UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS

Programa de Pós-Graduação em Fármaco e Medicamentos Área de Produção e Controle Farmacêuticos

Caracterização	dos cabelos	submetidos a	ao alisamento/relaxamento
	e poster	ior tingimento	

Simone Aparecida da França

Dissertação para obtenção do grau de MESTRE

Orientadora:

Profa. Associada Maria Valéria Robles Velasco

São Paulo 2014

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

França, Simone Aparecida da

F814c Caracterização dos cabelos submetidos ao alisamento/relaxamento e posterior tingimento / Simone Aparecida da França. -- São Paulo, 2014.

129p.

Dissertação (mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo. Departamento de Farmácia. Orientador: Velasco, Maria Valéria Robles

 Cabelo: Tratamento químico: Cosméticos I. T. II. Velasco, Maria Valéria Robles, orientador.

668.55 CDD

Simone Aparecida da França

Caracterização dos cabelos submetidos ao alisamento/relaxamento e posterior tingimento

Comissão Julgadora da Dissertação para obtenção do grau de Mestre

Profa. Associada Maria Valéria Robles Velasco Orientador/presidente

1º examinador

2º examinador

São Paulo, de de 2014

DEDICATÓRIA

Dedico aos meus pais Elisabeth e José Alberto por sempre me darem apoio e acreditarem em minha capacidade. Ao meu marido Enrico, que sempre teve muita paciência comigo, mesmo no inicio do casamento quando abdiquei grande parte dos meus finais de semana ao meu trabalho, deixando ele um pouco de lado. E principalmente a Deus por me dar forças para continuar....

"Tudo parece impossível, até que seja feito" - Nelson Mandela

AGRADECIMENTOS

Agradeço a PIC Química e Farmacêutica e seus diretores Patricia Morais e Fabio Morais, por me apoiarem nesse projeto.

À Grandha Cosméticos e seu diretor Celso Martins Jr. pelas amostras doadas e tempo dedicado para explicações e dúvidas técnicas.

Ao Cassiano Escudeiro, pelo apoio nos testes analíticos.

Ao Robson Gama pela ajuda em todo o andamento do trabalho.

Ao Maurício Oliveira e a T&M Instruments pela parceria com o espectrofotômetro Konica Minolta.

À Emilly C. Rocha, pela ajuda na bancada, dedicando seu período de férias para apoio técnico.

À Michelli Dario pela ajuda e dicas para revisão técnica/bibliográfica.

Ao Professor Jivaldo R. Matos e Cibele R.R.C. Lima do Instituto de Química pela ajuda e orientação técnica nas análises térmicas.

E principalmente à Maria Valéria Robles Velascos pela orientação que com cobranças enfáticas sempre acreditou no meu projeto e possibilitou que o objetivo principal fosse alcançado.

Agradeço também ao meu mestre que pôde me ensinar quase tudo que sou hoje profissionalmente. E onde quer que esteja envio meu agradecimento ao Sr. Manoel Caramês.

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	v i
LISTA DE QUADROS	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	viii
INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	3
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	4
CAPÍTULO I – Tipos de Coloração e Alisamento Capilar	
RESUMO	6
1 REVISÃO DA LITERATURA	7
1.1 Constituição da fibra capilar	7
1.1.1 Morfologia	8
1.1.2 Composição química	17
1.2 Tinturas capilares	22
1.2.1 Coloração Temporária	23
1.2.2 Coloração Semipermanente	26
1.2.3 Coloração Permanente	33
1.2.4 Formação das cores no cabelo	40
1.2.5 Nomenclatura das cores	45
1.3 Alisantes/relaxantes	46
1.3.1 Alisamento temporário	46
1.3.2 Alisamento permanente	49
2 Referências bibliográficas	56
CAPÍTULO II – Análises físicas em cabelos quimicamente tratados	
RESUMO	61
1 Revisão da literatura	62

1.1 Análises físicas e químicas	62
1.1.1 Análise Colorimétrica	62
1.1.2 Análise Mecânica	69
1.1.3 Análise Térmica	71
2 Objetivos	73
3 Material e Métodos	74
3.1 Material	74
3.1.1 Reagentes	74
3.1.2 Matérias-primas (grau de pureza farmacêutico) / Produt	o (Nome
comercial) / Nomenclatura INCI (International Nomenclature of	Cosmetic
Ingredient)	74
3.2 Equipamentos	75
3.3 Acessórios	75
3.4 Métodos	76
3.4.1 Desenvolvimento da tintura capilar	76
3.4.2 Preparo das mechas e pré-tratamento	79
3.4.3 Aplicação da tintura	79
3.4.4 Aplicação dos alisantes	81
3.4.5 Avaliação da resistência à lavagem	81
3.4.6 Brilho	83
3.4.7 Diâmetro do fio	83
3.4.8 Resistência mecânica à ruptura	83
3.4.9 Análise térmica TG/DTG e DTA	84
4 Resultados e Discussão	84
4.1 Análises colorimétricas	84
4.1.1 Luminosidade e poder de cobertura	84
4.2 Diâmetro do fio	88
4.3 Resistência mecânica à ruptura	89
4.4 Análise térmica	91
4.4.1 Análises termogravimétrica e derivada termogravimétrica	
(TG/DTG)	92
4.4.2 Análise térmica diferencial	94
5 Conclusões	97
6 Referências bibliográficas	98

CAPÍTULO III - Quantificação da perda proteica em cabelos quimicamente tratados utilizando o método BCA

RESUMO	102
1. Revisão da literatura	103
1.1 Perda proteica expressa em albumina	103
1.2 Validação do Método Analítico	104
1.2.1 Linearidade do método e curva analítica	105
1.2.2 Precisão intra-dia e inter-dia	105
1.2.3 Exatidão e Recuperação do padrão	106
1.2.4 Limites de detecção e quantificação	106
1.2.5 Pesquisa de interferentes	107
2 Objetivos	108
3 Material e Métodos	108
3.1 Material	. 108
3.1.1 Reagentes	108
3.1.2 Substância química de referência	108
3.1.3 Matérias-primas (grau de pureza farmacêutico) / Produto (N	1ome
comercial) / Nomenclatura INCI (International Nomenclature of Cos	metic
Ingredient)	. 108
3.2 Equipamentos	110
3.3 Acessórios	110
3.4 Métodos	111
3.4.1 Desenvolvimento da tintura capilar	111
3.4.2 Preparo das mechas e pré-tratamento	111
3.4.3 Aplicação da tintura e/ou alisante	111
3.4.4 Perda proteica expressa em albumina e validação do me	étodo
analítico	113
3.4.4.1 Reagentes	113
3.4.4.2 Linearidade da curva analítica/Limite de detecção e	e de
quantificação (LD e LQ)	114
3.4.4.3 Reação de Biureto	. 115
3.4.4.4 Extração de proteína em cabelos virgens	. 116
3.4.4.5 Precisão intra-dia e inter-dia	117

3.4.4.6 Exatidão e Recuperação do padrão	117
3.4.4.7 Pesquisa de interferentes – águas de lavagens	117
3.4.4.8 Quantificação proteica em cabelos quimicamente tratados	117
4 Resultados e Discussão´	118
4.1 Linearidade da curva analítica/Limite de detecção e de quantificação ((LD
e LQ)	119
4.2 Precisão intra-dia e inter-dia	121
4.3 Exatidão e Recuperação do padrão	122
4.4 Pesquisa de interferentes	123
4.5 Quantificação proteica em cabelos quimicamente tratados	124
5 Conclusões	127
6 Referências bibliográficas	128

Resumo

FRANÇA, S.A. Caracterização dos cabelos submetidos ao alisamento/relaxamento e posterior tingimento. 2014. 129p. Dissertação (Mestrado) — Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

O uso de cosméticos com a finalidade de alterar a cor e o formato dos cabelos, como tintura ou alisantes químicos, ocorre com elevada frequência, principalmente entre o público feminino. Porém, esses tratamentos, devido aos seus mecanismos de ação, podem causar danos a estrutura da fibra capilar. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a extensão dos danos provocados pelo tratamento com tintura capilar oxidativa associado ou não ao uso de alisantes químicos a base de tioglicolato de amônio, hidróxido de sódio ou hidróxido de guanidina. Foram desenvolvidas formulações de tintura capilar oxidativa na cor castanho natural nas formas de emulsão, gel e solução, que foram aplicadas a mechas de cabelo virgens. Após nove procedimentos de lavagem, verificou-se qual formulação apresentava maior poder de cobertura e manutenção de cor e brilho. A formulação escolhida (emulsão) foi aplicada a mechas de cabelo virgens associado ou não aos alisantes químicos. As mechas foram avaliadas quanto a alterações de características como diâmetro, resistência à tensão/deformação, perfil térmico de degradação e perda proteica pelo método BCA, validado conforme os parâmetros linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção e de quantificação, e especificidade. Observou-se redução do diâmetro do fio (14%) após a aplicação da tintura. Os alisamentos com o hidróxido de quanidina e tioglicolato de amônio promoveram aumento de diâmetro do fio (124,2 e 25,7%, respectivamente), sendo que após aplicação da tintura houve redução (10,7 e 18,8%, respectivamente). O hidróxido de sódio também provocou aumento inicial no diâmetro (106,1%), mas com posterior aumento após aplicação da tintura (8,8%). Quanto aos ensaios de resistência, observou-se elevação de resistência mecânica nas mechas tingidas, em comparação às virgens, o que pode sugerir aumento na massa interna da córtex, devido à deposição dos polímeros coloridos no interior do fio do cabelo. Nas mechas tratadas com os alisantes, houve redução desse parâmetro. Na análise térmica por TG/DTG foram observados quatro picos, sendo que em mechas tingidas houve deslocamento do pico do guarto evento, provavelmente devido à presença do polímero sintético formado no interior do fio de cabelo. O perfil da curva DTA de todos as mechas tratadas com alisante químico foi semelhante e observou-se que para as mechas submetidas à tintura capilar, foi necessária maior energia para ocorrer o último evento exotérmico próximo a 600°C. A aplicação da tintura teve grande influência sobre a perda proteica na mecha virgem, aumentando este parâmetro em 48%. Entre os produtos de alisamento testados, hidróxido de sódio promoveu maior perda de proteína, cerca de 276% maior do que o cabelo virgem e 207% maior do que o cabelo tingido. Estes resultados podem indicar que, quando se desejar aplicar os dois tipos de produto (alisante e tintura), o tioglicolato de amônio ou hidróxido de guanidina podem ser opções mais interessantes.

Palavras-chave: cabelo, tintura capilar, alisante, perda proteica, análise térmica.

Abstract

FRANÇA, S.A. Characterization of straightened and dyed hair. 2014. 129p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

The use of cosmetics in order to change the color and shape of the hair, such as dye or chemical straighteners, occurs with high frequency, especially among women. However, these treatments, due to their mechanisms of action, can damage the structure of the hair fiber. This study aimed to evaluate the extent of damage caused by treatment with oxidative hair dye with or without the use of chemical straighteners based on ammonium thioglycolate, sodium hydroxide or quanidine hydroxide. Oxidative hair dye formulations in natural brown color were developed in emulsion, gel and solution and were applied to virgin hair tresses. After nine washing procedures, tresses were analyzed in relation to brightness and color maintenance. The chosen formulation (emulsion) was applied to virgin hair tresses associated or not to chemical straighteners. They were evaluated for characteristics such as diameter, tensile stress/strain, thermal degradation profile and protein loss by the BCA method, validated according to the parameters linearity, precision, accuracy, limit of detection and quantification, and specificity. It was observed reduction of the diameter (14%) after application of the dye hair. The straightening with guanidine hydroxide and ammonium thioglycolate caused an increase in diameter of the fiber (124.2 and 25.7%, respectively), while both treatments reduced this parameter (10.7 and 18.8%, respectively). The sodium hydroxide also caused an initial increase in diameter (106.1%), but with further increase after application of the dye (8.8%). In relation to mechanical properties, it was observed increase of resistance in comparison to virgin, which might suggest an increase in mass of the inner cortex due to the deposition of the pigment. In tresses treated with the straighteners, it was observed a reduction of this parameter. In the thermal analysis by TG/DTG four peaks were observed, including a peak shift of the fourth event in dved tresses probably due to the presence of the synthetic polymer formed within the hair. The profile of the DTA curve of all tresses was similar, except for dyed hair because more energy was required for the last exothermic event at 600°C. The application of the dye had great influence on protein loss in the virgin tresses, increasing this parameter by 48%. Among the straightening products tested, sodium hydroxide promoted greater loss of protein, about 276% greater than the virgin hair, and 207% greater than the dyed hair. These results may indicate that when it is desired to apply both types of product (straightening and dye), ammonium thioglycolate or guanidine hydroxide can be most interesting options.

Keywords: hair, hair dye, hair straightening, protein loss, thermal analysis.

Figura 1. Fórmula geral para uma cadeia polipeptídica. R_1 e R_2 são tamanho	S
de cadeias de aminoácidos que correspondem a 20 composições diferentes de	e
α-queratina	. 8
Figura 2. Raiz de um fio de cabelo, indicando detalhes da papila dérmica	ì,
glândula sebácea, queratinócitos e melanócitos	. 9
Figura 3. Melanócito e queratinócito	. 10
Figura 4. Estrutura do cabelo	. 11
Figura 5. Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um fio de cabelo	0
- Foco na CUTÍCULA	. 12
Figura 6. Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um fio de cabelo	0
– foco no CORTÉX	. 13
Figura 7. Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um fio de cabelo	0
- Foco na MEDULA	. 15
Figura 8. Vista de um corte seccional de três maiores grupos étnicos: (A	')
Cabelo Africano; (B) Cabelo Asiático; (C) Cabelo Caucasiano	. 16
Figura 9. Classificação de cabelos de acordo com ondulação e parâmetro	S
morfológicos	. 17
Figura 10. (A) Estrutura geral da queratina; (B) Forma ionizada da queratina	. 17
Figura 11. Formação da ponte de enxofre entre dois aminoácidos de cisteína	. 20
Figura 12. Ligações químicas presentes no cabelo: (1) Ligação dissulfídica; (2	<u>'</u>)
Ponte salina ou ligação iônica (3) Ligação de hidrogênio	. 21
Figura 13. Estrutura interna do cabelo	. 22
Figura 14. INCI: p-phenylenodiamine - PPD	. 34
Figura 15. INCI: p-aminophenol – PAP	. 35
Figura 16. Base de Bandrowski	. 42
Figura 17. a) Formação de quinonaiminas a partir de p-fenilenodiamina e p)-
aminofenol. b) Formação de 4,2,4'-triaminodifenilamina	. 44
Figura 18. Hair-Dryer (GOETSCHI, 2000)	. 47
Figura 19. Hair-Straightener Nozzle (MORROW, 2000)	. 48
Figura 20. Hair-Straightener (SHERO, 1909)	. 48
Figura 21. Alisador capilar elétrico equipado com gerador produzindo ânions o	е
ozônio	. 49
Figura 22. Reação de lantionização	. 52

Figura 23. Tioglicolato de amônio formado pelo ácido tioglicólico na presença
de sais de amônio53
Figura 24. Sistema de separação de cores proposto por Michel Eugène
Chevreul63
Figura 25. Duplo cone, base do Sistema NCS - Natural Color System 64
Figura 26. Triângulo de cores, Sistema NCS - Natural Color System 64
Figura 27. Sistema NCS – Natural Color System
Figura 28. Diagrama de cor proposto por CIE em 1931 66
Figura 29. Observador padrão 2° e 10°
Figura 30. Diagrama CIE L*a*b*67
Figura 31. Micrografia eletrônica de uma fibra de cabelo, mostrando a parte
externa da fibra, com foco na cutícula69
Figura 32. Curva típica de tensão-deformação de cabelos em água e a 65% de
umidade relativa (GARCIA & DIAZ, 1976)71
Figura 33. Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise
DTA (BOETTINGER & KATTNER, 2002)73
Figura 34. Esquema de aplicação de produtos cosméticos, tintura capilar e
alisante80
Figura 35. Sistema de cores CIE L*a*b* (MODELO CIELAB, 2013) 82
Figura 36. Variação da luminosidade em lavagens sucessivas em diferentes
bases de tintura capilar oxidativa cor castanho natural
Figura 37. Variação do poder de cobertura no eixo *L*a*b entre mechas de
cabelo virgem caucasiano cacheados castanho natural e tintura capilar
oxidativa castanho natural em forma de emulsão, gel e solução 87
Figura 38. Diâmetro do fio, cabelo virgem caucasiano cacheado castanho
natural e cabelos submetidos aos procedimentos de alisamento e tintura
oxidativa cor castanho natural89
Figura 39. Força mecânica para ruptura do fio de cabelo virgem caucasiano
cacheado castanho natural e cabelos submetidos aos procedimentos de
alisamento e tintura oxidativa cor castanho natural90
Figura 40. Curvas termogravimétrica e derivada termogravimétrica (TG/DTG)
em cabelo caucasiano cacheado castanho natural virgem submetido à tintura
capilar de oxidação castanho natural

Figura 41. Curvas termogravimétrica e derivada termogravimétrica (TG/DTG)
em cabelo submetido à alisante com hidróxido de guanidina (HG) e alisante
com hidróxido de guanidina e tintura capilar de oxidação (HGT)93
Figura 42. Curvas termogravimétrica e derivada termogravimétrica (TG/DTG)
em cabelo submetido à alisante com tioglicolato de amônio (TA) e alisante com
tioglicolato de amônio e tintura capilar de oxidação (TAT)93
Figura 43. Curvas termogravimétrica e derivada termogravimétrica (TG/DTG)
em cabelo submetido à alisante com hidróxido de sódio (NaOH) e alisante com
hidróxido de sódio (NaOH) e tintura capilar de oxidação
Figura 44. Curva DTA em cabelo caucasiano cacheado castanho natural
virgem e submetido à tintura capilar de oxidação
Figura 45. Curva DTA de cabelo tratado com hidróxido de guanidina e
submetido à tintura capilar de oxidação
Figura 46. Curva DTA de cabelo tratado com tioglicolato de amônio e
submetido à tintura capilar de oxidação
Figura 47. Curva DTA de cabelo tratado com hidróxido de sódio e submetido à
tintura capilar de oxidação
Figura 48. Reação entre o cobre reduzido (Cu ⁺) e o BCA
Figura 49. Procedimento de extração de proteína - 5 leituras de cada tubo 116
Figura 50. Curva analítica média para albumina padrão secundário pureza
96,1%, obtida por espectrofotômetro a 562nm
Figura 51. Perda proteica expressa em μg/mL de cabelos caucasianos
cacheados castanho natural virgem e quimicamente tratados com diferentes
alisantes e/ou tintura capilar oxidativa castanho natural

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Exemplo de formulação semipermanente 32
Tabela 2. Descrição técnica de tonalidade de cabelo
Tabela 3. Composição qualitativa de tintura capilar permanente sob forma de emulsão (O/A)
Tabela 4. Composição qualitativa de tintura capilar permanente sob forma de gel 77
Tabela 5. Composição qualitativa de tintura capilar permanente sob forma de solução 78
Tabela 6. Variação de luminosidade entre mecha de cabelo virgem caucasiano cacheado castanho natural e aquelas tingidas com tintura capilar cor castanho natural nas bases de emulsão, gel e solução
Tabela 7. Variação do poder de Cobertura (%) - ΔL*a*b* entre mecha de cabelo virgem caucasiano cacheado castanho natural e mechas de cabelo tingidas com diferentes bases de tintura capilar, para avaliar resistência às lavagens
Tabela 8. Diâmetro de fios de cabelo virgem caucasiano cacheado castanho natural e fios de cabelos submetidos aos procedimentos diversos
Tabela 9. Força gasta nas ruptura de fios de cabelo virgem caucasiano cacheado castanho natural e fios de cabelos submetidos aos procedimentos diversos
Tabela 10. Soluções Padrões de Albumina Bovina em diferentes concentrações, a partir da concentração de 100 μg/mL para a construção da curva analítica
Tabela 11. Descrição das mechas de cabelos utilizadas para o teste de quantificação proteica
Tabela 12. Absorbâncias médias (n=5) a 562nm para elaboração da curva analítica, utilizando padrão secundário de albumina bovina, pureza 96,1% 119
Tabela 13. Dados obtidos a partir do conjunto de réplicas para a construção da curva analítica média
Tabela 14. Concentrações da proteína equivalente em albumina extraída de mechas de cabelos caucasianos cacheados castanho natural
Tabela 15. Exatidão do método utilizado, padrão de albumina (teor 96,1%) a 10µg/mL utilizando a equação da reta e adicionado em amostra de cabelos virgens caucasiano cacheado castanho natural, para reação de Biureto
Tabela 16. Valor das absorbâncias a 562nm na pesquisa de interferentes 124
Tabela 17. Concentrações de perda proteica equivalente em albumina (μg/mL) dos cabelos quimicamente tratados com alisantes diversos e tintura oxidativa castanho natural.

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Estruturas químicas de aminoácidos na forma hidrolisa encontrados no cabelo humano	
Quadro 2. Moléculas ácidas utilizadas na formulação de coloração temporári	a . 25
Quadro 3. Moléculas nitroanilinas utilizadas na formulação de coloraç semipermanente	
Quadro 4. Moléculas catiônicas utilizadas na formulação de coloraç semipermanente	
Quadro 5. Modificadores de reação	36

µm – micrômetro

Å – angstrom

A.C. - Antes de Cristo

ABIHPEC – Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos

AeB – Ácido eritorbico

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BCA - ácido bicinconínico

CA - coeficiente angular da equação de reta

CIE – Commission International d' Eclairage

cm - centímetro

CMC - Complexo de membrana celular

CMD - concentração média determinada

CME – concentração média determinada experimentalmente

CMT - concentração média teórica

CV - Coeficiente de variação

DP - desvio padrão

DPR - Desvio padrão relativo

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

DTA - Análise térmica diferencial

DTG – Derivada termogravimétrica

g – grama

h - hora

H₂O₂ – Peróxido de hidrogênio

HG – hidróxido de guanidina

HGT – tintura capilar de oxidação e alisante a base de hidróxido de guanidina

k = constante de ionização

LD – Limite de detecção

LESS – lauril éter sulfato de sódio

LQ – Limite de quantificação

MBS - Metabissulfito

MEA - monoetanolamina

mm - milímetro

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

NCS – Natural color system

nm - nanômetro

O/A - óleo em água

°C - graus Celsius

P.A. - Pureza analítica

PAP – Para-aminofenol

PE – Ponto de ebulição

PF - Ponto de fusão

pH - Potencial hidrogenônico

PPD – para-fenilenodiamina

s - segundo

TA – tioglicolato de amônio

TAT - tintura capilar de oxidação e alisante a base de tioglicolato de amônio

TBQ - t-butilquinona

Tg – Temperatura de transição vítrea

TG – Termogravimetria

UR - Umidade relativa

UV - Ultravioleta

vol. - volumes

WR - reagente de trabalho

INTRODUÇÃO

O Brasil ocupa a terceira posição no mercado consumidor de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos, sendo o primeiro em fragrâncias e desodorantes e o segundo em produtos para banho, cabelos, infantis, masculinos, higiene oral e proteção solar (ABIHPEC, 2012). Segundo o Caderno de Tendências 2011 publicado pela ABIHPEC (Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos), as mulheres preocupam-se muito com a aparência dos cabelos, o que justifica o mercado cada vez mais ascendente, o grande volume de exportações e importações, representando 22,8% do faturamento *Ex-Factory* brasileiro com produtos cosméticos, e a importância de pesquisa na área, tanto por parte da indústria quanto pelo meio acadêmico.

O Brasil é um país que, pela sua miscigenação, apresenta praticamente todos os tipos de cabelo. Além disso, devido à grande importância que a mulheres dão ao tratamentos e beleza dos cabelos, o Brasil é, hoje, líder mundial de tinturas capilares (ABIHPEC, 2012). Porém o mercado de tinturas capilares apresenta-se focado nas exportações, principalmente para países da América do Sul, tendo no mercado interno menor representatividade.

Devido à elevada variedade de tipos de cabelo, o uso de alisantes capilares também é expressivo na população brasileira, não sendo incomum o uso de ambos os produtos (tintura e alisante químico) concomitantemente. Os primeiros métodos de alisamento baseavam-se no uso de óleo e calor, sendo que os primeiros alisantes químicos comerciais surgiram apenas no século XIX e popularizaram-se desde então (SHERROW, 2006). Atualmente, no Brasil, permite-se o uso dos alisantes a base de ácido tioglicólico e hidróxidos de sódio, potássio, cálcio, lítio e guanidina, não sendo permito o uso do formol (BRASIL, 2009), apesar de ser evidente seu uso de forma clandestina.

Tanto os alisantes quanto as tinturas capilares, devido a sua composição e mecanismo de ação podem causar graves danos à fibra capilar, sendo fundamental o conhecimento de tais danos com a finalidade de estabelecer quais produtos seriam mais interessantes ou quais devem ser associados a outros tratamentos cosméticos. Entre os danos, pode-se citar redução da resistência mecânica e térmica, do conteúdo proteico (visto a composição

INTRODUÇÃO

essencialmente proteica da fibra capilar) e de brilho (relacionado a danos provocados às camadas de cutícula).

OBJETIVOS

Objetivo Geral

Avaliar os efeitos de procedimentos de tintura e/ou alisamento em mechas de cabelo na resistência mecânica, propriedades de cor e brilho, diâmetro do fio, perfil térmico de degradação e perda proteica equivalente em albumina.

Objetivos Específicos

- Desenvolver tintura oxidativa castanho médio, alcalinizada com hidróxido de amônio, nas formas cosméticas emulsão, gel e solução, determinando-se a melhor forma na qual devem ser incorporados os corantes da tintura;
- Aplicar a tintura oxidativa em mechas de cabelos caucasiano cacheados virgens padronizados previamente submetidas a processos de alisamento com três princípios ativos: hidróxido de sódio, hidróxido de guanidina e tioglicolato de amônio;
- Avaliar as características da fibra capilar: resistência mecânica à tensão/deformação, diâmetro do fio, teor de brilho e cor, perfil térmico de degradação e perda proteica equivalente em albumina a fim de determinar o procedimento que promove menor dano ao fio.

REFERÊNCIAS

ABIHPEC – Associação Brasileira das Indústrias de Higiene, Perfumaria e Cosméticos. Caderno de tendências 2011. Disponível em: http://www.abihpec.org.br. Acesso em: 28 nov. 2013.

ABIHPEC – Associação Brasileira das Indústrias de Higiene, Perfumaria e Cosméticos. Anuário 2012. Disponível em: http://www.abihpec.org.br. Acesso em: 28 nov. 2013.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução- RDC nº 36, de 17 de junho de 2009. Dispõe sobre a proibição, a exposição, a venda e a entrega ao consumo de formol ou de formaldeído (solução a 37%) em drogaria, farmácia, supermercado, armazém e empório, loja de conveniência e drugstore. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 de junho de 2009. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br . Acesso em: 28 nov. 2013.

SHERROW, V. **Encyclopedia of hair, a cultural history**. Westport: Greenwood, 2006. 459p.



Tipos de Coloração e Alisamento Capilar

RESUMO

A haste capilar se divide em quatro estruturas distintas principais: cutículas, córtex, complexo da membrana celular - CMC e medula. A cutícula, camada mais externa da fibra, é constituída por material proteico, apresentando a função de exercer resistência química além de regular a quantidade de água na estrutura, o que permite manter suas propriedades físicas. O córtex, principal componente do cabelo, representa 90% de seu peso total, sendo formado por células preenchidas por queratina, com uma organização que conferem às fibras suas propriedades de sustentação. Além disso, os pigmentos eumelanina e feomelanina, responsáveis pela coloração natural e fotoproteção da fibra são encontrados nessa camada. O complexo da membrana celular (CMC) consiste de membranas celulares e material adesivo que liga as células cuticulares e corticais, apresentando composição química rica em proteínas, polissacarídeos e alguns tipos de lipídeos (ceramidas). A medula não apresenta função definida, suspeitando-se de seu envolvimento com as propriedades de cor do cabelo. Quimicamente, o cabelo apresenta grande conteúdo proteico, sendo o aminoácido cisteína o mais preponderante. Seus átomos de enxofre são responsáveis pelas ligações covalentes dissulfídicas presentes na fibra capilar, que são fundamentais para a resistência mecânica e forma dos cabelos, seja ondulado ou liso, nos diversos graus. O uso de cosméticos com a finalidade de alterar a cor e o formato dos cabelos ocorre com elevada frequência, o que pode causar danos à estrutura da fibra capilar. As colorações do tipo permanente agem por meio da abertura das camadas das cutículas e deposição de pigmentos que são produzidos in loco. Já os alisantes/relaxantes capilares, por diferentes mecanismos de ação, podem provocar perda proteica e processos oxidativos que degradam a estrutura da fibra. Assim, torna-se fundamental o estudo e quantificação dos efeitos danosos provocados por esses tipos de produto.

Palavras-chave: alisante, tintura, fibra capilar, proteína.

1 REVISÃO DA LITERATURA

1.1 Constituição da fibra capilar

O cabelo é um anexo da epiderme, e cobre os tecidos externos da maioria dos mamíferos, considerado um adorno, que funciona como isolante térmico e tem a função de proteger a cabeça e a pele dos raios solares, por meio da melanina, e protege a cabeça contra a abrasão mecânica por meio do couro cabeludo (FEUGHELMAN, 1977).

Os humanos apresentam entre 90 e 150 mil fios de cabelos no couro cabeludo, que crescem 1cm/mês (0,37 mm/dia) e ocorre a perda normal entre 50 e 100 fios diários. Seu diâmetro varia de 15 a 110µm, dependendo da raça (ROBBINS & CRAWFORD, 1991).

O cabelo ou pelo é composto por células epidérmicas mortas que passam por um processo de queratinização, é derivado dos folículos capilares ou pilosos, que são invaginações que se projetam na derme ou na hipoderme (TORRES *et al.*, 2005).

O cabelo é constituído de proteínas denominadas queratinas, que são produzidas nos queratinócitos do tecido epitelial de invaginações da epiderme para a derme. Também estão presentes pequenas quantidades de substâncias solúveis em água, tais como pentenos, fenóis, ácido úrico, glicogênio, ácido glutâmico, valina e leucina (WILKINSON & MOORE, 1990).

Os queratinócitos do folículo piloso são células que se multiplicam numa velocidade muito maior que os da pele e se diferenciam para formar as diferentes estruturas do cabelo. A produção e o armazenamento de queratina é um processo denominado queratinização, que causa o endurecimento destas células, levando à desintegração de seus núcleos e, consequentemente, a morte (TORRES *et al.*, 2005).

As queratinas se diferenciam de acordo com a sequência de aminoácidos, sendo classificadas em ácidas, neutras ou básicas. São divididas em estruturas de α -hélice (α -queratina) e folhas β -pregueadas (β -queratina), constituídas por aproximadamente 20 aminoácidos (FRANCISCO *et al.*, 2007).

A α-queratina é um polímero biológico que consiste em cadeias polipeptídicas formadas pela condensação de aminoácidos e possui a fórmula geral apresentada na **Figura 1.**

Figura 1. Fórmula geral para uma cadeia polipeptídica. R_1 e R_2 são tamanhos de cadeias de aminoácidos que correspondem a 20 composições diferentes de aqueratina (FEUGHELMAN, 1977)

$$\begin{array}{c|cccc}
O & R_1 & H \\
\parallel & | & | & | \\
C & N & CH & C & N & CH \\
\parallel & | & | & | \\
H & O & R_2
\end{array}$$

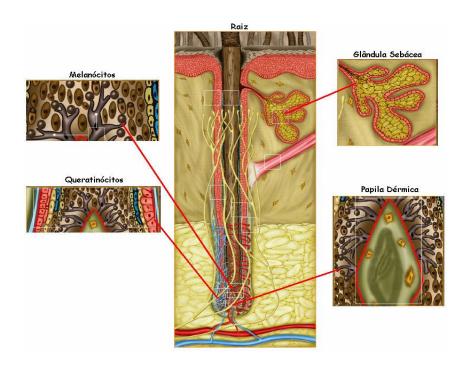
A cisteína é caracterizada pelo alto teor de enxofre, e representa o aminoácido em maior quantidade no fio de cabelo. As proteínas do cabelo interagem entre si por meio de ligações de hidrogênio e covalentes bissulfídicas cisteídicas (-S-S-), responsáveis pela forma do cabelo, estabilidade estrutural da queratina e, consequentemente, pela resistência mecânica da haste capilar (FRANCISCO *et al.*, 2007).

1.1.1 Morfologia

Os fios de cabelos são completamente produzidos no folículo piloso, formado por um bulbo que contem uma matriz germinal, onde ocorre a divisão celular e presumidamente as células corticais as quais formarão a haste capilar. O crescimento e alongamento do fio iniciam-se neste bulbo e o processo de queratinização e estabilização das celas corticais ocorrem a partir da parte superior desse bulbo e começa a ficar visível a partir da raiz do cabelo (FEUGHELMAN, 1977).

A raiz do cabelo **(Figura 2)** possui uma boa irrigação sanguínea e substâncias trazidas pelo sangue podem ser incorporadas no cabelo durante sua formação. É constituída pela papila dérmica, glândula sebácea, queratinócitos e melanócito.

Figura 2. Raiz de um fio de cabelo, indicando detalhes da papila dérmica, glândula sebácea, queratinócitos e melanócitos (TORRES *et al.*, 2005)

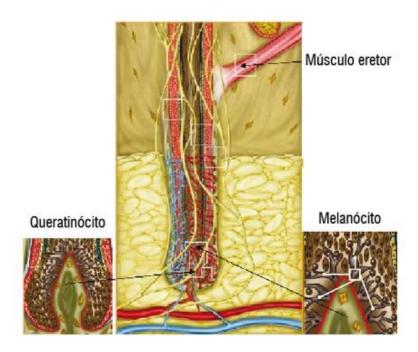


A papila dérmica, localizada a 4 mm abaixo da pele, regula o ciclo de vida do cabelo, pois é o local de aporte dos nutrientes da corrente sanguínea (TORRES *et al.*, 2005).

As glândulas sebáceas são anexas dos folículos capilares e estão inseridas na derme e hipoderme. Elas secretam por secreção holócrina, na qual a célula secretora morre e torna-se o próprio produto de secreção da glândula. A secreção é o sebo, uma mistura de triglicérides e colesterol tipo cera que funcionam como agente protetor e mantém a textura da pele e a flexibilidade do cabelo (TORRES, *et al.*, 2005).

Os melanócitos são células de maior volume e estão presos na porção superior da papila dérmica (Figura 3). Utilizam seus dendritos para injetar os pequenos grânulos de pigmento (melanina), inicialmente, no córtex e, posteriormente, estes seguem para a haste capilar. Portanto, os melanócitos são responsáveis pela geração da cor do cabelo e pela produção da melanina em organelas especializadas chamadas de melanossomos (TORRES, *et al.*, 2005).

Figura 3. Melanócito e queratinócito (TORRES et al., 2005)



A biossíntese da melanina e subsequente transferência para o bulbo capilar e para os queratinócitos dependem da disponibilidade de precursores da melanina, como a tirosina, e de sinais biológicos e hormonais.

As melaninas produzidas nos melanócitos se encontram distribuídas no córtex, sob a forma de grânulos ovais ou esféricos e são responsáveis pela pigmentação natural dos cabelos. Existem dois tipos: eumelanina e feomelanina, ambas originadas da tirosina e da enzima tirosinase em um processo oxidativo (ROBBINS & CRAWFORD, 1991).

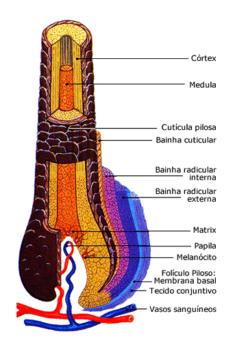
A eumelanina é um polímero presente como grânulos dentro dos melanossomos em forma semelhante a um grão de arroz e sua coloração varia de vermelho escuro a preto. A feomelanina ocorre em melanossomos sob uma forma menos precisa, sua formação inicia quando um produto intermediário da eumelanina reage com o aminoácido cisteína e a molécula resultante contém enxofre proveniente da cisteína (ROBBINS & CRAWFORD, 1991). Pode ser vista na forma de pontos difusos e sua coloração varia de amarelo para vermelho.

Em geral, os cabelos pretos contêm aproximadamente 99% de eumelanina e 1% de feomelanina; os castanhos e loiros contém cerca de 95% de eumelanina e 5% de feomelanina; já os ruivos contêm cerca de 67% de eumelanina e 33% de feomelanina. A combinação entre os dois tipos de melaninas oferece uma paleta infinita de cores, do loiro mais claro ao negro mais escuro (TORRES *et al.*, 2005).

No cabelo, o isolamento da melanina ocorre devido à compactação da queratina onde o pigmento está encapsulado. A insolubilidade da eumelanina dificulta a determinação de sua massa molar, contudo sua composição (m/m) proposta é: C(61,1%), H(4,6%), N(8,4%), S(3,7%) e C/N (8,5%) e representa cerca de 3% da massa do cabelo. A melanina representa apenas 1% da composição total do cabelo.

A haste capilar se divide em quatro estruturas distintas principais: cutículas, córtex, complexo da membrana celular – CMC e medula (Figura 4) (WAGNER *et al.*, 2006, COSTA, 2010).

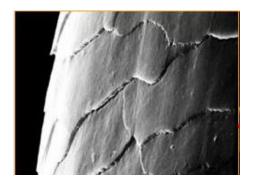
Figura 4. Estrutura do cabelo (COSTA, 2010)



A cutícula **(Figura 5)** é constituída por material proteico e amorfo, é a parte mais externa do fio e é uma região quimicamente resistente em torno do córtex. Exerce a função de regular a quantidade de água na estrutura, o que permite manter suas propriedades físicas. Contém 6 a 10 camadas de células sobrepostas na direção longitudinal da fibra (ROBBINS & CRAWFORD, 1991).

As células que a constitui se apresentam sob formas de escamas e são extremamente pequenas e incolores, sendo unidas por um cimento intercelular rico em lipídios, sobrepondo-se umas às outras como telhas de um telhado, formando camadas de 3 a 10 células. Como as extremidades livres das células estão orientadas para a ponta do cabelo, elas podem exercer seu papel principal que é de proteger o córtex (TORRES *et al.*, 2005), sendo aquelas localizadas mais perto do couro cabeludo as mais resistentes. Cada célula cuticular tem aproximadamente de 0,5 a 1,0µm de espessura e 45µm de cumprimento (ROBBINS, 1994). O prejuízo à cutícula pode ser observado distante do couro cabeludo e é causado pela ação do tempo, e o dano mecânico pelos atos de: pentear, escovar, uso de xampu em excesso e uso de outros produtos cosméticos de forma inadequada (ROBBINS & CRAWFORD, 1991).

Figura 5. Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um fio de cabelo – Foco na CUTÍCULA (TORRES *et al.*, 2005)



Cada célula cuticular está envolvida por uma fina membrana de aproximadamente 25 Å de espessura, denominada epicutícula que contém acima de 30% de cistina, geradas a partir de duas cisteínas, e ligações cruzadas das proteínas que conferem não somente resistência física, mas

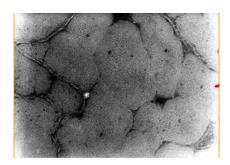
também, a torna relativamente resistente ao ataque químico (ROBBINS, 1994). A epicutícula é uma membrana de proteção quimicamente resistente que mantém as fibras de queratina e a camada lipídica da superfície do fio de cabelo após ataque químico (LEEDER *et al.*, 1985). É considerada a parte mais importante da cutícula, do ponto de vista da deposição de polímeros e corantes capilares, pois é a camada mais externa (DIAS *et al.*, 2007).

A exocutícula apresenta um alto nível de enxofre, altamente reticulada por meio das ligações dissulfídicas da cisteína e corresponde a 55% da área da cutícula e é rica em cistina (~15%), sendo fisicamente rígida (ROBBINS, 1994).

A endocutícula apresenta um baixo nível de cistina (~3%), é facilmente degradada por agentes químicos alcalinos. É muito mais macia que as camadas superiores (epicutícula e exocutícula) e existem evidências de que se intumesça com a água, o que a torna mais quebradiça, explicando assim a quebra e a escamação dos fios, quando penteados ainda molhados (DIAS, 2007).

O córtex (Figura 6) é o principal componente do cabelo, constituído por células cilíndricas de aproximadamente 1 a 6μm de espessura e 100μm de cumprimento que se unem para a formação da matriz, local onde fica situada a queratina e outras proteínas, compõe a maior parte da massa fibrosa do cabelo humano e é formada por material intracelular e intercelular (ROBBINS & CRAWFORD, 1991). O córtex é o corpo real da fibra, representando 90% de seu peso total, e é formado por células preenchidas por queratina, com uma organização que conferem às fibras suas propriedades de sustentação. Ao longo da maturação do cabelo, estas células corticais se tornam alongadas e chegam a atingir cerca de 100 μm. Arranjadas ao longo do cabelo, elas são mantidas por uma substância intercelular composta por queratina flexível (TORRES et al., 2005).

Figura 6. Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um fio de cabelo – foco no CORTÉX (TORRES *et al.*, 2005).



A matriz compreende a maior estrutura do cabelo e contem alta concentração de ligações dissulfídicas, sofre inchamento considerável quando em contato com água formando gel levemente reticulado característico de ligações intracelulares, mas não intercelulares, pois caso contrário seria formado um polímero altamente reticulado. É uma região amorfa, mas apresenta pequenas partes com organização estrutural (ROBBINS, 1994). Apresenta macrofibrilas de queratina alinhadas na direção do fio e de grânulos de melanina que são responsáveis pela cor do cabelo e por sua fotoproteção.

As macrofiblilas contém subfilamentos chamados filamentos intermediários ou microfibrilas (microfilamentos), arranjados de forma espiral nas células corticais. O radial de cada estrutura espiral é de aproximadamente 4.000 Å por unidade e o diâmetro de um filamento intermediário é próximo de 75 Å. Contém baixas frações de enxofre e pequenas seções de proteínas em forma de α-hélices em formação de bobinas enroladas intercaladas com estruturas não helicoidais (ROBBINS, 1994).

O complexo da membrana celular (CMC) é uma camada importante na estrutura do cabelo que consiste de membranas celulares e material adesivo que "cola" ou liga as células cuticulares e corticais, quimicamente formado por proteínas, polissacarídeos e certo tipo de lipídeos (ceramidas). É responsável também pela umidade natural do cabelo, tornando o brilhante, transparente e hidratado naturalmente. O CMC é referido às vezes como "região não queratinosa" da fibra (ROBBINS & CRAWFORD, 1991).

Os lipídios representam 3% da composição do cabelo e são produzidos no bulbo capilar e formados a partir de esteroides, ácidos graxos e ceramida. Estão presentes essencialmente no CMC do córtex e na cutícula e conferem ao

cabelo uma certa impermeabilidade, garantindo a coesão da fibra capilar. A mistura de lipídios produzidos pela glândula sebácea forma um filme na superfície da pele e lubrifica o fio de cabelo, preservando assim sua flexibilidade e brilho (TORRES *et al.*, 2005). As ceramidas, lipídeo composto por álcool insaturado de dezoito carbonos esfingosina e um ácido graxo de cadeia longa unido pela ligação amida, asseguram a adesão entre células cuticulares e corticais.

A medula (Figura 7), ou canal medular, é a camada mais interna do folículo, está situada no centro da fibra e sua presença ao longo do cabelo, geralmente, é descontínua ou até ausente e não interfere na estrutura do cabelo (TORRES *et al.*, 2005). Pode estar vazio ou preenchido com queratina esponjosa (ROBBINS & CRAWFORD, 1991). A concentração de lipídeos dentro da medula é maior que em qualquer outro lugar do cabelo, constatado por microespetroscopia de infravermelho com radiação sincroton com testes comparativos nas três partes estruturais do cabelo - cutícula, córtex e medula – utilizada ondas na faixa de 3000 a 2800 cm⁻¹ (BRIKI *et al.*, 2000).

Figura 7. Imagem de microscopia eletrônica de varredura de um fio de cabelo – Foco na MEDULA (TORRES *et al.*, 2005).

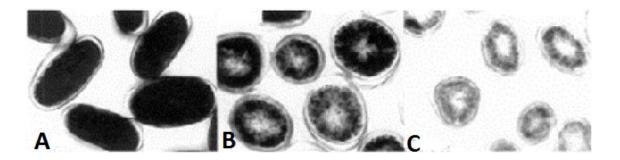


A função da medula não é bem definida como a das outras estruturas, suspeita-se de seu envolvimento com as propriedades de cor do cabelo, mas não existe nada comprovado. Parece que as células que a compõem rapidamente degeneram, deixando espaço para bolhas de ar. Em humanos, o seu papel ainda é desconhecido, porém, em alguns animais, esta estrutura alveolar parece possuir um papel essencial na termorregulação (TORRES *et al.*, 2005). Quando presentes em cabelo humanos pode se apresentar em

forma contínua ou interrompida, com falhas durante a fibra, tem um efeito óptico especialmente em cabelos com fraca pigmentação, como os louros ou grisalhos. A medula provoca um aumento na dispersão de luz, especialmente na faixa do azul do espectro visível, fazendo com que as fibras com uma cor naturalmente amarelada sejam neutralizadas apresentando um aspecto mais branco (FEUGHELMAN, 1977).

A haste capilar é a parte visível do cabelo, formada pelas células queratinizadas, contendo grande quantidade de material organizado, de maneira que sua orientação espacial e estrutura bioquímica proporcionam à fibra resistência a fatores exógenos como fricção, tensão, raios ultravioleta (UV) e visíveis, ataques químicos entre outros. Tem aparência de um cilindro extremamente alongado e o comprimento varia muito de um indivíduo para outro (BOUILLON & WILKINSON, 2005). A **Figura 8** apresenta um corte seccional de três diferentes etnias. O formato cilindro desenvolve fibras diretas, observadas nos cabelos de origem asiática. A forma muito elíptica desenvolve fibras com crescimento diagonal ao couro cabeludo, observadas em cabelos cacheados ou crespos de origem africana (BOUILLON & WILKINSON, 2005).

Figura 8. Vista de um corte seccional de três maiores grupos étnicos: (A) Cabelo Africano; (B) Cabelo Asiático; (C) Cabelo Caucasiano (BOUILLON & WILKINSON, 2005).



Uma nova classificação de cabelos foi lançada, levando em consideração a mistura de etnias de diferentes regiões do mundo e por meio de diversos testes, chegou-se a oito tipos de ondulação do cabelo, usando parâmetros morfológicos e não origem étnica (LOUSSOUARN *et al.*, 2007). A **Figura 9** apresenta fotos dos 8 tipos de cabelos.

Figura 9. Classificação de cabelos de acordo com ondulação e parâmetros morfológicos (LOUSSOUARN *et al.*, 2007).



1.1.2 Composição química

O cabelo humano é um tecido complexo que consiste em uma série de componentes morfológicos, já apresentados, e cada um desses é formado por uma série de diferentes espécies químicas que formam um sistema integrado que pode agir em conjunto ou individualmente, como por exemplo, as características de resistência à fricção relacionada às propriedades da cutícula apenas e as características de maciez que pode ser relacionada às características da cutícula e córtex integrados por componentes intercelulares (ROBBINS, 1994).

A maior parte do cabelo é constituída pela substância proteica insolúvel já definida anteriormente como queratina com resíduos de membranas celulares, núcleos que formam uma pequena fração de substâncias solúveis em água (WILKINSON & MOORE, 1990).

A queratina, como outras proteínas, é composta por aminoácidos e pode ser apresentada também como forma de íon com cargas negativas e positivas, como na **Figura 10.**

Figura 10. (A) Estrutura geral da queratina; (B) Forma ionizada da queratina (WILKINSON & MOORE, 1990)

Dependendo do teor de umidade (cerca de 32% do peso), o cabelo humano consiste em aproximadamente de 65% a 95% de proteínas, formadas da condensação de aminoácidos, sendo que os outros constituintes consistem em água, lipídeos livres e estruturais, pigmentos e traços de outros elementos geralmente ligados quimicamente com ácidos graxos e outras cadeias de proteínas (ROBBINS, 1995). O **Quadro 1** apresenta as estruturas de aminoácidos, ou seja, os substitutos dos *grupos R* da figura 1, bem como a porcentagem presente nos cabelos.

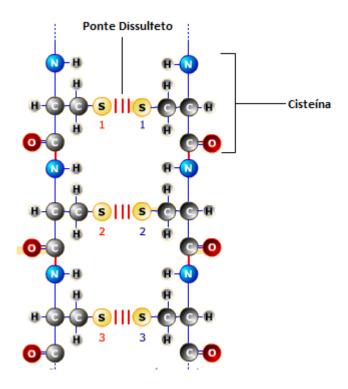
A extrema solidez e a insolubilidade da queratina do cabelo são atribuídas ao conteúdo de cistina. Este aminoácido contém grupos amino e grupos carboxílicos e deste modo pode unir-se a duas cadeias polipeptídicas por meio da ligação entre os enxofres. Existem evidencia de outras interações como ligações cruzadas de éteres com serina, treonina e tirosina e como ligações principais são consideradas as pontes salinas, pontes dissulfídicas e ligações de hidrogênio (WILKINSON & MOORE, 1990).

Uma das estruturas de α-queratina mais aceitas, considera as cadeias polipeptídicas em configuração helicoidal com 3,7 aminoácidos em volta da hélice e cada volta desta está fixada por meio de pontes de hidrogênio entre os grupos carbonílico e amínico de aminoácidos separados dos outros. A **Figura** 11 apresenta a formação das pontes bissulfídicas.

Quadro 1. Estruturas químicas de aminoácidos na forma hidrolisada, encontrados no cabelo humano (BOUILLON & WILKINSON, 2005).

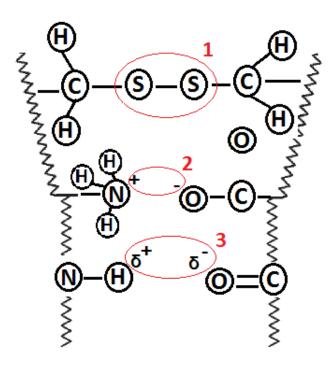
Hidrocarbonetos alifáticos ou acíclicos					
Glicina (4,5 – 5,2) %	OH NH ₂	Alanina (2,8 - 3,5) %	H ₃ C OH		
Valina (5,0 – 5,8) %	H ₂ N OH	Isoleucina (2,3 – 2,5) %	H ₃ C OH		
Leucina (6,4 – 6,9) %	H ₂ N OH				
Hidrocarbonetos Aromáticos					
Fenilalanina (2,2 – 2,8) %	O NH ₂	Tirosina (2,1 – 2,7) %	OH NH ₂		
Hidrocarbonetos Heterocíclicos					
Triptofano (0,8 – 1,2) %	O HN NH ₂	Prolina (7,0 – 7,8) %	ОН		
Hidroxilado					
Treonina (6,5 – 7,5) %	H_3C OH O OH	Serina (9,6 – 10,8) %	H ₂ N OH		
Diácido					
Ácido aspártico (5,6 – 6,5) %	OH NH ₂	Ácido glutâmico (14,3 – 15,5) %	HO NH ₂		
Dibásico					
Lisina (2,6 – 3,1) %	H ₃ X	Arginina (8,8 – 9,6) %	H_2N H_2 NH NH_2 NH_2		
Histidina (0,8 – 1,1) %	N OH NH2	Citrulina	H ₂ N NH OH		
Sulfúrico					
Cistina (14,0 – 16,5) %	PO S —S O OH NH ₂	Metionina (0,5 – 0,9) %	H ₃ C S OH NH ₂		
Cisteína	H ₂ N OH	Ácido Cistéico	HO S OH OH		

Figura 11. Formação da ponte de enxofre entre dois aminoácidos de cisteína (BRASIL, 2013A)



A **Figura 12** apresenta as ligações de hidrogênio e as pontes salinas presentes na estrutura do cabelo. Nem toda estrutura da queratina é bem organizada como a α-queratina propriamente dita, a causa das irregularidades das cadeias laterais entre os mais de 20 aminoácidos presentes, algumas regiões que fazem ligações, ficam com total ausência de organização, caracterizando assim zonas amorfas e acabam tendo maior proteção contra ataques químicos, devido à complexidade na formação da hélice. Não é possível estimar a quantidade de material cristalino e amorfo no cabelo, é aceito apenas que as cadeias polipeptídicas helicoidais se acomodando de tal forma que pode haver várias regiões amorfas e cristalinas (WILKINSON & MOORE, 1990).

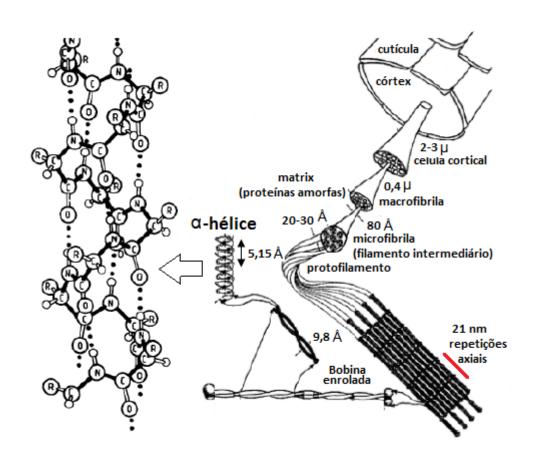
Figura 12. Ligações químicas presentes no cabelo: (1) Ligação dissulfídica; (2) Ponte salina ou ligação iônica (3) Ligação de hidrogênio (BRASIL, 2013B).



A **Figura 13** demonstra a estrutura interna do cabelo, destacando a célula cortical e suas divisões: matriz, macrofibrila, microfibrila, protofilamentos e a formação da estrutura helicoidal ou α -hélice.

As macrofibrilas são hastes pequenas alinhadas ao longo do eixo do fio de cabelo com cerca de 0,1 a 0,4µm de diâmetro, formada pela união de vários filamentos intermediários ou microfibrilas que são fixados em uma base de proteína amorfa, ou matriz que corresponde cerca de 40% do cabelo humano (BOUILLON & WILKINSON, 1995).

Figura 13. Estrutura interna do cabelo (BOUILLON & WILKINSON, 1995)



1.2 Tinturas capilares

Os sistemas de coloração capilar podem ser divididos em três categorias principais de acordo com a durabilidade da cor após a aplicação nos fios de cabelo: temporária, semipermanente e permanente (WILKINSON & MOORE, 1990).

As duas primeiras são baseadas em moléculas que são coloridas (WOLFRAM, 2001), denominadas corantes de deposição. Quando há uma interação da molécula corante apenas na superfície do cabelo (cutícula) são considerados produtos temporários ou de manutenção da cor. Quando promovem uma pequena penetração das moléculas no córtex do cabelo são considerados produtos semipermanentes e podem apresentar resistência a até 6 lavagens. A terceira está baseada em precursores, cujas características da

cor são desenvolvidas por meio da interação com um agente oxidante (WOLFRAM, 2001), denominados corantes de oxidação, ocorrendo intensa difusão das moléculas no córtex do fio e promovendo um maior efeito de duração da cor.

Os corantes e os precursores da cor diferem em suas características cromóforas, na afinidade pelo cabelo, na solubilidade em água e na fotoestabilidade. Para a obtenção de um resultado uniforme de coloração deve ser realizado um balanceamento entre as moléculas corantes e respeitar os parâmetros de aplicação (FRANÇA & CARAMÊS, 2008).

As colorações capilares permanentes são as mais comumente utilizadas (HARRISON & SINCLAIR, 2004). Como indica sua denominação, esta categoria proporciona uma eficácia de coloração permanente, resistente a diversas lavagens com xampu e a outros fatores externos, tais como aplicação de temperatura com secagens, fricção, luz, dentre outros, e representa cerca de 80% dos processos de coloração efetuado (WILKINSON & MOORE, 1990). Esta categoria permite quaisquer tonalidades, cobertura de até 100% de fios brancos e pode escurecer ou clarear a tonalidade natural dos cabelos (DRAELOS, 1991).

A formação da cor acontece sob mistura e envolve reações complexas entre os precursores na presença de um oxidante (WOLFRAN, 2001). Estes podem ser classificados em duas categorias: bases de oxidação ou intermediários primários e os acopladores ou modificadores de reação (WILKINSON & MOORE, 1990).

1.2.1 Coloração Temporária

São colorações que saem do cabelo nas primeiras lavagens com o xampu e utilizam corantes de elevado peso molecular, que atuam como depósitos sobre a superfície do cabelo sem a capacidade de penetrar no córtex (WILKINSON & MOORE, 1990).

Essa coloração não tem o poder de clareamento do fio, sendo, portanto indicada apenas para adicionar nova nuance nos fios e não para alterar a sua cor. Em cabelos brancos, louros ou descoloridos, é possível adicionar uma nova cor, com um efeito mais notável, visto que a cor de fundo do fio permite a

visualização da nova cor aplicada (LCW, 2008).

A coloração temporária pode ser utilizada para fins específicos, para adicionar efeitos de reflexos coloridos, para remover efeito amarelado dos cabelos brancos e para cobrir uma pequena quantidade de cabelos brancos (DRAELOS, 1991). Permite a coloração dos cabelos contendo até 15% de fios brancos, devido à sua capacidade de depósito sobre os fios.

Os corantes utilizados são de característica ácida, similar aos utilizados para tingimento de lã de carneiro. Geralmente, são de alta massa molar, conforme estruturas apresentadas no **Quadro 2**, com características aniônicas, e são selecionados para permitir a máxima solubilidade em água e a mínima penetração no cabelo de forma a serem removidos na primeira lavagem (ROBBINS, 1994).

As tinturas temporárias são apresentadas em diversas formas, como xampu, gel, emulsão e solução (líquida), com dois modos de aplicação distintos: aplicação contínua (progressiva) ou única. Recomenda-se uma lavagem posterior para remover excesso de corante não adsorvido no fio.

Geralmente duas a cinco moléculas são necessárias para alcançar a cor desejada, pois apenas uma molécula não permite cores naturais. Algumas formulações utilizam apenas duas moléculas para promover efeito desamarelador em fios grisalhos, e quatro a cinco moléculas são misturadas para alcançar tons vermelhos, marrons e pretos (ROBBINS, 1994).

Quadro 2. Moléculas ácidas utilizadas na formulação de coloração temporária (WENNINGER *et al.*, 2000a)

INCI: Acid Yellow 23

CAS N° 1934-21-0 **EINECS N°** 217-699-5

Fórmula Empírica: C₁₆H₁₂N₄O₉S₂.3Na **Classificação Química:** pirazol

INCI: Acid Orange 7

$$Na0,S \longrightarrow N=N \longrightarrow N$$

CAS N° 633-96-5 **EINECS N°** 211-199-0

Fórmula Empírica: C₁₆H₁₂N₂O₄S.Na **Classificação Química:** monoazo

INCI: Acid Red 92

CAS Nº 18472-87-2 / 4618-23-9

EINECS N° 242-355-6

Fórmula Empírica: C₂₀H₄Br₄Cl₄O₅.2Na **Classificação Química:** xanteno

INCI: Acid Blue 9

CAS N° 3844-45-9 EINECS N° 223-339-8

Fórmula Empírica: C₃₇H₃₆N₂O₉S₃.2Na **Classificação Química:** trifenilmetano

INCI: Acid Yellow 1

CAS N° 846-70-8 EINECS N° 212-690-2

Fórmula Empírica: C₁₀H₆N₂O₈S.2Na

Classificação Química: nitro

$$N = N$$

$$NaO_3S$$

$$SO_3Na$$

CAS N° 3567-66-6 EINECS N° 222-656-9

Fórmula Empírica: C₁₆H₁₃N₃O₇S₂.2Na **Classificação Química:** monoazo

INCI: Acid Violet 43

CAS N° 4430-18-6 EINECS N° 224-618-7

Fórmula Empírica: C₂₁H₁₅NO₆S.Na **Classificação Química:** antraquinona

INCI: Acid Black 1

CAS N° 1064-48-8 EINECS N° 213-903-1

Fórmula Empírica: C₂₂H₁₄N₆O₉S₂.2Na

Classificação Química: diazo

a) Aplicação Contínua

Trata-se das formulações que apresentam baixa concentração de corante, variando de 0,01 a 0,1% (p/p), com a finalidade de promover um depósito gradual sobre os fios, indicado para cobertura dos primeiros fios brancos e para intensificar a cor natural dos cabelos.

A aplicação é realizada diariamente ou todas as vezes que os cabelos são lavados, com um tempo de aplicação de, no mínimo, 5 minutos. O efeito de cobertura é gradual, com depósito contínuo sobre os fios, satisfatório para cabelos grisalhos com até 30% de fios brancos (LCW, 2008).

A apresentação mais oferecida é veiculada em forma de xampu, sendo indicado utilizar, após o enxágue, o condicionador usual de cada consumidor.

Resistem de 1 a 2 lavagens após descontinuar o uso.

b) Aplicação Única

Formulação que apresenta uma maior concentração de corante, variando de 0,1 a 2% (p/p), com a finalidade de promover um efeito de coloração mais acentuado, contudo, deve ser respeitado sempre o limite de deposição, pois esse tipo de aplicação não terá efeito satisfatório de cobertura de cabelos grisalhos em pessoas com mais de 30% de fios brancos (LCW, 2008).

A quantidade de corante utilizada permite uma aplicação única de aproximadamente 30 minutos e resulta em um efeito imediato. É indicada para quem faz mechas por descoloração e deseja um efeito de cores fantasias (FRANÇA & CARAMES, 2008).

Resistem de 3 a 6 lavagens quando aplicada em cabelos descoloridos, comportando-se como uma coloração semipermanente.

1.2.2 Coloração Semipermanente

São formulações que utilizam o corante básico ou catiônico de baixa massa molar que, naturalmente, têm alta afinidade pela queratina do cabelo e resistem de 3 a 6 lavagens após sua aplicação (WILKINSON & MOORE, 1990).

O processo de coloração não envolve reação de oxidação e a aplicação é simples, como a aplicação de um xampu e com um tempo de ação de 10 a

40 minutos, com enxágue consecutivo (BROWN, 1997).

Diversos produtos estão disponíveis no mercado: loções, xampus, mousses, emulsões e em todos os veículos, os corantes são dissolvidos ou dispersos em uma base solvente e contém um agente espessante para manter a viscosidade ideal para o produto não escorrer durante a aplicação (WOLFRAN, 2001).

A baixa massa molar permite uma pequena penetração no córtex, fato diretamente proporcional ao aumento do valor de pH. Uma mistura de corantes básicos aplicados em uma mistura alcalina de pH 9-10 permite a difusão das moléculas no córtex (BROWN, 1997).

Recentemente, produtos promovem maior durabilidade da cor, resistindo até 20 lavagens de xampu. Estas consistem em formulações que utilizam a mistura de moléculas semipermanentes com precursores de corantes de oxidação, aplicados com peróxido de hidrogênio para promover longa duração da cor. Essa apresentação é ocasionalmente chamada de "demipermanente" (WOLFRAN, 2001). Outra opção de formulação envolve a mistura de corantes nitroanilinas com os corantes catiônicos ou básicos para promover um melhor resultado da cor e aumentar a resistência à lavagem (LCW, 2008), considerando a alta afinidade pelos cabelos das duas famílias de corantes. Os espaços da superfície do fio de cabelo não preenchidos pelos corantes básicos, serão preenchidos pelos corantes nitroanilinas, promovendo assim uma cor muito mais uniforme na primeira aplicação. O Quadro 3 apresenta as moléculas permitidas e utilizadas em formulações cosméticas para tinturas capilares semipermanentes.

Além das moléculas corantes, outros ingredientes são necessários, como: glicóis ou derivados de glicóis (glicerina), tensoativo não-iônico e anfotéricos, amidas, fragrâncias e ácido ou álcali para ajuste de pH (ROBBINS, 1994). As nitroanilinas são moléculas constituídas de uma amina aromática neutra, amina nitro aromática ou derivada de antraquinonas e todas são classificadas como altamente polares e apresentam anéis mono, di ou trinucleares. Esses corantes são difundidos no cabelo e retidos por uma fraca ligação de Van der Walls (ROBBINS, 1994).

Por meio de um estudo da cinética de remoção do corante dos cabelos,

foi concluído que, sob mesmas condições, as moléculas maiores com trianéis aromáticos são removidas mais lentamente dos cabelos do que as moléculas menores, mononucleares (WONG, 1972).

Por esse motivo, analogamente, foram avaliados o desempenho e resistência a lavagens de formulações contendo, também, moléculas catiônicas de maior massa molar (LCW, 2008). Os corantes catiônicos apresentados no **Quadro 4** são aplicados em colorações temporárias e semipermanentes veiculadas em xampus e condicionadores. Eles permitem efeito de reflexos sobre os fios e são excelentes para efeito de cor instantâneo (LCW, 2008).

A similaridade entre o tamanho da moléculas catiônicas conferem uma substantividade pelo cabelo de forma homogênea, garantindo a reprodutibilidade da cor e a resistência à lavagem de maneira uniforme, ou seja, todos os corantes são removidos, simultaneamente, durante as lavagens (LCW, 2008).

A adição e o bom desempenho da coloração semipermanente estão diretamente relacionados à perfeita solubilidade das moléculas corantes, em geral os corantes nitroanilinas não são solúveis em água, portanto necessitam de um glicol ou derivado de glicol, como a glicerina, para serem solubilizados na formulação. Alguns solventes específicos, como misturas de quaternários de alto peso molecular, álcool benzílico e glicóis, são comercializados para garantir essa solubilidade não só na formulação, como também durante a aplicação e a estocagem do produto (LCW, 2008).

Quadro 3. Moléculas nitroanilinas utilizadas na formulação de coloração semipermanente (WENNINGER *et al.*, 2000a)

INCI: HC Yellow nº 2 INCI: HC Red nº 3 HNCH, CH, OH HOCH-CH-NE CAS Nº 2871-01-4 CAS Nº 4926-55-0 **EINECS N° 220-701-7 EINECS Nº 225-555-8** Fórmula Empírica: C₈H₁₀N₂O₃ Fórmula Empírica: C₈H₁₁N₃O₃ Classificação Química: nitroanilina Classificação Química: nitroanilina INCI: HC Blue nº2 **INCI:** 4-hydroxypropyllamino-3-nitrophenol мнсн,сн,он NHCH,CH,CH2OH (CH,CH,OH), CAS Nº 92952-81-3 EINECS N° ---CAS Nº 33229-34-4 Fórmula Empírica: C₉H₁₂N₂O₄ **EINECS N°** 251-410-3 Classificação Química: nitroanilina Fórmula Empírica: C₁₂H₁₉N₃O₅

INCI: N,N'-Bis (2-hydrosyethyl)-2- nitro-phenylenediamine

Classificação Química: nitroanilina

CAS N° 84041-77-0 EINECS N° 281-856-4

Fórmula Empírica: C₁₀H₁₅N₃O₄ Classificação Química: nitroanilina

Os corantes catiônicos apresentam excelente afinidade pelos cabelos, especialmente os danificados, pois os sítios positivos da molécula corante se ligam aos sítios negativos presentes nos cabelos por uma ligação iônica. Eles permitem uma maior resistência à lavagem quando se compara com moléculas menores como as da classe das nitroanilinas (LCW, 2008).

Quadro 4. Moléculas catiônicas utilizadas na formulação de coloração semipermanente (WENNINGER *et al.*, 2000a).

INCI: Basic Red 51

CAS N° 77061-58-6 EINECS N° 278-601-4

Fórmula Empírica: C₁₃H₁₈N₅ .Cl **Classificação Química:** corante direto

INCI: Basic Brown 16

CAS N° 26381-41-9 EINECS N° 247-640-9

Fórmula Empírica: C₁₉H₂₁N₄O .Cl **Classificação Química:** corante direto

INCI: Basic Blue 99

CAS N° 68123-13-7 EINECS N° 268-544-3

Fórmula Empírica: C₁₉H₂₀BrN₄O₂.Cl **Classificação Química:** corante direto

INCI: Basic Red 76

CAS N° 68391-30-0 EINECS N° 269-941-4

Fórmula Empírica: C₂₀H₂₂N₃O₂.Cl **Classificação Química:** corante direto

INCI: Basic Brown 17

CAS N° 68391-32-2 **EINECS N°** 269-940-0

Fórmula Empírica: C₁₉H₂₀N₅O₃ .Cl Classificação Química: corante direto

INCI: Basic Yellow 57

$$N = N$$
 $N = N$
 $N =$

CAS N° 68391-31-1 EINECS N° 269-943-5

Fórmula Empírica: C₁₉H₂₂N₅O.Cl **Classificação Química:** corante direto

Os corantes catiônicos são solúveis em água, contudo, também necessitam de solventes que além de garantir a homogeneidade da cor em todo fio de cabelo, evitam a recristalização da molécula durante o armazenamento do produto acabado, o que teria como consequência a não deposição do corante sobre o fio do cabelo, pois na forma recristalizada este

não disponibiliza os sítios catiônicos para se ligarem aos fios de cabelos (FRANÇA & CARAMES, 2008).

O controle do pH é essencial para a estabilidade da cor, portanto, deve ser adicionado um álcali fraco como a monoetanolamina para alcançar um valor de pH 9,0 e depois adicionar ácido fraco como o ácido cítrico em solução 10% para baixar o valor de pH para 6,0, dessa maneira, forma-se um sistema tampão que garante a manutenção do pH durante a vida útil do produto acabado (LCW, 2008). A **Tabela 1** apresenta uma sugestão de formulação semipermanente utilizando a mistura de moléculas catiônicas.

Outros corantes como os derivados metálicos e vegetais, também, são considerados corantes semipermanentes e também são utilizados em colorações capilares.

A henna é o corante vegetal mais utilizado como corante capilar, promovendo tonalidades de cor laranja avermelhada (BROWN, 1997). Em alguns produtos, ela é misturada com outros corantes para aumentar a variedade de cor. Consiste nas folhas secas da planta *Lawsonia alba*, que crescem no norte da África, no Meio Oeste e na Índia (WOLFRAN, 2001) e suas propriedades corantes se devem à presença da substância 2-hidroxi-1,4-naftaquinona, solúvel em água quente e substantiva para a queratina dos cabelos em solução ácida de pH 5,5 (WILKINSON & MOORE, 1990). Outro corante vegetal comumente utilizado na obtenção de tonalidades de cor amarela é a camomila (HARRISON & SINCLAIR, 2004). Das diferentes espécies de camomila, apenas a *Anthemis nobilis* (camomila romana) e a *Matricaria chamomillae* (camomila alemã) têm aplicações cosméticas e ambas são substantivas aos cabelos. O ingrediente ativo das flores é o 1,3,4-triidoxiflavona, também, denominada de apigenina (WILKINSON & MOORE, 1990).

Tabela 1. Exemplo de formulação semipermanente

Função		INCI	% m/m
	Água deionizada	Water	70,340
Α	Conservante	Propylene Glycol (and) Diazolidinyl Urea (and) lodopropynyl Butylcarbamate	0,300
	Corante direto azul	Basic Blue 99 (and) Basic Brown 16 (and) Acid Violet 43 (and) Basic Red 76 (and) Basic Yellow 5	0,160
	Corante direto Vermelho Basic Red 51		0,001
	Corante direto marrom Basic Brown17		0,020
	Solvente	Propylene glycol (and) Benzyl Alcohol (and) Quaternium-80	15,000
	Hidratante	Algae	5,000
	Tensoativo anfotérico	Cocoamidopropylbetaine	2,000
В	Espessante	Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride (and) Hydroxyethyl Cellulose (and) Glucose	2,000
	Umectante (glicol)	Propylene glycol	5,000
С	Agente alcalinizante	Trietanolamine	q.s. pH 9,0

Os corantes metálicos são derivados de sais de prata, chumbo e bismuto e são tradicionalmente utilizados pelo público masculino, pois o efeito da coloração não é imediato e não promove 100% de cobertura dos fios brancos. O escurecimento dos fios ocorre gradualmente promovendo um aspecto mais natural, o que agrada esse público. O uso é limitado à quantidade de cabelos grisalhos (HARRISON & SINCLAIR, 2004), pois, cabelos com grandes quantidade de fios brancos, podem não apresentar um resultado satisfatório, devido à falta de homogeneidade da coloração final. Os compostos mais utilizados são derivados do chumbo, contudo, também, são empregados derivados de prata, cobre, ferro, níquel, cobalto e, menos frequente, os sais de bismuto (WILKINSON & MOORE, 1990). Os produtos que contém acetato de chumbo diluído são aplicados nos cabelos diariamente e não necessitam de enxágue, assim o sal metálico fica exposto ao oxigênio do ar e reage com o enxofre elementar dos cabelos em uma reação de redução da queratina para gerar uma mistura de sulfetos insolúveis e óxidos metálicos (WILKINSON & MOORE, 1990) desenvolvendo assim uma coloração escura em parte dos fios, permitindo o escurecimento gradual dos cabelos grisalhos (WOLFRAN, 2001).

Analisando o mecanismo de formação da cor, uma desvantagem observada no processo de coloração metálica, é que não existe um controle na progressão da cor, pois devido à composição de queratina de cada cabelo, a redução ocorrida no processo resultará em diferentes cores, onde nas primeiras aplicações, os cabelos podem apresentar tonalidades esverdeadas, amareladas, etc. O resultado final é natural, pois progressivamente a cor se desenvolve para tonalidades mais usuais como castanhos e pretos e não há a cobertura de 100% dos fios brancos permitindo assim um efeito ainda grisalho.

1.2.3 Coloração Permanente

As colorações capilares permanentes são as mais comumente utilizadas (HARRISON & SINCLAIR, 2004). Como indica sua denominação, esta categoria proporciona uma eficácia de coloração permanente, resistente a lavagens com xampu e outros fatores externos, tais como: aplicação de temperatura com secagens, fricção, luz, entre outros. Esta categoria representa cerca de 80% das colorações comercializadas (WILKINSON & MOORE, 2004). As colorações permanentes permitem quaisquer tonalidades, cobertura de até 100% de fios brancos e pode escurecer ou clarear a tonalidade natural dos cabelos (DRAELOS, 1991).

A formação da cor acontece sob mistura e envolve reações complexas entre precursores na presença de um agente oxidante (WOLFRAN, 2001). Os precursores podem se classificar em duas categorias: as denominadas bases de oxidação ou intermediários primários, e os denominados acopladores ou modificadores de reação (WILKINSON & MOORE, 1990).

A reação é dada em um meio alcalino que promove a expansão da cutícula e permite a penetração das moléculas corantes no córtex (BOLDUC & SHAPIRO, 2001). A ação do oxidante permite o início da reação que ocorre no interior do fio de cabelo resulta em complexos coloridos de alta massa molar, o que evita a saída das moléculas do fio. Parte da reação acontece, também, na cutícula do fio com as moléculas que não penetraram no córtex e que são removidas após as primeiras lavagens.

O hidróxido de amônio, e as etanolaminas são os agentes alcalinizantes mais utilizados. Uma mistura de tensoativos e solventes são utilizadas para

dispersar as moléculas corantes e garantir a umectação do cabelo. Uma pequena quantidade de agente redutor é adicionada para prevenir a auto-oxidação dos corantes durante o armazenamento do produto acabado (WOLFRAM, 2001).

Os veículos utilizados podem se apresentar na forma de emulsão, gel, solução e pó.

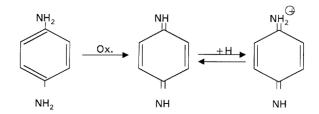
As reações envolvidas nas colorações permanentes são do tipo óxido redução (redox), sendo a oxidação associada à liberação de elétrons pelo agente oxidante e a redução na aceitação de elétrons pelo agente redutor (VOGEL, 1981).

a) Bases de Acoplamento

As bases são compostos aromáticos derivados de benzeno, substituídos por pelo menos dois grupos doadores de elétrons, tais como NH₂ e OH em posições *para* ou *orto* para conferir a propriedade de fácil oxidação (WILKINSON & MOORE, 1990).

Dois principais compostos utilizados como base são o *p*-fenilenodiamina (Figura 14) e o *p*-aminofenol (Figura 15):

Figura 14. INCI: p-phenylenodiamine - PPD (WENNINGER et al., 2000b).



CAS Nº 106-50-3

EINECS N° 203-404-7

Fórmula Empírica: C₆H₈N₂

Classificação Química: amina aromática

Figura 15. INCI: p-aminophenol – PAP (WENNINGER et al., 2000Bb).

CAS Nº 123-30-8

EINECS Nº 204-616-2

Fórmula Empírica: C₆H₇NO

Classificação Química: substituto fenol

a) Modificadores de reação

Também denominados acopladores, são compostos aromáticos derivados do benzeno, substituídos por grupos como NH₂ e OH, em posição *meta*, e que não apresentam fácil oxidação por H₂O₂ (WILKINSON & MOORE, 1990). Existem muitos modificadores de reação disponíveis no mercado, contudo, selecionando apenas alguns mais importantes como os apresentados no **Quadro 5**, é possível formular todas as cores naturais e fantasias.

Quadro 5. Modificadores de reação (WENNINGER et al., 2000).

INCI: 4 - chlororesorcionol

CAS N° 95-88-5 p.266 **EINECS N°** 202-462-0

Fórmula Empírica: C₆H₅ClO₂ **Classificação Química:** fenol

halogenado

INCI: 2– amino-hydroxyethylaminoanisole sulfate

CAS N° 83763-48-8 p.67 **EINECS N°** 280-734-8

Fórmula Empírica: C₉H₁₄N₂O₂ .H₂O₄S Classificação Química: sal de amina

aromática

INCI: m-aminophenol

CAS N° 591-27-5 p.69 **EINECS N°** 209-711-2

Fórmula Empírica: C₆H₇NO

Classificação Química: substituto fenol

INCI: 2,4 diaminophenoxyethanol HCI

CAS N° 66422-95-5 p.405 **EINECS N°** 266-357-1

Fórmula Empírica: $C_8H_{12}N_2O_2$.2HCl Classificação Química: sal de amina

aromática

INCI: 4 – amino-2-hydroxytoluene

CAS N° 2835-95-2 p.67 EINECS N° 220-618-6 Fórmula Empírica: C_7H_9NO

Classificação Química: substituto

aromático

INCI: Resorcinol

CAS N° 108-46-3 p.1278 EINECS N° 203-585-2 Fórmula Empírica: C₆H₆O₂ Classificação Química: fenol

c) Alcalinizantes

A adição de compostos alcalinizantes é necessária no processo de coloração a fim de promover o valor de pH adequado para o inicio da reação de oxidação. Os alcalinizantes mais utilizados são a amônia, utilizada em forma de hidróxido de amônio e a monoetanolaminas quando os veículos contém água e

o silicato de sódio quando o veículo é sob forma sólida (pó).

O NH₃ (amônia) é um gás incolor de odor pungente característico, muito tóxico e se dissolve facilmente em água liberando calor. A 20°C e uma atmosfera de pressão; 53,1g de NH₃ se dissolve em 100g de água. Isto corresponde a 702 volumes de NH₃ dissolvendo-se em 1 volume de água. Em solução, a amônia forma o hidróxido de amônio, NH₄OH, comportando-se como base fraca de acordo com a **reação 1** (LEE, 1996).

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^- K_b = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol}^{-1}$$
 reação 1

Quando se trabalha com a amônia, é possível obter colorações que permitem 100% de cobertura de fios brancos, bem como a remoção dos pigmentos naturais presentes nos cabelos – a melanina.

Esse tipo de tintura é considerada permanente, visto que após a formação do polímero colorido no interior da córtex, não é possível a remoção total dos mesmos. Alguns polímeros podem ser eliminados com agentes redutores como o hidrossulfito de sódio (WILKINSON & MOORE, 1990).

A adição da monoetanolamina (MEA) é necessária para manter o pH ideal para reação, contudo não terá o efeito de remoção de melanina, ou seja, esse tipo de coloração está indicada para tonalidades semelhantes ou mais escuras daquela do cabelo que será aplicado (FRANÇA & CARAMES, 2008).

Os metassilicatos são, às vezes, designados simplesmente como silicatos. Somente os silicatos de metais alcalinos são solúveis em água, como o silicato de sódio. São hidrolisados em soluções aquosas e, portanto, resultam reação alcalina segundo **reação 2** (VOGEL, 1981):

$$SiO_3^{2-} + 2H_2O \leftrightarrow H_2SiO_3 + 2HO^{-}$$
 reação 2

d) Agentes redutores

Os agentes redutores são adicionados nas formulações de tinturas de oxidação para retardar a reação entre bases e modificadores de reação e evitar seu início no próprio tubo da tintura durante o tempo de armazenamento.

Uma das moléculas mais utilizada para tal aplicação é o metabissulfito

de sódio (MBS).

e) Antioxidante

O antioxidante é extremamente necessário para evitar o início da reação antes da adição do próprio oxidante. Recomenda-se utilizar uma molécula antioxidante na fase aquosa da formulação junto com a adição dos corantes, pois a manipulação das bases e modificadores de reação e posterior adição na fase aquosa para solubilização das moléculas poderiam iniciar a reação, podendo interferir na coloração final do produto.

Uma das moléculas mais utilizadas para tal função na fase aquosa é o ácido eritórbico (AeB).

Recomenda-se utilizar, também, uma molécula antioxidante na fase oleosa, quando a coloração é veiculada em forma de emulsão, pois assim evita o amarelamento das ceras e também, auxiliar na proteção da reação evitando a oxidação das bases e modificadores de reação. Uma das moléculas mais utilizadas é o t-butilquinona (TBQ) (FRANÇA & CARAMES, 2008).

f) Oxidantes

Existem basicamente dois tipos de oxidantes utilizados em tintura de oxidação: peróxido de hidrogênio, quando o veículo permite a presença de água, e o persulfato de sódio, quando o veículo é pó.

I) Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

O H_2O_2 puro é um líquido incolor bastante semelhante à água. Forma mais ligações de hidrogênio que a água, tendo um ponto de ebulição mais elevado (PE=152°C, PF=-0,4°C). É mais denso que a água (densidade=1,4g.cm⁻³). É utilizado em grande escala como alvejante para tecidos, papel e polpa de madeira. Pequenas quantidades são usadas para descolorir cabelos, penas, graxas e gorduras. É utilizado como agente oxidante no laboratório e como antisséptico para ferimentos (LEE, 1996).

É encontrada, comercialmente, na forma de soluções a 10, 20, 40 e 100 volumes (VOGEL, 1981). Ainda que muitas vezes conhecido como forte agente oxidantes, o peróxido de hidrogênio pode ser utilizado como redutor. Sua ação

oxidante é baseada numa reação envolvendo dois elétrons, que resulta na formação de água, conforme **reação 3**.

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$$
 reação 3

Como agente redutor, o peróxido de hidrogênio libera dois elétrons e forma-se o gás oxigênio, apresentados na **reação 4**.

$$H_2O_2 \rightarrow O_2 \uparrow + 2H^+ + 2e^-$$
 reação 4

Sua participação nas reações oxirredução depende da força relativa de oxidação ou redução do outro parceiro reagente e, também, do pH da solução (VOGEL, 1981).

Os peróxidos são muito instáveis, sendo necessária à utilização de estabilizadores como estanato de sódio e o pentassódio pentetato (LCW, 2008). Em geral, são utilizados veiculados sob forma de emulsão e denominados "água oxigenada cremosa".

II) Persulfato de sódio

Os persulfato mais conhecidos são o de sódio, potássio, amônio e bário e todos são solúveis em água (VOGEL, 1981).

Todos os persulfatos são decompostos por ebulição com água em sulfato, ácido sulfúrico livre e oxigênio, sendo um agente oxidante interessante para aplicação cosmética, segundo **reação 5**.

$$2S_2O_8^{2-} + 2H_2O \rightarrow 4SO_4^{2-} + 4H^+ + O_2\uparrow$$
 reação 5

g) Veículos

A tintura de oxidação sob forma de emulsão é a mais comercializada no mercado nacional, contudo outros veículos estão disponíveis como a tintura em gel, solução (líquida) e em pó.

Na elaboração de uma formulação sob forma de emulsão básica, a composição colorimétrica é adicionada junto com os agentes redutores e

antioxidantes em 20% da fase aquosa, pois assim essa emulsão pode ser fabricada como fase única. Os outros 80% da água são adicionados em um tanque de fabricação e aquecidos a 70° C, sob agitação constante, alcançada a temperatura são adicionadas todas as ceras e o agente emulsionante, mantendo uma agitação constante até resfriamento a 40°C, onde se adicionam os 20% restantes da água com os corantes, agentes redutores e antioxidantes e o hidróxido de amônio.

É recomendado medir o teor de amônia no final do processo e após 24 horas, para garantir que a quantidade de alcalinizante é suficiente para a reação se completar. Por ser muito volátil, uma pequena quantidade de amônia pode ser perdida durante o processo, portanto é necessário um ajuste antes do envase (FRANÇA & CARAMES, 2008).

Segundo anexo V da R.D.C. nº 79 da ANVISA, a quantidade máxima de amônia livre é de 6% expressa em NH₃ (BRASIL, 2000), portanto o controle final do alcalinizante é de acordo com o teor de amônia e não de acordo com o pH da formulação, pois será consequência da quantidade de alcalinizante adicionado no sistema. O método de determinação da quantidade de amônia livre é descrito no guia de controle de qualidade de produtos cosméticos da ANVISA (BRASIL, 2007).

Todas as avaliações de controle de qualidade como das características organolépticas (cor, odor e aparência), viscosidade, teor de amônia, controle da cor na aplicação e resistência a lavagens a xampus, são executadas sempre 24 horas após a preparação do produto, pois assim todos os corantes adicionados já estão estabilizados e evitam um variação de cor durante a aplicação do produto e falsos resultados durante as análises (FRANÇA & CARAMES, 2008).

1.2.4 Formação das cores no cabelo

Vários parâmetros podem afetar o processo de formação da cor, como: valor de pH, tempo de pausa, queratina do cabelo, pureza da molécula corante.

A variação do valor de pH influencia diretamente na velocidade da reação; meios como valor de pH mais alcalinos são favoráveis à reação e facilita a abertura da cutícula para a penetração das moléculas na estrutura do

córtex.

O tempo de pausa é essencial para que ocorra a reação completa entre as base e os modificadores de reação; segundo orientações dos fabricantes o produto deve ficar em contato com o cabelo de 30 a 45 minutos após o término da aplicação, pois assim é possível garantir a reprodução da cor e a durabilidade a lavagens. A remoção do produto em um tempo menor do que o indicado pode interromper a reação antes que ela se complete, surgindo um desvio na cor final, bem como prejudicar a resistência à lavagem, pois não houve tempo o suficiente para a reação chegar ao córtex do fio, ficando nas partes mais superficiais do cabelo, sendo facilmente removíveis após algumas lavagens. (LCW, 2008).

A pureza das moléculas é representada pela quantidade de metais pesados presentes o que pode interferir no rendimento das reações. Em geral, são citadas em valores nas legislações cosméticas vigentes e podem influenciar diretamente no resultado final da cor, visto que com menos impurezas, as moléculas podem ter um rendimento maior na reação para a formação de uma cor consistente (LCW, 2008).

Uma das fases intermediárias a formação da cor é a Base de Bandrowski, conforme **Figura 16** (ALTMAN & RIEGER, 1967) formada pela reação da base de acoplamento p-fenilenodiamina (PPD) em meio alcalino e adição de peróxido de hidrogênio; é um composto com reação lenta que reage preferencialmente com os modificadores de reação descritos no **Quadro 5**, para a formação de compostos coloridos que surgem após gradativamente, pois a reação ocorre em etapas até a formação final da cor e as quantidades de base de acoplamento e modificador de reação variam de acordo com a coloração final desejada (ALTMAN & RIEGER, 1967). De 3 a 5% do PPD se transforma na Base de Bandrowski, que está presente na maioria das reações de oxidação, mas não interfere na cor final do cabelo (TUCKER, 1966).

Figura 16. Base de Bandrowski (ALTMAN & RIEGER, 1967)

$$H_2N$$
 NH_2
 NH_2
 NH_2

CAS Nº 20048-27-5

Fórmula Empírica: C₁₈H₁₈N₆

Os compostos intermediários tem tamanhos similares e por esse motivo há uma penetração fácil e uniforme no interior do fio (HEALD, 1963). O tamanho de diâmetro crítico das moléculas para ocorrer essa penetração é de 6Ä, onde os intermediários na maioria das vezes variam de 4,7 a 5,6 Ä (WILMSMANN, 1961). A formação das cores se baseia em uma série de reações de oxidação e acoplamento, divididas em três etapas principais:

- a) Formação de quinonaminas: consiste na oxidação das bases pouco reativas com o peróxido de hidrogênio em meio alcalino com a formação de quinonas monaminas procedentes de *para* e *orto*-aminofenóis, e quinonas diaminas procedentes de *para-fenilenodiamina* (Figura 14) e *orto*-fenilenodiamina. O PPD (*para-*fenilenodiamina), especialmente, é oxidado em um intermediário reativo, a quinoamina, que na presença do modificador de reação vai gerar um polímero colorido (ALTMAN & RIEGER, 1967)
- **b)** Formação de difenilaminas: os cátions das quinona formadas na primeira etapa recebem uma adição conjugada dos acopladores para formar uma p-fenilenodiamina substituída.

Estruturas de compostos nucleofílicos capazes de adicionar ao –NH das quinonas aminas ligando ao átomo de nitrogênio, incluindo os acopladores da estrutura *meta* e as bases originais *para* não oxidadas, e funcionam como acopladores por suas próprias aminas. Como exemplo, temos a formação de

difenilaminas, a partir da reação de *p*-fenilenodiamina com *m*-fenilenodiamina em sua forma carbonila (FRANÇA & CARAMES, 2008).

Deste modo, pode-se obter uma série completa de várias difenilaminas substituídas partindo de quinona aminas de outras bases *para* e reagindo com outras bases não oxidadas.

c) Formação da cor: as difenilaminas formadas, previamente e de modo transitório, podem ser considerada como novas bases de oxidação, em que um dos anéis de benzeno está trissubstituído (em posições 1,2,4 ou 1,2,5) por grupos doadores de elétrons. Em virtude disto, possuem em grau crescente, os mesmos potenciais de reação, possibilidade de oxidação e capacidade de acoplamento que as bases originais *para (p-)* das que são derivadas (WILKINSON & MOORE, 1990).

O composto intermediário formado nesses trímeros da p-fenilenodiamina é à base de Bandrowski, já apresentada na Figura 16, considerado como intermediário principal na formação das cores. Como comentado anteriormente, o processo ocorre numa velocidade lenta na presença de peróxido de hidrogênio que varia de 30 a 45 minutos, o que é interessante para a penetração desses intermediários no córtex, pois as moléculas inicialmente com tamanhos pequenos, quando transformados na base de Brandrowski aumentam seu tamanho e já não teriam uma penetração tão satisfatória (WILMSMANN, 1961). Os modificadores de reação se oxidam e se transformam em indoaminas, indoanilinas e indofenol adequados - em um primeiro grupo de corantes - ou entre si como acopladores após as quinoaminas procedentes das bases originais para (p-), que continuam sendo formadas no meio de reação, dando lugar a uma fenilamina dupla. Estes novos compostos que se condensam cada vez mais, seguidos de posteriores oxidações, ocasionam novos corantes com mais de três anéis de benzeno como apresentado na Figura 17.

Portanto, a coloração nos fios de cabelos formada a partir da reação de base de acoplamentos e modificadores de reação é resultado, parte pela competição entre os corantes indoaminas, e parte pelos corantes originados em cascata da condensação e oxidação das reações primárias (WILKINSON &

MOORE, 1990).

Figura 17. a) Formação de quinonaiminas a partir de p-fenilenodiamina e p-aminofenol. b) Formação de 4,2,4'-triaminodifenilamina (WILKINSON & MOORE, 1990).

1.2.5 Nomenclatura das cores

Existe uma tabela orientativa (**Tabela 2**) criada em uma convenção comercial Europeia onde estão descritas as cores de tinturas de oxidação levando em consideração a tonalidade principal, que varia do preto ao louro extra claro e as nuances ou reflexos secundários que informarão se a tonalidade está por exemplo avermelhada ou dourada.

Tabela 2. Descrição técnica de tonalidade de cabelo (LCW, 2008).

Níveis de Tonalidade	Reflexos ou Nuances
1 – Preto	1 – Cinza (azulado)
2 – Castanho Muito Escuro	2 – Pink
3 – Castanho Escuro	3 – Dourado (amarelo)
4 – Castanho Natural	4 – Cobre (laranja)
5 – Castanho Claro	5 – Mahogany (laranja avermelhado)
6 – Louro Escuro	6 – Vermelho
7 – Louro Natural	7 – Verde (mate)
8 – Louro Claro	
9 – Louro Muito Claro	
10 – Louro Extra Claro (albino)	0 - Intensifica a cor (depois) ou reduz a cor
	(antes)

Exemplos:

Nuances simples

7,4 (ou 7.4 ou
$$7^4$$
) = louro (7) acobreado (4) 7,04 < 7,4 < 7,40 < 7,44

Nuances secundárias:

4,16 (ou 4.16 ou
$$4^{16}$$
) = castanho violeta (cinza + vermelho)
7,43 (ou 7.43 ou 7^{43}) = louro dourado acobreado
7,34 (ou 7.34 ou 7^{34}) = louro acobreado dourado

1.3 Alisantes/relaxantes

A arte de alisamento de cabelo tem sido praticada desde o início do século XX, quando C.J. Walker teve a ideia de usar um pente de metal aquecido no cabelo embebido com óleo, para dar forma aos fios. Este estilo de alisamento temporário utilizando fonte de calor é ainda utilizado, sob auxílio das pranchas aquecedoras e adição de um óleo ou loção aplicada ao cabelo para protegê-lo. Por volta de 1959 , foram introduzidos nos salões de cabeleireiro os métodos químicos mais elaborados à base de hidróxido de sódio. Em seguida, foram utilizados outros métodos baseados em sulfitos ou tioglicolato (ZVIAK & SABBAGH, 2005).

Existem, duas diferentes categorias de alisamento capilar: temporário e permanente. A primeira, consiste em um processo mecânico que emprega calor e a segunda, consiste na redução química das ligações dissulfídicas do cabelo, utilizando ou um agente alcalino com posterior neutralização do fio com a nova conformação ou utilizando a tecnologia de redução/oxidação, baseada na utilização de tióis (ZVIAK & SABBAGH, 2005).

1.3.1 Alisamento temporário

Para promover um alisamento temporário, o agente primário necessário é a água, que irá plastificar o cabelo, estica-lo suavemente e quando seco manterá a forma e o alongamento (BOUILLON & WILKINSON, 2005). Em condições normais, o cabelo tem cerca de 10% de água retida, mas esse teor varia com a umidade relativa do ar. Quando molhado, o cabelo chega a absorver uma quantidade de água equivalente a 30% do seu peso. Com a absorção de água, muitas ligações fracas são quebradas, o que promove um inchamento, aumentando o volume do cabelo (GOMES, 1999). Uma das técnicas mais utilizadas, mesmo por usuárias de alisamentos permanentes, consiste na escovação com tensão aplicada sob calor. É espalhado um material oleoso, para proteção do fio e o efeito de alisamento é obtido pela combinação da tensão aplicada na escovação e a própria hidratação natural do fio (WOLFRAN, 2001). O material oleoso, em geral, é baseado em vaselina, óleo mineral ou silicones, misturado com ceras, ésteres e perfume, que além de proteger o fio e lubrificar, evita o excesso de eletricidade e atua como uma

barreira para agentes externos, como a poluição. Cabelos que são submetidos a essa técnica, frequentemente, apresentam quebras e ficam muito danificados. Na atualidade, como complementação desta, é aplicada uma carga extra de calor por meio das chapas aquecedoras.

Por volta de 1970, foi introduzida a técnica de aplicação de golpe de ar, ou seja, modelagem dos fios com escova e secador, o que gerou um abandono de acessórios como os bobes de cabelos (BOUILLON & WILKINSON, 2005). O secador de cabelos, **Figura 18** tem a função de tirar o excesso de umidade e fornecer a primeira modelagem aos fios, por meio de um forte jato de ar quente.

Figura 18. Hair-Dryer (GOETSCHI, 2000).



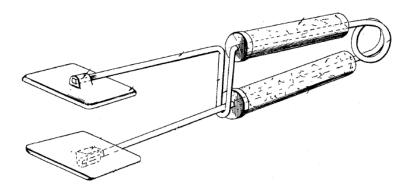
Alguns acessórios foram desenvolvidos para serem acoplados ao secador de cabelos, a fim de facilitar o alisamento, visto que para o efeito liso precisa utilizar o secador e a escova de forma arredondada, portanto o equipamento chamado como *hair straightening nozzle*, como na **Figura 19**, substitui a escova e tem uma estrutura dois pentes paralelos para alinhar os fios simultaneamente a secagem, com a proposta de facilitar o processo de alisamento temporário.

Figura 19. Hair-Straightener Nozzle (MORROW, 2000).



Em 1909 foi criado um equipamento complementar para o alisamento capilar como o apresentado na **Figura 20**, chamado de Alisador de Cabelos (*hair-straightener*), onde este consistia em aplicar uma pressão através das pontas do equipamento até dar forma aos fios (SHERO, 1909), este foi um dos primeiros projetos das atuais chapas aquecedoras.

Figura 20. Hair-Straightener (SHERO, 1909).

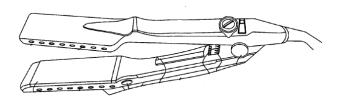


Anos depois, diversos equipamentos foram patenteados com o intuito de promover alisamento capilar, como uma escova metálica pré aquecida que tinha como objetivo diminuir frizz e indicada para cabelos crespos e cacheados (PROCTOR, 1922). Seguindo ideias de pranchas e processo pré aquecidos, outras pranchas como a proposta por Leland em 1925 também foram lançadas com a indicação de pré-aquecer essa prancha antes da aplicação.

As chapas aquecedoras utilizadas atualmente possuem um aquecimento elétrico, revestimentos interno variados, como o cerâmica por exemplo, e ainda podem contar com outros benefícios como a distribuição de ânions e ozônio

por orifícios laterais durante o procedimento do alisamento temporário como apresentado na **Figura 21**, e com a proposta de proteção dos fios para evitar quebras e promover sensorial agradável e toque macio (CHA, 2005). O próprio inventor alega que ainda não é claro o quanto a adição de ânions e de ozônio pode ser benéfica aos cabelos mas informa que o processo é substancialmente melhorado quando se compara com a utilização de chapas aquecedoras comuns.

Figura 21. Alisador capilar elétrico equipado com gerador produzindo ânions e ozônio (CHA, 2005).



1.3.2 Alisamento permanente

No inicio do desenvolvimento de produtos alisantes, o alisamento capilar permanente podia ser alcançado apenas com um pH muito alto com aplicação de um álcali forte. Contudo, Wong et al. (1994) observou que também pode ser alcançada com um pH neutro com o sal de lítio, ou mesmo a pH ácido com resorcinol, concluindo também que alguns tratamentos de alisamento resultam em perda considerável de cistina e outros deixam a cistina totalmente intacta; a lantionina é produzida, em alguns casos, mas está ausente em outras e definiu que o primeiro requisito para um tratamento eficaz de alisamento é a capacidade de induzir a supercontração da fibra capilar que estaria ligado com certos acontecimentos moleculares, como a dobragem da cadeia e transformação de alfa-beta do polipéptido na queratina do cabelo, ou seja, o primeiro passo no processo de alisamento é o desenrolar da ondulação do cabelo com a ação de inchamento (intumescimento) radial da fibra e a subsequente supercontração da fibra, onde deve ser irreversível e substancial (5% ou mais), pois só assim o alinhamento permanente pode ser alcançado.

O intumescimento da fibra pode ser dado a partir do contato com a água, contudo esse processo é reversível ou mesmo com variações de pH, já na presença de redutor ou oxidante, esse intumescimento já não é reversível podendo causar danos às fibras. Alguns autores já estudaram o dano causado na fibra pós imersão de fibra capilares em solução de tioglicolato de amônio a concluíram que o intumescimento na presença de agentes redutores podem sensibilizar substancialmente o cabelo, especialmente ao efeito hidrolítico e também concluíram que a etapa de neutralização é de extrema importância na tentativa de deixar os cabelos com as características originais de resistência química (POWERS & BARNETT, 1952).

A cinética da supercontração também é importante na determinação do resultado de alisamento permanente, pois quanto mais rápida supercontração da fibra, mais rápido pode ser alcançado o efeito liso. O efeito da supercontração da fibra é essencialmente a " bloquear" a fibra da configuração linear , impedindo-o de reverter para a sua configuração nativa encaracolado. Ao nível molecular, a supercontração da fibra é o resultado de alterações na estrutura secundária, a assim chamada fase de transição envolvendo a fase α-β organizada da queratina, e pode-se dizer que é uma consequência irreversível das mudanças de conformação molecular que leva ao alisamento permanente. A clivagem da cistina e da formação de lantionina são apenas subprodutos de reação e não os requisitos principais de um alisamento permanente (WONG et al., 1994).

As mais efetivas categorias de alisamentos conhecidos como "relaxantes" são baseados em agentes alcalinos como ingrediente ativo. Hidróxido de sódio ou potássio ou carbonato de sódio em combinação com guanidina são usados na concentração de 1,5 a 3%, agindo durante 15 minutos sob os fios e reduzem irreversivelmente o conteúdo de cistina do cabelo, resultante da união de duas cisteínas, para dois terços da quantidade original. O tioglicolato alcalino, também, é utilizado como ingrediente ativo para relaxantes, em base emulsão (creme) de alta viscosidade atua no cabelo enquanto este passa pelo processo de escovação, e a viscosidade do creme ajuda manter a conformação do fio estendido durante o processo (30 minutos a 2 horas), dependendo da configuração inicial dos cachos do cabelo. Para

reconstituir a ligação dissulfídicas do cabelo é recomendada uma lavagem alcalina (pH 8,0-10,0) com um agente oxidante, para eliminar o residual de sulfito redutor (WOLFRAN, 2001).

Em resumo as técnicas utilizadas no processo de alisamento são basicamente duas e cada uma induzem uma modificação química específica no cabelo com diferentes propriedades mecânicas e de alisamento. A primeira técnica de alisamento consiste na redução/oxidação da fibra, que promove uma característica plástica após a fase de redução recuperando sua elasticidade e fixação. A segunda técnica utilizando produtos alcalinos apresentam as propriedades mecânicas modificadas de uma forma irreversível e com características plásticas de extensão e alongamento. Essa técnica é mais efetiva com maior durabilidade do efeito liso devido à modificação da fibra capilar. Lembrando que as duas técnicas são incompatíveis entre si e se desejar fazer a troca de produtos é necessário aguardar o crescimento dos fios (ZVIAK & SABBAGH, 2005).

a) Hidróxidos

Em um experimento para avaliar o poder de alisamento dos hidróxidos, Wong et al. (1994), fez um experimento simples onde deixou um cabelo encaracolado em uma solução reagente de hidróxido de sódio 1N por 10 a 15 minutos. O cabelo encaracolado tornou-se retilíneo sem a presença de uma força externa para estiramento das fibras, ou seja, o reagente quebrou as ligações do cabelo responsáveis pela formação da curvatura do fio.

Os alisantes/relaxantes podem, de acordo com o tipo de hidróxido utilizado, ser divididos em duas categorias: relaxantes a base de "lixívia" (*Lye relaxers*) que contém hidróxido de sódio como ativo e relaxantes "sem lixívia" (*no lye relaxers*) que contém hidróxido lítio ou uma mistura de hidróxido de sódio e carbonato de guanidina, que gera hidróxido de guanidina, e deve ser aplicado assim que formado para evitar deterioração do produto (SA DIAS, 2004, HARRISON & SINCLAIR, 2004).

Em geral, cabelos afro-descendentes podem ser alisados por meio de agentes redutores fortemente alcalinos, como os a base de hidróxidos, capazes de romper as pontes de dissulfetos que formam a cistina (duas moléculas de cisteína ligadas por ligações de enxofre), responsáveis pela forma do cabelo. Os hidróxidos, por sua natureza química, pode causar consideráveis danos ao cabelo, além de apresentar potencial de irritação ao couro cabeludo (SYED & NAQVI, 2000), sendo que o hidróxido de guanidina é geralmente menos irritante que o de sódio (HARRISON & SINCLAIR, 2004). Por isso, esse tipo de produto deve ser aplicado por profissionais qualificados, visto que o contato da pele com o produto pode causar alopecia e queimaduras (DRAELOS, 2005; ROBBINS, 2012).

O mecanismo de ação dos hidróxidos baseia-se na reação de lantionização, na qual o íon hidroxila quebra as pontes de dissulfeto, gerando ácido sulfênico. A instabilidade deste ácido provoca em reações subsequentes a formação da lantionina, que ajuda a estabilizar a nova conformação da fibra capilar. A lantionina diferencia-se da cistina por apresentar apenas 1 átomo de enxofre, ao contrário da cistina, que possui a ligação dissulfídica, como apresentado na **Figura 22**. A transformação do aminoácido cistina em lantionina provoca o enfraquecimento da fibra capilar, relacionado à redução na sua resistência mecânica e propensão de quebra (DRAELOS, 2005; MIRANDA-VILELA *et al.*, 2013; ROBBINS, 2012).

Figura 22. Reação de lantionização (Adaptado de DRAELOS, 2005)

O pH alcalino característico deste tipo de produto promove o intumescimento da fibra, permitindo a abertura da cutícula, por onde o ativo alisante penetra e atinge o córtex. Após o tempo de reação (necessário para que a reação de lantionização se complete), deve-se aplicar um agente neutralizador (substância que acidifica o pH) para que o processo seja interrompido e as escamas da cutícula se fechem (BOUILLON & WILKINSON, 2005). A concentração de hidróxido de sódio varia de acordo com o grau de

alisamento requerido: de 1,85 a 2,40% para um processo suave; de 2,06 a 2,20% para uma alisamento normal e de 2,25% a 2,40% para um cabelo mais resistente (SA DIAS *et al.*, 2007).

Para saber se o processo de neutralização foi satisfatório, em geral, utilizam-se xampus (pH entre 4,5 e 6,0) com indicadores; quando a água de lavagem não apresentar mais coloração, o processo de lavagem é interrompido (DRAELOS, 2005).

b) Tioglicolato de amônio

Uma solução baseada em tioglicolato de amônio surgiu na década de 30, quando foi introduzida como primeira ondulação fria, que substituiu os métodos de ondulação por calor. Foi conferida a patente original dos Estados Unidos da America a E. McDonough em 16 de junho de 1941 (DRAELOS, 2000). Os produtos de alisamento com tioglicolato de amônio foram baseados nas técnicas de ondulação criada desde então.

O processo de alisamento com tioglicolato de amônio mostrado na Figura 23 consiste em três passos: redução seguido por lavagem, tratamento térmico e oxidação (OGAWA et al., 2009). O tioglicolato reduz as pontes de dissulfeto no cabelo, deixando os cisteinatos, íons negativamente carregados, e nesse ponto, o cabelo torna-se inerte para tomar a forma desejada, em caso de permanente, formato encaracolado e em caso de alisamento, recebe o formato alinhado fixando-se nesse novo formato pela ação da prancha aquecedora e então utiliza0se um agente oxidante como o peróxido de hidrogênio ou bromato de sódio, para formar novas ligações dissulfetos que ficarão ancoradas Figura 23 no fio de cabelo (DRAHL, 2010).

Figura 23. Tioglicolato de amônio formado pelo ácido tioglicólico na presença de sais de amônio (WILKINSON & MOORE, 1990)

A eficácia de um alisamento com tioglicolato de amônio pode ser medida pela contração do comprimento da fibra dependendo da razão de ácido tioglicólico, pH, tempo, temperatura da prancha aquecedora (OGAWA, *et al.*, 2009). Cerca de 5% a 8% de contração do fio deve ser detectada para o alisamento ser considerado bem feito, cerca de 89% do teor inicial de cistina é retido nos cabelos alisados com tioglicolato de amônio e cerca 11% é convertido em ácido cistéico (OGAWA, *et al.*, 2000).

Um processo combinado do tratamento químico com o térmico e normalmente utilizado para o alisamento permanente. No químico há um processo de redução utilizando tioglicolato de amônio, com uma degradação das pontes dissulfídicas presente no cabelo. O grupo tiol reduz a frio as ligações de enxofre seguindo a **reação 6**:

$$\begin{array}{c} \text{CH - CH}_2 - \text{S - S CH}_2 - \text{CH + 2R - SH} \rightarrow \text{ 2CH - CH}_2 - \text{SH + R - S - S} \\ - \text{R} \end{array}$$

reação 6

Essa reação é controlada por vários fatores de equilíbrio que dependem de parâmetros pН, tensão durante o tratamento, diferentes como intumescimento da fibra, carga da proteína, concentração, tempo, entre outros, contudo o fator principal que controla o grau de desdobramento de equilíbrio do dissulfeto da queratina o pK do grupo tiol relativo aos íon RS em relação ao pH. Se o pK do tiol é superior a 9,8 o produto de alisamento deve ser aplicado em pH alcalino, se o pK é inferior a 9,8 o desdobramento durante o alisamento deve ser realizado em pH neutro a levemente ácido. O principal produto utilizado como alisante age com o ácido tioglicólico com pK elevado de 10,4, mais especificamente o seu sal de amônio, ou seja, o tioglicolato de amônio e a primeira etapa da reação forma uma mistura de dissulfeto, conforme reação 7:

reação 7

Legenda: K = cadeia de queratina, A e B = segunda etapa da reação de redução da fibra capilar.

A segunda etapa da reação pode seguir por dois caminhos distintos e as modificações que ocorrem no cabelo está ligada a uma substituição nucleofílica, conforme reações 8 (A) e 9 (B).

(A)
$$+ \bar{}$$
 S - CH₂ 0 CO₂ \leftrightarrow K - CH₂ - S $+ \bar{}$ O₂C - CH₂ - S - S - CH₂ - CO₂ reação 8

(B)
$$+ K - CH_2 - S^- \rightarrow K - CH_2 - S - CH_2 - K + ^-S - S - CH_2 - CO_2^-$$

 $(S + ^-S - CH_2 - CO_2^-)$
 $reação 9$

Toda redução da queratina pelo ácido tioglicólico acontece em meio levemente alcalino (pH 9,5) e conduz a formação de cisteína e lantionina com uma concentração inferior ao enxofre. O grau de desdobramento das ligações bissulfídicas depende da concentração do agente redutor e da tensão aplicada ao cabelo, mas pode-se afirmar que mais de 65-70% das ligações e este valor supera a quantidade estimada de queratina amorfa do cabelo; na prática o grau de redução se encontra em 19 e 43%. Uma diminuição do pH melhora a formação da mistura de dissulfeto conforme **reação A** devido uma concentração baixa de tiolato (${}^{-}O_2C - CH_2 - S$). Analogamente a adição de dissulfeto, por exemplo ácido ditioglicólico, desloca o equilíbrio da fase até a formação da mistura de dissulfeto (WILKINSON & MOORE, 1990).

No processo térmico há uma supercontração por aquecimento e esse nível está relacionado à manutenção da configuração lisa do cabelo, resultado da transformação irreversível da forma α na fase amorfa seguida da religações das pontes dissulfídicas após a oxidação final.

A etapa de oxidação é necessária para o endurecimento da estrutura

sob a nova forma imposta, lisa, e o processo consiste de uma simples redução de cisteína a cistina com a indução da formação de fibras com ligações cruzadas para restaurar as propriedades mecânicas iniciais do cabelo, conforme **reação 10.** Durante o processo de oxidação ocorre a formação de resíduos de dissulfeto de S-carboximetil-3-alanil, chamada de mistura de resíduos de dissulfeto, formada simultaneamente com o resíduo de cisteína e esses resíduos formados podem ligar-se como cadeias laterais da proteína diminuindo assim o número de religações das pontes dissulfídicas devido a razões estéricas esses resíduos tem preferências aos grupos tióis e sob essas circunstâncias, pode ser induzido o dano da fibra capilar (OGAWA, *et al.*, 2009).

(Cisteína) CH – CH₂ SH + HS – CH₂ – CH
$$\downarrow$$
 [O] (Cistina) CH – CH₂ – S – S – CH₂ – CH

reação 10

Parece que os pares de grupos de cistina se apresentam em posições favoráveis para restabelecer uma ponte dissulfídica sob ação do oxigênio. Compostos colaterais formados durante a fase de redução podem interferir na fase de oxidação e por isso processo deve ser feito com excesso de oxidante, por exemplo utilizando peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (WILKINSON & MOORE, 1990).

2 REFERÊNCIAS BIBLIGRÁFICAS

ALTMAN, M.B.S; RIEGER, M.M. The function of Bandrowski's Base in Hair Dyeing. **Journal of Society Cosmetic Chemistry**, v.19, p.141-148, 1968.

BOLDUC, C.; SHAPIRO, J. Hair care products: waving, straightening, conditioning and coloring. **Clinics in Dermatology,** v.19, n.4, p. 431-436, 2001.

BOUILLON, C.; WILKINSON, J.D. **The Science of hair care**. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis group, 2005. 727p.

BRASIL. **Banco Internacional de Objetos Educacionais**. Disponível em: http://objetoseducacionais2.mec.gov.br/handle/mec/266. Acesso em: 03 jan. 2013A.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução R.D.C. n. 79, de 28 de agosto de 2000. Determina a publicação do "Definição de Produtos Cosméticos e Procedimentos para registro de Produtos de Higiene Pessoal, Cosméticos e Perfumes". **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 31 de agosto de 2000. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br . Acesso em: 03 nov. 2012.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia de Qualidade de Produtos Cosméticos - Uma abordagem sobre ensaios físicos e químicos. Brasília, 2007. Disponível em: www.anvisa.gov.br. Acesso em: 03 nov. 2012.

BRASIL. Sociedade Brasileira de Química. **Química Nova Interativa.** Disponível em: http://qnint.sbq.org.br. Acesso em: 03 jan. 2013B.

COSTA, J. **Reconstrução de Outono**. Disponível em: http://belezairresistivel.wordpress.com. Acesso em: 18 out. 2010.

DIAS, T.C.S. Análise da ação condicionadora de substâncias cosméticas adicionadas em alisantes capilar à base de tioglicolato de amônio. São Paulo, 2004. 120p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Universidade de São Paulo.

DIAS, T.C.S.; BABY, A.R.; KANEKO, T.M.; VELASCO, M.V.R. Relaxing/straightening of Afro-ethnic hair: historical overview. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v.6, p.2-5, 2007.

DRAELOS, Z.K. Hair cosmetics. **Dermatology Clinical**, v.9, p.19-27, 1991.

DRAELOS, Z.D. Hair care: an illustrated dermatologic handbook. United Kingdom: Taylor & Francis, 2005. 221p.

DRAELOS, Z.D. The biology of hair care. **Dermatologic clinics**, v.18, n.4, p.651-658, 2000.

DRAHL, C. Hair Straighteners. **Chemical & Engineering**, v.88, n.45, p.54, 2010.

FEUGHELMAN, M. Morphology and Properties of Hair. In: JOHNSON, D.H. Hair and Hair Care. New York: Marcel Dekker, 1977. cap.1, p.1-13.

FRANÇA, S.A.; CARAMÊS, M.G. **Revista Química e Derivados**, ano XLIV, n.479, p.32-46, 2008.

FRANCISCO, J.L.; FRANÇA, K.C.; JASINKI, M. **Dossiê Técnico Queratina.** REDETEC – Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro, p.3-7, 2007.

GOMES, A.L. O uso da tecnologia cosmética no trabalho do profissional cabeleireiro. São Paulo: Editora SENAC, 1999. cap.2, p.15-18.

HARRISON, S.; SINCLAIR, R. Hair Coloring, permanent styling and hair structure. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v.2, p.180-185, 2004.

HEALD, R.C. Methods of dyeing hair without the use of an oxidizing agent. **American Perruiner**, v.78, p.40, 1963.

LCW. Apresentação técnica sobre tinturas capilares. 2008. 50p.

LELAND, E.K. Hair-Straightening Tool. US Pat 1588241, 1925.

LOUSSOUARN, G.; GARCEL, A.L.; LOZANO, I.; COLLADIUM, C.; PORTER, C.; PANHARD, S.; SAINT-LÉGER, D.; METTRIE, R. Worldwide diversity of hair curliness: a new method of assessment. **International Journal of Dermatology**, v.46, p.2-6, 2007.

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**, p.1–10, 2013.

OGAWA, S.; FUJII, K.; KANEYAMA, K.; JOKO, K.; ARAI, K. A curing method for permanent hair straightening using thioglycolate and dithioglicolate acids. **Journal of Cosmetic Science**, v.51, p. 379-399, 2000.

OGAWA, S.; TAKEDA, Y.; KANEYAMA, K.; JOKO, K.; ARAI, K. Chemical reactions occurring in curing treatment for permanent hair straightening using thioglycolate and dithioglicolate. **Sen'l Gakkaishi**, v.65, n. 1, p. 15-23, 2009.

POWERS, D.H.; BARNETT, G. A study of swelling of hair in thioglycolate solutions and its reswelling. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, v.4, n.2, p.92-100, 1953.

PROCTOR, J.M. Hair-Straightening Brush. US Pat 1471527, 1923.

ROBBINS, C. R.; CRAWFORD R.J. Cuticule Damage and the tensile properties of human hair. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, v.42, p.59-60. 1991.

ROBBINS, C.R. Chemical and Physical Behavior of Human Hair. 3.ed. New York: Springer-Verlag, 1994. 391p.

ROBBINS, C.R. Chemical and Physical Behavior of Human Hair. 5.ed. Clermont: Springer, 2012. 724p.

SHERO, I.K. Hair straightener. US Pat 943321, 1909.

SYED, A.N.; NAQVI, A.R. Comparing the irritation potential of lye and n-lye relaxers. **Cosmetics & Toiletries**, v.115, n.2, p.47-52, 2000.

TORRES, B.B.; CARVALHO, A.; EGÍDIO, C.M.; NAKAYA, H.; SALOTTI, J.; FONTANARI, J.C.; CARDOZO, K.H.M.; SAKABE, N.J.; ASPRINO, P.F. Bioquímica da Beleza. São Paulo: IQ-USP, 2005. p.18-32. [Apostila]

VOGEL, A.I. **Química Analítica Qualitativa**. 5.ed. São Paulo: Ed. Mestre Jou, 1981.

WAGNER, R.C.C.; KIYOHARA, P.K.; SILVEIRA, M.; JOEKES, I. Electron microscopic observations of human hair medulla. **Journal of Microscopy**, v.226, pt.1, p.54-63, 2006.

WENNINGER, J.A.; CANTERBERY, R.C.; MCEWEN, G.N.J. International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook. 8.ed. Washington: Washington: Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, 2000.

WILKINSON, J.B.; MOORE, R.J. **Cosmetologia de Harry.** Madrid: Ediciones Diaz de Santos, 1990. 1062p.

WILMSMANN, H. Beziehungen zwischen der Molekfilgrösse aromafischer verbindungen und ihrem Penetrations-vermögen für das menschliche Haar. **Journal of the Cosmetic Science**, v.12, n.9, p.490, 1961.

WOLFRAM, L.J. Hair Cosmetics. In: BAREL, A.O.; PAYE, M.; MAIBACH, H.I. **Handbook of Cosmetic Science and Technology.** New York: Marcel Dekker, 2001. p.599-602.

WONG, M.; WIS-SUREL, G.; EPPS, J. Mechanism of Hair Straightening. **Journal of Society Cosmetic Chemists**, v.45, p.347-352, 1994.

WONG, M.Y.M. The Kinetics of Dye Rinse from Bleached Hair. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, v.23, p.165, 1972.

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

Capítulo II

Análises físicas em cabelos quimicamente tratados

RESUMO

Técnicas analíticas como análise colorimétrica, mecânica e térmica são muito utilizadas com a finalidade de se avaliar a extensão dos danos causados à estrutura da fibra capilar por diversos tratamentos cosméticos. Formulações de tintura capilar foram desenvolvidas na forma emulsão, gel ou solução, sendo aplicadas a mechas de cabelo virgens. Foram realizados nove procedimentos de lavagem com a finalidade de determinar qual formulação apresentava maior poder de cobertura e maior durabilidade da cor e brilho. A formulação na forma emulsão, aprovada anteriormente, foi aplicada a mechas de cabelo virgens, associada ou não a procedimentos de alisamento a base de tioglicolato de amônio, hidróxido de guanidina ou hidróxido de sódio, avaliando-se alterações de características físicas como diâmetro, resistência à tensão/deformação e perfil térmico por TG/DTG e DTA. Observou-se redução do diâmetro do fio (14%) após a aplicação da tintura. Os alisamentos com o hidróxido de quanidina e tioglicolato de amônio promoveram aumento de diâmetro do fio (124,2 e 25,7%, respectivamente), sendo que após aplicação da tintura houve redução (10,7 e 18,8%, respectivamente). O hidróxido de sódio também provocou aumento inicial no diâmetro (106,1%), mas com posterior aumento após aplicação da tintura (8,8%). Quanto aos ensaios de resistência, observou-se elevação de resistência mecânica nas mechas tingidas, em comparação às virgens, o que pode sugerir aumento na massa interna da córtex, devido à deposição dos polímeros coloridos no interior do fio do cabelo. Nas mechas tratadas com os alisantes, houve redução desse parâmetro. Na análise térmica por TG/DTG foram observados quatro picos, sendo que em mechas tingidas houve deslocamento do pico do quarto evento, provavelmente devido à presenca do polímero sintético formado no interior do fio de cabelo. O perfil da curva DTA de todos as mechas tratadas com alisante químico foi semelhante e observou-se que para as mechas submetidas à tintura capilar, foi necessária maior energia para ocorrer o último evento exotérmico próximo a 600°C.

Palavras-chave: análise térmica, análise colorimétrica, resistência mecânica, cabelo

1. REVISÃO DA LITERATURA

1.1 Análises físicas e químicas

Para avaliação das variações das características físicas e químicas de cabelos submetidos a tratamentos químicos como alisamentos e colorações oxidativas, ou a exposição contínua à luz ultravioleta e mesmo em cabelos submetidos a tratamentos para recuperação da fibra como agentes condicionadores, muitos autores utilizam diversas técnicas que podem incluir análise colorimétrica, análise mecânica e análise térmica.

1.1.1 Análise Colorimétrica

Nos dias atuais, as análises colorimétricas são realizadas por meio de instrumentos precisos que utilizam sistemas tridimensionais para leitura e quantificação das cores. Para chegar a um sistema preciso como é conhecido hoje, os estudos se iniciaram com Pitágoras cerca de 570-500 A.C., onde se criou um espaço de cores semicircular onde relacionava as notas da escala musical com tons e também os planetas, que por sua vez eram representados por cores (FISHER, 1999; SANTANA *et al.*, 2006).

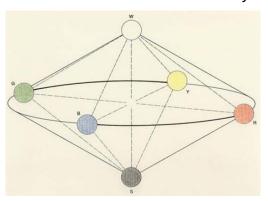
Muitos estudos foram desenvolvidos a fim de elaborar sistemas de leitura de cores, alguns com especial importância, pois são utilizados nos dias de hoje para sua avaliação quantitativa. Em 1824, o químico francês Michel Eugène Chevreul (1786-1889) foi nomeado diretor de uma grande fabricante de tapetes onde se deparou com problemas de tingimento e notou que estava diretamente ligado às misturas de cores e não à química molecular dos corantes e pigmentos utilizados no processo e portanto os principais problemas eram mais relacionados com a óptica por influência da tonalidade da cor vizinha (COLORSYSTEM, 2013). Chevreul decidiu investigar o assunto em bases científicas, e em 1839 publicou o seu "De la loi du contraste simultané des couleurs", uma tentativa global de fornecer sistemática de visualização de cores (Figura 24). Este trabalho explorou o contraste simultâneo de cores, e continha a famosa lei de Chevreul: "duas cores adjacentes, quando vistas a olho, vão aparecer tão diferentes quanto possíve!" (CHEVREUL, 1839).

Figura 24. Sistema de separação de cores proposto por Michel Eugène Chevreul (COLORSYSTEM, 2013)



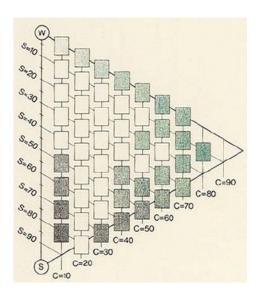
A percepção visual é formada a partir de sinais luminosos que provocam sensações coloridas que, dependendo do comprimento de onda do espectro luminoso, é possível observar milhões de cores (BACKHAUS, 1998). Este percepção está ligada a um sistema subjetivo e, no início do século 20, o desejo de um método objetivo para determinar as cores tornou-se cada vez mais evidente. Basicamente essa percepção pode ser composta por seis cores elementares: verde, vermelho, azul, amarelo, branco e preto, sendo que a percepção do branco é o resultado da combinação das cores elementares e o preto é a ausência da percepção (HERING, 1878). Essas afirmações basearam um sistema objetivo de avaliação de cores, o NCS (Natural Color System), com o objetivo de estabelecer um sistema de cor com a qual um usuário com visão normal das cores pode determinar as cores sem a dependência de instrumentos de medição de cor ou de amostras de cores. Seis sensações de cores primárias (preto, branco, amarelo, vermelho, azul e verde) são colocadas em seis pontos determinantes de um duplo cone, como mostrado na Figura 25, com as cores acromáticas nas pontas e as quatro cores cromáticas em distâncias iguais no círculo de cores (HARD, 1975). O cone duplo é construído de forma que as quatro cores básicas, amarelo (Y), vermelho (R), azul (B) e verde (G) ocupam a base circular, em posições uniformemente espaçadas. As extremidades do tronco de cone duplo são brancas (acima) ou preto (abaixo), e um triângulo equilátero se forma com a ligação de cada uma das quatro cores básicas com as pontas acromáticas (em baixo à direita) (COLORSYSTEM, 2013).

Figura 25. Duplo cone, base do Sistema NCS - Natural Color System (HARD, 1975).



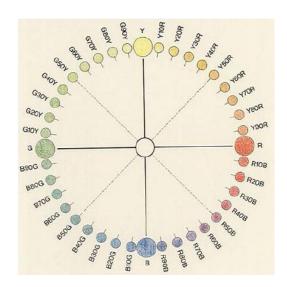
Este triângulo especifica as tonalidades de uma cor e as proporções percebidas de branco (W), preto (S) e cor (C) são mostrados na **Figura 26**, onde a cor é posicionada no ponto mais exterior para a direita e são identificadas utilizando os parâmetros S, W e C, por exemplo, S = 10, W = C = 10 e 80, com a soma dos três parâmetros sempre totalizando 100 (HARD, 1975).

Figura 26. Triângulo de cores, Sistema NCS - Natural Color System (HARD, 1975).



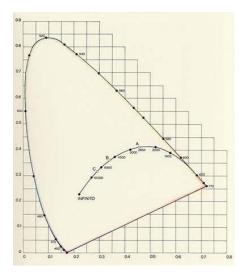
Com o círculo de cores proposto no sistema NCS (**Figura 27**), cada um dos quadrantes é subdividido entre duas cores de base por uma escala que expressa a quantidade de cada cor em percentagem: Y40R implica em um amarelo com 40% de vermelho, B20G significa um azul com 20% de verde.

Figura 27. Sistema NCS - Natural Color System (HARD, 1975).



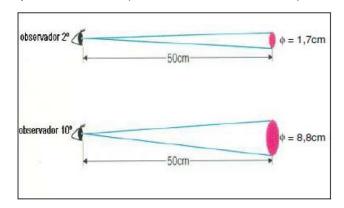
No início do século XX, a CIE (Commission International d'Eclairage), ou seja, Comissão Internacional da luz, foi contratada para produzir uma "Tabela de Cor Padrão" e o resultado está disponível desde 1931 e utilizado até os dias de hoje. O diagrama cromático da CIE pode ser comparado ao formado de uma lingueta, para a construção de um triângulo (Figura 28), onde uma cor é medida por um observador e permite compara-la utilizando um aparelho adequado com valores tri-estímulos, ou seja, três estímulos considerando a cor como comprimento de onda do espectro eletromagnético e estabelecendo as percentagens de vermelho, verde e azul, que será visto a uma luz com um comprimento de onda, por exemplo, de 520 nm. Um observador faz o ajuste adequado ao seu aparelho e o resultado obtido é registrado como três valores X, Y e Z. Foi criado observador padrão 2º (dois graus), que faria esse ajuste da cor. No diagrama CIE, o eixo horizontal representa os valores para x, e o eixo vertical, os valores de y. O diagrama de cromaticidade mostrado resultará de uma linha desenhada pelos pontos que traçar as posições dos valores triestímulos convertidos aos vários comprimentos de onda específicos. Uma vez que a gama de comprimentos de onda entre 770 e 450 nm compreende cores espectrais, também chamado de spectrum loci ou espectro visível, o menor comprimento de onda de 400 nm será à borda de cruzamento da esquerda e o maior comprimento de 770 nm será o ponto final da direita, e todas as cores resultantes devem estar na linha que liga estes dois pontos. A esta linha dá-se o nome de linha púrpura, que completa o diagrama (WYSZECK & STILES, 1967).

Figura 28. Diagrama de cor proposto por CIE em 1931 (COLORSYSTEM, 2013).



A sensibilidade da cor do olho muda de acordo com o ângulo de visão (tamanho do objeto). O CIE originalmente definido o observador padrão, em 1931, usando um campo de 2°, em CIE definiu um observador padrão adicional e desta vez com base em um campo de visão 10°, o que é referido como o *Observador Padrão 10 Suplementar* ou Observador Padrão 10°. Comparando um campo de 2° com um campo de visão de 10°, a uma distância de 50 cm, o campo de visão do primeiro seria um círculo de 1,7 cm, do segundo seria um círculo de 8,8 cm, conforme **Figura 29** (KONICA MINOLTA, 2013).

Figura 29. Observador padrão 2º e 10º (KONICA MINOLTA, 2013).



Infelizmente, o diagrama CIE de 1931 não pode ser usado para determinar as diferenças de tonalidades de uma cor com valores numéricos e representados por um gráfico, portanto o sistema foi melhorado de forma a quantificar em valores numéricos as cores apresentadas no diagrama. Assim, surgiu em 1976 o sistema CIEL * a * b *, transformando os valores originais das coordenadas X, Y e Z em três novos valores de referência de L*, a* e b*. O objetivo desta transformação foi obter um espaço de cor e fazer uma classificação numérica das diferenças de cor (McLAREN, 1976).

O valor L* representa um tipo de brilho psicométrico, ou luminosidade, este parâmetro possui valores de L que variam entre 0 para preto e 100 para o branco, a* representa a variação entre as tonalidades vermelho e verde, onde os valores positivos indicam tonalidades mais avermelhadas e os valores negativos indicam tonalidades mais esverdeadas, e b* é a variação entre as tonalidades amarelo e azul, com valores positivos para tonalidades mais azuladas e valores negativos para tonalidades mais amareladas (McLAREN, 1976; NOGUEIRA & JOEKES, 2004). O diagrama está disposto em ângulos cromáticos (a* e b*) retos em duas direções, criando ângulos retos em relação ao eixo acromáticos (L*), conforme apresentado na **Figura 7**. A resultante do espaço de cor uniforme é baseado portanto em uma das quatro cores psicológicas básicas, vermelho, verde, azul e amarelo, mais uma das duas cores acromáticas, branco ou preto, como já descrito por HERING em 1878.

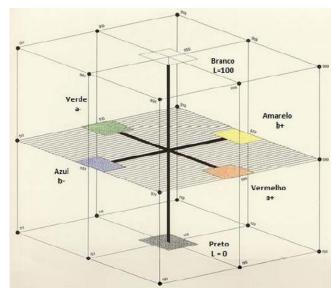


Figura 30. Diagrama CIE L*a*b* (COLORSYSTEM, 2013).

Diferentes curvas de distribuição de energia espectral podem produzir o mesmo efeito visual que chamamos de cor. Isso significa que a cor de uma fonte de luz não nos diz a natureza de sua distribuição de energia espectral. Em outras palavras, duas fontes de luz diferentes, que têm a mesma cor em x e y não podem exibir a mesma distribuição de energia espectral. Assim, o método espectroradiométrico é o método mais preciso e completo da especificação da cor. Os dados espectrais podem ser analisados visualmente e/ou comparando com dados de outra fonte de luz. No entanto, a melhor utilização de dados espectrais é calcular os valores tri-estímulos CIE integrando matematicamente os dados com a função de correspondência de cores CIE. Os valores tri-estímulos são então utilizados para calcular as coordenadas de cromaticidade CIE e luminosidade, que fornecem descrição completa da cor. Portanto para uma avaliação correta da cor deve ser fixado um iluminante padrão associado ao sistema de avaliação (KONICA MINOLTA,2013). Os iluminantes padrão mais utilizados são:

Iluminante padrão D65: Luz do meio-dia, incluindo a região de comprimento de onda ultravioleta (UV), com uma temperatura de cor correlacionada de 6504K.

Iluminante padrão C: Luz do meio-dia, mas não inclui a região de comprimento de onda UV, com uma temperatura de cor correlacionada de 6774K.

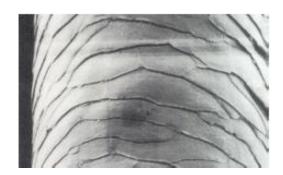
Iluminante padrão A: Luz incandescente com uma temperatura de cor correlacionada de 2856K.

Como mencionado anteriormente, o cabelo é composto por três partes: as cutículas, a córtex e a medula. Na avaliação da cor referente à resistência a lavagens, pode ser considerado um dano do cabelo em aspectos internos e externos. Como já discutido no *Capítulo I*, as tinturas oxidativas são depositadas na parte interna do fio, ou seja, no córtex, e portanto a variação pronunciada no eixo cromático da cor pode sugerir um dano interno ao fio.

A alteração externa também é considerada na variação da cor, pois nem todos os precursores de cor alcançam o córtex, ficando uma pequena parte depositada na superfície do fio, ou seja, nas cutículas.

A cutícula é uma fina proteção da haste do cabelo que cerca o córtex e tem particular importância para a difusão da luz e forma uma interface entre a fibra e o ambiente, sendo composta de células sobrepostas como "telhas de um telhado" (**Figura 31**). Devido a sua disposição sobreposta, as superfícies das escamas desviam-se ligeiramente, inclinando-se para a extremidade da raiz da fibra com um ângulo aproximado de 3º (BUSTARD & SMITH, 1991; ROBBINS, 1994). Quanto mais uniforme as camadas superficiais da cutícula, maior a reflexão da luz, ou seja, maior a luminosidade. Portanto, a luminosidade nos permite avaliar as condições externas do fio, indicando qual tipo de tratamento causa maior dano à superfície do cabelo.

Figura 31. Micrografia eletrônica de uma fibra de cabelo, mostrando a parte externa da fibra, com foco na cutícula (ROBBINS, 1994).



1.1.2 Análise Mecânica

As variações das propriedades mecânicas dos cabelos já foi estudada por alguns autores, e podem indicar variações da estrutura capilar interna e externa. Serão avaliadas variações de diâmetro e resistência à tensão/deformação.

O diâmetro de um fio de cabelo humano varia de 15 a 120 mm, dependendo da raça (POZEBON et al., 1999). Está diretamente relacionado à estrutura do córtex, pois o diâmetro do córtex é determinado pelo número de células no bulbo capazes de atividade mitótica e sua taxa de divisão celular, onde as microfibrilas são embebidas em uma matriz proteica com alta taxa de enxofre, que fornece uma matriz fibrosa muito resistente (HARRIS, 2009). Portanto, quaisquer danos a essa matriz influencia diretamente o diâmetro do fio, mas também pode estar relacionado com a alteração externa, pois a

diminuição no número de camadas que compõem a cutícula também pode influenciar o valor do diâmetro.

A medida das propriedades mecânicas dos cabelos está estreitamente relacionada à geometria e ao estado de conservação dos fios e podemos estudar, por exemplo, o comportamento mecânico do fio aplicando-se uma força tensora sobre a fibra, avaliando-se a deformação (HARRIS, 2009). Em um fio de cabelo, o fator determinante das propriedades mecânicas é a constituição do córtex, pois é o principal componente do cabelo, constituído por células cilíndricas de aproximadamente 1 a 6µm de espessura e 100µm de cumprimento. Essas células se unem para a formação da matriz, local onde fica situada a queratina e outras proteínas, compondo a maior parte da massa fibrosa do cabelo humano, sendo formada por material intracelular e intercelular (ROBBINS & CRAWFORD, 1991). O córtex é o corpo real da fibra, representando 90% de seu peso total, e é formado por células preenchidas por queratina, com uma organização que confere às fibras suas propriedades de sustentação. Ao longo da maturação do cabelo, estas células corticais se tornam alongadas e chegam a atingir cerca de 100µm. Arranjadas ao longo do cabelo, elas são mantidas por uma substância intercelular composta por queratina flexível (TORRES et al., 2005).

Os materiais, em geral, podem ser classificados em dois tipos: elásticos e inelásticos, quando avaliamos a ação da deformação desse material ao sofrer a ação de uma força tensora. O material é elástico quando se deforma sob estresse e retorna à sua forma original quando esse é removido. Existe um limite elástico que é a relação entre o estresse máximo e a tensão necessária para ocorrer a quebra. O material pode deformar-se irreversivelmente, o que caracteriza a plasticidade. Cada deformação elástica está associada, proporcionalmente, a um valor de tensão, que reflete sua tendência de recuperar sua condição normal. A unidade dessa tensão é expressa em força por unidade de área (F/A) (GARCIA & DIAZ, 1976).

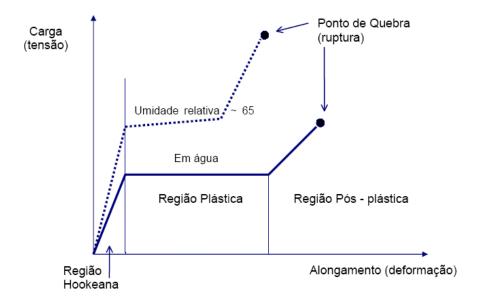
Ao aplicar determinada tensão em um fio de cabelo, observa-se a existência de três fases distintas até seu rompimento: região até 3% de alongamento, denominada *região Hookeana*, entre 3 e 30% conhecida como *região plástica*; e acima de 30% *região pós-plástica* (**Figura 32**). Nas três

regiões, ocorre a conversão da estrutura interna de α -queratina, onde as cadeias estão arranjadas em padrões compactos, à β -queratina, com as cadeias completamente expandidas (GARCIA & DIAZ, 1976).

O valor da carga necessária para se adentrar a região plástica depende da coesão entre as α -queratinas. Todos os fatores que diminuem esta coesão fazem com que a carga necessária para esta transição diminua.

Quando o cabelo está molhado, a zona plástica inicia-se, aproximadamente, com a metade da carga necessária em comparação ao cabelo seco. Como resultado da perda de ligações de hidrogênio e o aumento da temperatura têm-se uma elevação no grau de hidratação da fibra, portanto, umidade e temperatura devem ser controladas ao se proceder a estudos das características mecânicas (NOGUEIRA & JOEKES, 2004).

Figura 32. Curva típica de tensão-deformação de cabelos em água e a 65% de umidade relativa (GARCIA & DIAZ, 1976).



1.1.3 Análise Térmica

A investigação do perfil térmico foi utilizada por muitos autores para analisar características do cabelo. Wortman *et al.* (2002) utilizaram a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para investigar a integridade estrutural do material helicoidal da estrutura da queratina e também a

densidade de ligações cruzadas da matriz. Esse tipo de análise pode identificar um dano interno no fio de cabelo, podendo fornecer dados comparativos em análises de cabelos virgens ou tratados com alisantes e/ou coloração oxidativa.

GAMA et al. (2011) estudaram por análise termogravimétrica (TG), sua curva derivada (DTG) e DSC, o comportamento da fibra capilar submetida a tratamentos de coloração oxidativa contendo ou não diferentes substâncias condicionadoras, sendo possível verificar que a presença de substâncias condicionadoras não influenciaram na perda de massa, pois a curva característica obtida pela TG/DTG foi muito similar ao padrão não tratado por substâncias condicionadoras. A análise DSC apresentou três eventos endotérmicos e dois exotérmicos, que demonstraram algumas características do cabelo como a evaporação de água, desnaturação da cadeia polipeptídica, temperatura de transição vítrea e a degradação oxidativa do material orgânico.

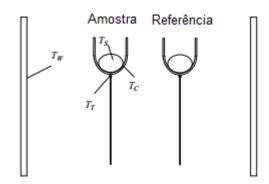
Portanto, o estudo térmico utilizando as análises TG/DTG e para um valor qualitativo por DTA pode demonstrar diferenças nas características de cabelos submetidos a diferentes tipos de alisamentos e/ou à aplicação de tintura capilar oxidativa.

O método diferencial de temperatura, no qual a temperatura da amostra é comparada a uma amostra inerte de referência, foi concebido por um metalurgista Inglês, Roberts-Austin (1889). Esta técnica eliminava os efeitos da taxa de aquecimento e outros distúrbios externos que poderiam mudar a temperatura da amostra. Ele, também, suprime a alta temperatura de ambos os materiais, possibilitando a captação e ampliação de sinais menores.

DTA é a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura (BOETTINGER & KATTNER, 2002).

Esta técnica pode ser descrita tomando como base a análise de um programa de aquecimento. A **Figura 33** apresenta o diagrama do compartimento de DTA no qual são colocados dois cadinhos (da amostra a ser analisada (A) e do material referência (R)), e dois sensores de temperatura (um sensor em cada cadinho), em um sistema aquecido por apenas uma fonte de calor.

Figura 33. Diagrama esquemático do compartimento da amostra na análise DTA (BOETTINGER & KATTNER, 2002).



Legenda: Ts – temperatura da amostra; Tc – temperatura do cadinho; TT – temperatura do termopar; Tw – temperatura da parede do forno.

A amostra e o material de referencia são submetidos à mesma programação de aquecimento monitorada pelos sensores de temperatura, geralmente termopares. A referência pode ser alumina em pó ou, simplesmente, a cápsula vazia. Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantêm iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando por um curto período de tempo com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica, a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência (BOETTINGER & KATTNER, 2002).

2. Objetivos

A proposta do estudo é preparar e selecionar uma tintura capilar oxidativa padrão na cor castanho natural, para ser utilizada como tintura base em cabelos que serão submetidos também ao processo de alisamento, bem como avaliar e comparar resultados obtidos nas variações das características físicas do cabelo, como alterações de diâmetro, resistência à tensão/deformação e térmicas a fim de selecionar o procedimento que oferece menor dano ao fio de cabelo.

3. Material e Métodos

3.1 Material

3.1.1 Reagentes

- Peróxido de hidrogênio 20 volumes

3.1.2 Matérias-primas (grau de pureza farmacêutico) / Produto (Nome comercial) / Nomenclatura INCI (*International Nomenclature of Cosmetic Ingredient*)

- 2,4-Diaminofenoxietanol / DAPE (2,4-Diaminophenoxyethanol HCl / Covastyle® 2-4
 - Ácido Eritórbico / Erytorbic acid / Covastyle® AEB
- Álcool Cetearílico e Cetearete 25 e Cetearete-3 e Estearato de Glicerila/ Cetearyl Alcohol (and) Ceteareth-25 (and) Ceteareth -3 (and) Glyceryl Stearate / Emulgade[®] DAB
- Alisantes de mercado com tioglicolato de amônio / Aqua, EDTA, Methylparaben, Propylene Glycol, Cetearyl Alcohol, Ceteareth-20, Cetrimonium Chloride, Ammonium Thioglycolate, Ammonium Hydroxide, Lanolin, Cetearyl Alcohol (and) Dicetyl Phosphate (and) Ceteth-10 Phosphate, Hydrolyzed Rhodophycea Extract, Behetrimonium Methosulfate (and) Quaternium 33 (and) Cetyl Alcohol, Parfum, Paraffinnum Liquidum.
- Alisantes de mercado com hidróxido de guanidina formado por 4 partes hidróxido de cálcio de memulsão A/O e 1 parte carbonato de guanidina líquido: 1) Aqua, Methylparaben, Propylene Glycol, Propylparaben, Ceteareth-20, Paraffinum Liquidum, Cetrimonium Chloride, Calcium Hydroxide, Cetyl Alcohol, Petrolatum, Glyceryl Stearate, Cetearyl Alcohol (and) Dicetyl Phosphate (and) Ceteth-10 phosphate, Astocaryum Murumuru Butter, Carnauba Wax, Candelilla Wax. 2) Aqua, Hydroxyethylcellulose, Guanidine Carbonate:
- Alisantes de mercado com hidróxido de sódio / Aqua, Cetearyl Alcohol (and) Dicetyl Phosphate (and) Ceteth-10 Phosphate, Cetearyl Alcohol, Ceteareth-20, Cetrimonium Chloride, Sodium Hydroxide, Lanolin, Propylene Glycol, Paraffinum Liquidum, Methylparaben, Candelilla Wax, Carnauba Wax, Astrocaryum Murumuru Butter.

- Cocoamida MEA / Cocoamide MEA / Coperlan® CD 100
- Cocoamidapropilbetaína / Cocoamidepropylbetaine / Dehyton® KE
- Hidróxido de amônio 28% / Ammonium hydroxide
- Lauril éter sulfato de sódio / Sodium laureth-2 sulfate / Texapon HBN
- m-Aminofenol / m-Aminophenol / Covastyle® MAP
- Metabissulfito de Sódio / Sodium methabisulfite / Covastyle® MBS
- Peróxido de hidrogênio 20 volumes, de mercado / Paraffinum liquidum, Cetearyl alcohol, Phenacetin, Cetrimonium chloride, Oxalic Acid, Hidrogenium peroxide, Aqua.
 - p-fenilenodiamina / p-Phenyenediamine / Covastyle® PPD
 - Propilenoglicol / Propileneglycol

3.2 Equipamentos

- Agitador mecânico 713D Fisaton®
- Balança semi analítica- Marte[®], modelo AS2000C (precisão 0,01 g)
- Banho Maria de Bocas Microprocessador Q334M, Quimis®
- Micrômetro Mitutoyo®
- Sistema simultâneo TG/DSC modelo 409 Netzsch®
- Texturômetro TAXT2®

3.3 Acessórios

- Bisnaga de alumínio revestida de epóxi, evita oxidação da tintura capilar
- Cabelos caucasianos cacheados castanho natural
- Cera quente (depilatória)
- Erlenmeyer
- Fita adesiva
- Luvas de látex
- Pincel para aplicação de tintura capilar
- Papel absorvente macio
- Pinça
- Tesoura

3.4 Métodos

3.4.1 Desenvolvimento da tintura capilar

Na primeira etapa, foram desenvolvidas três formulações sob a forma de emulsão óleo em água (O/A) (Tabela 3), gel (Tabela 4) e solução (líquida) (Tabela 5) seguida da incorporação dos precursores dos pigmentos da tintura para resultar na cor castanho natural, com o objetivo de selecionar a base de tintura oxidativa que apresentam melhor desempenho de aplicação e promovem maior resistência à lavagem.

Tabela 3. Composição qualitativa de tintura capilar permanente sob forma de emulsão

	INCI	Referência Comercial	Função
A.	Cetearyl alcohol (and) Ceteareth-25 (and) Ceteareth -3 (and) Glyceryl stearate	Emulgade DAB®	Base emulsionante
	Cocoamide MEA	Comperlan CD 100	Sobreengordurante
B.	Cocoamidepropylbetaine	Dehyton [®] KE	Tensoativo anfótero
	Propyleneglycol	Propilenoglicol	Umectante
	Water	Água destilada	Veículo
C.	Sodium methabisulfite	Covastyle® MBS	Antioxidante / redutor
	Erytorbic acid	Covastyle [®] AEB	Antioxidante
	Tetrasodium EDTA	Covastyle [®] ED	Antioxidante / quelante
	<i>p</i> -Phenylenediamine	Covastyle [®] PPD	Base de Acoplamento
	2,4-Diaminophenoxyethanol HCl	Covastyle® 2-4 DAPE	Modificador de Reação
	m-Aminophenol	Covastyle [®] MAP	Modificador de Reação
	Water	Água destilada	Veículo/Solvente
D.	Ammonium hydroxide	Hidróxido de amônio (28%)	Agente alcalinizante

Técnica de Preparo:

....

- 01. Adicionar os ingredientes da fase A e da fase B em copo béquer e aquecer em banho-maria a 75-80°C.
- 02. Verter a fase B sobre a fase A e agitar com agitador mecânico até completa homogeneização e resfriamento a 40°C.
- 03. Homogeneizar manualmente a fase C em um copo béquer e adicionar no sistema sob agitação constante por 20 minutos.
- 04. Resfriar completamente o sistema a temperatura de 25°C.
- 05. Adicionar a fase D e homogeneizar sob agitação mecânica.

06. Envasar manualmente em bisnaga de alumínio imediatamente após preparada a emulsão.

Tabela 4. Composição qualitativa de tintura capilar permanente sob forma de gel

	INCI	Referência Comercial	Função
A	Oleic acid (and) Oleyl alcohol (and) Etahnolamine (and) Propylene carbonate (and) Quaternium-80 (and) Benzyl alcohol (and) BHT (and) Cetearyl alcohol (and) Ceteareth 20 (and) Stearic acid (and) Sodium cetearyl sulfate	Oxigel [®]	Base formadora de gel
	Cocoamide DEA	Dietanolamida de coco	Sobreengordurante
	Isopropyl alcohol	Álcool Isopropilico	Solvente
	Propyleneglycol	Propilenoglicol	Umectante
В	Water	Água destilada	Veículo
	Sodium methabisulfite	Covastyle® MBS	Antioxidante / Redutor
	Erytorbic acid	Covastyle® AEB	Antioxidante
	Tetrasodium EDTA	Covastyle [®] ED	Antioxidante / quelante
	p-Phenylenediamine	Covastyle® PPD	Base de Acoplamento
	2,4-Diaminophenoxyethanol HCl	Covastyle® 2-4 DAPE	Modificador de Reação
	<i>m</i> -Aminophenol	Covastyle [®] MAP	Modificador de Reação
С	Ammonium hydroxide	Hidróxido de amônio (28%)	Agente alcalinizante
D	Oleyl alcohol	Álcool Oléico	Ativador de gel

Técnica de Preparo:

- 01. Misturar os ingredientes da fase A em um copo béquer e agitar até completa homogeneização.
- 02. Misturar os ingredientes da fase B em um copo béquer e adicionar na fase A sob agitação mecânica constante.
- 03. Adicionar a fase C sobre o sistema e agitar mecanicamente até completa homogeneização.
- 04. Adicionar a fase D aos poucos, sob agitação moderada e homogeneizar até a formação de gel.

 Envasar em bisnaga de alumínio imediatamente após preparação do gel.

Tabela 5. Composição qualitativa de tintura capilar permanente sob forma de solução

	INCI	Referência Comercial	Função
A	Oleic acid (and) Oleyl alcohol (and) Etahnolamine (and) Propylene carbonate (and) Quaternium-80 (and) Benzyl alcohol (and) Alcohol (and) Propyleneglycol (and) BHT	Oxiliq [®]	Base formadora de gel
	Oleyl alcohol	Álcool oleico	Ativador de Gel
	Isopropyl alcohol	Álcool Isopropílico	Solvente
	Propyleneglycol	Propilenoglicol	Solvente/Umectante
В	Cocamidopropyl betain	Cocoamidopropilbeatína	Sobre engordurante
С	Water	Água destilada	Veículo
	Sodium methabisulfite	Covastyle® MBS	Antioxidante / redutor
	Erytorbic acid	Covastyle® AEB	Antioxidante
	Tetrasodium EDTA	Covastyle® ED	Antioxidante / quelante
	p-Phenylenediamine	Covastyle® PPD	Base de acoplamento
	2,4-Diaminophenoxyethanol HCl	Covastyle® 2-4 DAPE	Modificador de reação
	m-Aminophenol	Covastyle® MAP	Modificador de reação
D	Ammonium hydroxide	Hidróxido de amônio (28%)	Agente alcalinizante

Técnica de Preparo:

- 01. Misturar os ingredientes da fase A em um copo béquer e agitar sobe agitação mecânica até completa homogeneização.
- 02. Adicionar a fase B sobre a fase A e agitar mecanicamente até completa homogeneização.
- 03. Misturar os ingredientes da fase C em um copo béquer, adicionar sobre o sistema e manter sob agitação mecânica até completa homogeneização.
- 04. Envasar em frasco de vidro âmbar com batoque para vedação imediatamente após preparação do gel.

3.4.2 Preparo das mechas e pré-tratamento

Antes da realização dos procedimentos da primeira e da segunda etapa dos ensaios, as mechas de cabelo virgens devem ser submetidas a um prétratamento de lavagem, a fim de eliminar o sebo natural e resíduos de produtos cosméticos, poeiras, sujeiras e micro-organismos.

Mechas com cerca de 2,0 g e comprimento de 10 cm foram preparadas com cera quente, cm a finalidade de fixar os fios.

Para a lavagem, as mechas foram umedecidas por 30 s com água morna a 37,0 \pm 5,0 °C. Aplicou-se 5,0 g da dispersão de tensoativo (lauril éter sulfato de sódio) a 15% (p/v) por 30 s, empregando-se massagem digital por 2 min e, em seguida, enxaguou-se com água corrente (20,0 \pm 3,0° C), vazão 10 L/min, por 1 min, de modo a eliminar completamente o detergente residual.

Retirou-se o excesso de água das mechas com auxílio de papel absorvente macio e, posteriormente, foram secas à temperatura ambiente (22,0 \pm 1,0°C) e 60 \pm 5% de umidade relativa, por 15 h (DIAS, 2004 modificado; NAKANO, 2004 modificado).

Para o presente trabalho considerou-se como mecha de referência "Controle", uma amostra de cabelo caucasiano cacheado, sem tratamento de tingimento oxidativo ou qualquer tipo de alisamento.

3.4.3 Aplicação da tintura

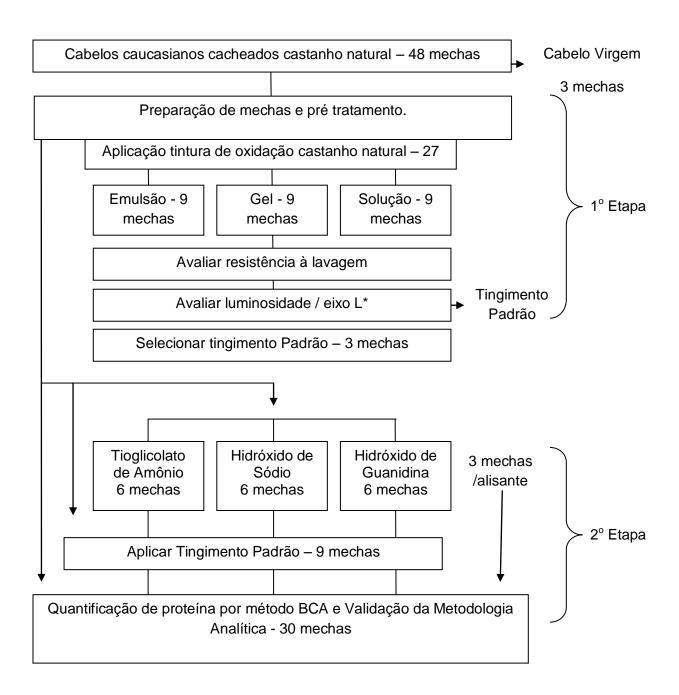
Aplicou-se a tintura oxidativa na cor castanho natural em forma de emulsão, utilizando o mecanismo de óxido-redução, alcalinizada com hidróxido de amônio e como oxidante, foi utilizado o peróxido de hidrogênio 20 vol.

Essa aplicação foi definida como "Tingimento Padrão", sendo separadas 3 mechas, utilizadas na comparação dos resultados contra a mechas de cabelos que receberam apenas o alisamento de um dos três componentes ativos: tioglicolato de amônio, hidróxido de guanidina, hidróxido de sódio e também com as mechas que receberam os alisamentos citados e a tintura capilar castanho natural. O procedimento de aplicação da tintura foi esquematizado na **Figura 34**.

Os procedimentos foram realizados utilizando luvas de. Em um vidro de relógio de 20cm de diâmetro, pesou-se cerca de 1,5 g da tintura e 1,5 g de

água oxigenada (Hydrogenium peroxide) cremosa a 20 vol. Homogeneizou-se a mistura com auxílio de um pincel de cerdas macias e aplicou-se a tintura nas mechas de cabelo, deixando-as em repouso por 40 min (NOGUEIRA *et al.*, 2004 modificado). Após este período, enxaguou-se as mechas, conforme descrito no **item 3.4.2.**

Figura 34. Esquema de aplicação de produtos cosméticos, tintura capilar e alisante.



3.4.4 Aplicação dos alisantes

Os procedimentos de alisamento foram realizados em seis mechas de cabelos caucasianos cacheados castanho natural de aproximadamente 2,0g e 10cm de comprimento, utilizando luvas e apoiadas sobre placa de vidro. A aplicação seguiu a orientação do fabricante dos produtos alisantes, respeitando quantidade de produto aplicado, tempo de pausa, processo de neutralização com redução de pH, lavagem e enxágue. Neste trabalho foram consideradas as seguintes referências de alisantes de mercado aplicados em cabelo caucasiano cacheado castanho natural:

"Alisamento 1": tioglicolato de amônio.

"Alisamento 2": hidróxido de cálcio e carbonato de guanidina que reagiram com posterior formação de hidróxido de guanidina, e resíduo de carbonato de cálcio.

"Alisamento 3": hidróxido de sódio.

Após aplicação, separou-se três das mechas como referência de alisamento, nas outras se aplicou a tintura capilar oxidativa, como descrito no **item 3.4.3** de aplicação da tintura.

3.4.5 Avaliação da resistência à lavagem

O processo de lavagem dos cabelos pode degradar consideravelmente a coloração natural e artificial que está presente nos fios. Uma forma de avaliar esse tipo de degradação é submeter mechas de cabelos ao processo padronizado de lavagens consecutivas e depois realizar uma medida de alteração de cor.

O procedimento descrito no item **3.4.2** foi repetido em 9 mechas de cabelos tingidos, 3 mechas para cada tipo de tintura (emulsão, gel e solução). A cada lavagem, retirou-se 1 mecha e repetiu-se o procedimento de lavagem para as mechas que restaram.

Dois métodos de avaliação de cor e brilho podem ser sugeridos:

a) **análise objetiva**: medição da cor e brilho por meio do espectrofotômetro utilizando o sistema CIEL*a*b*, considerando a variação do eixo acromático L*, apresentando a luminosidade da cor, ou seja, o brilho.

b) **análise subjetiva**: avaliação da cor e brilho visualmente em cabine de luz, sob iluminante padrão D65, pois é a condição de luz em que o cabelo é exposto, luz do dia com incidência UV, a leitura da cor deve ser feita por pelo menos três coloristas treinados como observador padrão 10°.

A avaliação do brilho é importante na qualificação do produto, pois o consumidor deseja que seu cabelo tenha brilho por se relacionar à aparência saudável e disposição homogênea da cutícula.

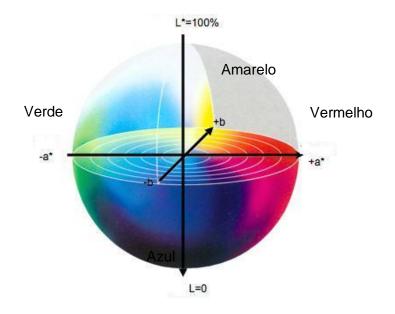
Após 9 lavagens, formou-se um painel de avaliação que seguiu da 1º lavagem (W1) até a 9º lavagem (W9), e comparou-se visualmente o processo de desgaste da cor.

Após a secagem das mechas, a cor foi avaliada utilizando o espectrofotômetro de refletância Konica Minolta CM-3600d, com software OnColor QC que permitiu realizar medições de cor, isolando os itens de luminosidade e poder de cobertura da cor.

Os parâmetros utilizados para a leitura foi de um iluminante padrão D65, no modo L*a*b com observador de 10º na faixa visível (400 – 780 nm).

Foram avaliadas a variação no eixo *L da luminosidade e a variação do poder de cobertura, no qual considerou os três eixos *L, *a (vermelho/verde) e *b (amarelo/azul) conforme **Figura 35**.





3.4.6 Brilho

Nesta metodologia é possível a avaliação de qual tipo de alisamento, em função do principio ativo, promove maior perda do brilho no fio de cabelo quando aplicado em conjunto com a tintura capilar de oxidação, como sendo orientativo de menor dano ao fio.

É esperado que as mechas submetidas aos tipos de alisamentos avaliados apresentem uma diminuição no brilho em relação à mecha sem tratamento, pois seguindo a literatura e a prática, os tratamentos químicos de alisamento danificam a parte externa do fio, interferindo na característica do brilho (DIAS, 2004).

3.4.7 Diâmetro do Fio

Foram utilizadas amostras de 40 fios de cabelo para a determinação do diâmetro (30 avaliações – valores médio +/- desvio padrão) mantidos a 22,0 ± 2,0° C a 50% de umidade relativa (UR) por 24 horas, com um micrômetro Mitutoyo[®], realizando a medida no meio do fio (NOGUEIRA & JOEKES, 2004).

Essa medida pode nos fornecer dados sobre o dano estrutural do fio, pois a perda do diâmetro pode estar ligada à diminuição da massa interna e remoção de cutículas externas.

3.4.8 Resistência mecânica à ruptura

Empregando esta técnica foi possível verificar as modificações nas propriedades mecânicas do cabelo causadas pela aplicação de processos de tingimento de oxidação e três tipos de alisamentos relacionando, assim, as alterações na estrutura do córtex. Caso ocorresse diferenças significativas nas propriedades mecânicas, quando comparado à mecha controle, haveriam indícios de prováveis danos na estrutura do córtex. Era esperado que as mechas submetidas aos processos de alisamentos com hidróxidos de sódio e de guanidina apresentassem resultados diferentes dos observados nas mechas tratadas com tioglicolato de amônio, com menor resistência mecânica, indicando um dano maior do fio (GAMA, 2010).

A resistência mecânica à ruptura foi medida utilizando o Texturômetro TAXT2 com uma carga de 25,00 Kg e velocidade de teste de 5 mm.s⁻¹ (300 mm.min⁻¹).

3.4.9 Análise Térmica TG/DTG e DTA

Para a realização das análises termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura (TG/DTG e DTA) foi utilizado um sistema acoplado para leitura simultânea TG/DTG e DTA modelo 409 da Netzch. Foi utilizado atmosfera dinâmica de ar de 50 mL.min⁻¹ com uma razão de aquecimento de 5°C/min.

Era esperado que as mechas de cabelos submetidas ao procedimento de tingimento capilar oxidativo apresentassem uma maior resistência térmica devido à presença do polímero sintético formado pela reação de oxidação entre bases de acoplamento e modificadores de reação e que se deposita no interior do fio de cabelo na região do córtex.

4. Resultados e Discussão

4.1 Análises Colorimétricas

No presente trabalho, foram estudadas as propriedades da cor em aplicação de tintura capilar oxidativa em mechas de cabelos, onde foi avaliada a resistência da cor às lavagens, com dados referentes às variações dos eixos cromáticos (a* e b*) e a variação do brilho com dados referentes às variações do eixo acromático (L*), ou seja, a variação da luminosidade.

4.1.1 Luminosidade e Poder de Cobertura

O eixo L* avalia a luminosidade, varia de 0 a 100% e permite perceber qual amostra terá o aspecto visual mais claro, ou seja, que terá menor resistência à lavagem. Quanto maior a diferença da luminosidade entre a lavagem 1 (W1) e lavagem 9 (W9), mais perceptível, visualmente, a falta de resistência à lavagem da amostra. Considerando o cabelo virgem caucasiano cacheado castanho natural submetido à aplicação da tintura como parâmetro de 100% da luminosidade para esta cor (castanho natural), é possível

visualizar mais facilmente as diferenças das cores, como apresentado na **Tabela 6.**

A avaliação do poder de cobertura permite visualizar qual foi a redução total da cor considerando a diferença nos três eixos da cor: *L (luminosidade), *a (verde/vermelho) e *b (amarelo/azul). O cabelo virgem é considerado como 100% de poder de cobertura e as demais lavagens apresentam os resultados em % da perda da cor. Quanto maior a diferença do poder de cobertura entre a primeira (W1/PC) e a nona (W9/PC) lavagem, mais perceptível, visualmente, a perda da cor ou poder de cobertura.

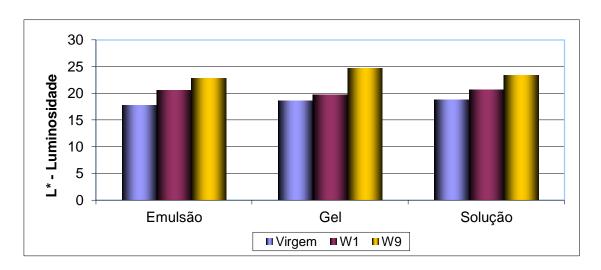
A seguir, estão apresentados os resultados variação de luminosidade e poder de cobertura das mechas de cabelo virgem caucasiano cacheado castanho natural tratadas com as bases emulsão, gel e solução, visando à escolha da tintura base apresentados nas **Tabelas 6 e 7** e **Figuras 36** e **37**, respectivamente.

Tabela 6. Variação de luminosidade entre mecha de cabelo virgem caucasiano cacheado castanho natural e aquelas tingidas com tintura capilar cor castanho natural nas bases de emulsão, gel e solução.

Referencia	Emulsão		Gel		Solução	
Referencia	L*	∆L%	L*	∆L%	L*	∆ L%
Virgem	17, 7572	100,00	18,5803	100,00	18,7694	100,00
W1	20,6068	- 16,0476	19,7317	-6,1969	20,6507	- 10,0232
W9	22,8534	- 28,6993	24,6526	- 32,6814	23,3596	- 24,4548
∆W1/W9		12,6518		26,4845		14,4325

Legenda: *L – valor de luminosidade / Δ L% - variação de luminosidade em percentual / W1 –1° lavagem / W9 – 9° lavagem / Δ W1/W9 – variação entre 1° e 9° lavagem.

Figura 36. Variação da luminosidade em lavagens sucessivas em diferentes bases de tintura capilar oxidativa cor castanho natural.



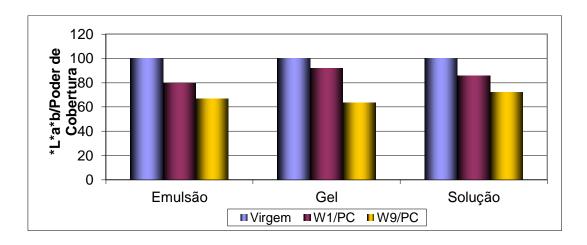
Legenda: Virgem – cabelos virgens caucasianos cacheados castanho natural / W1 – 1º lavagem / W9 – 9º lavagem.

Tabela 7. Variação do poder de Cobertura (%) - $\Delta L^*a^*b^*$ entre mecha de cabelo virgem caucasiano cacheado castanho natural e mechas de cabelo tingidas com diferentes bases de tintura capilar, para avaliar resistência às lavagens.

Referência	Emulsão		Gel		Líquido	
	∆L*a*b*	%	∆L*a*b*	%	∆L*a*b*	%
Virgem	100,00		100,00		100,00	
W1/PC	79,6379	-	91,8570	-8,1430	85,4401	-
		20,3621				14,5599
W9/PC	66,5569	-	63,5780	-	72,0039	-
		33,4431		36,4220		27,9961
∆W1/W9	13,0810		28,2790		13,4362	

Legenda: Virgem – cabelo caucasiano cacheado castanho natural / W1/PC – poder de cobertura após 1° lavagem / W9/PC – poder de cobertura após 9° lavagem / ΔW1/W9 – variação de poder de cobertura entre 1° e 9° lavagem.

Figura 37. Variação do poder de cobertura no eixo *L*a*b entre mechas de cabelo virgem caucasiano cacheados castanho natural e tintura capilar oxidativa castanho natural em forma de emulsão, gel e solução.



Legenda: Virgem – cabelos virgens caucasianos cacheados castanho natural, W1/PC – poder de cobertura após 1º lavagem / W9/PC – poder de cobertura após 9º lavagem.

A mecha submetida à aplicação da tintura sob forma gel apresentou a maior variação na luminosidade entre a 1° lavagem (W1) e 9° lavagem (W9), aproximadamente 26%, contra 12% sob a forma emulsão e 14% sob forma de solução. Esta mecha, também, apresentou maior variação no poder de cobertura, aproximadamente 28%, entre a 1° e a 9° lavagem contra aproximadamente 13% de variação entre a 1° e 9° lavagem nas bases em emulsão e em solução. A tintura gel foi a primeira base a ser descartada por apresentar maior variação de cor entre a 1° e a 9° lavagem.

A mecha submetida à aplicação da tintura sob forma solução apresentou menor perda do poder de cobertura depois da 9° lavagem, aproximadamente 28% contra 33% de perda na tintura em emulsão. Contudo, quando se comparou a variação entre a 1° e a 9° lavagem, o resultado ficou bem próximo, aproximadamente 13% tanto para a mecha submetida à tintura sob forma emulsão, quanto àquela submetida sob forma de solução. Portanto, para considerar a forma da tintura que apresentou melhor desempenho colorimétrico, considerou-se o parâmetro de luminosidade onde a tintura capilar, sob forma de emulsão, apresentou uma menor variação de luminosidade entre a primeira 1° e a 9° lavagem , aproximadamente 12,7%,

contra uma variação de 14,4% de variação para a tintura capilar sob forma de solução.

4.2 Diâmetro do Fio

O diâmetro foi medido utilizando o micrômetro Mitutoyo[®] e foram realizadas leituras em 10 fios de cabelos de cada referência. A **Tabela 8** e a **Figura 38** apresentam os resultados obtidos nas leituras. Para os resultados preliminares foi utilizada a média aritmética dos valores.

Tabela 8. Diâmetro de fios de cabelo virgem caucasiano cacheado castanho natural e fios de cabelos submetidos aos procedimentos diversos.

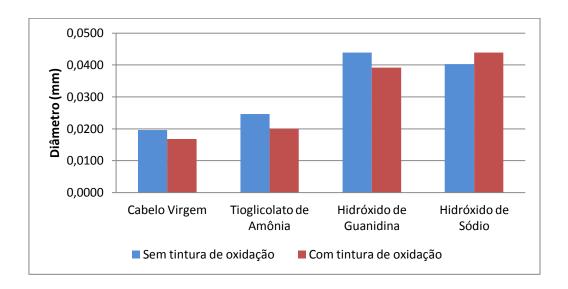
	Referência	D (mm) <u>+</u> σ
Virgom	Sem tintura	0,0196 <u>+</u> 0,0061
Virgem	Com Tintura oxidativa	0,0168 <u>+</u> 0,0050
Hidróxido de	Sem tintura	0,0439 <u>+</u> 0,0090
guanidina	Com Tintura oxidativa	0,0392 <u>+</u> 0,0094
Tioglicolato de	Sem tintura	0,0246 <u>+</u> 0,0066
amônio	Com Tintura oxidativa	0,0200 <u>+</u> 0,0061
Hidróxido de sódio	Sem tintura	0,0403 <u>+</u> 0,0047
	Com Tintura oxidativa	0,0439 <u>+</u> 0,0057

Legenda: $D = diâmetro / \sigma = desvio padrão$

Avaliando-se os resultados do diâmetro do fio, houve uma pequena redução após a aplicação da tintura capilar de oxidação em cabelos virgens caucasianos cacheados castanho natural, com queda de aproximadamente 14%. Os alisamentos com o hidróxido de guanidina e tioglicolato de amônio aplicados nos cabelos virgens, promoveram o aumento de diâmetro do fio, cerca de 124,2 e 25,7%, respectivamente, e depois de aplicada a tintura de oxidação, apresentaram comportamento semelhante ao da mecha de cabelo virgem com uso apenas da tintura, ou seja, ligeira redução de diâmetro, cerca de 10,7% e 18,8%, respectivamente, o que indicou que a aplicação da tintura capilar pode influenciar diretamente na resistência mecânica do fio. No entanto,

o alisamento realizado com hidróxido de sódio, também, apresentou aumento inicial no diâmetro do fio, cerca de 106,1% e, após a aplicação da tintura, com novo aumento de diâmetro, cerca de 8,8%.

Figura 38. Diâmetro do fio, cabelo virgem caucasiano cacheado castanho natural e cabelos submetidos aos procedimentos de alisamento e tintura oxidativa cor castanho natural.



Os resultados indicaram que os cabelos alisados apresentaram aspecto de fio de maior diâmetro (mais grosso) quando comparados com o virgem, ou apenas tingidos e quando se utiliza o alisamento baseado em hidróxido de sódio apresentará um maior diâmetro dos fios, com um aspecto visual mais "grosso". Esse aumento do diâmetro poderia sugerir um intumescimento da queratina durante o processo de alisamento em especial com o realizado com hidróxido de sódio.

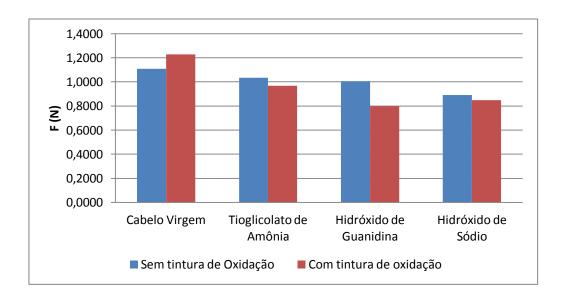
4.3 Resistência mecânica à ruptura

A **Tabela 9** e a **Figura 39** apresentam os resultados obtidos nas leituras. Para os resultados preliminares foi utilizada a média aritmética dos valores.

Tabela 9. Força gasta nas ruptura de fios de cabelo virgem caucasiano cacheado castanho natural e fios de cabelos submetidos aos procedimentos diversos.

Trat	amento	F(N) <u>+</u> σ	
Virgom	Sem Tintura	1,1076 <u>+</u> 0,1794	
Virgem	Com Tintura	1,2290 <u>+</u> 0,0852	
Guanidina	Sem Tintura	1,0046 <u>+</u> 0,2194	
Guariiuiria	Com Tintura	0,7983 <u>+</u> 0,2819	
Tigaliaglata	Sem Tintura	1,0347 <u>+</u> 0,2911	
Tioglicolato	Com Tintura	0,9687 <u>+</u> 0,1973	
NaOH	Sem Tintura	0,8901 <u>+</u> 0,2196	
ΝάΟΠ	Com Tintura	0,8470 <u>+</u> 0,1509	

Figura 39. Força mecânica para ruptura do fio de cabelo virgem caucasiano cacheado castanho natural e cabelos submetidos aos procedimentos de alisamento e tintura oxidativa cor castanho natural.



Avaliando os resultados da resistência à ruptura, houve um ganho significativo, cerca de 11,0% maior no cabelo submetido à aplicação de tintura capilar de oxidação cor castanho natural quando se comparou ao cabelo virgem padrão, o que pode sugerir uma aumento na massa interna da córtex, devido à deposição dos polímeros coloridos no interior do fio do cabelo.

Esse ganho de resistência nos cabelos tingidos não se repetiu nos cabelos que também foram submetidos aos diferentes tipos de alisamento, pois mesmo com a presença desse polímero colorido na parte interna da fibra, houve uma queda de resistência, sendo que o alisamento por hidróxido de guanidina apresentou maior queda, cerca de 20,5%, o tioglicolato de amônio uma queda de cerca de 6,4% e 4,8% para o hidróxido de sódio. Esses resultados podem estar relacionados às reestruturações internas das pontes bissulfídicas ou à redução da quantidade de cisteína provocadas pelo processo de alisamento, o que compromete muito a resistência mecânica do fio. Quando ocorre a aplicação da tintura capilar oxidativa, há uma abertura na parte externa da fibra, cutículas, para penetração do corante capilar que irá transformar-se posteriormente no polímero colorido, o que não irá contribuir para o aumento da resistência da fibra, devido a sensibilização interna já provocada pelos processos de alisamento.

Ao comparar o cabelo virgem com os as mechas que foram submetidas apenas aos diferentes alisamentos, observou-se uma queda de resistência mecânica do fio para todos os tratamentos, cerca de 6,5%, 9,3% e 19,6% respectivamente para tioglicolato de amônio, hidróxido de guanidina e hidróxido de sódio.

Os resultados mostraram que o alisamento que mais compromete a resistência mecânica do fio é o hidróxido de sódio, contudo quando combinado com a tintura capilar oxidativa o que mais compromete é o hidróxido de guanidina. Analisando o oposto, o alisamento que menos compromete o a resistência mecânica é o tioglicolato de amônio e esse resultado se repete também quando combinado com a tintura capilar oxidativa, sugerindo aos consumidores que desejam alisar os cabelos e tingi-los posteriormente, uma combinação que provoca menos quebras aos fios.

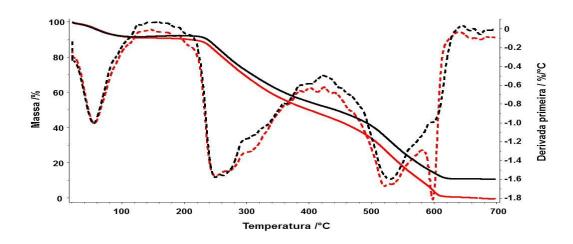
4.4 Análise térmica

Foram realizadas duas análises térmicas, a termogravimétrica e sua derivada (TG/DTG), onde é possível verificar eventos de perda de massa em diferentes temperaturas e a análise térmica diferencial (DSC) onde é observado o fluxo de energia nas diferentes amostras.

4.4.1 Análise termogravimétrica e derivada termogravimétrica (TG/DTG)

O sistema de medição utilizado foi o simultâneo TG/DTA modelo 409 da Netzch com atmosfera de ar e razão de aquecimento de 5°C/min. As **Figuras 40** a **43** apresentam os resultados obtidos nas leituras.

Figura 40. Curvas termogravimétrica e derivada termogravimétrica (TG/DTG) em cabelo caucasiano cacheado castanho natural virgem submetido à tintura capilar de oxidação castanho natural.



Cabelo Virgem

Figura 41. Curvas termogravimétrica e derivada termogravimétrica (TG/DTG) em cabelo submetido à alisante com hidróxido de guanidina (HG) e alisante com hidróxido de guanidina e tintura capilar de oxidação (HGT).

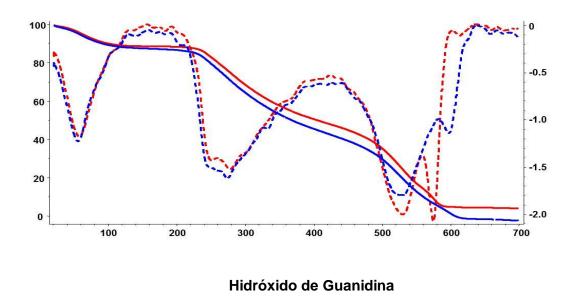
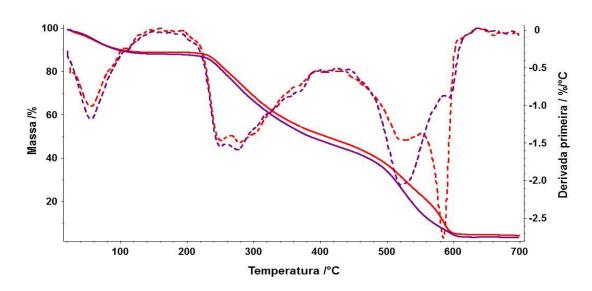


Figura 42. Curvas termogravimétrica e derivada termogravimétrica (TG/DTG) em cabelo submetido à alisante com tioglicolato de amônio (TA) e alisante com tioglicolato de amônio e tintura capilar de oxidação (TAT).



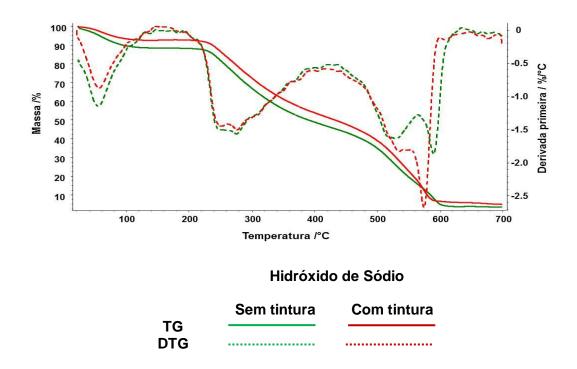
Tioglicolato de Amônio

Sem tintura Com tintura

TG

DTG

Figura 43. Curvas termogravimétrica e derivada termogravimétrica (TG/DTG) em cabelo submetido à alisante com hidróxido de sódio e alisante com hidróxido de sódio e tintura capilar de oxidação.



As **Figuras 40** a **43** apresentaram quatro eventos de perda de massa. O primeiro evento ocorreu próximo a 60°C, o que pode representar a perda de umidade que ocorreu em uma faixa de 25-150°C. O segundo e o terceiro pico ocorreram entre 250 a 280°C, o que pode indicar o início da degradação das microfibrilas da matriz do córtex sendo que o terceiro pico pode indicar a *Tg* (temperatura de transição vítrea) e o quarto evento ocorreu próximo a 600°C, o que indica o processo de carbonização da parte orgânica. Em todas as situações foram observados o deslocamento do pico do quarto evento, visto facilmente pela curva DTG, nos cabelos submetidos à tintura capilar de oxidação, o que demonstrou a maior perda de massa, devido à presença do polímero sintético formado no interior do fio de cabelo.

4.4.2 Análise térmica diferencial (DTA)

O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem,

etc. Este tipo de informação, bem como sua dependência em relação a uma atmosfera especifica, faz este método valioso na determinação de diagramas de fase. Mudanças na amostra tais como fusão, solidificação e cristalização são então registradas sob a forma de picos, sendo a variação na capacidade calorífica da amostra registrada como um deslocamento da linha base (GAMA et al., 2011). As **Figuras 44 a 47** apresentaram os resultados da análise DTA em cabelos caucasianos cacheados castanhos submetidos a diferentes tipos de alisantes e à tintura capilar.

Figura 44. Curvas DTA em cabelo caucasiano cacheado castanho natural virgem e submetido tintura capilar de oxidação.

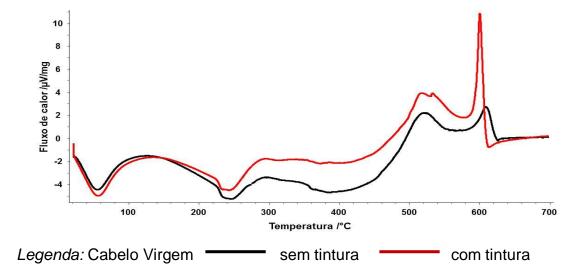
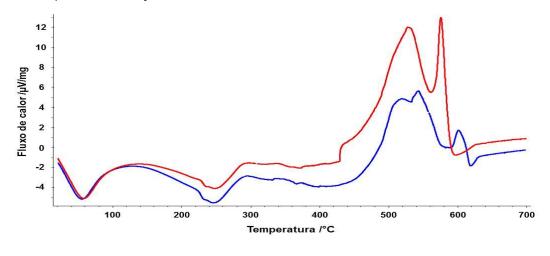


Figura 45. Curva DTA de cabelo tratado com hidróxido de guanidina e submetido à tintura capilar de oxidação.



Legenda: Hidróxido de Guanidina sem tintura com tintura

Figura 46. Curva DTA de cabelo tratado com tioglicolato de amônio e submetido tintura capilar de oxidação.

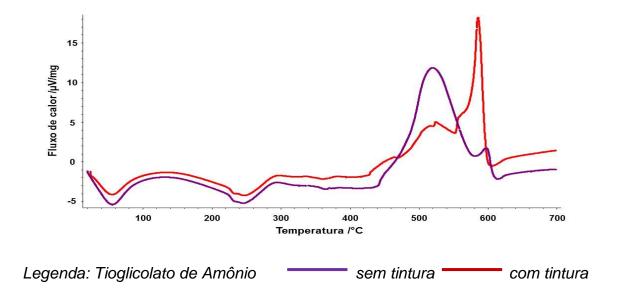
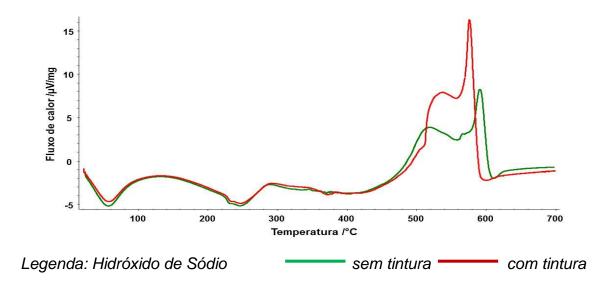


Figura 47. Curva DTA de cabelo tratado com hidróxido de sódio e submetido tintura capilar de oxidação.



Os resultados apresentaram dois eventos endotérmicos, o primeiro próximo a 80°C e o segundo próximo a 200°C, e dois eventos exotérmicos que ocorreram entre 500°C e 600°C.

O perfil da curva em todos os cabelos submetidos aos diferentes tipos de alisantes foi semelhante e observou-se que para as mechas submetidas à tintura capilar, foi necessária maior energia para ocorrer o último evento exotérmico próximo a 600°C.

5. CONCLUSÕES

Vários tipos de análises são utilizadas para avaliar características da fibra capilar, mecânicas, químicas e térmicas. O emprego da análise térmica auxilia na verificação do comportamento da fibra capilar relacionando perda de massa e fluxo de energia para caracterizar diferentes tipos de cabelo ou diferentes tipos de tratamento as quais podem ser submetidas essas fibras, como alisamentos, tinturas, substâncias condicionadora, entre outros.

Os resultados obtidos no estudo nos indicaram que tanto a aplicação de tintura oxidativa quanto de diferentes tipos de alisantes, influenciaram diretamente nas características da fibra, como diâmetro, resistência à ruptura e perda de massa.

O diâmetro do fio foi reduzido toda vez que recebeu a tintura capilar oxidativa e sofreu um aumento significativo quando submetidos aos processos de alisamento, o que sugere que mesmo um polímero colorido sendo depositado no interior da fibra capilar, não irá aumentar o diâmetro da mesma, mas já as modificações ocorridas nas estruturas bissulfidicas irá aumentar o diâmetro do fio, devido à nova conformação das ligações químicas.

A resistência mecânica à ruptura é aumentada apenas nos cabelos que foram submetidos somente ao processo de tintura oxidativa, pois todos os outros processos apresentaram uma queda nessa resistência. Todos os tipos de alisamento capilar reduzem significativamente a resistência mecânica, mas essa queda é ainda maior quando se aplica também a tintura capilar oxidativa. O processo que sofre menor redução da resistência é o alisamento com tioglicolato de amônio, mesmo após o processo de tintura capilar por oxidação.

A aplicação da tintura capilar aumentou a massa interna da fibra, o que ficou demonstrado através da análise TG/DTG. A análise DTA indicou que a temperatura de degradação da fibra aumentou pela presença da tintura capilar, pois o último pico exotérmico fica deslocado, quando comparamos com os cabelos sem aplicação da tintura capilar. Esses resultados sugerem que os cabelos tingidos apresentam maior resistência térmica e podemos relacionar esse beneficio ao processos cotidianos como o de alisamento temporário, utilizando secadores e pranchas aquecedoras.

Em resumo, a presença da tintura capilar de oxidação, irá diminuir o diâmetro do fio, mas irá aumentar a resistência da fibra desde que não seja combinado com aplicação de alisantes capilares. Se houve a aplicação de quaisquer alisantes estudados, essa tintura capilar oxidativa irá reduzir a resistência mecânica à ruptura, mas por outro lado irá aumentar a resistência térmica da fibra.

Portanto, pode-se concluir que o cabelo ficará bastante sensibilizado quando submetido ao processo de alisamento, por quaisquer substâncias clássicas como os hidróxidos de sódio e guanidina e o tioglicolato de amônio, mas a aplicação posterior da tintura capilar oxidativa poderá modificar as características da fibra, mas nem sempre em um aspecto negativo. O processo de alisamento e tingimento que mais ofereceu segurança, foi o tioglicolato de amônio seguido da tintura capilar oxidativa.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOETTINGER, W.J.; KATTNER, U.R. On differential thermal analyzer curves for the melting and freezing of alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v.33, n.6, p. 1779-1794, 2002.

BACKHAUS, W.G.K. Physiological and psychological simulations of color vision in humans and animals. In: BACKHAUS, W.G.K.; KLIEGL, R.; WERNER, J.S. Color vision: Perspectives from different disciplines. Berlin: de Gruyter, 1998. pp. 45-78, 285-302.

BUSTARD, H.; SMITH, R. Investigation into the scattering of light by human hair. **Applied Optics Journal**, v.24, n.30, p.3485–3491, 1991.

CHEVREUL, M.E. **De la loi du contraste simultané des couleurs et de l'assortiment des object colores.** Paris, 1839. Disponível em: http://www.colorsystem.com/?page_id=792&lang=en. Acesso em: 08 jun. 2013.

COLORSYTEM. Colour order systems in art and science. Disponível em: http://www.colorsystem.com/?page_id=976&lang=en. Acesso em: 08 jun. 2013.

DIAS, T.C.S. Análise da ação condicionadora de substâncias cosméticas adicionadas em alisantes capilar à base de tioglicolato de amônio. São Paulo, 2004. 120p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Universidade de São Paulo.

FISCHER, E. Colour order systems in art and Science. 1999. Disponível em: www.colorsytem.com. Acesso em: 08 de jun. 2013.

GAMA, R.M.; FRANÇA, S.A.; MATOS, J.R.; BALOGH, T.S; DIAS, T.C.S.; BEDIN, V.; BABY, A.R.; VELASCO, M.V.R. Thermal analyses of hair treated with oxidative hair dye under influence of conditioners agents. **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**, v.106, p.399-415, 2011.

GARCIA, M.L.; DIAZ, J. Combability measurements on human hair. **Journal of Society Cosmetic Chemists,** v. 27, p. 379, 1976.

HARD, A. A descriptive colour-system with application for environmental design. **Man-Environment-Systems 5**, p. 161-167, 1975.

HARRIS, M.I.N.C. **Pele: estrutrura, propriedades e envelhecimento. 3.ed.** São Paulo: SENAC, 2009. 352p.

HERING, E. **Zur Lehre vom Lichtsinn**. Vienna: Gerolds, 1878. Disponível em: http://www.colorsystem.com/?page_id=831&lang=en. Acesso em: 08 jun. 2013.

KONICA MINOLTA. **Precise Color Communication. Color Terms**. Disponível em: http://www.konicaminolta.com/instruments/knowledge/color/part4/01.html. Acesso em: 08 jun. 2013.

McLAREN, K. The Development of the CIE 1976 (L* a* b*) Uniform Colour Space and Colour-difference Formula. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v.92, n.9, p. 338-341, 1976.

MODELO CIELAB. Disponível em: http://www.linternaute.com. Acesso em 13 nov. 2013.

NAKANO, A.K. Comparação de danos induzidos em cabelos de três etnias por diferentes tratamentos. São Paulo, 2004. 54p. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas.

NOGUEIRA, A.C.S.; JOEKES, I. Hair color changes and protein damage caused by ultraviolet radiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v.74, p. 109-117, 2004.

NOGUEIRA, A.C.S.; SCANAVEZ, C.; CARNELOS, C.; GASPARI, A.; JOEKES, I. Hair color changes caused by dyeing and thermal treatments. **Journal of Cosmetic Science**, v.55, p.437-447, 2004.

POZEBON, D.; DRESSLER, V.L.; CURTIUS, A.J. Hair analysis: a review on the procedures for the determination of trace elements and applications. **Química Nova**, v. 22, n. 6, p. 838-846, 1999.

ROBBINS, C. R.; CRAWFORD, R.J. Cuticule Damage and the tensile properties of human hair. **Journal of Society Cosmetic Chemists**, v. 42, p. 59-60. 1991.

ROBBINS, C.R. Chemical and Physical Behavior of Human Hair. 3.ed. New York: Springer-Verlag, 1994. 343p.

SANTANA, C.F.; OIWA, N.N.; COSTA, M.F.; TIEDEMANN, K.B.; SILVEIRA, L.C.L.; VENTURA, D.F. Espaço de cores. **Revista Psicologia USP**, v.17, n.4, p.35-62, 2006.

TORRES, B.B.; CARVALHO, A.; EGÍDIO, C.M.; NAKAYA, H.; SALOTTI, J.; FONTANARI, J.C.; CARDOZO, K.H.M.; SAKABE, N.J.; ASPRINO, P.F. Bioquímica da Beleza. São Paulo: IQ-USP, 2005. p.18-32. [Apostila]

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

WYSZECKI, G.; STILES, W.S. Color science: concepts and methods, quantitative data and formulas. London: Wiley, 1967. 628p.

Capítulo III

Quantificação da perda proteica em cabelos quimicamente tratados utilizando o método BCA

RESUMO

O método BCA apresenta algumas vantagens em relação ao método de Lowry, muito utilizado para quantificação de perda proteica em cabelos, pois não há necessidade de adição de reagentes em tempos precisos nem tempos longos de incubação. Neste método, o cobre é reduzido na presença de cadeias polipeptídicas, reagindo com o sal sódico do ácido bicinconínico (BCA), na denominada reação de Biureto. Na reação, forma-se um complexo púrpura que absorve em 562nm. Neste trabalho o método BCA foi validado para quantificação de perda proteica em mechas de cabelos tratadas quimicamente, com tintura capilar e/ou alisantes químicos. Os elementos requeridos para validação do método envolveram: linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção e de quantificação, e especificidade. A linearidade da curva analítica e cálculo do coeficiente de correlação linear foram estabelecidos a partir da reação de biureto realizada com diferentes concentrações de soluções de albumina padrão de referência secundário (10,0-100,0 µg/mL). A partir da curva analítica calcularam-se os limites de detecção e de quantificação. A precisão e exatidão foram determinadas a partir de soluções de proteínas extraídas de cabelos virgens, por procedimento padronizado. A especificidade foi determinada aplicando-se a reação de Biureto à alíquotas de água de lavagem, utilizadas após aplicação dos produtos cosméticos. Após validação do método, quantificou-se a perda proteica provocada pelos diferentes tratamentos. O método BCA apresentou precisão (3,09%), exatidão (102,27%), limite de quantificação (6.30µg/ml), limite de detecção (1,89 ug / ml) na faixa de linearidade de 10-100 ug/ml com R²=0,9998. A validação com base nas mechas tratadas mostrou que não haviam substâncias interferentes. A aplicação da tintura teve grande influência sobre a perda proteica na mecha virgem, aumentando este parâmetro em 48%. Entre os produtos de alisamento testados, hidróxido de sódio promoveu maior perda de proteína, cerca de 276% maior do que o cabelo virgem e 207% maior do que o cabelo tingido. Estes resultados podem indicar que, quando se desejar aplicar os dois tipos de produto deve ser escolhido o tioglicolato de amônio ou hidróxido de guanidina.

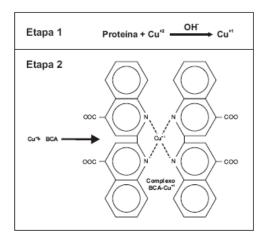
Palavras-chave: alisante, tintura, perda proteica, método BCA

1. Revisão da Literatura

1.1 Perda Proteica Expressa em Albumina

O método BCA (ácido bicinconínico) elimina a necessidade de adição de reagentes em tempo preciso e tempos longos de incubação como ocorre no método de Lowry, sendo comumente utilizado na avaliação da fibra capilar, oferecendo grande flexibilidade e facilidade no seu uso (BIOAGENCY, 2010). Nesta metodologia, o cobre é reduzido na presença de cadeias polipeptídicas como a proteína, e seu estado de oxidação passa de Cu²+ para Cu⁺, que reage com o sal sódico do ácido bicinconínico (BCA, *bicinchoninic acid*). Na reação, forma-se um complexo púrpura pela quelação do Cu⁺ por duas moléculas de BCA (Figura 48), que exibe uma absorbância a cerca de 562 nm, proporcional à concentração de proteínas do meio, no intervalo de 20 a 2000 mg/mL (ZAIA, *et al.*, 1998).

Figura 48. Reação entre o cobre reduzido (Cu⁺) e o BCA (SMITH, 1985).



A formação da coloração púrpura nas amostras de proteínas quando ensaiadas com o reagente BCA decorre da estrutura macromolecular da proteína, número de ligações peptídicas e presença de quatro aminoácidos em especial (cisteína, cistina, triptofano e tirosina). De forma similar aos demais tratamentos, a perda proteica representa redução de estrutura da *cutícula* e *córtex*, que provavelmente será maior nas mechas submetidas aos tratamentos de alisamento e tintura.

Um método muito utilizado para quantificação proteica, método de Lowry, utilizado na determinação de perda proteica em cabelos submetidos a substancias condicionadoras (GAMA, 2010), avaliadas por um grupo de pesquisa apresentou resultados satisfatórios na validação da metodologia analítica. A proposta desta pesquisa é utilizar outro método de quantificação proteica para analisar mechas de cabelos. O método de *Lowry* depende de um reagente chamado de *Folin-Ciocalteau* para aumentar a sensibilidade da reação de biureto (LOWRY *et al.*, 1951), e ainda este reagente é instável em meio alcalino, necessitando de um tempo exato para sua adição para conseguir resultados precisos. Outra desvantagem é que na presença de tampão salino e tensoativos não iônicos formam-se precipitados insolúveis, interferindo nos resultados obtidos (SMITH *et al.*, 1985).

Estudos realizados por SMITH *et al.* (1985) demonstraram que o método de quantificação proteica *BCA* seria uma alternativa superior ao método de *Lowry* pelo monitoramento dos resultados e o aumento na precisão da resposta da reação de biureto com a proteína. A técnica oferece manipulação simples e maior tolerância a algumas substâncias de interferência, além da grande estabilidade do reagente de trabalho, o que aumenta a sensibilidade do método.

1.2 Validação do Método Analítico

Dados analíticos não confiáveis podem conduzir a decisões erradas e, para garantir a confiabilidade nos resultados, o método de análise deve ser validado, envolvendo um processo contínuo que se inicia no planejamento da estratégia analítica e continua ao longo do desenvolvimento da metodologia (RIBANI et al., 2004 – modificado).

A validação dos métodos analíticos é um processo estatístico utilizado para garantir que o método em questão atenda às exigências desejadas, fornecendo uma evidencia documentada de que o método realiza sua finalidade para a qual está indicada (GIL & BATISTA FILHO, 2005).

Os resultados serão avaliados mediante análises estatísticas (regressão linear, método dos mínimos quadrados e análise da variância) e comparativas (BABY, 2004; BRASIL, 2003).

Os elementos requeridos para validação do método de quantificação envolvem: linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção, limite de quantificação, especificidade e robustez (BRASIL, 2003).

1.2.1 Linearidade do método e curva analítica

A curva analítica foi construída para demonstrar que os resultados obtidos são coerentes, sendo diretamente proporcionais às concentrações das substâncias a ser analisadas dentro dos limites de variação (BRASIL, 2003; FDA, 2001, ICH Q2B, 1996), segundo a média de no mínimo 5 leituras das absorbâncias, em função das concentrações (g/mL) da albumina padrão de referência secundário. O cálculo da equação de reta da curva analítica foi realizado por regressão linear por meio do método dos mínimos quadrados e calculado o coeficiente de correlação linear (BRASIL, 2003).

Por meio da curva analítica são obtidos a equação da reta do tipo $\mathbf{y} = \mathbf{a}\mathbf{x} + \mathbf{b}$, onde x é concentração de albumina e y é absorbância, e o coeficiente de correlação (\mathbb{R}^2) deve ter o valor mínimo de 0,99. Também, deve ser determinado o desvio padrão relativo com o valor máximo permitido de 5% (BRASIL, 2003; FDA, 2001, ICH Q2B, 1996).

1.2.2 Precisão Intra-dia e Inter-dia

Grau de concordância entre os resultados de cada teste quando aplicado repetidamente em várias amostras de uma mesma origem, e quanto maior o número de replicatas, melhor a precisão. A precisão é expressa como desvio padrão relativo (DPR) ou coeficiente de variação (CV%), segundo a **Equação 1**:

$$DPR = \underline{DPa} \times 100 \tag{1}$$

$$CMD$$

Legenda: Cálculo da precisão, onde: DPR desvio padrão relativo; DPa desvio padrão médio obtido por meio da curva analítica; CMD concentração média determinada de todas as amostras consideradas.

Para avaliar a precisão intra-dia, é considerada a repetitividade realizada por valores encontrados em um período de tempo reduzido, realizados no mesmo laboratório e com o mesmo analista, representada pela concordância dos resultados nas medições sucessivas do mesmo método (BRASIL, 2003; FDA, 2001; ICH Q2B, 1996).

A precisão intermediária ou reprodutilibidade inter-dia envolve a relação entre os resultados adquiridos no mesmo laboratório em dias diferentes, analistas diferentes e/ou equipamentos diferentes, que demonstra as variabilidades dos resultados em um único laboratório (RIBANI *et al.*, 2004).

1.2.3 Exatidão e Recuperação do padrão

Na validação deve-se utilizar concentrações conhecidas de um padrão de referência e comparar com os valores obtidos na análise, ou seja, a proximidade dos valores obtidos no experimento com os valores teóricos. A exatidão está relacionada com a seletividade, linearidade do método, validade dos padrões utilizados, calibração da instrumentação analítica, deve ser mais próxima de 100% e será expressa pela relação entre a concentração média determinada experimentalmente e a teórica correspondente, segundo a **Equação 2** (BRASIL, 2003), descrita a seguir:

$$E\% = \underline{CME} \times 100 \tag{2}$$

$$CMT$$

Legenda: Cálculo da exatidão, onde: E(%) exatidão em porcentagem; CME concentração média determinada experimentalmente; CMT concentração média teórica de todas as amostras consideradas.

1.2.4 Limites de detecção e de quantificação

O limite de detecção (LD) e o de quantificação (LQ) determinam a sensibilidade do método. O LD é a menor quantidade de substância analisada de uma amostra a ser detectada e é calculado segundo a **Equação 3** (BRASIL, 2003), descrita a seguir:

$$LD = \underline{DPa \times 10}$$

$$CA$$
(3)

Legenda: Cálculo do limite de detecção estimado, *onde: LD* limite de detecção; *DPa* desvio padrão médio obtido por meio da curva analítica; *CA* coeficiente angular da equação da reta.

O LQ envolve a menor concentração que pode ser determinada quantitativamente pelo método estabelecido apresentando valores aceitáveis para precisão e exatidão. É calculado segundo a **Equação 4** (BRASIL, 2003), descrita a seguir:

$$LQ = \underline{DPa \times 10}$$

$$CA$$
(4)

Legenda: Cálculo do limite de quantificação estimado, *onde: LQ* limite de quantificação; *DPa* desvio padrão médio obtido por meio da curva analítica; *CA* coeficiente angular da equação da reta.

1.2.5 Pesquisa de interferentes

A especificidade ou seletividade representa a capacidade que um método possui de avaliar um composto em presença de outros componentes como impurezas, produtos de degradação e componentes da matriz. Esta característica deve ser assegurada, para não comprometer os outros parâmetros como a substância padrão e a amostra a ser analisada. Pode ser pela comparação dos resultados obtidos determinada de amostras contaminadas e quantidades apropriadas de impurezas e amostras não contaminadas para demonstrar que o resultado do teste não é afetado (BRASIL, 2003; FDA, 2001, ICH Q2B, 1996). A especificidade e a pesquisa de interferentes foi realizada com as suspensões obtidas dos cabelos nas seguintes condições: mecha de cabelo virgem; após aplicação da formulaçãobase da tintura castanho médio; após aplicação das formulações de alisamentos testadas; e após aplicação de tintura castanho médio nas mechas submetidas aos três tipos de alisamentos.

2. Objetivos

A proposta do estudo foi validar o método BCA de quantificação da perda de proteínas em cabelos, comparando mechas de cabelos virgens caucasianos cacheados castanho natural e quimicamente tratados com três diferentes tipos de alisantes: tioglicolato de amônio, hidróxido de guanidina e hidróxido de sódio ou com tintura capilar castanho natural, ou com ambos.

3. Material e Métodos

3.1 Material

3.1.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados eram grau de pureza analítica (PA):

- Reagente A solução aquosa de 1% do sal sódico do ácido bicinconínico, BCA.Na₂; 2% carbonato de sódio hidratado, Na₂CO₃.H₂O; 0,16% tartarato de sódio, Na₂ tartarato; 0,4% hidróxido de sódio, NaOH e 0,95% bicarbonato de sódio, NaHCO₃ em pH 11,25, Thermo Scientific.
- Reagente B solução de 4% de CuSO $_4.5H_2O$ (sulfato de cobre) em água deionizada, Thermo Scientific.
- Reagente de Trabalho / Work Reagent (WR), preparado semanalmente ou sempre que necessário: 100:2 Ragente A:B, apresentando cloração esverdeada, Thermo Scientific.

3.1.2 Substância química de referência

Albumina bovina (fração V), padrão secundário de referência (pureza de 96,1%), Sigma-aldrich[®].

3.1.3 Matérias-primas (grau de pureza farmacêutico) / Produto (Nome comercial) / Nomenclatura INCI (*International Nomenclature of Cosmetic Ingredient*)

- 2,4-Diaminofenoxietanol / DAPE (2,4-Diaminophenoxyethanol HCI/Covastyle® 2-4
 - Ácido Eritórbico / Erytorbic acid / Covastyle[®] AEB

- Álcool Cetearílico e Cetearete 25 e Cetearete 3 e Estearato de Glicerila/ Cetearyl Alcohol (and) Ceteareth-25 (and) Ceteareth -3 (and) Glyceryl Stearate / Emulgade[®] DAB
 - Cocoamida MEA / Cocoamide MEA / Coperlan® CD 100
 - Cocoamidapropilbetaína / Cocoamidepropylbetaine / Dehyton® KE
 - Hidróxido de amônio 28% / Ammonium hydroxide
 - Lauril éter sulfato de sódio / Sodium laureth-2 sulfate / Texapon HBN
 - m-Aminofenol / m-Aminophenol / Covastyle® MAP
 - Metabissulfito de Sódio / Sodium methabisulfite / Covastyle® MBS
- Peróxido de hidrogênio 20 volumes, de mercado / Paraffinum liquidum, Cetearyl alcohol, Phenacetin, Cetrimonium chloride, Oxalic Acid, Hidrogenium peroxide, Aqua.
 - p-fenilenodiamina / p-Phenyenediamine / Covastyle® PPD
 - Propilenoglicol / Propileneglycol
 - Alisantes de mercado:
- a) tioglicolato de amônio: Aqua, EDTA, Methylparaben, Propylene Glycol, Cetearyl Alcohol, Ceteareth-20, Cetrimonium Chloride, Ammonium Thioglycolate, Ammonium Hydroxide, Lanolin, Cetearyl Alcohol (and) Dicetyl Phosphate (and) Ceteth-10 Phosphate, Hydrolyzed Rhodophycea Extract, Behetrimonium Methosulfate (and) Quaternium 33 (and) Cetyl Alcohol, Parfum, Paraffinnum Liquidum.
- b) hidróxido de guanidina formado por 4 partes hidróxido de cálcio em emulsão água em óleo (A/O) e 1 parte carbonato de guanidina² líquido: 1) Aqua, Methylparaben, Propylene Glycol, Propylparaben, Ceteareth-20, Paraffinum Liquidum, Cetrimonium Chloride, Calcium Hydroxide, Cetyl Alcohol, Petrolatum, Glyceryl Stearate, Cetearyl Alcohol (and) Dicetyl Phosphate (and) Ceteth-10 phosphate, Astocaryum murumuru Butter, Carnauba Wax, Candelilla Wax. 2) Aqua, Hydroxyethylcellulose, Guanidine Carbonate.
- c) hidróxido de sódio: Aqua, Cetearyl Alcohol (and) Dicetyl Phosphate (and) Ceteth-10 Phosphate, Cetearyl Alcohol, Ceteareth-20, Cetrimonium

Chloride, Sodium Hydroxide, Lanolin, Propylene Glycol, Paraffinum Liquidum, Methylparaben, Candelilla Wax, Carnauba Wax, Astrocaryum Murumuru Butter.

3.2 Equipamentos

- Agitador mecânico 713D Fisaton®
- Balança semi analítica- Marte[®], modelo AS2000C (precisão 0,01 g)
- Banho Maria de Bocas Microprocessado Q334M, Quimis®
- Centrífuga para bancada modelo Heraeus Labofuge 200
- Cubeta de quartzo com 1cm de caminho óptico
- Espectrofotômetro ultravioleta UV/Visível Konica Minolta®
- Espectrofotômetro UV-visível Beckman[®], modelo DU 640
- Estufa 502 Fanen[®] com gradação de temperatura.

3.3 Acessórios

- Bisnaga de alumínio revestida de epóxi, evita oxidação da tintura capilar, capacidade nominal de 30g.
- Cabelos caucasianos cacheados castanho natural, fornecido por cariocabelos.
- Cera quente (depilatória)
- Ependorf, tubos de plástico
- Luvas de látex
- Pincel para aplicação de tintura capilar
- Papel absorvente macio
- Papel manteiga
- Pinça
- Suporte para tubo de ensaio
- Tesoura
- Vidrarias diversas

3.4 Métodos

3.4.1 Desenvolvimento da tintura capilar

Na primeira etapa, foi desenvolvida a formulação da tintura oxidativa sob a forma de emulsão óleo em água (O/A) **(Tabela 3)** seguida da incorporação dos precursores dos pigmentos da tintura para resultar na cor castanho natural, conforme apresentado no Capítulo II.

3.4.2 Preparo das mechas e pré-tratamento

Antes da realização dos procedimentos da primeira e da segunda etapa dos ensaios, as mechas de cabelo virgens foram preparadas e passadas por um pré-tratamento de lavagem, a fim de eliminar o sebo natural e resíduos, de produtos cosméticos, poeiras, sujeiras e micro-organismos.

Prepararam-se as mechas com cerca de 2,0g e comprimento de 10 cm. Para a lavagem, as mechas foram molhadas por 30seg com água morna a 37,0±5,0° C e aplicaram-se 5,0g da dispersão de tensoativo *LESS* (lauril éter sulfato de sódio) a 15% (p/v) por 30seg. Empregou-se massagem digital por 2min e, em seguida, enxaguou-se com água corrente (20,0± 3,0° C), vazão 10L/min, por 1min, de modo a eliminar completamente o detergente residual. Retirou-se o excesso de água das mechas com auxílio de papel absorvente macio e, posteriormente, foram secas à temperatura ambiente (22,0±1,0° C), em ambiente com umidade relativa de 60% (±5,0% UR), por 15horas (SÁ DIAS, 2007 modificado).

Para o presente trabalho considerou-se a mecha de referência "Controle", uma amostra de cabelo caucasiano cacheado, sem tratamento de tingimento oxidativo ou por qualquer tipo de alisamento.

3.4.3 Aplicação da tintura e/ou alisante

Aplicou-se a tintura oxidativa na cor castanho natural em forma de emulsão, utilizando o mecanismo de óxido-redução, alcalinizada com hidróxido de amônio e como agente oxidante foi utilizado o peróxido de hidrogênio 20 vol.

Essa aplicação foi denominada "Tingimento Padrão", sendo separadas 3 mechas, utilizadas na comparação dos resultados. Outras mechas de cabelos receberam apenas o alisamento de um dos três componentes ativos:

tioglicolato de amônio, hidróxido de guanidina ou hidróxido de sódio. Outras três mechas receberam os alisamentos citados e a tintura capilar castanho natural. O procedimento de aplicação dos tratamentos químicos foi esquematizado na **Figura 34**, apresentado no Capítulo II.

Os procedimentos foram realizados utilizando luvas de látex e, após, o cabelo foi molhado com água destilada. Em um vidro de relógio de 20cm de diâmetro, pesaram-se cerca de 1,5g da tintura e 1,5g de água oxigenada (*Hydrogenium peroxide*) cremosa a 20 vol. Homogeneizou-se a mistura com auxílio de um pincel de cerdas macias e aplicou-se a tintura nas mechas de cabelo, deixando-a em repouso por 40 min (NOGUEIRA *et al.*, 2004 modificado). Após este período, enxaguou-se as mechas, conforme descrito no item **3.4.2**.

Os procedimentos de cada tipo de produto alisante foram realizados em seis mechas de cabelos caucasianos cacheados castanho natural de aproximadamente 2,0g e 10cm de comprimento, utilizando luvas e apoiadas sobre placa de vidro. A aplicação seguiu a orientação do fabricante dos produtos alisantes, respeitando quantidade de produto aplicado, tempo de pausa, processo de neutralização com redução de pH, lavagem e enxágue. Neste trabalho foram consideradas as seguintes referências de alisantes de mercado aplicados em cabelo caucasiano cacheado castanho natural:

"Alisamento 1": tioglicolato de amônio.

"Alisamento 2": hidróxido de cálcio e carbonato de guanidina que reagirão com posterior formação de hidróxido de guanidina, e resíduo de carbonato de cálcio.

"Alisamento 3": hidróxido de sódio.

Após aplicação, separou-se três das mechas como referência de alisamento, repetindo-se o procedimento de aplicação da tintura capilar oxidativa descrito.

3.4.4 Perda Proteica expressa em albumina e validação do método

Foi avaliada a perda proteica equivalente em albumina após a aplicação dos tratamentos capilares descritos. A perda proteica representa a redução de estrutura da cutícula e do córtex, que provavelmente deve maior nas mechas submetidas aos tratamentos de alisamento e/ou tintura.

No início do estudo era esperado que as mechas submetidas aos alisantes baseados em hidróxidos de sódio e guanidina, apresentassem maior perda proteica do que aquela submetida ao alisante de tioglicolato de amônio, pois este tende a danificar menos a parte interna do fio de cabelo e, consequentemente, liberar menor quantidade de proteína para o meio extrator.

3.4.4.1 Reagentes

O sal sódico do ácido binciconinico (BCA) é solúvel em água e estável. É capaz de produzir uma coloração roxo intenso com íons cuproso (Cu¹⁺) em meio alcalino e, dessa forma, permite o monitoramento da formação destes íons quando reagem com proteínas oriundas do cabelo, formando o íon cúprico Cu⁺², conhecida como reação de biureto (SMITH, 1985). Para realização deste ensaio são utilizados dois reagentes principais padronizados e estáveis, denominados *Reagente A* e *Reagente B*. A reação destes dois ocorre para formar o *Reagente de Trabalho* (*WR*) que reage com a proteína a ser analisada, originando solução de coloração roxo intenso, sendo produto formado submetido à leitura espectrofotométrica a 562nm.

O Reagente A consistiu em uma solução a 1% de BCA.Na₂, 2% Na₂CO₃.H₂O; 0,16% Na₂ tartarato, 0,4% NaOH e 0,95% NaHCO₃ com pH 11,25.

O *Reagente B* consistiu em uma solução em água deionizada de 4% de CuSO₄.5H₂O.

O Reagente de Trabalho foi identificado como WR (Working Reagent) e foi preparado semanalmente ou conforme necessidade misturando o Reagente A com o Reagente B (100:2), apresentando uma cor esverdeada (SMITH, 1985).

3.4.4.2 Linearidade da curva analítica / Limite de Detecção e de Quantificação (LD e LQ)

A primeira etapa para avaliação de perda proteica envolveu a leitura de absorbância a 562 nm de diversas concentrações padronizadas de padrão de referência secundário de albumina bovina a 100 µg/mL (solução mãe).

Foram escolhidas 8 concentrações iniciais, a fim de alcançar uma faixa ampla de leitura, sendo realizadas diluições da solução mãe de albumina: 2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0; 60,0; 80,0 e 100,0 μg/mL, que foram identificados como Padrão A (*PA*), Padrão B (*PB*), Padrão C (*PC*), Padrão D (*PD*), Padrão E (*PE*), Padrão F (*PF*), Padrão G (*PG*), Padrão H (*PH*), respectivamente, como apresentados na **Tabela 10.**

A partir dessas soluções foram realizadas 5 leituras consecutivas para cada concentração e esse procedimento foi repetido 5 vezes (a, b, c, d, e), gerando assim 5 curvas de absorbância *versus* concentração de albumina, identificadas como curvas A, B, C, D e E.

A partir desta curva foi possível obter, também, os Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ), sendo que, o primeiro está relacionado com a menor quantidade de substância analisada de uma amostra a ser detectada e o último, com a menor quantidade de um composto presente em uma amostra que pode ser determinado com precisão e exatidão aceitáveis sob condições experimentais declaradas (BRASIL, 2003).

Para a identificação das leituras foi utilizado o Código da Concentração Padrão de Albumina (A – H), e o Código da Curva (a – e) (**Tabela 10)**.

Ex: Concentração de 2,5 μg/mL, trata-se do Padrão A (PA) e gerou 5 curvas a, b, c, d, e, portanto nas etiquetas ficarão a/A, b/A, c/A, d/A, e/A.

Tabela 10. Soluções Padrões de Albumina Bovina em diferentes concentrações, a partir da concentração de 100 μg/mL para a construção da curva analítica.

Albumina (µg/mL)	Padrão	Identificação da Etiqueta (Curvas A a E)					
2,5	PA	a/A	b/A	c/A	d/A	e/A	
5,0	PB	a/B	b/B	c/B	d/B	e/B	
10,0	PC	a/C	b/C	c/C	d/C	e/C	
20,0	PD	a/D	b/D	c/D	d/D	e/D	
40,0	PE	a/E	b/E	c/E	d/E	e/E	
60,0	PF	a/F	b/F	c/F	d/F	e/F	
80,0	PG	a/G	b/G	c/G	d/G	e/G	
100,0	PH	a/H	b/H	c/H	d/H	e/H	

Legenda: A, B, C, D, E, F, G, H: pontos de diferentes concentrações da curva analítica; a, b, c, d, e: quintuplicatas de uma mesma concentração.

3.4.4.3 Reação de Biureto

A segunda etapa envolveu as reações das concentrações Padrões de Albumina com o Reagente de Trabalho (*WR*).

O procedimento padrão consistiu na mistura de 1 volume de amostra com 20 volumes de WR em tubo de ensaio, ou seja, 0,1 amostra : 2 WR. Existem três protocolos de incubação para a reação ocorrer, (i) temperatura ambiente por 2h, (ii) $37,0^{\circ}$ C por 30min, (iii) $60,0^{\circ}$ C por 30min. Após definidas as condições ideais de incubação, utilizou-se o protocolo ii, pois o iii seria indicado para amostras próximos ao limite de detecção e, portanto, para não utilizar diferentes protocolos, fixou-se o ii para que todas tivessem o mesmo tempo e temperatura de reação, sendo que as leituras de absorbância eram realizadas com as amostras a temperatura ambiente ($23,0 \pm 2,0^{\circ}$ C) (SMITH et al., 1985, adaptado).

O tempo final da reação (estabilização da cor) foi determinada por SMITH *et al.* (1985) pelos três protocolos de incubação descritos e com leituras imediatamente após o resfriamento à temperatura ambiente (23,0 ± 2,0°C), sendo que novas leituras foram realizadas após 1 hora, a fim de monitorar qualquer alteração de cor e consequente, modificação no valor de absorbância. Portanto, para certificar que o resultado não sofreria variação, foi realizada uma leitura logo após o resfriamento da *curva A*, sendo feita uma segunda leitura

após o período de 1 hora, de maneira que não foram observadas alterações de absorbância.

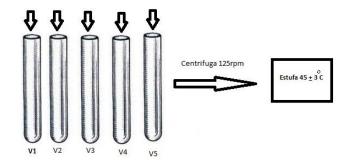
As curvas A e B foram geradas no primeiro dia de análise pelo analista 1, obtendo valores intra-dia e as curvas C, D e E foram geradas no segundo dia de análise pelo analista 2, obtendo valores inter-dia, descartando, assim, quaisquer erros na condição das análises. A partir das médias dos valores de concentração obtidos por essas leituras foi construída a curva analítica e calculados o coeficiente angular e a equação da reta.

3.4.4.4 Extração de proteína em cabelos virgens

Para a realização da determinação quantitativa da perda proteica dos cabelos virgens foram pesados exatamente cerca de 0,250g de cabelo, que foram dispersos em 4,0 mL de água destilada em tubos de ensaio de 20 mL, procedimento realizado em quintuplicata (V₁ a V₅). Os tubos foram centrifugados a 125rpm por 10seg e colocados em estufa a 45,0±3,0° C para extração da proteína solúvel das fibras capilares em água, conforme **Figura 49**. O procedimento de centrifugação foi repetido duas vezes ao dia (manhã e tarde), durante 5 dias consecutivos.

No quinto dia, após o procedimento de centrifugação, foi retirada uma alíquota de 0,1mL da água sobrenadante de cada tubo de ensaio (V_1 a V_5), que foram submetidos ao método de quantificação proteica pela técnica do BCA, descrito no item **3.4.4.3**. A resposta foi expressa em equivalente de albumina.

Figura 49. Procedimento de extração de proteína - 5 leituras de cada tubo.



3.4.4.5 Precisão Intra-dia e Inter-dia

O mesmo procedimento de extração descrito em ${\bf c}$ foi realizado em quintuplicata de reações para os cabelos virgens (V₁ a V₅), sendo que as 3 primeiras reações (V₁ a V₃) ocorreram um dia para comparar resultados intradia e as outras duas (V₄ e V₅) foram realizadas em outro dia para comparar resultados Inter-dia. Após reações, foram realizadas 5 leituras de absorbância para cada amostra, conforme método BCA descrito.

3.4.4.6 Exatidão e Recuperação do Padrão

Foram realizadas 5 reações para avaliar a recuperação dos padrões (R_1 a R_5), onde foi adicionado 0,1mL de cada solução de cabelo virgem (V_1 a V_5), extraído conforme descrito em **3.4.4.4** com 0,1 mL do Padrão C (PC) – 10,0 µg/mL, descritos na **Tabela 10** e 2,0 mL do *WR*. Seguiu-se para incubação por 30 min a 37,0 \pm 3,0° C, resfriados a temperatura ambiente 23,0 \pm 2,0° C e realizaram-se as leituras em espectrofotômetro a 562nm.

3.4.4.7 Pesquisa de Interferentes – águas de lavagens

Após o processo de aplicação de tinturas de oxidação e de alisamento, a lavagem do cabelo virgem foi realizada com uma dispersão a 10% de LESS, seguida de enxague com água destilada. As lavagens após os demais tratamentos foram realizadas apenas com água destilada. Foram recolhidas as águas da última lavagem de cada processo, realizada com vazão de 5L.min⁻¹ e preparadas 6 reações de biureto para avaliar se ainda haviam traços de proteínas durante esse processo, que deveriam gerar valores positivos de absorbância.

As amostras foram identificadas como L_1 a L_8 , sendo adicionado 0.1 mL de cada água de lavagem e 2.0 mL do WR. Seguiu-se para incubação por $30 \text{ minutos a } 37.0 \pm 2.0^{\circ} \text{ C}$, resfriados a temperatura ambiente $23.0 \pm 2.0^{\circ} \text{ C}$ e realizadas as leituras em espectrofotômetro a 562 nm, protocolo ii.

3.4.4.8 Quantificação proteica em cabelos quimicamente tratados

Foram pesados exatamente cerca de 0,250g e dispersados em 4,0 mL de água destilada em tubos de ensaio de 20 mL, seguindo procedimento de

extração, e, após extração, foram preparadas 5 reações, conforme **3.4.4.3**, para avaliar os cabelos quimicamente tratados identificados de **T1** a **T8**, conforme **Tabela 11**. Condições de incubação: 30 min a $37.0 \pm 2.0^{\circ}$ C e resfriamento a temperatura ambiente $23.0 \pm 2.0^{\circ}$ C e foram realizadas as leituras em espectrofotômetro a 562nm, protocolo ii.

Tabela 11. Descrição das mechas de cabelos utilizadas para o teste de quantificação proteica.

Códigos	Cabelos
T1	Cabelo Virgem Caucasiano Cacheado Castanho Natural
T2	Tintura de Oxidação
Т3	Alisante de Tioglicolato de Amônio
T4	Alisante de Tioglicolato de Amônio e Tintura de Oxidação
T5	Alisante Hidróxido de Sódio
T6	Alisante Hidróxido de Sódio e Tintura de Oxidação
T7	Alisante Hidróxido de Guanidina
Т8	Alisante Hidróxido de Guanidina e Tintura de Oxidação

4. Resultados e Discussão

Vários tipos de análises são utilizadas para avaliar características da fibra capilar, mecânicas, químicas e térmicas. O emprego da quantificação proteica em cabelos quimicamente tratados já foi utilizado por GAMA *et al.* (2011) e por SÁ DIAS *et al.* (2004), o primeiro analisando a influência das substâncias condicionadoras e o segundo analisando influência de alisantes de mercado na perda de proteínas, contudo ambos autores utilizaram um método proposto por LOWRY *et al.* (1951) e modificado por PETERSON em 1977.

Numa tentativa de avaliar um novo método de quantificação proteica e validar sua aplicação em cabelos, foi utilizado o método que se baseia na reação com o sal sódico do ácido binciconínico proposto por SMITH *et al.* (1985). Observou-se pelas etapas de validação do método que este sofre menos interferência de outras substâncias, pois na etapa de recuperação de padrão foi possível recuperá-lo, enquanto que no método utilizado por GAMA e SÁ DIAS, não foi possível recuperá-lo totalmente. Nas metodologias discutidas houveram interferentes.

4.1 Linearidade da curva analítica / Limite de Detecção e de Quantificação (LD e LQ)

A linearidade é a habilidade que o método tem em produzir resultados que são diretamente proporcionais à concentração da substância em análise, dentro de um intervalo de valor determinado (BRASIL, 2003).

As **Tabelas 12 e 13** foram construídas a partir de valores médios de absorbâncias obtidas a partir das concentrações do padrão secundário de albumina bovina, de 10 a 100 µg/mL e pureza analítica 96,1%. A partir dos dados apresentados foi construída a **Figura 50**, obtendo-se uma curva linear.

Os valores de 2,5 e 5,0 µg/mL foram descartados, pois o protocolo de incubação é diferente. Segundo a literatura, a condição de incubação (ii) de 30min a 37,0° C é recomendada para concentrações acima de 10 µg/mL, e a incubação (iii) de 30min a 60,0° C abaixo de 10 µg/mL. Portanto, para elaboração da curva analítica foi considerado apenas o protocolo (ii) de incubação.

Tabela 12. Absorbâncias médias (n=5) a 562nm para elaboração da curva analítica, utilizando padrão secundário de albumina bovina, pureza 96,1%.

Do duão	Absorbância							
Padrão Albumina								
(µg/mL)	A	В	С	D	E	Média <u>+</u> DP		
10,0	0,332	0,333	0,332	0,332	0,330	0,332 <u>+</u> 0,0005		
20,0	0,376	0,375	0,374	0,376	0,377	0,376 <u>+</u> 0,0028		
40,0	0,459	0,459	0,4647	0,466	0,466	0,465 <u>+</u> 0,0045		
60,0	0,553	0,554	0,552	0,537	0,552	0,552 <u>+</u> 0,0034		
80,0	0,649	0,656	0,656	0,657	0,654	0,656 <u>+</u> 0,0034		
100,0	0,730	0,730	0,730	0,732	0,730	0,730 <u>+</u> 0,0029		

Legenda: A, B, C, D, E = réplicas da curva analítica.

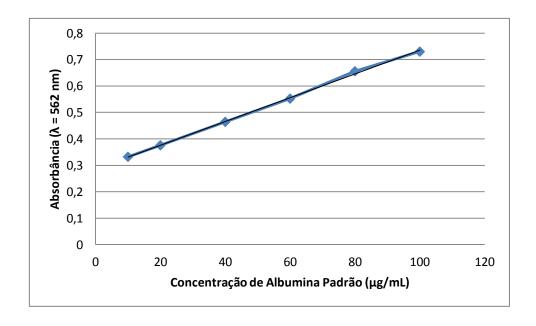
O valor do coeficiente de correlação linear R^2 de 0,9998, apresentado na **Tabela 13** está de acordo com o critério de aceitação da legislação brasileira, que exige o valor de $R^2 \ge 0,99$ (BRASIL, 2003).

Tabela 13. Dados obtidos a partir do conjunto de réplicas para a construção da curva analítica média

Curva Analítica	Coeficiente Angular (IC)	Coeficiente Linear (Y)	Equação da Reta (y = ax+b)	(R ²)
Α	0,0045	0,2858	y = 0.0045x + 0.2858	0,9997
В	0,0046	0,2852	y = 0.0046x + 0.2852	0,9999
С	0,0045	0,2852	y = 0.0045x + 0.2852	0,9998
D	0,0047	0,2843	y = 0.0047x + 0.2843	1,0000
E	0,0045	0,2863	y = 0.0045x + 0.2863	0,9995
Média <u>+</u> DP	0,0045 <u>+</u> 0,00009	0,2852 <u>+</u> 0,00075	y = 0.0045x + 0.2852	0,9998 <u>+</u> 0,0002

Legenda: A, B, C, D, E = réplicas da curva analítica; R²: coeficiente de correlação; DP: desvio padrão.

Figura 50. Curva analítica média para albumina padrão secundário pureza 96,1%, obtida por espectrofotômetro a 562nm.



Equação 5. y = 0.0045x + 0.2852, $R^2 = 0.9998$.

A **Figura 50** apresenta a curva analítica obtida a partir das médias dos valores de concentração calculados a partir das leituras das absorbâncias da reação de biureto em diversas concentrações de albumina padrão com

respectivos R² e equação da reta. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) estimados foram calculados utilizando os dados dos valores do coeficiente angular e do intercepto com o eixo y obtidos a partir das equações das curvas analíticas realizadas a 562nm apresentados na **Tabela 13**, que foram 1,89µg/mL e 6,30µg/mL, respectivamente. Para os resultados obtidos para leituras abaixo de 10,0 µg/mL, não foi possível quantificar os valores de absorbância e, por esse motivo, as concentrações de albumina inicialmente propostas de 2,5 e 5,0 µg/mL, foram descartadas. Todos os testes foram realizados com a incubação padrão de 30min a 37,0° C e como indicado por SMITH *et al.* (1985) para valores inferiores ao LQ deveria utilizar-se de uma incubação de 30min a 60,0° C para tentar quantificar, também, essas amostras mas para manter um mesmo padrão de incubação para todas as amostras, considerou-se apenas as amostras acima de 10,0 µg/mL de albumina padrão, pois os valores abaixo deste não são confiáveis, embora pela equação o LQ fosse de 6,30µg/mL, foi considerado apenas acima de 10,0µg/mL.

4.2 Precisão Intra-dia e Inter-dia

A faixa de aplicação do método analítico é validada quando se tem a precisão, exatidão e linearidade aceitáveis, ou seja, quando se aplica o analíto nos extremos das faixas e dentro das mesmas. Com as concentrações obtidas a partir da equação da reta média (y = 0,0045x + 0,2852), foi possível calcular os valores de precisão e exatidão do método proposto por SMITH *et al.* nas mechas de cabelo cacheado castanho natural, apresentados nas **Tabela 14.**

A partir dos dados obtidos na curva analítica média (**Figura 50**), obtevese o valor de precisão igual a 3,09% considerada adequada para a validação do método. Os valores obtidos pela reação V_1 e V_2 foram feitas em um dia para considerar valores intra-dia e as valores de V_3 a V_5 foram obtidos em um segundo dia para considerar os valores inter-dia. Os cabelos virgens perdem proteína pelo processo de lavagem com solução 15% (p/v) de LESS, e este valor está dentro do intervalo de linearidade e representa o desgaste da parte externa do cabelo, ou seja, da cutícula (SÁ DIAS, 2004).

Tabela 14. Concentrações da proteína equivalente em albumina extraída de mechas de cabelos caucasianos cacheados castanho natural, utilizando método proposto por SMITH *et al.* (1985)

Am	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	ConcM <u>+</u> DP (σ)
V1	28,756	30,133	28,978	29,822	28,600	29,258 <u>+</u> 0,680
V2	25,200	23,200	25,378	25,667	25,733	25,036 <u>+</u> 1,049
V3	25,044	25,911	23,889	26,222	25,733	25,360 <u>+</u> 0,929
V4	25,422	25,156	25,444	27,533	27,089	26,129 <u>+</u> 1,096
V5	28,156	28,533	29,089	28,556	28,089	28,484 <u>+</u> 0,399
Média <u>+</u> DP					26,853 <u>+</u> 0,830	

Legenda: **Am.** Amostras, V_1 a V_5 amostras quintuplicatas de cerca de 0,2500g de cabelos caucasianos cacheados castanho natural e C_1 a C_5 são réplicas internas das concentrações obtidas a partir das leituras em espectrofotômetro das amostras incubadas a 30min por 37,0° C em espectrofotômetro a 562nm. **ConcM.** Concentração Média. **DP.** Desvio Padrão.

4.3 Exatidão e Recuperação do Padrão

A exatidão calculada para o padrão, segundo equação apresentada em 4.1, teve um valor próximo de 100% (100,91%), o que mostra a calibração do instrumento utilizado para os ensaios aproximando o valor teórico e o experimental. Para o teste de recuperação do padrão foi feita a reação de biureto adicionando 0,1mL das soluções extraídas de cerca de 0,2500g de cabelos caucasianos cacheados castanho natural (V1 a V5) e adicionados 0,1mL de solução de albumina padrão a 10μg/mL e 2,0mL do Reagente de Trabalho *WR*, obtendo-se assim os resultados R₁ a R₆, conforme **Tabela 15**.

A resposta obtida foi considerada adequada, pois quando se calculou a concentração do Padrão C que teoricamente é 10μg/mL, obteve-se uma média de 10,23 μg/mL com uma exatidão média de 102,27% e quando se adicionou a alíquota do cabelo virgem, sendo a concentração teórica encontrada na precisão teve a média de 26,85 μg/mL, como apresentado na **Tabela 15.** O valor esperado seria 26,85 (cabelo virgem / precisão) + 10,23 (média do padrão C) = 37,08 μg/mL (valor teórico esperado, correspondendo a 100%). Para cada valor da **Tabela 15**, foi calculada a porcentagem relacionada a este valor. O padrão foi recuperado, pois a média final encontrada foi de 37,66 μg/mL, ou

seja, **100,25%,** estando de acordo com a literatura (BRASIL, 2003; FDA, 2001, ICH Q2B, 1996).

Tabela 15. Exatidão do método utilizado, padrão de albumina (teor 96,1%) a 10μg/mL utilizando a equação da reta e adicionado em amostra de cabelos virgens caucasiano cacheado castanho natural, para reação de Biureto.

Amostra		Absorbância (λ = 562nm)	Concentração de Proteína (µg/mL)	Exatidão do Padrão (%)
	1	0,3323	10,33	103,33
	2	0,3329	10,47	104,67
PC	3	0,3325	10,38	103,78
	4	0,3315	10,16	101,56
_	5	0,3299	9,80	98,00
Média 0,332		0,3323	10,23	102,27
				Exatidão cabelo V(%)
	1	0,4759	41,34	91,09
	2	0,4189	36,88	102,10
PC + V	3	0,4060	36,06	104,43
	4	0,4098	36,31	103,71
	5	0,5113	37,69	99,91
Média		0,4444	37,66	100,25

Legenda: **PC** = Padrão C de albumina a 10μg/mL (teórico), **V** = Proteína extraída do cabelo virgem caucasiano cacheado castanho natural. Concentração teórica obtida na precisão: 26,85 μg/mL. 1 a 5 são réplicas do mesmo experimento.

4.4 Pesquisa de Interferentes

Uma das características da validação da metodologia é a especificidade ou seletividade, sendo a capacidade de medir exata e especificamente o principio ativo na presença de outros constituintes da amostra (BRASIL, 2003; FDA, 2001, ICH Q2B, 1996). Na pesquisa de interferentes foram consideradas as águas de lavagens de todo o processo, ou seja, desde a lavagem dos cabelos virgens até as águas de lavagens após realização de cada etapa do processo. Os resultados estão apresentados na **Tabela 16.**

Tabela 16. Valor das absorbâncias a 562nm na pesquisa de interferentes empregando método proposto por SMITH *et al.* (1985)

Mechas	Tratamento	Abs	orbân	Média <u>+</u> DP	
WIECIIAS	Tratamento	L1	L2	L3	(σ)
					0,254 <u>+</u>
Sem tratamento	Cabelo Virgem	0,2450	0,256	0,257	0,0040
	Tioglicolato de				0,269 <u>+</u>
	Amônio	0,264	0,268	0,275	0,0055
Após alisamento	Hidróxido de				0,289 <u>+</u>
Apos alisaliletito	Guanidina	0,286	0,290	0,293	0,0037
					0,331 <u>+</u>
	Hidróxido de Sódio	0,228	0,237	0,227	0,0057
					0,259 <u>+</u>
	Cabelo Virgem	0,253	0,257	0,267	0,0071
	Tioglicolato de				0,263 <u>+</u>
Após tintura	Amônio	0,257	0,264	0,267	0,0054
Apos untura	Hidróxido de				0,319 <u>+</u>
	Guanidina	0,230	0,232	0,206	0,0118
					0,264 <u>+</u>
	Hidróxido de Sódio	0,260	0,264	0,267	0,0036

Legenda: L_1 a L_3 = águas de lavagens após cada tratamento. **DP:** Desvio padrão.

Os valores encontrados nas águas de lavagens não estão dentro do intervalo de linearidade da curva analítica com valor de absorbância < 0,332; o que equivale a 10µg/mL e, por estarem abaixo do Limite de Quantificação, não foi possível calcular a concentração de proteínas presente e consequentemente, inferiu-se que a metodologia não apresenta influência de interferentes oriundos da fibra capilar.

4.5 Quantificação da perda proteica em cabelos quimicamente tratados

Atendendo ao objetivo de avaliar diferentes tipos de tratamentos químicos como a aplicação de tintura capilar oxidativa e a aplicação de diferentes tipos de alisantes nas mechas de cabelo caucasiano cacheado castanho natural, foram realizadas leituras da perda proteica utilizando o método de SMITH *et al.* (1985), validado, fazendo comparações entre os tratamentos, a fim de verificar qual tipo promoveu maior dano aos fios. A

Tabela 17 apresenta os valores encontrados para a concentração de proteína equivalente em albumina expressa em μ g/mL para ser elaborado o gráfico comparativo conforme **Figura 51.** Possíveis diferenças estatísticas nos resultados foram analisadas por one-way ANOVA e as diferenças entre os tratamentos foram identificadas por teste de Tukey (α = 0.05) no programa estatístico Minitab[®]

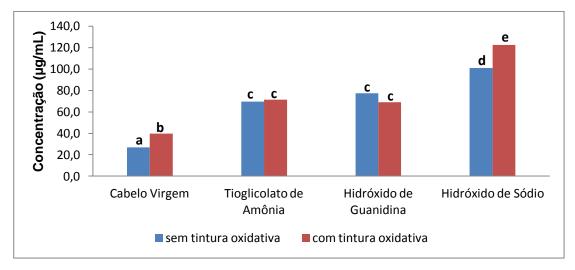
Para os cálculos foi utilizada a equação da reta y = 0.0045x + 0.2852, onde x = valores da concentração de albumina calculada em $\mu g/mL$ e y = valores de absorbância encontrados na leitura em espectrofotômetro.

Tabela 17. Concentrações de perda proteica equivalente em albumina (μg/mL) dos cabelos quimicamente tratados com alisantes diversos e tintura oxidativa castanho natural

Am		Conc	Média <u>+</u> DP (σ)			
A	C ₁	C_2	C_3	C_4	C_5	
T1	26,516	26,587	26,556	27,560	27,049	26,853 <u>+</u> 0,4504
T2	33,244	38,600	40,444	42,377	42,822	39,808 <u>+</u> 3,8779
Т3	62,577	67,688	71,200	72,044	72,688	69,551 <u>+</u> 4,1950
T4	63,888	68,355	78,577	70,466	73,688	71,3067 <u>+</u> 5,5339
T5	99,200	103,200	97,066	99,755	104,422	101,040 <u>+</u> 3,0184
Т6	115,111	120,111	122,622	125,511	127,600	122,502 <u>+</u> 4,8713
T7	72,177	76,422	79,911	75,066	81,200	77,266 <u>+</u> 3,6548
T8	70,711	68,155	65,733	68,755	69,888	68,960 <u>+</u> 1,9069

Legenda = **Am.** Amostras, C_1 a C_5 são réplicas das concentrações obtidas a partir da equação da reta da curva analítica, T_1 = cabelos virgem caucasiano cacheado castanho natural, T_2 = tintura oxidativa castanho natural, T_3 =alisamento com tioglicolato de amônio, T_4 = alisamento com tioglicolato de amônio e com tintura de oxidação, T_5 = alisamento com hidróxido de guanidina, T_6 = alisamento com hidróxido de sódio, T_8 = alisamento com hidróxido de sódio e tintura de oxidação. **DP.** Desvio Padrão.

Figura 51. Perda proteica expressa em μg/mL de cabelos caucasianos cacheados castanho natural virgem e quimicamente tratados com diferentes alisantes e/ou tintura capilar oxidativa castanho natural



Legenda: Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes ($\alpha = 0.05$)

Avaliando-se os resultados, observou-se que o cabelo virgem perde proteína no processo de lavagem e apresentou 48% a mais de perda proteica quando recebem a tintura oxidativa. Já o resultado obtido quando submetido ao alisamento com hidróxido de sódio, ocorreu maior perda proteica nos cabelos com apenas o alisamento com hidróxido de sódio, cerca de 276% e menor com a aplicação da tintura, cerca de 207%. Nas mechas de cabelos tratados com tioglicolato de amônio e com hidróxido de guanidina, não houve uma alteração significativa de perda de proteína nas mechas tratadas antes e depois da aplicação da tintura capilar oxidativa, o que sugere a melhor alternativa de alisamento para quem deseja também tingir os cabelos.

Os três tipos de alisamento promoveram uma perda proteica consideravelmente alta, quando comparados ao cabelo virgem, cerca de 159% para o tioglicolato de amônio, 187% para o hidróxido de guanidina e 276% para o hidróxido de sódio. Quando se comparou com o cabelo com aplicação apenas da tintura capilar oxidativa, a maior perda se manteve com valores de 79%, 73% e 207% respectivamente. Em resumo, o tratamento que apresentou maior perda foi o hidróxido de sódio, tanto em cabelos sem tintura capilar

oxidativa quanto os em cabelos tingidos, consequentemente o que irá fragilizar mais a estrutura do fio.

Esses resultados corroboram com SÁ DIAS (2004) que estudou a ação condicionadora em alisantes e as características físicas e químicas dos cabelos.

5. Conclusões

Os resultados obtidos neste estudo indicaram que os diferentes tipos de alisamentos influenciam muito na perda de proteína dos fios e apresentam valores bem distintos, sugerindo que determinados tratamentos podem oferecer maior dano ao fio do que os demais. Analisando os dados verificou-se que a aplicação de tintura capilar teve grande influência em cabelos virgens e em cabelos alisados com hidróxido de sódio, pois a perda de proteína foi aumentada significativamente, enquanto nos alisamentos com tioglicolato de amônio e hidróxido de guanidina não teve um aumento de perda de proteína considerado significativo após a aplicação da tintura oxidativa, sendo recomendado para quem quer aplicar tintura oxidativa após alisar o cabelo.

O cabelo virgem lavado perde 26 µg/mL de proteína equivalente em albumina e quando se aplica a tintura tem uma perda 48% maior que foi inferior aos três tratamentos de alisamento submetido.

Dentre os alisamentos testados, o hidróxido de sódio foi o que mais promoveu perda de proteína, cerca de 276% maior do que o cabelo virgem e 207% maior do que o cabelo com aplicação da tintura capilar.

Esses resultados podem indicar que, a partir de um dano inicial causado pelo processo de alisamento, seria menos agressivo aplicar tintura oxidativa quando se utiliza o alisante de tioglicolato de amônio ou hidróxido de guanidina e, portanto, não se recomenda utilizar a tintura oxidativa após a aplicação de alisante a base de hidróxido de sódio. O cabelo virgem foi o que apresentou menor perda de proteínas, pois é o cabelo que possui a estrutura sem modificação química, mas apenas o processo de tintura oxidativa já danifica consideravelmente o fio, pois a perda de proteína calculada foi 48% maior.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BABY, A.R.; MACIEL, C.P.M.; ZAGUE, V.; KANEKO, T.M.; CONSIGLIERI, V.O.; VELASCO, M.V.R. Estabilidade de produtos de aplicação tópica: ensaios aplicados aos produtos cosméticos e dermatológicos emulsionados. International Journal of Pharmaceutical Compounding (Edição em Português), v.6, n.3, p.130 – 139, 2004.

BIOAGENCY. Kit BCA (Lowry Modificado). **Catálogo eletrônico.** Disponível em: http://www.bioagency.com.br. Acesso em: 22 set. 2010.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução R.E. n. 899, de 29 de maio de 2003. Determina a publicação do "Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos". **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 29 de maio 2003. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br. Acesso em: 13 out. 2010.

FDA's Draft Guidance for Industry. Analytical Procedures and Methods Validation, 2001.

GAMA, R.M. Avaliação do dano da haste capilar ocasionado por tintura oxidativa aditivada ou não por substâncias. São Paulo, 2010. 120p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Universidade de São Paulo.

GIL, E.C.; BATISTA FILHO, R.O.P. Validação de processos. In: GIL, E.C.; ORLANDO, R.M.; MATIAS, R.; SERRANO, S.H.P. **Controle físico-químico de qualidade de medicamentos.** Campo Grande: Editora Uniderp, 2005. cap. 3. p.43-54.

ICH Q2B 1996. Guidance for Industry Q2B Validation of Analytical Procedures: Methodology. 1996. Disponível em: http://www.fda.gov/. Acesso em: 25 nov 2013.

LOWRY, O.H.; ROSEBBROUGH, N.J.; FARR, A.L.; RANDALL, R.J., Protein Measurement With The Folin Phenol Reagent. **The Journal of Biological Chemistry**, n.193, p. 265-275, 1951.

NOGUEIRA, A.C.S.; SCANAVEZ, C.; CARNELOS, C.; GASPARI, A.; JOEKES, I. Hair color changes caused by dyeing and thermal treatments. **Journal of Cosmetic Science**, v.55, p.437-447, 2004.

PETERSON, G.L. A simplification of the protein assay method of Lowry et al. wich is more generally applicable. **Analytical Biochemistry**, v.83, n.8, p.346-356, 1977.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, C.F.S.; MELO, L.F.C. Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. **Química Nova,** v. 27 n.5, p.771-780, 2004.

- SÁ DIAS, T. Análise da ação condicionadora de substâncias cosméticas adicionadas em alisante capilar a base de tioglicolato de amônio. São Paulo, 2004. 106p. Dissertação de Mestrado Faculdade de Ciências Farmacêuticas Universidade de São Paulo.
- SÁ DIAS, T. C., BABY, A. R., KANEKO, T.M., VELASCO, M.V.R. Relaxing/straightening of afro ethnic hair: historical overview. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v.6, n.1, p.2-5, 2007.
- SMITH, P.K.; KROHN, R.I.; HERMANSON, G.T.; MALLIA, A.K.; GARTNER, F.H.; PROVENZANO, M.D.; FUJIMOTO, E.K.; GOEKE, N.M.; OLSON, B.J.; KLENK, D.C. Measurement of Protein Using Bicichoninc Acid. **Analytical Biochemistry**, n.150, p. 76-85, 1985.
- ZAIA, D.A.M.; ZAIA, C.T.B.; LICHTIG, J. Determinação de proteínas totais via espectrofotometria: vantagens e desvantagens dos métodos existentes. **Química Nova**, v.21, n.6, p. 787-793, 1998.