

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“DEGRADAÇÃO DO CABELO HUMANO CAUSADA PELO
USO DE ALISANTES CONTEMPORÂNEOS E OUTROS
PROCESSOS QUÍMICOS”**

Ana Vivian Parrelli Colenci

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo

**São Carlos - SP
2017**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“DEGRADAÇÃO DO CABELO HUMANO CAUSADA PELO
USO DE ALISANTES CONTEMPORÂNEOS E OUTROS
PROCESSOS QUÍMICOS”**

Ana Vivian Parrelli Colenci

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
DOUTORA EM CIÊNCIAS, área de
concentração: QUÍMICA

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo

**São Carlos - SP
2017**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado da candidata Ana Vivian Parrelli Colenci, realizada em 26/10/2017:

Prof. Dr. Elson Longo da Silva
UFSCar

Profa. Dra. Clelia Maria de Paula Marques
UFSCar

Profa. Dra. Ieda Lucia Viana Rosa
UFSCar

Profa. Dra. Graziela Pereira Casali
Nanox

Prof. Dr. Luiz Gustavo Pagotto Simões
Nanox

Dedico este trabalho

Primeiramente a Deus, pela oportunidade da vida, pela proteção e força.

Aos meus pais, Sérgio Antonio e Maria Luiza, por seus princípios e ensinamentos de vida, e por continuarem a cuidar tão bem de mim mesmo não estando mais neste plano.

Ao Alfredo Colenci Neto, meu companheiro de vida incondicional, marido e melhor amigo. Quero dizer que essa conquista não é só minha, mas sua também.

Às minhas pequenas grandes filhas Maria Luiza e Alice, por serem tão pequenas, mas já entenderem o valor dos estudos e por compreenderem de forma tão gentil a minha ausência em alguns momentos.

Aos Alfredo Colenci Júnior e Ana Maria, mais do que sogros, amigos que muito me auxiliaram neste processo, seja com atos ou palavras de incentivo. Vocês me proporcionaram a coragem para realizar este sonho.

Consagro a todos vocês este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Elson Longo, por sua orientação, seus ensinamentos, compreensão e principalmente pela oportunidade de realizar este trabalho.

À Dra. Valéria Longo, pelos ensinamentos compartilhados, pelas discussões e pela oportunidade de crescimento.

Aos alunos de iniciação científica: Amanda, Thaís e Paulo, o esforço e a colaboração de cada um foi fundamental para a realização deste estudo.

Ao S. Evandro Del Guerra, pela oportunidade de trabalho concedida, aceitando a condição da finalização desta pesquisa.

À todas as amizades construídas no LIEC.

À Daniela e Luma, que sempre me auxiliaram nos processos burocráticos.

Ao Rorivaldo pela realização das medidas de microscopia eletrônica de emissão de campo.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), por todo o suporte oferecido para que esse trabalho pudesse ser realizado.

Ao Departamento de Química da UFSCar, ao Programa de Pós Graduação em Química, e em especial à Ariane, Cristina e Lucianni.

E a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para que esse trabalho fosse realizado e eu pudesse galgar mais um degrau na escada do conhecimento.

GRATIDÃO.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1	Média das quantidades dos aminoácidos em $\mu\text{mol.g}^{-1}$ presentes na fibra capilar nos cabelos caucasiano, oriental e afro-étnico.....	6
TABELA 4.1	Grupo controle e o grupo com alisantes.....	33
TABELA 5.1	Médias das intensidades de emissão ($[\lambda=340\text{nm}]$ (Unid. Arbitrária)) do grupo controle.....	35
TABELA 5.2	Médias das intensidades de emissão ($[\lambda=340\text{nm}]$ (Unid. Arbitrária) das mechas com aplicações do ácido glicólico, mechas com aplicações de ácido glicólico e aplicações de coloração e mechas com aplicações de ácido glicólico e aplicações de descolorante.....	37
TABELA 5.3	Médias das intensidades de emissão ($[\lambda=340\text{nm}]$ (Unid. Arbitrária) das mechas com aplicações de formol, mechas com aplicações de formol e aplicações de coloração e mechas com aplicações de formol e aplicações de descolorante.....	39
TABELA 5.4	Médias das intensidades de emissão ($[\lambda=340\text{nm}]$ (Unid. Arbitrária) das mechas com aplicações de carbocisteína, mechas com aplicações de carbocisteína e aplicações de coloração e mechas com aplicações de carbocisteína e aplicações de descolorante.....	41
TABELA 5.5	Apresenta as médias das intensidades de emissão ($[\lambda=340\text{nm}]$ (Unid. Arbitrária) das mechas com aplicações de tioglicolato de amônio, mechas com aplicações de Tioglicolato de amônio e aplicações de coloração e mechas com aplicações de Tioglicolato de amônio e aplicações de descolorante.....	43

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1	Estrutura hierárquica da fibra capilar.....	2
FIGURA 1.2	Representações da estrutura geral da queratina (A) e da forma ionizada da queratina (B).....	7
FIGURA 1.3	Formação da ponte de enxofre entre dois aminoácidos de cisteína	8
FIGURA 1.4	Classificação dos cabelos de acordo com a ondulação	10
FIGURA 1.5	Estruturas das moléculas da eumelanina (A) e feomelanina (B).....	11
FIGURA 1.6	Possíveis rotas de difusão de cosmético através da fibra capilar	12
FIGURA 2.1	Efeito do pH na fibra capilar.....	14
FIGURA 2.2	Estrutura química da carbocisteína, ácido glioxílico, formol e tioglicolato de amônio.....	14
FIGURA 2.3	Estrutura do tioglicolato de amônio, formado pelo ácido tioglicólico na presença de sais de amônio.....	16
FIGURA 2.4	Processo de quebra e formação de novas ligações de dissulfeto durante o processo de alisamento com o tioglicolato de amônio.....	17
FIGURA 2.5	Conformêros estáveis de ácido glioxílico. As energias relativas são calculado teoricamente com B3LYP/aug-cc-pVTZ.....	18
FIGURA 2.6	Estrutura química da carbocisteína.....	20
FIGURA 2.7	Estrutura química do formol.....	20
FIGURA 2.8	Mecanismo de quebra da ligação S-S no processo de descoloração dos fios.....	22
FIGURA 4.1	Grupo Controle: Padrão virgem (PV), padrão colorido (PC) e padrão descolorido (PD)	25
FIGURA 4.2	Mechas alisadas com ácido glioxílico: 1 aplicação de ácido glioxílico (1AG), 3 aplicações de ácido glioxílico (3AG), 3 aplicações de ácido glioxílico e 1 coloração (3AG1C) e 3 aplicações de ácido glioxílico e 3 colorações (3G3C).....	27
FIGURA 4.3	Mechas alisadas com ácido glioxílico: 3 aplicações de ácido glioxílico e 1 descoloração (3AG1D) e 3 aplicações de ácido glioxílico e 3 descolorações (3AG3D) e 3 descolorações e 3 aplicações de ácido glioxílico (3D3AG).....	28

FIGURA 4.4	Mechas alisadas com formol: 1 aplicação de formol(1F), 3 aplicações de formol (3F), 3 aplicações de formol e 1 coloração (3F1C) e 3 aplicações de formol e 3 colorações (3F3C).....	29
FIGURA 4.5	Mechas alisadas com formol: 3 aplicações formol e 1 descoloração (3F1D) e 3 aplicações de formol e 3 descolorações (3F3D) e 3 descolorações e 3 aplicações de Formol (3D3F).....	29
FIGURA 4.6	Mechas alisadas com tioglicolato de amônio: 1 aplicação de tioglicolato de amônio (1TG), 3 aplicações de tioglicolato de amônio (3TG), 3 aplicações de tioglicolato de amônio e 1 coloração (3TG1C) e 3 aplicações de tioglicolato de amônio e 3 colorações (3TG3C).....	30
FIGURA 4.7	Mechas alisadas com tioglicolato de amônio: 3 aplicações tioglicolato de amônio e 1 descoloração (3TG1D) e 3 aplicações de tioglicolato de amônio e 3 descolorações (3TG3D) e 3 descolorações e 3 aplicações de tioglicolato de amônio (3D2TG).....	31
FIGURA 4.8	Mechas alisadas com carbocisteína: 1 aplicação de carbocisteína (1C), 3 aplicações de carbocisteína (3C), 3 aplicações de carbocisteína e 1 coloração (3C1C); 3 aplicações de carbocisteína e 3 colorações (3C3C).....	32
FIGURA 4.9	Mechas alisadas com carbocisteína: 3 aplicações carbocisteína e 1 descoloração; 3 aplicações de carbocisteína e 3 descolorações; 3 descolorações e 3 aplicações de carbocisteína.....	32
FIGURA 5.1	Espectros de fluorescência de Trp excitado a 294 nm na faixa de 300 a 400 nm: mechas do grupo controle.....	35
FIGURA 5.2	Mechas com aplicações do ácido glioxílico (a); mechas com aplicações de ácido glioxílico e aplicações de coloração (b); mechas com aplicações de ácido glioxílico e aplicações de descolorante (c).....	36
FIGURA 5.3	Mechas com aplicações do formol (a); mechas com aplicações de formol e aplicações de coloração (b); mechas com aplicações de formol e aplicações de descolorante (c).....	38
FIGURA 5.4	Mechas com aplicações de carbocisteína (a); mechas com aplicações de carbocisteína e aplicações de coloração (b); mechas com aplicações de carbocisteína e aplicações de descolorante (c).....	40
FIGURA 5.5	Mechas com aplicações de tioglicolato de amônio (a); mechas com aplicações de tioglicolato de amônio e aplicações de coloração (b); mechas com aplicações de tioglicolato de amônio e aplicações de descolorante (c).....	42
FIGURA 5.6	Tensão de ruptura das mechas do grupo controle.....	44

- FIGURA 5.7** Tensão de ruptura de: a) mechas com aplicações do ácido glioxílico; b) mechas com aplicações de ácido glioxílico e aplicações de coloração e; c) mechas com aplicações de ácido glioxílico e aplicações de descolorante; n=15.....45
- FIGURA 5.8** Tensão de ruptura de: a) mechas com aplicações do formol; b) mechas com aplicações de formol e aplicações de coloração e; c) mechas com aplicações de formol e aplicações de descolorante; n=15.....46
- FIGURA 5.9** Tensão de ruptura de: a) mechas com aplicações de Carbocisteína; b) mechas com aplicações de Carbocisteína e aplicações de coloração e; c) mechas com aplicações de Carbocisteína e aplicações de descolorante; n=15.....47
- FIGURA 5.10** Tensão de ruptura de: a) mechas com aplicações de tioglicolato de amônio; b) mechas com aplicações de tioglicolato de amônio e aplicações de coloração e; c) mechas com aplicações de tioglicolato de amônio e aplicações de descolorante; n=15.....48
- FIGURA 5.11** Energia de ruptura, tenacidade em N.mm: mechas do grupo controle; n=15.....50
- FIGURA 5.12** Energia de ruptura, tenacidade em N.mm: A) mechas com aplicações do ácido glioxílico; B) mechas com aplicações de ácido glioxílico e aplicações de coloração e; C) mechas com aplicações de ácido glioxílico e aplicações de descolorante; n=15.....51
- FIGURA 5.13** Energia de ruptura, tenacidade em N.mm: A) mechas com aplicações do formol; B) mechas com aplicações de formol e aplicações de coloração e; C) mechas com aplicações de formol e aplicações de descolorante; n=15.....52
- FIGURA 5.14** Energia de ruptura, tenacidade em N.mm: A) mechas com aplicações da Carbocisteína; B) mechas com aplicações de Carbocisteína e aplicações de coloração e; C) mechas com aplicações de Carbocisteína e aplicações de descolorante; n=15.....53
- FIGURA 5.15** Energia de ruptura, tenacidade em N.mm: A) mechas com aplicações do tioglicolato de amônio; B) mechas com aplicações de tioglicolato de amônio e aplicações de coloração e; C) mechas com aplicações de tioglicolato de amônio e aplicações de descolorante; n=15.....54
- FIGURA 5.16** Imagens de microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG) com aumento de aproximadamente 2.000x da: a) amostra padrão virgem; b) amostra padrão colorido e; c) amostra padrão descolorido.....56
- FIGURA 5.17** Imagens de microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG) com aumento de aproximadamente 2.000x: a) padrão virgem; b) 1 aplicação de ácido glioxílico e; c) 3 aplicações de ácido glioxílico.....56

FIGURA 5.18	Imagens de microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG) com aumento de aproximadamente 2.000x: a) 3 aplicações de ácido glioxílico; b) 3 aplicação de ácido glioxílico e 1 aplicação de coloração e; c) 3 aplicações de ácido glioxílico e 3 aplicações de coloração consecutivas.....	57
FIGURA 5.19	Imagens de microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG) com aumento de aproximadamente 2.000x: a) 3 aplicações de ácido glioxílico; b) 3 aplicações de ácido glioxílico e 1 aplicação de descolorante; c) 3 aplicações de ácido glioxílico e 3 aplicações de descolorante e; d) 3 aplicações de descolorante e 3 aplicações de ácido glioxílico.....	57
FIGURA 5.20	FEG-SEM da: a) padrão virgem; b) 1 aplicação de formol e; c) 3 aplicações de formol.....	58
FIGURA 5.21	FEG-SEM da: a) 3 aplicações de formol; b) 3 aplicações de formol e 1 coloração e; c) 3 aplicações de formol e 3 colorações.....	59
FIGURA 5.22	FEG-SEM da: a) 3 aplicações de formol; b) 3 aplicações de formol e 1 descoloração e; c) 3 aplicações de formol e 3 descolorações e; d) 3 descolorações e 3 aplicações de formol.....	59
FIGURA 5.23	FEG-SEM da: a) padrão virgem; b) 1 aplicação de carbocisteína e; c) 3 aplicações de carbocisteína.....	60
FIGURA 5.24	FEG-SEM da: a) 3 aplicações de carbocisteína; b) 3 aplicações de carbocisteína e 1 coloração e; c) 3 aplicações de carbocisteína e 3 colorações.....	60
FIGURA 5.25	FEG-SEM da: a) 3 aplicações de carbocisteína; b) 3 aplicações de carbocisteína e 1 descoloração e; c) 3 aplicações de carbocisteína e 3 descolorações e; d) 3 descolorações e 3 aplicações de carbocisteína.....	61
FIGURA 5.26	FEG-SEM da: a) padrão virgem; b) 1 aplicação de tioglicolato de amônio e; c) 3 aplicações de tioglicolato de amônio.....	61
FIGURA 5.27	FEG-SEM da: a) 3 aplicações de tioglicolato de amônio; b) 3 aplicações de tioglicolato de amônio e 1 coloração e; c) 3 aplicações de tioglicolato de amônio e 3 colorações.....	62
FIGURA 5.28	FEG-SEM da: a) 3 aplicações de tioglicolato de amônio; b) 3 aplicações de tioglicolato de amônio e 1 descoloração e; c) 3 aplicações de tioglicolato de amônio e 3 descolorações e; d) 3 descolorações e 2 aplicações de tioglicolato de amônio.....	62
FIGURA 5.29	Mecanismo proposto para ação do ácido glioxílico na fibra capilar.....	64
FIGURA 5.30	Mecanismo proposto para ação do formol na fibra capilar.....	65

FIGURA 5.31	Mecanismo proposto para ação da carbocisteína na fibra capilar.....	66
FIGURA 5.32	Mecanismo proposto para ação da carbocisteína na fibra capilar.....	67

RESUMO

DEGRADAÇÃO DO CABELO HUMANO CAUSADOS PELO USO DE ALISANTES CONTEMPORÂNEOS E OUTROS PROCESSOS QUÍMICOS - O século XXI observa uma crescente pesquisa por agentes cosméticos e as transformações químicas fazem parte dessa pesquisa. Desta forma, surgiram novos alisantes no mercado, tais como: a carbocisteína, o ácido glioxílico e o proibido formol. O tioglicolato de amônio é classificado como alisante clássico e os alisantes como o ácido glioxílico, a carbocisteína e o formol são considerados como alisantes contemporâneos. As pesquisas científicas que abordam o mecanismo e ação dos alisantes contemporâneos são bastante escassas e com poucos artigos científicos que evidenciem os impactos causados na fibra capilar por uso dessas substâncias. Estes alisantes estão gerando uma estrutura capilar com diferentes características químicas, físicas e estruturais. Essas características finais a nível molecular/atômico, ainda, são pouco conhecidas. Assim, este estudo analisa os efeitos do uso de alisantes contendo carbocisteína, ácido glioxílico, formol e tioglicolato de amônio com uma aplicação e com sucessivas aplicações, além do uso destes alisantes concomitantemente a outros processos químicos tais como coloração e a descoloração na fibra capilar. Foram expostos mecanismos de ação do ácido glioxílico, da carbocisteína e do formol. Neste estudo foram empregadas técnicas como espectroscopia de fluorescência, microscopia eletrônica de emissão de campo e resistência mecânica. Desta forma, objetivou-se um melhor entendimento dos diversos tipos de danos causados nas fibras capilares pelo uso do alisantes estudados. Complementarmente também foram analisados de forma conjunta aos alisantes os processos de coloração e descoloração à nível macro e microscópico.

ABSTRACT

DEGRADATION OF HUMAN HAIR CAUSED BY THE USE OF CONTEMPORARY HAIR SMOOTHERS AND OTHER CHEMICAL PROCESSES - In the XXI century, there has been an increasing research on cosmetic agents including chemical changes. Consequently, new smoothers have come up, such as: carbocisteine, glyoxylic acid and the forbidden formaldehyde. Ammonium thioglycolate is classified as a classic smoother and the smoothing products such as glyoxylic acid, carbocisteine and formaldehyde are considered as contemporary smoothers. Scientific studies that address the mechanism, action of the contemporary smoothers are scarce, and few of them approach the impact of those substances on the hair fiber. Those smoothers have been generating a capillary structure with different chemical, physical and structural characteristics. These changed molecular / atomic characteristics are still largely unknown. Thus, this study analyses the effects of the smoothers containing glyoxylic acid, carbocisteine, formaldehyde and ammonium thioglycolate in cases of one application and successive applications, and concomitantly with other chemical processes such as staining and discoloration of the hair fiber. Mechanisms of the glyoxylic acid, carbocisteine and formaldehyde were presented. Techniques such as fluorescence spectroscopy, electron microscopy of field emission and mechanical resistance have been applied. The aim was a better understanding of the diverse types of damages on the hair fibers caused by the studied smoothers. In addition to it, the staining and discoloration processes were analysed together the action of the smoothers from the macro and microscopic standpoints.

SUMÁRIO

1.2	ESTRUTURA HIERARQUICA DA FIBRA CAPILAR	1
1.3	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA FIBRA CAPILAR.....	5
1.4	CLASSIFICAÇÃO DOS CABELOS.....	9
1.5	A COR DOS CABELOS	10
1.6	INTERAÇÃO ENTRE O CABELO E OS COSMÉTICOS.....	11
2.	PROCESSOS QUÍMICOS	13
2.1	ALISAMENTOS CAPILARES	13
2.1.1	- TIOGLICOLATO DE AMÔNIO	15
2.1.2	-ÁCIDO GLIOXÍLICO.....	18
2.1.3	- CARBOCISTEÍNA	19
	FIGURA 2.6 - Estrutura química da carbocisteína.....	20
2.1.4	- FORMOL	20
2.2	- DESCOLORAÇÃO	22
2.3	- COLORAÇÃO	23
3	- OBJETIVO	23
4	- METODOLOGIA	24
4.1	- MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1.1	- PRÉ TRATAMENTO DAS MECHAS DE CABELO.....	24
4.1.2	- GRUPO CONTROLE E GRUPO COM ALISANTES	25
4.1.3	- PROCEDIMENTOS DE APLICAÇÃO DOS PROCESSOS QUIMICOS	26
4.2	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	33
4.2.1	AVALIAÇÃO DE TRIPTOFANO POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA.....	33
4.2.2	Avaliação morfológica da superfície por Microscopia Eletrônica de Emissão de Campo (FEG).	34
4.2.3	Resistência Mecânica.....	34
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
5.1	AVALIAÇÃO DO TRIPTOFANO POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA.....	34
5.2	AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA.....	43
5.3	AVALIAÇÃO DAS IMAGENS DE FEG – SEM (MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE EMISSÃO DE CAMPO)	55
5.4	MECANISMOS PROPOSTOS	63
5.4.1	MECANISMO PROPOSTO DO ÁCIDO GLIOXÍLICO:	63
5.4.2	MECANISMO PROPOSTO DO FORMOL	65

5.4.3 MECANISMO PROPOSTO DA CARBOCISTEÍNA	67
6. CONCLUSÃO.....	68
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70

1. INTRODUÇÃO

A busca pela beleza sempre foi uma preocupação constante na vida das pessoas, mesmo quando não eram disponíveis tecnologias e nem recursos que existem nos dias atuais.

Particularmente o mercado tem despendido uma atenção especial ao setor cosmético, pois esse segmento cresce a cada dia e tem trazido muito retorno financeiro. Hoje os investimentos são muitos, as pesquisas são inúmeras, e produtos com alta tecnologia embutida são cada vez mais procurados pelo mercado consumidor.

Segundo dados da ABIHPEC (2017) o Brasil ocupa a terceira posição em consumo de cosméticos em geral e a segunda posição no consumo de produtos específicos para cabelos. O Brasil possui 2.613 empresas atuando no mercado de produtos de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos, sendo que 20 empresas são classificadas de grande porte.

As razões pelas quais as pessoas buscam por produtos químicos que alisam os cabelos, incluem a procura pela beleza, aceitação social no meio em que vivem, crescente auto estima e também a facilidade no gerenciamento dos fios.

Atualmente, existe no mercado uma variável gama de produtos que reduzem o volume ou mesmo que alisam os fios, entre eles, a carbocisteína, o ácido glicólico, o formol e o tioglicolato de amônio. O uso desses alisantes em conjunto com descolorações e/ou colorações se fazem constantes nos dias atuais e dão origem a uma nova fibra capilar com diferentes características químicas, físicas e estruturais que, a nível molecular/atômico ainda é pouco conhecida e não mapeada.

1.2 ESTRUTURA HIERARQUICA DA FIBRA CAPILAR

A fibra capilar é descrita por NOGUEIRA (2008) como sendo um polímero natural formada por uma estrutura fibrosa de proteínas que pertencem à família da queratina e se divide em quatro principais estruturas: cutícula, córtex, complexo da membrana celular (CMC) e medula.

Porém, recentemente STANIĆ et al (2015) propuseram uma nova zona intermediária, que está entre a cutícula e o córtex.

A estrutura hierárquica do fio de cabelo pode ser observada na Figura 1.1.

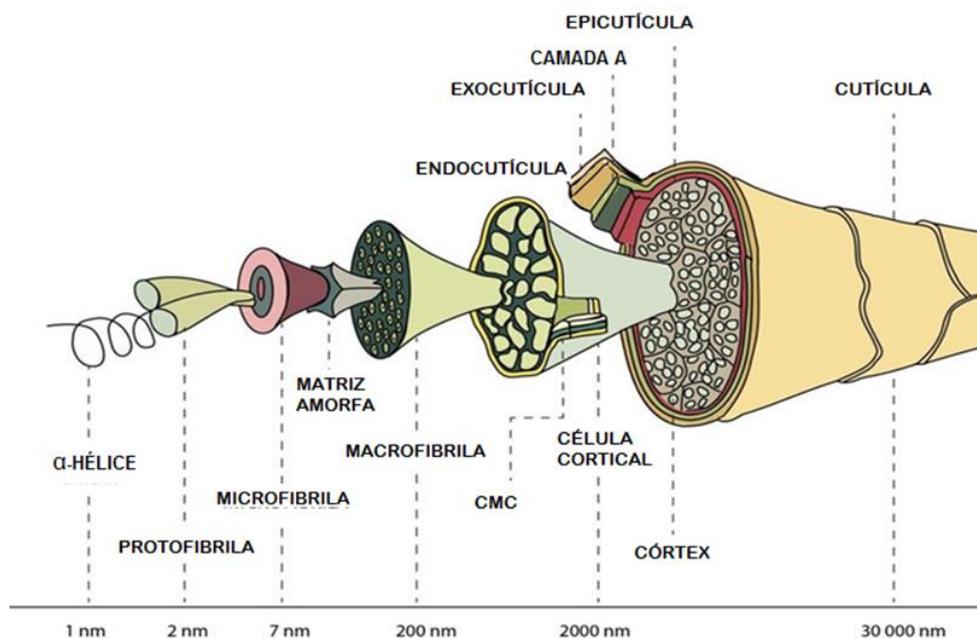


FIGURA 1.1 - Estrutura hierárquica da fibra capilar.

• CUTÍCULA

KUZUHARA (2005) descreve a cutícula como a camada mais externa da fibra capilar, sendo o primeiro escudo de proteção dos cabelos contra as agressões externas, como o estresse mecânico, radiação solar, entre outros.

As cutículas de acordo com YANG et al (2014) são formadas por células sobrepostas planas com aproximadamente 0,5 μm de espessura, 45 à 60 μm de comprimento e são encontradas em intervalos de 6 à 7 μm .

Segundo BOLDUC e SHAPIRO (2001), MOITA (1989), MAXWELL e HUSON (2005), MCMULLRN e MOORE (2012) a cutícula constitui cerca de 10% da fibra e é formada por um material protéico e amorfo. É constituída de 5 a 10 camadas formadas por células achatadas, são translúcidas e livres de pigmentação. Os processos químicos e físicos podem induzir à quebra ou lixiviação dessa estrutura, conforme mencionado por MAXWELL (2005) e MONTEIRO (2003).

As principais funções da cutícula são proteção e trocas de pequenas moléculas, como a água com o ambiente externo, por exemplo.

O comprometimento da cutícula depende do tipo de tratamento empregado nos cabelos. Produtos como condicionadores, cremes de pentear, géis e mousses, por exemplo, são produtos cosméticos que se depositam sobre a cutícula, ao contrário dos processos de coloração, descoloração, permanentes e alisamentos que podem expandir seus efeitos por todas as estruturas da fibra capilar conforme VELASCO et al (2009).

A cutícula é formada por estruturas denominadas: epicutícula, camada A, exocutícula e endocutícula, conforme descrito por VELASCO et al (2009) e YANG et al (2014):

- Epicutícula: É a camada mais externa e coberta por uma forte estrutura lipolípídica, com aproximadamente 10 a 14 nm de espessura;
- Camada A: É uma estrutura rica no aminoácido cistina (> 30%) e com uma estimativa de espessura de 50 à 100 nm. As ligações cruzadas de proteínas, nesta camada, não só dão a resistência física, como também os tornam relativamente resistentes ao ataque químico. Portanto, estas propriedades protegem a fibra contra-ataques mecânicos e químicos;
- Exocutícula: Corresponde a 55% da área cuticular e é rica em cisteína (~15%), possui uma espessura variável entre 50 a 300 nm e é fisicamente rígida (menos que Camada A);
- Endocutícula: possui baixo grau de cistina (~ 3%) e com uma espessura aproximada entre 50 a 300 nm. Há evidências de que esta estrutura incha com a água, o que explica o fato do coeficiente de atrito ser mais elevado nos cabelos molhados do que nos cabelos secos, conseqüentemente os fios tornam-se mais frágeis ocasionando sua ruptura quando são penteados molhados.

Como a superfície da cutícula sofre um desgaste durante a lavagem, a secagem e o ato de pentear, a camada hidrofóbica é removida por lavagem da superfície da Camada A. Assim, a Camada A e as suas camadas seguintes podem ser oxidadas para as camadas mais hidrofílicas.

A cutícula é responsável pelas propriedades tácteis e visuais do cabelo, como o brilho, onde a luz incidente é refletida, espalhada e transmitida, e,

consequentemente, propriedades relacionadas à estética conforme citado por COLENCI (2007).

- **CÓRTEX**

A parte majoritária da fibra capilar é o córtex, conforme descrito por NOGUEIRA (2009), MCMULLEN e MOORE (2012) e KUZUHARA (2005), constituindo cerca de 88 % da massa capilar, sendo esta estrutura a responsável pelas propriedades físicas e mecânicas, bem como pela estabilidade estrutural e resistência à tração.

Conforme descrito por YANG et al (2014), esta estrutura contém células em forma de fuso que se encontram em paralelo ao longo do eixo da fibra. Estas células corticais possuem aproximadamente 1 à 6 μm de diâmetro e 50 à 100 μm de comprimento.

As células corticais são divididas em diferentes regiões designadas ortocórtex, paracórtex e mesocórtex. De acordo com THIBAUT et al (2007) a diferença na distribuição dessas células é um fator importante para determinar a curvatura da fibra capilar. Em particular, o cabelo liso tende a ter uma distribuição simétrica da orto- e paracórtex e o cabelo encaracolado tende a ter uma distribuição assimétrica destas células corticais.

A maioria das células corticais são compostas por proteína denominada queratina. YANG et al (2014) descreveram a queratina como uma proteína helicoidal, ou seja, existem dois tipos de fibras de queratina no cabelo: tipo I com resíduos de aminoácidos ácidos e tipo II, com os resíduos de aminoácidos alcalinos. Um fio de fibra tipo I e um fio de tipo II se enrolam e formam dímeros em espiral, estes por sua vez, se enrolam entre si de modo antiparalelo e formam tetrâmeros, conhecidos como protofibrilas.

As protofibrilas, ainda segundo YANG et al (2014), interagem entre si e formam um único filamento com cerca de 75 à 90 Å de diâmetro, denominados filamentos intermediários, esses filamentos se agregam e formam as macrofibrilas com diâmetro de 1000 a 4000 Å. Entre os filamentos intermediários há uma matriz amorfa que consiste em proteínas de queratina ricas em cistina. Assim, as macrofibrilas que consistem em filamentos intermediários e de matriz circundante são as unidades que fazem parte da estrutura cristalina do córtex capilar. As

mudanças nas propriedades mecânicas do cabelo são atribuídas a mudanças na estrutura das microfibrilas.

Na matriz amorfa é que se encontram as moléculas absorvedoras de luz visível, as melaninas, pigmento natural da fibra responsável pela cor dos cabelos, COLENCI (2007) e NOGUEIRA (2003).

- **COMPLEXO DA MEMBRANA CELULAR (CMC)**

Outra estrutura que compõe a fibra capilar é o Complexo da membrana celular (CMC). Segundo VELASCO et al (2009) e COLENCI (2007) esta estrutura contribui com cerca de 2% da fibra e consiste em unir as células cuticulares e corticais. O ácido 18-metil eicosanóico (18-MEA) é um dos componentes lipídicos mais importantes do CMC, formando uma região hidrofóbica. Este aspecto hidrofóbico da cutícula é importante porque os cosméticos hidrofóbicos como silicones, álcoois graxos, óleos e polímeros têm grande afinidade com superfícies hidrofóbicas.

- **MEDULA**

A parte mais interna da fibra capilar é composta pela medula que pode estar presente ou não na fibra capilar. De acordo ROBBINS (2012), quando ela existe, geralmente compreende somente uma pequena porcentagem da massa capilar, podendo ser contínua ou fragmentada ao longo do eixo da fibra capilar e não ocorre em fibras finas.

Segundo LONGO et al (2001) a fibra capilar é um polímero que possui características físicas e químicas que podem ser facilmente modificadas, seja pelo comprimento, pela cor ou mesmo pela forma.

1.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA FIBRA CAPILAR

FRANÇA (2014) descreve que o cabelo é um tecido complexo composto por uma variedade de elementos morfológicos, e cada um deles é

formado por uma série de diferentes espécies químicas que formam um sistema integrado que pode atuar em conjunto ou de forma individual.

A fibra capilar é composta por uma gama de aminoácidos que estão dispostos na Tabela 1.1. Dentre os aminoácidos se destaca o triptofano (Trp) que é caracterizado como um marcador interno molecular da integridade da matriz amorfa, pois é um cromóforo que absorve na região ultravioleta resultando em um fenômeno quantificável de fluorescência que, oportunamente, flutua de acordo com modificações físico-químicas da estrutura capilar como descrito por NOGUEIRA (2003) e NOGUEIRA (2008).

As quantidades dos aminoácidos presentes na fibra capilar (em $\mu\text{mol/g}$) estão listados na Tabela 1.1.

TABELA 1.1 - Quantidades dos aminoácidos presentes na fibra capilar (em $\mu\text{mol.g}^{-1}$). (Fonte: adaptado de RICHENA, 2015).

Aminoácido	($\mu\text{mol g}^{-1}$)
Glicina	463-560
Alanina	314-384
Valina	470-513
Isoleucina	244-366
Leucina	489-529
Fenilalanina	132-226
Tirosina	121-195
Prolina	374-708
Triptofano	20-64
Lisina	130-222
Arginina	499-620
Histidina	40-86
Ácido aspártico	292-578
Ácido glutâmico	930-1036
Treonina	588-714
Serina	705-1091
Cisteína	41-66
Cistina	1380-1512
Metionina	47-67

A composição química da fibra capilar segundo ROBBINS (2002), BLUSHAN e CHEN (2006) e LONGO et al (2006) é dada principalmente pela queratina, sendo esta proteína composta por aminoácidos que estão unidos entre si por ligações peptídicas difíceis de romper com a estrutura em hélice. O aminoácido mais abundante da queratina é a cistina (Tabela 1.1).

De acordo com FRANÇA (2014), a queratina, pode ser apresentada também como forma de íon com cargas negativas e positivas, como ilustrado na Figura 1.2.

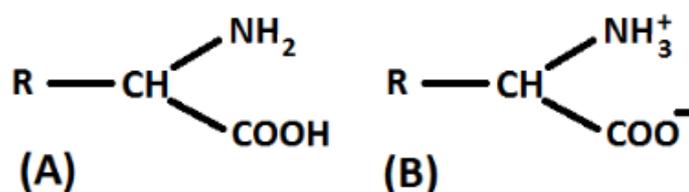


FIGURA 1.2 – Representações da estrutura geral da queratina (A) e da forma ionizada da queratina (B), FRANÇA (2014).

A extrema solidez e a insolubilidade da queratina do cabelo são atribuídas ao conteúdo do aminoácido cistina. Este aminoácido é composto por grupos amino e carboxílico do aminoácido cisteína, que se unem por meio da ligação entre os enxofres, como descrito por FRANÇA (2014).

A Figura 1.3 ilustra a formação da ponte de enxofre entre dois aminoácidos de cisteína.

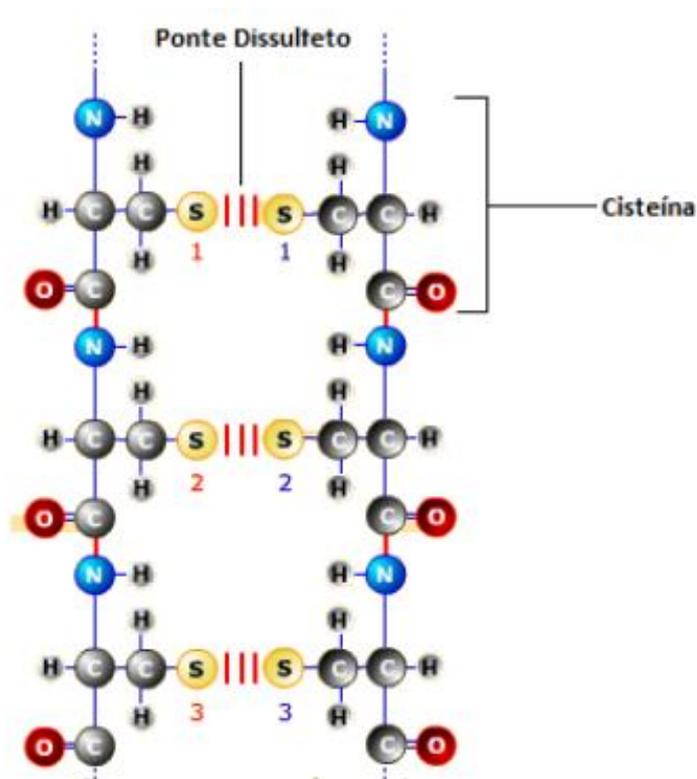


FIGURA 1.3 – Formação da ponte de enxofre entre dois aminoácidos de cisteína FRANÇA (2014).

Nem todas as estruturas da fibra capilar são bem organizadas, é possível encontrar irregularidades das cadeias laterais entre aminoácidos presentes, resultando em zonas amorfas e com maior proteção contra ataques químicos, devido à complexidade na formação da hélice. Assim, não é possível estimar a quantidade tanto de material cristalino como de material amorfo no cabelo, acredita-se apenas que as cadeias polipeptídicas helicoidais se acomodam de tal maneira que pode haver várias regiões amorfas e cristalinas de acordo com WILKINSON & MOORE (1990).

Tradicionalmente a queratina encontrada na fibra capilar era somente de um tipo, era esperado ter somente a alfa-queratina, assim como era acreditado que a característica chave de difração de alfa queratina estava ausente na área entre a cutícula e o córtex de um fio de cabelo, porém STANIĆ et al (2015) verificaram que em vez disso, o padrão correspondeu à beta-queratina, proteína que está normalmente presente nas escamas de répteis e em penas de aves.

Os outros componentes da fibra são os lipídeos e a água, além de outros elementos em quantidades menores, como as substâncias hidrossolúveis (pentoses), fenóis, ácido úrico e glicogênio, além dos elementos traços, como os

metais, conforme mencionado por PUDNEY et al (2013) e BUSHAN e CHEN (2006).

Como citado anteriormente por LONGO et al (2001) a fibra capilar é um polímero natural formado principalmente por queratina. A alta incidência de ligações cruzadas, somada à sua susceptibilidade à oxidação ou à redução, é a chave para a maioria das modificações químicas do cabelo, que afetam as propriedades físicas e químicas da fibra capilar.

ROBBINS (2002) descreve que devido ao grande número de reações químicas as quais a fibra capilar é submetida, podem ocorrer diversos tipos de fragmentação da queratina, dos aminoácidos e outros constituintes, com consequente formação de radicais e sub-produtos.

1.4 CLASSIFICAÇÃO DOS CABELOS

Os cabelos são classificados de modo genérico em três convencionais subgrupos étnicos humanos, ou seja, africano, asiático e caucasiano cada uma com uma constituição físico-química peculiar.

Porém, de acordo com GAMA (2010) e FRANÇA (2014) um novo sistema de classificação da fibra capilar foi proposto de acordo com as ondulações, ao invés de considerar apenas a etnia. Essa nova metodologia forneceu uma classificação mundial dos cabelos em categorias bem definidas e bastante proveitosas para a área cosmética. Assim, é possível classificar de forma mais abrangente os vários cabelos encontrados em todo o mundo em oito principais tipos de cabelos, pela medida de três parâmetros: diâmetro, curvaturas e número de ondas.

A Figura 1.4 apresenta a classificação dos cabelos com base na ondulação. Essa classificação compreende do cabelo mais liso (I) ao cabelo mais crespo (VIII).

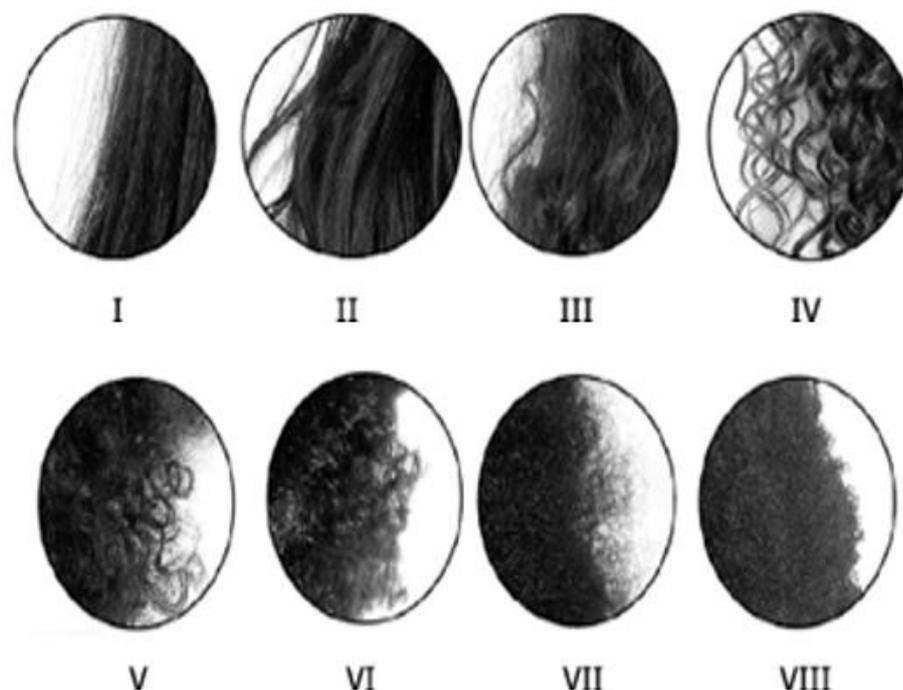


FIGURA 1.4 - Classificação dos cabelos de acordo com a ondulação (LOUSSOUARN et al, 2007).

Estudos que utilizaram a análise de aminoácidos, eletroforese, e microscopia eletrônica de transmissão descobriram que a concentração de proteínas contendo enxofre no eixo do cabelo é idêntica em todas as etnias e com distribuições semelhantes destas proteínas em todo o eixo segundo WEATHERSBY e MCMICHAEL (2012).

1.5 A COR DOS CABELOS

A cor natural do cabelo é controlada geneticamente e geralmente está associada a diferentes grupos raciais. A melanina é formada por células produtoras de pigmentos denominadas melanócitos, as quais produzem dois tipos de melanina: eumelanina e feomelanina, que possuem distintas propriedades físicas e químicas, conforme descrito por OLIVEIRA (2014) e WITT et al (2015).

A Figura 1.5 mostra as estruturas das moléculas da eumelanina e feomelanina.

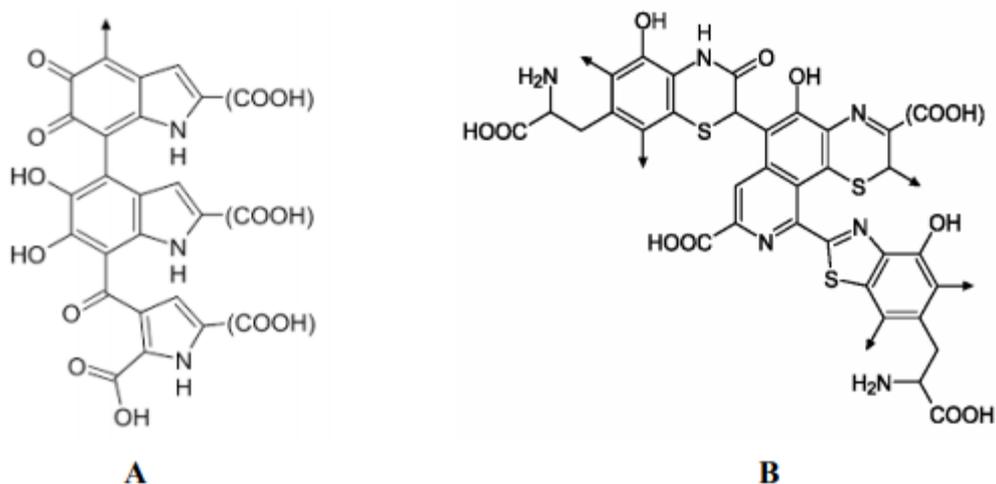


FIGURA 1.5 - Estruturas das moléculas da eumelanina (A) e feomelanina (B). As setas indicam continuação da estrutura do polímero (DARIO, 2016).

A eumelanina no cabelo humano produz cores de marrom a preto, sendo um heteropolímero insolúvel, mesmo em soluções alcalinas. A feomelanina, contém enxofre, e é responsável pela cor de loiro para vermelho, é mais resistente à degradação oxidativa do que a eumelanina. A melanina é conhecida por exibir autofluorescência, que é difícil de detectar, porque é um emissor fraco com um rendimento quântico muito baixo de fluorescência, mas sob condições oxidativas a fluorescência aumenta consideravelmente (WITT et al, 2015).

O cabelo humano possui diferentes porcentagens da eumelanina e da feomelanina, gerando uma variedade de cores e tonalidades. Embora os dois pigmentos tenham estruturas distintas, ambos são formados por uma rota biossintética similar, de acordo com OLIVEIRA (2014).

As estruturas químicas e as massas molares da melanina segundo NOGUEIRA (2002), ainda não são totalmente conhecidas, principalmente porque é um material altamente insolúvel e, sendo assim, são difíceis de serem separadas dos outros componentes celulares.

1.6 INTERAÇÃO ENTRE O CABELO E OS COSMÉTICOS

De acordo com LISBÔA (2007) a interação com a queratina é influenciada pelo caráter iônico do soluto, tamanho da molécula, ponto isoelétrico

do cabelo, pH e força iônica do meio. No casos de agentes condicionantes acredita-se que a adsorção é mais crítica que a absorção porque as espécies são relativamente grandes e as temperaturas normalmente não são altas.

A quantidade de sorção de um cosmético pela fibra capilar a partir de uma solução aquosa é gerada pela suas interações de atração ou ligação à queratina, à sua hidrofiliicidade e difusibilidade do ingrediente no cabelo.

Existem, teoricamente, duas rotas possíveis para difusão em fibras capilares conforme descrito por COLENCI, 2007 :

- Difusão Transcelular: difusão através das células cuticulares, atravessando regiões de alta e baixa reticulação por pontes de dissulfeto;
- Difusão Intercelular: difusão entre as células cuticulares, através do CMC e de outras proteínas com baixo teor de cistina (S-S).

A Figura 1.6 ilustra as possíveis rotas de difusão do cosmético através da fibra capilar.

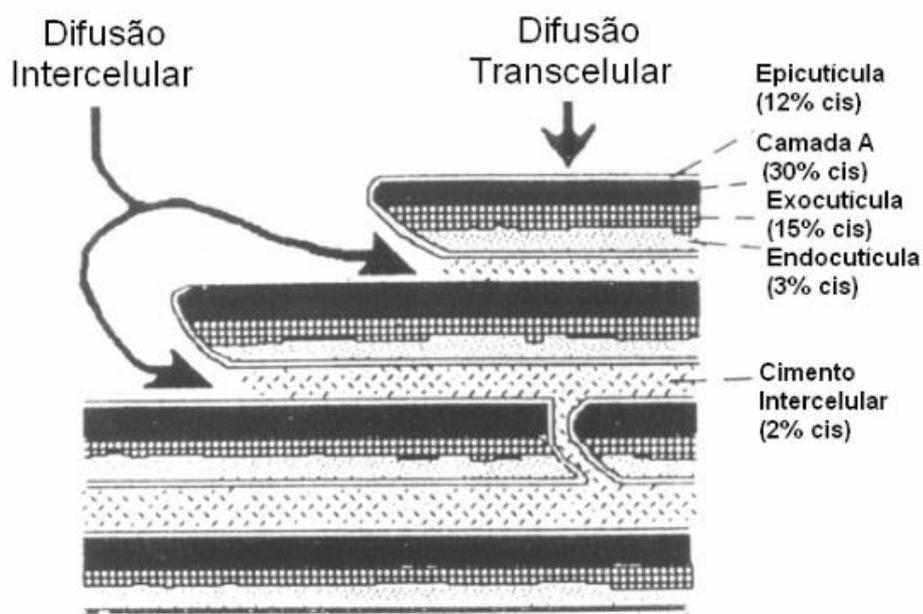


FIGURA 1.6 - Possíveis rotas de difusão de cosmético através da fibra capilar, COLENCI (2007).

Existe no mercado uma grande variedade de produtos cosméticos, principalmente voltados à transformação capilar, entre eles, os alisantes, descolorantes e as colorações. Assim, com o surgimento de novos processos químicos aliados a processos já existentes, criou-se uma estrutura capilar com constituição química e estrutural desconhecida.

Os processos químicos, assim como as rotinas diárias capilares tais como: escovação, exposição ao calor (secador e chapinha) e a exposição à radiação ultravioleta (luz solar) conduzem a danos permanentes na fibra capilar como descrito por CRIPPA et al (1989).

2. PROCESSOS QUÍMICOS

2.1 ALISAMENTOS CAPILARES

A procura por processos de transformação capilar provoca mudanças na aparência dos cabelos visando uma sensação de bem estar e autoestima.

Sucessivas aplicações de processos químicos e físicos nas fibras capilares resultam em cabelos com diferentes características químicas, físicas e estruturais, mas essas características finais a nível molecular/atômico ainda são pouco conhecidas.

O uso de alisamentos capilares são responsáveis pela remoção da camada monomolecular de ácidos graxos covalentemente ligados à cutícula, incluindo o ácido 18-metil eicosanóico (18-MEA). Esta camada hidrofóbica posterga a penetração de água na fibra capilar e evita alterar suas propriedades físicas, assim, a remoção desta camada resulta em fio mais suscetíveis à eletricidade estática e ao frizz induzida pela umidade, além de perda de brilho, como citado em MIRANDA et al (2013).

Na Figura 2.1 são observados os diferentes valores de pH na fibra capilar e suas consequências nos fios, conforme descrito por DIAS (2015). O alisante dito clássico como o tioglicolato de amônio apresenta pH básico, enquanto que os alisantes contemporâneos apresentam pH ácidos ou levemente ácidos.

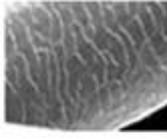
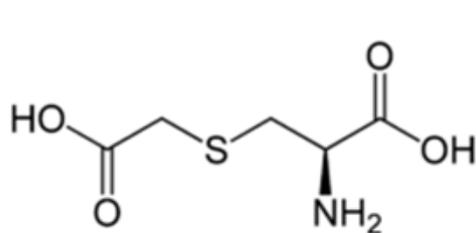
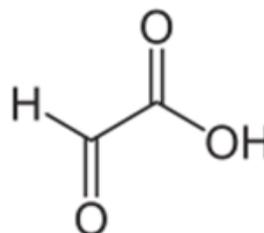
pH	FIBRA CAPILAR	EFEITOS DO pH
0 – 1,0		DISSOLUÇÃO DA FIBRA CAPILAR
1,0 – 4,5		O FIO ENCOLHE E ENRIJECE. AS CUTÍCULAS SE FECHAM, A POROSIDADE É REDUZIDA. OS FIOS SE TORNAM MAIS BRILHANTES.
4,5 – 5,5		OS FIOS APRESENTAM DIÂMETRO NORMAL. A TEXTURA E O BRILHO SE NORMALIZAM.
5,5 – 10		CABELOS VOLUMOSOS, AUMENTO DA POROSIDADE À MEDIDA QUE AS CAMADAS DAS CUTÍCULAS SE DILATAM. FIOS OPACOS E RESSECADOS.
10 – 14		DISSOLUÇÃO DA FIBRA CAPILAR

FIGURA 2.1: Efeito do pH na fibra capilar (adaptado de DIAS, 2015).

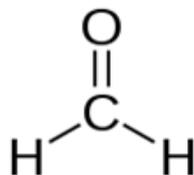
A Figura 2.2 ilustra as estruturas químicas dos principais alisantes utilizados atualmente.



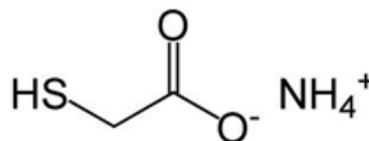
CARBOCISTEÍNA



ÁCIDO GLIOXÍLICO



FORMOL



TIOGLICOLATO DE AMÔNIO

FIGURA 2.2 - Estrutura química da carbocisteína, ácido glicóxico, formol e tioglicolato de amônio, respectivamente.

O uso do formol como alisante é proibido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2017), seu uso é permitido em cosméticos na concentração máxima de 0,2%, tendo como função a conservação do produto contra microrganismos, nesta concentração o formol não possui ação alisante. Apesar disso, ele é amplamente utilizado acima dessa concentração de forma ilícita em muitos processos para se obter cabelos lisos.

Recentemente o ácido glicólico e a carbocisteína vem sendo utilizados como uma alternativa ao formol, porém o uso de ácido glicólico em procedimentos de alisamento capilar tais como “realinhamento capilar, defrisante, botox capilar, reestruturação capilar, blindagem capilar, escova progressiva” e outros cujo modo de uso esteja associado ao uso de chapinha estão todos irregulares no mercado, seu uso é liberado apenas com a função de ajuste de pH e tamponante (ANVISA, 2017).

O ácido glicólico e a carbocisteína atuam como alisantes, semi alisantes ou redutores de volume, porém os estudos científicos que abordam o mecanismo e ação dessas substâncias são ainda bastante escassos e não existem muitos artigos científicos que evidenciem os impactos causados na fibra capilar e principalmente quais as consequências do uso prolongado desses produtos.

Estima-se que hoje mais de 60% das mulheres brasileiras fizeram ou fazem uso de produtos de alisamento. Dessa maneira a indústria cosmética tem um grande interesse em produzir produtos de alisamento capilar seguro, conhecer os danos causados pelos processos e, conseqüentemente, poder fornecer produtos de reparação para esses danos.

2.1.1 - TIOGLICOLATO DE AMÔNIO

O tioglicolato de amônio (TGA), Figura 2.3, é um sal de amônio básico de pH entre 9 e 10, derivado do ácido tioglicólico e é amplamente utilizado como princípio ativo para alisantes, apesar de ter sido inicialmente popularizado na década de 1930 como agente ondulatório, nas chamadas permanentes.

A patente oficial data de 16 de junho de 1941, por E. McDonough, nos Estados Unidos (DRAELOS, 2000).

A Figura 2.3 representa a estrutura química do tioglicolato de amônio, formado pelo ácido tioglicólico na presença de sais de amônio.

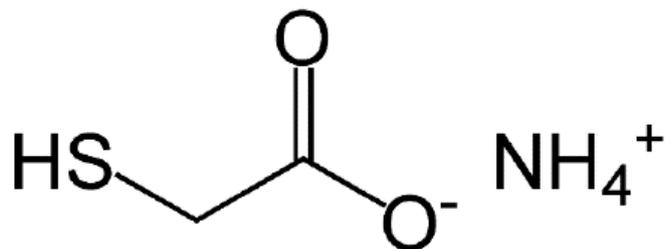


FIGURA 2.3 - Estrutura do tioglicolato de amônio.

Considerando sua propriedade de agente redutor, segundo NOGUEIRA (2003) e WAGNER (2006) o alisamento ocorre pela sucessão de três eventos importantes: redução e quebra simétrica das ligações dissulfeto da cistina, modelagem e neutralização.

Assim, as ligações de dissulfeto dos aminoácidos de cistina são convertidas em duas cisteínas para cada cistina e com o auxílio de um secador e uma prancha um novo formato liso é adquirido pelos cabelos. Este processo é finalizado com a oxidação dos grupos sulfidrilas para gerar dissulfeto, procurando assim, uma nova conformação, este processo é conhecido como neutralização, o oxidante utilizado comumente neste processo é o peróxido de hidrogênio como descrito por ROBBINS (2002).

A Figura 2.4 ilustra o processo de quebra e formação de novas ligações de dissulfeto durante o processo de alisamento com o tioglicolato de amônio.

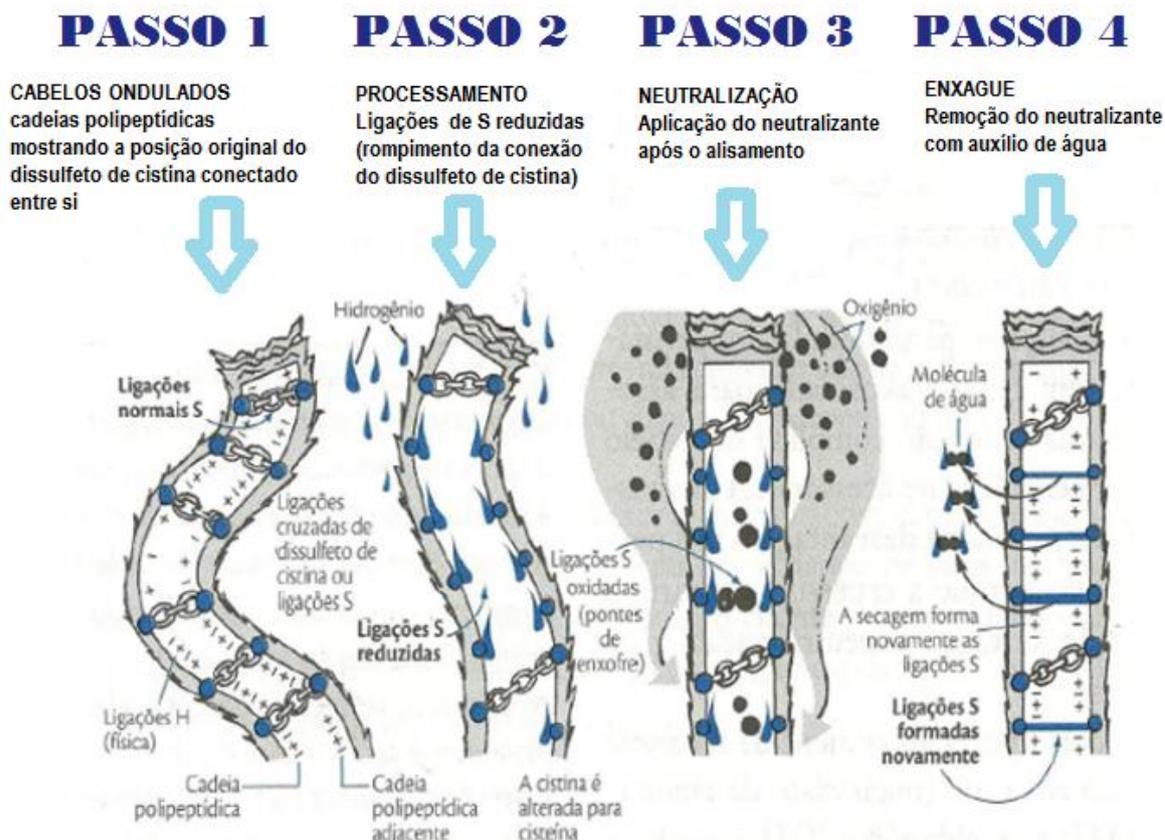


FIGURA 2.4 - Processo de quebra e formação de novas ligações de dissulfeto durante o processo de alisamento com o tioglicolato de amônio (adaptado de DIAS, 2015)

Este processo consiste em determinar de modo permanente o formato liso dos fios de cabelo em meio alcalino, modificando as ligações químicas (ligações dissulfídicas) que mantêm a estrutura tridimensional de proteína de queratina na sua forma original.

O processo pode ser visto como um redirecionamento das pontes de dissulfeto, moldagem da forma desejada e de estabilização da geometria adquirida.

O tioglicolato de amônio é permitido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e considerado um alisante relativamente seguro, brando e causador de menor danos à fibra se comparado aos alisantes cujos princípios ativos são à base de hidróxidos, os quais possuem pH entre 12 e 13 como descrito por NOGUEIRA (2008).

Porém, vários fatores delineiam um problema consequente ao seu uso sucessivo, entre os quais pode-se citar possíveis reações alérgicas na pele e couro cabeludo, a diminuição da resistência mecânica do fio, aumento da porosidade, perda de massa e danos nas cutículas, que são causadores das

notórias perdas de brilho e maciez como de acordo com NOGUEIRA (2008) e DRAELOS (2000).

2.1.2 -ÁCIDO GLIOXÍLICO

Este ácido também é conhecido como ácido formilfórmico ou ácido oxoetanóico, é um composto orgânico formado por um aldeído e um ácido carboxílico. Vem sendo muito utilizado pela indústria cosmética em substituição ao formaldeído nas escovas progressivas, isto é, alisamento à base de formol como citado por MANNOZZI (2011).

O ácido glioixílico é um composto bi-funcional e pertence ao grupo dos ácidos oxocarboxílicos possuindo em sua estrutura um aldeído e um ácido carboxílico. Além disso, possui ligação de hidrogênio intramolecular e isomerismo rotacional. Existem dois conformêros trans carbonila e dois cis carbonila, porém a conformação trans é mais estável, a forma T1 foi deduzida computacionalmente como sendo mais estável que a T2, como descrito por LUNDELL e OLBERT-MAJKUT (2015). Os quatro conformêros estáveis do ácido glioixílico estão representado na Figura 2.5.

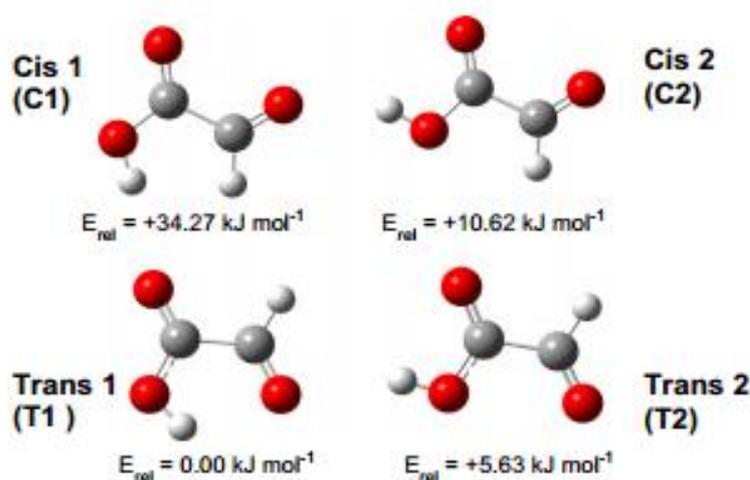


FIGURA 2.5 - Conformêros estáveis de ácido glioixílico. As energias relativas são calculadas teoricamente com B3LYP/aug-cc-pVTZ, OLBERT-MAJKUT (2015).

O alisamento com o ácido glioixílico é considerado semipermanente, pois o cabelo retorna ao seu formato natural após 5 a 10 lavagens. O processo de aplicação combina o uso de um procedimento mecânico e a alta temperatura de acordo com WORTMANN et al (2002).

TADDEI et al (2015) relataram que o alisamento com ácido glicólico provoca alguns rearranjos conformacionais que ocorre principalmente no interior da fibra capilar e não na cutícula, e que além disso, quando se aumenta o teor de ácido glicólico aplicado nos cabelos, ocorrem mudanças no aminoácido tirosina e nas ligações de hidrogênio. Neste caso os resíduos de tirosina ficam mais expostos, provavelmente devido às interações entre as ligações de hidrogênio com o grupo COOH. O mesmo estudo afirma que, a conformação da ponte de hidrogênio foi afetada, porém não se pode afirmar que ocorreu alguma clivagem da ligação S-S.

2.1.3 - CARBOCISTEÍNA

A carbocisteína é um aminoácido utilizado tradicionalmente em aplicações farmacêuticas e entrou no mercado cosmético com a finalidade de selar a cutícula dos fios e reduzir o frizz. Foi observado, porém, que o uso gradual desse composto resultaria na redução do volume ou mesmo no alisamento dos fios.

Esse aminoácido é permitido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). O uso da carbocisteína pode acarretar na queda de até 3 tons da coloração original do cabelo, entretanto, até o momento, não foram relatados casos de danos à saúde do consumidor e do profissional que o utilizam.

A carbocisteína é um aminoácido, e ela sozinha não tem a capacidade de alisar os cabelos, esse objetivo é conseguido no processo de oxidação onde entra um componente ácido ou uso de temperaturas excessivas, que associados à carbocisteína permitem a redução de volume ou mesmo o alisamento conforme destacou MIRANDA-VILELA et al (2013).

BOGA et al (2014) relataram que esta substância trabalha pelo enfraquecimento das ligações de hidrogênio e salinas dos cabelos, que permite uma interconversão das ligações de cisteína das fibras do cabelo, como o cabelo é aquecido, as ligações de cisteína são fortalecidas.

A Figura 2.6 ilustra a imagem da estrutura química da carbocisteína.

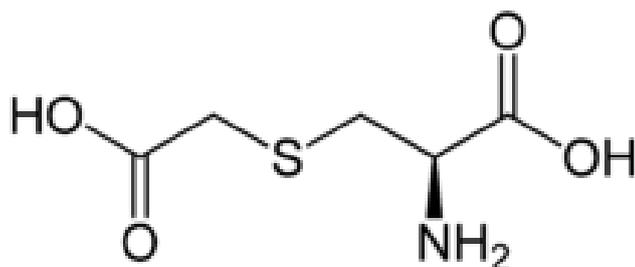


FIGURA 2.6 - Estrutura química da carbocisteína.

2.1.4 - FORMOL

De acordo com o INCA (Instituto Nacional de Câncer) o formaldeído é um gás produzido mundialmente a partir do metanol. A sua forma líquida é denominada formol (37 a 50% de formaldeído), a Figura 2.7 representa a estrutura química do formol.

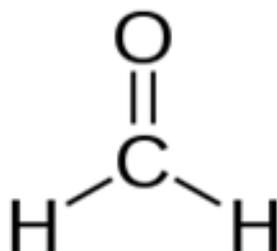


FIGURA 2.7 - Estrutura química do formol.

O formol é um dos alisantes mais populares atualmente. Seu uso é perigoso e apesar de ser uma substância banida com a função de alisante, ele é amplamente utilizado de forma ilícita em procedimentos para alisar os fios, pois além de ser mais barato, o efeito final combina fios lisos, brilhantes com efeito duradouro.

Para que o formol alise os fios, o alisante deve ter uma concentração de ativo de 20-30%, o que é totalmente proibido pela ANVISA. A legislação sanitária permite o uso de formaldeído em cosméticos apenas com a função de conservação, sendo seu limite máximo permitido de 0,2%, de acordo com a Resolução RDC nº 162, de 11 de setembro de 2001, como citado por MIRANDA et al (2013).

Desde 2005, a ANVISA declarou-se contra o uso dessa substância como alisante, mas só foi em 2009 que a Resolução RDC 36 de 17 de junho de 2009 foi publicada.

No Brasil, os salões de beleza têm utilizado extensivamente o formol como alisante capilar nas denominadas escovas progressivas, um processo que é repetido inúmeras vezes. Mesmo com a proibição do uso do formol com essa função pela ANVISA, a técnica continua sendo bastante utilizada por profissionais de beleza. O INCA classifica a ocupação dessa substância no grupo 2A, onde os produtos químicos a que são expostos durante o trabalho são classificados como prováveis cancerígenos.

De acordo com MASANOBU (2014) o formol é naturalmente encontrado no corpo humano, é solúvel em água e é rapidamente absorvido no trato respiratório, gastrointestinal e metabolizado, porém, em pequenas quantidades. O formol apresenta genotoxicidade, ou seja, causa lesões no DNA que possuem uma certa reversibilidade se em baixa quantidade. A problemática ocorre quando se faz uso do formol como alisador, pois a quantidade necessária para alisar é maior que a suportada para o processo reversível. Logo, é acreditado que o formol pode alterar a base do DNA de forma permanente, gerando assim um fio danificado de forma branda ou até mesmo levando à necrose do tecido capilar e do bulbo e em casos mais graves, tornar-se cancerígeno.

O uso do formaldeído é permitido apenas na concentração máxima de até 0,2% com a função de conservante, de acordo com a ANVISA. De acordo com MANELI et al (2014) o uso de formol pode causar irritação das vias respiratórias, dermatites de contato, dores de cabeça, e complicações na gravidez, além disso, é classificado como agente cancerígeno, como já mencionado.

O formol como ingrediente ativo no alisamento dos cabelos é utilizado para modificar covalentemente a queratina durante o processo de alisamento, de acordo com MONAKHOVA et al (2013).

Um estudo realizado por WEATHERSBY e MCMICHAEL (2012) com o formaldeído e a queratina da lã sugeriu que o formaldeído forma ligações cruzadas com a queratina e os aminoácidos: arginina, lisina, tirosina, histidina e os derivados de amida de aspartato e glutamato.

Este alisamento com formol foi incluído neste trabalho, em virtude do grande número de alisamentos que vêm sendo realizados usando o formaldeído na

2.3 - COLORAÇÃO

O sistema de coloração pode ser dividido em três categorias de acordo com a durabilidade da cor nos fios de cabelo : temporária, semi-permanente e permanente. Neste estudo aplicaremos as tinturas permanentes, uma vez que estas são responsáveis por 70% de uso entre as tinturas de cabelo.

Este tipo de tintura pode clarear ou escurecer a cor natural dos cabelos. Pelo fato do corante ser permanente, ele permanece nos cabelos até o seu crescimento, ou seja, não é retirado com as lavagens. A cor resulta de uma reação de oxidação que ocorre no eixo do cabelo, de acordo com BOLDUC (2001).

A coloração permanente é realizada com soluções alcalinas para permitir a penetração das substâncias através da cutícula. Há colorações com pH menores, estes são menos nocivos para o cabelo, porém a coloração resultante não é tão eficiente.

Os efeitos nos cabelos coloridos são menos acentuados comparados com uma descoloração, porém quando se realiza várias aplicações de coloração, o cabelo já não tem a mesmas condições e características físico-químicas anteriores e torna-se mais danificado, adquirindo fios mais embaraçados, ásperos e com maior porosidade conforme citado por BOUILLON e WILKINSON (2005).

A associação de dois processos químicos concomitantes pode conduzir a danos irreparáveis na fibra devido ao estress químico (quebra de ligações) e possível choque de pH. Essa associação é experimentada nos salões de forma empírica.

3 - OBJETIVO

O objetivo deste estudo é analisar o impacto dos principais processos químicos utilizados nas últimas décadas na fibra capilar, como o tioglicolato de amônio, carbocisteína, ácido glioxílico, formol, coloração e a descoloração. Foi avaliado o efeito acumulativo desses alisantes num total de 3 aplicações na fibra capilar e também de forma simultânea com coloração e descoloração.

O estudo busca o entendimento dos processos físico-químicos de modificação e a consequência destes na fibra capilar, assim como o conhecimento dessa nova estrutura química e morfológica.

Assim, o intuito deste estudo é o entendimento dos efeitos de cada alisante empregado tanto de forma individual como concomitantemente com a coloração e descoloração.

Como objetivo secundário o conhecimento da fibra capilar da brasileira no século XXI pode conduzir ao desenvolvimento de novas formulações cosméticas específicas, para danos específicos dessa nova realidade da fibra capilar.

4 – METODOLOGIA

4.1 - MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram divididos em três partes: preparação das mechas de cabelo, aplicação dos processos químicos e a caracterização das mechas.

O estudo foi realizado em mechas de cabelo caucasiano castanho escuro ondulado virgem. A escolha do cabelo caucasiano se deve pelo fato desse tipo de cabelo possuir uma grande variação na sua forma de secção transversal entre diferentes indivíduos.

As aplicações dos processos químicos com os alisantes, coloração e descoloração foram realizados uma única vez e com uma sequência de 3 aplicações, além das aplicações de formas concomitantes, todos os procedimentos foram realizados em duplicata. Assim, foram preparadas 62 mechas de cabelo medindo 20 cm de comprimento e pesando 5 gramas cada uma. Duas mechas foram reservadas sem nenhum tratamento, denominadas padrão virgem.

4.1.1 – PRÉ TRATAMENTO DAS MECHAS DE CABELO

Um procedimento padronizado de pré-limpeza foi realizado em todas as mechas utilizando 1 mL de uma solução 10% de lauril éter sulfato de sódio por um minuto seguido de enxágue em água corrente, esse processo foi realizado em duplicata. As mechas foram secas em ambiente padronizado a 55 ± 5 % de umidade relativa e 22 ± 2 °C, durante 24 horas antes das aplicações dos produtos.

A pré limpeza tem como objetivo remover sujeiras e gorduras presente na fibra capilar de forma superficial.

4.1.2 - GRUPO CONTROLE E GRUPO COM ALISANTES

As mechas foram separadas em grupos, denominados grupo controle e grupo com alisantes. O grupo controle compreende o padrão virgem (PV), ou seja, mechas sem nenhum tipo de química; padrão colorido (PC), onde as mechas foram coloridas três vezes e padrão descolorido (PD), onde as mechas foram descoloridas três vezes, estas mechas foram denominadas controle para efeito de comparação com as demais mechas.

A Figura 4.1 apresenta o Grupo Controle: padrão virgem (PV), padrão colorido (PC) e padrão descolorido (PD).



FIGURA 4.1 - Grupo Controle: Padrão virgem (PV), padrão colorido (PC) e padrão descolorido (PD), respectivamente (duplicata).

O grupo com alisamentos compreende as mechas que foram somente alisadas e também as mechas alisadas e posteriormente coloridas e descoloridas.

4.1.3 - PROCEDIMENTOS DE APLICAÇÃO DOS PROCESSOS QUIMICOS

Todos os procedimentos foram realizados em ambiente padronizado a 55 ± 5 % de umidade relativa e 22 ± 2 °C.

- **COLORAÇÃO**

A coloração foi preparada conforme o protocolo do fabricante, ou seja, foi adicionado todo o conteúdo da bisnaga que continha a coloração creme dentro do frasco aplicador da emulsão reveladora, o frasco foi fechado e agitado até obter uma emulsão homogênea. Em seguida, foi retirado do frasco 10 mL da emulsão preparada com o auxílio de uma seringa e, com um pincel, a espalhou por toda a mecha. A aplicação foi realizada imediatamente após a preparação.

A mecha foi embalada em papel alumínio e permaneceu por 35 minutos acondicionada em estufa na temperatura de 36°C. Transcorrido o tempo, a mecha foi retirada da estufa e resfriada à temperatura ambiente, em seguida foi enxaguada por 1 minuto em água corrente, finalizada com água desmineralizada e seca à temperatura ambiente.

- **DESCOLORAÇÃO**

A descoloração foi preparada conforme o protocolo do fabricante, ou seja, em um recipiente de plástico adicionou o pó descolorante e aos poucos o oxidante H₂O₂ 30 volumes, com o auxílio de uma espátula de plástico misturou até formar um creme de consistência homogênea. Em seguida foi retirado 10 mL dessa mistura com auxílio de uma seringa e com um pincel espalhou esse creme por toda a mecha, a aplicação foi realizada imediatamente após a preparação.

A mecha foi embalada em um papel de alumínio e permaneceu por 30 minutos acondicionada em uma estufa na temperatura de 36°C. Transcorrido este tempo, a mecha foi retirada da estufa e resfriada à temperatura ambiente, em seguida, foi enxaguada por 1 minuto em água corrente, finalizada com água desmineralizada e seca à temperatura ambiente.

• ÁCIDO GLIOXÍLICO

A aplicação do alisante contendo o ativo ácido glicóxico foi realizada conforme o protocolo do fabricante. Com a mecha limpa e totalmente seca foi aplicado 5 mL do produto comercial e espalhado por toda a mecha com auxílio de um pincel.

A mecha com o alisante permaneceu em repouso por 45 minutos em temperatura ambiente, transcorrido esse tempo de pausa, foi enxaguada por 1 minuto em água corrente e finalizada com água desmineralizada. A mecha foi seca e escovada com auxílio de um secador. Sendo em seguida separada em mechas mais finas e com uma chapinha foi moldado o novo formato liso. Após esse procedimento a mecha foi resfriada à temperatura ambiente e enxaguada por 1 minuto em água corrente e finalizada com água desmineralizada. A mecha foi seca à temperatura ambiente.

Nas Figuras 4.2 e 4.3 podem ser observadas as imagens das mechas que foram alisadas com ácido glicóxico e as mechas alisadas com ácido glicóxico concomitantemente à coloração e descoloração, respectivamente.



FIGURA 4.2 - Mechas alisadas com ácido glicóxico e mechas alisadas com ácido glicóxico em conjunto com a coloração, da esquerda para a direita : 1 aplicação de ácido glicóxico (1AG), 3 aplicações de ácido glicóxico (3AG), 3 aplicações de ácido glicóxico e 1 coloração (3AG1C) e 3 aplicações de ácido glicóxico e 3 colorações (3AG3C), respectivamente (duplicata).



FIGURA 4.3 - Mechas alisadas com ácido glicólico em conjunto com a descoloração, da esquerda para a direita: 3 aplicações de ácido glicólico e 1 descoloração (3AG1D) e 3 aplicações de de ácido glicólico e 3 descolorações (3AG3D) e 3 descolorações e 3 aplicações de de ácido glicólico (3D3AG), respectivamente (duplicata).

- **FORMOL**

A aplicação do alisante contendo formol foi realizada conforme protocolo do fabricante. Com a mecha limpa e seca foi aplicado 5 mL do produto com um pincel. Em seguida a mecha foi seca e escovada com auxílio de um secador e posteriormente a mecha foi dividida em mechas mais finas e com uma chapinha os fios foram modelados para ficarem com formato liso. Finalizado esse processo, esperou-se que a mecha esfriasse à temperatura ambiente, e em seguida, enxaguou a mecha por 1 minuto em água corrente, finalizando com água desmineralizada. A mecha foi seca à temperatura ambiente.

Nas Figuras 4.4 e 4.5 pode ser observadas as imagens das mechas que foram alisadas com formol e as mechas alisadas com formol concomitantemente à coloração e descoloração, respectivamente.



FIGURA 4.4 - Mechas alisadas com formol e mechas alisadas com formol em conjunto com a coloração, da esquerda para a direita : 1 aplicação de formol (1F), 3 aplicações de formol (3F), 3 aplicações de formol e 1 coloração (3F1C) e 3 aplicações de formol e 3 colorações (3F3C), respectivamente (duplicata).



FIGURA 4.5 - Mechas alisadas com formol em conjunto com a descoloração, da esquerda para a direita: 3 aplicações formol e 1 descoloração (3F1D) e 3 aplicações de formol e 3 descolorações (3F3D) e 3 descolorações e 3 aplicações de formol (3D3F), respectivamente (duplicata).

• TIOLICOLATO DE AMÔNIO

A aplicação do alisante contendo o princípio ativo tioglicolato de amônio foi realizada de acordo com o protocolo do fabricante. Inicialmente, foi aplicado na mecha 10mL do produto comercial com auxílio de um pincel.

O tempo de pausa é diferenciado no caso da mecha virgem e da mecha previamente descolorida, pois o cabelo descolorido apresenta-se fragilizado e portanto o tempo de pausa deve ser menor. Assim, a mecha virgem teve um tempo de pausa de 45 minutos e a mecha previamente descolorida teve um tempo de pausa de 30 minutos. Transcorrido esse tempo, as mechas foram enxaguadas

por 1 minuto em água corrente e finalizadas com água desmineralizada. Em seguida a mecha foi seca e escovada com auxílio de um secador e devidamente alinhada com uma prancha modeladora.

Após o novo formato, as mechas foram resfriadas à temperatura ambiente. Seguindo ainda o protocolo do fabricante, iniciou-se a etapa de neutralização, onde foi aplicado uniformemente 20 mL do neutralizante (H_2O_2) com auxílio de um pincel e a deixou em repouso por 15 minutos, após esse tempo o produto foi retirado das mechas com água corrente e finalizado com água desmineralizada. As mechas foram secas à temperatura ambiente.

Nas Figuras 4.6 e 4.7 podem ser observadas as imagens das mechas alisadas com tioglicolato de amônio e as mechas alisadas com tioglicolato de amônio concomitantemente à coloração e descoloração, respectivamente.



FIGURA 4.6 - Mechas alisadas com tioglicolato de amônio e mechas alisadas com tioglicolato de amônio em conjunto com a coloração, da esquerda para a direita: 1 aplicação de tioglicolato de amônio (1AG), 3 aplicações de tioglicolato de amônio (3AG), 3 aplicações de tioglicolato de amônio e 1 coloração (3AG1C) e 3 aplicações de tioglicolato de amônio e 3 colorações (3AG3C), respectivamente (duplicata).



FIGURA 4.7 - Mechas alisadas com tioglicolato de amônio em conjunto com a descoloração, da esquerda para a direita: 3 aplicações tioglicolato de amônio e 1 descoloração (3TG1D) e 3 aplicações de tioglicolato de amônio e 3 descolorações (3TG3D) e 3 descolorações e 2 aplicações de tioglicolato de amônio (3D2TG), respectivamente (duplicata).

• CARBOCISTEÍNA

A aplicação do alisante contendo o ativo carbocisteína foi realizada conforme o protocolo do fabricante. Com as mechas limpas e totalmente secas foi aplicado 5 mL do produto comercial e espalhado por toda a mecha com auxílio de um pincel.

As mechas com o alisante permaneceram em repouso por 15 minutos em temperatura ambiente, transcorrido esse tempo, as mechas foram secas e escovadas com auxílio de secador (com o produto) e, em seguida, cada mecha foi separada em mechas mais finas e com uma chapinha foi moldado o novo formato liso.

Finalizado esse processo, foram agurados mais 15 minutos com o objetivo das mechas resfriarem e em seguida a enxaguou por 1 minuto em água corrente e finalizou com água desmineralizada. As mechas foram secas à temperatura ambiente.

Nas Figuras 4.8 e 4.9 podem ser observadas as imagens das mechas alisadas com o ativo carbocisteína e mechas alisadas com carbocisteína concomitantemente à coloração e a descoloração, respectivamente.



FIGURA 4.8 - Mechas alisadas com carbocisteína e mechas alisadas com carbocisteína em conjunto com a coloração, da esquerda para a direita: 1 aplicação de carbocisteína, 3 aplicações de carbocisteína, respectivamente, 3 aplicações de carbocisteína e 1 coloração; 3 aplicações de carbocisteína e 3 colorações, respectivamente (duplicata).



FIGURA 4.9 - Mechas alisadas com Carbocisteína em conjunto com a descoloração, da esquerda para direita: 3 aplicações Carbocisteína e 1 descoloração; 3 aplicações de Carbocisteína e 3 descolorações; 3 descolorações e 3 aplicações de Carbocisteína, respectivamente (duplicata).

A Tabela 4.1 descreve o grupo controle e o grupo com alisamentos e suas respectivas abreviações.

TABELA 4.1 - Grupo controle e o grupo com alisantes e suas respectivas abreviações.

GRUPOS	ABREVIÇÕES	MECHAS
CONTROLE	PV	Padrão Virgem
	PC	Padrão Colorido
	PD	Padrão Descolorido
ALISANTES	1AG	1 aplicação de Acido Glioxílico
	3AG	3 aplicações de Acido Glioxílico
	3AG1C	3 aplicações de Acido Glioxílico e 1 aplicação de Coloração
	3AG3C	3 aplicações de Acido Glioxílico e 3 aplicações de Coloração
	3AG1D	3 aplicações de Acido Glioxílico e 1 aplicação de Descoloração
	3AG3D	3 aplicações de Acido Glioxílico e 3 aplicações de Descoloração
	3D3AG	3 aplicações de Descoloração e 3 aplicações de Acido Glioxílico
	1F	1 aplicação de Formol
	3F	3 aplicações de Formol
	3F1C	3 aplicações de Formol e 1 aplicação de Coloração
	3F3C	3 aplicações de Formol e 3 aplicações de Coloração
	3F1D	3 aplicações de Formol e 1 aplicação de Descoloração
	3F3D	3 aplicações de Formol e 3 aplicações de Descoloração
	3D3F	3 aplicações de Descoloração e 3 aplicações de Formol
	1C	1 aplicação de Carbocisteína
	3C	3 aplicações de Carbocisteína
	3C1C	3 aplicações de Carbocisteína e 1 aplicação de Carbocisteína
	3C3C	3 aplicações de Carbocisteína e 3 aplicações de Carbocisteína
	3C1D	3 aplicações de Carbocisteína e 1 aplicação de Descoloração
	3C3D	3 aplicações de Carbocisteína e 3 aplicações de Descoloração
	3D3C	3 aplicações de Descoloração e 3 aplicações de Carbocisteína
	1TGA	1 aplicação de Tioglicolato de Amônio
	3TGA	3 aplicações de Tioglicolato de Amônio
	3TGA1C	3 aplicações de Tioglicolato de Amônio e 1 aplicação de Coloração
	3TGA3C	3 aplicações de Tioglicolato de Amônio e 3 aplicações Coloração
	3TGA1D	3 aplicações de Tioglicolato de Amônio e 1 aplicação de Descoloração
3TGA3D	3 aplicações de Tioglicolato de Amônio e 3 aplicações de Descoloração	
3D2TGA	3 aplicações de Descoloração e 2 aplicações de Tioglicolato de Amônio	

4.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

4.2.1 Avaliação de triptofano por Espectroscopia de Fluorescência

Foi utilizado o espectrofotômetro de excitação e emissão Fluorolog - Jobin Yvan Horibe, modelo número FL3-12 com monocromador e lâmpada de xenônio.

A linha de excitação para medida do triptofano utilizada foi de 294 nm, a qual demonstrou ser a de maior intensidade na linha de emissão do triptofano ~340 nm, de acordo com LONGO et al (2013).

As mechas foram posicionadas em um porta-amostra sob o ângulo de 45° em relação à célula fotomultiplicadora. Foram realizadas 3 análises de espectroscopia de emissão para cada grupo composto por 20 mechas ($n_{total} = 60$, $n_{independente} = 3$).

4.2.2 Avaliação morfológica da superfície por Microscopia Eletrônica de Emissão de Campo (FEG).

Todos os grupos foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Emissão de Campo (FEG), marca Zeiss e modelo Supra 35. Nesta técnica, foi analisada a superfície das fibras, utilizando-se elétrons retroespalhados para obtenção das imagens, permitindo assim, a visualização do processo de degradação da fibra do capilar.

4.2.3 Resistência Mecânica

Para esse ensaio foi utilizado o equipamento da EMIC modelo DL500 dotado de um dinamômetro com célula de carga de 20N.

Foram avaliados 15 fios, recolhidos ao acaso, de cada grupo. Cada fio foi preso a uma garra inferior e uma garra superior ligada a uma célula de carga de um dinamômetro na parte superior. Foram avaliados os parâmetros: tensão de ruptura e energia de ruptura.

A célula de carga foi pré carregada, e o aumento na carga foi medido utilizando as taxas de velocidade de tração de 100mm/min. Todo o ensaio foi realizado em um ambiente padronizado (55 ± 5 % de umidade relativa e 22 ± 2 °C).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 AVALIAÇÃO DO TRIPTOFANO POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

De acordo com McMULLEN e CHEN (2011) e PICON et al (2014) a espectroscopia de fluorescência investiga acontecimentos à nível molecular, assim, a fluorescência permite medir o nível do triptofano (Trp), aminoácido representante da integridade da matriz amorfa.

A linha de excitação empregada para as medições do triptofano foi de 294nm, a qual possui a intensidade mais elevada de emissão em cerca de 340nm.

Na Figura 5.1 é possível observar os espectros de fluorescência de das mechas do grupo controle a Tabela 5.1 apresenta as médias das intensidades de emissão do triptofano ($[\lambda=340\text{nm}]$ (Unid. Arbitrária) do grupo controle.

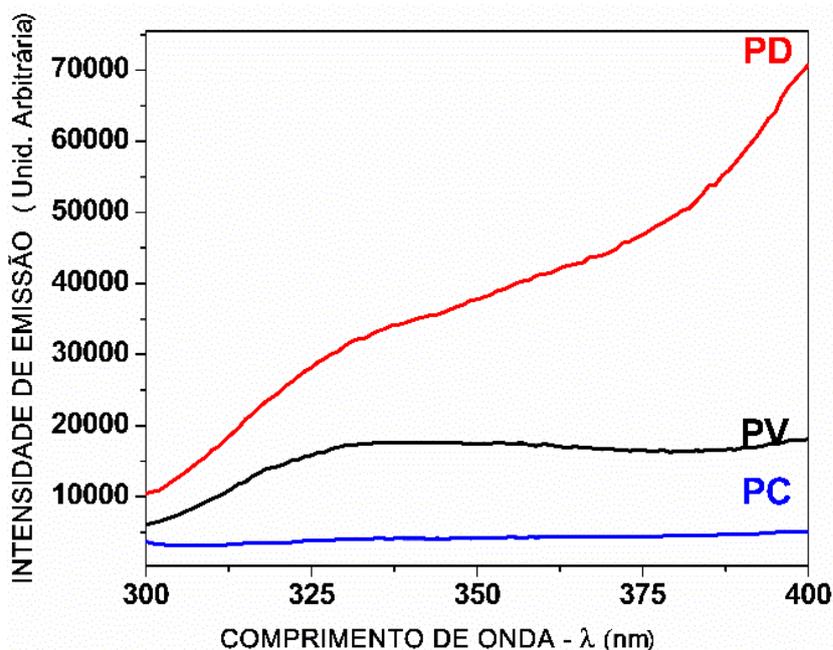


FIGURA 5.1 - Grupo controle: espectros de fluorescência excitado a 294 nm na faixa de 300 a 400 nm.

TABELA 5.1 – Médias das intensidades de emissão do triptofano ($[\lambda=340\text{nm}]$ (Unid. Arbitrária)) do grupo controle.

MECHAS	MÉDIAS DAS INTENSIDADES DE EMISSÃO Trp ($[\lambda=340\text{nm}]$ (Unid. Arbitrária))
PV	17587
PC	4119
PD	36645

Com base na Figura 4.1 e Tabela 4.1 pode ser observado que a emissão de Trp diminui para a mecha padrão colorida e aumenta para a mecha padrão descolorida quando comparada à mecha padrão virgem.

Estudos baseados na emissão desse aminoácido mostram que sua emissão aumenta em cabelos descoloridos e apresenta bandas características centradas em 345 nm e 435 nm. A banda centrada em 435 nm é referente à emissão da quinurenina, um dos sub produtos da degradação do aminoácido Trp juntamente com os sub produtos da decomposição da melanina. Foi reportado anteriormente que produtos intermediários da melanina são formados durante o processo de descoloração por peróxido de hidrogênio e que são altamente

fluorescentes conforme descrito por JACHOWICZ et al (1997), CRIPPA et al (1989) e GALLAS(1991), portanto esse alta emissão de triptofano é decorrência dos subprodutos do próprio triptofano e também da melanina.

Na Figura 5.2 observam-se os espectros de fluorescência das mechas dos grupos alisados com ácido glioixílico, alisados com ácido glioixílico em conjunto com a coloração e alisados com ácido Glioixílico em conjunto a descoloração, respectivamente.

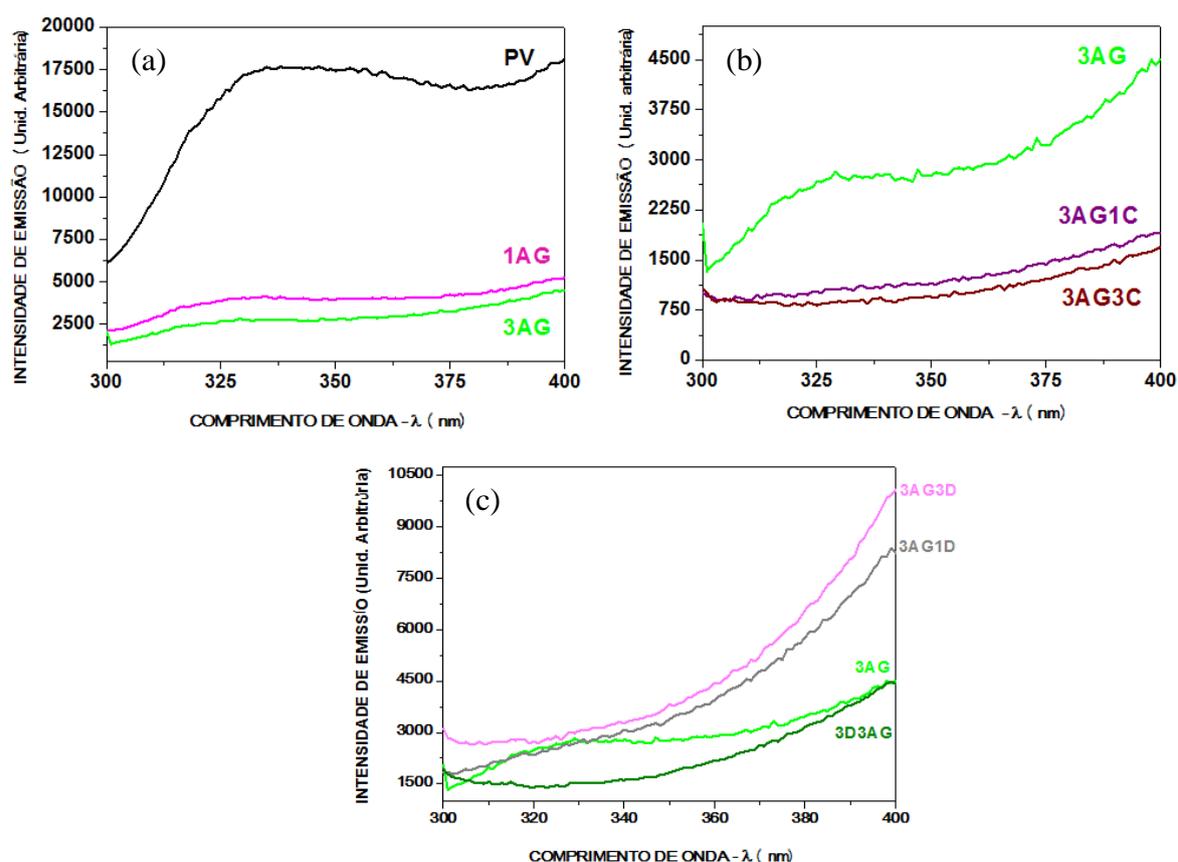


FIGURA 5.2 - Mechas alisadas com ácido glioixílico (a); mechas alisadas com ácido glioixílico com aplicações de coloração (b); mechas alisadas com ácido glioixílico com aplicações de descolorante (c).

A Figura 5.2 (a) mostra que a aplicação de ácido glioixílico diminui significativamente a intensidade de emissão de Trp logo após uma única aplicação, e após três aplicações a intensidade foi praticamente a metade da intensidade com uma aplicação. Essa diminuição da intensidade de emissão do Trp mostra que o uso do ácido glioixílico afeta a matriz amorfa, local onde se situa o Trp, além disso a intensidade de fluorescência dos resíduos de triptofano são muito sensíveis ao

ambiente químico na matriz protéica, e o ambiente químico neste caso é extremamente ácido (pH 1,5-2,0).

A Figura 5.2 (b) mostra que as mechas alisadas com o ácido glicólico e posteriormente coloridas obtiveram uma drástica redução do conteúdo do Trp, assim o alisante em conjunto com a coloração é extremamente incompatível para a matriz.

Na Figura 5.2 (c) pode ser observado que a combinação da descoloração seguida de alisamento também é bastante danosa à matriz. No entanto, a combinação do alisamento seguido de descoloração, resulta num aumento na emissão de Trp, pois os subprodutos de degradação do Trp e da melanina são formados durante este processo e são altamente fluorescente.

A Tabela 5.2 apresenta as médias das intensidades de emissão do Trp ($[\lambda=340\text{nm}]$) (Unid. Arbitrária) das mechas com aplicações do ácido glicólico, mechas com aplicações de ácido glicólico e aplicações de coloração e mechas com aplicações de ácido glicólico e aplicações de descolorante.

TABELA 5.2 - Médias das intensidades de emissão do Trp ($[\lambda=340\text{nm}]$) (Unid. Arbitrária) das, mechas com aplicações de ácido glicólico, coloridas e descoloridas.

MECHAS	MÉDIAS DAS INTENSIDADES DE EMISSÃO DO TRP ($[\lambda=340\text{nm}]$) (Unid. Arbitrária)
1AG	4028
3AG	2778
3AG1C	1125
3AG3C	884
3AG1D	3072
3AG3D	3275
3D3AG	1614

Na Figura 5.3 observa-se os espectros de fluorescência das mechas do grupo com aplicações do alisante contendo formol, aplicações do alisante com formol e aplicações de colorações e aplicações de alisante com formol e aplicações de descolorante.

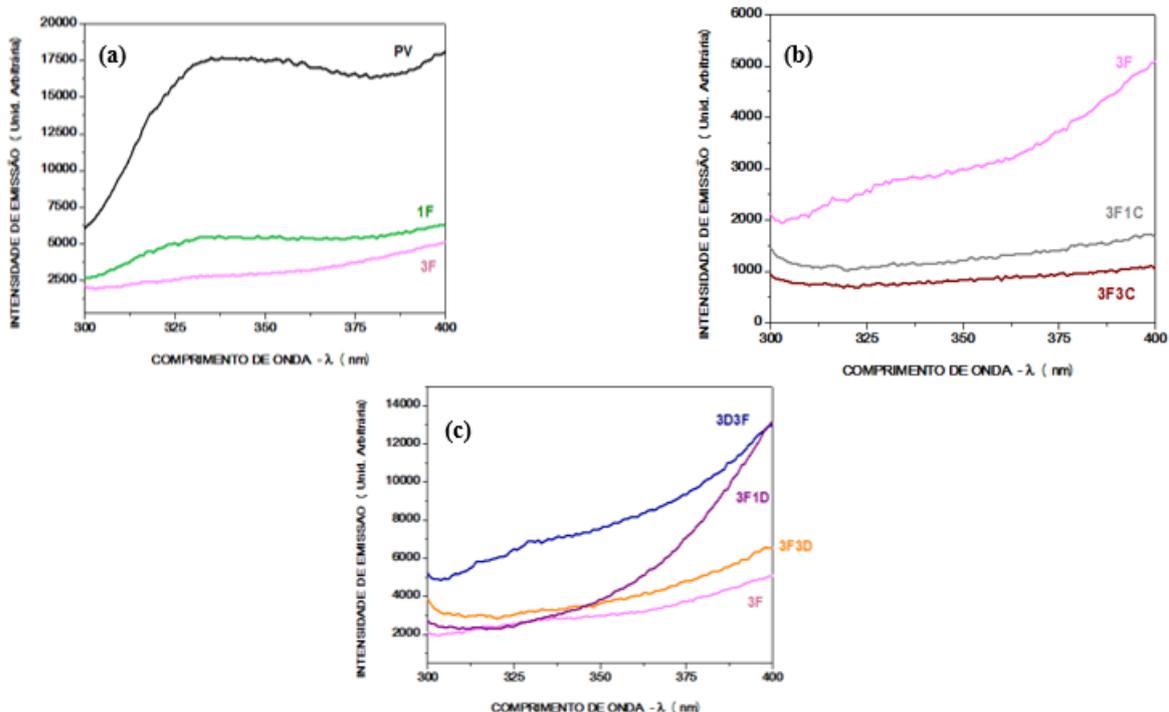


FIGURA 5.3 - Mechas com aplicações de alisante com formol (a); mechas com aplicações de alisante com formol e aplicações de coloração (b); mechas com aplicações de alisante com formol e aplicações de descolorante (c).

A Figura 5.3(a) apresenta redução do Trp quando comparado o padrão virgem tanto com uma aplicação de formol como com três aplicações de formol, sendo sua queda mais acentuada com três aplicações. A drástica redução observada é consequência da degradação do Trp o que indica degradação da matriz amorfa pelo formaldeído.

Segundo o modelo sugerido por SUZUTA et al (2012) existem 5 tipos de ligações de dissulfeto da cistina. As ligações nos filamentos intermediários (IF) da queratina, entre os IF, entre os IF e os glóbulos da matriz amorfa, entre os glóbulos da matriz e também dentro dos glóbulos. Quando ocorrem os processos de mudança química dentro da fibra capilar deve-se considerar a difusão do agente modificador para dentro da fibra e também a acessibilidade das moléculas. No caso das ligações dissulfeto da cistina as mais acessíveis são as que estão entre os IF e os glóbulos da matriz, seguidos das ligações entre os glóbulos da matriz. Assim, é natural que a matriz seja mais atacada durante o processo de redução da cistina no alisamento com o formaldeído. Sendo o formol um gás com uma molécula pequena a taxa de difusão na fibra é bastante alta. Assim, acredita-se que sua reatividade também é alta, pois com apenas uma aplicação do formol a intensidade de Trp caiu cerca de 70% (Tabela 5.3).

A Figura 5.3(b) apresenta mecha com 3 aplicações de formol e apenas 1 aplicação de coloração, foi possível verificar que a emissão de Trp teve uma grande redução comparada com a mecha com apenas aplicações de formol, sendo a redução do Trp ainda mais acentuada com três aplicações da coloração, assim, a reincidência da coloração causa efeitos ainda mais danosos à fibra capilar.

O processo de coloração igualmente ao processo de descoloração, acontece em pH alto seguido de um processo oxidativo, porém este processo é menos intenso quando comparado ao processo de descoloração. Além disso, acredita-se que, de alguma forma, a coloração previne a formação dos subprodutos provenientes da degradação do Trp e da melanina e/ou forma algum tipo de ligação com eles que cause a inibição do fenômeno de emissão do Trp.

Foi possível verificar na Figura 5.3(c) que a aplicação do formol seguido de descoloração ou posteriormente a descoloração aumenta a emissão do Trp, fato este decorrente da degradação dos subprodutos do Trp e da melanina, que são bastantes fluorescentes.

A Tabela 5.3 apresenta as médias das intensidades de emissão ($[\lambda=340\text{nm}]$ (Unid. Arbitrária) das mechas com aplicações de formol, mechas com aplicações de formol e aplicações de coloração e mechas com aplicações de formol e aplicações de descolorante.

TABELA 5.3 - Médias das intensidades de emissão ($[\lambda=340\text{nm}]$ (Unid. Arbitrária) das mechas com aplicações de formol, coloridas e descoloridas.

MECHAS	MÉDIAS DAS INTENSIDADES DE EMISSÃO ($[\lambda=340\text{nm}]$ (Unid. Arbitrária)
1F	5464
3F	2835
3F1C	1141
3F3C	761
3F1D	3342
3F3D	7155
3D3F	3177

A Figura 4.4 apresenta os espectros de fluorescência das mechas do grupo com carbocisteína; carbocisteína e aplicações de colorações; carbocisteína e aplicações de descolorações.

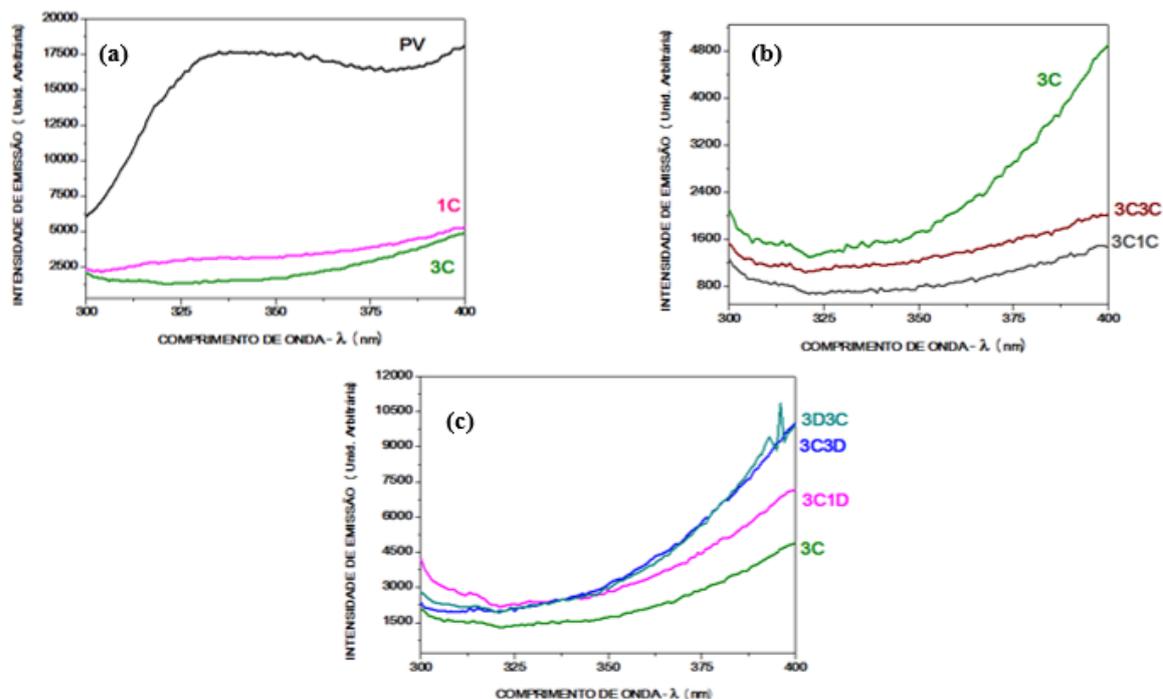


FIGURA 4.4 - Mechas com aplicações de carbocisteína (a); mechas com aplicações de carbocisteína e aplicações de coloração (b); mechas com aplicações de carbocisteína e aplicações de descolorante (c).

Na Figura 4.4(a) pode ser observado o efeito da carbocisteína na emissão do Trp, assim, quando se compara o PV com a aplicação do alisante com o ativo carbocisteína uma única vez e três vezes consecutivas é possível observar uma drástica diminuição da emissão do aminoácido Trp, ou seja, a degradação do Trp. É importante ressaltar que o Trp está sendo utilizado neste trabalho como um marcador molecular indireto para monitorar os danos sofridos na matriz amorfa, local onde ele se situa, conseqüentemente é possível observar que a carbocisteína degrada a matriz amorfa da fibra capilar.

A Figura 4.4(b) é bastante interessante, a mecha com 3 aplicações de carbocisteína e apenas 1 aplicação de coloração, obteve um redução da emissão de Trp maior do que quando foi colorida três vezes. Mas de qualquer forma o uso da carbocisteína em conjunto com a coloração afeta a matriz amorfa dos cabelos.

Por fim, a Figura 4.4(c) quando se alisa a fibra com a carbocisteína e em seguida realizadas as aplicações de descoloração, ou descoloração seguida do alisamento com a carbocisteína (processo inverso) há um aumento da emissão de Trp comparada com as aplicações somente da carbocisteína, o que sugere que os produtos intermediários da melanina são formados durante o

processo de descoloração em conjunto com a carbocisteína, os quais são altamente fluorescentes.

O aumento de emissão de Trp nos processos de descolorir antes ou depois da aplicação do alisante com a carbocisteína é praticamente a mesma, ou seja, a ordem de descoloração afeta praticamente da mesma forma a fibra capilar, seja ela realizada antes ou depois da aplicação da carbocisteína.

A Tabela 5.4 apresenta as médias das intensidades de emissão ($[\lambda=340\text{nm}]$) (Unid. Arbitrária) das mechas com aplicações de carbocisteína, mechas com aplicações de carbocisteína e aplicações de coloração e mechas com aplicações de carbocisteína e aplicações de descolorante.

TABELA 5.4 - Médias das intensidades de emissão ($[\lambda=340\text{nm}]$) (Unid. Arbitrária) das mechas com aplicações de carbocisteína, coloridas e descoloridas.

MECHAS	MÉDIA SDAS INTENSIDADES DE EMISSÃO ($[\lambda=340\text{nm}]$) (Unid. Arbitrária)
1C	3134
3C	1559
3C1C	769
3C3C	1165
3C1D	2580
3C3D	2579
3D3C	2488

A Figura 5.5 apresenta os espectros de fluorescência das mechas do grupo controle e o grupo com tioglicolato de amônio.

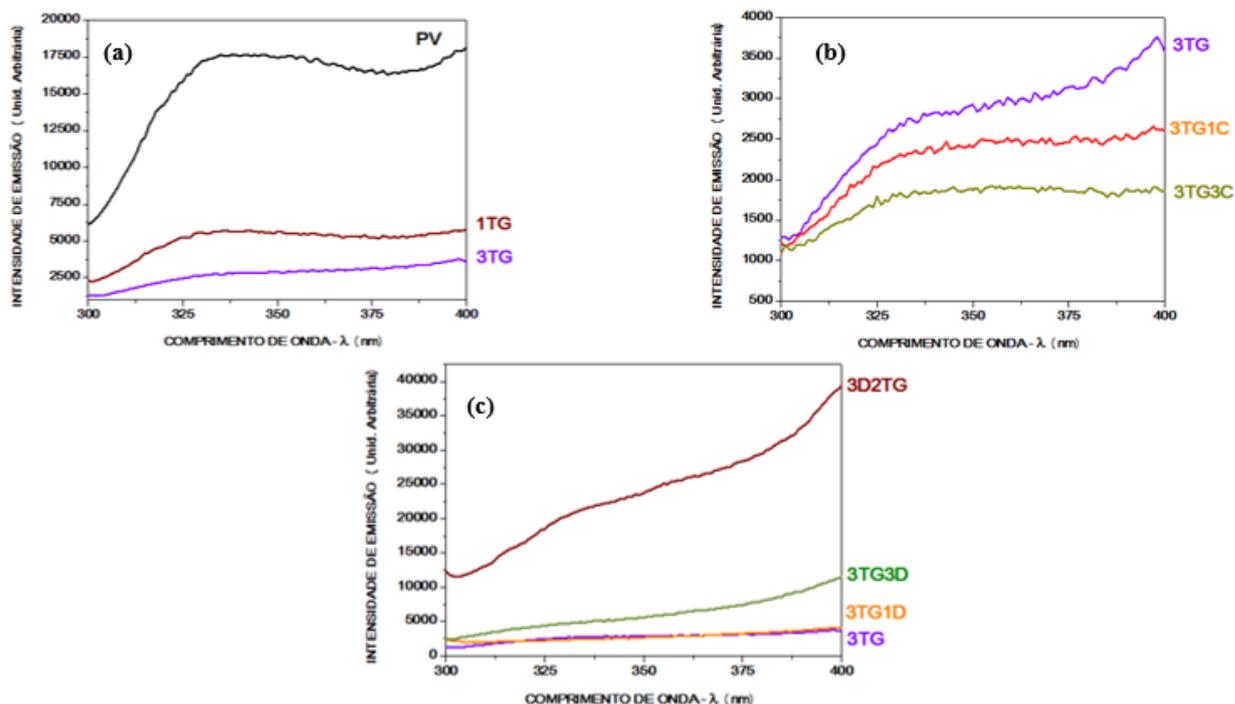


FIGURA 5.5 - Mechas com aplicações de tioglicolato de amônio (a); mechas com aplicações de tioglicolato de amônio e aplicações de coloração (b); mechas com aplicações de tioglicolato de amônio e aplicações de descolorante (c).

Na Figura 5.5(a) é possível notar que sucessivos procedimentos de alisamentos com tioglicolato de amônio promoveram a degradação do Trp, demonstrando que os danos são irreversíveis na matriz amorfa onde se situa o Trp.

Na Figura 5.5(b) fica nítida a queda da fluorescência da espécie em questão quando o cabelo foi alisado com tioglicolato de amônio e posteriormente colorido, sendo que a reincidência da coloração causa efeitos ainda mais danosos à fibra capilar. Por último a Figura 5.5(c) mostra que a aplicação do tioglicolato de amônio seguido de descoloração aumenta a emissão de Trp, ou seja, os subprodutos do Trp e melanina são formados, os quais são altamente fluorescentes.

Por fim, foi observado uma diferença significativa entre a mecha que foi alisada com o tioglicolato de amônio e posteriormente descolorida e o inverso do processo, ou seja, descolorida e em seguida alisada com TGA. Isso porque, no primeiro caso, ocorre primeiramente redução e depois a oxidação, enquanto que, ao descolorir primeiro, ocorre a oxidação e, posteriormente, a redução. É importante ressaltar que a mecha que sofreu alisamento após as descolorações não suportou a terceira aplicação do tioglicolato de amônio, sendo assim, essa

mecha foi alisada somente duas vezes após a descoloração, uma terceira aplicação iria liquefazer as fibras capilares.

A Tabela 5.5 apresenta as médias das intensidades de emissão ($[\lambda=340\text{nm}]$) (Unid. Arbitrária) das mechas com aplicações de tioglicolato de amônio, mechas com aplicações de tioglicolato de amônio e aplicações de coloração e mechas com aplicações de tioglicolato de amônio e aplicações de descolorante.

TABELA 5.5 - Médias das intensidades de emissão ($[\lambda=340\text{nm}]$) (Unid. Arbitrária) das mechas com aplicações de tioglicolato de amônio, coloridas e descoloridas.

MECHAS	MÉDIAS DAS INTENSIDADES DE EMISSÃO ($[\lambda=340\text{nm}]$) (Unid. Arbitrária)
1TG	5599
3TG	2829
3TG1C	2322
3TG3C	1871
3TG1D	2524
3TG3D	8043
3D2TG	22184

5.2 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA MECÂNICA

De acordo com LIMA (2016), no interior da fibra capilar é encontrado o córtex, o qual é o responsável pela resistência mecânica, e é no córtex que acontecem as transformações químicas como o alisamento, coloração, descoloração, entre outras.

A medida das propriedades mecânicas da fibra capilar está associada à geometria e ao estado de conservação dos fios. Assim, quando se aplica uma força tensora sobre o fio é possível avaliar a sua deformação, a qual está relacionada a três etapas: até 3% de alongamento de seu comprimento inicial (região elástica ou Hookena), entre 3% e 30% (região plástica) e alongamento superior a 30% (região pós plástica), sendo que nesta última etapa o fio enrijece e é rompido, como citado por LIMA (2016).

Como mencionado por ROBBINS (1994) a tensão de ruptura é uma medida macroscópica que representa a integridade da α -queratina, isto é, se a tensão de ruptura for 50% menor, a queratina também perdeu 50% de sua integridade.

O gráfico de tensão de ruptura do grupo controle está representada na Figura 5.6.

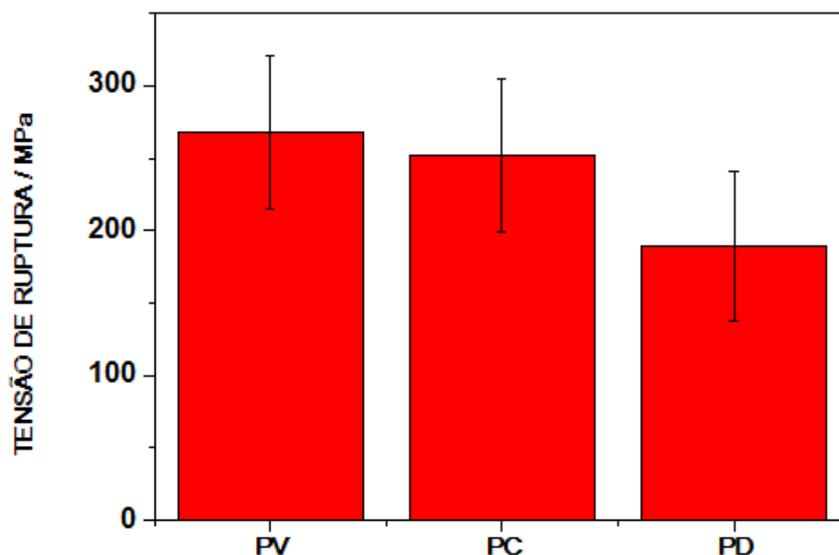


FIGURA 5.6 - Tensão de ruptura das mechas do grupo controle.

Na Figura 5.6 é possível observar que o padrão virgem se apresentou significativamente mais resistente que o padrão descolorido enquanto que, em relação ao padrão colorido, essa diferença mostrou-se menos pronunciada. De fato, o processo de despigmentação causa mais danos à fibra capilar pois, ocorre em pH mais elevado e também é um processo oxidativo intenso. O processo de coloração diminui a tensão de ruptura em cerca de 6% comparado com o padrão, enquanto a descoloração tem uma queda de 29% da tensão de ruptura, ou seja, a coloração fez com que houvesse uma perda de 6% da queratina da fibra capilar e a descoloração acarretou em uma perda de queratina de 29% quando comparada com o padrão.

A Figura 5.7 apresenta os gráficos de tensão de ruptura com 1 aplicação e 3 aplicações de ácido glicólico, além dos processos de coloração e descoloração concomitantemente ao alisamento com esse ácido.

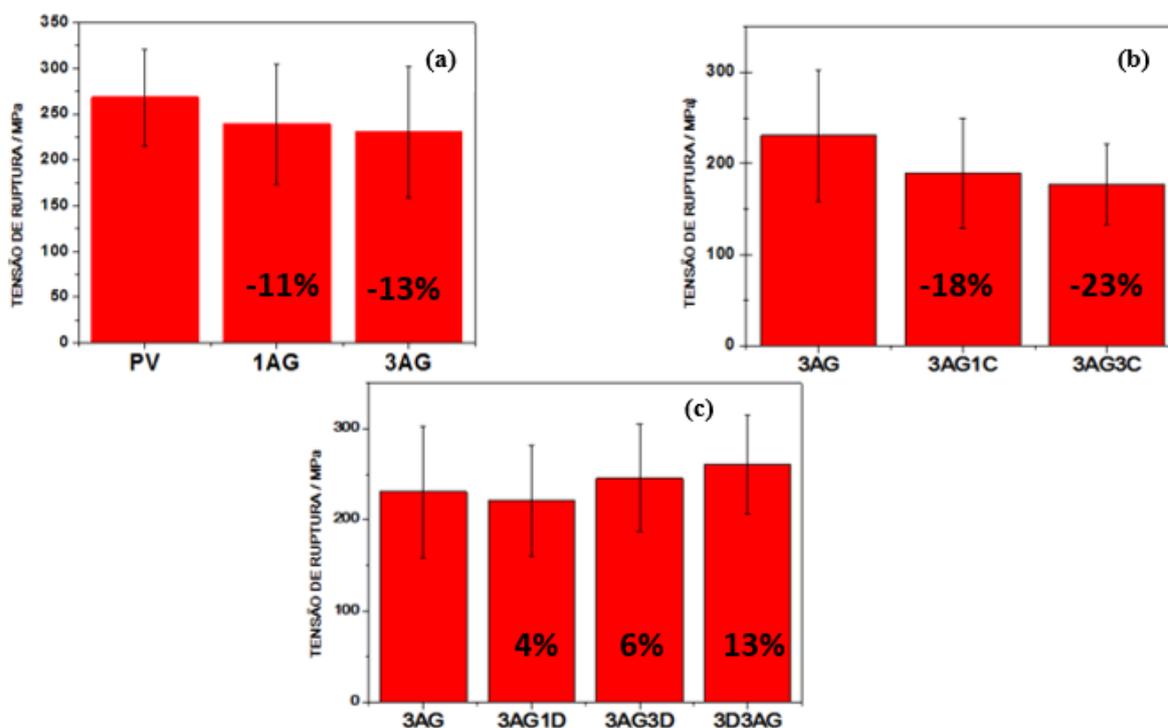


FIGURA 5.7 - Tensão de ruptura de: a) mechas com aplicações do ácido glicólico; b) mechas com aplicações de ácido glicólico e aplicações de coloração e; c) mechas com aplicações de ácido glicólico e aplicações de descolorante; n=15.

A Figura 5.7(a) mostra um decréscimo após a primeira aplicação do ácido glicólico, e após a terceira aplicação do alisante o decréscimo foi mínimo. A porcentagem de perda de queratina comparada com o padrão virgem foi cerca de 11% quando se alisou o cabelo uma única vez. Quando se triplicou as aplicações de alisante a perda de queratina foi de 13%. A diferença de porcentagem com uma única aplicação e com três aplicações foi pequena, cerca de 2%.

Na Figura 5.7(b) é possível verificar que o processo de coloração após o alisamento afeta a resistência mecânica da fibra, ou seja, com uma única aplicação de coloração há uma perda de 18% da queratina e à medida que se triplicaram as aplicações do alisante a perda de queratina foi de 23%.

Por fim, a Figura 5.7(c) demonstra que logo após a primeira descoloração as propriedades mecânicas tem um pequeno decréscimo, a fibra capilar perde cerca de 4% de queratina. À medida que se aumenta a descoloração ou se descolore anteriormente ao alisamento, há uma melhora nas propriedades mecânicas das fibras reforçando a hipótese que o processo oxidativo após a redução refaz parte das ligações dissulfídicas quebradas.

A consequência dessas reações é um aumento da cistina em comparação à fibra somente reduzida pelo alisamento. No entanto, trabalhos anteriores com espectroscopia Raman mostram que a ligação S-S passa a apresentar uma conformação diferente da original, isto é, passa de GGG para TGG, como citado em PICON et al (2014).

A Figura 5.8 apresenta os gráficos de tensão de ruptura com 1 aplicação e 3 aplicações de formol, além dos processos de coloração e descoloração concomitantemente ao alisamento.

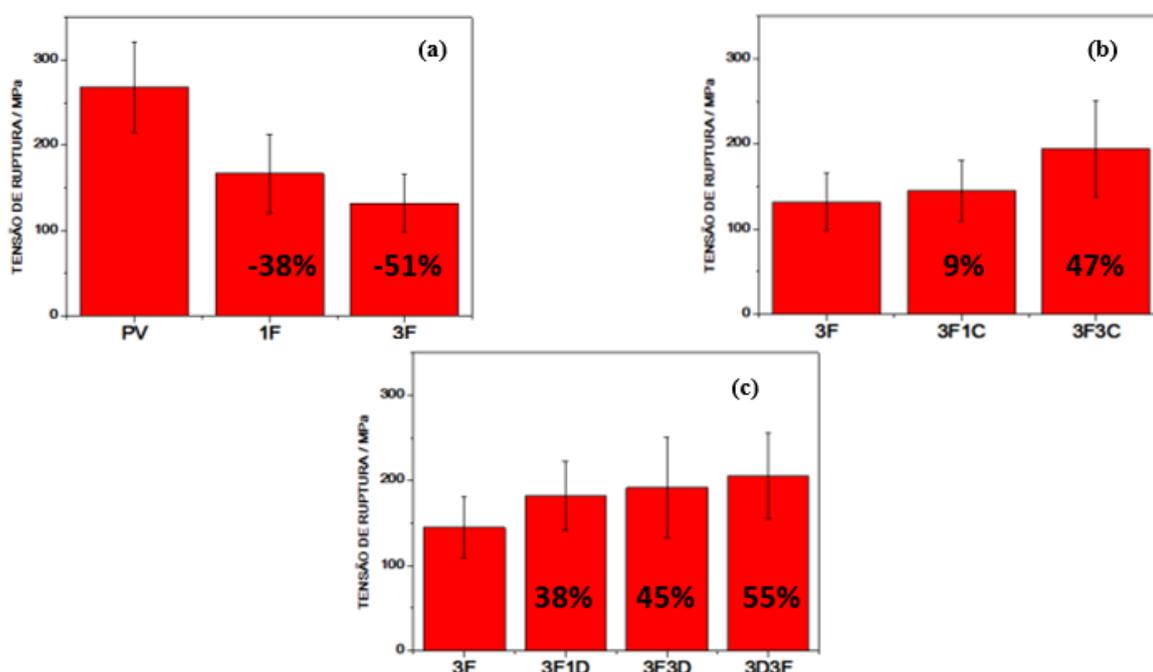


FIGURA 5.8 - Tensão de ruptura de: a) mechas com aplicações do formol; b) mechas com aplicações de formol e aplicações de coloração e; c) mechas com aplicações de formol e aplicações de descolorante; n=15.

A Figura 5.8(a) mostra um decréscimo significativo da tensão de ruptura da fibra após a primeira aplicação do formaldeído, há uma perda de aproximadamente 38% e após a terceira aplicação do alisante o decréscimo é ainda maior, indicando uma perda de 51% da estrutura da queratina.

É possível verificar na Figura 5.8(b) um aumento na porcentagem de queratina, quando comparado com o cabelo alisado três vezes com formol. O cabelo alisado três vezes com formol e posteriormente colorido uma vez tem um aumento de 9% da tensão de ruptura e quando se aumenta a quantidade de coloração o aumento é de 47%.

Na Figura 5.8(c) também é possível verificar que ocorre um aumento da tensão de ruptura quando se descolore o cabelo, com apenas uma descoloração o aumento é de 38% e quando se descolore três vezes o aumento é de 45%, mas o maior aumento ocorre quando o processo é o inverso, ou seja, o cabelo é descolorido e posteriormente alisado, há um aumento de 55% da tensão de ruptura.

Assim, os gráficos das Figuras 5.8(b) e 5.8(c) mostraram que o processo de coloração e descoloração afetam muito a resistência mecânica da fibra quando comparada à mecha alisada, fazendo com que o valor de tensão de ruptura aumentasse. Assim, o processo de oxidação por meio da coloração ou descoloração após o processo redutivo pelo uso do formaldeído claramente refaz ligações químicas da queratina. Um mecanismo de ação do formaldeído na fibra capilar será apresentado ao longo desse trabalho.

A Figura 5.9 apresenta os gráficos de tensão de ruptura com 1 aplicação e 3 aplicações de carbocisteína, além dos processos de coloração e descoloração concomitantemente ao alisamento.

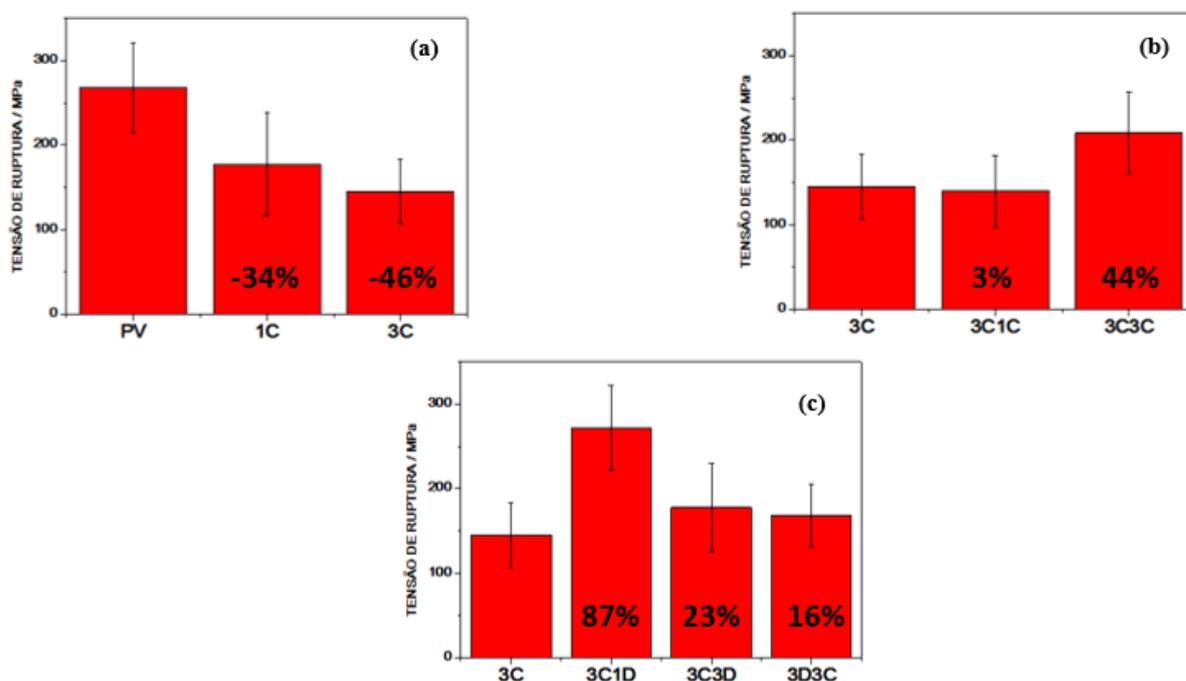


FIGURA 5.9 - Tensão de ruptura de: a) mechas com aplicações de Carbocisteína; b) mechas com aplicações de Carbocisteína e aplicações de coloração e; c) mechas com aplicações de Carbocisteína e aplicações de descolorante; n=15.

A Figura 5.9(a) mostra que o processo de alisamento com carbocisteína afeta a queratina e diminui sua tensão de ruptura, assim, com uma única aplicação do ativo há uma queda de 34% da queratina e à medida que se

aumentam as aplicações do alisante, a porcentagem de queratina cai 46%. Assim, o cabelo perde praticamente metade da porcentagem de queratina com 3 aplicações do alisante.

As Figura 5.9(b) e 5.9(c) são bastante interessantes, pois o processo de alisamento (redução) seguido de coloração (oxidação moderada) ou descoloração (oxidação intensa) melhoram a integridade física da α -queratina. O processo inverso com descoloração seguido de alisamento também.

O uso do alisante associado a uma única aplicação de coloração afeta muito pouco a integridade da queratina (3%). Porém, com a aplicação de três ciclos de coloração há uma aumento da tensão de ruptura (44%).

Nos cabelos descoloridos também há o aumento da tensão de ruptura, o maior aumento foi quando se alisou e descoloriu apenas uma vez (87%), o menor aumento da tensão de ruptura é quando se descolore anteriormente ao alisamento, sendo seu aumento de apenas 16%.

A Figura 5.10 apresenta os gráficos de tensão de ruptura com 1 aplicação e 3 aplicações de tioglicolato de amônio, além dos processos de coloração e descoloração, concomitantemente ao alisamento.

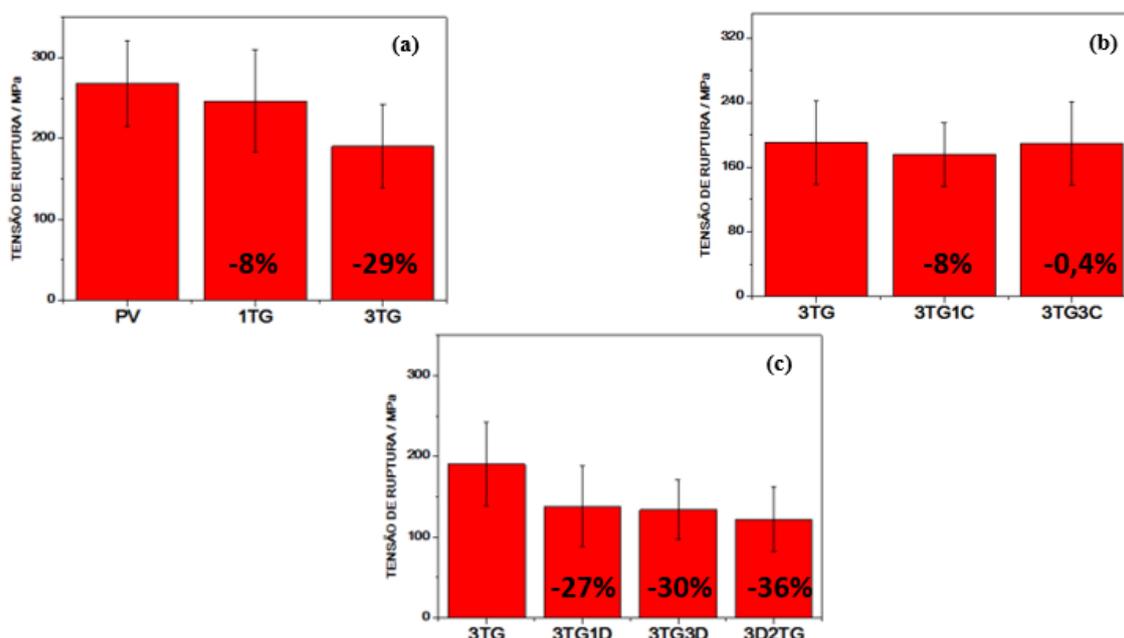


FIGURA 5.10 - Tensão de ruptura de: a) mechas com aplicações de tioglicolato de amônio; b) mechas com aplicações de tioglicolato de amônio e aplicações de coloração e; c) mechas com aplicações de tioglicolato de amônio e aplicações de descolorante; n=15.

Na Figura 5.10(a) a diminuição na tensão de ruptura após a primeira aplicação não foi considerada expressiva (8%), com o aumento de aplicações de alisante à base de tioglicolato de amônio há uma queda de cerca de 29% da da tensão de ruptura. Esse resultado indica que a queratina também foi danificada durante o processo e não só as ligações dissulfídicas entre a IF e a matriz citadas anteriormente.

A Figura 5.10(b), por sua vez, mostra que a queda da tensão de ruptura da fibra foi muito pequena com o uso do alisante, concomitantemente à coloração ; sendo ela ainda menor com três da colorações, onde houve perda de 0,4% de queratina somente.

No processo de descoloração, Figura 5.10(a), a tensão de ruptura da fibra cai à medida que se aumentam as aplicações do descolorante, sendo que com apenas uma aplicação a queda da tensão de ruptura é de 27% e com o aumento das aplicações do descolorante passa a ser de 30%. O processo inverso, ou seja, a descoloração anteriormente à aplicação do alisante ocasiona uma queda de 36% da tensão de ruptura. Vale lembrar que a mecha foi alisada neste processo somente duas vezes. Assim, o uso de tioglicolato de amônio associado aos processos químicos de coloração e também de descoloração, afetam a queratina.

A energia de ruptura é a energia necessária para promover a ruptura dos fios, parâmetro também conhecido como tenacidade. A Figura 5.11 apresenta a energia de ruptura das mechas controles e após 1 e 3 aplicações de alisamento com o ácido glioxílico, além dos processos de coloração e descoloração concomitantemente ao alisamento.

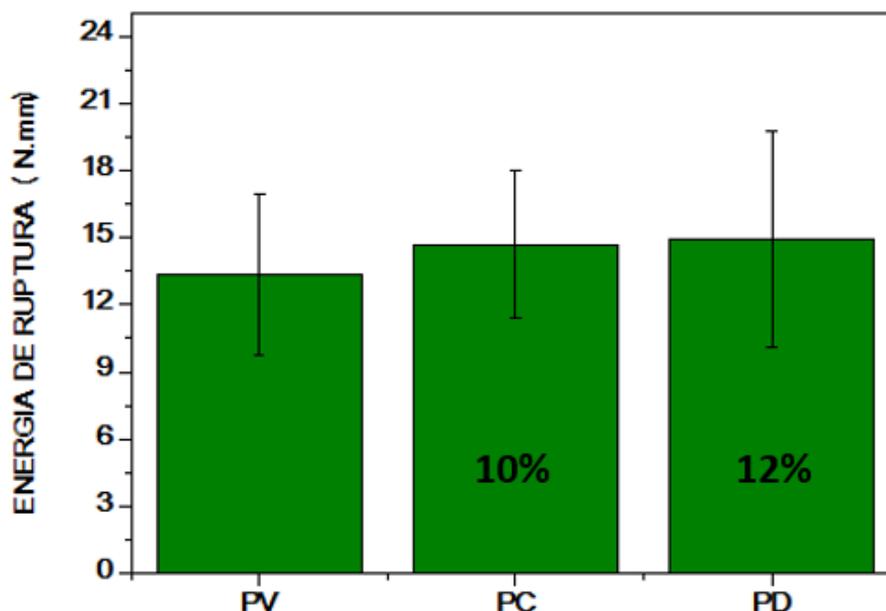


FIGURA 5.11 - Energia de ruptura, tenacidade em N.mm: Tensão de ruptura das mechas do grupo controle; n=15.

Na Figura 5.11 a energia de ruptura dos padrões coloridos e descoloridos é maior comparada com o padrão virgem, esse fato é consequência da maior resistência mecânica da mecha virgem, cuja queratina encontra-se mais íntegra do que nas demais mechas, e de sua menor fluência.

A Figura 5.12 apresenta os gráficos de energia de ruptura com 1 aplicação e 3 aplicações de ácido glioxílico.

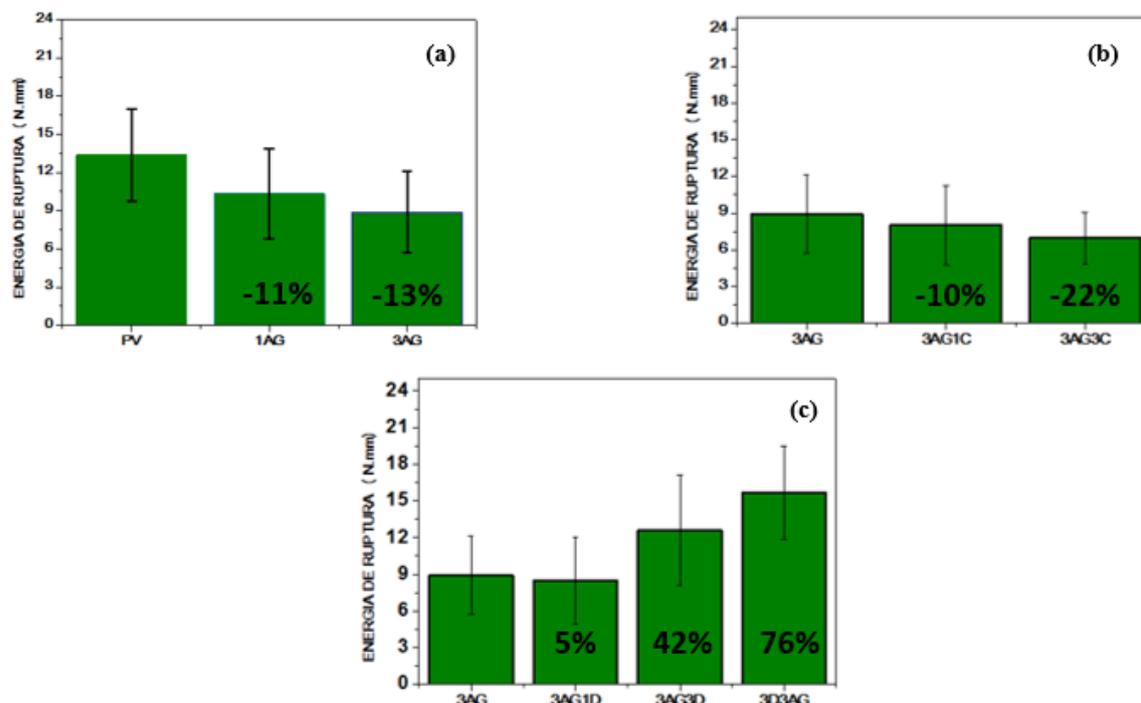


FIGURA 5.12 - Energia de ruptura, tenacidade em N.mm: a) mechas com aplicações do ácido glicóxico; b) mechas com aplicações de ácido glicóxico e aplicações de coloração e; c) mechas com aplicações de ácido glicóxico e aplicações de descolorante; n=15.

A Figura 5.12(a) mostra que a energia de ruptura é diminuída com o uso do ácido glicóxico, ou seja, há uma queda da energia de ruptura de 11% dos cabelos alisados somente uma vez com o ácido glicóxico comparado com a energia de ruptura das mechas do cabelo padrão virgem, quando se aumenta três vezes a aplicação do alisante a energia de ruptura cai cerca de 13% comparada com a mecha virgem padrão.

Com a coloração, também ocorre um efeito simultâneo de perda da resistência mecânica com diminuição da elasticidade, o cabelo alisado e colorido somente uma vez tem uma queda de energia de ruptura de 10% e quando se aumentam as aplicações de coloração a energia de ruptura cai 22% comparado com as mechas alisadas três vezes com ácido glicóxico, como observado na Figura 4.12(b).

Na Figura 5.12(c) o cabelo alisado e descolorido uma única vez teve uma queda de energia de ruptura de 5% comparado com o cabelo apenas alisado e quando se aumentam as aplicações de descolorações a energia de ruptura chega a cair 42%, sendo sua maior queda no processo inverso, ou seja, descolorir antes

da aplicação do alisante, onde a queda da energia de ruptura foi de 76% comparada com o cabelo apenas alisado.

Assim, quando se alisa e descolore os cabelos a energia de ruptura aumenta pelo efeito conjunto de aumento de resistência mecânica dos IF e maior elasticidade da matriz, o mesmo acontece quando foi realizado o processo inverso, ou seja, descoloração anteriormente ao alisamento.

A Figura 5.13 apresenta a energia de ruptura das mechas controles e após 1 e 3 aplicações de alisamento com o formol, além dos processos de coloração e descoloração concomitantemente ao alisamento.

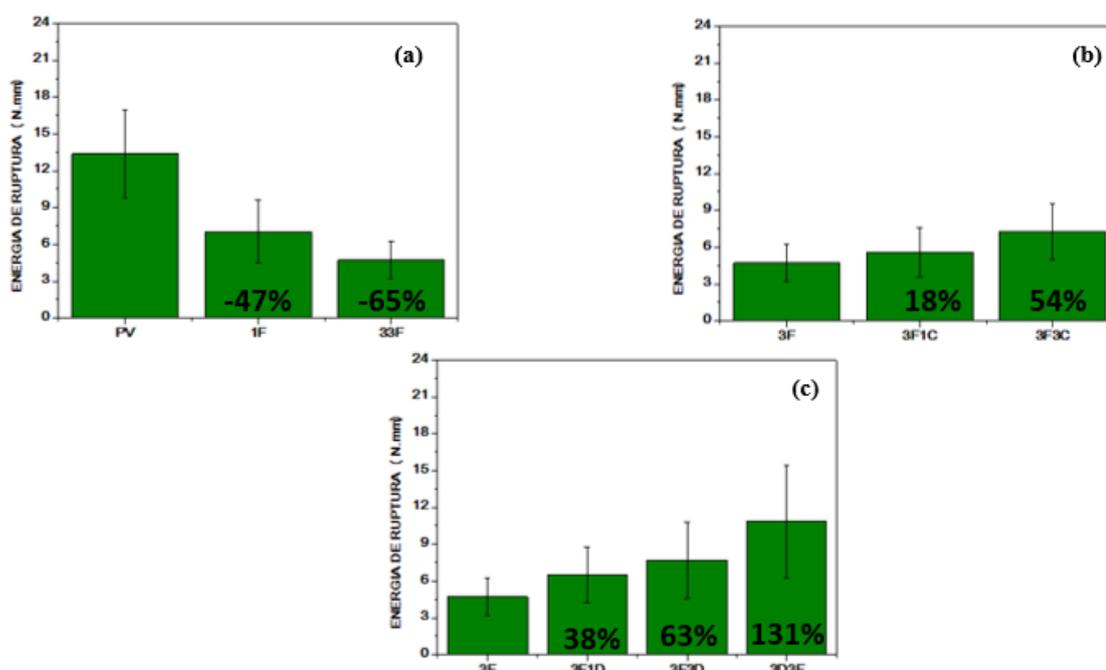


FIGURA 4.13 - Energia de ruptura, tenacidade em N.mm: a) mechas com aplicações do formol; b) mechas com aplicações de formol e aplicações de coloração e; c) mechas com aplicações de formol e aplicações de descolorante; n=15.

Na Figura 5.13(a) observa-se uma redução acentuada da tenacidade da fibra após o processo de alisamento, há uma queda da tenacidade de 47% com apenas uma única aplicação de formol e uma queda de 65% com três aplicações do formol comparado com o padrão virgem. Esse efeito é causado pela diminuição da resistência da fibra causada na queratina e a concomitante diminuição da deformação específica causada pelo endurecimento da fibra.

Nos casos das mechas alisadas com formol e coloridas, Figura 5.13(b), há um aumento da tenacidade de 18% com uma única aplicação de coloração e de 54% com três aplicações de colorações comparado com o cabelo alisado com formol três vezes. Na figura 4.13(c) as mechas alisadas com formol e descoloridas uma única vez tem um aumento 38% da tenacidade, com o aumento das descolorações a tenacidade chega a aumentar 63% comparada com as mechas apenas alisadas. O processo inverso, ou seja, descoloração anteriormente ao alisamento com formol faz com que a tenacidade tenha um aumento de 131%.

Assim, no caso dos cabelos coloridos e descoloridos em conjunto com o formaldeído a tenacidade aumenta devido principalmente à melhoria da resistência mecânica da fibra.

A Figura 5.14 apresenta a energia de ruptura das mechas controles e após 1 e 3 aplicações de alisamento com a carbocisteína, além dos processos de coloração e descoloração concomitantemente ao alisamento.

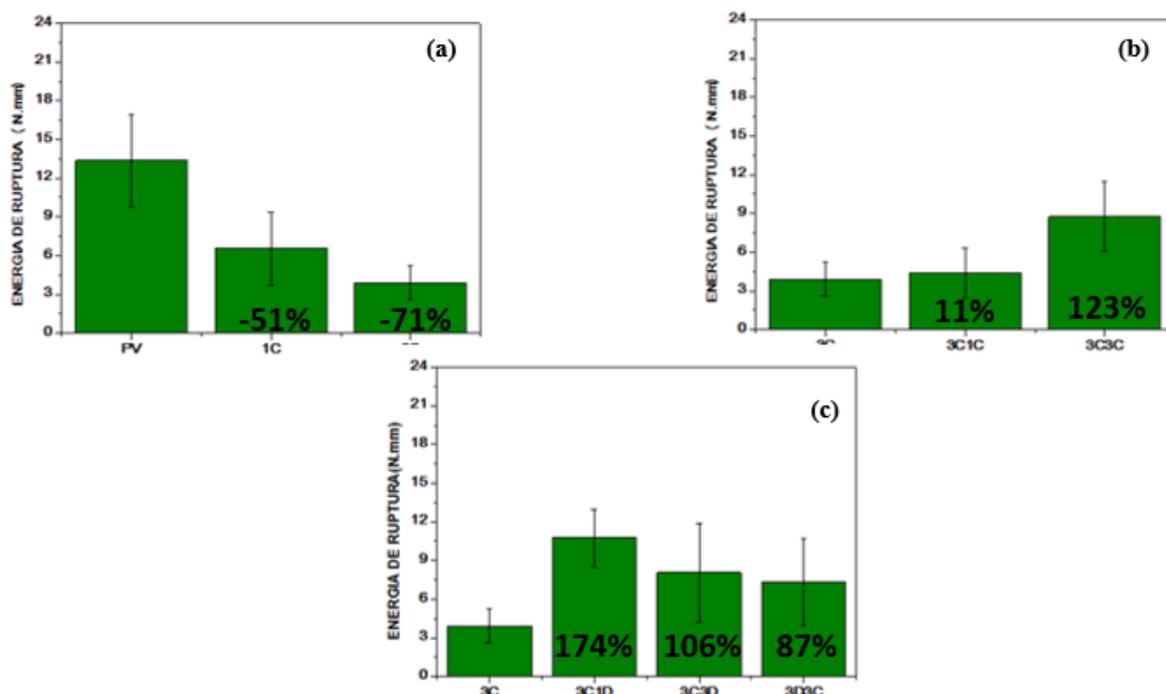


FIGURA 5.14 - Energia de ruptura, tenacidade em N.mm: a) mechas com aplicações da Carbocisteína; b) mechas com aplicações de Carbocisteína e aplicações de coloração e; a) mechas com aplicações de Carbocisteína e aplicações de descolorante; n=15.

A Figura 5.14(a) mostra redução da tenacidade da fibra após o uso consecutivo da carbocisteína. A diminuição da resistência mecânica ocasionada

na queratina, em conjunto com o endurecimento da fibra, causa o efeito de redução da tenacidade. Com apenas uma aplicação do ativo carbocisteína, a tenacidade cai cerca de 51% e com o aumento das aplicações do alisante a tenacidade cai cerca de 71% comparada com a mecha padrão virgem.

Nos casos das mechas coloridas após o alisamento com a carbocisteína, figura 5.14(b), a tenacidade aumenta devido à melhora da resistência mecânica da fibra. Com uma aplicação de coloração a tenacidade aumenta 11% ; porém, à medida que se aumentou a aplicação de coloração a tenacidade obteve um aumento de 123% comparada com a mecha padrão virgem.

A descoloração aumenta a tenacidade da fibra quando comparada com a mecha apenas alisada com a carbocisteína (174%), com o aumento de aplicações de descolorações a tenacidade tem um ganho de 106% e com o processo inverso a tenacidade aumenta 87%. Porém, quanto mais a mecha é descolorida mais ela perde a sua tenacidade, facilitando sua ruptura, o mesmo acontece quando é descolorida antes da aplicação do alisante.

A Figura 5.15 apresenta a energia de ruptura das mechas controles e após 1 e 3 aplicações de alisamento com o tioglicolato de amônio, além dos processos de coloração e descoloração concomitantemente ao alisamento.

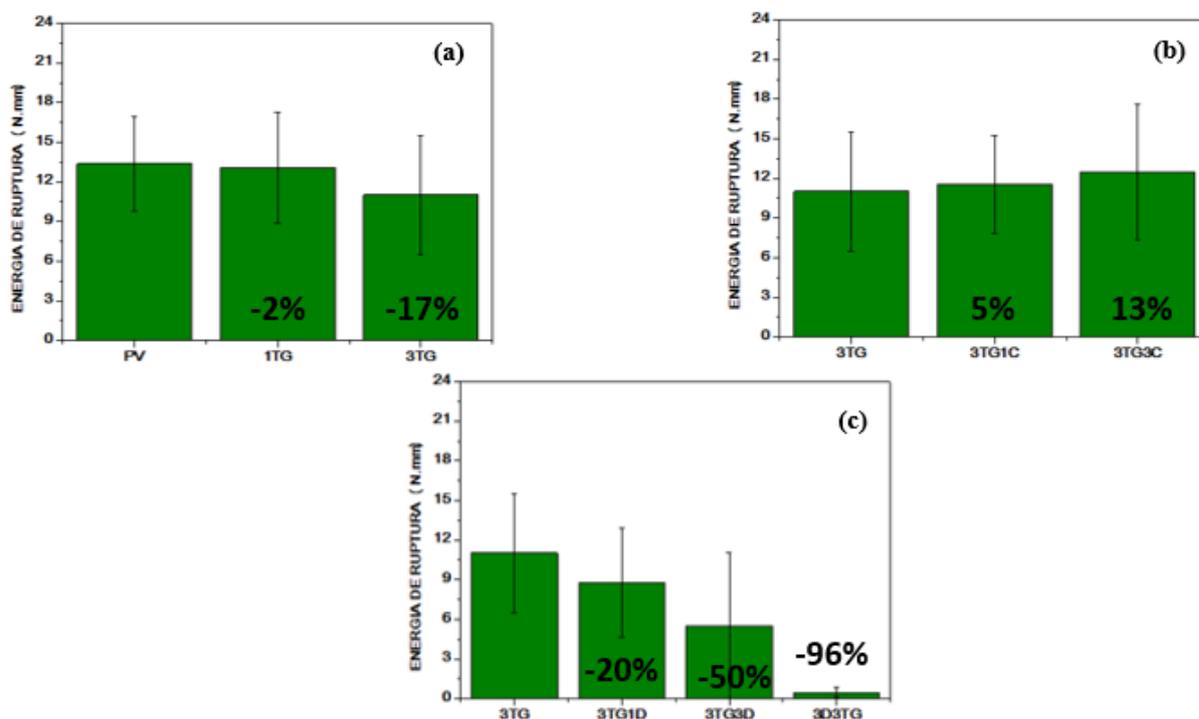


FIGURA 5.15 - Energia de ruptura, tenacidade em N.mm: a) mechas com aplicações do tioglicolato de amônio; b) mechas com aplicações tioglicolato de amônio e aplicações de coloração e; c) mechas com aplicações tioglicolato de amônio e aplicações de descolorante; n=15.

Na Figura 5.15(a) observa-se que o acúmulo de aplicações de tioglicolato de amônio provoca a diminuição da energia necessária para a ruptura, uma vez que o fio se torna mais frágil, com uma aplicação de tioglicolato de amônio há uma queda de 2% da tenacidade e à medida que se aumentam as aplicações do alisante, a tenacidade diminui cerca de 17% comparada com a mecha padrão virgem

Na Figura 5.15(b) a aplicação de coloração em fios previamente alisados com o tioglicolato de amônio torna menor a energia para promover a ruptura, devido à maior fluência. Com uma aplicação de coloração a tenacidade aumenta 5% e com o aumento de aplicações de coloração a tenacidade tem um ganho de 13% comparado com as mechas apenas alisadas com o tioglicolato de amônio. Assim, pode-se observar uma pequena flutuação para os fios coloridos em triplicata que pode ser atribuída à variabilidade dos fios após os tratamentos.

Em 5.15(c) as energias necessárias decaem significativamente, demonstrando a menor resistência ao estresse mecânico. Assim, uma única aplicação de descolorante em cabelos previamente alisados com tioglicolato de amônio a tenacidade tem uma queda de 20%, aumentando as aplicações de descolorações a tenacidade diminui cerca de 50% comparada com a dos cabelos apenas alisados com o tioglicolato de amônio. O processo inverso, ou seja, descolorir anteriormente ao alisamento, faz com que a queda da tenacidade chega a cair quase 100 % comparada com as mechas apenas alisadas com o tioglicolato de amônio.

5.3 AVALIAÇÃO DAS IMAGENS DE FEG – SEM (MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE EMISSÃO DE CAMPO)

A avaliação por FEG-SEM apresenta-se bastante eficiente para a estimativa do grau dos danos causados pelos tratamentos químicos e modificações morfológicas superficiais.

A Figura 5.16 revela as alterações superficiais das fibras capilares das mechas padrões.

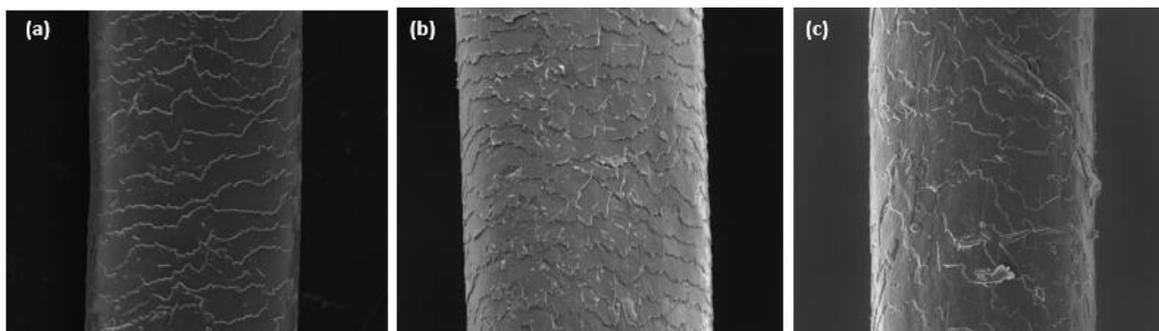


FIGURA 4.16 - Imagens de microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG) com aumento de aproximadamente 2.000x da: a) amostra padrão virgem; b) amostra padrão colorido e; c) amostra padrão descolorido.

Na Figura 5.16(a) pode ser observada uma estrutura mais preservada comparada com os padrões coloridos (Figura 5.16 b) e descoloridos (Figura 5.16 c). O padrão descolorido é o que possui a superfície com maior quantidade de danos, como o deslocamento e elevação das cutículas, esses danos são esperados uma vez que, o processo de descoloração é quimicamente agressivo, pois faz uso de agentes oxidantes fortes.

A Figura 5.17 mostra as imagens FEG da mecha padrão virgem e das mechas que sofreram o processo de alisamento com o ácido glicólico apenas 1 vez e com 3 aplicações consecutivas.

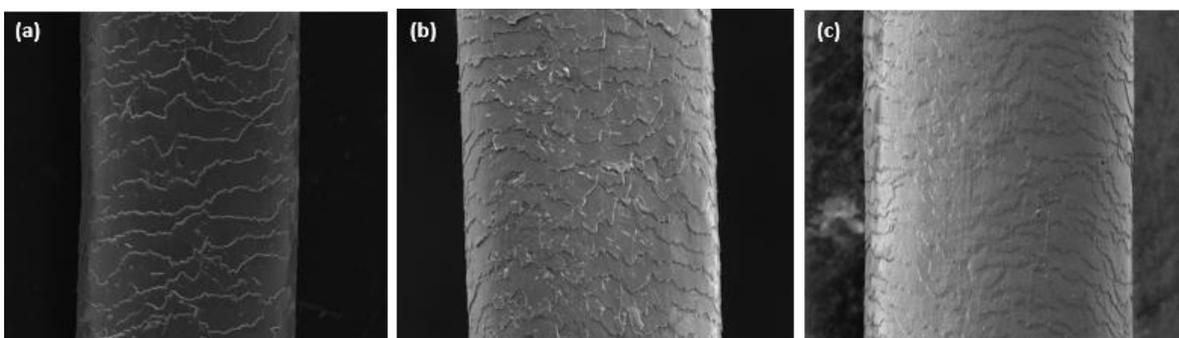


FIGURA 5.17 - Imagens de microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG) com aumento de aproximadamente 2.000x: a) padrão virgem; b) 1 aplicação de ácido glicólico e; c) 3 aplicações de ácido glicólico.

Após 1 aplicação do ácido glicólico a fibra capilar sofre uma grande lixiviação em sua superfície e com a aplicação 3 vezes consecutivas do alisante observa-se uma lixiviação quase total da cutícula com exposição do córtex em algumas regiões.

A Figura 5.18 mostra as imagens de FEG da mecha com 3 aplicações consecutivas de ácido glicólico e das mechas com 3 aplicações de ácido glicólico

e 1 aplicação de coloração e 3 aplicações de ácido glioxílico e 3 aplicações de coloração consecutivas.

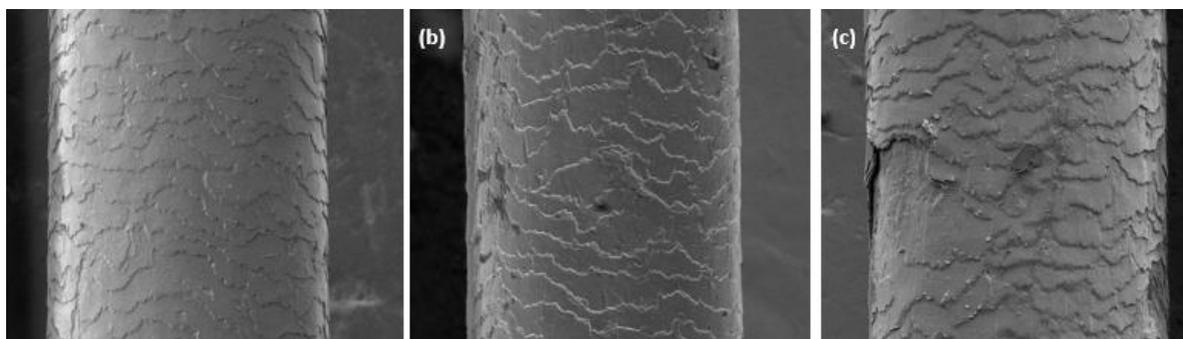


FIGURA 5.18 - Imagens de microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG) com aumento de aproximadamente 2.000x: a) 3 aplicações de ácido glioxílico; b) 3 aplicação de ácido glioxílico e 1 aplicação de coloração e; c) 3 a aplicações de ácido glioxílico e 3 aplicações de coloração consecutivas.

O uso concomitantemente do ácido glioxílico e a coloração traz danos expressivos, principalmente com 3 aplicações do ácido glioxílico. Pode ser observado uma grande quantidade de cutículas deslocadas e levantadas, além de regiões com ausência de camadas cuticulares e exposição do córtex, o baixo pH do produto (~1,5) também contribui para os danos cuticulares.

A Figura 5.19 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de emissão de campo da mecha com 3 aplicações de ácido glioxílico, 3 aplicações de ácido glioxílico e 1 aplicação de descolorante, 3 aplicações de ácido glioxílico e 3 aplicações de descolorante e 3 aplicações de descolorante e 3 aplicações de ácido glioxílico.

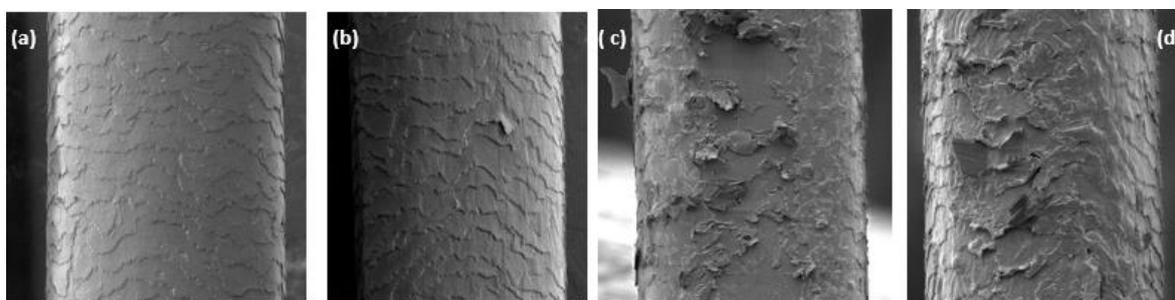


FIGURA 5.19 - Imagens de microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG) com aumento de aproximadamente 2.000x: a) 3 aplicações de ácido glioxílico; b) 3 aplicações de ácido glioxílico e 1 aplicação de descolorante; c) 3 aplicações de ácido glioxílico e 3 aplicações de descolorante e; d) 3 aplicações de descolorante e 3 aplicações de ácido glioxílico.

Observando as imagens da Figura 5.19 é possível verificar que quando se realizam 3 aplicações do ácido glioxílico e apenas uma aplicação do descolorante ocorrem pequenos danos na superfície comparados com a mecha com 3 aplicações de ácido glioxílico, porém quando se aumenta para 3 aplicações de descolorantes, ou mesmo quando se descolore 3 vezes consecutivas antes das aplicações do ácido glioxílico as cutículas sofrem danos severos. É possível verificar cutículas totalmente deslocadas e desprendidas, além disso, em algumas regiões da fibra capilar há a ausência de cutículas e exposição do córtex.

A Figura 5.20 mostra as imagens FEG da mecha padrão virgem e das mechas com 1 aplicação e com 3 aplicações consecutivas do alisante contendo formol.

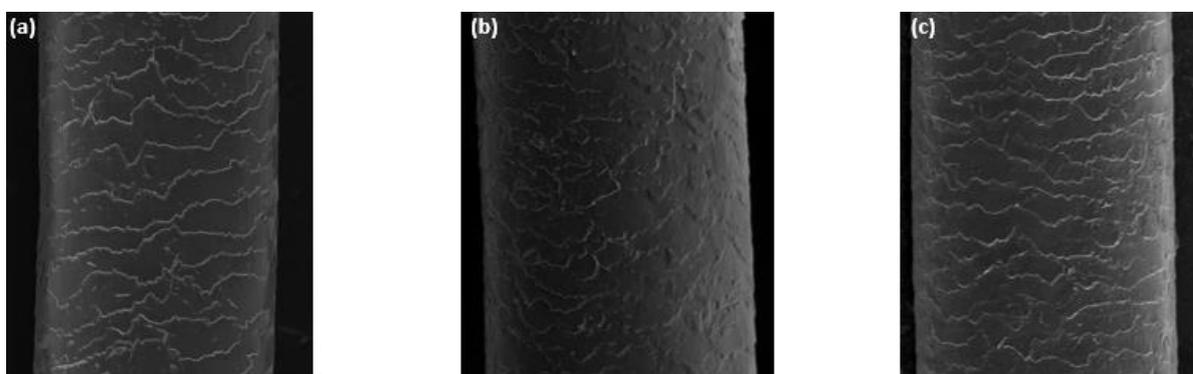


FIGURA 5.20 - FEG-SEM da: a) padrão virgem; b) 1 aplicação de formol e; c) 3 aplicações de formol.

A Figura 4.20 mostra que o formol danifica as fibras capilares, principalmente com 3 aplicações do alisante, onde se pode notar as cutículas lixiviadas.

A Figura 5.21 mostra as imagens FEG da mecha com 3 aplicações de formol, 3 aplicações de formol e 1 coloração e 3 aplicações de formol e 3 aplicações de colorações.

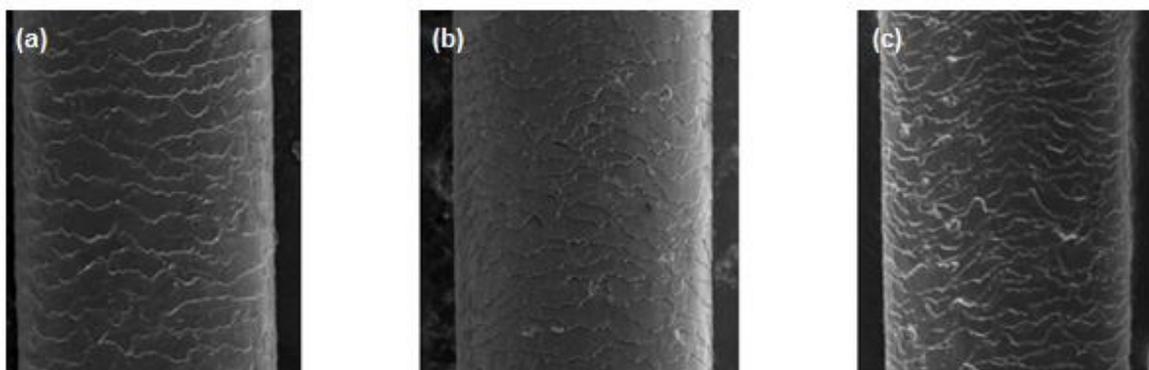


FIGURA 5.21 - FEG-SEM da: a) 3 aplicações de Formol; b) 3 aplicações de Formol e 1 coloração; c) 3 aplicações de Formol e 3 colorações.

A Figura 5.21 mostra que o uso do formol em conjunto com a coloração traz diversos danos, principalmente quando se aumenta as aplicações da coloração. Pode ser observado uma grande quantidade de cutículas descoladas e levantadas.

A Fig. 5.22 mostra as imagens FEG da mechas com 3 aplicações de formol, 3 aplicações de formol e 1 aplicação de descolorante, 3 aplicações de formol e 3 aplicações de descolorante e 3 aplicações descolorante e 3 aplicações de formol.

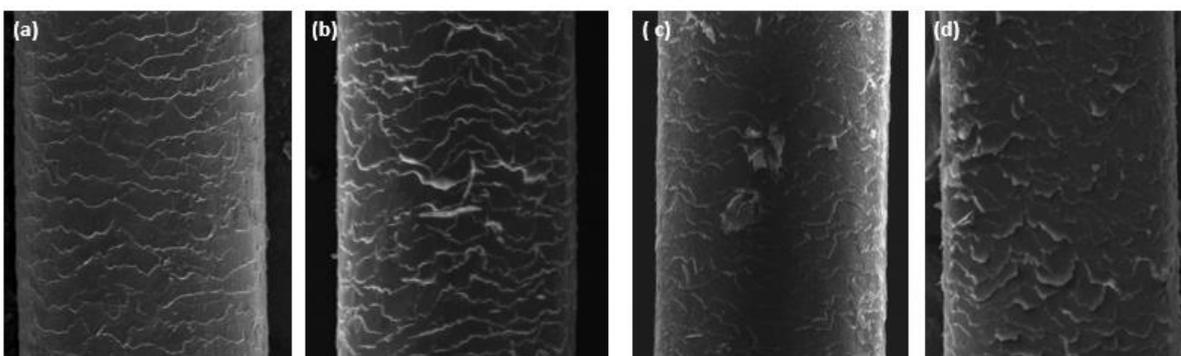


FIGURA 5.22 - FEG-SEM da: a) 3 aplicações de Formol; b) 3 aplicações de Formol e 1 descoloração e; c) 3 aplicações de Formol e 3 descolorações e; d) 3 descolorações e 3 aplicações de formol.

Com base na Figura 5.22 é possível identificar que o uso de formol e a descoloração trazem grandes danos a fibra capilar, principalmente com o aumento das aplicações de descolorante. O processo inverso (descolorir antes de alisar) também traz enormes prejuízos à fibra, as cutículas sofrem danos como lixiviação, acarretando no descolamento de suas posições, além da exposição do córtex.

A Figura 5.23 mostra as imagens de FEG da mecha padrão virgem e das mechas que sofreram o processo de alisamento com 1 aplicação e com 3 aplicações da carbocisteína consecutivas.

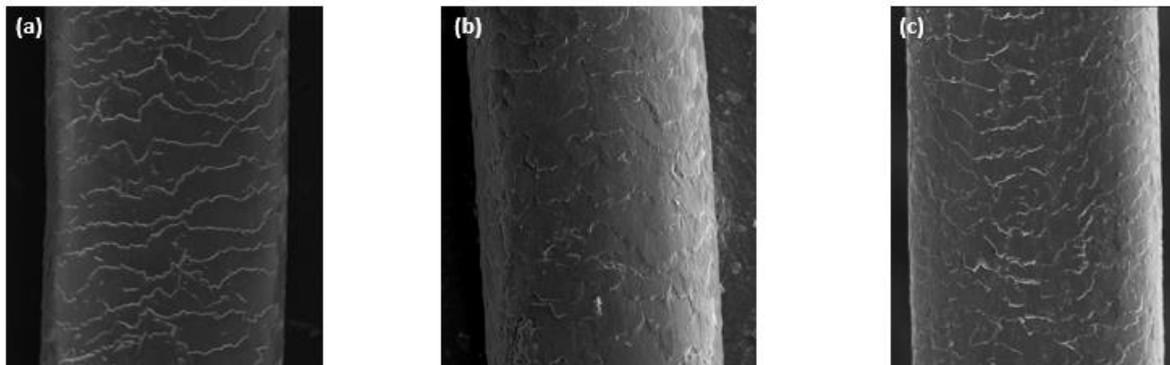


FIGURA 5.23 - FEG-SEM da: a) padrão virgem; b) 1 aplicação de Carbocisteína e; c) 3 aplicações de Carbocisteína.

Na Figura 5.23 é possível observar os danos causados na fibra capilar pelo uso da carbocisteína, onde as cutículas aparecem lixiviadas e deslocadas, principalmente com o uso consecutivo da carbocisteína.

A figura 5.24 mostra as imagens FEG da mecha com 3 aplicações de carbocisteína, 3 aplicações de carbocisteína e 1 coloração e 3 aplicações de carbocisteína e 3 aplicações de colorações.

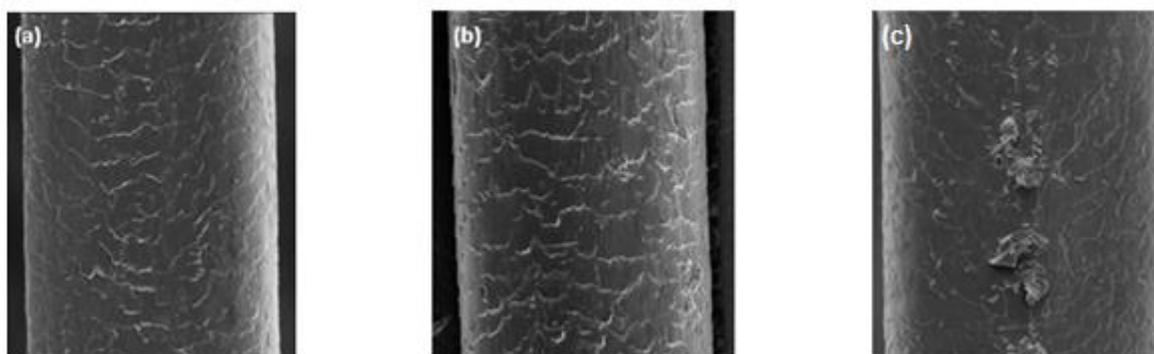


FIGURA 4.24 - FEG-SEM da: a) 3 aplicações de Carbocisteína; b) 3 aplicações de Carbocisteína e 1 coloração e; c) 3 aplicações de Carbocisteína e 3 colorações.

A Figura 5.24 mostra que o uso da carbocisteína em conjunto com a coloração é extremamente danoso a fibra capilar, principalmente quando se aumentam as aplicações da coloração, é possível notar a grande quantidade de cutículas descolocadas e levantadas.

As imagens de FEG da mecha com 3 aplicações de carbocisteína, 3 aplicações de carbocisteína e 1 descoloração e 3 aplicações de carbocisteína e 3 aplicações de descolorações são mostradas na figura 5.25.

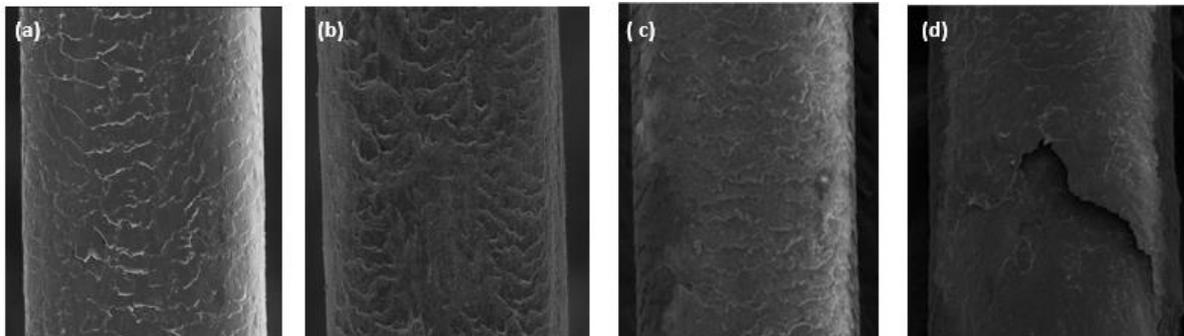


FIGURA 5.25 - FEG-SEM da: a) 3 aplicações de carbocisteína; b) 3 aplicações de carbocisteína e 1 descoloração e; c) 3 aplicações de carbocisteína e 3 descolorações e; d) 3 descolorações e 3 aplicações de carbocisteína.

Na Figura 5.25 é possível identificar que o uso da carbocisteína em conjunto com a descoloração é bastante prejudicial à fibra capilar, principalmente com o aumento das aplicações da descoloração, o processo inverso (descolorir antes de alisar) traz danos ainda mais severos à fibra. As cutículas sofrem prejuízos como lixiviação, descolamentos de suas posições e exposição do córtex.

A Figura 5.26 mostra as imagens de FEG da mecha padrão virgem e das mechas que sofreram o processo de alisamento com 1 aplicação e com 3 aplicações do tioglicolato de amônio consecutivas.

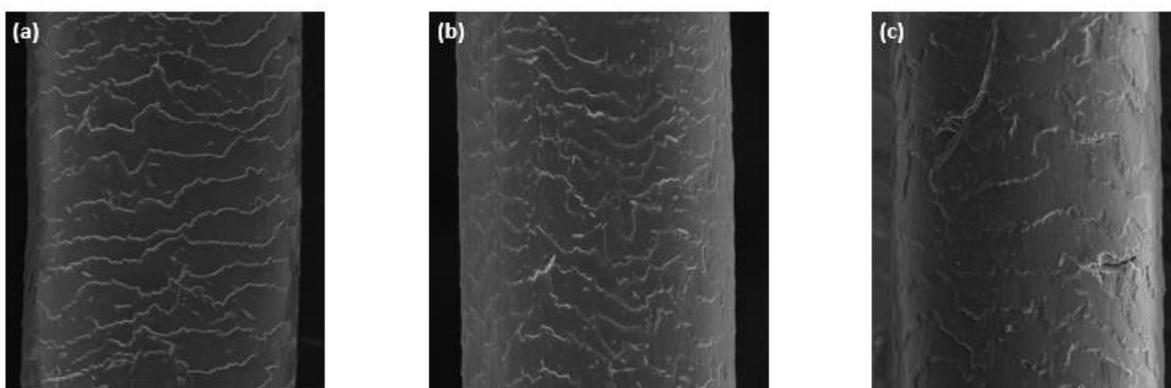


FIGURA 5.26 - FEG-SEM da: a) padrão virgem; b) 1 aplicação de Tioglicolato de Amônio e; c) 3 aplicações de Tioglicolato de Amônio.

Na Figura 5.26 é possível notar que aplicações subsequentes do tioglicolato de amônio causam lixiviação intensa das camadas de cutícula.

A Figura 5.27 apresenta as imagens FEG da mecha com 3 aplicações de carbocisteína, 3 aplicações de carbocisteína e 1 coloração e 3 aplicações de carbocisteína e 3 aplicações de colorações.

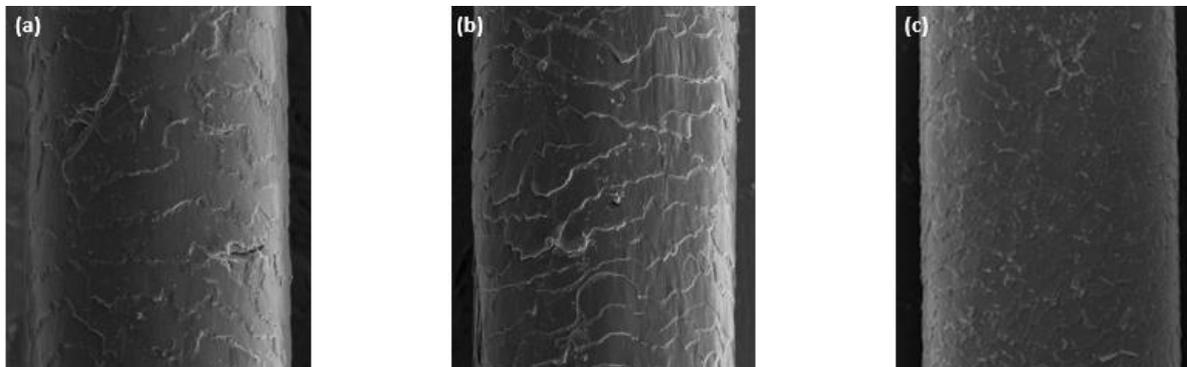


FIGURA 5.27 - FEG-SEM da: a) 3 aplicações de Tioglicolato de Amônio; b) 3 aplicações de tioglicolato de amônio e 1 coloração e; c) 3 aplicações de tioglicolato de amônio e 3 colorações.

Na Figura 5.27 pode ser observado que as mechas alisadas com tioglicolato de amônio e posteriormente coloridas sofrem danos como, desgaste e lixiviação das cutículas, principalmente quando se aumenta o número de aplicações da coloração.

As imagens de FEG da mecha com 3 aplicações de tioglicolato de amônio, 3 aplicações de tioglicolato de amônio e 1 descoloração e 3 aplicações de tioglicolato de amônio e 3 aplicações de descolorações são apresentadas na figura 5.28.

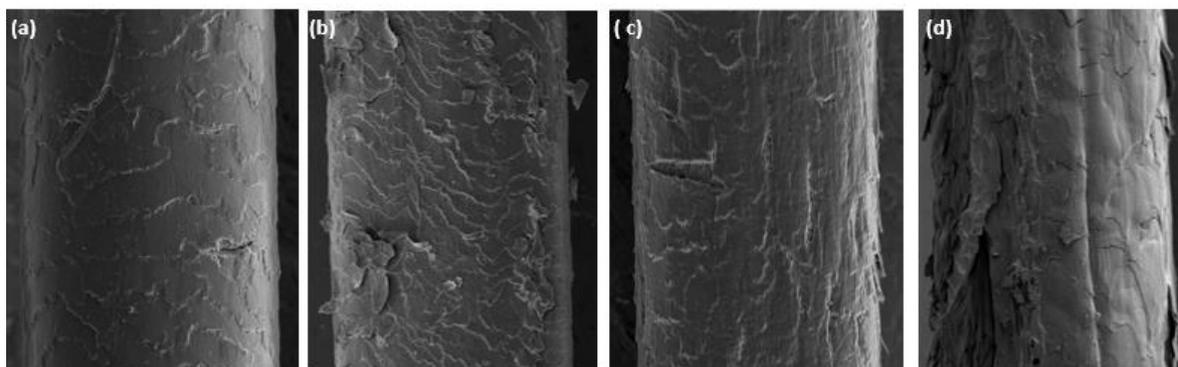


FIGURA 5.28 - FEG-SEM da: a) 3 aplicações de Tioglicolato de Amônio; b) 3 aplicações de Tioglicolato de Amônio e 1 descoloração e; c) 3 aplicações de Tioglicolato de Amônio e 3 descolorações e; d) 3 descolorações e 2 aplicações de Tioglicolato de Amônio.

A Figura 5.28 forneceu resultados importantes relativos à ordem de realização dos tratamentos químicos. De fato, realizar a descoloração dos fios antes do alisamento apresentou-se incompatível, pois provocou danos graves à fibra, inclusive com exposição e deterioração visível do córtex. Na Figura 5.28 (d) é possível constatar erosões e craquelamento nas camadas da cutícula. Macroscopicamente, isso resulta em fios com características estéticas insatisfatórias. Vale lembrar que, no caso da descoloração anteriormente a aplicação do alisante contendo tioglicolato de amônio, só foi possível aplicar duas vezes o alisante, pois o cabelo não suportaria uma terceira aplicação, podendo mesmo se liquefazer.

A realização de descoloração antes ou mesmo depois do alisamento com tioglicolato de amônio traz bastante danos à fibra capilar, mostrando assim que, estes procedimentos não são indicados para serem usados de forma concomitantes.

5.4 MECANISMOS PROPOSTOS

Este estudo sugere o mecanismo de ação dos alisantes contemporâneos. O mecanismo do tioglicolato de amônio é um mecanismo bastante conhecido na literatura, portanto não será descrito.

5.4.1 MECANISMO PROPOSTO DO ÁCIDO GLIOXÍLICO:

O mecanismo proposto de ação do ácido glioxílico está apresentado na Figura 5.29.

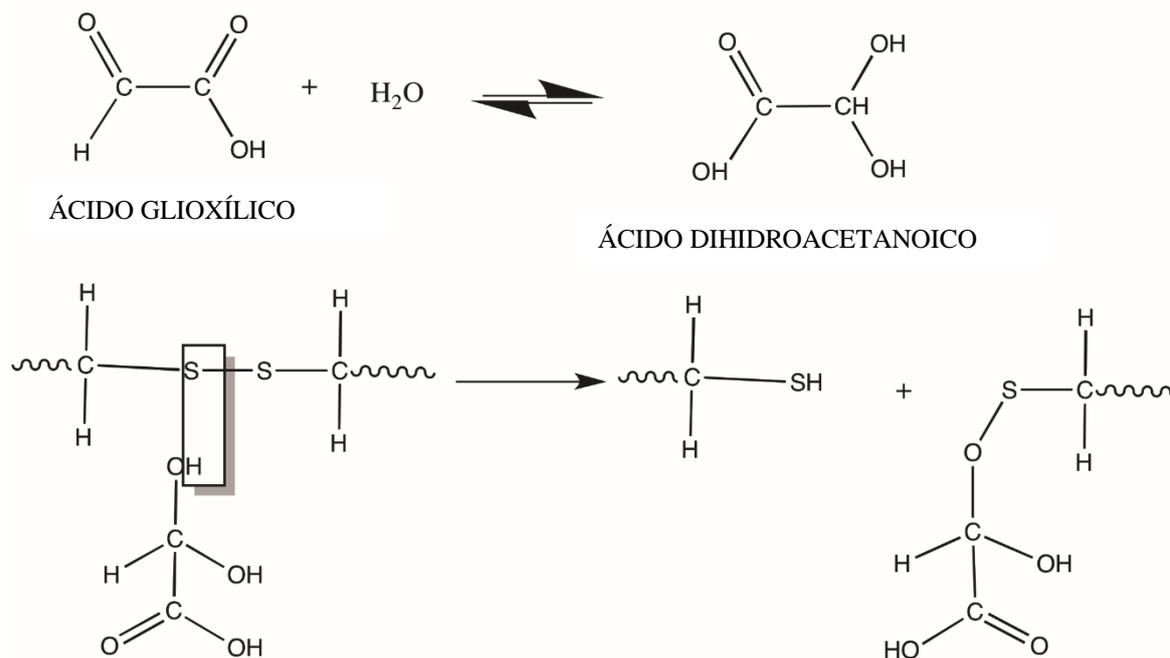


FIGURA 5.29 - Mecanismo proposto para ação do ácido glioixílico na fibra capilar.

O ácido glioixílico em solução aquosa reage com água ocorrendo uma reação de adição, a água (nucleofílico) ataca o grupo carbonila do aldeído (eletrófilo) e forma um geminal diol (dois grupos funcionais OH no mesmo carbono) formando o ácido dihidroacetanóico.

Quando em contato com a fibra capilar essa molécula permeia pela dissolução ácida da cutícula, pH do produto extremamente ácido (pH 1,5 – 2,5), e em seguida o ácido dihidroacetanóico se difunde para o interior da fibra capilar. O ácido reage com o aminoácido cistina através da clivagem simétrica da ponte de dissulfeto, resultando em um grupo tiol (cisteína) e um radical do ácido dihidroacetanóico que fica preso ao radical da cistina. Acreditamos que ele é o causador do endurecimento da fibra. Por outro lado a cisteína formada, por ser instável, pode reagir com outra cisteína formando a cistina novamente ou pode ser oxidada formando o ácido cistéico.

Acredita-se que, por todos os resultados discutidos acima que o processo térmico é ineficiente e não tem a energia necessária para reformar as ligações dissulfídicas novamente.

O mecanismo proposto de ação do formaldeído na fibra capilar pode ser observado na Figura 5.31.

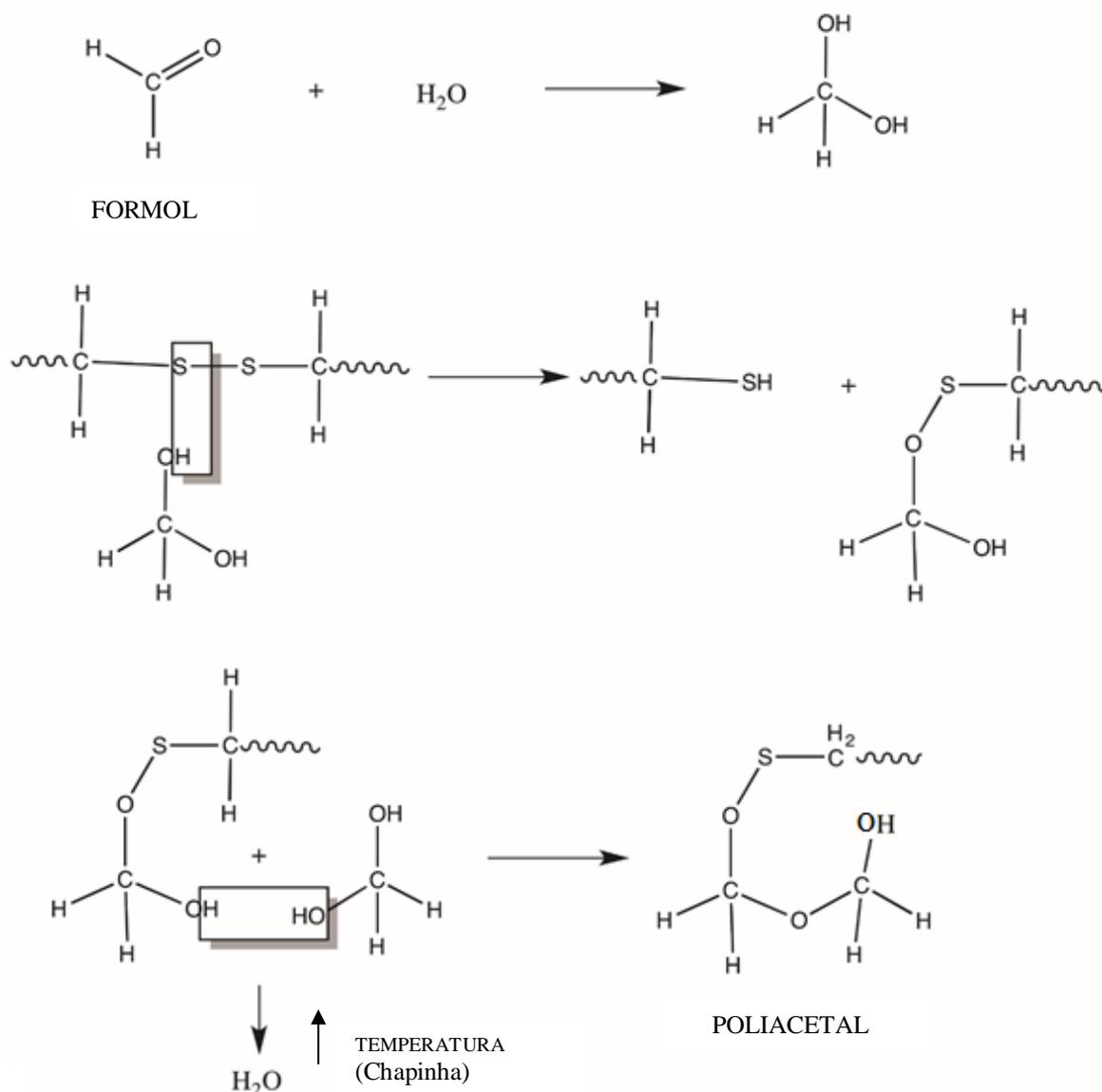


FIGURA 5.31 - Mecanismo proposto para ação do formol na fibra capilar.

A água interage com o grupo carbonila do aldeído e forma um geminal diol (dois grupos funcionais OH) em uma reação de adição. Esse grupo continua reagindo após entrada na fibra capilar, reduzindo a ligação de enxofre da cistina. A reação de formação do poliactal começa com a formação de outro geminal diol e subsequente processo de polimerização.

Assim, a formação desse polímero só é possível devido à presença da alta temperatura proporcionada pelo uso da prancha térmica (200°C - 230°C) que potencializa a saída de água do processo e fornece energia para que a

polimerização ocorra. Dessa forma, acredita-se que a fibra alisada com formaldeído adquire muitas das propriedades do poliacetal. Entre elas a maior dureza, brilho (devido às suas propriedades ópticas de brilho) e resistência à umidade. Essa última é extremamente danosa à fibra a médio, longo prazo. A fibra capilar faz trocas de umidade constantes com o ambiente. A perda dessa propriedade faz que a fibra se resseque muito e quebre com o tempo, devido à sua maior dureza e menor tenacidade. A consequência é uma fibra extremamente seca, quebradiça e com pouca possibilidade de interação com produtos de tratamento, devido ao polímero estável formado em seu interior.

5.4.3 MECANISMO PROPOSTO DA CARBOCISTEÍNA

O mecanismo proposto de ação da carbocisteína está apresentado na Figura 5.32.

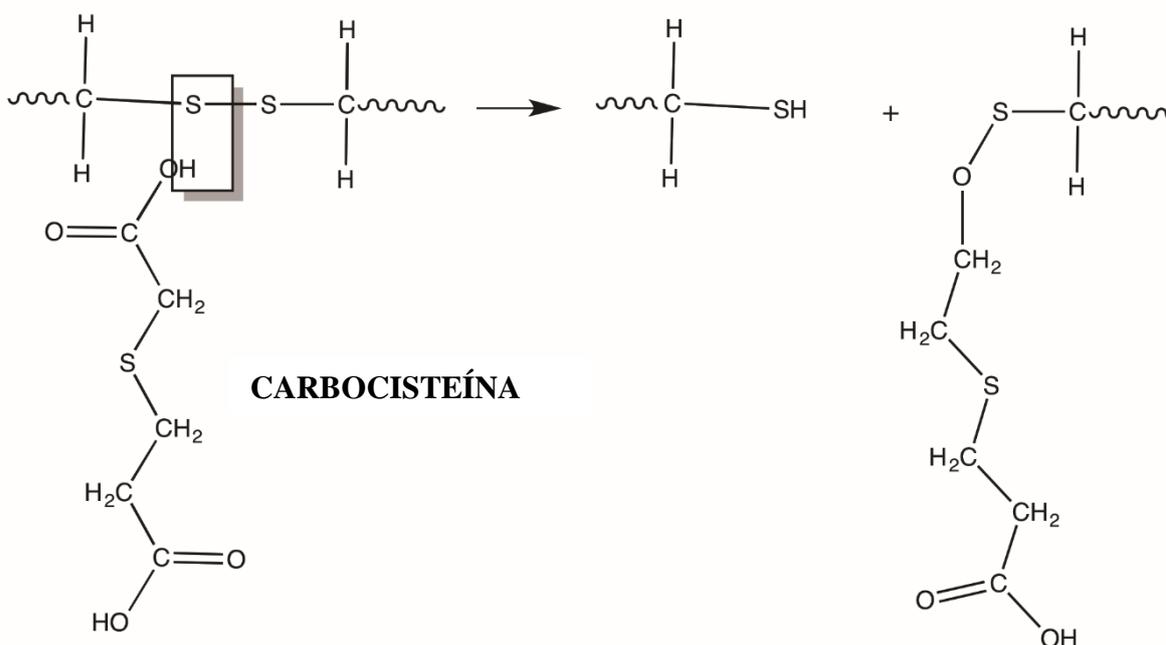


FIGURA 5.32 - Mecanismo proposto para a ação da carbocisteína na fibra capilar.

Na primeira etapa da reação o grupo nucleófilo da carbocisteína ataca a ligação dissulfídica quebrando-a de forma simétrica. O grupo nucleófilo se liga a uma das partes e ocorre a formação de um grupo tiol (cisteína) e outro grupo ligado ao resíduo da carbocisteína.

6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos com a espectroscopia de fluorescência mostraram que todos os sistemas de alisamentos estudados afetaram de forma irreparável à matriz na qual se situa o Trp. Os cabelos alisados e descoloridos mostraram um aumento na emissão do Trp, fato decorrente da formação de subprodutos da degradação do triptofano e da melanina. A degradação do triptofano é bastante intensa quando se alisa os cabelos e os colorem, mostrando que, ambos os processos de forma concomitantes, afetam drasticamente a matriz amorfa, independente do tipo de alisante.

A tensão de ruptura está diretamente relacionada com a quantidade de queratina do cabelo, assim, todos os alisantes estudados mostraram ser danosos para a queratina na fibra e conseqüentemente diminuíram a tensão de ruptura dos fios. O uso dos alisantes concomitante com a coloração (oxidação moderada), mostraram que alisantes como a carbocisteína e o formol melhoram a integridade física na α -queratina, mas o contrário ocorre com o tioglicolato de amônio e o ácido glioxílico. A melhora nas propriedades mecânicas das fibras reforça a hipótese discutida anteriormente que o processo oxidativo, após a redução refaz parte das ligações dissulfídicas quebradas. A conseqüência dessas reações é um aumento da cistina em comparação à fibra somente reduzida pelo alisamento.

O uso dos alisantes, em conjunto com a descoloração (oxidação intensa), mostrou ter uma melhora na integridade física da queratina na associação com todos os alisantes, com exceção do tioglicolato de amônio. Acredita-se que o processo oxidativo após a redução refaz parte das ligações dissulfídicas quebradas.

A energia de ruptura também foi afetada com o uso de todos os alisantes, indicando uma perda da resistência mecânica e a conseqüente perda da elasticidade da fibra.

O aumento da energia de ruptura no caso de alisantes concomitantes aos processos de coloração ou de descoloração deve-se ao efeito conjunto de aumento de resistência mecânica dos IF e maior elasticidade da matriz.

A análise da superfície da fibra capilar mostrou que todos os alisantes estudados comprometeram a cutícula logo com uma aplicação do produto, sendo

os danos proporcionalmente intensificados com o aumento das aplicações. Quando se colore os cabelos em conjunto com o alisamento os danos são ainda mais intensificados, neste caso uma maior quantidade de cutícula se desprende e se deslocam do seu lugar de origem e, conseqüentemente há a exposição do córtex em algumas regiões. Porém, o processo químico que causa danos mais intensos à fibra capilar em associação com os alisantes é a descoloração, esse processo resulta em maiores quantidades de cutículas deslocadas, lixiviadas e desprendidas e o córtex fica exposto em várias regiões, tornando o cabelo extremamente fragilizado.

A análise superficial também evidenciou que quando se deseja alisar os cabelos com os alisantes estudados e descolorí-los, o melhor processo é alisar os cabelos anteriormente à descoloração, o processo inverso sempre é mais danoso às fibras capilares.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA - Disponível em: <https://abihpec.org.br/publicacao/panorama-do-setor-2016-2/-PANORAMA-DO-SETOR-PORTUGUÊS-2016.pdf>. Acessado em: 29/05/2017.

BOGA, C., TADDEI, P., MICHELETTI, G., ASCARI, F., BALLARIN, B., MORIGI, M., GALLI, S. Formaldehyde replacement with glyoxylic acid in semi-permanent hair straightening: a new and multidisciplinary investigation. *International Journal of Cosmetic Science*, 36(5), 459-70, 2014.

BOLDUC, C., SHAPIRO, J., Hair care products: waving, straightening, conditioning and coloring, *Clinics in Dermatology*, 19, 431–436, 2001.

BOUILLON, C., WILKINSON, J. *The science of hair care*, 2º edição, Taylor & Francis Group, Estados Unidos, 2005.

BHUSHAN, B.; CHEN, N.; AFM Studies of environmental effects on nanomechanical properties and cellular structure of human hair, *Ultramicroscopy*. v.106, p. 755-764, 2006.

BUFFOLI, B., RINALDI, F., LABANCA, M., SORBELLINI, E., TRINK, A., GUANZIROLI, E., REZZANI, R., RODELLA, L.F. The human hair: from anatomy to physiology. *International Journal of Dermatology*, 53, 331–341, 2014.

COLENCI, A.V.P. Efeito de uma formulação contendo o biopolímero quitosana sobre a fibra capilar. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

CRIPPA R., HORAK, V., PROTA, G., SVORONOS, P., WOLFRAM, L. "Chemistry of Melanins," in *The Alkaloids*, A, Brossi, Ed., Vol. 26, Chapter 6, 1989 (Academic Press, New York, 1989).

DARIO, M. F. Desenvolvimento e avaliação de eficácia de nanoemulsão catiônica bioativa na proteção capilar aos danos foto-oxidativos. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2016.

DIAS, T. C. S. Avaliação *in vitro* de diferentes processos de Alisamento químico/térmico na fibra capilar. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo/SP, 2015.

DRAELOS, Z.D. The biology of hair care. *Dermatologic clinics*. v.18, n4, 2000.

FRANÇA, S.A. Caracterização dos cabelos submetidos ao alisamento/relaxamento e posterior Tingimento. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

Estudos sobre câncer e o formol. Disponível em: http://www1.inca.gov.br/conteudo_view.asp?ID=795. Acessado em: 05/01/2016.

GALLAS, J. M., Fluorescence of Melanin, Ph.D. dissertation, University of Houston, Houston, TX, Dec. 1981.

GAMA, R. M. Avaliação do dano a haste capilar ocasionado por tintura oxidativa ou não de substâncias condicionadoras. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

JACHOWICZ, J., LOCKE, B., MCMULLEN R. Spectroscopic analysis of photo and thermal degradation of hair, XIII Congreso Latinoamericano e Ibérico de Químicos Cosméticos, 227, 1997.

KOJIMA, T., YAMADA, H., Isobe, M., Yamamoto, T., Takeuchi, M., Aoki, D., Matsushita, Y., Fukushima, K. Compositional changes of human hair melanin resulting from bleach treatment investigated by nanoscale secondary ion mass spectrometry. *Skin Research and Technology*, 0, 1–6, 2014.

KUZUHARA, A. Analysis of structural change in keratin fibers resulting from chemical treatments using Raman spectroscopy, *Biopolymers*, 77, 335-344, 2005.

LIMA, C. R. R. C. Caracterização físico-química e analítica de fibras capilares e ingredientes cosmético para proteção. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo. Faculdade de Ciências Farmacêuticas-Programa de Pós graduação em Fármacos e Medicamentos-Área de Produção e Controle Farmacêutico. São Paulo-SP, 2016.

LISBOA, C.P. Estudo comparativo da sorção de lipídios em cabelos caucasiano e negroíde. Dissertação de mestrado, Unicamp, Campinas, 2007.

LONGO, V. M., MONTEIRO, V. F., PINHEIRO, A. S., TERCI, VASCONCELOS, J. S., PASKOCIMAS, C.A., LEITE, E.R., LONGO, E., VARELA, J. A. Charge density alterations in human hair fibers: an investigation using electrostatic force microscopy. *International Journal of Cosmetic Science*, 28, 95–101, 2006.

LONGO, V.M., PINHEIRO, S. A., SAMBRANO, J. R., AGNELLI, J. A. M., LONGO, E., VARELA, J. A. TOWARDS an insight on photodamage in hair fibre by UV-light: An experimental and theoretical study, *Internacional Journal of Cosmetics Science*, 35, 6, 539-545, 2013.

LOUSSOUARN, G., GARCEL, A., LOZANO, I., COLLAUDIN, C., PORTER, C., PANHARD, S., SAINT-LEGER, D., LA METTRIE, R. Worldwide diversity of hair curliness: a new method. *Internacional Journal of Dermatology*, v. 46, s.1, p.2-6, 2007.

LUNDELL, J., OLBERT-MAJKUT, A. Isolated glyoxylic acid–water 1:1 complexes in low temperature argon matrices, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136, 113–121, 2015.

MCMULLEN, R. L., CHEN, S. Spectrofluorescent characterization of changes in hair chemistry induced by environmental stresses, *International Journal of Cosmetic Science*, 62, 191-202, 2011.

MONAKHOVA, Y., KUBALLA, T., MILDAU, G., KRATZ, E., KECK-WILHELM, C., LANCHENMEIER, D. W. Formaldehyde in hair straightening products: Rapid ¹H NMR determination and risk assessment, *International Journal of Cosmetic Science*, 35, 201-206, 2013.

MANELI, M. H., SMITH, P., KHUMALO, N. P. Elevated formaldehyde concentration in “Brazilian keratin type” hair-straightening products: A cross-sectional study. *Journal of the American Academy of Dermatology*, v.70, 2, 276-280, 2014.

MANNOZZI A, inventor; Kao Corporation, assignee. Process for semi-permanent straightening of curly, frizzy or wavy hair. United States patent US20120312317 A1, 2011.

MASANOBU K., TOMONARI M., TAKASHI. Genotoxicity of formaldehyde: molecular basis of DNA damage and mutation. *Front. Environ. Sci*, 16, 2014

MAXWELL, J. M.; HUSON, M. G. Scanning probe microscopy examination of the surface properties of keratin fibres, *Micron*, v. 36, p. 127-136, 2005.

MCMULLEN, R. L., CHEN, S., MOORE, D. J. Spectrofluorescence of skin and hair, *International Journal of Cosmetic Science*, 34, 246–25, 2012.

MIRANDA-VILELA, A. L., BOTELHO, A. J., MUEHLMANN, L. A. An overview of chemical straightening of human hair: technical aspects, potential risks to hair fibre and health and legal issues. *International Journal of Cosmetic Science*, 36, 2–11, 2013.

MOITA, G. C. Propriedades físico-químicas de cabelo: avaliação de interações com corante e surfactantes, *Dissertação de Mestrado, Unicamp*, 1989.

MONTEIRO, V. F. Fibras capilares: efeitos de diferentes agentes nas alterações físicas e químicas, *Tese de doutorado, UFSCar*, 2003.

NAKANO, A. K. Comparação de danos induzidos em cabelos de três etnias por diferentes tratamentos. *Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química da Unicamp, Campinas-SP*, 2006.

NOGUEIRA, A. C. S. Efeito da radiação ultravioleta na cor, na perda proteica e nas propriedades mecânicas o cabelo. *Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas*, 2003.

NOGUEIRA, A. C. S., JOEKES, I., RICHENA, M., DICELIO, L, E. Photo yellowing of human hair, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 88, 119–125, 2007.

NOGUEIRA, A. C. S. Fotodegradação do cabelo: influência da pigmentação da fibra. *Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas-SP*, 2008.

OLIVEIRA, R., A., G., ZANONI, T., B., BESSEGATO, G., G., OLIVEIRA, D., P., UMBUZEIRO, G., A., ZANONI, M., V., B. A química e toxicidade dos corantes de cabelo. *Quim. Nova*, Vol. 37, No. 6, 1037-1046, 2014.

PICON, F. C., ALBARICI, V., C., TERCI, D., TERCI, D., LONGO, V., LONGO, E., PINHEIRO, A. S. Spectroscopic Analysis of Microstructure and Protein Degradation of Human Hair Caused by New Hair Straightening Systems, *IFSCC Magazine*, 3, 5-8, 2014.

PUDNEY, P.D. A., BONIST, E. Y. M., MUTCH, K. J., NICHOLLS, R., RIELEY, H., STANDFIELD, S. Confocal Raman Spectroscopy of Whole Hairs. *Society for Applied Spectroscopy*, v.67, n12, 1408-1416, 2013.

RIBEIRO, A., MATAM, T. A., CRUZ, C. F., GOMES, A. C., Cavaco-Paulo, A. M. Potential of human cD-crystallin for hair damage repair: insights into the mechanical properties and biocompatibility. *International Journal of Cosmetic Science*, 1–9, 2013.

RICHENA, M. Efeitos da irradiação na morfologia e estrutura do cabelo. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química da Unicamp, Campinas-SP, 2015.

ROBBINS, C.R. *Chemical and Physical Behavior of Human Hair*, Third Edition, Springer-Verlag, 1994

ROBBINS, C.R. *Chemical and Physical Behavior of Human Hair*, 4th edn. Springer-Verlag, New York, 2002.

STANIĆ, V., BETTINI, J., MONTORO, F.E., STEIN, A., EVANS-LUTTERODT. Local structure of human hair spatially resolved by sub-micron X-ray beam, *Scientific Reports* 5:17347 (2015). DOI: 10.1038/srep17347

SUZUTA, K.; OGAWA, S.; TAKEDA, Y.; KANEYAMA, K. Intermolecular disulfide cross-linked structural change induced by permanent wave treatment of human hair with thioglycolic acid. *J. Cosmet. Sci.*, 63, p.177–196, 2012.

TADDEI, P. A., BOGA, C. B., MICHELETTI, G., Ballarin, B. Vibrational study on the interactions between yak keratin fibres and glyoxylic acid, *J. Raman Spectrosc.*, 46, 100–108, 2015.

THIBAUT, S.; BARBARAT, P.; LEROY, F.; BERNARD, B.A. Human hair keratin network and curvature. *Internacional Journal of Dermatology*, v.46, suppl.1, p.7-10, 2007.

VELASCO, M. V. R., DIAS, T. C. S., FREITAS, A. Z., VIEIRA JUNIOR, N. D., PINTO, C. A. S. O. KANEDO, T. M., BABY, A.R. Hair fiber characteristics and methods to evaluate hair physical and mechanical properties. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Science*. V.45, n.1, 153- 162, 2009.

WAGNER, Rita de Cássia Comis. A estrutura da medula e sua influência nas propriedades mecânicas e de cor do cabelo. 2006. 84p. Tese (Doutorado em Química). UNICAMP, Campinas.

WEATHERSBY, C., MCMICHAEL, A. Brazilian keratin hair treatment: a review. *Journal of Cosmetic Dermatology*, 12, 144-148, 2012.

WITT, S.; WUNDER, C. ; PAULKE, A. ; VERHOFF, M. ; SCHUBERT-ZSILAVECZ, M. ; TOENNES, S. W. Detection of oxidative hair treatment using fluorescence microscopy. *Drug Test. Analysis*, 8, 826-31, 2015.

WORTMANN, F. J., SPRINGOB, C., SENDELBACH, G. Investigations of cosmetically treated human hair by differential scanning calorimetry in water, *Journal of Cosmetics Science*, 53, 219-228, 2002.

WORTMANN, F. J.; WORTMANN, G., MARSH, J., MEINERT, K. Thermal denaturation and structural changes of α -helical proteins in keratins. *Journal of Structural Biology*, 177, 553-560, 2012.

WILKINSON, J.B; MOORE, R.J. *Cosmetología de Harry*. Ed. Díaz de Santos, Madrid, 1990.

YANG, F., ZHANG, Y., RHEINSTÄDTER, M. C. The structure of people's hair, *PeerJ*, 2, e619, 2014.