

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ELISÂNGELA AP. SCORSATO OLIVEIRA

**POLIURETANOS OBTIDOS DE FONTE RENOVÁVEL PARA APLICAÇÃO EM
PRODUTOS CAPILARES**

Sorocaba
2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

ELISÂNGELA AP. SCORSATO OLIVEIRA

**POLIURETANOS OBTIDOS DE FONTE RENOVÁVEL PARA APLICAÇÃO EM
PRODUTOS CAPILARES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos materiais, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.

Orientação: Prof. Dra. Eliana Ap. de Rezende Duek

Coorientação: Dr. Flávio Bueno de Camargo Jr.

Sorocaba
2015

O48p Oliveira, Elisângela Aparecida Scorsato.
Poliuretanos obtidos de fonte renovável para aplicação em produtos capilares. / Elisângela Aparecida Scorsato Oliveira. -- 2015.
76 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, *Campus* Sorocaba, Sorocaba, 2015

Orientador: Eliana Aparecida de Rezende Duek

Banca examinadora: Walter Ruggeri Waldman, Gislaine Ricci Leonardi

Bibliografia

1. Poliuretanas. 2. Cabelo. 3. Mamona. I. Título. II. Sorocaba-Universidade Federal de São Carlos.

CDD 668.4239

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do *Campus* de Sorocaba.

FOLHA DE APROVAÇÃO

ELISÂNGELA APARECIDA SCORSATO OLIVEIRA

**“POLIURETANOS OBTIDOS DE FONTE RENOVÁVEL PARA APLICAÇÃO
EM PRODUTOS CAPILARES”**

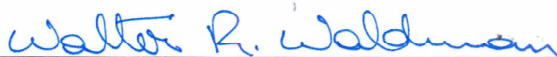
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis, da Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 19 de março de 2015.

Orientador(a)



Prof (a). Dr.(a) Eliana Aparecida de Rezende Duek
PUC – Pontifícia Universidade Católica de São Paulo, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof (a). Dr. (a) Walter Ruggeri Waldman
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof (a) Dr.(a) Gislaine Ricci Leonardi
UNIFESP – Universidade Federal de São Paulo, campus Diadema

**“A mente que se abre a uma nova ideia, jamais
voltará ao seu tamanho original.”**

Albert Einstein

*Dedico esse trabalho minha família...
Aos meus pais, Luis e Cleusa, por sempre me incentivarem,
Aos meus irmãos Shirlei, Valéria e Marcelinho,
Ao meu companheiro de todas as horas Marcelo e
As minhas amadas filhas Ana Júlia e Maria Eduarda.*

AGRADECIMENTOS

- Agradeço a minha orientadora Prof. Dra. Eliana Ap. de Rezende Duek, pela confiança e liberdade para a execução desse trabalho, e pela amizade desenvolvida nesse período.
- Agradeço ao Dr. Flávio Bueno de Camargo Jr. por dividir comigo o seu conhecimento em Hair, me ajudar em todos momentos e principalmente nos difíceis e pela amizade.
- Agradeço a Chemyunion pela oportunidade, em especial a Cecília Nogueira e a Cristiane Pacheco que acreditaram no meu trabalho.
- Agradeço aos meus amigos do Instrumental, Edson Katekawa pelas intermináveis discussões e ideias, essas que foram de grande valia e contribuíram muito para o desenvolvimento desse trabalho. Ao Marcus Vieira, por estar sempre presente e me ajudar no laboratório, para que sobrasse mais tempo para eu trabalhar nesse projeto.
- Aos meus amigos do P&D, Renata, Naine, Silvio, Camila, Bianca, Marcos, Lucas, Lilian, Jeanifer, Daniele, Wagner, Mário e Alan.
- As minhas amigas Isis, Daiane, Grazy e Carol, pela amizade e estarem sempre presentes.
- Ao Prof. Dr. Roney de Jesus Poppi e ao Guto, da Unicamp, pelas análises de NIRS acoplado ao microscópio.
- Ao Prof. Dr. Fábio Leite, e suas alunas Moema, Pamela e Ariana pelas análises de AFM.
- Aos meus pais, a razão da minha existência, Luiz e Cleusa, que sempre me incentivaram a alcançar voos mais altos.
- As minhas irmãs, Shirlei e Valéria, e meu irmão, Marcelinho, que sempre me apoiaram e estiverem presentes em todos os momentos.
- Ao meu esposo e companheiro, Marcelo que sempre me apoiou nos momentos mais difíceis, compreendendo todas às vezes que abrir mão dos nossos momentos para a execução desse trabalho.
- Aos amores da minha vida Ana Júlia e Maria Eduarda, minhas filhas, por todas as noites não pude coloca-las para dormir, por estar trabalhando nesse projeto,
- A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a execução desse trabalho.

RESUMO

SCORSATO, Elisângela A. Poliuretanos obtidos de fonte renovável para aplicação em produtos capilares. 2015. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2015.

Os cabelos constituem uma das características físicas mais marcante e variável dos seres humanos, tornando-se fundamental para a identidade pessoal. Assim, é cada vez maior a busca por produtos para os cuidados dos mesmos. O Brasil é o terceiro maior mercado consumidor de produtos para os cabelos, e existe uma busca constante pelas empresas do setor de cosméticos por produtos capazes de alinhar, relaxar e tratar os fios. Neste sentido podemos encontrar produtos para essa finalidade, com as mais variadas denominações, como as escovas: inteligente, japonesa, definitiva entre outras. Dentro desse contexto, o objetivo do presente projeto foi sintetizar e caracterizar um poliuretano a partir de um poliálcool obtido de fonte renovável, e avaliar sua eficácia após aplicação do mesmo visando tratamento capilar. Para tanto, foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), espectroscopias de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de refletância no infravermelho próximo (NIRS) e ensaios mecânicos pelo módulo de tração. Os resultados de FTIR confirmaram a síntese do poliuretano, o qual foi associado aos Ácidos Cítrico, Glicólico, Lático e Hidróxido de Sódio com Glicose com o intuito de aumentar a aderência do polímero na fibra capilar. Após a aplicação verificou-se um melhor alinhamento dos fios e aumento na rugosidade. Através das análises de espectroscopia foi possível constatar que houve uma interação química entre o polímero, suas associações e os cabelos. As eletromicrografias também sugerem que houve uma deposição do polímero sobre as fibras do cabelo. Os resultados obtidos indicaram que o poliuretano e suas associações com ácido cítrico e hidróxido de sódio e com glicose, são promissores para aplicações em produtos capilares.

Palavras-chave: Cabelo humano. Poliuretano. Óleo de mamona.

ABSTRACT

One of the most remarkable and diverse physical characteristics among human beings - and, thus, fundamental for personal identity - is hair. The search for personal hair care products has been increasing in the last years and Brazil is the third largest consumer market for these products. There is a constant quest for cosmetic products able to align, relax and treat hair fibers. There are some products for this purpose, such as smart brushes, Japanese brushes and definitive brushes, among others. In this context, the aim of this project was to synthesize and characterize polyurethane obtained from a renewable source as well as evaluate its effectiveness as a hair treatment agent. Therefore, scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS) and mechanical tests for tensile properties were used. The FTIR results confirmed the synthesis of the polyurethane. The polymer was associated with citric acid, glycolic acid, lactic acid, and sodium hydroxide with glyucose, in order to increase adhesion of the polymer onto the hair fiber. After application, better hair fiber alignment and increased hair roughness were noticed. Through the spectroscopic analysis it was established that a chemical interaction between the polymer, its associations and hair was present. The micrographs also suggested that there was a deposition of the polymer on the hair fibers. The results indicated that the polyurethane and their associations with citric acid and sodium hydroxide with glyucose, are promising for applications in hair care products.

Keywords: Human hair. Polyurethane. Castor oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração das subunidades morfológicas da fibra capilar	14
Figura 2 - Estrutura representada as ligações de dissulfetos rompidas após o processo mecânico da piastra (chapinha) e secador.	18
Figura 3 - Reação de Lantionização	19
Figura 4 - Reação de formação do Uretano.....	21
Figura 5 - Estrutura química do Ácido Ricinoléico.....	22
Figura 6 - Representação dos intervalos da polimerização em emulsão.	24
Figura 7 - Ilustração das etapas do processo do tratamento das mechas.....	28
Figura 8 - Espectros FTIR do MDI, emulsão de poliol e poliuretano.	32
Figura 9 - Mechas antes do tratamento (A), mechas após o tratamento (B), após 5 lavagens com shampoo e condicionador (C) e após com 10 lavagens com shampoo e condicionador (D) – Sendo 1: controle, 2: PU + Ac. Cítrico, 3: PU + Ac. Glicólico, 4: PU + Ac. Lático e 5: PU + NaOH e Glicose.....	33
Figura 10 - Mechas tratadas com produto de Alisamento de marca comercial (Sfera® - NAZCA) (A) antes do tratamento, (B) após o tratamento e (C) após 10 lavagens com shampoo e condicionador	33
Figura 11 - Imagens das fibras de cabelos obtidas por MEV, antes (A1) e após (A2) a aplicação do PU associado a Ácido Cítrico, aumento de 3500x.	35
Figura 12 - Imagens das fibras de cabelos obtidas por MEV, antes (B1) e após (B2) a aplicação do PU associado a Ácido Glicólico, aumento de 3500x.	35
Figura 13 - Imagens das fibras de cabelos obtidas por MEV, antes (C1) e após (C2) a aplicação do PU associado a Ácido Lático, aumento de 3500x.	35
Figura 14 - Imagens das fibras de cabelos obtidas por MEV, antes (C1) e após (C2) a aplicação do PU associado à NaOH e Glicose, aumento de 3500x.....	36
Figura 15 - Estrutura do Ácido Cítrico.....	37
Figura 16 - Esquema da reação do ácido cítrico. A reação gera um intermediário anidrido, mais reativo nas reações de esterificação.	37
Figura 17 – Esquema da síntese para obtenção do poliuretano.....	38
Figura 18 - Análise de FTIR do poliuretano associado ao Ácido Cítrico	39

Figura 19 - Espectro normalizado do poliuretano associado ao ácido cítrico antes e após aquecimento.....	41
Figura 20 - Análise de FTIR do PU associado ao Hidróxido de Sódio e Glicose.....	42
Figura 21 - Espectros de FTIR do PU associado ao Ácido cítrico aplicado	43
Figura 22 - Espectro FTIR do cabelo tratado com Poliuretano associado ao Ácido Cítrico na região de 750 – 1800 cm ⁻¹	44
Figura 23 - Espectro FTIR do poliuretano associado ao ácido cítrico	45
Figura 24 - Análise de FTIR do PU associado ao NaOH e Glicose aplicado	45
Figura 25 - Espectro FTIR do cabelo tratado com PU associado ao NaOH e Glicose	46
Figura 26 - Espectros de FTIR-ATR do PU e suas associações aplicadas em mechas.....	47
Figura 27 - Espectro FTIR-ATR das mechas tratadas (750 - 1900 cm ⁻¹).....	47
Figura 28 – Média dos Espectros obtidos por NIRS	49
Figura 29 – Espectros na 1 ^o . Derivada obtidos por NIRS.....	49
Figura 30 - Micrografias obtidas das mechas antes do tratamento - MEV: A1 (aumento de 1500x) e A2 (3500x) e AFM: B1 e B2.....	51
Figura 31 - Micrografias obtidas das mechas após o tratamento com PU associado ao Ácido Cítrico - MEV: C1 (aumento de 1500x) e C2 (3500x) e AFM: D1 e D2.....	51
Figura 32 - Micrografias obtidas das mechas após o tratamento com PU associado ao hidróxido de sódio e glicose - MEV: E1 (aumento de 1500x) e E2 (3500x) e AFM: F1 e F2.	52
Figura 33 - Amostra sem Tratamento.....	54
Figura 34 - Amostra tratada com PU associado ao Ácido Cítrico.....	55
Figura 35 - Amostra tratada com PU associado ao Hidróxido de Sódio e Glicose.....	56
Figura 36 – Gráfico de Rugosidade.....	56
Figura 37 - Curva Tensão-Deformação característica para fibra de queratina.....	57
Figura 38 - Curvas de Tensão (MPa) versus Deformação específica (%), controle (a), mecha tratada com PU + Ác. Cítrico (b) e mecha tratada com PU+NaOH e glicose (c).	58
Figura 39 – Gráfico de caixa para Módulo de Elasticidade (MPa) para amostras tratadas e sem tratamento.	60
Figura 40 - Gráfico de caixa para Alongamento Máximo (%) para amostras tratadas e sem tratamento.	61
Figura 41 - Gráfico de caixa para Força Máxima na Ruptura (N) para amostras tratadas e sem tratamento.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição de ácidos graxos de óleo de mamona	22
Tabela 2: Composições de poliuretano utilizadas para aplicação	27
Tabela 3: Principais correlações espectrométricas do infravermelho para poliuretano e sua associação com ácido cítrico.	41
Tabela 4: Valores obtidos para o Diâmetro Médio.....	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

μm : Micrômetro

Å: Angstrom

AFM: Microscopia de Força Atômica

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ATR: Refletância Total Atenuada

CMC: complexo da membrana celular

FTIR: Infravermelho por Transformada de Fourier

KBr: Brometo de Potássio

LESS: Lauril Éter Sulfato de Sódio

MDI: Metileno difenildiisocianato

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

NaOH: Hidróxido de Sódio

NCO: Isocianato

OH: Hidroxila

pH: Potencial de Hidrogênio

PU: Poliuretano

ν : estiramento

ν_{ass} : estiramento assimétrico

ν_{s} : estiramento simétrico

β : Beta

δ : deformação angular

δ : Sigma

δ_{ax} : deformação axial

δ_{p} : deformação angular no plano

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1 ESTRUTURA MORFOLÓGICA DO CABELO	13
3.2 O MERCADO DE PRODUTOS COSMÉTICOS PARA OS CUIDADOS DOS CABELOS	15
3.3 ALISANTES PARA CABELOS	17
3.4 POLIURETANOS.....	20
4.1. MATERIAIS	25
4.2. EQUIPAMENTOS.....	25
4.3. MÉTODOS	26
4.3.1 Síntese do Poliuretano	26
4.3.2 Caracterização do Poliuretano.....	26
4.2.2.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	26
4.4 AVALIAÇÃO DE EFICÁCIA	26
4.4.1 Tratamento do cabelo e efeito relaxante.....	26
4.4.2 Avaliação dos Fios de Cabelos utilizando Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR e FTIR-ATR)	28
4.4.3 Avaliação das Propriedades Mecânicas do Cabelo	28
4.4.4 Determinação do Diâmetro dos Fios de Cabelo	29
4.4.5 Avaliação do Relevo dos Fios de Cabelo utilizando Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	29
4.4.6 Avaliação do Relevo dos Fios de Cabelos utilizando Microscópio de Força Atômica (AFM) ...	29
4.4.7 Avaliação dos Fios de Cabelos utilizando Espectroscopia de Infravermelho Próximo acoplado ao Microscópio (NIRS).....	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5.1 POLIURETANO	31
5.1.1 Síntese e Caracterização.....	31
5.1.1.1 Avaliação dos Poliuretanos por Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR	31
5.2 TESTE DE EFICÁCIA	32
5.2.1 Avaliação do efeito relaxante	32

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	34
5.2.3 Avaliação dos Poliuretanos e das fibras capilares tratadas com as associações, por Análise de Espectroscopia por Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	39
5.2.3.1 Poliuretano associado ao Ácido Cítrico	39
5.2.3.2 Poliuretano associado ao Hidróxido de Sódio e Glicose.....	42
5.2.3.2 Avaliação dos Fios de Cabelo utilizando o Espectrofotômetro de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	43
5.2.3.3 Avaliação dos Fios de Cabelo utilizando o FTIR-ATR	47
5.2.3.4 Avaliação dos Fios de Cabelo utilizando o Espectrofotômetro de Infravermelho Próximo acoplado ao Microscópio (NIRS).....	48
5.2.5 Avaliação do Relevo dos Fios de Cabelo por Microscopia (MEV e AFM).....	50
5.2.5.1 Análise da Rugosidade das fibras capilares	54
5.2.6 Propriedades Mecânicas.....	56
6 CONCLUSÕES.....	62
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

1 INTRODUÇÃO

Os cabelos exercem um papel importante na sociedade, reforçando a autoestima dos humanos, e os enquadrando em diferentes grupos de pessoas, culturas ou etnias. (DRAELOS, 2000; BOLDUC; SHAPIRO, 2001). Além disso, os cabelos não servem só como um aliado estético, mas também funcionam como um isolante térmico, protegendo a cabeça das radiações solares, impactos e da abrasão mecânica (ROBBINS, 2002a).

Não sendo fundamental para a sobrevivência do indivíduo, o cabelo tem um importante valor psicossocial para as pessoas, agindo como um regulador da autoestima, associado à beleza, vaidade, estética, sensualidade, posição social, política ou religiosa, e por isso é considerado o item mais importante da aparência.

O ser humano querendo marcar a sua individualidade usa os cabelos como sua principal ferramenta pintando-os, cortando-os e penteando-os de acordo com a sua própria vontade, sendo assim, são utilizados pelas pessoas como um artifício para expor seus pensamento e opiniões sobre as diversas formas de ver a vida.

Os fios de cabelos são renovados constantemente, fazendo parte de um processo contínuo de restauração, diferindo portanto de outros tecidos do corpo que não são reparados, ou cujo processo de reparação é muito lento (MELO, 2010).

Nesse rápido processo de renovação celular, o cabelo pode ser exposto a diferentes processos e tratamentos que alterem seu aspecto e a sua coloração (DRAELOS, 2000).

Com o maior conhecimento da fisiologia da pele e dos cabelos, e o avanço tecnológico das empresas cosméticas, é cada vez maior o número de matérias-primas utilizadas no desenvolvimento de formulações cosméticas, com objetivo de obter produtos cada vez mais seguros e eficazes.

Uma classe de polímeros inovadores que vem demonstrando potencial no tratamento e relaxamento capilar são os poliuretanos. Os poliuretanos vêm sendo aplicados nas mais diversas áreas, desde a construção civil até a farmacêutica, sendo largamente utilizados em produtos cosméticos para os cuidados dos cabelos e da pele, por apresentar eficácia como formadores de filme (Baycusan® - Material técnico do fornecedor).

Não existem relatos científicos na literatura, da utilização de um poliuretano obtido a partir de uma fonte renovável, em produtos para os cuidados dos cabelos.

Existem várias técnicas para a síntese de poliuretanos, entretanto a maioria envolve a utilização de solventes orgânicos, não sendo desejado para aplicações cosméticas. Assim, neste projeto a técnica de emulsão foi utilizada na síntese do poliuretano, pois ela dispensa o uso de solventes orgânicos e utiliza água como meio para a polimerização (EL-AASSER & SUDOL, 2004; ASSUA, 2007).

Neste trabalho, um poliuretano formado a partir de um poliálcool de origem vegetal (óleo de mamona), uma fonte renovável e promissora por ser biodegradável, foi sintetizado e testado, com o objetivo de avaliar a capacidade de relaxar e modelar os cabelos.

2 OBJETIVOS

O objetivo do estudo foi sintetizar e caracterizar um poliuretano a partir de um poliálcool obtido de fonte renovável, para aplicação em produtos capilares e avaliação de sua eficácia nos cabelos após o tratamento.

Para atingir esses objetivos as seguintes etapas foram desenvolvidas:

- Síntese do poliuretano por polimerização em Emulsão

- Caracterização por técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopias de infravermelho (FTIR, ATR e NIRS) e ensaios mecânicos.
- Associações com: ácido cítrico, ácido glicólico, ácido lático e hidróxido de sódio com glicose.

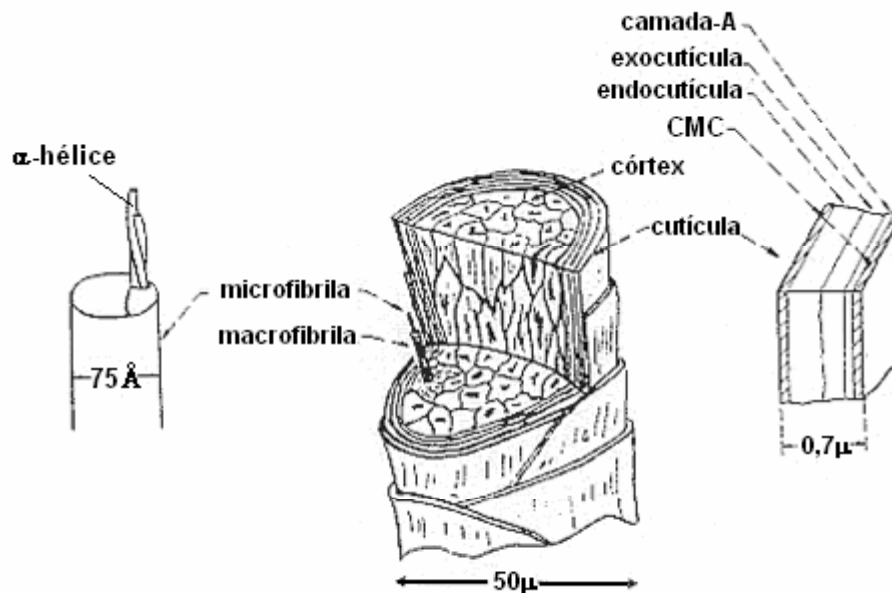
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ESTRUTURA MORFOLÓGICA DO CABELO

O cabelo cresce a partir de cavidades chamadas folículos que se estendem da derme para a epiderme até a superfície da pele. O cabelo é um polímero biológico proteico formado por um tipo específico de queratina com alta cristalinidade, denominada alfa-queratina (FEUGHELMAN, 1997). As queratinas são estruturas fibrilares formadas por cadeias polipeptídicas e se diferenciam de outras classes de proteínas por seu alto teor de pontes de dissulfeto, presente nos aminoácidos derivado do ácido cistéico. Essas pontes formam uma rede tridimensional com alta densidade de ligações cruzadas, conferindo aos fios de cabelo uma grande resistência mecânica e química (ROBBINS, 2002).

A partir da queratinização de células epiteliais, as fibras capilares são formadas, e são constituídas por quatro unidades estruturais distintas, sendo elas: cutícula, córtex, membrana intercelular e medula, Figura 1. (ROBBINS, 2002; KAPLIN, 1984).

Figura 1 - Ilustração das subunidades morfológicas da fibra capilar



Fonte: ROBBIS, 2002.

Constituído por material proteico amorfo, a cutícula é responsável pela proteção do córtex contra agressões externas e tratamentos químicos, exercem a função de regular o ingresso e egresso de água, o que permite as propriedades físicas do cabelo. São constituídas por 5 a 10 camadas de células sobrepostas na direção longitudinal da fibra. Cada célula possui aproximadamente de 0,5 a 1,0 μ m de espessura e 45 μ m de comprimento. Sendo que, em um cabelo normal as camadas estão justapostas ao eixo do cabelo, já em um cabelo danificado ela se apresenta com superfície rugosa e com irregularidades. (BARATA, 1995; SAUREMANN *et al.*, 1988).

A cutícula desempenha um papel importante dentro desta estrutura, visto que é responsável pelas propriedades superficiais do cabelo, e quando integras, proporcionam brilho, maciez e suavidade aos cabelos (DRAELOS, 2000), agem também como uma barreira contra fatores externos, com a função de proteger as células corticais e regularizar o ingresso e o egresso de substâncias como a água, o que permite manter as propriedades físicas da fibra (GALLIANO, *et al.*, 2010; WALL & HUNTER, 1974). As células cuticulares são cobertas por uma fina membrana chamada epicutícula, figura 1, considerada a parte mais importante da cutícula, e é nela que ocorre a deposição dos polímeros e corantes capilares (DIAS *et al.*, 2007). Abaixo desta membrana, as células são compostas por três camadas, a camada-A, a exocutícula e a endocutícula (figura 1), (IMAI, 2011). A camada-A e a exocutícula são particularmente resistentes a ataques químicos e sua estrutura densa fornece elasticidade (ROBBINS, 2002; KREPLAK *et al.*, 2001; KAPLIN *et al.*, 1982; SWIFT & BEWS, 1974).

Entre as células cuticulares está o complexo da membrana celular (CMC) responsável por garantir a adesão entre as células. O CMC possui duas subunidades com características distintas, a camada δ e a camada β . A camada δ , é conhecida como cimento intercelular, e possui aproximadamente 100 Å de espessura e composição rica em aminoácidos polares com baixo conteúdo de enxofre. A camada β está localizada acima e abaixo da camada δ , possui aproximadamente 50 Å de espessura, é composta por lipídeos (SCHUELLER & ROMANOWSKI, 2005; ROBBINS *et al.*, 2004; SWIFT & SMITH, 2001; SWIFT 1999).

A região do córtex compõe cerca de 80% de massa da fibra capilar, e é formada por material cristalino inserido em uma matriz amorfa onde se encontram células queratinizadas em forma de fuso, que conferem sustentação a fibra. Está localizado logo abaixo da cutícula, é o responsável pelas propriedades mecânicas do cabelo, como resistência mecânica e propriedades elásticas dos fios (KUZUHARA *et al.*, 2007) sendo formado por células proteicas (macro e microfibrilas) altamente organizadas ao longo da fibra, conhecidas como α -queratina. Esta organização é responsável por tais propriedades. Por fim, a estrutura mais protegida do cabelo é a medula, que no cabelo humano, por vezes é ausente. Essa estrutura tem sido pouco estudada, pois é assumido que sua contribuição para as propriedades do cabelo é praticamente insignificante (DRAELOS, 2000).

No córtex, a matriz é formada por uma mistura desorganizada de α e β -queratina com considerável reticulação por pontes de dissulfeto. A estrutura β possui cadeias estendidas em um arranjo de lâminas pregueadas enquanto que a α -queratina é helicoidal, esta estrutura, é mais elástica e menos resistente mecanicamente que a estrutura β (FEULGHELMAN, 1968).

A medula quando presente na fibra capilar compõe uma pequena fração da massa capilar. Estando localizada no centro do fio podendo ser contínua e ou fragmentada. Devido à dificuldade em isolá-la, recebe pouca atenção científica (OLIVEIRA, 2000; FEUGHELMAN, 1997).

3.2 O MERCADO DE PRODUTOS COSMÉTICOS PARA OS CUIDADOS DOS CABELOS

O mercado de cosméticos, produtos de higiene pessoal e perfumaria no Brasil é um setor de grande importância para a economia. Segundo dados recentes, o Brasil ocupa o terceiro lugar no ranking global, com participação de 9,5% no mercado mundial, ficando atrás da China com 9,7% e dos Estados Unidos, que ocupa a primeira posição com 16,1%. (ABIPHPEC, 2015)

Essa importância vem sendo confirmada através de dados de faturamento onde em 2010 foi de aproximadamente R\$ 27,3 bilhões, e em 2013 saltou para R\$ 38,0 bilhões um aumento de 39,2% em relação ao ano anterior. Segundo dados, entre os anos de 1994 a 2013 houve um crescimento de 396,9% no número de empregos do setor de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos, significando a incorporação de 5,6 milhões de empregados. Em relação às exportações, nos últimos 10 anos, os produtos de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos demonstraram um crescimento acumulado de 230,8% nas exportações, e de, 395,8% nas importações no mesmo período. (ABIHPEC, 2015).

O Brasil é o maior mercado mundial em perfumes e desodorantes, e vem ganhando destaque também em produtos capilares, o que se traduz pelos seguintes números: 11% da atividade mundial de produtos capilares e 9% dos lançamentos mundiais são creditados ao Brasil. Para efeito de comparação os Estados Unidos contribuem com 7% dos lançamentos mundiais nesta área. A previsão de faturamento sobre os produtos capilares estimada para 2017 é de US\$ 12,45 bilhões no Brasil. (MINTEL, 2015)

A indústria de cosméticos caracteriza-se pela constante necessidade de inovações. Dentre os fatores relevantes para a competitividade das empresas de cosméticos, destaca-se a capacidade de desenvolvimento de novos insumos, principalmente essências, princípios ativos e novas substâncias que são incorporadas aos produtos (GARCIA, *et al.*, 2003). Para a indústria de cosmético o desenvolvimento tecnológico é essencial, para isso investem um alto valor na pesquisa para o desenvolvimento de novos produtos.

Devido a grande miscigenação da população brasileira, que apresenta uma grande variação de tipos de cabelos, e principalmente a atenção especial que as mulheres dão a eles, é cada vez maior a procura por produtos *Hair Care*, o que faz do Brasil um dos líderes de mercado para esses produtos.

Os produtos de transformação, como os destinados para alisamento e relaxamento, estão entre as categoriais de produtos que mais cresceram no Brasil nos últimos anos, e podem ser encontrados com os mais diversos nomes: escova japonesa, inteligente, definitiva, chocolate dentre outros, com a proposta de transformações permanentes na estrutura capilar e com resultados surpreendentes.

3.3 ALISANTES PARA CABELOS

A sociedade vem buscando por produtos que proporcionem o alinhamento e o relaxamento dos fios de cabelos, de forma segura e eficaz, proporcionando aos cabelos um aspecto saudável. (VITA, 2008)

Desde a antiguidade o homem deseja alterar a forma dos cabelos, e as perucas deram origem aos primeiros experimentos para que os cabelos ficassem permanentemente no formato desejado. O método mais antigo de formação de cachos em perucas foi utilizado por Luis XVI, na França, que enrolava as mechas de cabelo em um rolo de barro, mantendo-as por 3 horas em água fervente, para depois secá-las em um forno (BOUILLON & WILKINSON, 2005).

Nos anos de 1905, Charles Nessler, um cabeleireiro alemão radicado em Londres, produziu cachos permanentes nos cabelos das mulheres, com uma técnica complicada. Ele encharcou os fios com bórax, enrolou-os em um rolo de metal e com o auxílio de um forno elétrico os aqueceu entre 145 – 150°C. Apesar de o processo ser lento e dolorido, as mulheres ficaram encantadas com a possibilidade de ter cabelos encaracolados permanentemente, e em 1915, Nessler levou sua invenção para uma empresa nos EUA que a patenteou (BOUILLON & WILKINSON, 2005).

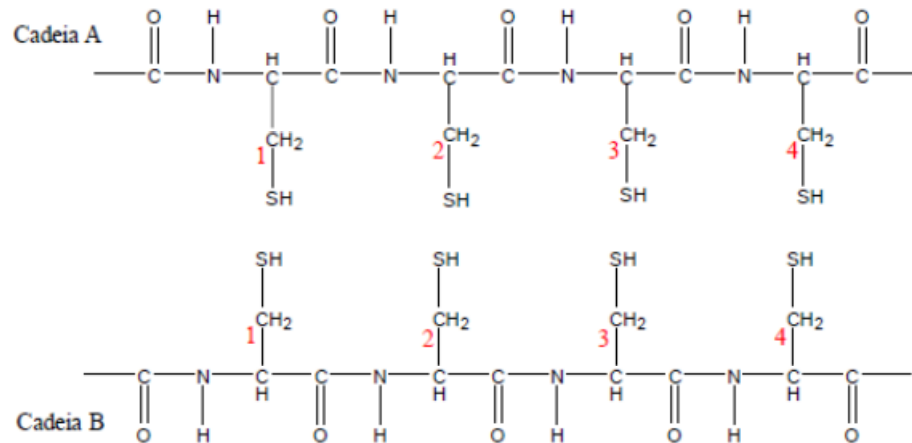
Segundo um estudo realizado por Souza (2009) no Brasil, México e Chile, a maior parte das entrevistadas no Brasil preferiam cabelos lisos e loiros. A busca por cabelos mais lisos e naturais continuam até os dias de hoje, e dessa forma a procura por técnicas de alisamento, relaxamento e escovas progressivas.

Quando o cabelo é alisado, ocorre um rompimento das ligações químicas na estrutura tridimensional da alfa queratina, podendo ser permanente ou temporário. As ligações presentes na estrutura da alfa queratina podem ser classificadas como: fracas e de média intensidade (ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals e ligações iônicas) que podem ser quebradas pelo simples ato de molhar os cabelos; ou como ligações de forte intensidade (ligações dissulfeto) que necessitam de agentes mais agressivos para serem rompidas (ZVIAK & SABBAGH, 2005).

Os alisamentos temporários podem ser realizados, conforme demonstrado na Figura 2, utilizando secador e a piastra (chapinha). Com os cabelos molhados a queratina é hidrolisada e as ligações de hidrogênio são rompidas. Com isso, os fios são alinhados, com o secador os fios são desidratados e mantidos na forma alinhada, com a aplicação da piastra a quente as

cutículas são modeladas no sentido dos fios. Quando as cutículas estão alinhadas a haste o que vemos é um fio brilhoso, pois toda a luz incidida é refletida, isso também faz com que os fios tornem-se mais macios, ficando mais agradáveis ao tato (BRYANT, 2010). Os alisamentos temporários duram até a próxima lavagem.

Figura 2 - Estrutura representada as ligações de dissulfetos rompidas após o processo mecânico da piastra (chapinha) e secador.



Fonte: KÖHLER, 2011.

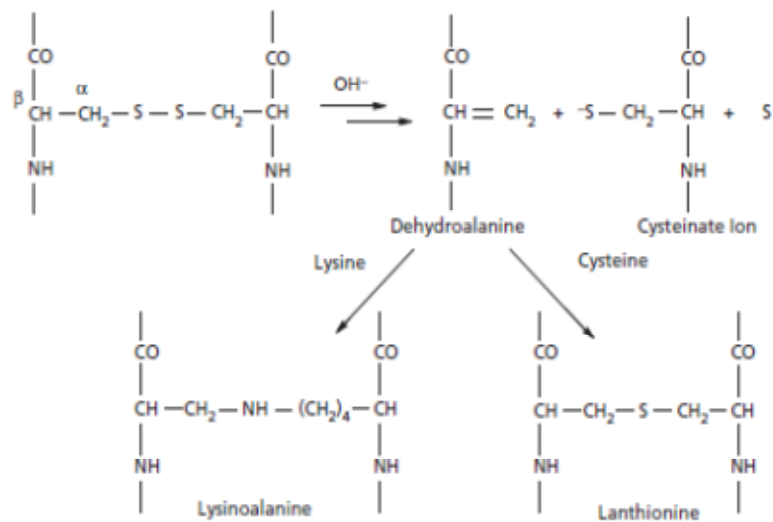
Os alisamentos permanentes ou definitivos rompem as ligações de dissulfetos, o que pode ser realizado por hidróxidos (lítio, sódio ou potássio), guanidina, bissulfitos e tioglicolato de amônia ou etanolamina, que utilizam reações químicas de redução (DIAS *et al.*, 2007).

Os hidróxidos são alisantes fortes, destinam-se em geral para cabelos afro-étnicos, e são utilizados com pH entre 10 e 14, promovendo resultados drásticos às fibras, podendo levar ao rompimento.

O efeito alisante provocado pelos hidróxidos está associado a sua capacidade de promover quebras das ligações de dissulfeto da queratina, por um processo chamado de lantionização, onde parte dos aminoácidos de cistina são substituídos por lantionina, Figura 3. A transformação do aminoácido cistina em lantionina provoca o enfraquecimento da fibra capilar, relacionado à redução na sua resistência mecânica e o enfraquecimento da fibra capilar e causando uma quebra maior dos fios (DRAELOS, 2005). O pH alcalino provoca o intumescimento da fibra, permitindo a abertura das cutículas, para que o alisante penetre sobre a fibra e aja na região do córtex. Depois de aplicado o hidróxido nos fios de cabelo, é aplicado

ácido para neutralizar o processo e fechar as cutículas e deixa-los no novo formato (BOUILLON, & WILKINSON, 2005).

Figura 3 - Reação de Lantionização



Fonte: DRAELOS, 2010.

O tioglicolato também é muito utilizado no alisamento de cabelos caucasianos, ele age rompendo as ligações de dissulfetos dos aminoácidos da cistina, formando duas cisteínas para cada cistina. Neste processo, a queratina torna-se maleável, sendo possível ser enrolada (permanente utilizando bigodins ou bobes) ou alisada (aplicando secador e piastra) (WICKETT, 1987).

Além dos alisamentos com hidróxidos e tioglicolato, é muito frequente, mesmo que proibido, o uso de formaldeído como alisante capilar, uma vez que, além do baixo custo, o alisamento com formaldeído é um processo rápido, que deixa os fios com um brilho intenso.

O formaldeído se liga às proteínas da cutícula e aos aminoácidos da queratina, deixando os fios impermeabilizados e mantendo-os rígido. Mesmo com um brilho intenso o fio torna-se frágil, ficando suscetível à fratura, em consequência dos vários traumas aos quais os cabelos são expostos todos os dias, como os atos de: pentear, lavar, secar e prender. (WICKETT, 1987).

O maior problema da aplicação de formol nos cabelos, está na inalação do produto, tanto por quem aplica o produto, como por quem faz uso do mesmo, em função de sua alta

volatilidade, especialmente quando aquecido. Segundo a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), RDC nº 162, de Setembro de 2001 e RDC nº 215, de 25 de julho de 2005, o uso do formol somente é permitido no mercado de cosméticos em concentrações de até 0,2%, para ser utilizado como conservante e 5% como endurecedor de unhas. Para atingir o efeito alisante, o formaldeído deverá ser empregado em concentrações de 10 a 20%, o que é totalmente vetado pela ANVISA.

Assim, é de grande importância o desenvolvimento de produtos com efeitos alisante ou relaxante para os cabelos, aprovados e reconhecidos pela ANVISA.

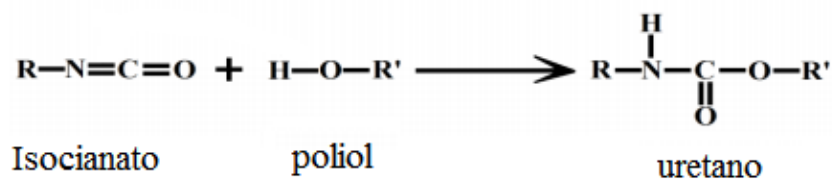
3.4 POLIURETANOS

Poliuretano é uma classe de compostos que contém grupos uretano (-OCONH-), mesmo existindo outras ligações presentes. Além dos grupos uretanos, pode conter: hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, grupo éster, éter, ureia, amida, e outros (PETROVIC & FAJNIK, 1984).

Foram sintetizados inicialmente em 1937 por Otto Bayer e colaboradores (LOPES, 2004), através da polimerização por etapas de isocianatos com polióis conforme demonstrado na Figura 4 (VILAR, 2004). A polimerização ocorre com isocianatos (di ou poli funcionais, aromáticos ou alifáticos) e polióis com funcionalidade maior ou igual a dois.

Os poliuretanos são produzidos pela reação de poliadição ou policondensação de um isocianato (segmento duro com grupos $N=C=O$) com um diol ou poliálcool (segmentos macios com grupos OH) na presença ou não de outros reagentes como extensores de cadeia, catalisadores, agentes de expansão e surfactantes. Os isocianatos podem ser aromáticos ou alifáticos, os polióis, compostos hidroxilados, podem variar quanto ao peso molecular, natureza química e funcionalidade e podem ser poliéteres, poliésteres ou possuir estrutura hidrocarbônica (VILAR, 2004).

Figura 4 - Reação de formação do Uretano



Fonte: Adaptado de SILVA, *et al.*, 2003.

Os poliuretanos são uma classe de polímeros muito diversificada, podendo se apresentar como termoplástico, termofixo, elastômero, fibra ou filme, na forma expandida ou não, dependendo da sua estrutura química e da funcionalidade dos reagentes empregados na formulação do polímero, e de sua configuração que pode ser regular, aleatória linear, ou ainda com ligações cruzadas (VILAR, 2004).

Uma alternativa na produção de polímeros é o uso de matérias-primas de fontes renováveis em substituição aos derivados petroquímicos. Os óleos vegetais formados por triglicerídeos de ácido graxo são muito favoráveis para a síntese de materiais poliméricos. Além disso, apresentam baixa toxicidade, menor quantidade de geração de resíduos durante o processamento, e os produtos obtidos, são geralmente biodegradáveis e conseqüentemente menos poluentes. Essas características são um forte atrativo para a sua utilização como matéria-prima para indústria química (BAUMANN, *et al.*, 1988).

Os poliuretanos derivados de fontes naturais diferem muito dos derivados de petróleo, apresentando grande resistência aos agentes agressivos, ácidos e alcalinos (PLEPIS, 1991).

Podem ser obtidos através de matérias-primas provenientes de recursos renováveis, como os óleos vegetais, obtidos de diversos vegetais, tais como: mamona, girassol, milho, soja e outros (NETO, 1997).

Entre os diferentes óleos que podem ser utilizados para obtenção de poliuretanos, o óleo de mamona vem despertando interesse da comunidade científica, pois ganhou recentemente o reconhecimento internacional na medicina com a fabricação de próteses obtidas a partir dele (PAVIA *et al.*, 2009). Os primeiros trabalhos sobre desenvolvimento de poliuretano derivado do óleo de mamona tiveram origem na década de 40 (VILAR, 2004).

O óleo de mamona é extraído da semente da planta “*Ricinus Communis*”, que é encontrado em regiões tropicais e subtropicais, sendo muito abundante no Brasil. É um líquido viscoso, obtido pela compressão das sementes ou extração com solventes, apresentando grupos de hidroxila em sua composição (VILAR, 2004).

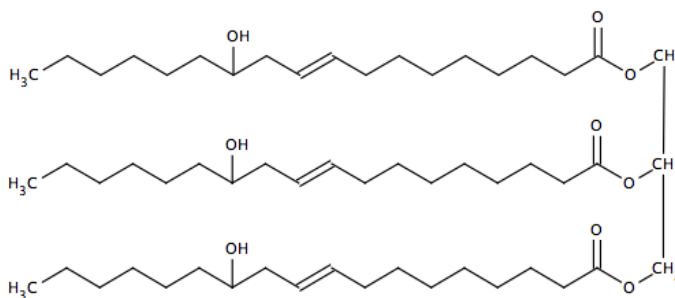
Possui em sua composição 89% dos triglicerídeos de ácido ricinoléico, tabela 1, um ácido graxo hidroxilado pouco comum nos óleos vegetais, que contém em sua estrutura três grupos funcionais cuja estrutura química possui três grupos funcionais fortemente reativos, Figura 5. A partir do ácido ricinoléico, pode-se obter poliálcool poliéster, a matéria-prima para a síntese dos poliuretanos. A funcionalidade do óleo de mamona é cerca de 2,7 e a massa molecular média é de 950 g mol^{-1} (OGUNNIYI, 2006).

Tabela 1: Composição de ácidos graxos de óleo de mamona

Composição Graxa	Valores médios (%)
Ácido Ricinoléico	89,0
Ácido Palmítico	1,0
Ácido Linoléico (C18:2)	4,2
Ácido Linolênico (C18:3)	0,3
Ácido Dihidroxiesteárico	0,7
Ácido Oleico	3,0
Ácido Eicosanóico	0,3

Fonte: OGUNNIYI, 2006.

Figura 5 - Estrutura química do Ácido Ricinoléico



Fonte: PEREIRA, 2010.

Tendo em vista a preocupação mundial com meio ambiente, a utilização de recursos e materiais renováveis, os quais não agridem o meio-ambiente e representam uma fonte alternativa de grande potencial econômico, é vital para a sobrevivência das empresas a constante busca por desenvolver produtos que sigam essa tendência (ANDJELKOVIC et al., 2005; PAVIA et al., 2010; SUAREZ et al., 2007). Neste contexto, a polimerização em emulsão vem sendo muito utilizada, pois não utiliza solventes orgânicos; é considerada uma tecnologia limpa, além de ocorrer em meio aquoso.

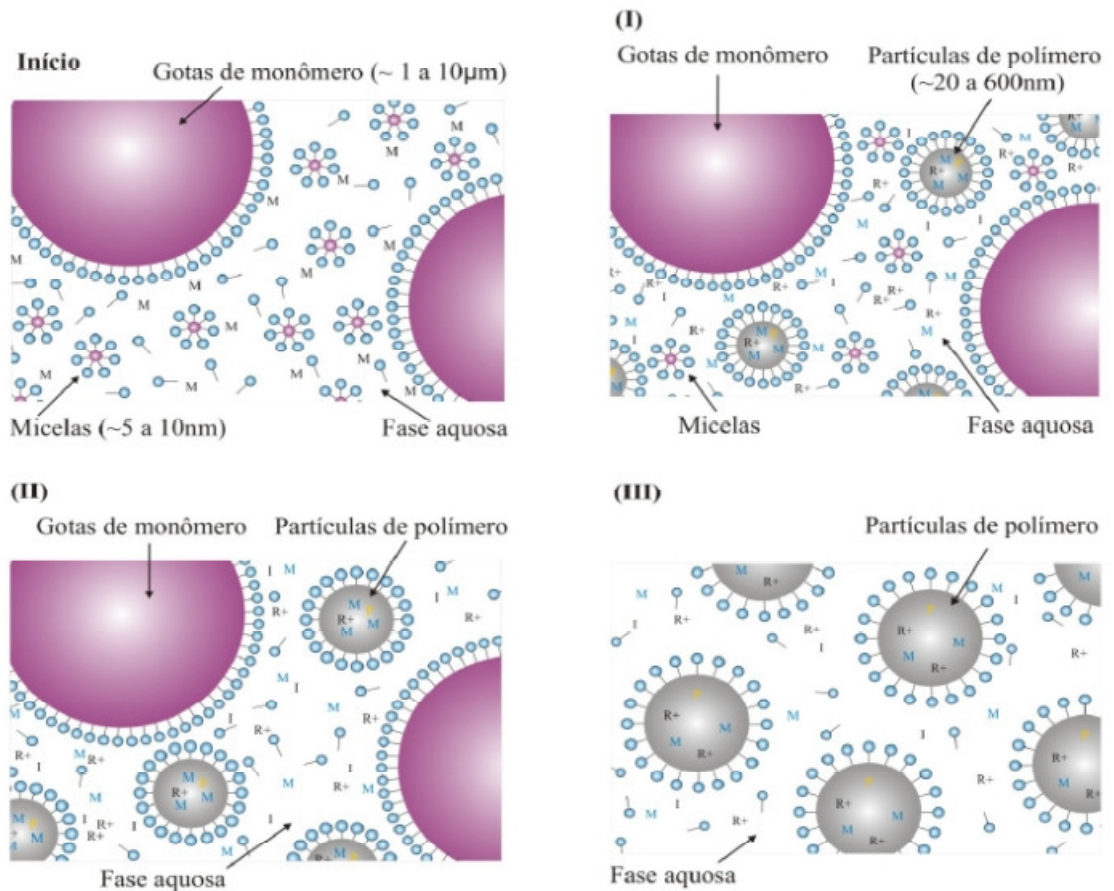
A polimerização em emulsões surgiu durante a Segunda Guerra Mundial, para a fabricação de borracha sintética. Esse processo é de grande importância, uma vez que, permite a fabricação de polímeros com propriedades específicas, que não são encontrados em outros processos. O processo se dá por polimerização em cadeia. (SANTOS *et al.*, 2006; ARORA *et al.*, 2007).

A polimerização em emulsão é um processo heterogêneo, onde os monômeros encontram-se dispersos em meio aquoso pela adição de um surfactante e são polimerizados por radicais livres provenientes da decomposição de um iniciador solúvel no meio. O produto da polimerização em emulsão é uma dispersão estável, é chamado de látex ou látice (CHERN, 2006).

O processo de polimerização em emulsões possui muitas características interessantes, quando relacionado ao processo de polimerização clássico. Além de não utilizar solvente, apresenta maior facilidade no controle da temperatura, e no compartilhamento dos radicais nas partículas de polímero, o que permite a obtenção de altas velocidades de polimerização, juntamente com polímeros de elevadas massa molar; com a possibilidade de utilizar reagentes insolúveis em água (EL-AASSER & SUDOL, 2004; ASSUA, 2007).

Descrito por Harkins (1947) a polimerização em emulsão ocorre preferencialmente nas partículas de polímero. A polimerização é descrita em três intervalos, conforme demonstra a Figura 6.

Figura 6 - Representação dos intervalos da polimerização em emulsão.



Fonte: SAYER, 1994

Intervalo I: No início estão presentes gotas de monômeros (~1 a 10 µm) dispersas em meio aquoso. O iniciador, quando adicionado se decompõe formando radicais livres na fase aquosa. A entrada do radical na micela contendo o monômero propicia a ocorrência da reação em propagação, é a nucleação da partícula, chamada de nucleação micelar.

Intervalo II: As partículas continuam crescendo e consumindo o monômero, através da reação de propagação.

Intervalo III: Nessa etapa o monômero restante na fase aquosa e dentro das partículas é consumido. O interior das partículas torna-se mais viscosos. As partículas encontram-se dispersas no meio aquoso.

Dentro desse contexto, a polimerização em emulsão é uma alternativa na busca por processos menos poluentes, e o uso de óleos vegetais vem contribuindo para o uso de recursos renováveis e geração de produtos biodegradáveis.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MATERIAIS

- Óleo de Mamona – Royal Marck
- Difenilmetano Diisocianato (4,4-MDI) – Sigma Aldrich
- Polisorbato 20 (Tween 20) – Merck
- Água destilada
- Ácido Cítrico P.A. – Synth
- Ácido Lático – Sigma Aldrich
- Ácido Glicólico – Sigma Aldrich
- Hidróxido de Sódio – Synth
- Glicose – Química BPAR Ltda.
- Mechas de cabelos, caucasianos padrão de cor castanho, tipo *regular curly* – De Meo Brothers e International Hair Importers and Products New York, USA.

4.2. EQUIPAMENTOS

- Agitador magnético, Fisaton
- Agitador Mecânico, IKA
- Microscópio Eletrônico de Varredura, Zeiss – EVO MA 15
- Microscópio de Força Atômica, Veeco – Nanoscope V.
- Espectrofotômetro FTIR, Perkin Elmer – Spectrum BX
- Espectrofotômetro FTIR- ATR, Perkin Elmer – Spectrum 65
- Espectrofotômetro NIRS acoplado ao microscópio, Perkin Elmer – Spotlight 400N

- Equipamento para teste de tração automático Dia-Stron MTT680 – Automated Miniature Tensile Tester
- Secador de cabelos
- Piastra (Chapinha)

4.3. MÉTODOS

4.3.1 Síntese do Poliuretano

O poliuretano foi obtido através da técnica de polimerização em emulsão, que consistiu em emulsionar 17 g de óleo de mamona, 1,8 g de Tween 20 em 100 mL de água destilada. A emulsão dos polióis foi vertida em um béquer e mantida em agitação (120 rpm) a uma temperatura de 70 °C. Após estabilizar a temperatura da emulsão de monômeros, a velocidade de agitação foi aumentada para 600 rpm para adição do MDI, e em seguida a emulsão formada foi mantida sob agitação a 360 rpm por 2 horas.

A relação de $[NCO]/[OH]$ no poliuretano sintetizado foi igual a 1,6, o que indica um excesso de grupos de NCO.

4.3.2 Caracterização do Poliuretano

4.2.2.1 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O poliuretano obtido foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), utilizando transformada de Fourier, em concentração de 1%. Para tal, foi utilizado equipamento da Perkin Elmer, modelo Spectrum BX, na faixa de comprimento de onda de $350 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

4.4 AVALIAÇÃO DE EFICÁCIA

4.4.1 Tratamento do cabelo e efeito relaxante

Os testes de eficácia foram realizados com mechas padrão de cabelos caucasianos de cor castanho, tipo *regular curly* (encaracolado), fornecidos pelas empresas *De Meo Brothers*–

Inc e International Hair Importers and Products. Estes tipos de cabelos vêm sendo muito utilizados em pesquisas na área cosmética, devido à garantia das empresas comercializadoras de que os cabelos nunca foram submetidos a qualquer tipo de tratamento químico agressivo. (FERNANDES, 2012). Com isso, a reprodutibilidade dos resultados obtidos pode ser garantida, porque cada mecha de cabelo é formada pela junção de fios de várias cabeças de indivíduos com cabelos de características semelhantes.

Para a realização dos estudos, inicialmente as mechas foram lavadas com solução de Lauril Éter Sulfato de Sódio (LESS) a 30% e secas com jatos frios de secador.

Após as lavagens, as mechas foram divididas em grupos, e tratadas com diferentes associações de poliuretanos com outras substâncias na proporção 1:1, tabela 2. As composições apresentadas na tabela 2 foram definidas com base em um estudo piloto realizado, variando-se a concentração de cada composição em relação ao poliuretano e o tempo de pausa. O critério de aceitação do estudo foi baseado no efeito de alisamento, onde se verificou que concentração mínima dos ácidos cítrico e glicólico em 10%, enquanto que e o ácido láctico a concentração mínima encontrada foi de 20%, e o tempo mínimo de pausa de 6 horas. Já NaOH 0,01N, foi realizado um estudo sem associações onde não obteve-se o efeito desejado, por isso optou-se a associa-lo a glicose baseado na reação de Maillard (BOGA, et al. 2014).

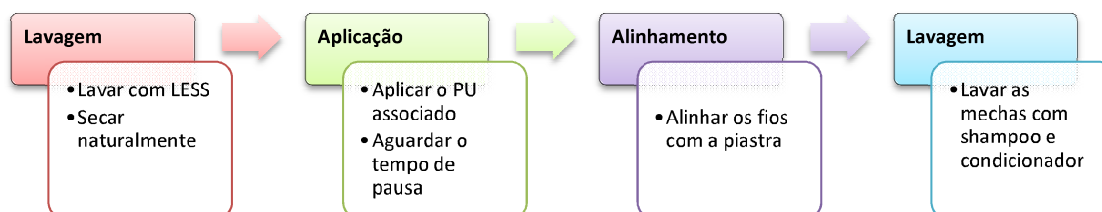
Cada uma das composições foi aplicada às mechas secas com auxílio de uma bisnaga e em seguida foram mantidas na posição vertical aguardando o tempo de pausa.

Após o tempo de pausa, os fios de cabelos foram alinhados com a piastra, finalizando a cura do polímero nos fios. Após o alinhamento os cabelos foram lavados com shampoo e condicionador de mercado (Pantene®), e deixados secar naturalmente no ambiente, conforme ilustrado na Figura 7.

Tabela 2: Composições de poliuretano utilizadas para aplicação

Grupos	Composição	Tempo de Pausa
1	Poliuretano + Ácido Cítrico 10%	6 horas
2	Poliuretano + Ácido Glicólico 10%	6 horas
3	Poliuretano + Ácido Láctico 20%	6 horas
4	Poliuretano + NaOH 0,01N + Glicose 6%	40 Minutos

Figura 7 - Ilustração das etapas do processo do tratamento das mechas



4.4.2 Avaliação dos Fios de Cabelos utilizando Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR e FTIR-ATR)

Após o tratamento com o polímero, as amostras das mechas foram avaliadas na região do infravermelho. Para tal, foram utilizados espectrofotômetros Perkin Elmer, modelos Spectrum BX e Spectrum 65 com ATR.

Foram realizadas leituras das amostras no comprimento de onda de $350 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Para a avaliação no FTIR foram obtidas pastilhas com KBr das amostras, enquanto para análise utilizado o ATR, fios de cabelo foram colocados diretamente sobre o cristal.

4.4.3 Avaliação das Propriedades Mecânicas do Cabelo

Para avaliação das propriedades mecânicas dos fios de cabelos, 30 amostras de fios de cada tratamento, foram submetidas a ensaios de tração utilizando o equipamento para teste de tração automática *DiaStron MTT680 - Automated Miniature Tensile Tester*, fabricado por *DiaStron Ltd., Hampshire, UK* (DAVIS, *et al.*, 2011; EVANS; MARSH; WICKETT, 2011; GAO, 2007).

Foram utilizadas amostras de fios de cabelo com comprimento de 30 mm, os quais foram estendidos pelo equipamento a uma taxa de 20 mm/min, até o rompimento do fio (EVANS; MARSH; WICKETT, 2011).

Através do software do equipamento, foram avaliados parâmetros relacionados às propriedades mecânicas do cabelo, como: tensão e força máxima na ruptura e módulo elástico (módulo de Young) (EVANS; MARSH; WICKETT, 2011).

4.4.4 Determinação do Diâmetro dos Fios de Cabelo

Para a determinação do diâmetro dos fios de cabelo, 30 amostras de fios de cada tratamento foram inicialmente deixados em uma sala durante 24 h, com umidade relativa de $50\% \pm 5$ e temperatura de cerca de $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$, e a medida de cada fio de cabelo foi realizada no Sistema de Análise Dimensional de Fibras FDAS770 da Dia-Stron Limited.

O equipamento é baseado em um micrômetro de varredura a laser, capaz de realizar medidas precisas, das propriedades dimensionais dos fios de cabelo. A medida é automatizada e a análise dos resultados é realizada pelo software do equipamento (EVANS; MARSH; WICKETT, 2011).

4.4.5 Avaliação do Relevo dos Fios de Cabelo utilizando Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

A avaliação do relevo dos fios de cabelos foi realizada, no Laboratório de Caracterização de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade de Estadual de Campinas – UNICAMP, utilizando Microscópio Eletrônico de Varredura *Zeiss* modelo EVO MA 15.

Para a realização dos estudos foram selecionados de forma aleatória, cinco fios de cabelo de cada grupo de tratamento. As amostras foram fixadas em suporte específico para MEV com fita adesiva de carbono condutor, e foram recobertas com filme de ouro (~4Å) pelo processo de pulverização anódica (sputtering) e levadas ao Microscópio Eletrônico de Varredura, com voltagem de aceleração de 10 kV, onde foram capturadas imagens em diferentes regiões de cada fio de cabelo.

4.4.6 Avaliação do Relevo dos Fios de Cabelos utilizando Microscópio de Força Atômica (AFM)

A avaliação do relevo dos fios de cabelo foi realizado no Laboratório de Pós Graduação em Ciência dos Materiais na Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba – UFSCar, utilizando o Microscópio de força atômica (Veeco), modelo Nanoscope V.

Para a realização dos estudos foram selecionados de forma aleatória, três fios de cabelo de cada grupo de tratamento. As amostras dos fios com aproximadamente 0,5 cm, foram fixados a uma placa metálica com o auxílio de fita.

A microscopia de Força Atômica (AFM) tem se mostrado uma técnica extremamente útil para a análise da superfície da fibra, sem causar danos (SWIFT & SMITH, 2000,

HADJUR, *et al.*, 2002). Esta técnica fornece uma riqueza de informações estruturais usualmente não revelada por outras técnicas, como microscopia eletrônica de varredura (MEV) ou de transmissão (MET) (SMITH, 1998; SWIFT & BROWN, 1972, SWIFT & SMITH, 2000). A AFM fornece também imagens com alta resolução, em escala nanométrica e com geração de imagens tridimensionais digitalizadas, que permitem uma avaliação mais detalhada da superfície da fibra capilar. (YOU & YU, 1997; HADJUR *et al.*, 2002).

4.4.7 Avaliação dos Fios de Cabelos utilizando Espectroscopia de Infravermelho Próximo acoplado ao Microscópio (NIRS)

A avaliação dos fios de cabelo foi realizada no Laboratório de quimiometria do Instituto de Química na Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, utilizando o espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIRS) acoplado ao microscópio (Perkin Elmer) – modelo Spotlight 400 N.

Após serem tratadas e lavadas, as mechas de cabelo foram analisadas por refletância difusa no NIRS. Os espectros foram obtidos com resolução de 32 cm^{-1} , 7800 scans no comprimento de onda de $2000 - 7000\text{ cm}^{-1}$ e 400×50 pixels. As amostras foram colocadas diretamente sobre a lamina e analisadas.

Os dados obtidos foram importados e tratados com ajuda do programa MATLAB version 6.5. O método para a correção da linha de base e a primeira derivada utilizando o algoritmo de savitzky-golay.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 POLIURETANO

5.1.1 Síntese e Caracterização

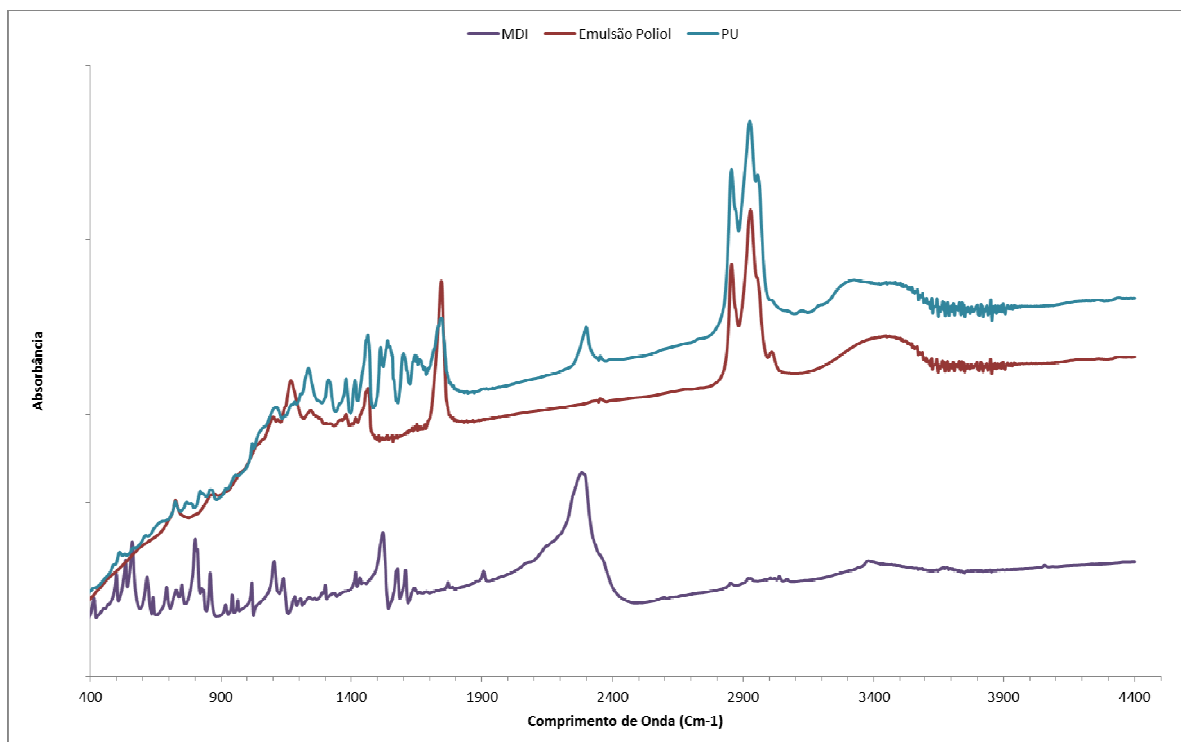
5.1.1.1 Avaliação dos Poliuretanos por Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

A figura 8 mostra os espectros de FTIR das amostras de MDI, emulsão de polioli e poliuretano. O espectro do MDI apresenta uma banda intensa referente à deformação axial do grupo isocianato (NCO) em 2280 cm^{-1} e uma banda em 1521 cm^{-1} referente ao estiramento vibracional dos grupos aromáticos (C=C). A banda em 2280 cm^{-1} foi acompanhada para a formação do poliuretano, e sua diminuição significativa sugere a formação do polímero. (URBANSKI & GORDON, 1977, SHEIKH & MIRZADEH, 2000).

No espectro referente ao polioli foram verificadas as seguintes bandas: em 3430 cm^{-1} referente à deformação OH; em 2970 cm^{-1} do estiramento simétrico e assimétrico do CH_3 e CH_2 ; em 1730 cm^{-1} referente C=O de grupo éster; em 1168 cm^{-1} da deformação axial do C-O.

No caso do poliuretano as bandas em 3300 cm^{-1} estiramento de O-H e em 1700 cm^{-1} (amida I deformação axial C=O) em 1534 cm^{-1} (amida II, deformação angular N-H) evidenciam a formação do polímero (JABBARI & KHAKPOUR, 2000; BROSSE, *et al.*, 1995).

Figura 8 - Espectros FTIR do MDI, emulsão de polioli e poliuretano.



5.2 TESTE DE EFICÁCIA

5.2.1 Avaliação do efeito relaxante

Para os testes de avaliação de eficácia as emulsões poliméricas obtidas foram aplicadas em mechas de cabelo caucasiano, do tipo *regular curly* (encaracolado). Para tal, o poliuretano foi associado aos seguintes compostos químicos: ácido cítrico, ácido glicólico, ácido lático e hidróxido de sódio com glicose, no intuito de aumentar a aderência do polímero na fibra capilar, aumentando a sua eficácia no alinhamento dos fios.

As mechas foram tratadas conforme descrito abaixo:

- Mecha 1: Controle
- Mecha 2: Poliuretano + Ácido Cítrico
- Mecha 3: Poliuretano + Ácido Glicólico
- Mecha 4: Poliuretano + Ácido Lático
- Mecha 5: Poliuretano + NaOH + Glicose

As associações foram escolhidas com a finalidade de encontrar um reagente que auxiliasse a ligação entre o polímero e o cabelo. Segundo dados da literatura (LU, 2010) o ácido cítrico é muito utilizado como agente reticulante em fibras de algodão, na indústria têxtil. Com base na estrutura o ácido cítrico, escolheu-se outros dois ácidos que

possibilitassem a ligação com o polímero. Já o hidróxido de sódio, foi escolhido por ser utilizado como agente de alisamento e, optou-se por uma concentração menor do que utilizada hoje e o associou com a glicose, que devido a presença de grupos hidroxilas (OH) em sua estrutura química, pode contribuir nas ligações com o polímero.

Figura 9 - Mechas antes do tratamento (A), mechas após o tratamento (B), após 5 lavagens com shampoo e condicionador (C) e após com 10 lavagens com shampoo e condicionador (D) – Sendo 1: controle, 2: PU + Ac. Cítrico, 3: PU + Ac. Glicólico, 4: PU + Ac. Lático e 5: PU + NaOH e Glicose.



Figura 10 - Mechas tratadas com produto de Alisamento de marca comercial (Sfera® - NAZCA) (A) antes do tratamento, (B) após o tratamento e (C) após 10 lavagens com shampoo e condicionador



As figuras 9A, 9B, 9C e 9D, mostram as mechas de cabelos antes e após o tratamento com poliuretano e após 5 lavagens com shampoo e condicionador.

Foi possível observar que após o tratamento, as mechas tratadas com poliuretanos (mechas 2, 3, 4 e 5) apresentaram um maior alinhamento dos fios, em relação à mecha 1 (controle) que não recebeu aplicação de poliuretano. Uma diferença ainda maior no alinhamento dos fios de cabelos pode ser observada, ao comparar as imagens das mechas obtidas antes do tratamento, figura 9A, com as imagens obtidas após o tratamento, figura 9B.

Com o objetivo de avaliar a manutenção dos efeitos após processo de lavagem com shampoo e condicionador de mercado, simulando a rotina de uma pessoa, as mechas foram lavadas e secas por 10 vezes. Após cada lavagem as mechas eram secas naturalmente, para evitar o efeito do calor do secador no alinhamento dos fios, para depois serem lavadas novamente.

Após 5 e 10 lavagens, figuras 9C e 9D, as mechas continuaram apresentando efeito satisfatório no alinhamento dos fios. Os resultados obtidos apresentam uma eficácia similar os alisantes existentes hoje no mercado, figura 10, podemos dizer que os poliuretanos apresentaram um resultado significativo como relaxante capilar.

Além do alinhamento dos fios, as formulações de poliuretano associados a ácido cítrico (Mecha 2) e NaOH com Glicose (Mecha 5) apresentaram melhora em algumas propriedades dos cabelos, deixando os cabelos mais sedosos ao tato, com menos *frizz* e com mais brilho.

Como já é conhecido, os poliuretanos são formadores de filme em cabelos, possui efeito “memória” e controla o *frizz*. Estes materiais vêm sendo utilizados em produtos *leave on*, sem enxague a fim de manter o penteado por mais tempo (BAYCUSAN[®] - Material Técnico do Fornecedor). Existem diversos tipos de poliuretano no mercado cosmético, mas não existem dados sobre um obtido de fonte renovável.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o objetivo de avaliar as alterações na superfície dos fios de cabelos (região cuticular) após a aplicação das quatro associações de poliuretano, ácido cítrico (A), ácido glicólico (B), ácido lático (C) e hidróxido e sódio com glicose (D) foram submetidas à análise de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV (Figuras 11, 12, 13 e 14).

Figura 11 - Imagens das fibras de cabelos obtidas por MEV, antes (A1) e após (A2) a aplicação do PU associado a Ácido Cítrico, aumento de 3500x.

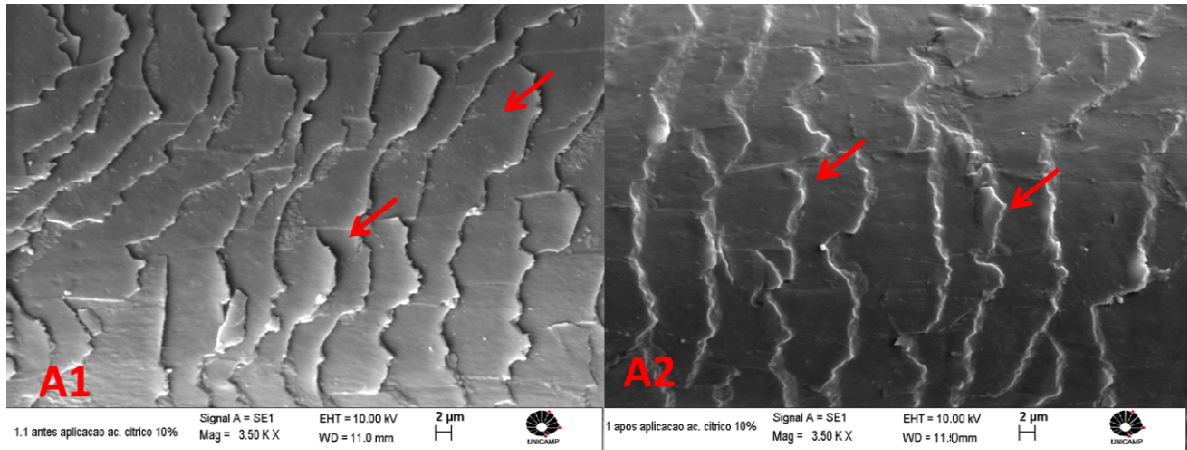


Figura 12 - Imagens das fibras de cabelos obtidas por MEV, antes (B1) e após (B2) a aplicação do PU associado a Ácido Glicólico, aumento de 3500x.

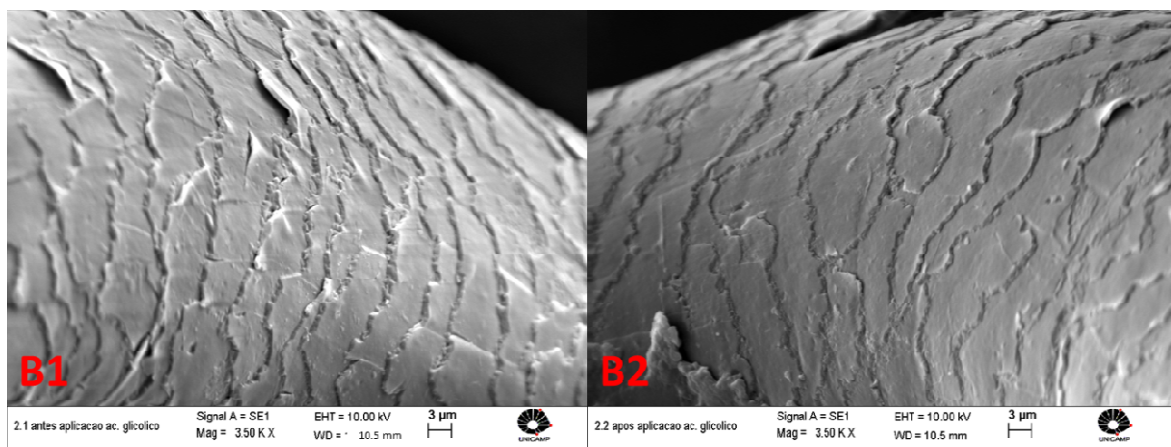


Figura 13 - Imagens das fibras de cabelos obtidas por MEV, antes (C1) e após (C2) a aplicação do PU associado a Ácido Lático, aumento de 3500x.

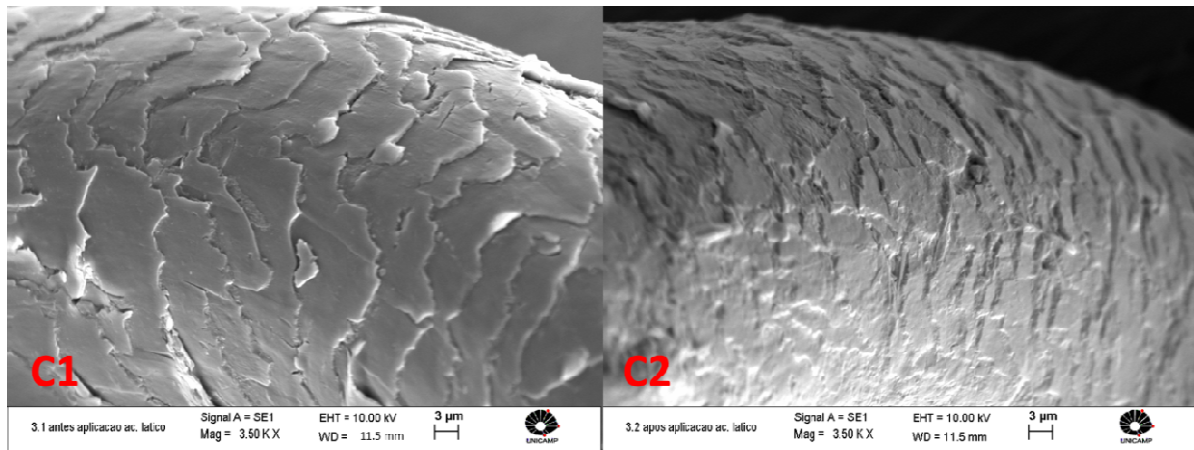
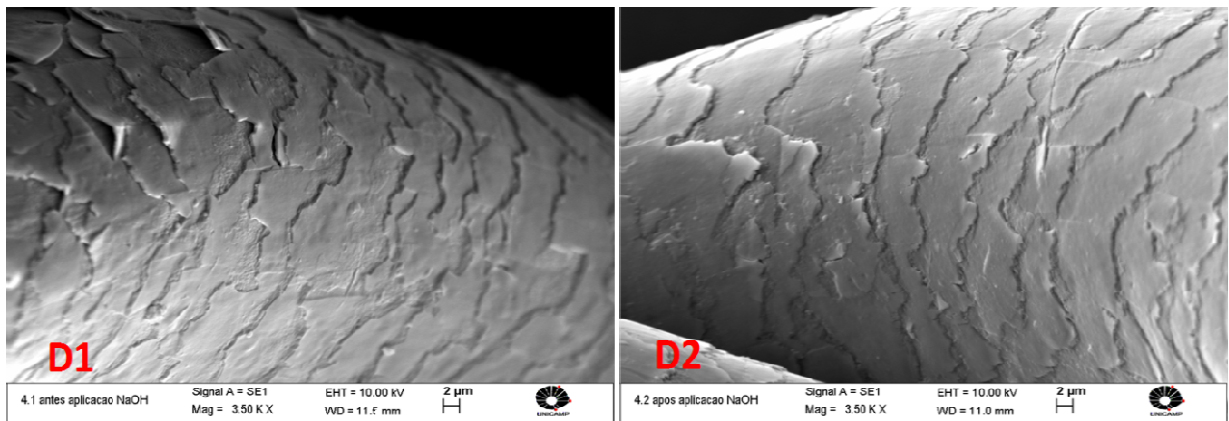


Figura 14 - Imagens das fibras de cabelos obtidas por MEV, antes (C1) e após (C2) a aplicação do PU associado à NaOH e Glicose, aumento de 3500x.



Por meio das imagens obtidas por MEV, foi possível observar que as amostras que receberam a aplicação da associação de PU com ácido cítrico, figura 11 A2, apresentaram cutículas mais aderidas à fibra (fechadas), em comparação com as fibras antes do tratamento, figura 11 A1. Estas imagens podem sugerir que houve um depósito do polímero sobre a fibra, auxiliando no fechamento das cutículas.

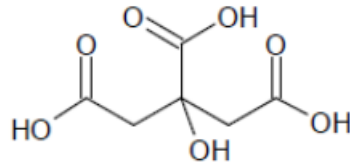
Para as demais associações, não foi possível observar diferenças expressivas, entre as imagens obtidas antes e após a aplicação dos produtos.

Assim, com o intuito de obter resultados conclusivos, através da realização de novos testes que comprovassem a deposição do PU nos cabelos, para dar continuidade aos estudos, foram selecionadas duas associações de PU.

Baseado nos resultados obtidos com a avaliação de eficácia no alinhamento das mechas, bem como, os aspectos sensoriais (maciez e brilho) e as imagens obtidas por MEV, a associação do PU com Ácido Cítrico, foi selecionado para dar continuidade aos estudos.

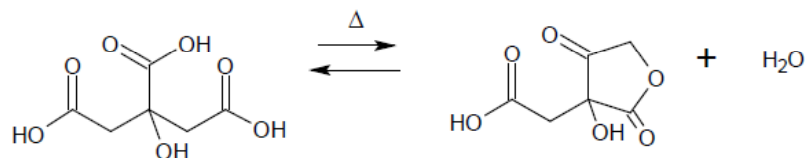
Segundo Lu (2010), o ácido cítrico atua como agente ligante nas fibras e sua estrutura é mostrada na figura 15.

Figura 15 - Estrutura do Ácido Cítrico



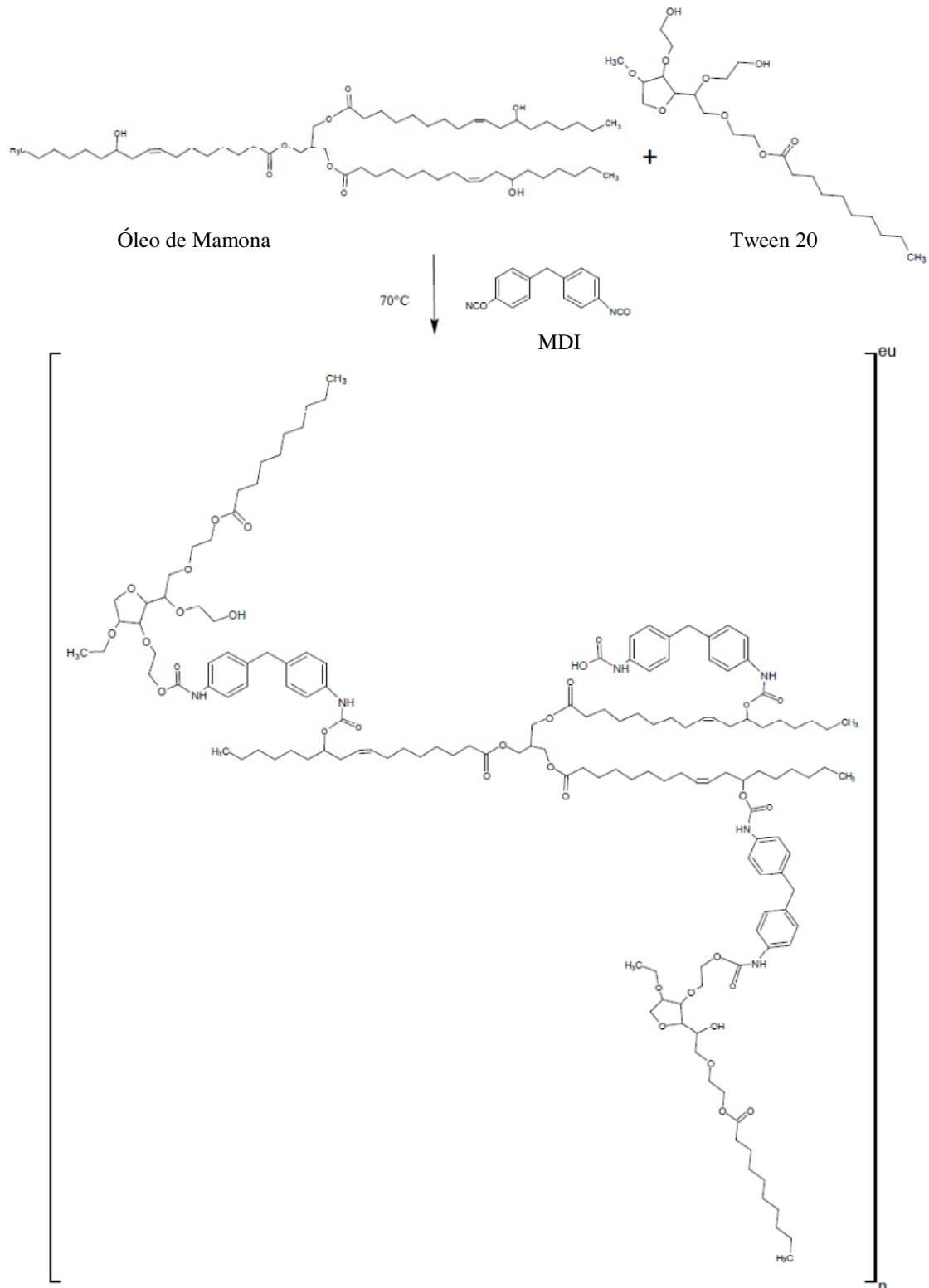
Na associação entre o poliuretano e o ácido cítrico, é possível que ocorra uma ligação química entre os dois compostos. O ácido cítrico sofre uma desidratação pela ação da chapinha formando um intermediário anidrido cíclico, figura 16, que é mais reativo. (GU e YANG, 2000)

Figura 16 - Esquema da reação do ácido cítrico. A reação gera um intermediário anidrido, mais reativo nas reações de esterificação.



O poliuretano obtido na síntese, como elucidado na figura 17, possui muitos grupos hidroxilas (OH) e também um resíduo de MDI como mostrado nos espectros de infravermelho. Com a formação do anidrido, poderá ocorrer uma ligação entre os grupos OH do poliuretano ou mesmo entre o MDI residual além de uma interação com os grupos OH dos cabelos.

Figura 17 – Esquema da síntese para obtenção do poliuretano



Fonte: Adaptado de LU & LAROK, 2010.

A outra associação selecionada foi a de PU com Hidróxido de Sódio e Glicose. Para esta escolha o fator predominante foi o tempo de pausa de 40 minutos nos cabelos, enquanto que para as outras associações o tempo foi de 6 horas. No mundo em que vivemos hoje, as pessoas procuram um tratamento que seja rápido e eficiente, do ponto de vista comercial 6 horas seria um tempo muito longo, para que o produto permanecer nos cabelos.

Após a seleção das duas melhores associações, foram realizados novos testes. Para tal, as associações escolhidas foram aplicadas em novas mechas de cabelos. Conforme descrito anteriormente, e ilustrado na figura 7, após a aplicação as mechas foram lavadas com shampoo e condicionador de marca comercial (Pantene®), e secas naturalmente antes de serem submetidas às análises.

5.2.3 Avaliação dos Poliuretanos e das fibras capilares tratadas com as associações, por Análise de Espectroscopia por Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As duas associações com PU e as mechas tratadas com as associações, foram analisadas por FTIR. Após receberem os tratamentos, as mechas foram maceradas com nitrogênio líquido obtendo-se um pó a partir dos quais foram preparadas pastilhas de KBr. Já as análises por FTIR-ATR foram realizadas com as mechas posicionadas diretamente sobre o cristal.

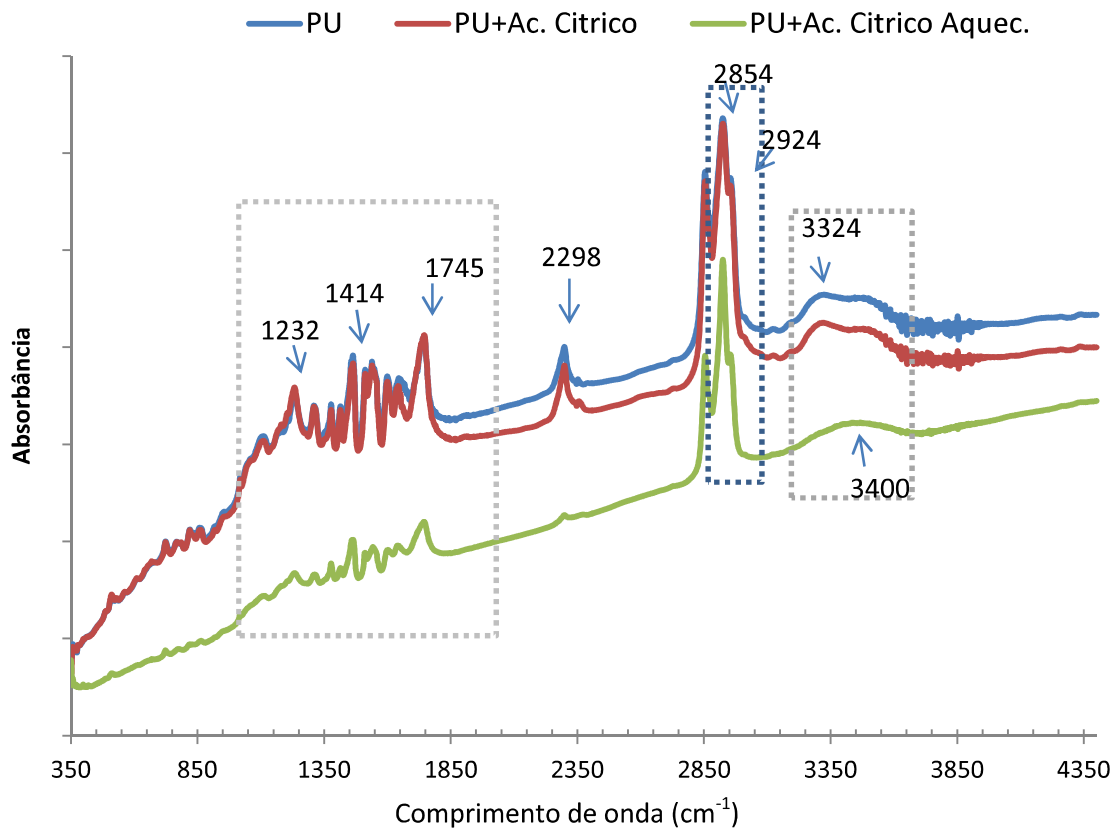
5.2.3.1 Poliuretano associado ao Ácido Cítrico

De acordo com os estudos de Kappor & Viraraghavan (1997) e Drake e colaboradores (1996) a espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica normalmente utilizada para identificar a presença de grupos funcionais. Os ácidos carboxílicos (-COOH), como o ácido cítrico, possuem o grupo carbonila (C=O) que apresenta banda de absorção característica na região entre 1710 e 1760 cm^{-1} .

Para simular o que ocorre nos fios quando submetidos ao processo de alisamento térmico com piastra (chapinha), a associação do polímero com o ácido cítrico foi submetida ao aquecimento.

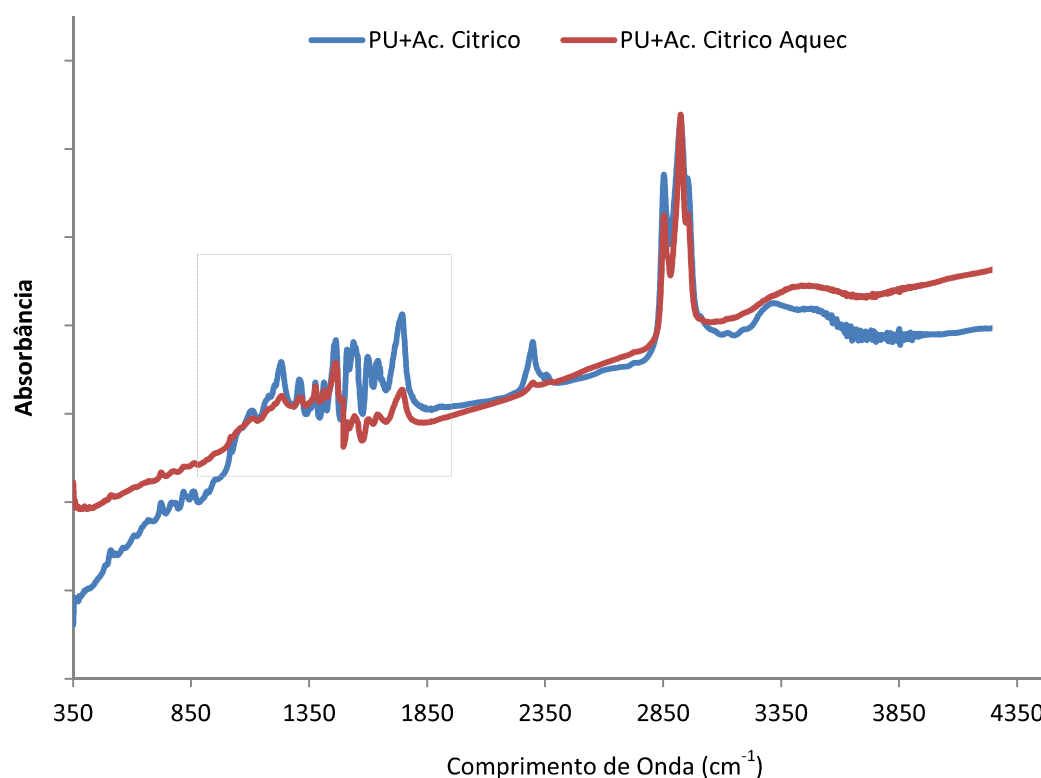
Na figura 18 observamos os espectros correspondentes ao poliuretano e sua associação com o ácido cítrico.

Figura 18 - Análise de FTIR do poliuretano associado ao Ácido Cítrico



Para uma melhor visualização dos espectros, foi realizada uma normalização entre os espectros do poliuretano associado ao ácido cítrico antes e após o aquecimento, conforme mostrado na figura 19.

Figura 19 - Espectro normalizado do poliuretano associado ao ácido cítrico antes e após aquecimento.



As principais correlações obtidas por infravermelho estão descritas na tabela 3.

Tabela 3: Principais correlações espectrométricas do infravermelho para poliuretano e sua associação com ácido cítrico.

Número de Onda (cm^{-1})	Tipo de Absorção
3324	Deformação axial (O-H)
2924	Deformação axial simétrica (CH_3)
2854	Deformação axial simétrica (CH_2)
2298	Deformação axial ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$)
1745	Deformação axial ($\text{C}=\text{O}$)
1599	Deformação angular simétrica (N-H)
1538	Deformação angular simétrica no plano (NH_2)
1463	Deformação angular (CH_2)
1414	Deformação angular (C-O)
1377	Deformação angular (C-O-H)
1309	Deformação axial (C-O)
1232	Deformação axial (C-O)

Fonte: SILVESTEIN, 2006.

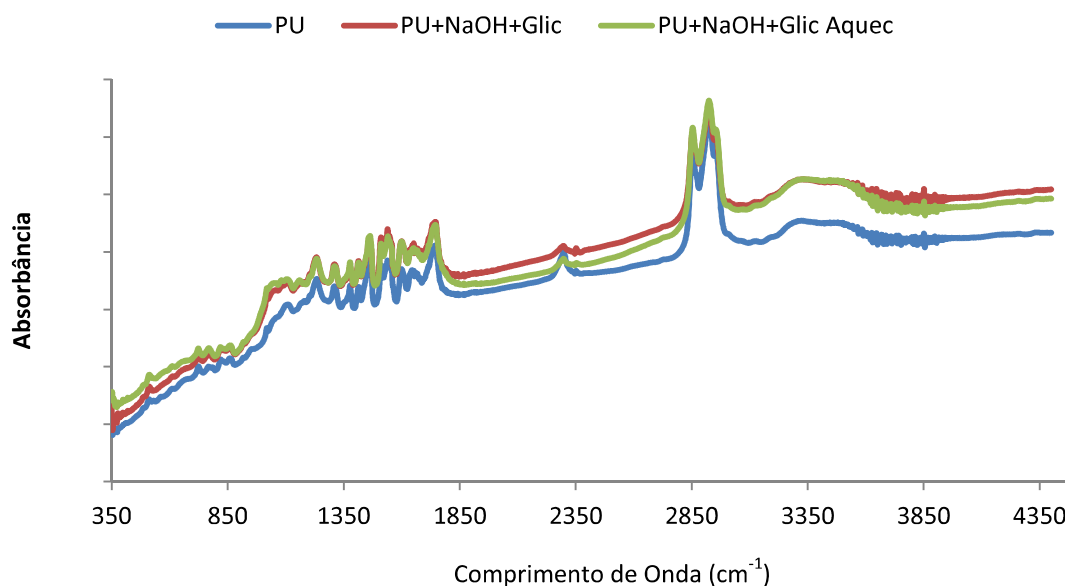
No espectro é possível verificar que a banda a 2298 cm^{-1} referente à absorção do grupo NCO do isocianato residual, teve sua intensidade reduzida, sugerindo que houve ligação entre o polímero e o ácido cítrico, figura 19. A banda característica da deformação axial carbonila em 1745 cm^{-1} foi intensificada quando houve a adição do ácido cítrico ao poliuretano e quando aquecida teve sua intensidade reduzida reforçando a ideia da formação do anidrido cítrico. (SILVESTEIN, 2006)

Com a formação do anidrido resultado da desidratação do ácido cítrico, os grupos OH livres presentes no polímero podem reagir, formando ligações ésteres. Isso pode ser acompanhado pela banda de OH livre em 3324 cm^{-1} (deformação axial) que antes do aquecimento estava sobreposta com a banda em 3400 cm^{-1} , mas após o aquecimento ficou apenas uma banda larga e intensa em 3400 cm^{-1} (deformação axial), originária de estruturas associadas. (SILVESTEIN, 2006)

5.2.3.2 Poliuretano associado ao Hidróxido de Sódio e Glicose

Na associação do poliuretano com hidróxido de sódio e glicose, figura 20. Não observamos diferenças significativas.

Figura 20 - Análise de FTIR do PU associado ao Hidróxido de Sódio e Glicose



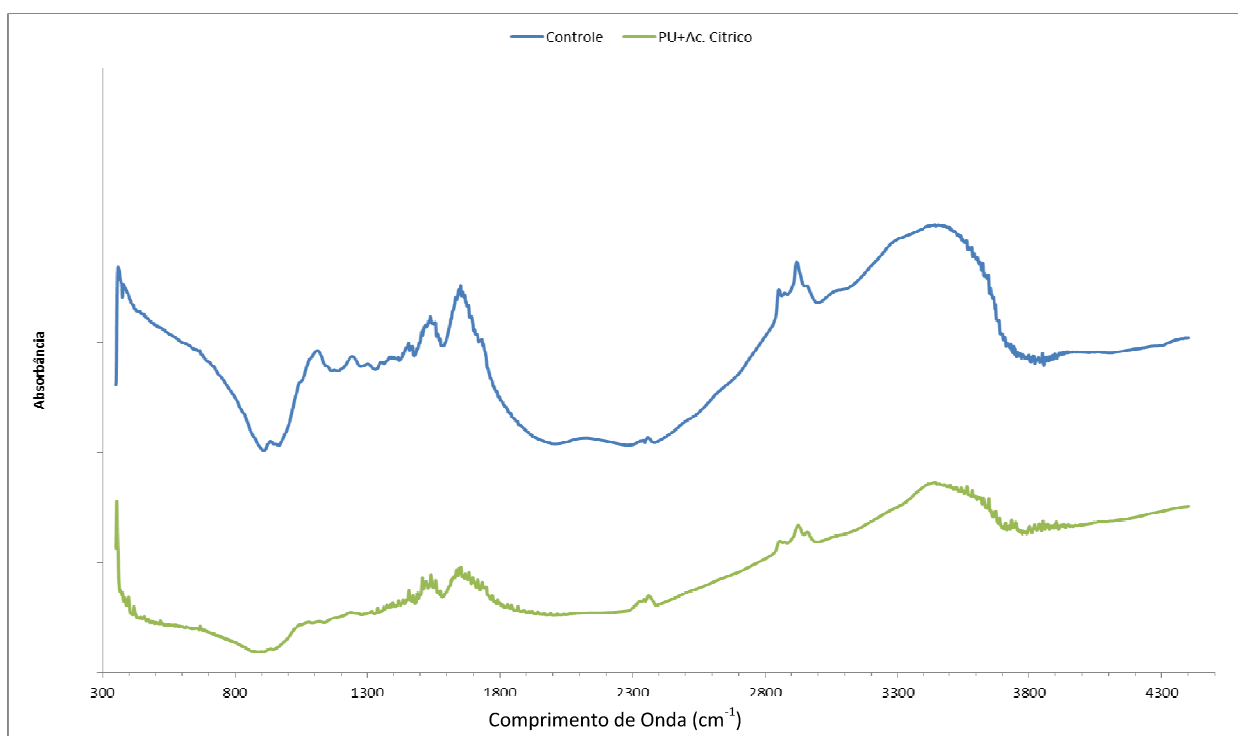
No espectro do poliuretano associado ao hidróxido de sódio e glicose, verificamos que as principais correlações obtidas por infravermelho são as mesmas obtidas anteriormente descritas na tabela 3, referente à associação do poliuretano com ácido cítrico.

5.2.3.2 Avaliação dos Fios de Cabelo utilizando o Espectrofotômetro de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho são geralmente obtidos em pastilhas de KBr translúcidas e homogêneas. As amostras obtidas através da maceração dos fios de cabelo com nitrogênio líquido, por menor que fossem elas ainda eram visíveis a olho nu, sendo assim, a pastilha gerada para análise era heterogênea. Com isso a radiação incidente na amostra não é apenas absorvida ou transmitida, mas espalhada, dificultando a obtenção de espectros de boa resolução (MOITA, 1989).

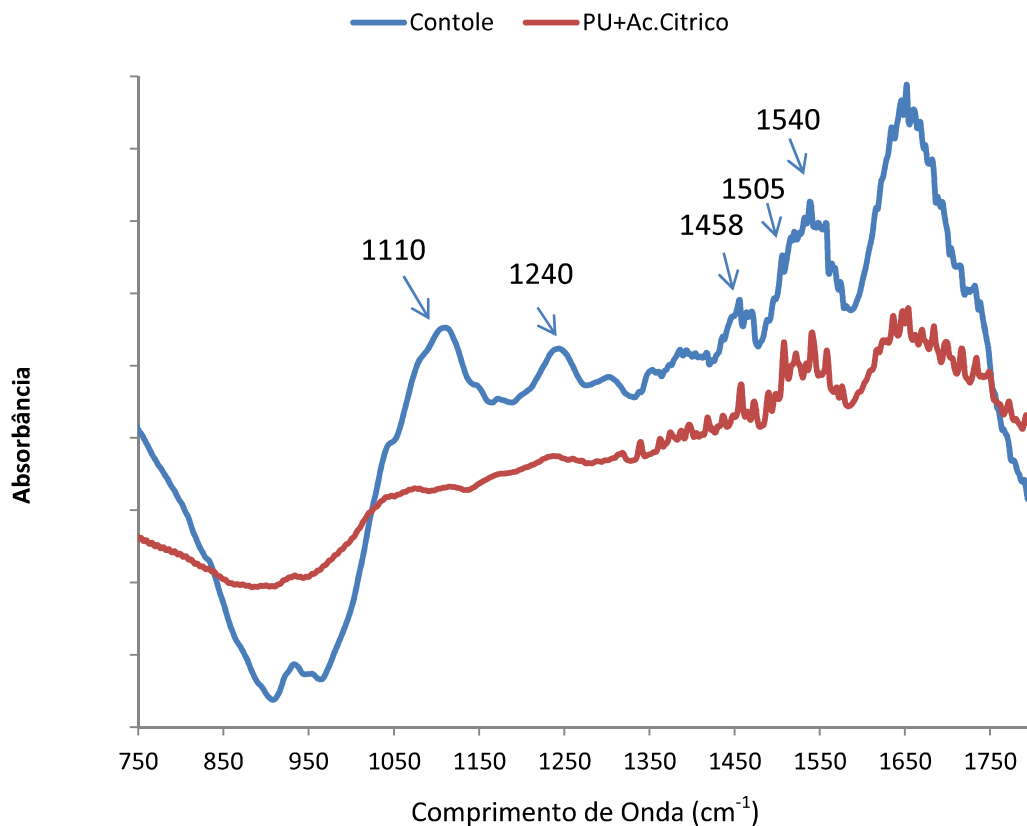
A figura 21 apresenta espectros referentes aos fios de cabelos controle que não receberam aplicação dos produtos, foi possível observar três bandas características da queratina em 3447 cm^{-1} referente ao estiramento (NH) da amida; em 1654 cm^{-1} (estiramento de C=O amida primária) e 1541 cm^{-1} (C-H e N-H amida secundária) características da queratina, conforme descrito na literatura (MONTEIRO, 2003).

Figura 21 - Espectros de FTIR do PU associado ao Ácido cítrico aplicado



Nos espectros das mechas que receberam a aplicação do PU associado com ácido cítrico, figura 22, a região entre 750 – 1800 cm^{-1} foi ampliada, a fim de se obter uma melhor visualização das diferenças entre as bandas, figura 23, pois esta é a região, onde se detecta a maior concentração de amidas características das ligações peptídicas das proteínas. (PANAYIOTOU & KOKOT, 1999).

Figura 22 - Espectro FTIR do cabelo tratado com Poliuretano associado ao Ácido Cítrico na região de 750 – 1800 cm^{-1}

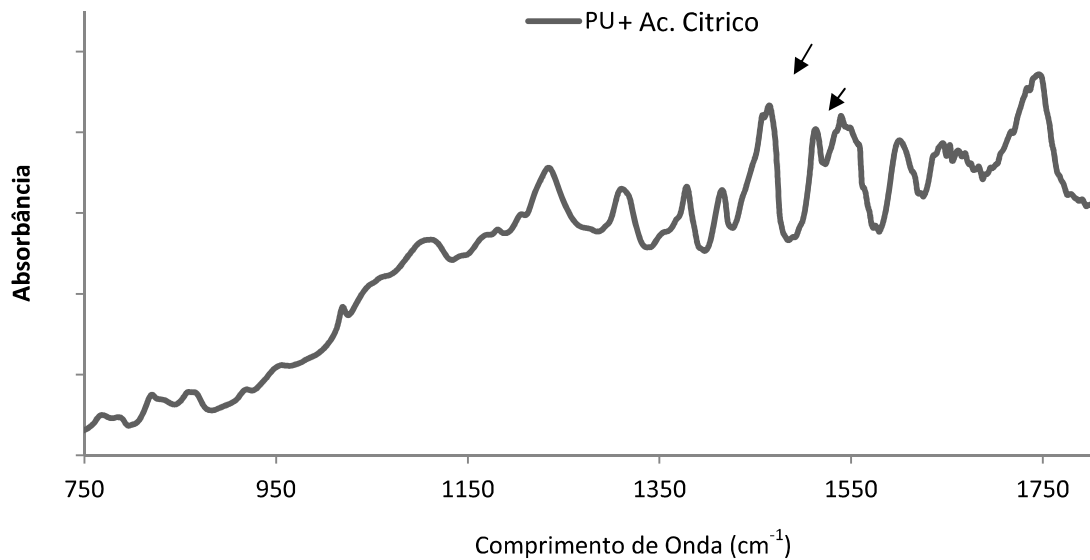


Na figura 22, observar-se algumas diferenças entre os espectros. No cabelo controle aparecem picos em 1240 cm^{-1} (amida III, deformação angular no plano N-H, estiramento de C-N) e em 1110 cm^{-1} , dióxido de cistina, deformação simétrica do SO_2 . Após o tratamento essas duas bandas desapareceram, sugerindo que o polímero associado ao ácido cítrico reagiu com esses grupos que compõe o cabelo.

Nas bandas em 1458, 1505 e 1540 cm^{-1} verifica-se que as mesmas, apresentam uma intensidade maior após o tratamento, figura 22. Essas bandas estão presentes no espectro do

polímero associado ao ácido cítrico, figura 23. Esse aumento da intensidade corrobora com a deposição do polímero na fibra capilar.

Figura 23 - Espectro FTIR do poliuretano associado ao ácido cítrico



Nas mechas que receberam aplicação do PU associado com hidróxido de sódio e glicose, figura 24, é possível observar as mesmas bandas obtidas no cabelo sem tratamento, o que indica que a aplicação das associações de PU não causou dano oxidativo nas fibras de cabelos. De acordo com dados da literatura, quando a queratina é oxidada surgem picos em 1040 cm⁻¹ devido à vibração de estiramento assimétrico da ligação S=O do sulfonato (-SO₃⁻) ou do tiosulfato (-S-SO₃⁻) (STRASSBURGER, 1985).

Figura 24 - Análise de FTIR do PU associado ao NaOH e Glicose aplicado

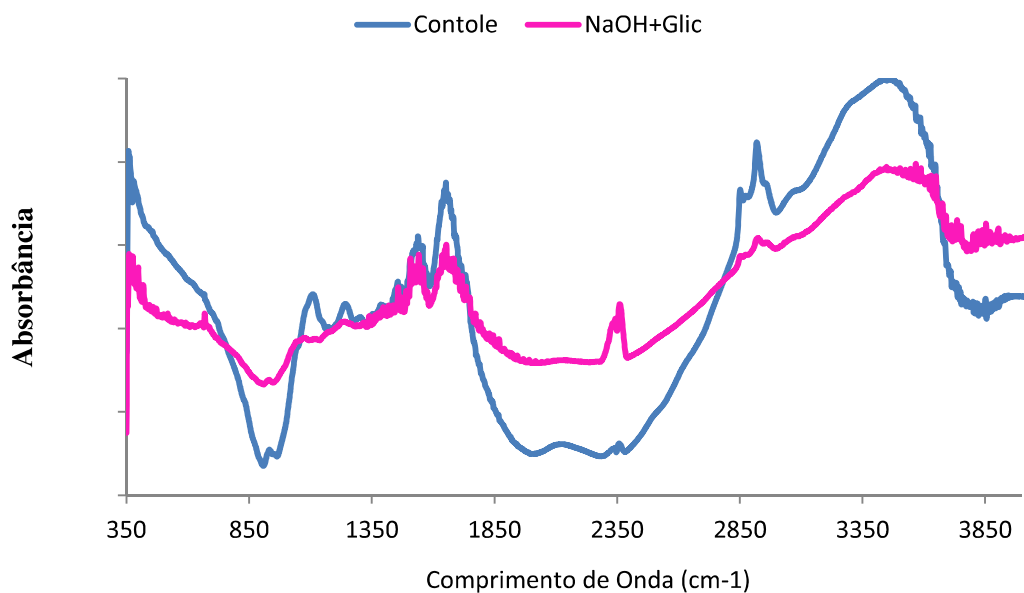
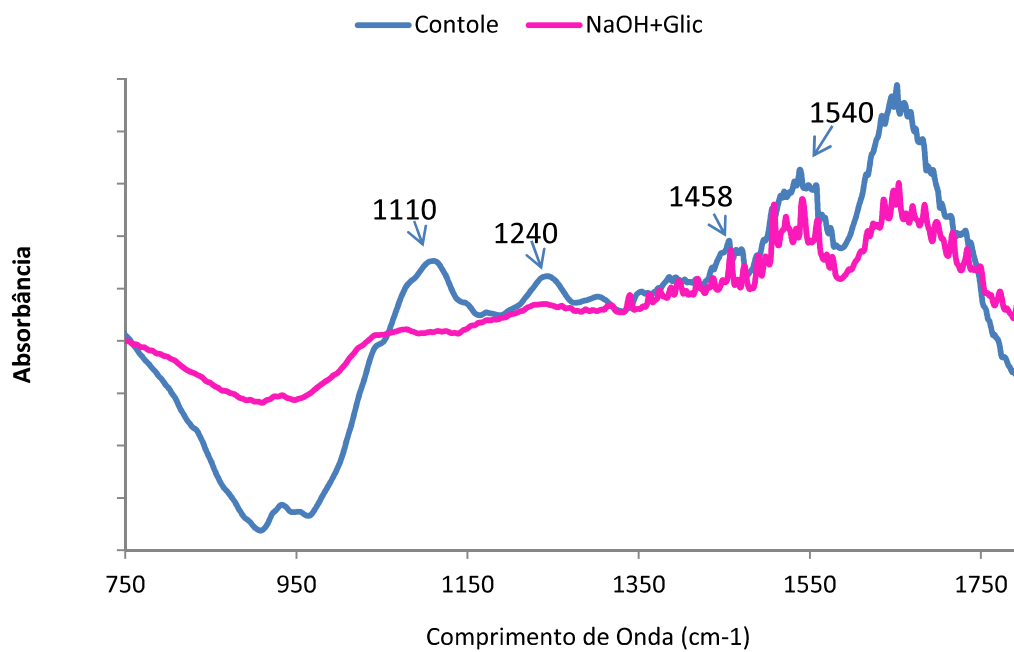


Figura 25 - Espectro FTIR do cabelo tratado com PU associado ao NaOH e Glicose

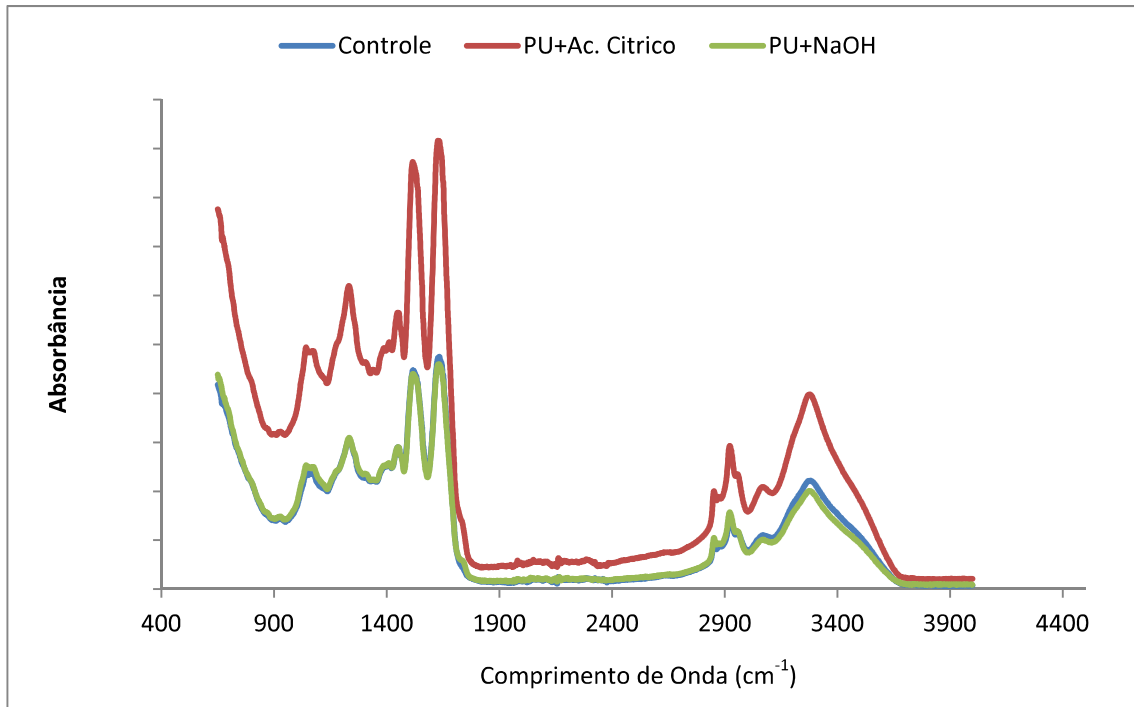
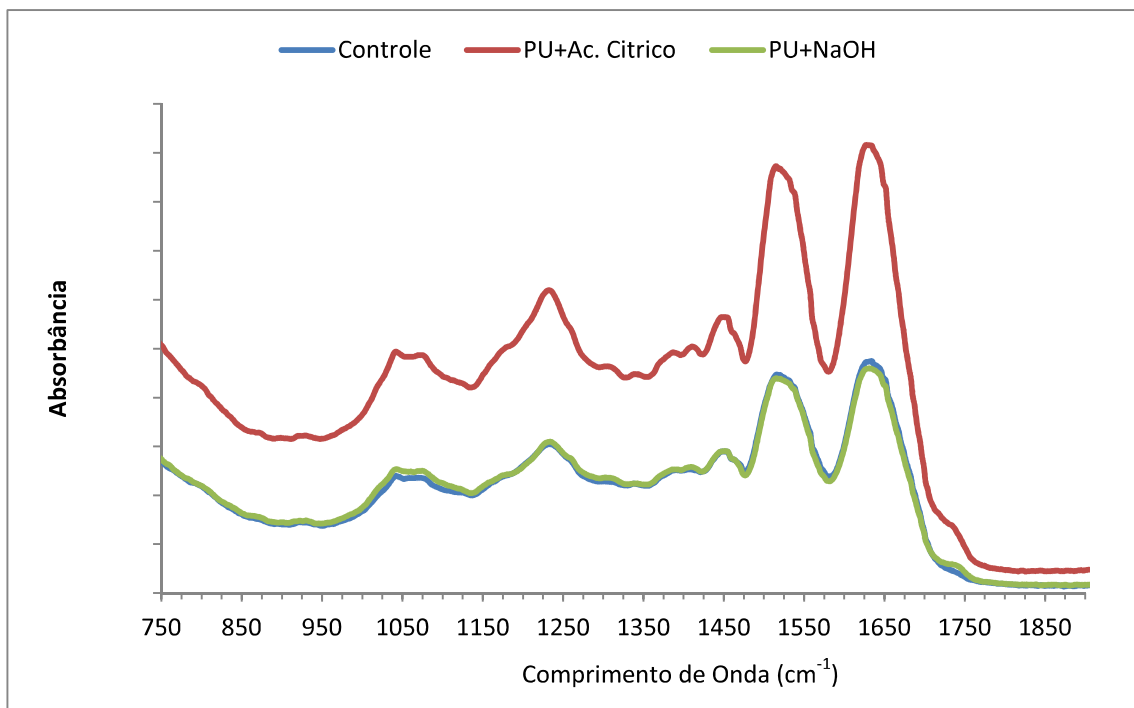


Nas figuras 24 e 25, observam-se bandas características do poliuretano no cabelo tratado e algumas bandas de amida (em 1110 e 1240 cm^{-1}) do cabelo desapareceram como descritos anteriormente no tratamento com poliuretano associado ao ácido cítrico.

Conforme descrito por Moita (1989), o infravermelho é uma ferramenta útil para análise em fibra capilar. Os espectros obtidos de queratina são muito similares aos obtidos para os cabelos e apresentam bandas em 3300 cm^{-1} , vibração de estiramento NH e OH; 2970 a 2880 cm^{-1} ; vibração de estiramento CH do metileno e no CH da cadeia lateral; 1650 cm^{-1} , C=O da ligação peptídica; 1550 cm^{-1} , vibração de deformação do grupo CH, e 1450 cm^{-1} , vibração de deformação do grupo CH_2 característico de cadeias peptídicas.

5.2.3.3 Avaliação dos Fios de Cabelo utilizando o FTIR-ATR

Figura 26 - Espectros de FTIR-ATR do PU e suas associações aplicadas em mechas

Figura 27 - Espectro FTIR-ATR das mechas tratadas (750 - 1900 cm^{-1})

Na análise de infravermelho por ATR, figuras 26 e 27, foi possível verificar a existência de algumas bandas.

A figura 26 apresenta uma banda de forte intensidade em 3290 cm^{-1} , referente às amidas A e B (ν N-H), que estão presentes nos cabelos. Em 3060 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} , e 2870 cm^{-1} , temos bandas características de estiramento de C-H ($\nu_{\text{ass}}\text{ CH}_2$ e $\nu_{\text{s}}\text{ CH}_3$). (PANAYIOTOU & KOKOT, 1999).

A região onde se encontra o maior número de amidas e ligações peptídicas do cabelo ($750 - 1750\text{ cm}^{-1}$) foi ampliada conforme mostra a figura 27. Nesta região verificam-se as seguintes bandas: em 937 cm^{-1} , amida IV δ O=C-N; 1040 cm^{-1} δ_{ax} (S=O); 1225 cm^{-1} , amida III $\delta_{\text{p}}\text{ NH}_2$; 1375 cm^{-1} , $\delta_{\text{s}}\text{ CH}_3$; 1450 cm^{-1} flexão de CH_2 e CH_3 ; 1510 cm^{-1} , amida II ν CN (60%) e $\delta_{\text{p}}\text{ NH}$ e 1640 cm^{-1} , amida I ν C=O. (PANAYIOTOU & KOKOT, 1999 e SILVERTEIN, 2006).

Através das figuras 26 e 27, não se observa diferenças entre os espectros das mechas que receberam ou não (controle) a aplicação das associações de PUs. Todos os espectros apresentaram bandas similares, não sendo possível observar bandas correspondentes ao polímero e suas associações. Segundo descrito por Silva (2012) amostras em pó são mais eficientes, para análises na região infravermelho utilizando pastilhas de KBr, pois fornece espectros com uma melhor resolução.

5.2.3.4 Avaliação dos Fios de Cabelo utilizando o Espectrofotômetro de Infravermelho Próximo acoplado ao Microscópio (NIRS)

A espectroscopia de refletância no infravermelho próximo é uma técnica muito eficiente para se obter informações da composição da amostra.

Os espectros das amostras obtidos são apresentados na figura 28. São as médias de todos os espectros gerados durante a leitura das amostras, 400×50 pixels.

Na mecha de cabelo sem tratamento, observa-se uma banda em 3500 cm^{-1} característica do grupo de $-(\text{C}=\text{O}) - \text{NH}_2$ vs (N-H), pertencente a uma amina primária. Enquanto que nas amostras tratadas essa banda aparece quase imperceptível. Após os dados obtidos serem tratados, pelo programa MATLAB, observa-se essa banda presente nas mechas tratadas, conforme mostra a figura 29. (WORKMAN, 2001)

Figura 28 – Média dos Espectros obtidos por NIRS

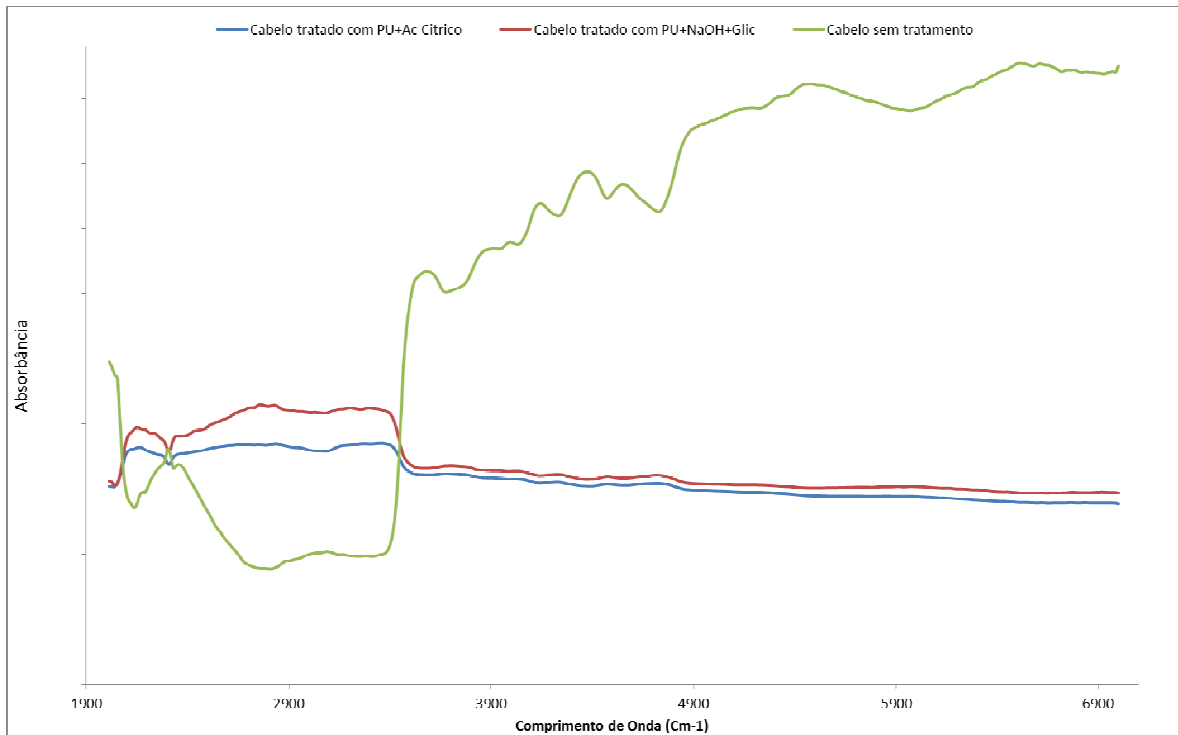
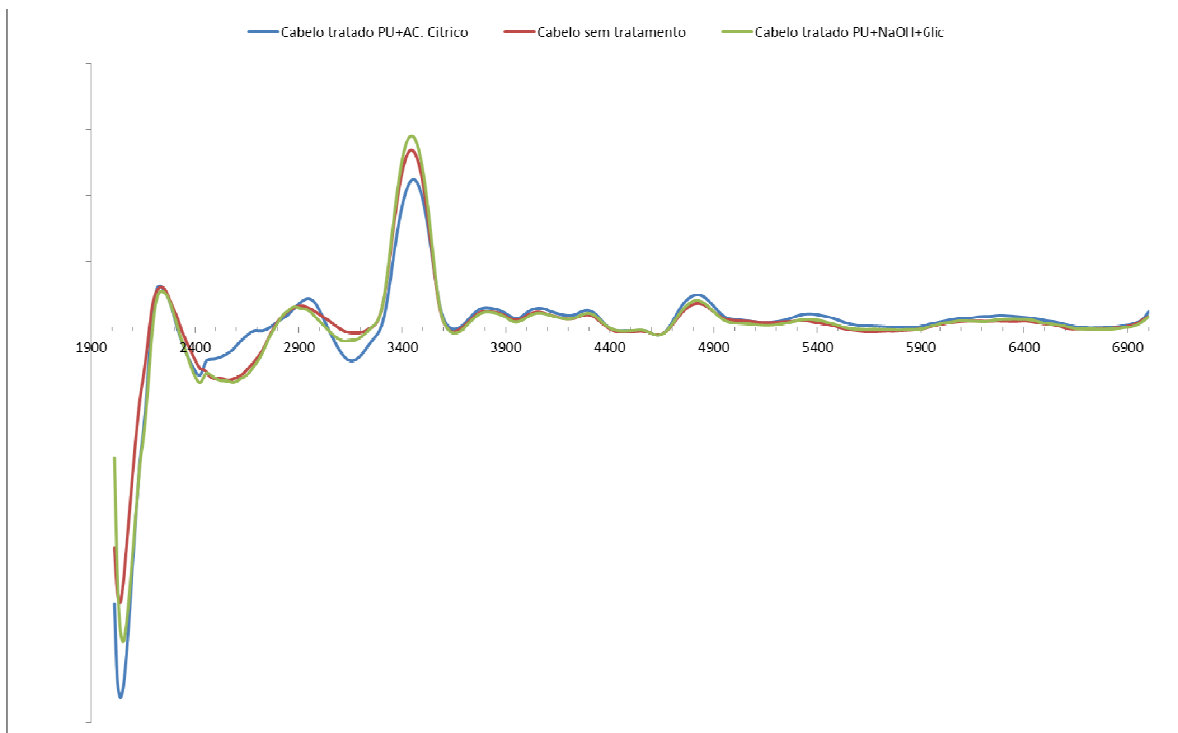


Figura 29 – Espectros na 1^o Derivada obtidos por NIRS



No espectro após tratamento dos dados, figura 29, é possível verificar que entre a amostra que recebeu tratamento com PU associado ao hidróxido de sódio e a glicose, não

apresentam diferenças significativas, possuem as mesmas bandas e com intensidades muito similares.

Já na mecha tratada com o PU associado ao ácido cítrico observa-se uma diferença espectral na faixa de $2400 - 3300 \text{ cm}^{-1}$. Essa diferença está associada ao tratamento que a mecha recebeu o polímero associado ao ácido cítrico.

Esses dados corroboram os dados obtidos por FTIR, indicando que houve uma interação entre o polímero associado ao ácido cítrico e o cabelo.

5.2.5 Avaliação do Relevo dos Fios de Cabelo por Microscopia (MEV e AFM)

Devido à estrutura das fibras capilares serem em escala micro ou nano, é cada vez mais comum o uso de técnicas microscópicas para estudá-las. (BHUSHAN, 2008)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode nos fornecer dados sobre a superfície dos fios, ou da parte interior quando fizemos secções nos fios a fim de obter imagens da sua estrutura interna. Através da microscopia de força atômica (AFM) podemos avaliar a estrutura morfológica e mecânica dos fios e ainda determinar algumas propriedades das fibras capilares como: rugosidade, altura das cutículas, deformação da fibra, dentre outras (BHUSHAN, 2008).

Assim, as mechas tratadas com as duas associações de PU, foram submetidas às análises de Microscopias, MEV e AFM, para verificar se houve deposição do material sob os fios. Foram capturadas imagens de MEV e AFM, nas amostras com e sem tratamento.

As imagens das amostras tratadas com o PU e suas associações sugerem que houve uma interação entre o polímero e a superfície do fio, e que o mesmo permaneceu nos fios mesmo após terem sido lavados (figuras 30, 31 e 32).

Nas imagens dos fios de cabelos tratados foi possível observar a presença da deposição de material entre as cutículas dos fios, atuando possivelmente como um “cimento” entre elas, fazendo com que fiquem mais unidas auxiliando o complexo da membrana celular (CMC), naturalmente presente nas fibras capilares, e é responsável por garantir a adesão entre as células.

As micrografias de força atômica (AFM) podem nos confirmar essa suposição, pois podemos observar através das imagens um material particulado depositado sobre as cutículas. A técnica de AFM nos possibilita calcular a rugosidade das superfícies dos fios, assim, é possível avaliar a diferença de rugosidade dos fios que receberão ou não a aplicação do PU, possibilitando a constatação da deposição do polímero nas fibras.

Figura 30 - Micrografias obtidas das mechas antes do tratamento - MEV: A1 (aumento de 1500x) e A2 (3500x) e AFM: B1 e B2.

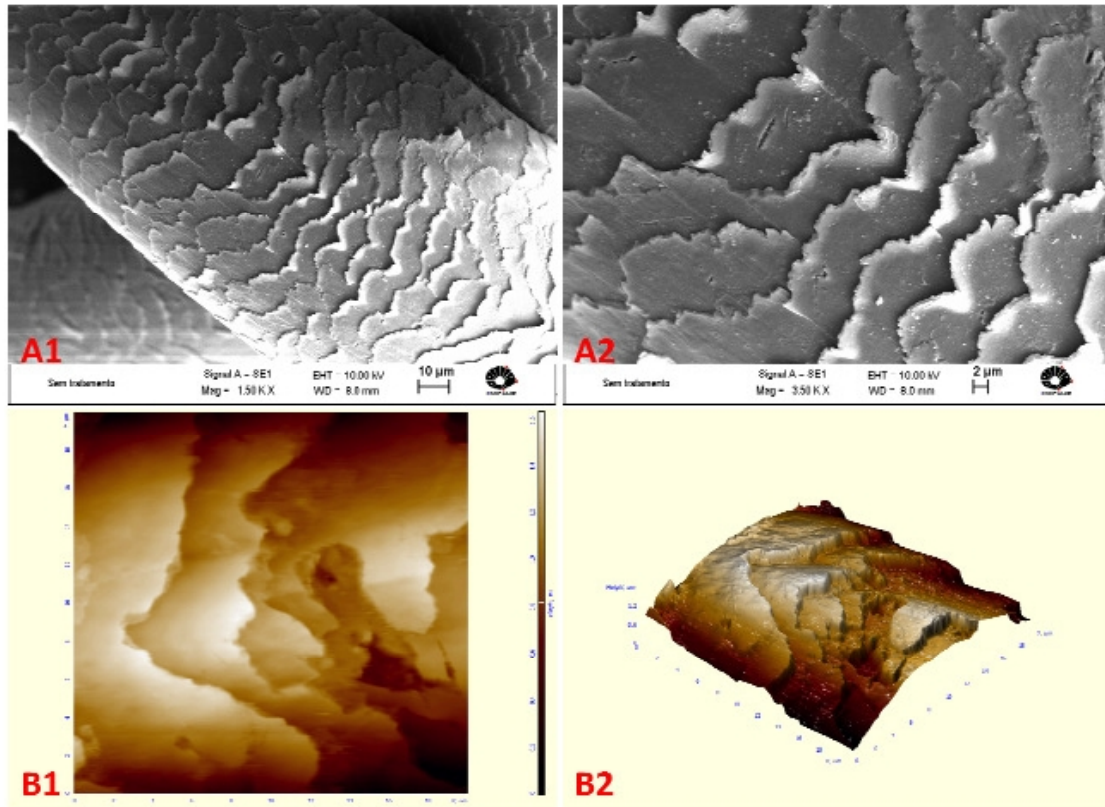


Figura 31 - Micrografias obtidas das mechas após o tratamento com PU associado ao Ácido Cítrico - MEV: C1 (aumento de 1500x) e C2 (3500x) e AFM: D1 e D2.

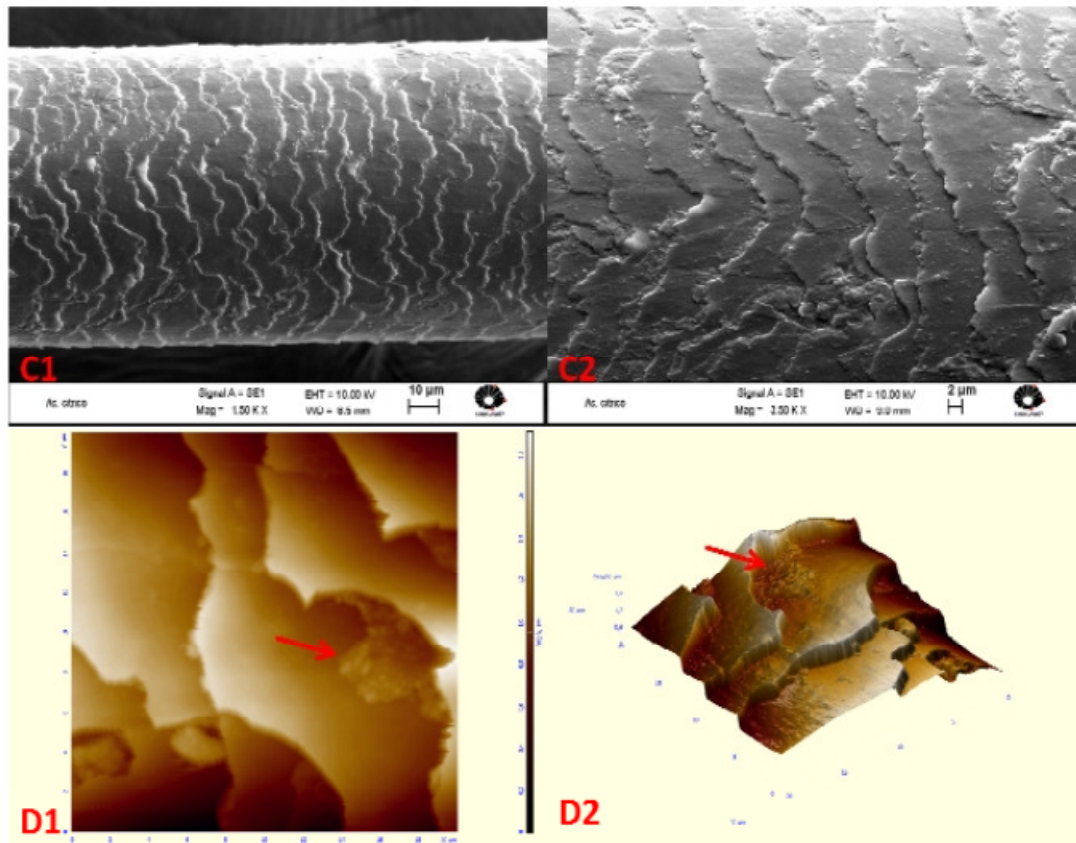
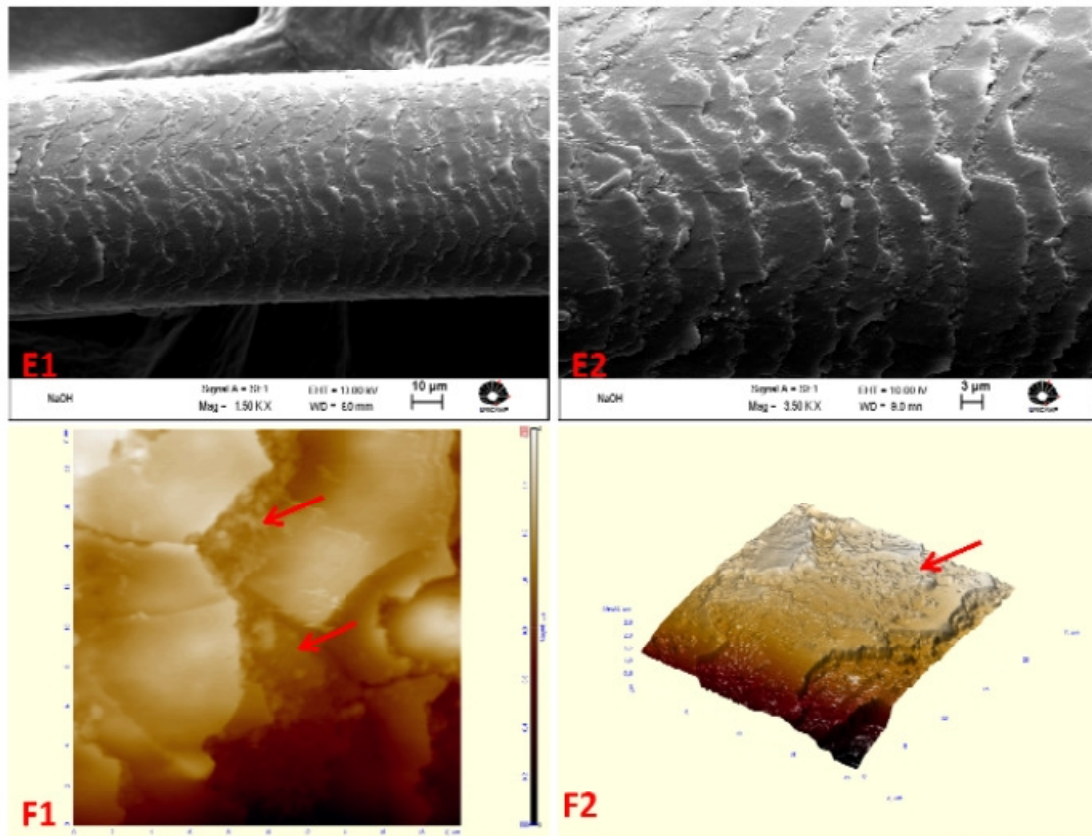


Figura 32 - Micrografias obtidas das mechas após o tratamento com PU associado ao hidróxido de sódio e glicose - MEV: E1 (aumento de 1500x) e E2 (3500x) e AFM: F1 e F2.



Assim, as mechas tratadas com as duas associações de PU, foram submetidas às análises de Microscopias, MEV e AFM, para verificar se houve deposição do material sob os fios. Foram capturadas imagens de MEV e AFM, nas amostras com e sem tratamento.

As imagens das amostras tratadas com o PU e suas associações sugerem que houve uma interação entre o polímero e a superfície do fio, e que o mesmo permaneceu nos fios mesmo após terem sido lavados (figuras 30, 31 e 32).

Nas imagens dos fios de cabelos tratados foi possível observar a presença da deposição de material entre as cutículas dos fios, atuando possivelmente como um “cimento” entre elas, fazendo com que fiquem mais unidas auxiliando o complexo da membrana celular (CMC), naturalmente presente nas fibras capilares, e é responsável por garantir a adesão entre as células.

As micrografias de força atômica (AFM) podem nos confirmar essa suposição, pois podemos observar através das imagens um material particulado depositado sobre as cutículas. A técnica de AFM nos possibilita calcular a rugosidade das superfícies dos fios, assim, é possível avaliar a diferença de rugosidade dos fios que receberam ou não a aplicação do PU, possibilitando a constatação da deposição do polímero nas fibras.

5.2.5.1 Análise da Rugosidade das fibras capilares

O cálculo de rugosidade é bastante significativo, pois através dele é possível avaliar se os produtos reduziram a rugosidade das cutículas, indicando a deposição dos mesmos sobre a fibra, ou mesmo avaliar se houve degradação na fibra (RIBEIRO, 2007). A rugosidade média (Rm) é a média aritmética dos valores absolutos da altura da superfície (LONGO *et al*, 2006).

Os valores obtidos para rugosidade estão descritos nas figuras 33, 34 e 35. Os fios que receberam a aplicação dos PU apresentaram reduções expressivas nos valores de rugosidade em relação ao fio controle, 25,5% para amostra com PU associado ao Ácido Cítrico e de, 32,5% para a amostra com PU associado ao Hidróxido de Sódio e Glicose (Figura 36).

Monteiro e colaboradores (2003), através de um estudo sobre agentes agressivos para cabelos, determinaram que a rugosidade dos fios aumentava a medida que os mesmos eram expostos a agentes agressores.

Através da análise de AFM, verificou-se a mudança na rugosidade dos fios. Essa alteração nos indica que houve uma interação entre o polímero e a superfície do cabelo, e mesmo após a lavagem permaneceu nos fios.

Figura 33 - Amostra sem Tratamento

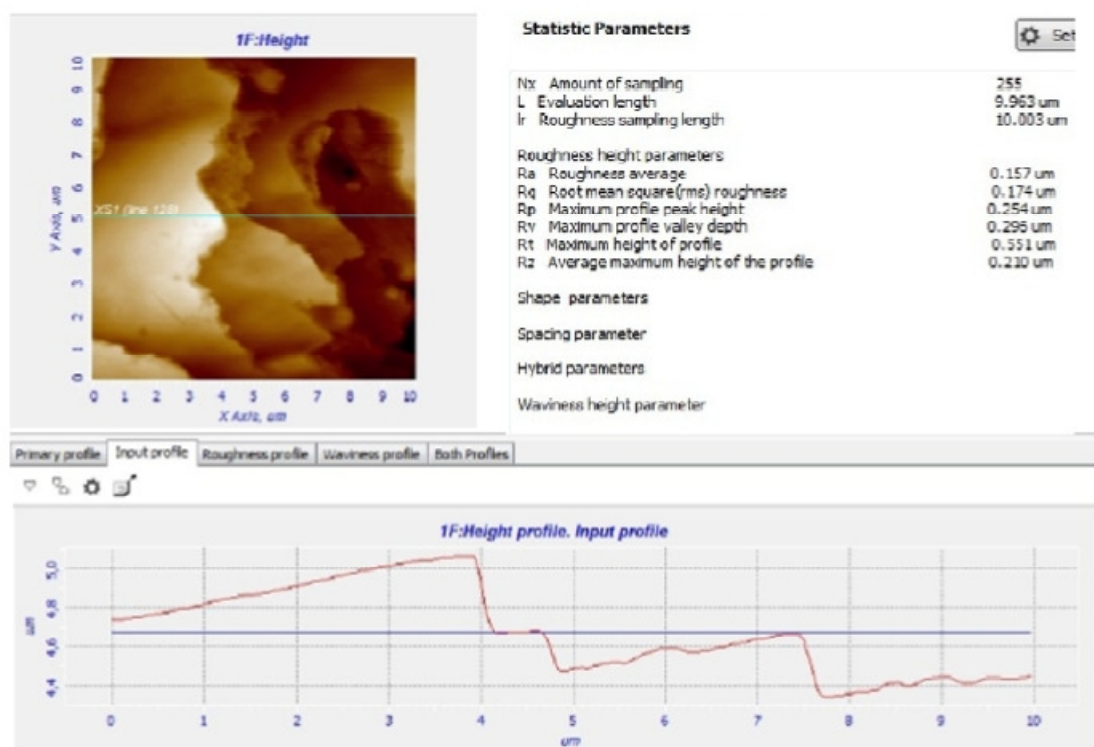


Figura 34 - Amostra tratada com PU associado ao Ácido Cítrico

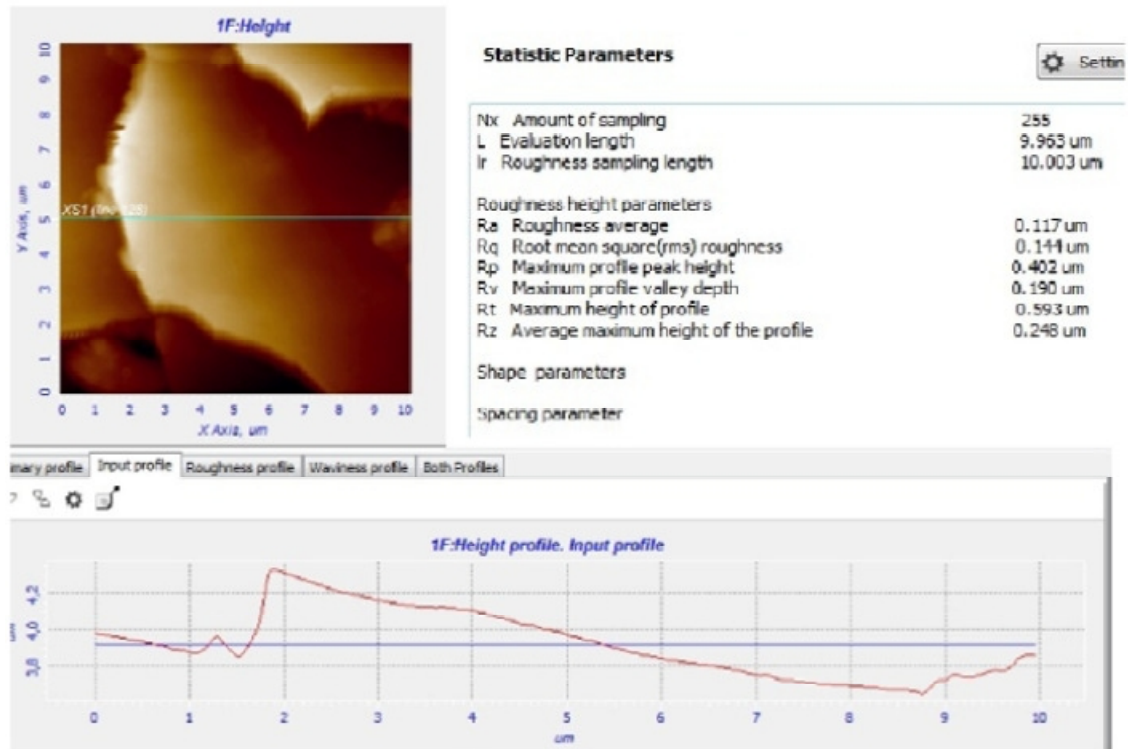


Figura 35 - Amostra tratada com PU associado ao Hidróxido de Sódio e Glicose

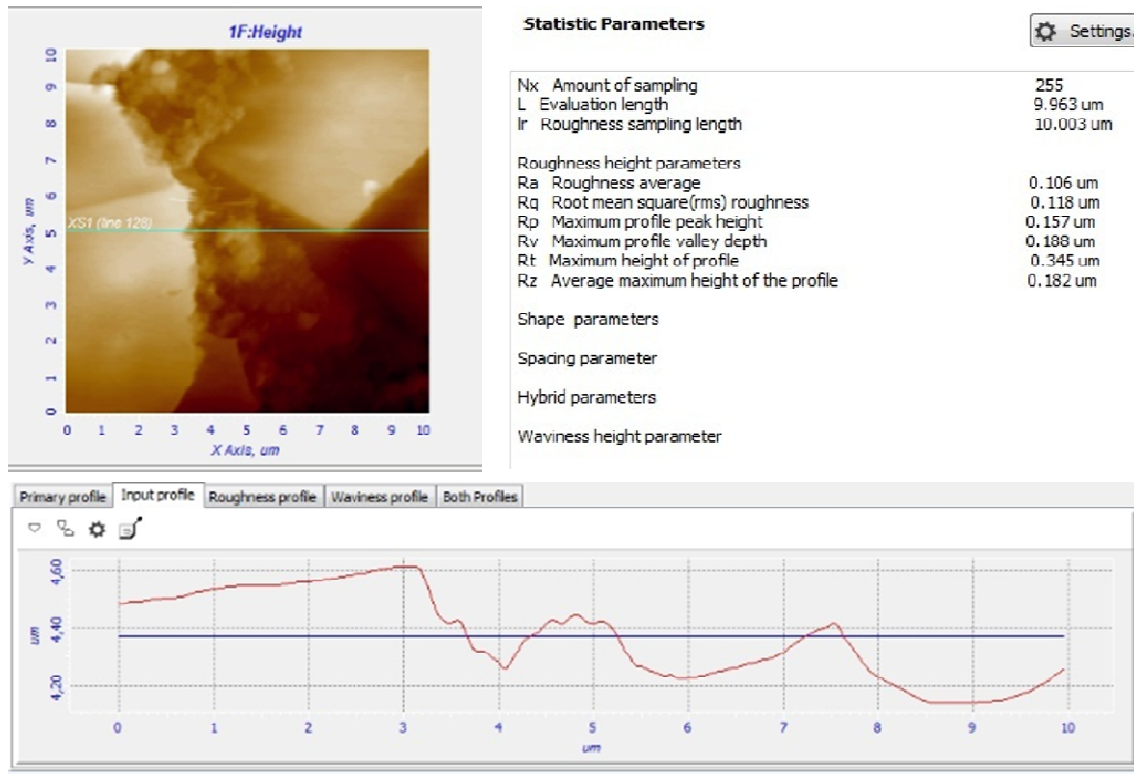
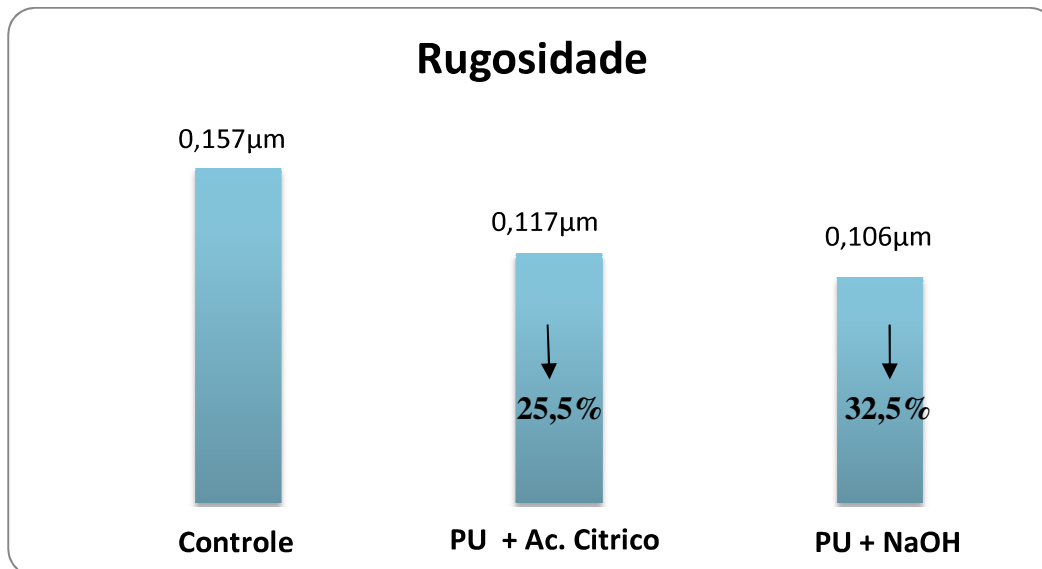


Figura 36 – Gráfico de Rugosidade



5.2.6 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas das fibras estão diretamente relacionadas a região do córtex, nele está situada a queratina e outras proteínas que conferem sustentação as fibras. (ROOBINS, 2002)

As mechas tratadas com as duas associações de PU tiveram suas propriedades mecânicas avaliadas, medindo-se as variações do diâmetro das fibras e módulo de elasticidade, tensão máxima na ruptura e alongamento através da curva de tensão *versus* deformação.

Os valores obtidos para o diâmetro médio estão apresentados na tabela 4.

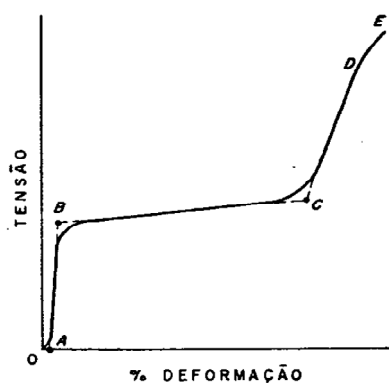
Tabela 4: Valores obtidos para o Diâmetro Médio

	Controle	PU + Ác. Cítrico	PU + NaOH e Glic.
Diâmetro Médio	78,86 μm	78,00 μm	78,18 μm
Desvio Padrão	$\pm 1,30$	$\pm 1,97$	$\pm 2,00$

Na avaliação do diâmetro das amostras, observa-se que os produtos não apresentaram alterações significantes na espessura dos fios de cabelos ($P < 0,05$); estando de acordo com dados encontrados na literatura, que mostram que os valores de espessura dos fios de cabelos, podem variar entre 15 μm e 110 μm (RANDEBROOK, 1964).

A curva de tensão *versus* deformação para os fios de cabelo, conforme ilustrada na figura 37, possui três regiões características, região Hookeana (A-B), região de restituição (B-C), região pós reconstituição (C-D) e ruptura (E).

Figura 37 - Curva Tensão-Deformação característica para fibra de queratina.

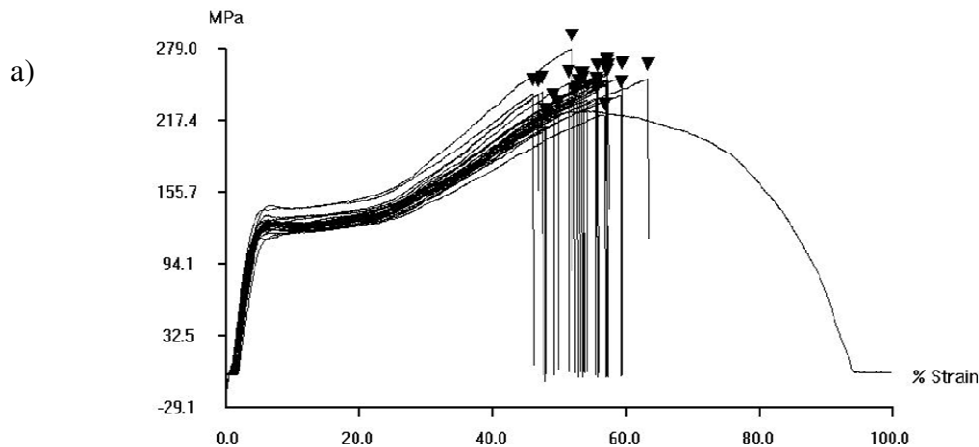


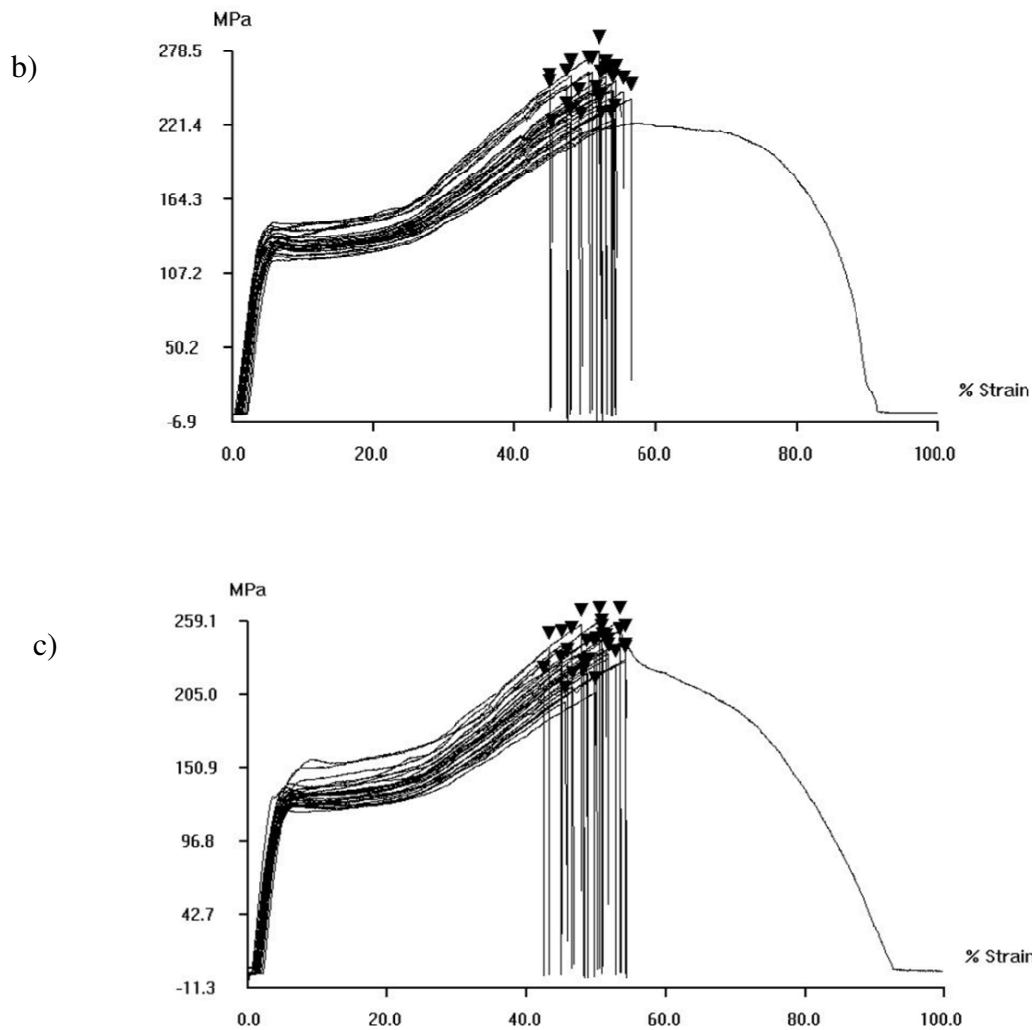
Fonte: COLOMBERA, 2004.

Na região Hookeana (A-B) o alongamento ocorre de modo linear compreendendo de 0 a 3%, é uma deformação totalmente elástica. Já na região de constituição (B-C), ocorre um alongamento de 3 a 30%, resultados de deformação plástica. Nessa região a queratina sofre uma alteração em sua conformação estrutural, passando de α -queratina para β -queratina, sendo uma deformação reversível. Na região de pós reconstituição, acima de 30% de alongamento a fibra torna-se rígida até o rompimento, sendo uma deformação irreversível. (FEUGHELMAN, 2002; ROBBINS, 2002)

A figura 38 mostra as curvas de tensão *versus* deformação, obtidas a partir de 30 fios de mechas controle e com PU associado ao ácido cítrico ou tratadas com PU associado ao hidróxido de sódio e glicose..

Figura 38 - Curvas de Tensão (MPa) versus Deformação específica (%), controle (a), mecha tratada com PU + Ác. Cítrico (b) e mecha tratada com PU+NaOH e glicose (c).





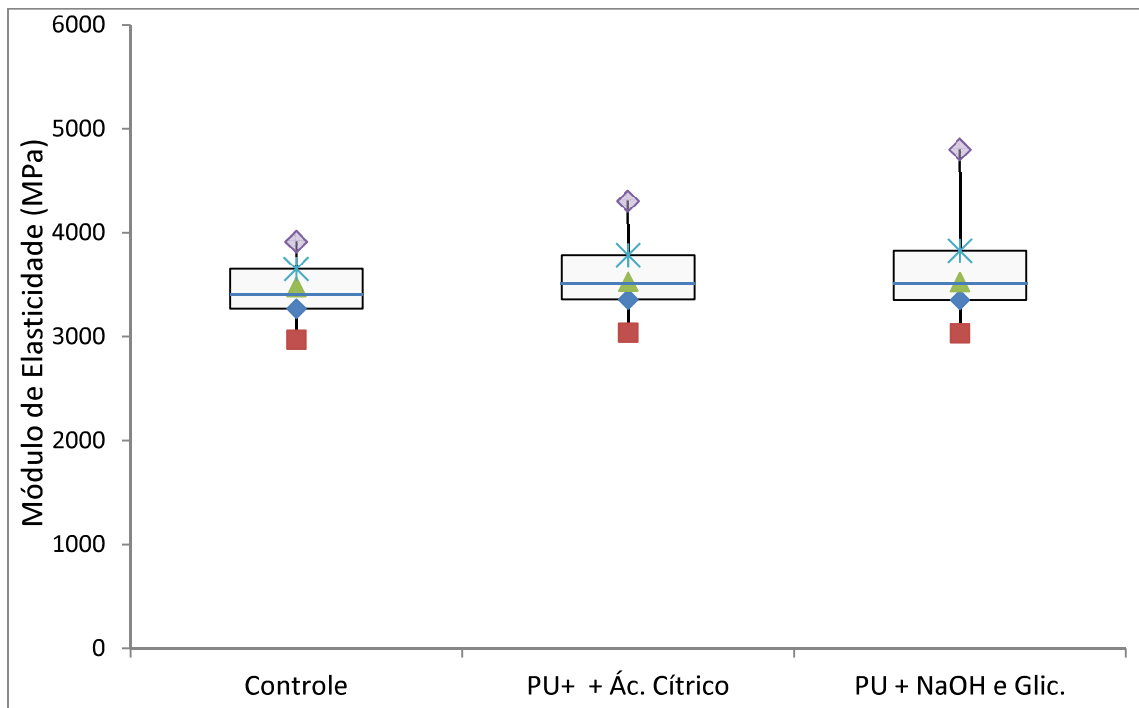
Na figura 38, observa-se que não há diferença significativa nas fibras para a curva de tensão *versus* deformação. Pode-se observar que a curva (c) possui os valores mais dispersos quando comparados com as curvas (a) e (b). Tendo em vista uma melhor visualização dos dados, os mesmos foram plotados em gráficos de caixa, mostrando a distribuição dos mesmos.

Gráfico do tipo caixa (boxplot), é uma ótima ferramenta estatística para visualizar um conjunto de dados. A dispersão é mostrada pela altura do retângulo, nele se tem 50% do conjunto de dados, sendo que 25% deles estão na parte superior da caixa (2º quartil) e 25% estão na parte inferior (3º quartil). A linha na caixa indica o valor da mediana, quanto mais no centro do retângulo ela estiver, maior é a simetria entre as amostras. Os pontos fora do gráfico são os outliers, pontos máximo e mínimo encontrados.

Através dos dados obtidos na curva tensão *versus* deformação, três variáveis foram avaliadas: módulo de elasticidade, alongamento máximo na ruptura e força máxima na ruptura.

A figura 39, apresenta os valores obtidos para o módulo de elasticidade (MPa), para amostra controle e para as amostras tratadas. Observa-se que na amostra controle os dados estão simétricos e menos dispersos, que as amostras tratadas. Mas verifica-se um aumento no valor do módulo para as amostras tratadas com o PU e suas associações.

Figura 39 – Gráfico de caixa para Módulo de Elasticidade (MPa) para amostras tratadas e sem tratamento.



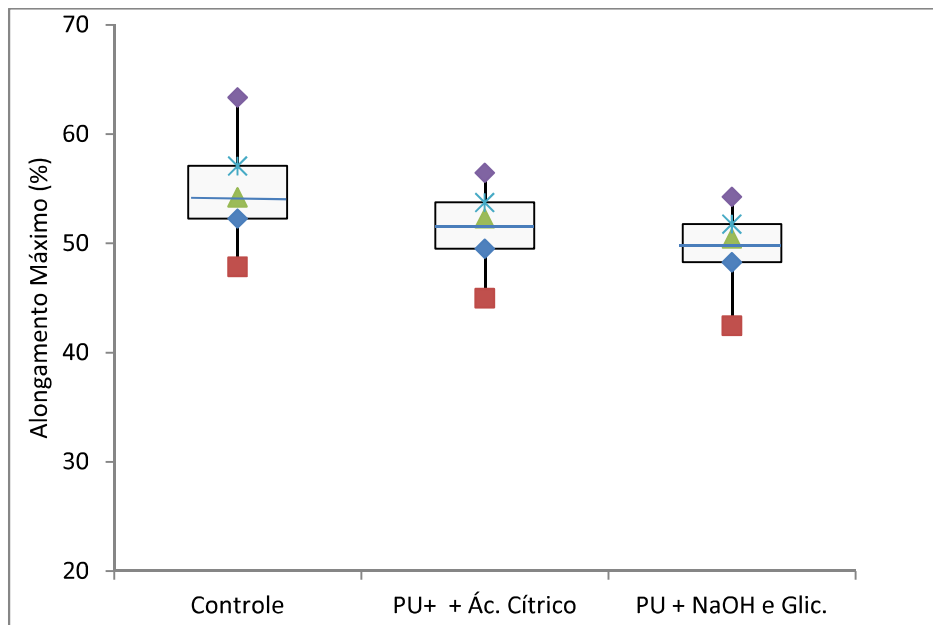
Essa aumento, embora pequeno, pode estar associada ao uso do polímero e associações, significando que o cabelo tornou-se mais resistente à tração na região Hookeana.

Na estrutura dos cabelos, as cadeias polipeptídicas estão enroladas em espiral, paralelas entre si e com resíduos de aminoácidos nas extremidades, quando estiradas e expostas a temperaturas elevadas, ocorre uma mudança em sua conformação, passando de α -helice para

β -folha pregueada. As duas estruturas paralelas quando tensionada deformam-se de modo igual. (FEUGHELMAN *et al.*, 2002; FEUGHELMAN, 2002)

Quando as amostras foram tratadas com o polímero e suas associações, supõe-se que tenha ocorrido uma interação química entre o polímero e os aminoácidos, oferecendo maior resistência ao estiramento, atuando em toda a estrutura, o que provocaria um aumento no módulo de elasticidade.

Figura 40 - Gráfico de caixa para Alongamento Máximo (%) para amostras tratadas e sem tratamento.

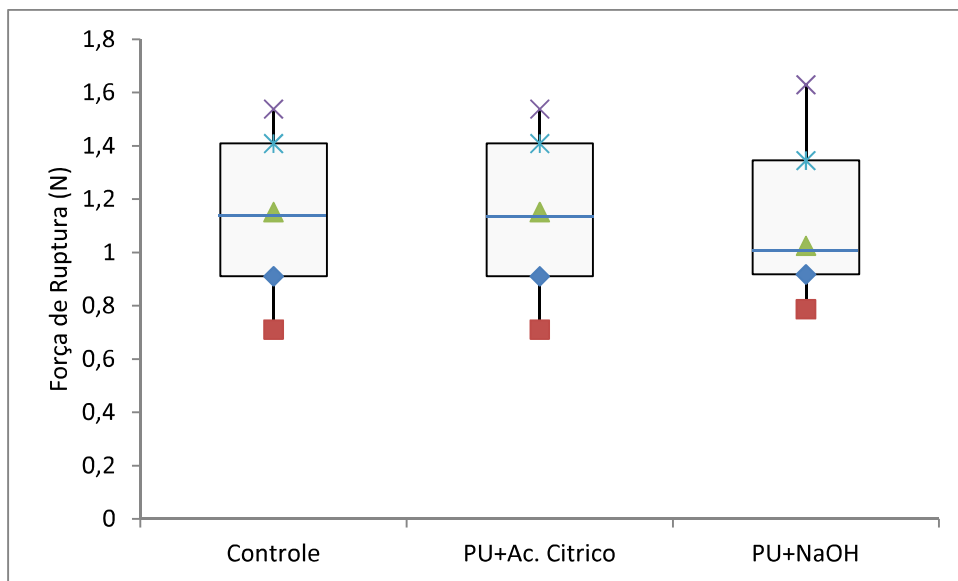


A figura 40, apresenta a distribuição dos dados obtidos para o alongamento máximo na ruptura. Verifica-se que a amostra sem tratamento (controle), possui um valor mais elevado para o alongamento máximo dos fios, em relação as amostras tratadas. A mecha tratada com o PU associado ao ácido cítrico apresentou uma leve diminuição na alongação, em comparação a mecha controle. Na mecha tratada com o polímero associado ao hidróxido de sódio e a glicose, possui o menor valor de alongamento.

Esse dados corroboram com os resultados obtidos para o módulo de elasticidade, para as fibras tratadas com o PU associado ao hidróxido de sódio e ao ácido cítrico, sugerindo que houve uma interação química entre a estrutura de queratina e o polímero, causando um menor estiramento das fibras tratadas.

Segundo dados da literatura, cabelos danificados ou que sofreram degradação da queratina, apresentam um valor maior para o alongamento máximo. Sendo explicado pela degradação da cistina e formação do ácido cisteíco, havendo uma diminuição das pontes de enxofre (S-S), causando uma aumento na alongação máxima, pois há menos resistência nas ligações durante o alongamento. (DEEM & RIEGER, 1968; TATE et al, 1993).

Figura 41 - Gráfico de caixa para Força Máxima na Ruptura (N) para amostras tratadas e sem tratamento.



Através da figura 41 verifica-se que a amostra tratada com o polímero associado ao ácido cítrico, apresenta o mesmo comportamento da amostra controle, sem tratamento. Já na amostra tratada com PU e NaOH apresenta uma força de ruptura ligeiramente menor, em relação as demais mechas. Essa discreto diminuição na força de ruptura, pode estar associado ao hidróxido de sódio.

Segundo dados a literatura, o hidróxido de sódio quando utilizado como agente de alisamento, compromete a resistencia mecanica dos fios. Há evidencias que ocorra uma reestruturação nas pontes bissulficas e uma perda na quantidade de cisteína, tornando o fio menos resitente. (FRANÇA, 2014)

6 CONCLUSÕES

As análises de espectroscopias de infravermelho (FTIR e NIRS) nos mostraram que houve uma interação entre o poliuretano e suas associações. Pelo NIRS foi possível verificar que mesmo após a lavagem o poliuretano se manteve nos cabelos e que houve uma interação entre os compostos e o cabelo, além de confirmar que não houve dano a fibra. Através do FTIR, verificamos que não surgiam bandas na região de degradação da queratina.

Através das análises por microscopias (MEV e AFM), foi possível verificar que houve uma deposição do polímero sob as fibras capilares, as imagens coletadas pelo AFM nos forneceram dados sobre a rugosidade da fibra após a aplicação, sendo possível verificar uma diminuição na rugosidade mostrando que não houve dano na fibra.

Na avaliação das propriedades mecânicas dos fios, os resultados obtidos tanto para mechas tratadas quanto para a mecha sem tratamento foram muito similares. Embora as mechas tratadas com o polímero associado ao hidróxido de sódio e a glicose, apresentaram uma pequena redução nas suas propriedades mecânicas, não sendo de grande significância quando comparado aos tratamentos existentes hoje no mercado.

No teste de eficácia, a avaliação do efeito relaxante, foi possível verificar que o polímero e suas associações possuem um efeito relaxante nos fios, que pode permanecer por até 10 lavagens, além de proporcionar um maior brilho e maciez nos fios, e também diminuir o efeito de “frizz” nos cabelos.

O poliuretano e suas associações estão se mostrando muito promissor para aplicação em produtos capilares, mas ainda necessita de mais estudos.

A partir dos dados apresentados, nas condições experimentais avaliadas foi possível concluir que Poliuretano e suas associações, tem potencial para ser aplicado em produtos capilares.

7 REFERÊNCIAS

- ANDJELKOVIC, D. D. et al. Novel thermosets prepared by cationic copolymerization of various vegetable oils-synthesis and their structure-property relationships. **Polymer**, Ames, v. 46, n. 23, p. 9674-9685, Nov. 2005.
- ARORA, S., GESTHUISEN, R., ENGELL, S., Model based operation of emulsion polymerization reactors with evaporative cooling: Application to vinyl acetate homopolymerization. **Comput. Chem. Eng.**, Dortmund, v. 31, n. 5-6, p. 552-564, May 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS. **Dados de mercado: 2007 a 2011.** Disponível em: <<http://www.abihpec.org.br/>>. Acesso em: 14 abr. 2014.
- ASSUA, J. M. Miniemulsion polymerization. **Prog. Polym. Sci.**, Donostia-San Sebastián, v. 27, n. 7, p. 1283, Sept. 2002.
- BAQUE, C. S. O. et al. Relationships between hair growth rate and morphological parameters of human straight hair: a same law above ethnical origins. **Int. J. Cosmetic. Sci.**, Clichy, v. 34, n. 2, p.11-116, Apr. 2012.
- BARATA, E. A. F. **A cosmetologia: princípios básicos.** Tecnopress, 1998. 180 p.
- BAUMANN, H. et al. Natural fats and oils-renewable raw materials for the chemical industry. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, Düsseldorf, v. 27, n. 1, p. 41-62, Jan. 1988.
- BAYER MATERIAL SCIENCE. Cosmetics. Disponível em: <http://www.bayercosmetics.com/bms/bmscosmetics.nsf/id/01_LEV_LATAM_Product_Baycusan_C>. Acesso em: 20 Nov. 2013. (BAYCUSAN® - Material Técnico do Fornecedor Bayer).
- BHUSHAN, B. Nanoscale characterization of human hair and hair conditioners. **Prog. Mater. Sci.**, Columbus, v. 53, n. 4, p. 585-710, May 2008.
- BOGA, C. et al. Formaldehyde replacement with glyoxylic acid in semipermanent hair straightening: a new and multidisciplinary investigation. **Int. J. Cosmetic. Sci.**, Bologna, v. 36, n. 5, p. 459-470, Oct. 2014.
- BOLDUC, C.; SHAPIRO, J. Hair care products: waving, straightening, conditioning, and coloring. **Clin. Dermatol.**, Quebec, v. 19, n. 4, p. 431-436, Aug. 2001.

BOUILLON, C., WILKINSON, J., **The science of hair care**. 2. ed. New York: Taylor & Francis Group, 2005. 624 p.

BREUER, M. M. Cleaning of hair. **J. Soc. Cosmet. Chem.**, Rockville, v. 32, n. 7, p. 437-458, Dec. 1981.

BROSSE, C. et al. Polyurethane syntheses used technique for microencapsulation - II. syntheses of linear polyurethanes. **Eur. Polym. J.**, Le Mans, v. 31, n. 10, p. 931-936, Oct. 1995.

BRYANT, H. et al. Hair Straightening. In: DRAELOS, Z. D. **Hair cosmetics**. 5. ed. Durham: Wiley-Blackwell, 2010. cap. 32, p. 248-255.

COLOMBERA, K. M. **Efeito de condicionadores comerciais nas propriedades mecânicas e nos processos de difusão das fibras capilares**. 2004. 59 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

CHERN, C. S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. **Prog. Polym. Sci.** Taiwan, v. 31, n. 5, p. 443-486, May 2006.

DAVIS, M. G. et al. A novel cosmetic approach to treat thinning hair. **Brit. J. Dermat.**, Cincinnati, v. 165, n. 3, p. 24-30, Dec. 2011.

DEEM, D. E., REIGER, M. M. Mechanical hysteresis of chemically modified hair. **J. Soc. Cosmet. Chem.**, Morris Plains, v. 19, n. 6, p. 395-410, May 1968.

DIAS, T. C. S. et al. Relaxing/straightening of afro-ethnic hair: historical overview. **J. Cosmet. Dermat.**, São Paulo, v. 6, n. 1, p. 2-5, Mar. 2007

DRAELOS, Z. D. The Biology of hair care. **Dermatol. Clin.**, High Point, v. 18, n. 4, p. 651-658, Oct. 2000.

DRAELOS, Z. D. **Hair Care**: an illustrated dermatologic handbook. Abingdon: Taylor & Francis, 2005. 221 p.

DRAELOS, Z. D. Sunscreens and hair photoprotection. **Dermatol. Clin.**, Wiston- Salem, v. 24, n. 1, p. 81-84, Jan. 2006.

DRAELOS, Z. D., **Cosmetic dermatology**: products and procedures. Durham: Wiley-Blackwell, 2010. 550 p.

EL-AASSER, M. S.; SUDOL, E. D. Miniemulsions: overview of research and applications. **J. Coating. Tech. Res.**, Bethlehem, v. 1, n. 1, p. 21-31, Jan. 2004.

EVANS, A. O.; MARSH, J. M.; WICKETT, R. R. The structural implications of water hardness metal uptake by human hair. **Int. J. Cosmet Sci.**, Cincinnati, v. 33, n. 5, p. 477-482, Oct. 2011.

FERNANDES, M. M. et al. Keratin-based peptide: biological evaluation and strengthening properties on relaxed hair. **Int. J. Cosmetic. Sci.**, Guimarães, v. 34, n. 4, p. 338-346, Aug. 2012

FEUGHELMAN, M. The Equilibrium between α e β phases in keratin fibers in water, **Text. Res. J.**, v. 38, n. 11, p. 36-1137, Nov. 1968

FEUGHELAMAN, M., Morphology and properties of hair. In: JOHNSON, D. H. (Ed.). **Hair and hair care**. New York: Marcel Dekker, 1997. cap.1-2, p. 1-32.

FEUGHELMAN, M. Natural protein fibers. **J. Appl. Polym. Sci.**, Belmont, v. 83, n. 3, p. 489- 507, Jan. 2002.

FEUGHELMAN, M., LYMAN, D. J., WILLIS, B. K. The parallel helices of the intermediate filaments of α -Keratin. **Int. J. Biol. Macromol.**, Sydney, v. 30, p. 95 – 96, Jan. 2002

FRANÇA, S. A. da. **Caracterização dos cabelos submetidos ao alisamento/ relaxamento e posterior tingimento**. 2014. 129 f. Dissertação (Mestrado em Fármaco e Medicamentos) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

GALLIANO, A. et al. Resistance of human hair cuticle after a shaking process in wet conditions: comparison between chinese and caucasian hair. **Int. J. Cosmetic. Sci.**, Clinchy, v. 32, n. 5, p.356-368, Oct. 2010.

GAO, T. Evaluation of hair humidity resistance/moisturization from hair elasticity. **J. Cosmetic. Sci.**, Columbus Circle, n. 58, n. 4, p. 393-404, Aug. 2007.

GU, X.; YANG, C. Q. FTIR spectroscopy study of the formation of cyclic anhydride intermediates of polycarboxylic acids catalyzed by sodium hypophosphite. **Text. Res. J.**, Athens, v. 70, n. 1, p. 64-70, Jan. 2000

HADJUR, C. et al. Cosmetic assessment of the human hair by confocal microscopy, **Scanning**, Aulnay-Sous-Bois, v. 24, n. 2, p. 59-64, Mar. 2002.

HARKINS, W. D. A general theory of the mechanism of emulsion polymerization. **J. Am. Chem. Soc.**, Chicago, v. 69, n. 6, p.1428-1444, June 1947.

HARRISON, S.; SINCLAIR, R. Hair colouring, permanent styling and hair structure. **J. Cosmet. Dermatol.**, Fitzroy, v. 2, p. 180–185, 2004.

HOTING, E.; ZIMMERMANN, M. Sunlight-induced modifications in bleached, permed, or dyed human hair. **J. Soc. Cosmet. Chem.**, Hamburg, v. 48, n. 2, p. 79-91, Mar. 1997.

IMAI, T. The influence of hair bleach on the ultrastructure of human hair with special reference to hair damage. **Okajimas Folia Anat. Jpn.**, Nagakute-Cho, v. 88, n. 1, p. 1-9, May 2011.

JABBARI, E.; KHAKPOUR, M. Morphology of and release behavior from porous polyurethane microspheres. **Biomaterials.**, Tehran, v. 21, n. 20, p. 2073-2079, Oct. 2000.

KAPLIN, I. J.; SCHWAN, A.; ZAHN, H. Effects of cosmetics treatments on the ultrastructure of hair. **Cosmet. Toiletries**, Carol Stream, v. 97, n. 8, p. 22-26, 1982.

KREPLAK, L. et al. Investigation of human hair cuticle structure by microdiffraction: direct observation of cell membrane complex swelling. **Biochim. Biophys. Acta**, Orsay, v. 1547, n. 2, p. 268-274, June 2001.

KÖHLER, R. C. O. **A química da estética capilar como temática no ensino de química e na capacitação dos profissionais da beleza**. 2011. 93 f. Dissertação (Mestrado em Educação em Ciências) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

KUZUHARA, A.; FUJIWARA, N.; HORI, T. Analysis of internal structure changes in black human hair keratin fibers with aging using raman spectroscopy. **Biopolymers**, Osaka, v. 87, n. 2-3, p.134-140, Oct. 2007.

LONGO, V. M. et al. Charge density alterations in human hair fibers: an investigation using force microscopy. **Int. J. Cosmetic. Sci.**, São Carlos, v. 28, n. 2, p. 95-101, Apr. 2006.

LOPES, J. H. **Obtenção de ciclocarbonatos oligoméricos via reação CO₂ e seu uso na preparação de poliuretana: uma alternativa ao uso de isocianatos**. 2004. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

LU, M. Crease resistant finishing of cotton fabric with a complex of fibroin and citric acid. **Fibres Text. East. Eur.**, Chaping, v. 18, n. 3 (80), p. 86-88, 2010

LU, Y.; LAROCK, R. Aqueous cationic polyurethane dispersions from vegetable oils. **Chem Sus Chem**, Ames, v. 3, n. 3, p. 329-333, Mar. 2010.

MELO, M. dos S. **A evolução dos tratamentos capilares para ondulações e alisamentos permanentes**. 2010. 38 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Farmácia) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

MÉNDEZ, S. et al. Application of internal wool lipids to hair. **Skin Res. Technol.**, Barcelona, v. 14, n. 4, p. 448-453, Nov. 2008.

MI-SOOK, J. et al. Significant damage of the skin and hair following hair bleaching. **J. Dermatol.**, Gwangju, v. 37, n. 10, p. 882-887, Oct. 2010.

MINTEL – GNPD. **Produtos para cabelos**. Disponível em: <http://www.gnpd.com/sinatra/gnpd/category_page/category_id=13>. Acesso em: 29 jan. 2015.

MOITA, G. C. **Propriedades físico-químicas de cabelo: avaliação de interações com corantes e surfactantes.** 1989. 145 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1989.

MONTEAVARO, L. L. et al. Thermal stability of soy-based polyurethanes. **Polímeros**, Farropilhas, v. 15, n. 2, p. 151-155, Oct. 2005.

MONTEIRO, V. F. **Fibras capilares: efeitos de diferentes agentes nas alterações físicas e químicas.** 2003. 200 f. Tese (Doutorado em Físico-química) - Instituto de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

MURPHY, A. R.; KAPLAN, D. L. Biomedical applications of chemically-modified silk fibroin. **J. Mater. Chem.**, Bellingham, v. 19, n. 36, p. 6443-6450, June 2009.

NAITO, S.; ARAI, K. Type and location of SS linkages in human hair and their relation to fiber properties in water. **J. Appl. Polym. Sci.**, Ichikai-Machi, v. 61, n. 12, p. 2113-2118, Sept. 1996.

NAKANO A. K. **Comparação de danos induzidos em cabelos de três etnias por diferentes tratamentos.** 2006. 52 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

NETO, S. C., **Caracterização físico-químicas de um poliuretano derivado de óleo de mamona utilizado para implantes ósseo.** 1997. 127 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.

OGUNNIYI, D. S. Castor oil: a vital industrial raw material. **Bioresource Techonology**, Ilorin, v. 97, n. 9, p. 1086-1091, June 2006.

OLIVEIRA, O. Modificadores estruturais do cabelo. **Cosmet. Toiletries**, São Paulo, v. 12, n. 2, p. 59-61, 2000.

PAIVA, G. M. S. et al. Síntese de poliuretana obtida do óleo de mamona (*ricinus communis*) na ausência de solventes. In: CONGRESSO BRASILEIRO PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA, 62., 2010, Natal. **Anais...** Natal, 2010.

PAIVA, G. M. S. et al. Polyurethanes obtained from momonas oil (*ricinus communis*), In: CONFERÊNCIA INTERNACIONAL DE MATERIAIS AVANÇADOS, 11., Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, 2009.

PANAYIOTOU, H.; KOKOT, S. Matching and discrimination of single human-scalp hairs by FT-IR micro-spectroscopy and chemometrics. **Analytica Chimica Acta**, Brisbane, v. 392, p. 223-235, Mar. 1999.

PEREIRA, P. H. L. **Estudo das propriedades físico-químicas da poliuretana derivada do óleo de mamona com potencial para aplicação na área médica.** 2010. 75 f. Dissertação

(Mestrado em Química Análítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

PETROVIC, Z. S.; FAJNIK, D. Preparation and properties of castor oil-based polyurethanes. **J. Appl. Polym. Sci.**, Novi Sad, v. 29, p. 1031-1040, 1984.

PLEPIS, A. M. G., **Caracterização térmica e viscoelástica de resina de óleo de mamona**. 1991. 155 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1991.

RANDEBROOK, R., Neue erkenntnisse uber den morphologischen aufbau des menschlichen hares. **J. Soc. Cosmet. Chem.**, Darmstadt, v. 15, p. 691-706, Apr. 1964.

RIBEIRO, F. A. L., **Análise de imagens de cinza utilizando métodos quimiométricos**. 2007. 173 f. Tese (Doutorado em Físico-química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

ROBBINS, C. R.; CRAWFORD, R. J. Cuticle damage and the tensile properties of human hair. **J. Soc. Cosmet. Chem.**, Piscataway, v. 42, p. 59-67, 1991.

ROBBINS, C. R. Morphological and macromolecular structure. In: ROBBINS, C. R., **Chemical and physical behavior of human hair**. 4. ed. New York: SpringeVerlag, 2002a, p.1-62.

ROBBINS, C. R. The physical and cosmetic behavior of hair. In: ROBBINS, C. R., **Chemical and physical behavior of human hair**. 4. ed. New York: SpringeVerlag, 2002b, p. 345-383.

ROBBINS, C. R. **Chemical and physical behavior of human hair**. 4. ed. New York: Springer Verlag, 2002, p. 483.

ROBINSON, V. A. Study of damage hair. **J. Soc. Cosmet. Chem.**, Kensington, v. 27, p. 155-161, 1976.

SANTOS, G. G. B., ANTONELLO, R. T., MCKENNA, T. F., Population balance equations for particles size distributions in semibatch emulsion polymerization. **Latin Am. Appl. Res.**, Aracaju, v. 36, n. 4, p. 269-275, 2006.

SAUERMAN, G. et al. Measurement of the surface profile of human hair by surface profilometry. **J. Cosmet. Sci.**, Hamburg, v. 39, n. 1, p. 27-42, Jan./Feb. 1988.

SAYER, C. **Modelos dinâmicos de um reator contínuo para a produção de SBR em emulsão refrigerado por termossifão**. 1994. 87 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1994.

SCHMALTZ, C.; SANTOS, J. V.; GUTERRES, S. S. Nanocápsulas como uma tendência promissora na área cosmética: a imensa potencialidade deste pequeno grande recurso. **Infarma**, Porto Alegre, v. 16, n. 13-14, p. 80-85, 2005.

SCHUELLER, R.; ROMANOWSKI, P., Inside the hair: in advanced hair biology model. **Cosmetic. Toiletries**, Carol Stream, v. 120, n. 11, p. 53-56, 2005.

SHAKAI, M. et al. A universal structural model for human hair to understand the physical properties 2: mechanical and permeation behaviors. **Bull. Chem. Soc. Jpn**, Tokyo, v. 73, n. 9, p. 2169-2177, 2000.

SHEFER, A.; SHEFER, S. D. **Controlled delivery system for hair care products**. U.S. Patent No. 6,491,902. 10 Dec. 2002.

SHEIKH, N.; KATBAB, A. A.; MIRZADEH, H. Isocyanate-terminated urethane prepolymer as bioadhesive base material: synthesis and characterization. **Int. J. Adhes. Adhes.**, Tehran, v. 20, n. 4, p.299-304, June 2000.

SILVA, E.M., **Caracterização físico-química e termodinâmica de amostras de cabelo humano**. 2012. 112 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

SILVA, D. D. et al. Quantificação do linalol no óleo essencial da *Aniba Duckei Korstermans* utilizando uma nova coluna capilar POLYH4-MD em cromatografia gasosa. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 26, n. 4, ago. 2003

SILVESTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMILE, D. J., **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro, LTC, 2006. 460 p.

SMITH, J. R. A quantitative method for analysing AFM images of the outer surfaces of human hair. **J. Microsc.**, Portsmouth, v. 191, n. 3, p. 223-228, Sept. 1998.

SOUZA, E. L. de. **Estética do cabelo e comportamento psicossocial: um estudo comparativo entre Brasil, México e Chile**. 2009. 38 f. Monografia (Especialização para Formação para o Magistério Superior), Universidade do Vale do Itajaí, Balneário Camboriú/SC, 2009.

SUAREZ, P. A. Z. et al. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Quím. Nova**, Brasília, v. 30, n. 3, p. 667-676, mar. 2007.

STRASSBURGER, J. Quantitative fourier transform infrared spectroscopy of oxidized hair. **J. Soc. Cosmet. Chem.**, Rockville, v. 36, n.1, p. 61-74, Dec. 1985.

SWIFT, J. A.; BROWN, A. C. The critical determination of fine changes in the surface architecture of human hair due to cosmetic treatment. **J. Soc. Cosmet. Chem.**, Hamburg, v. 23, p. 695-702, Sept. 1972.

SWIFT, J. A.; SMITH J. A. Atomic force microscopy of human hair. **Scanning**, Liverpool, v. 22, n. 5, p. 310-318, Oct. 2000.

SWIFT, J. A.; BEWS, B. The chemistry of human hair cuticle – I: a new method for the physical isolation of cuticle. **J. Soc. Cosmet. Chem.**, Middlesex, v. 25, p. 13-22, 1974.

SYED, A. N.; AYOUB, H. Correlating porosity and tensile strength of chemically modified hair. **Cosmetic. Toiletries**, Illinois, v. 117, n. 11, p. 58-64, Nov. 2002.

TATE, M. L. et al. Quantification and prevention of hair damage. **J. Soc. Cosmet. Chem.**, Princeton, v. 44, p. 347-371, May 1993.

URBANSKI, J.; GORGON, G. **Handbook of analysis of synthetic polymers and plastics**. New York: John Wiley & Sons, 1977. 494 p.

VELASCO, M. V. R. et al. Hair fiber characteristics and methods to evaluate hair physical and mechanical properties. **Braz. J. Pharma. Sci.**, São Paulo, v.45, n.1, p. 153-162, Jan/Mar. 2009.

VILAR W. D. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, , 2004.

VITA, A. C. R. **História da maquiagem, da cosmética e do penteado**: em busca da perfeição. São Paulo: Anhembi Morumbi, 2008.

VOET, D., VOET, J. G. Covalent structures of proteins and nucleic acids. In: VOET, D.; VOET, J. G. **Biochemistry**, 2. ed. Pennsylvania: Jonh Wiley & Sons, 1995. p. 163-220.

WALL, R. A.; HUNTER, L. D. Normal adult hair – structures and properties. **Cosmet. Perfum.**, acrescentar local de publicação, v. 89, p. 31-36, 1974.

WEIA, G.; BHUSHAN , B.; TORGERSON, P. M. Nanomechanical characterization of human hair using nanoindentation and SEM. **Ultramicroscopy**, Columbus, v. 105, p. 248–266, Nov. 2005.

WENDLANDT, W. W. **Thermal analysis**. 3. ed. New York: Jonh Willey & Sons, 1986. p. 1, v. 19.

WICKETT R. R. Permanent waving and straightening of hair. **Cutis**, New York, v. 39, n. 6, p. 496-497, 1987.

WORKMAN, J. J. Interpretive spectroscopy for near-Infrared. In: WORKMAN, J. J. **The handbook of organic compounds**: NIRS, IR, Raman, and UV-Vis spectra featuring polymers and surfactants. Waltham: Academic Press, 2001, cap. 15, p. 143 – 182, v.1.

YOU, H.; YU, L. Atomic force microscopy as a tool for study of human hair. **Scanning**, Indiana, v. 19, p. 431-437, Fev. 1997.

ZORNIO, C. F. **Preparação e caracterização do complexo de inclusão β -ciclodextrina/(Z)-Jasmona e da fibra de algodão enxertada com β -ciclodextrina**. 2013. 127 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

ZVIAK, C.; SABBAGH, A. Permanent waving and hair straightening. In: BOUILLON, C., WILKINSON, J. **The science of hair care**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press: Taylor & Francis Group, 2005, cap. 6, p. 217-245.

