3	8,95%	- 10,5
0,1	18,6	9,90%	- 1,0
0,15	23,4	11,80%	+ 1,80
0,25	44,3	10,39%	+ 3,9
0,5	90,6	10,16%	+ 1,6

Fonte: Autor, 2019

Desta forma, observa-se pelo tratamento dos dados, que a melhor concentração de sulfato de cobre pentahidratado é aproximadamente 0,1 mol/L, pois é a que fornece uma menor quantidade de erros no método no pH estudado.

O estudo da concentração também foi realizado para o ácido tioglicólico, com o mesmo intuito de determinar a melhor concentração e a que forneça a menor quantidade de erros. A tabela 03 mostra os resultados obtidos quando empregou-se a concentração de sulfato de cobre 0,100 mol/L, bem como o erro das determinações.

Tabela 03 - Estudo da influência da concentração de ácido tioglicólico. Concentração de sulfato de cobre pentahidratado 0,100 mol/L e pH = 1,4

Concentração de HSCH ₂ CO ₂ H (p/p)	Volume Gasto (mL)	Concentração de CuSO ₄ (mol/L)	Erro (%)
15%	1,5	0,1221	18,09
10%	2,2	0,1194	16,25
5%	3,5	0,0945	5,82
2,5%	7,6	0,1026	2,53
1,5%	12,4	0,1009	0,89
1,0%	18,6	0,1004	0,44
0,5%	37,3	0,1007	0,70

Fonte: Autor, 2019

Os resultados mostram que as concentrações que geram a menor quantidade de erro durante o processo de titulação são aquelas onde a concentração de ácido tioglicólico está por volta de 1,0% (p/p), uma vez que esta é a que possui menor erro.

Embora o método esteja sendo proposto para o uso industrial, vale a pena ressaltar que no método de análise volumétrico o uso de menos de um terço da capacidade total da bureta acarreta leve erro de titulação. Neste estudo verifica-se um erro muito elevado em concentrações acima de 2,5% (p/p), não sendo atribuído apenas ao erro de titulação.

5.1.2 pH

A influência do pH é o fator mais importante a ser estudado neste procedimento de análise, uma vez que é um parâmetro fundamental para saber quais as adições de compostos secundários na análise.

Normalmente, devido à exigência dos órgãos competentes como a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), os produtos de utilização cosmética não podem ter um pH muito elevado de modo a que não agrida componentes essenciais da pele humana. Já na indústria automotiva, o uso dos desincrustantes é bastante difundido e normalmente é utilizado com o intuito de não agredir os metais mais nobres das calotas dos carros e, portanto, as formulações não podem ser tão agressivas para o meio onde irá ser aplicado.

A influência de valores pH ácidos, neutros e básicos na metodologia proposta foi testada e o tratamento dos dados obtidos com os procedimentos experimentais estão dispostos na Tabela 04.

Observa-se que para pH ácido a titulação ocorre sem os erros decorrentes da própria metodologia de análise e estão dentro do limite aceitável e estabelecido para o uso do procedimento descrito. Em titulações realizadas sem controle de pH, no ponto final da reação o pH medido é de aproximadamente 1,4, mostrando mais uma vez que a reação se dá em meio ácido devido à presença do ácido orgânico que se busca quantificar. Nesta faixa de pH é esperado que não ocorra nenhuma reação paralela com o íon Cu^{2+} , diferentemente do que se espera em pH básico.

Tabela 04 – Influência do meio ácido, neutro e básico na determinação empregando sulfato de cobre pentahidratado 0,100 mol/L e ácido tioglicólico 1,0% (p/p)

pH	Volume Gasto (mL)	Concentração (p/p)	Erro (%)
2	18,6	0,99%	1,0
3	18,7	0,99%	1,0
4	18,7	0,99%	1,0
6	19,2	0,95%	5,0
7	19,3	0,96%	6,0
8	19,2	0,95%	5,0
9	21,3	0,86%	14,0
10	21,4	0,86%	14,0
11	21,9	0,84%	16,0

Fonte: Autor, 2019

Apesar que a titulação ocorra em pH ácido, algumas formulações com o composto analisado são feitas em meio neutro e às vezes com meio levemente básico, o que faz necessário ter uma análise do comportamento do método em relação à este fator.

Em meios levemente ácidos e levemente básicos não há tanta modificação nos erros obtidos, e como a grande maioria das formulações com o ácido tioglicólico encontram-se nessa faixa de pH, é seguro afirmar que muitos dos produtos comercialmente utilizados com esta matéria-prima podem ser analisados por este método.

No que diz respeito ao meio básico, pode-se concluir que estes prejudicam o andamento da reação, onde é possível observar a formação de precipitado azul durante a titulação, ligado à formação de hidróxido de cobre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) de aspecto gelatinoso e prejudicando a formação dos complexos com o íon tioglicolato.

É devido à esta instabilidade do íon tioglicolato em formulações fortemente básicas que a maioria dos compostos comercializado atualmente procuram manter o seu padrão de qualidade e de pH sempre dentro da faixa de neutro para levemente ácido, evitando a degradação do princípio ativo e favorecendo melhores resultados durante a aplicação.

5.1.3 Temperatura

O teste de temperatura realizado foi fundamental para determinar a necessidade ou não de se ter um controle rígido da temperatura ambiente durante o procedimento de titulação, visto que o próprio ácido 2-mercaptoacético começa a se decompor acima, formando o seu cheiro característico.

Na tabela 5 estão resumidos os dados obtidos das titulações feitas com uma solução padrão de ácido tioglicólico 1,0% (p/p) e sulfato de cobre 0,100 mol/L nas diferentes temperaturas.

Tabela 05 – Estudo realizado em diferentes temperaturas. Concentração de sulfato de cobre pentahidratado 0,100 mol/L e ácido tioglicólico 1,0% (p/p) e pH = 1,4

Temperatura (°C)	Volume Gasto (mL)	Concentração (p/p)	Erro (%)
10	18,6	0,99%	1,0
10	18,9	0,96%	4,0
10	18,8	0,98%	2,0
25	18,8	0,98%	2,0
25	18,6	0,99%	1,0
25	18,8	0,98%	2,0
80	21,2	0,94%	6,0
80	21,4	0,93%	7,0
80	21,3	0,94%	6,0

Fonte: Autor, 2019

É possível concluir, com os experimentos realizados, que a temperatura elevada influencia no método, uma vez que os erros foram maiores do que o obtido quando se realiza a titulação à temperatura ambiente.

A explicação para este fenômeno reside no fato de que o ácido tioglicólico normalmente à temperatura ambiente degrada-se para formar dióxido de enxofre, e esse processo de decomposição é aumentado pela temperatura, provocando maior perda de enxofre durante a titulação. Portanto, temperaturas elevadas não são condições ideais para se ter uma melhoria na precisão e na exatidão do método pois favorecem a degradação do composto em análise e a sua perda por evaporação na forma de compostos secundários.

Com os experimentos realizados que temperaturas mais baixas praticamente não possuem nenhuma interferência no método realizado, com poucas diferenças em relação às titulações realizadas em temperatura ambiente de aproximadamente 25°C.

5.1.4 Agitação

O estudo da influência da agitação foi realizado com o intuito de saber se este fator é suficientemente necessário para promover alterações sensíveis nos resultados das análises do ácido tioglicólico. Como próximo do ponto final da titulação é de fundamental importância que o manipulador realize a agitação vigorosa do erlenmeyer, para garantir que todo o cobre presente na solução tenha reagido para formar o complexo com o ácido tioglicólico, é necessário saber se uma agitação mais vigorosa e mais homogênea realizada magneticamente iria fornecer resultados diferentes da agitação manual.

Os dados obtidos pelas titulações realizadas utilizando soluções padrão de sulfato de cobre 0,100 mol/L e solução padrão de ácido tioglicólico 1,0% (p/p) e com velocidades de 150 rpm, 300 rpm, 450 rpm, 600 rpm e 750 rpm em um agitador magnético NovaTécnica são apresentados na Tabela 06.

Tabela 06 – Procedimento experimental realizado com diferentes velocidades de agitação. Concentração sulfato de cobre pentahidratado 0,100 mol/L, ácido tioglicólico 1,0% (p/p) e pH = 1,4

Velocidade (rpm)	Volume Gasto (mL)	Concentração (p/p)	Erro (%)
Manual	18,5	0,99%	1,0
150	18,5	0,99%	1,0
300	18,5	0,99%	1,0
450	18,8	0,98%	2,0
600	19,6	0,94%	6,0
750	19,8	0,93%	7,0

Fonte: Autor, 2019

Verifica-se que não há necessidade de agitação magnética, já que não se observou diferença entre os resultados obtidos com a agitação manual e com a agitação magnética até

300 rpm, no entanto, em velocidades acima desta, a agitação torna-se um parâmetro que afeta os resultados obtidos. Este fato pode ser explicado da mesma forma que a degradação por parte de elevadas temperaturas, uma vez que quanto maior a agitação da solução de ácido tioglicólico também maior será a velocidade de degradação do composto e a liberação do dióxido de enxofre. Portanto, como uma parte do composto é volatilizado e degradado com agitações mais vigorosas, os resultados obtidos possuem um erro bem maior.

5.1.5 Interferentes

Sabe-se que metais de transição duplamente carregados positivamente são possíveis interferentes para esta análise, principalmente o ferro, que é o composto que se encontra normalmente em maior quantidade na água utilizada por indústrias. Desta forma, em algumas análises e dependendo da necessidade de se ter resultados cada vez mais exatos e precisos, é necessário realizar a retirada deste ferro da solução ou, em outro caso, realizar uma análise de uma solução apenas com água para determinar qual o erro causado por este componente.

O ferro liga-se com os íons tioglicolato, evitando que o mesmo forme complexos com o cobre, pois formam espécies químicas com estabilidade maior. Logo, realizar um estudo acerca deste principal interferente se mostra essencial para determinar qual a concentração máxima de ferro que determinada água pode ter para que os erros obtidos ao final do procedimento experimental sejam toleráveis.

Os resultados obtidos pela realização das titulações de sulfato de cobre pentahidratado 0,1mol/L com solução padrão de ácido tioglicólico 1,0% (p/p) com adição de Sal de Mohr em concentrações conhecidas de 0 ppm, 0,01ppm, 0,05 ppm, 0,1 ppm, 0,15 ppm, 0,5 ppm, 1 ppm, 2 ppm, 5 ppm e 10 ppm e 50 ppm estão resumidos na Tabela 07.

Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que a partir de uma concentração de ferro de aproximadamente 0,15 ppm, este começa a interferir a análise e a implicar em erros cada vez maiores e que, quando somados aos erros do próprio método, invalidam a análise por não possuir uma exatidão desejada.

Tabela 07 – Estudo da interferência do ferro. Concentração de sulfato de cobre pentahidratado 0,100 mol/L, ácido tioglicólico 1,0% (p/p) e pH = 1,4

Concentração de Sal de Mohr (ppm)	Volume Gasto (mL)	Concentração (p/p)	Erro (%)
0	18,5	0,99%	1,0
0,01	18,5	0,99%	1,0
0,05	18,7	0,98%	2,0
0,1	18,7	0,98%	2,0
0,15	18,8	0,97%	3,0
0,5	19,1	0,96%	4,0
1	19,2	0,96%	4,0
2	19,2	0,96%	4,0
5	19,6	0,94%	6,0
10	20,2	0,91%	9,0
50	20,9	0,88%	12,0

Fonte: Autor, 2019

Para tanto, é fundamental que antes de uma análise utilizando o método proposto seja feita uma determinação prévia da concentração de ferro presente na água utilizada na análise. Em águas com elevadas concentrações de ferro (por exemplo, 10 ppm e 50 ppm), os valores de erros foram elevados e permitem explicar que os complexos formados entre o ácido tioglicólico e o ferro são mais estáveis que os complexos formados entre o ácido tioglicólico e cobre, impedindo que o princípio ativo das formulações seja determinado quantitativamente com esta espécie química.

5.2 Aplicação do Método

5.2.1 Aplicação em diferentes produtos comerciais

A aplicação do método proposto na análise de diferentes produtos comerciais faz-se necessária para verificar a possibilidade de outros componentes presentes nestes produtos possam ou não afetar a exatidão e precisão do método.

As amostras de desincrustantes ferrosos de diversos supermercados de Fortaleza foram analisados para saber o percentual de ácido tioglicólico ou compostos derivados presentes na formulação.

O volume gasto da solução diluída dez vezes preparada a partir dos produtos em análise e a concentração final obtida pelo tratamento dos dados foram organizados na Tabela 08:

Tabela 08 – Análise em diferentes amostras comerciais com sulfato de cobre pentahidratado 0,100 mol/L e pH = 1,4

Marca	Volume Gasto (mL)	Concentração (p/p)
A	16,90	12,40%
B	13,10	14,10%
C	8,05	22,80%
D	13,30	13,85%
E	12,50	14,73%
F	25,70	8,67%

Fonte: Autor, 2019

A partir das análises realizadas de diferentes produtos existentes no mercado, é possível verificar que existem diferentes tipos de formulações para um mesmo produto que possua como princípio ativo o ácido tioglicólico. Alguns produtos possuem o teor de princípio ativo maior do que outros e, assim, possuem uma maior eficácia na remoção de contaminantes ferrosos que, segundo as recomendações para o produto, a concentração de ácido tioglicólico deve estar na faixa de 10 a 16%.

À uma primeira análise da quantidade do produto, pode-se concluir erroneamente que o melhor produto no mercado é o apresentado pela marca C e o produto com menor qualidade é o apresentado pela marca F. Contudo, é importante salientar que nem sempre os melhores produtos do mercado são aqueles que possuem uma elevada concentração de ácido tioglicólico, uma vez que nestas formulações existem outros componentes que auxiliam na ação do produto.

Normalmente, nestas formulações, são adicionados compostos tensoativos que ajudam na remoção das sujidades e do melhor desprendimento dos contaminantes ferrosos e, assim, embora um produto não possua uma grande quantidade do ácido analisado em sua composição, sua ação de limpeza é compensada por uma concentração maior de tensoativos.

Ainda sim o estudo apresentado possui uma grande utilidade no controle de qualidade de formulações à base de ácido tioglicólico, sendo uma ferramenta extremamente útil na determinação da concentração de produtos comercializados.

5.2.2 Aplicação em diferentes lotes industriais

A aplicação do método proposto na análise de diversos lotes produzidos industrialmente que levam ácido tioglicólico em sua composição evidenciam a utilidade do método proposto e como este pode ser utilizado para se ter uma determinação precisa e confiável e um controle industrial.

Os diferentes lotes foram amostrados para se ter um espaço de tempo maior entre os lotes industriais, onde estes foram produzidas em diferentes dias por diferentes manipuladores industriais.

Os dados obtidos das titulações realizadas com uma solução padrão de sulfato de cobre pentahidratado 0,1 mol/L e amostras de ácido tioglicólico foram expressos na Tabela 09:

Tabela 09 – Procedimento experimental realizado em lotes industriais com sulfato de cobre pentahidratado 0,100 mol/L e pH = 1,4

Mês/Lote	Volume Gasto (mL)	Concentração (p/p)
Junho / 1	14,20	12,97%
Junho / 2	13,90	13,25%
Julho / 1	13,80	13,34%
Julho / 2	14,40	12,79%
Agosto / 1	14,80	12,44%
Agosto / 2	14,40	12,79%

Fonte: Autor, 2019

O processo industrial requer manter uma continuidade no processo, sendo necessário fazer grandes quantidades de produtos mantendo-se a concentração dos seus componentes dentro de uma faixa estabelecida. Todos os lotes analisados estavam com concentração entre uma faixa de 12 a 14% de ácido tioglicólico, sendo a faixa de concentração estabelecida pela empresa. Portanto, como todos os lotes analisados estavam com concentração de ácido

tioglicólico dentro da faixa, e os mesmos foram liberados pelo controle de qualidade para os próximos estágios da linha de produção industrial.

As pequenas diferenças de concentração de ácido tioglicólico existentes nos diferentes lotes industriais pode ter ocorrido devido ao uso de balanças comerciais, ou até volatilização de parte do ativo do produto. Contudo, estabelecendo uma faixa de concentração obtida pelas análises, é possível manter minimamente um padrão industrial, contribuindo para a melhoria da qualidade do processo.

Assim, conclui-se que o método proposto pode ser facilmente utilizado industrialmente para a determinação da concentração de ácido tioglicólico em produtos industriais, mais especificamente em desincrustantes ferrosos.

6 CONCLUSÃO

A eficiência de um método envolve a manipulação e o controle de possíveis fatores interferentes. No presente trabalho, verificou-se que este possui pouca dependência da maioria dos fatores analisados, evidenciando ainda mais a facilidade de se trabalhar industrialmente com a reação, permitindo uma estocagem de reagentes, um pouco controle por parte de temperatura, agitação e pH, além de provar que o método consegue ser utilizado com êxito no cotidiano industrial.

Existem diferentes métodos de análise do ácido tioglicólico, contudo o método proposto se diferencia dos outros por ter baixo custo, o que no ambiente industrial é fundamental para que possa ser utilizado diariamente nas análises. Ainda, o método é mais rápido e envolve menos etapas do que os métodos oficiais de análise descritos, por ter menos gasto de reagentes e não possuir tantos interferentes é seguro afirmar que o procedimento experimental consegue ser uma alternativa mais viável.

Embora o objetivo do trabalho seja o de propor métodos de quantificação do ácido tioglicólico em formulações de desincrustantes ferrosos, é importante lembrar que em formulações comerciais existem outros fatores que devem ser levados em consideração tanto antes da realização do método quanto da liberação dos lotes de produtos. Estes outros fatores estão relacionados com a cor do produto, a sua viscosidade, a sua densidade, a sua capacidade de ação, o seu pH e a sua concentração de componentes limpantes.

Assim, testes com formulações complexas envolvem fatores cada vez mais complicados de serem trabalhados, pois envolvem também as interações entre as diferentes moléculas existentes em um produto e como estas podem prejudicar ou facilitar uma análise.

A facilidade da utilização do método no cotidiano industrial evidencia sua alta aplicabilidade para o controle de qualidade, onde servirá como uma ferramenta extremamente útil na resolução de problema e, em alguns casos, no apoio às reclamações de clientes.

Como explicitado anteriormente, novas pesquisas podem ser realizadas para testar a validade do método em produtos que envolvam uma quantidade muito grande de diferentes compostos, que possam interagir de maneira adversa ao que se deseja para a realização do método.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AUTOMOTIVE BUSINESS. **Cenário para a indústria automobilística brasileira.** Roland Berger. São Paulo, 2019.

BEEKMAN, G. F. et al. **Polyolesters of zinc mercapto acids as heat stabilizers for PVC processing.** Morton International, Inc., Chicago, 1996.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. **Guia de controle de qualidade de produtos cosméticos: uma abordagem sobre os ensaios físicos e químicos.** Brasília: Anvisa. 2007.

CAVRINI, V.; ANDRISANO, V.; GATTI, R.; SCAPINI, G. **HPLC determination of thioglycolic acid and other aliphatic thiols in cosmetic formulations using ethacrynic acid as precolumn derivatization reagent.** International Journal of Cosmetic Science, 12: 141-150. Berlim, 1990.

DE PREE, D; ELLER, W. R. **Process for the preparation of thioglycolic acid and salts thereof.** New York, NY. Dec. 23, n. 704, 250, Ser. 1957.

EUROPEAN UNION. Scientific Committee on Consumer Safety. **Thioglycolic acid and its salts (TGA).** Brussels, 2013.

GALARZA., B.C et al. **Alternative technologies for adding value to bovine hair waste.** Journal of the Society of Leather Technologies and Chemists. V.94. 2010, p. 26-32.

HASSAN, M.M. **Antibacterial and Antifungal Thioglycolic Acid-Capped Silver Nanoparticles and Their Application on Wool Fabric as a Durable Antimicrobial Treatment** ChemistrySelect, v. 2, 2017, p. 504

INFARMED. **Controlo laboratorial de produtos para depilação: análise de ácido tioglicólico.** Ministério da Saúde. Lisboa, Portugal, 2012.

LYONS, E. **Thyoglicolic acid as a color test for iron.** Journal of the American Chemical Society. Ser, N. 49 (8), 1927.

MAINIER, F. B.; VIOLA, E.D.M. **O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o meio ambiente. II** Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia – SEGeT. Rio de Janeiro, 2005.

POLIDOR FOZ. **O que é vitrificação de pintura? Você sabe?** O Polidor Foz, 2015. Disponível em: < <http://www.opolidorfoz.com.br/vx-45-perguntas-respostas/>>. Acesso em: 16 out.2015.

BARBARA, M.C.S; MIYAMARU, L. L. **Otimização e validação do método analítico volumétrico para quantificação do ácido tioglicólico em cremes cosméticos.** Infarma Ciências Farmacêuticas, 2016, p.214-219.

STAMBOLOV, T.; VAN RHEEDEN, B. **Note on the removal of rust from old iron with thioglycolic acid.** Studies in Conservation, 13:3, 142-144, 1968.

TSCHICKARDT, M. **The MAK Collection for Occupational Health and Safety**. Texas, USA, 2012.

XIE N.; DING, X.; WANG, X.; WANG, P.; ZHAO, S.; WANG, Z. **Determination of thioglycolic acid in cosmetics by capillary electrophoresis**. J Pharm Biomed Anal. 2014 Jan; 88: 509-12.

ZENGEL, H. G; BERFELD, M. **Process of production of thioglycolic acid, beta-mercapto propionic acid and salts thereof**. Arnhem, Netherlands. Oct. 9, n. 404, 483, Ser. 1973.