UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

NATHÁLIA CORADO CAVALCANTI DA SILVA

CARACTERIZAÇÃO TERMOMECÂNICA DE DANOS EM AMOSTRAS DE CABELOS AFRO PÓS-TRATADOS

RIO DE JANEIRO

2015

NATHÁLIA CORADO CAVALCANTI DA SILVA

CARACTERIZAÇÃO TERMOMECÂNICA DE DANOS EM AMOSTRAS DE CABELOS AFRO PÓS-TRATADOS

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Orgânicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial de obtenção do título de Mestre em Ciências (M. Sc).

Orientadores: Profª. Dra. Veronica M. A. Calado

Profº. Dr. Daniel Weingart Barreto

RIO DE JANEIRO

2015

Corado, Nathália Cavalcanti da Silva

Caracterização termomecânica de danos em amostras de cabelos afro pós-tratados / Nathália Cavalcanti da Silva Corado. -- Rio de Janeiro, 2015. 78 f.

Orientadora: Verônica Maria de Araújo Calado. Coorientador: Daniel Weingart Barreto. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2015. 1. Fibra capilar. 2. Termomecânica. 3. Cosméticos. I. Calado, Verônica Maria de Araújo, orient. II. Barreto, Daniel Weingart, coorient. III. Título.

NATHÁLIA CORADO CAVALCANTI DA SILVA

CARACTERIZAÇÃO TERMOMECÂNICA DE DANOS EM AMOSTRAS DE CABELOS AFRO PÓS-TRATADOS

Dissertação submetida ao Corpo Docente da Escola de Química da Universidade federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como requisito necessário à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Rio de Janeiro, 17 de Dezembro de 2015.

Aprovada por

_____

Profª. Veronica M. A. Calado, D.Sc. (Orientadora)

_____

Profº. Daniel Weingart Barreto (Orientador)

_____

Profª. Ana Lúcia Nazareth da Silva

_____

Profª. Luciana Spinelli Ferreira

_____

Profº. Bernardo Dias Ribeiro

Dedico este trabalho à minha vó,

Alayde Gomes Corado.

"There is nothing more wonderful than being a scientist, nowhere I would rather be than in my lab, staining up my clothes and getting paid to play."

Marie Curie

Agradecimentos

Começo agradecendo meus pais que eu considero ser os melhores que eu poderia “escolher”. Com uma educação baseada em muito amor, carinho e cuidado, eu agradeço e agradecerei eternamente por tudo! Sempre me deram todo apoio estrutural para que eu chegasse até aqui, e tenho certeza que continuarão me dando todo o suporte que eu precisar em qualquer momento. Minha meta de vida é retribuir, pelo menos a metade de tudo o que fizeram por mim. Vocês são dois seres incríveis! Muito obrigada mais uma vez por acreditarem em mim.

Outra pessoa que foi de ultra importância: minha vó. Me deu teto, comida, roupa lavada, esporros e me fazia acreditar todos os dias que eu podia chegar até o final quando me desejava um bom dia de trabalho, e me dava tchauzinho pela janela. Eu sei que de onde você estiver estará super orgulhosa em dizer que a sua neta agora é mestre. Eu queria muito que você pudesse estar comemorando esse título aqui comigo. Eu podia ter desistido com a falta que você faz, mas resolvi terminar isso por você. Muito obrigada, Alayde G.! Muito obrigada!

À minha família: Dinda que se dedicou tantos anos ao ensino de outras pessoas e à nossa família... Desculpe por qualquer erro de Português, Tias Eunice, Suely, Darcy e biluca; Danny que também dedica à vida ao ensino, e é, de fato, um exemplo pra mim!, Andréia que cuida de alguém tão especial, e me ajudou MUITO nas idas e vindas na graduação; Carol e Jorge que me deram a Aninha para amadrinhar (espero ser capaz de dar o meu melhor pra você, Ana), minhas primas-IRMÃS Camila, Deborah e Monique.

Ao Filipe que era minha fuga de todos os percalços que eu tive que passar nesse período. Graças a você as coisas ficaram muito mais divertidas, e o seu carinho e amor me fizeram sentir segura para continuar. Obrigada!

Aos meus amigos de São Pedro... Morar em cidade pequena sendo pessoas tão grandes acabaria nisso mesmo. Cada um em uma cidade diferente estudando, trabalhando... vivendo. Foram e sempre serão muito importantes pra mim. Obrigada! Espero poder ter mais tempo para que a gente possa se ver mais vezes por ano.

Aos velhos e bons amigos do Rio pela diversão, paciência (stress dentro e fora da Universidade), conselhos e choques de realidade. Foi maravilhoso voltar para a cidade grande tendo vocês por perto em um momento tão conturbado. Muito obrigada! De verdade!

Às minhas amigas da Rural: Laryssa, Suelen, Tati. Dividiram comigo os melhores momentos da minha vida. Festas, almoços na casa de um e de outro, e muitas noites em claro estudando pra correr atrás do prejuízo. Espero que a distância não seja capaz de afastar vocês de mim. Vocês são a minha segunda família.

À galera do LQEPV: Vivi, Yara/Marina, Rôdy, Thaís, Augusto, Fernanda que torceram tanto por mim, e que continuam fazendo meus dias mais alegres nas conversas pelo whatsapp, e nas nossas festinhas ocasionais. Melhor grupo de pesquisa que eu poderia ter participado na minha vida! Brigadaça pela força, conselhos e orientação. Sou uma profissional melhor graças à vocês.

Presentes do mestrado: Lu e Ju. Pelas conversas motivacionais em grupo, pelos almoços no bandejão, pelos conselhos, pela ajuda nas matérias, pelas risadas, pelas respirações, por seguirem comigo nessa dura e incerta caminhada. Fico muito feliz em saber que no final tudo deu certo! Obrigada, meninas!

Aos novos amigos do LabTeR: Verônica, Monique, Renata, Felipe. Muito obrigada, gente! Cheguei sem conhecer ninguém, e sempre foram tão atenciosos e divertidos. Muitas conversas, muitos aniversários, muitos puxões de orelha por preocupação... me fizeram sentir bem e ambientada nesse novo mundo Fundão.

Aos orientadores Prof. Drª Verônica Calado (uma mãe sempre pronta a ajudar e não medindo esforços para isto) e Prof. Drº Daniel Barreto (que acreditou/acredita e confiou/confia em mim). Muito obrigada!!!

Ao pessoal da EngePol por ceder o DMA para que eu pudesse fazer as análises. A ajuda de vocês foi essencial.

LISTA DE ABREVIATURAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
P&D	Pesquisa e Desenvolvimento
PIB	Produto Interno Bruto
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
pH	Potencial Hidrogeniônico
CIR	Cosmetic Ingredient Review
UHPLC/DAD	Ultra High Performance Liquide Chromatography/Diode Array Detector
DNA	Ácido Desoxirribonucleico
RNA	Ácido Ribonucleico
RIA	Radio Imuno Assay
NAA	Análise por Ativação Neutrônica
DSC	Differential Scanning Calorimetry
TGA	Thermogravimetric analysis
UR	Umidade relativa
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
AFM	Atomic Force Microscopy
kg	Kilograma
mm/s	Milímetros por segundo

cm	Centímetro
DMA	Dynamic Mechanical Analysis
µm	Micrômetro
^{o}C	Graus Celsius
mg	Miligrama
DTG	Derivative Thermogravimetric Analysis
ΔH	Variação de entalpia
T_g	Temperatura de transição vítrea
$^{o}C/min$	Graus Celsius por minuto
J/g	Joule por grama
UV	Ultravioleta

RESUMO

CORADO, Nathália Cavalcanti da Silva. Caracterização termomecânica de danos em amostras de cabelos afro pós-tratados. Rio de Janeiro, 2015. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

A indústria cosmética mundial movimenta bilhões de dólares anualmente, e emprega milhões de pessoas em todos os continentes. Por ser o terceiro maior consumidor de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos, o Brasil atrai olhares de todo o mundo, sendo classificado como um mercado promissor. Na tentativa de suprir a necessidade dos consumidores que buscam novidades e soluções para tratar, modificar ou facilitar o dia-a-dia, é necessário conhecer os mecanismos de ação e estrutura do fio a fim de aplicar esses estudos no lançamento de produtos. Dezoito mechas foram lavadas e separadas em seis grupos para tratamentos diferentes, e mantidas em dessecadores contendo solução salina para manutenção da umidade relativa do ar. Os resultados indicam que os fios virgens apresentam um diâmetro maior quando comparados aos alisados e descoloridos. Nas análises de TGA notou-se duas perdas de massa bem claras e definidas, sendo a primeira perda de massa observada a partir de 70ºC - 80ºC, com T_{pico} de DTG entre 58,01ºC e 72,37ºC, referentes a uma perda mássica entre 8,83% e 16,32%, correspondente à eliminação de água superficial. O segundo evento de perda de massa ocorre com início em 230ºC - 250ºC, região atribuída à desnaturação da α-queratina, sinalizando a desestruturação com degradação orgânica das micro e macrofibrilas e córtex, chegando a sua total degradação em torno de 500ºC; e a perda de massa pode chegar a 70,74%. As curvas de DSC indicam que processos endotérmicos ocorrem ao longo da análise, e observa-se somente um evento principal: a fusão da α-queratina. Apresentando a menor temperatura de Onset, é possível afirmar que a estrutura da α-queratina, para amostras tratadas com ácido glioxílico, são as mais danificadas internamente. Por apresentar o maior valor de Módulo de Young, a amostra tratada com guanidina é o tratamento que produz maior inflexibilidade à fibra capilar. A influência da variável temperatura nas análises dinâmico-mecânicas, em relação às diferentes amostras, também pôde ser comprovada.

ABSTRACT

CORADO, Nathália Cavalcanti da Silva. Thermomechanical characterization of damage in african post-treated hair samples. Rio de Janeiro, 2015. Dissertation (M.Sc. in Chemical and Biochemical Technology Processes) – Chemical School, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

The global cosmetics industry moves billions of dollars annually, and employs millions of people on every continent. As the third largest consumer of toiletries, perfumes and cosmetics, Brazil attracts companies from around the world and is classified as a promising market. Trying to supplement the need of consumers that seek for innovations and solutions to deal with, modify or facilitate the day by day, it is necessary to know the mechanisms of action and the capillary structure in order to apply these studies to product launch. Eighteen tresses were washed and separated into six groups according to the treatment, and maintained in desiccators containing saline solution to maintain the relative humidity of the air. The results indicated that virgin wires have a larger diameter compared to the straighten and discolored hair. With the TGA analysis is noted two mass loss very clear and defined, the first weight loss observed from 70°C - 80°C, with DTG T_{peak} between 58.01°C and 72.37°C, referring to a weight loss of between 8.83% and 16.32% for the elimination of superficial water. The second mass loss event occurs starting at 230°C e 250°C, region attributed to the denaturation of α-keratin, pointing to the disruption of the micro and macrofibrils and cortex, reaching its total degradation around 500°C; with the weight loss that may reach 70.74%. The DSC curves indicate that endothermic processes occur during the analysis, and there has been only one major event: the melting of α-keratin. Featuring the lowest temperature of Onset, the structure of α-keratin in samples treated with glyoxilic acid are the most damaged internally. By presenting the highest value of Young's modulus, the sample treated with guanidine treatment produced greater stiffness to the hair fiber. The influence of variable temperature in dynamic mechanical analysis in relation to the different samples could also be proven.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Costume egípicio da maquiagem. 1

Figura 2 - Claudius Galen. 2

Figura 3 - Madame C.J. Walker e seus produtos. 5

Figura 4 - Comparação do PIB brasileiro com a indústria em geral e o setor de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos (Fonte: IBGE – ABIHPEC) 7

Figura 5 - Projeção da população do Brasil por sexo e idade no período de 1980-2050. Fonte: CENSO/IBGE 2010 e IBGE/Diretoria de Pesquisas. 8

Figura 6 - Ilustração esquemática das camadas cuticulares. (Adaptado: ROBBINS, 1994) 14

Figura 7- Reação redox da formação da cistina 17

Figura 8 - Ligações da estrutura capilar. 17

Figura 9 - Corte histológico do bulbo capilar 19

Figura 10 - Ciclo de crescimento do cabelo. 20

Figura 11 - Diagrama da nova proposta de classificação. 22

Figura 12 - Classificação dos oito tipos de cabelo humano. 22

Figura 13 - Reação de formação da deidroalanina. 26

Figura 14 - Reação de formação da lantionina. 27

Figura 15 - Formação da lisinoalanina. 27

Figura 16 - Estrutura química: formaldeído e glutaraldeído. 30

Figura 17 - Representação da despigmentação por descolorante. 31

Figura 18 - Eppendorfs identificados das seis amostras de fios de cabelo cortados. 34

Figure 19 - Garra Fiber Tension. 40

Figura 20 - Amostras de cabelo humano afro virgem, tratadas com alisantes e descolorante. 41

Figura 21 - Termograma de amostra de cabelo alisado com ácido glioxílico sob atmosfera de ar e N2. 44

Figura 22 - Termograma de amostra de cabelo alisada com hidróxido de sódio sob atmosfera de ar e de N_2. 44

Figura 23 - Termograma de amostra de cabelo alisada com tioglicolato de amônio sob atmosfera de e ar de N_2. 45

Figura 24 - Termograma de amostra de cabelo virgem sob atmosfera de ar e de N_2. 45

Figura 25 - Termograma de amostras de cabelo tratadas com descolorante sob atmosfera de ar e de N_2. 46

Figura 26 - Termograma de amostra de cabelo alisada com carbonato de guanidina sob atmosfera de ar e de N_2..... 46

Figura 27 - Sobreposição das curvas termogravimétricas sob atmosfera de ar. 50

Figura 28 - Sobreposição das curvas termogravimétricas sob atmosfera de N_2. 51

Figura 29 - Curvas de DSC das amostras de cabelo virgem e pós tratadas sob atmosfera de N2.....52

Figure 30 - Curvas de DSC de amostras de cabelo virgem e pós tratadas sob atmosfera de ar.....54

Figura 31 - Curva tensão *versus* deformação. 56

Figure 32 - Valores de força máxima (N) do fio de cabelo para os tratamentos.....60

Figura 33 - Imagens de MEV de amostras de cabelo tratado com ácido glioxílico (a), descolorante (b), guanidina (c), hidróxido de sódio (d), tioglicolato de amônio (e), virgem (f).....61

Figura 34 - MEV amostra de cabelo tratado com guanidina.....62

Figura 35 – Imagens de MEV e imagem com zoom da amostra de cabelo tratado com hidróxido de sódio. 63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Perfil de aminoácidos do cabelo 16

Tabela 2 – Diâmetros dos Fios..... 43

Tabela 3 - Temperatura do pico (°C) e perda de massa (mg) dos eventos observados durante a análise termogravimétrica com razão de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera de ar e de N_2 48

Tabela 4 - Valores de ΔH e T_{pico} das amostras sob atmosfera de N_2..... 53

Tabela 5 - Valores de ΔH e T_{pico} das Amostras sob Atmosfera de Ar 55

Tabela 6 - Valores Médios do Módulo de Young em Temperatura Ambiente e a 200°C..... 57

SUMÁRIO

1. Introdução 1

2. Objetivos 11

2.1 Objetivos Específicos 11

3. Revisão Bibliográfica 12

3.1 Cosméticos 12

3.2 Estrutura capilar 13

3.2.1 Cutícula 13

3.2.2 Córtex 15

3.2.3 Medula 15

3.3 Composição química 16

3.4 Ciclo de crescimento do cabelo 18

3.5 Classificação 21

3.6 Tipos de alisamentos 23

3.6.1 Temporários – Pressing 23

3.6.2 Definitivos – Produtos químicos alisantes 24

3.7 Descoloração 30

3.8 Análises de cabelo 31

4. Materiais 32

5. Metodologia 33

5.1 Preparo das mechas de cabelo 33

5.2 Preparo da solução salina saturada 35

5.3 DSC – Análise calorimétrica exploratória diferencial 35

5.3 TGA – Análise Termogravimétrica 36

5.4 Microscopia óptica 36

5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 37

5.6 Resistência Mecânica 37

5.7 DMA – Análise dinâmico-mecânica 39

6. Resultados e discussões 40

6.1 Microscopia Óptica 41

6.2 TGA – Análise Termogravimétrica 43

6.3 DSC – Análise calorimétrica exploratória diferencial 52

6.4 DMA – Análise Dinâmico Mecânica 56

6.5 Resistência Mecânica - Texture Analizer 59

6.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 60

7. Conclusão 63

8. Sugestões para trabalhos futuros 66

9. Referências Bibliográficas 67

Anexo 1 74

Anexo 2 77

1. Introdução

A história da cosmetologia pode ser atrelada à história da humanidade. Os primeiros relatos do uso de cosméticos são datados em 30 mil anos atrás – com os homens pré-históricos, tatuagens e pinturas corporais e tintas oriundas de seivas de folhas, terra e cascas de árvores. Por habitarem uma região bastante rica em recursos naturais e assim utilizá-los na produção de cosméticos, há relatos de que os Egípcios foram os primeiros a incorporarem o uso de cosméticos no dia a dia em larga escala (SCHUELLER, 2002). Na tumba de Tutankamon (1346 - 1327 a.C), foram encontrados incensos, cremes, unguentos para que, segundo a tradição, o faraó se mantivesse belo após a morte. Cleópatra, símbolo de beleza, costumava banhar-se com leite de cabra, para manter sua pele hidratada e suave. (MURUBE, 2013)

Figura 1 - Costume egípicio da maquiagem.

Na Grécia antiga, Platão (428-347 a.C) foi o primeiro a indagar sobre a questão do belo. Ele defende que o belo é diferente para cada ser humano. A ideia do que é belo está ligada ao que é bom e que as classificações são questões de estilo, já que todo objeto apresenta uma forma de beleza. Sócrates também se questionava sobre o tema da beleza e considerava que o belo era algo definido pelos sentidos de cada ser (GREUEL, 1994). Os salões de cabeleireiro originam-se da Grécia Antiga. Estudiosos utilizavam o local para conversar sobre questões políticas e do cotidiano, enquanto recebiam massagens e tinham seus cabelos e unhas cuidados. (VITA, 2008).

A grande importância dos cabelos nas dinâmicas sociais de diversas sociedades é observada desde o Antigo Egito. Até mesmo com a religião, os fios podem ser atrelados, visto que povos de teologia judaica, mulçumanos e até alguns cristãos consideram o cabelo da mulher como ferramenta de sedução. Sendo assim deveria ser coberto para não servir como tentação para o homem, devendo ser mostrado somente para o marido. Outro fato interessante ocorre nos templos hindus, onde a doação de cabelos acontece em troca de graças do deus Vixnu – deus da manutenção do universo (LEACH, 1983). O barbeiro, para eles, assume até um papel de casamenteiro, já que é um dos responsáveis pela aparência dos indivíduos (EDWARDS, 2008).

A palavra Galênico surgiu na Era Romana, graças ao médico grego Claudius Galen que iniciou a produção dos produtos químico-farmacêuticos por meio de suas pesquisas científicas. Galênico significa "Extraído de vegetal, por oposição a preparado com substâncias químicas puras", princípio desenvolvido por Gales levando à fabricação de um emulsificante chamado *Unguentum Refrigerans*, à base de cera de abelha, precursor dos modernos cremes para a pele. Os banhos romanos também devem ser lembrados por se tratarem, além da higiene, de reuniões sociais e políticas de pessoas influentes da época. Porém, anos depois, estes banhos foram condenados como imorais pela igreja Católica. (KADUNC *et al.*, 2012)

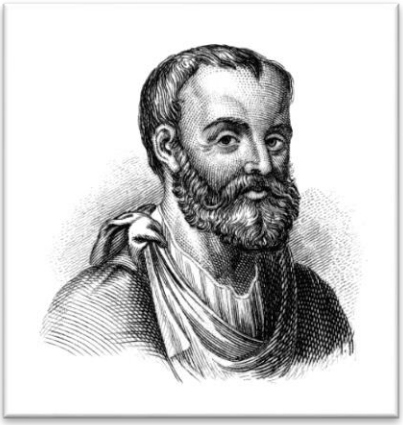

Figura 2 - Claudius Galen.

Acompanhando a Idade Média, vieram os "500 anos sem banho", nome dado ao período em que houve o desaparecimento das formulações cosméticas e dos hábitos de higiene

até então seguidos. O Cristianismo foi o grande repressor aos atos de se adornar ou aos banhos aristocráticos, sendo considerados imorais pela igreja Católica. Trajes púbicos e descaso com a saúde se tornaram frequentes nas ruas, uma vez que ter um corpo robusto era sinônimo de beleza e riqueza. Difundiu-se o uso de perfumes fortes no intuito de disfarçar odores desagradáveis, já que o ato de banhar-se era escasso ou inexistente.

O retorno dos cuidados com a beleza aconteceu somente com as Cruzadas, sendo bem retratado pelos pintores da época, com retratos das mulheres sempre de pele clara e delicada, saudáveis, sem sobrancelhas, como a Monalisa, de Leonardo da Vinci. Porém, a falta de higiene perseverou e novos perfumes surgiram para ocultar odores desagradáveis.

Nos séculos XVII e XVIII, os cosméticos permaneceram no cotidiano da sociedade e foram indispensáveis para a nobreza europeia. O uso tornou-se exagerado: muita maquiagem e grandes perucas cacheadas eram vistas nas ruas. Porém, o hábito de não tomar banho regularmente permaneceu, o que aumentou ainda mais a produção de grandes perfumes, movimentando a economia francesa no reinado de Luiz XIV. É também possível observar essa correlação na política europeia do século XVIII, em que a aparência da mulher era o reflexo do seu marido. Portanto, quanto mais produzido fosse seu cabelo e suas roupas, mas poderoso deveria ser seu cônjuge (WEITZ, 2004). Já no final do século, os Puritanos surgem com seus ideais intolerantes sobre o belo, reprimem os cosméticos novamente, com a ajuda do Parlamento Inglês que considerava que toda mulher que utilizasse perfumes, adornos, espartilhos de ferro, saltos, enchimentos nos quadris, seria considerada traidora no seu matrimônio, e receberia punições previstas nas Leis contra a bruxaria. Somente com a chegada da Idade Contemporânea foi possível retomar à moda dos cosméticos, resgatando sua popularidade.

Após a Primeira Guerra Mundial, as chamadas mulheres pós-guerra passaram a ocupar cargos importantes, antes somente ocupados por homens. Por não haver tempo para cuidar da sua beleza, graças à dupla jornada, necessitavam de produtos de toucador industrialmente fabricados, já que antes os cosméticos eram feitos em suas cozinhas. A partir dessa mudança de

posição social, foi possível observar um crescimento das indústrias de matérias-primas para a produção de cosméticos em países como Japão, Alemanha, Inglaterra e Estados Unidos.

A partir desse crescimento econômico global no setor, grandes empresas começaram a surgir e consolidar sua marca até os dias de hoje. Antes dos anos 20, as unhas eram manicuradas com uma espécie de pó abrasivo capaz de ativar brilho nas unhas. Em 1930, Charles Revson idealizou inserir cor numa base de verniz incolor, nascendo assim o esmalte. Com o sucesso do produto, Charles criou a marca Revlon (WITKOWSKI, 2001).

Um vendedor de livros em domicílio, chamado David McConnell, desenvolveu uma fragrância para distribuir para suas clientes como brinde pela compra de livros. Logo percebeu que o vidrinho de perfume fazia mais sucesso do que os livros, fazendo-o substituir sua linha de vendas para os perfumes. Com o sucesso das novas vendas e percebendo que não conseguiria atender a demanda, contratou, primeiramente, Florence Albee como sua revendedora. Após a primeira contratação, o olhar visionário de McConnell abriu as portas para mulheres da sociedade que antes se dedicavam à vida doméstica rumo à sua independência graças ao seu próprio negócio com o modelo de venda direta. Nascia assim a AVON.

As marcas brasileiras também nasceram de ideias inovadoras e dedicação. A Natura foi criada na Oscar Freire, em São Paulo, em um laboratório e uma pequena loja de cosméticos, por Antônio Luiz Seabra. Seu diferencial inicialmente era o atendimento diferenciado na orientação sobre a aplicação de cada produto. Hoje em dia, o ideal de sustentabilidade rege a empresa que já opera na Argentina, Chile, Peru, México, França e, mais recentemente, na Venezuela e na Colômbia, estando assim entre as cinco marcas mais importantes do Brasil.

Atualmente, a importância dos cosméticos no bem-estar, saúde e higiene da sociedade é axiomática e todos os dias novas tecnologias surgem ou estão em processo de estudo e identificação antes da sua inserção no mercado. O setor que existe desde os primórdios ainda permanecerá no cenário social por muitos séculos.

A preocupação das brasileiras com o cabelo ondulado/crespo possui raízes históricas, sendo um hábito há décadas. Rolos na cabeça, toucas de meia, ferro quente eram artifícios

comuns para adquirir o desejado cabelo liso; porém, além de pouco eficazes, a alta umidade no Brasil não permite que os fios fiquem lisos por muito tempo.

É possível encontrar relatos do uso de alisantes desde a época da escravidão, por meio de um procedimento que utilizava gordura animal e plantas, para minimizar os odores das gorduras. No começo do século XX, energia e água encanada não eram muito comuns e banho era artigo de luxo, tornando a calvície algo frequente entre as mulheres, que sofriam com a poluição, bactérias e piolhos. Tentando solucionar seu próprio problema, Sarah Breedlove, ou Madame C. J. Walker, produziu uma pomada de crescimento, também conhecida como "Wonderful Hair Grower", e vendo que funcionava, começou a bater de porta em porta e distribuir seu produto para as mulheres negras da sua região, ajudando-as a se encaixar nos padrões das mulheres brancas da época, para "serem aceitas" na sociedade. Em pouco tempo, Sarah expandiu seus negócios em salões de beleza, contratando vendedoras e profissionais no tratamento e alisamento dos cabelos negroides com o sistema Walker, que consistia na pomada de crescimento, óleo para cabelos, o tratamento de psoríase e o pente quente. A pomada de Sarah só alisava se concomitantemente fosse utilizado um ferro ou escova aquecidos entre 150 e 250°C, dando aos cabelos brilho, toque macio e aveludado e o alisamento temporário. Com as vendas e o sistema, Madame C. J. Walker se tornou a primeira mulher afro-americana milionária vendendo seus produtos especializados na raça negra; um nicho do setor que tinha um grande potencial, porém não recebia atenção e muito menos investimento.

Figura 3 - Madame C.J. Walker e seus produtos.

Alisantes químicos começaram a surgir em meados dos anos 30, com preparações bastante rudimentares de hidróxido de sódio e potássio e amido de milho, causando muitos problemas no couro cabeludo. Somente no final dos anos 50 é que essas preparações, quase sempre caseiras, entraram no mercado para profissionais, com o desenvolvimento de formulações mais avançadas. Em 1965 já era possível encontrar alisantes à base de sulfitos para uso caseiro, capazes de promover o efeito liso mesmo após algumas lavagens. Mesmo assim, juntamente com as novas tecnologias desenvolvendo novos alisantes, o processo usando ferro quente continua no cenário de alisantes.

Em 1978, surge uma nova tecnologia: alisante preparado *in situ*. A mistura de hidróxido de cálcio e com o ativador de carbonato de guanidina produzia o alisante de hidróxido de guanidina. Já em 1985 a Avlon lança produtos para alisamento para tipos de sensibilidade diferente. Com o passar do tempo, o mercado para alisantes evoluiu, desenvolvendo alisantes de alta tecnologia e qualidade permanentemente e ainda assim mantendo os cabelos com toque macio, e menor potencial de irritações no couro cabeludo e melhores propriedades condicionantes (DIAS, 2007).

O henê, um extrato de uma planta andina, também merece um destaque no histórico do processo de alisar os fios. Ele possui a característica de deixar os cabelos lisos e pretos. Muito usado em meados do século XX, foi sendo substituído aos poucos pelos novos métodos de alisamento, uma vez que seu efeito liso demorava algumas semanas para aparecer, e impossibilitava mudanças posteriores, visto que o henê é incompatível com outras bases como os hidróxidos, tioglicolatos e composições que possuam amônia na fórmula, além dos descolorantes com água oxigenada.

Outro produto de grande sucesso que se tornou mania nacional, recebendo até o apelido de *Brazilian Blowout* com a finalidade de alisar os cabelos foi o formol. Porém, no ano 2000, a RDC n° 79 e suas atualizações com a RDC 162/2001 e RDC 215/2005, proíbe uma concentração maior do que 0,2% de formaldeído em produtos cosméticos, sendo essa porcentagem permitida para atuar como conservante. Estudos realizados apontam que o formaldeído pode provocar danos graves à saúde do usuário, e principalmente do profissional

que fica em contato com a substância com mais frequência, podendo causar, além de câncer, irritações do aparelho respiratório superior, e mucosas oculares. Antes da resolução, milhares de mulheres foram intoxicadas, e algumas mortes foram confirmadas, escandalizando o país. (BARBARA, 2008)

A indústria cosmética mundial movimenta bilhões de dólares anualmente, e emprega milhões de pessoas em todos os continentes. A importância dessa indústria vai muito além dos números do PIB representativo na economia mundial, mas também apresenta grande significância na vida social para os seres humanos de todo o globo. O setor da cosmética provoca, no Brasil e no mundo, um enorme interesse devido ao seu constante crescimento e números invejáveis. Estas altas taxas de crescimento global são explicadas por mudanças culturais e econômicas dramáticas ocorridas ao longo das últimas décadas, como por exemplo, a maior participação da mulher no mercado de trabalho, e o aumento da percepção da necessidade de cuidados masculinos. Mais recentemente, a urbanização da China e da Índia resultou na entrada de centenas de milhões de pessoas no mercado, mantendo as taxas de crescimento de consumo sempre muito superiores às observadas em outras áreas (ABIHPEC, 2015).

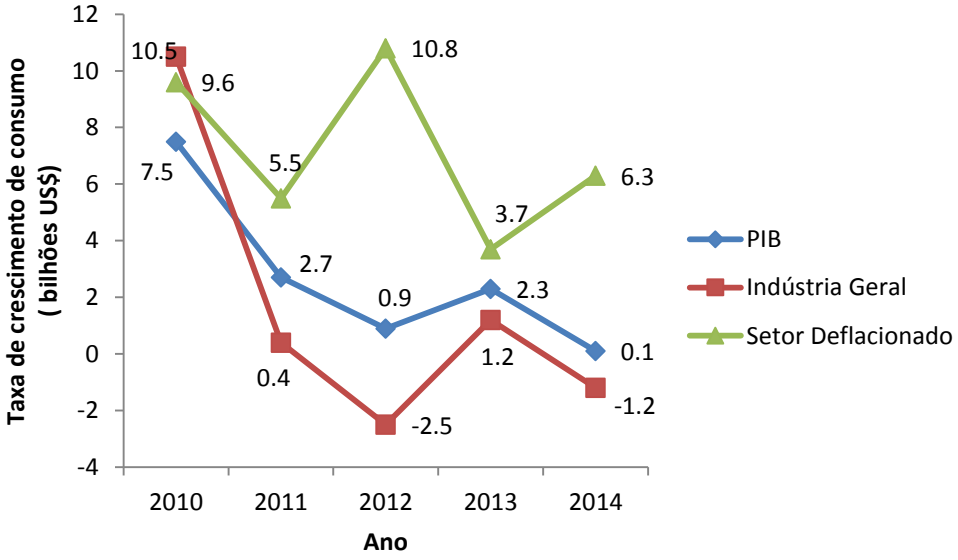

Figura 4 - Comparação do PIB brasileiro com a indústria em geral e o setor de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos (Fonte: IBGE – ABIHPEC)

A questão da beleza no âmbito social está fortemente correlacionada à aspectos socio-econômicos e culturais econômico. Na década de 1980, foi possível observar um comportamento discriminatório dentro do mercado de trabalho, tornando a aparência física um fator de grande impacto na competição por empregos, graças à constatação de que as pessoas com um menor grau de beleza ganham muito menos do que as pessoas de boa aparência. (o impacto socioeconômico da beleza 1995-2004). A aparência física é, ainda hoje, uma variável tão ou mais discriminatória do que raça e sexo nos processos seletivos para o mercado. Aristóteles considerava que a melhor carta de recomendação era a beleza (HAMERMESH, 1994). Talvez, os resultados de pesquisas que indicam esse fato sejam também um dos responsáveis pelo crescimento do setor de higiene pessoal e cosmética.

Deve-se também atribuir o crescimento do setor e os lançamentos constantes de novos produtos ao aumento na expectativa de vida do mercado consumidor.

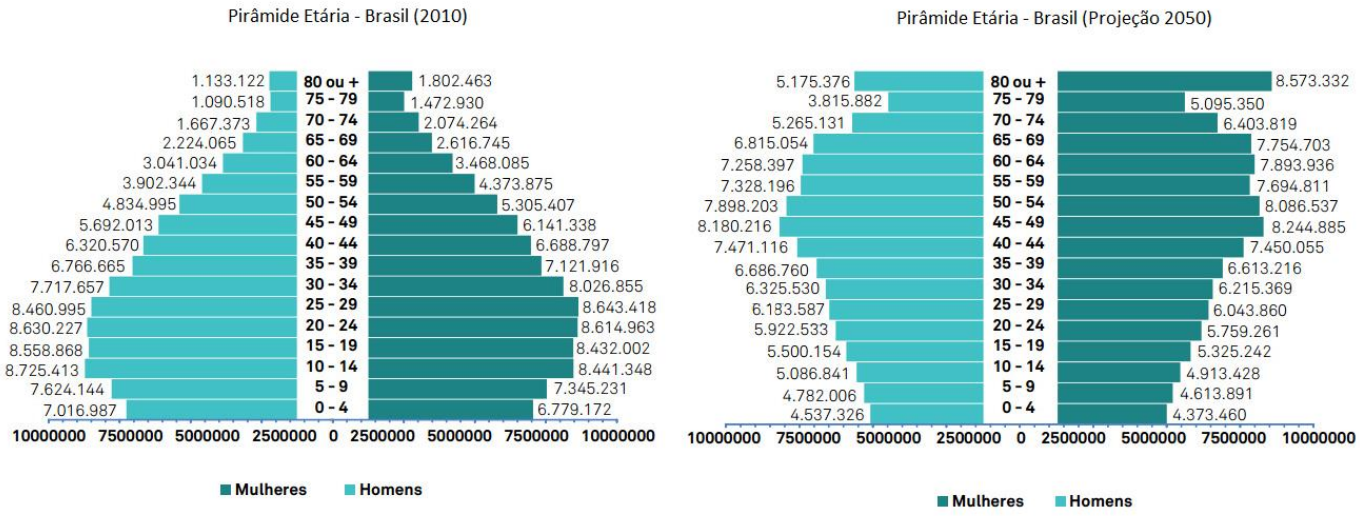

Figura 5 - Projeção da população do Brasil por sexo e idade no período de 1980-2050.

Fonte: CENSO/IBGE 2010 e IBGE/Diretoria de Pesquisas.

A busca pela aparência jovial parece ser o objetivo da maioria da população. Além disso, o apelo emocional que os produtos de higiene pessoal e beleza carregam, a sensação de merecimento e a preservação da autoestima em tempos de crises podem ser os responsáveis

por fazerem com que algumas pessoas afirmem que reduziriam os gastos com o lar a promover mudanças nos seus produtos de beleza.

Muito mais do que bem-estar, a autoestima influencia consideravelmente nas tomadas de decisões, até profissionais, das pessoas. Então, a busca pelo autoaceitação e conhecimento auxilia a cosmética na árdua missão de fazer com que o ser humano se sinta melhor de alguma forma, e acompanha a história do homem desde os tempos mais primórdios.

As inovações tecnológicas nos produtos cosméticos permitiram um aumento na produtividade e até mesmo a diminuição dos preços, já que os menores aumentos são do setor da beleza quando comparado aos preços da economia em geral (CORRÊA, 2006).

Movimentando a economia brasileira, o setor criou mais de 125 mil vagas em 2013 somente na indústria. Quando essas vagas englobam centros de distribuição, franquias, consultores de venda direta e salões de beleza, esse número chega a um total de 5 milhões de empregados. Na cadeia produtiva do segmento de serviços, o número de salões de beleza ultrapassa trezentas mil unidades, e fatura cerca de quarenta bilhões de reais/ano. O faturamento líquido de impostos em 2014 atingiu um valor acima de 100 milhões de reais, distribuídas em 2.470 empresas brasileiras. A região que detém o maior número de empresas é o Sudeste, com 1.511 empresas, seguida do Sul (481), Nordeste (256), Centro-Oeste (175) e Norte (47), sendo que somente 20 delas são de grande porte, contribuindo com 73% do faturamento total.

O Brasil é o terceiro maior consumidor de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos do mundo, antecedido somente dos Estados Unidos e Japão. Ocupa o quinto lugar em pele; quarto lugar em higiene oral; terceiro lugar em produto cosmético de cores; segundo lugar em produtos para cabelos, masculinos, infantil, produtos para banho, proteção solar, e depilatórios, e está em primeiro lugar no mercado de desodorantes e perfumaria, movimentando assim cerca de US$ 42 bilhões em gastos no setor em 2012 (ABIHPEC, 2015).

Uma pesquisa intitulada “Brasileiras e os cabelos”, realizada em 2011 pelo Ibope em parceria com a Unilever, mostrou que as brasileiras chegam a gastar 35 minutos por dia com

seus cabelo. As seguintes informações ajudam a produzir um panorama que indica o poder de consumo das brasileiras:

- 90% das mulheres acreditam que a autoestima está ligada aos cabelos;
- 72% das brasileiras gostam de cuidar dos cabelos, dentre os quais 37% dizem que salão de beleza é uma necessidade;
- 58% afirmam que não têm o cabelo natural, ou seja, já modificaram com alisantes, tinturas e outros tratamentos químicos, sendo 45% com processos para alisar;

Percebendo os bons ventos e tentando acompanhar o consumo, as empresas cosméticas começaram um processo de injeção de capital nos setores de pesquisa e desenvolvimento com o objetivo de produzir novos produtos, tecnologias, inovações e processos.

O mercado de *hair care* brasileiro ocupa o segundo lugar no ranking mundial, impulsionado pela categoria de condicionadores, apresenta uma fatia de 90% do segmento de cabelos faturando em 2014 R$ 21,2 bilhões, o que representa 11% de crescimento em relação a 2013, enquanto que no mundo o avanço foi de apenas 3%. Esse crescimento é dado pelo aumento nas vendas de produtos de maior valor agregado, tais como os produtos vendidos em salões de beleza, tendo sua projeção de crescimento para 2019 o valor de R$ 25,6 bilhões (EUROMONITOR, 2015).

Um estudo realizado pela Kline & Co aponta que o mercado profissional de cuidados com o cabelo é representado por quatro categorias: tratamento (xampus, condicionadores, máscaras e óleos); transformação (alisamento e permanentes); coloração (tinturas e tonalizantes) e finalizadores (sprays, mousses e gel) (KLINEGROUP, 2015). Pela praticidade ou por estética, a vontade de mudar o visual requer ajuda dos produtos cosméticos transformadores que agem quimicamente nos fios, a fim de proporcionar efeitos de volume, nos cachos, com cores entre outros que variam de acordo com a preferência. Um dos produtos mais solicitados são os alisantes que são capazes de alcançar a região cortical com produtos extremamente alcalinos, facilitando na difusão dos ativos transformadores. Porém, esse

processo acarreta danos às cutículas, tornando o fio fragilizado e susceptível às agressões de agentes externos.

Para isso, o conhecimento dos mecanismos de ação e estrutura do fio devem ser estudados a fim de aplicar esses estudos no lançamento de produtos menos danosos ao cabelo e/ou capazes de tratar os danos já causados. Além disso, as referências existentes são muito antigas, e novos estudos na area são de grande oportunidade para o aumento do conhecimento.

2. Objetivos

O objetivo deste estudo é avaliar os possíveis danos e as propriedades termomecânicas das fibras capilares virgens ou tratadas quimicamente com ácido glioxílico, descolorante, guanidina, hidróxido de sódio e tioglicolato de amônio.

2.1 Objetivos Específicos

a) Caracterizar a faixa de desnaturação da cadeia polipeptídica por meio de análises térmicas, tais como as análises termogravimétrica e calorimétrica exploratória diferencial;

b) Avaliar danos superficiais dos fios com uma metodologia de microscopia eletrônica de varredura;

c) Comparar os resultados das propriedades mecânicas dados pelo *Texture Analyser* com os resultados da análise dinâmico mecânica;

d) Comparar o diâmetro obtido pela técnica de microscopia óptica com os resultados das propriedades mecânicas.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Cosméticos

Cosméticos, produtos de higiene e perfumes como preparações constituídas por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano, pele, sistema capilar, unhas, lábios, órgãos genitais externos, dentes e membranas mucosas da cavidade oral, com o objetivo exclusivo e principal de limpá-los, perfumá-los, alterar sua aparência e/ou corrigir odores corporais e/ou protegê-los ou mantê-los em bom estado (ABIHPEC,2004).

Fortemente fiscalizados e regulamentados pela legislação sanitária brasileira, através da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), os cosméticos podem apresentar somente a função de limpeza, perfumar, alterar a aparência e/ou proteger cabelos, unhas e pele. Intervenções estéticas cirúrgicas ou qualquer outra atividade que necessite da presença de um médico, por exemplo, não é considerado, nem autorizado, um tratamento cosmético.

Seguindo a definição da ANVISA, os cosméticos são “o de uso externo, destinado à proteção ou ao embelezamento das diferentes partes do corpo, tais como pós-faciais, talcos, cremes de beleza, creme para as mãos e similares, máscaras faciais, loções de beleza, soluções leitosas, cremosas e adstringentes, loções para as mãos, bases de maquilagem e óleos cosméticos, rouges, blushes, batons, lápis labiais, preparados antissolares, bronzeadores e simulatórios, rímeis, sombras, delineadores, tinturas capilares, agentes clareadores de cabelos, fixadores, laquês, brilhantinas e similares, tônicos capilares, depilatórios ou epilatórios, preparados para unhas e outros” (ANVISA, 1977).

Produtos cosméticos sempre auxiliaram a sociedade na difícil tarefa de satisfazer a necessidade de melhorar a aparência, por meio de cremes, pós e pastas no intuito de disfarçar imperfeições, mudança de aspectos físicos, realce da beleza, decoração e prevenção dos efeitos do tempo e sol.

3.2 Estrutura capilar

O conhecimento da estrutura capilar é indispensável para um bom entendimento sobre os mecanismos de ação dos produtos cosméticos, garantindo uma melhor qualidade dos tratamentos e resultados.

A fibra capilar apresenta duas partes: a raiz e a haste. A raiz está inserida na pele, e origina-se no folículo piloso. Dentro de cada folículo piloso ocorre um processo, de alta complexidade, onde células se multiplicam rapidamente, proteínas são sintetizadas, ocorre o alinhamento da fibra e a queratinização do citoplasma, formando o material fibroso conhecido como cabelo (WOLFRAM, 2003). Trata-se de uma estrutura bastante interessante uma vez que além de caracterizar os mamíferos, tem a função de controlar a temperatura corporal pelo fenômeno da homeostase. Considerado um compósito de fibra biológica, basicamente construído por cutícula, córtex e, na maioria dos casos, medula, são preenchidos de células mortas e queratina. Elas possuem alta concentração de cistina, que por sua vez apresentam a capacidade de formar pontes de dissulfeto intermolecularmente. Além das ligações dissulfeto, as ligações hidrogênio também são formadas entre grupos de cadeias vizinhas promovendo uma alta propriedade mecânica. Ainda é constituído de água, lipídeos, pigmentos e elementos traço. (WEI, 2005)

A fibra capilar surge de pequenas bolsas classificadas de folículos pilosos, encontrados a 2,0 mm da superfície da pele. Após emergir do couro cabeludo, o cabelo se torna uma estrutura morta, sendo modificado somente com alterações externas e não mais biológicas, tornando qualquer alteração ou dano acumulativos (NOGUEIRA, 2003).

3.2.1 Cutícula

Em cabelos bem tratados, a cutícula pode ser exemplificada como um telhado e suas telhas. Células da cutícula apresentam, em média, espessura de 0,5 µm e comprimento de 50 µm, onde cerca de 7 células se sobrepõem umas nas outras, formando uma superfície plana ao redor do fio da raiz à ponta, orientadas no sentido das pontas da haste do fio. Compondo 10% de massa da fibra capilar, é composta por um material amorfo e protéico, são anucleadas e despigmentadas, e exerce a função de proteção do córtex contra agressões externas, tais como

sol, vento, ações físicas como pentes, e tratamento químicos (COLOMBERA, 2004), sendo assim responsável pelo aspecto visual, como o brilho, penteabilidade e outras propriedades friccionais e estresse remetendo à estética capilar.

Em sua parte plana há uma cobertura de camada hidrofóbica, graças aos ácidos graxos, e suas laterais está coberta por proteínas, o que diminui sua hidrofobicidade (DUPRES, 2004). Cada célula de cutícula é composta por cinco camadas: a epicutícula, a exocutícula, a endocutícula, a camada A, a camada interior, além do complexo de membrana celular. A camada mais externa é a epicutícula, que mantém uma fina cobertura de ácido 18-metil eicosanóico (18-MEA) ligada por uma ligação covalente, que é um importante lipídio existente na fibra capilar. A camada A contém uma alta concentração de cistina e, por ser altamente reticulada fornece à fibra uma grande resistência mecânica e química e pequena turgescência. Assim como a camada A, a exocutícula também apresenta alta concentração de cistina, e se localiza entre a própria camada A e a camada interior (WEI, 2005). O complexo de membrana celular funciona como uma espécie de cola que une as cutículas e as células corticais, formando uma rede de canais penetrantes que permite a difusão de moléculas para dentro da fibra capilar (WOJCIECHOWSKA, 1999).

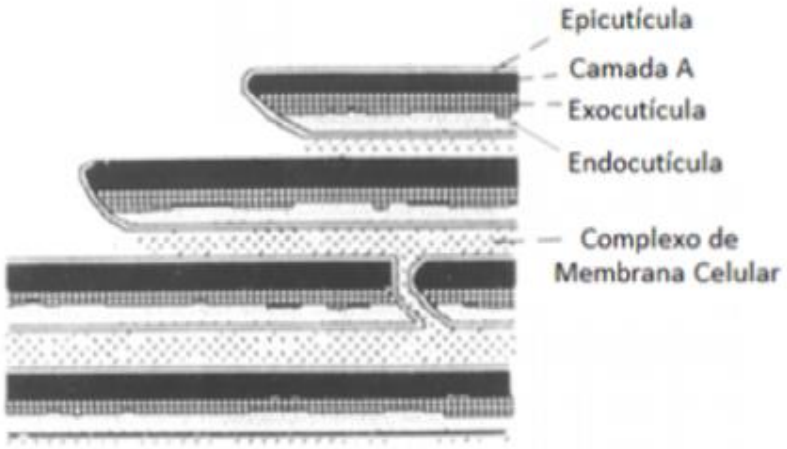

Figura 6 - Ilustração esquemática das camadas cuticulares. (Adaptado: ROBBINS, 1994)

3.2.2 Córtex

É composto de células corticais ricas em cistina que apresentam o formato oval, com 150-400nm de diâmetro, 1-6 µm de espessura e 100µm de comprimento, onde juntamente com o material ligante intracelular representa a maior porcentagem de constituinte da fibra capilar, ocupando uma area de 75%. Estas células são fortemente unidas e orientadas no sentido raiz-ponta. Cada célula é representada como um conjunto de microfibrilas, que são proteínas fibrosas e cristalinas compostas por α-queratinas, em um formato helicoidal de aproximadamente 7nm de diâmetro, e quando são perfiladas e arranjadas em uma matriz amorfa rica em cistina constituem as macrofibrilas. Por serem ricas em cistina, as microfibrilas formam grupos dissulfetos e, consequentemente, ligações cruzadas nas fibras de queratina, se tornando também responsáveis pelas propriedades físicas e mecânicas da estrutura capilar (WEI, 2005).

3.2.3 Medula

Quando presente, a medula representa uma pequena porcentagem de massa da fibra capilar, podendo ainda ser classificada como ausente, contínua ou fragmentada, e não é encontrada em fios finos. Sua função no sistema ainda é bastante discutida, tendo estudos que dizem que sua função é desprezível, e não contribui em nenhuma propriedade química ou mecânica.

Apresenta-se como uma fina camada cilíndrica com células anucleadas, e localizadas no interior das fibras capilares espessas, com alta concentração de lipídeos e pobre em cistina. Quando suas células se desidratam, os espaços vazios formados podem acomodar ar, afetando características como brilho e cor dos cabelos (DAWBER, 1996).

O trabalho mais atual, e esclarecedor sobre a medula é de Wagner *et al*, 2007 onde discutem algumas questões como subunidades (estruturas globulares, células corticais não organizadas, e uma camada lisa de cobertura) conhecidas como vacúolos de ar que são encontradas na medulas; e diferenças morfológicas entre medulas finas e espessas, sendo a primeira apresentando um contraste maior, boa afinidade com o córtex e, obviamente, dimensões menores, enquanto na medula espessa observa-se cavidades maiores, estruturas

mais globulares e uma maior organização das células tanto no interior quanto no exterior da estrutura.

3.3 Composição química

O cabelo humano pode ser diferenciado dependendo da etnia, hábitos alimentares, cor, região do corpo, intemperismo, etc., porém as semelhanças apresentam-se em maior número. Além de possuir cutículas, córtex e na maioria dos casos, medula, o cabelo humano é composto basicamente (85 a 93%) de queratina e melanina, podendo esta última ser dividida em eumelanina e feomelanina, água (3 a 5%), lipídeos (1 a 9%) e elementos traço (0,25 a 0,95%).

Além dos aminoácidos que compõem a queratina e a melanina, há uma extensa lista de aminoácidos existentes no fio: ácido cistínico, ácido aspártico, treonina, serina, cistina, histidina, metionina, ácido glutâmico, prolina, glicina, valina, isoleucina, leucina, fenilalanina, lisina, arginina alanina e tirosina. A cisteína é o aminoácido com a maior porcentagem na composição da queratina, e com a sua alta reatividade confere à queratina maior resistência e baixa solubilidade. Esta resistência deve-se aos dois grupos de NH_2 e COOH, podendo assim participar de duas cadeias polipeptídicas ligadas por ligações dissulfeto (WOJCIECHOWSKA, 1999).

Tabela 1 - Perfil de aminoácidos do cabelo (LANG, 1952)

Aminoácido	Quantidade residual (%)	Aminoácido	Quantidade residual (%)
Ácido cistéico	0,34	Ácido aspártico	5,77
Treonina	7,45	Serina	11,52
Ácido glutâmico	12,95	Prolina	6,80
Glicina	6,11	Alanina	4,62
Valina	4,98	Cisteína	16,73
Histidina	0,71	Isoleucina	2,54
Leucina	6,49	Tirosina	2,14
Fenilalanina	1,65	Lisina	2,49

Queratinas são proteínas diferenciadas por terem uma alta concentração de ligações dissulfídicas (S-S) provenientes das cistinas, formando uma rede tridimensional com alta densidade de ligações cruzadas proporcionando à proteína, e consequentemente à fibra capilar, boas propriedades mecânicas térmicas e químicas. (NOGUEIRA, 2003)

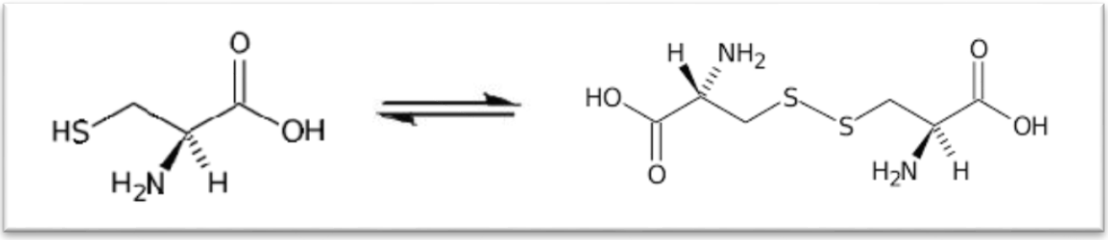

Figura 7- Reação redox da formação da cistina

Ligações dissulfetos e peptídicas não são as únicas interações existentes na fibra capilar. As ligações hidrogênio participam na interação entre os grupos CO e NH das cadeias polipeptídicas; enquanto as ligações salinas permitem a interação entre os grupos básicos e ácidos de cadeias laterais de aminoácidos, íons positivos de amônio e íons negativos de carboxila, respectivamente (Monteiro, 2003). Ambas as ligações são facilmente comprometidas até por moléculas de água (BHUSHAN, 2006).

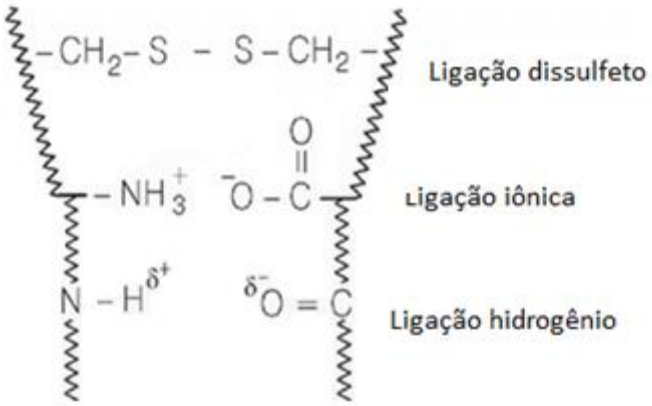

Figura 8 - Ligações da estrutura capilar.

3.4 Ciclo de crescimento do cabelo

Com a função de revestimento do crânio, o couro cabeludo é coberto por fios de cabelo, e estes são produzidos no folículo piloso. A fibra capilar faz parte de um complexo sistema celular e é composto por inúmeras estruturas situadas logo após a superfície da pele (KRAUSE, 2006).

O folículo piloso é constituído da bainha epitelial e da bainha de tecido conjuntivo. Trata-se de invaginações da epiderme, que quando entram em contato com a derme se dilatam, dando origem ao bulbo, em uma região também chamada de papilas dérmicas, rica em vasos sanguíneos e nervos sensoriais. Alguns fatores como o diâmetro e comprimento do fio, tempo da fase de crescimento, e tamanho no bulbo são definidos graças ao volume de células germinativas encontradas nas papilas dérmicas. Estas células recebem o nome de bulge (OHYAMA, 2002).

As glândulas sebáceas são ligadas ao folículo piloso e apresentam a função de produção do sebo. O sebo age como um condicionante natural protegendo os fios de agressões externas, proporcionando lubrificação e manutenção dos fios, e é composto por gorduras saturadas e ácidos graxos (VERMEULEN, 2000).

Estima-se que o ser humano possui em média 120000 folículos capilares no couro cabeludo, sendo esse número determinado por fatores genéticos. A mitose ocorre em torno da papila em um período de, no mínimo, 23 horas e um máximo de 73 horas, sendo esse processo responsável pelo crescimento do cabelo. Por apresentar abundância em vasos sanguíneos e linfáticos, a alimentação do fio acontece nessa região, através do transporte de nutrientes importantes. Este fato ratifica a importância de hábitos e alimentação saudáveis para a saúde e consequente beleza do cabelo (DRAELOS, 2000; KRAUSE, 2006).

Figura 9 - Corte histológico do bulbo capilar

Cada fio se encontra em uma fase do ciclo de crescimento diferente, e os folículos pilosos não apresentam crescimento contínuo. O crescimento do cabelo é determinado geneticamente e é cíclico, dividido em fases controladas por hormônios andrógenos que estimulam a atividade de glândulas sexuais (BERNARD, 2002; ROBBINS, 2001).

O mecanismo que sinaliza o término de uma fase para que ocorra o início da próxima é desconhecido, porém o período de duração da fase anágena determina o ponto máximo de comprimento de cada fio (DRAELOS, 2000).

Um cabelo saudável apresenta três fases de crescimento; são elas: anágena, catágena e a telógena. Proporcionalmente, é possível encontrar até 90% dos fios na fase anágena, restando 10% na fase telógena e catágena (FEUGHELMAN, 1997; WOLFRAM, 2003).

Cabelos com fase anágena maior estão sujeitos à maiores fatores que causam danos, como o simples fato de escovar, pentear, ou tratar com produtos mais agressivos, como descoloração, alisamentos e permanentes (DAWBER, 1996). É classificada como a fase de crescimento do fio, que cresce em média 0,3mm por dia durante um tempo médio de 3 anos (COURTOIS, 1994). Esse crescimento é dado pela ação dos hormônios, ou por estímulos externos, como por exemplo, massagear o couro cabeludo, estimulando a divisão das células, e assim forçando a saída das células queratinizadas, formando então o folículo piloso. Quando

não há contaminação com metais pesados, doenças no couro cabeludo ou alopecia, 85% dos fios estão nessa fase.

Continuando com o ciclo, começa a segunda etapa: fase catágena. Uma fase transitória, onde a produção de células é interrompida, e o folículo piloso começa a se retrair, no sentido da superfície do couro cabeludo, chegando ao final dessa etapa três vezes menor do que o seu tamanho original, e sem irrigação dos vasos sanguíneos. Este mecanismo é classificado como morte programada, ou apoptose, e a fase tem duração de pouco mais de duas semanas. Quando há contaminação com altas concentrações de alguns metais pesados como Tl, Cd, e Hg, também ocorre a morte do cabelo (POZEBON, 1999).

A fase telógena é a última fase do ciclo e tem duração média de três meses, e é caracterizada pela permanência do cabelo dentro do folículo piloso, e em seguida o fio cai. Após a queda, uma nova matriz, ou um novo folículo piloso é formado a partir de células germinativas presentes na camada basal da protuberância externa localizada na bainha epitelial da raiz do cabelo. Sendo assim, uma nova fase anágena começa, e um novo fio cresce.

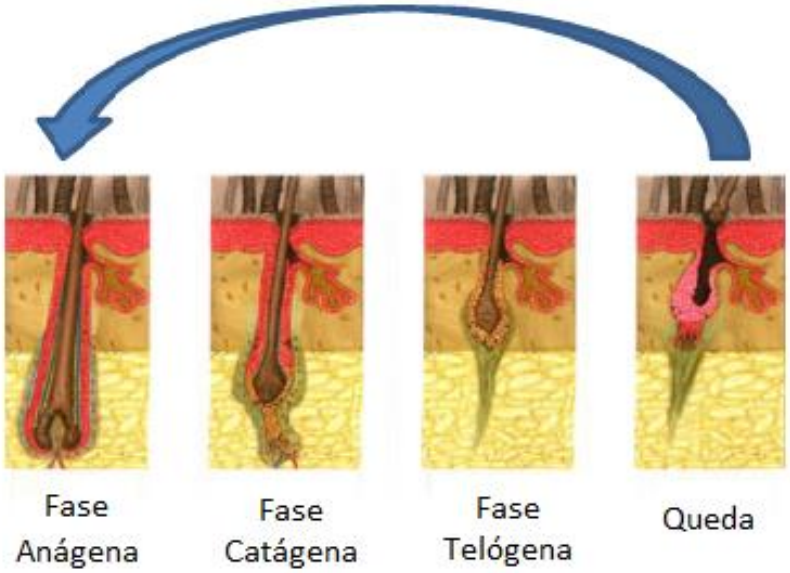

Figura 10 - Ciclo de crescimento do cabelo.

3.5 Classificação

No intuito de entender o mercado, e proporcionar aos usuários produtos de qualidade, a pesquisa e desenvolvimento no setor dos cosméticos é um investimento necessário. Esses estudos não se limitam somente em novas tecnologias para novos produtos, mas também em busca do conhecimento do material que se deseja melhorar/modificar: a fibra capilar.

Estudos antropológicos já foram realizados e enfatizam que a complexidade na variabilidade do cabelo humano é tão grande quanto a complexidade da genética de cada indivíduo. Muitos autores se limitam classificando o cabelo humano em três grandes classes: asiática, caucasiana e africana; classificação esta ineficiente. Com o passar dos anos a miscigenação pelo mundo originou diversos outros subgrupos que devem ser reconhecidos.

Objetivando classificar os diversos subgrupos espalhados pelo globo, De La Mettrie realizou uma análise tendo como pergunta central: “Uma abordagem que foque no formato do cabelo pode ser aplicada à diversidade da população humana? Se sim, como proceder?” (DE LA METTRIE, 2007).

A nova proposta de classificação foi realizada em relação à quantidade de ondulações, ao invés de destacar somente a etnia. Três parâmetros foram estabelecidos: diâmetro da curva (CD), índice de ondulação (i) e número de ondas (w). Com as análises do componente principal e de agrupamento de dados surgiram os oito grupos capazes de descrever todos os indivíduos, classificados de lisos a extremamente ondulados e crespos. Dependendo das medidas de diâmetro da curva, índice de ondulação e número de ondas dos fios analisados, segue-se um fluxograma com o objetivo de sinalizar qual, dentre os oito tipos, o fio é correspondente.

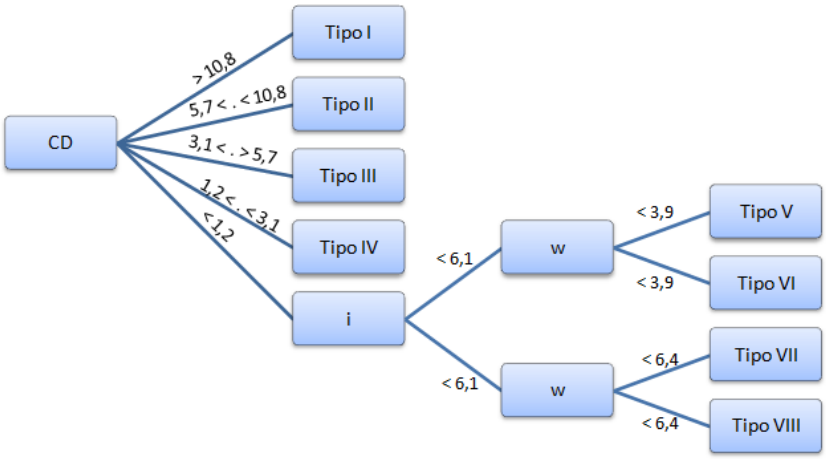

Figura 11 - Diagrama da nova proposta de classificação.

O estudo resultou a classificação de oito tipos de cabelo humano, sendo assegurado por uma boa análise estatística e limites considerados confiáveis. Além disso, afirmou-se que não existe correlação entre a curvatura do cabelo cacheado e a etnia do indivíduo, tendo as causas genéticas da formação da curvatura do fio ainda desconhecidas. A variação no tipo de fibra também não apresentou dependência com o sexo. Os tipos mais encontrados são os do tipo II e III, encontrados em 15 dos 18 países estudados (De La Mettrie, 2007).

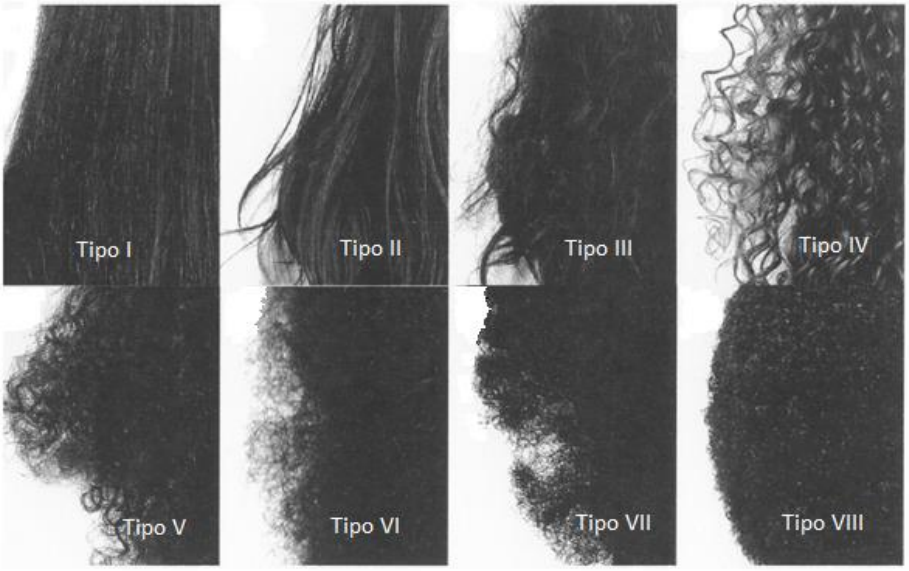

Figura 12 - Classificação dos oito tipos de cabelo humano.

A classificação foi combinada com a distribuição dos genes humanos segundo sua localização geográfica. Uma considerável diversidade foi observada na Europa, afirmando que os três subgrupos existentes são heterogêneos, reforçando a ideia que a distinção étnica entre africanos, europeus e asiáticos é falha.

Este projeto abriu caminho para futuros estudos a fim de melhorar a classificação dos vários tipos existentes de cabelo humano usando a morfologia e características físicas dos fios, e torná-la tão complexa que novos subgrupos surgirão.

3.6 Tipos de alisamentos

A dificuldade para indivíduos com cabelos encaracolados, crespos ou cacheados, que desejam modificar sua aparência, ou facilitar o seu dia-a-dia sem o uso de alisantes é considerável. Porém, é de interesse do usuário saber que o simples ato de pentear os cabelos alisados pode causar fraturas e torções. E com o intuito de obter um maior controle sob os cabelos, o desenvolvimento de produtos cosméticos com o objetivo de alisar ou relaxar cabelos com curvas aumentou nos últimos anos. O uso de diferentes tipos de materiais, produtos e técnicas para alterar o aspecto do cabelo vem sendo utilizado há milhares de anos, e com o desenvolvimento de novas tecnologias de alisantes capilares permite mulheres, e homens, a transformarem sua aparência de acordo com a sua vontade.

O alisamento é uma quebra temporária ou permanente das ligações químicas responsáveis pela manutenção da estrutura tridimensional das moléculas de queratina. Pode ser feito mecanicamente ou quimicamente com o uso de produtos cosméticos denominados alisantes ou relaxantes.

3.6.1 Temporários - Pressing

Para um alisamento temporário dois agentes são necessários: água e calor. A água participa do processo como uma espécie de plastificante, que ao esticar o cabelo ajuda a manter a nova forma. A absorção de água do fio varia com a umidade relativa do ar, podendo chegar a 30% do seu peso quando molhado. O calor juntamente com a tensão exercida no fio, alisa o cabelo com a ajuda da sua própria hidratação.

Esta alteração temporária é devido à quebra das ligações de hidrogênio dada pela presença de água. Uma vez estirado, ocorre no fio um pequeno deslocamento das posições das cadeias polipeptídicas, que ao ser seco perde as moléculas de água, refazendo as ligações hidrogênio, em novas posições pré-definidas anteriormente, e se mantendo por um determinado tempo (GOMES, 1999).

Os danos causados pelos diversos tipos de equipamentos que utilizam o calor como forma de modelagem é bastante comum, deixando o cabelo com a aparência de ressecado e com muitas pontas duplas.

Derivado do método *hot combing* da Madame C. J. Walker, método este que promovia alisamento temporário com o uso de uma escova aquecida e uma pomada criada por ela, é capaz de modificar somente as ligações hidrogênio. Com o desenvolvimento da técnica, surgiram dispositivos mais específicos, como escovas, bigudins de metal, acessórios para aquecimento de metais, equipamentos com capacidade de aquecimento elétrico, entre outros. As conhecidas chapinhas, hoje em dia, possuem diversos sistemas que prometem melhor desempenho e proteção dos fios. Revestimentos de cerâmica, distribuição de ânions e ozônio são as novas promessas para o consumidor, com o intuito de proporcionar um bom sensorial e evitar possíveis quebras.

3.6.2 Definitivos – Produtos químicos alisantes

Dá-se através de um processo químico, podendo ser denominado lantionização ou reações redox. As ligações mais fortes são quebradas neste processo, por produtos geralmente compostos por três fases emulsificadas: o agente alcalino, a fase oleosa e a fase aquosa. Sendo a fibra capilar muito sensível às variações de pH, o componente alcalino se apresenta como o responsável pela abertura das cutículas, para que ocorra a clivagem das ligações dissulfeto no córtex.

Após o alisamento é necessário voltar ao pH natural entre 4,0 e 6,0 através de shampoos ácidos combinados com tensoativos e ingredientes condicionantes, como proteínas, silicones, óleos vegetais e outros; e no caso do tioglicolato de amônia, o neutralizante ajuda a fechar as

cutículas. A fase oleosa participa como um tipo de agente condicionante. Por conter altas concentrações de óleos e ceras, protegem o couro cabeludo do alto pH, proporcionam brilho e penteabilidade. E a fase aquosa serve de veículo para o componente alcalino. (PARISH, 1988)

Os alisantes podem ser classificados como:

- Bases fortes
    - Lye-based
    - Lye-free
- Redox
- Formol e derivados

Os alisantes chamados *Lye-based* são formulações alcalinas com pH próximo a 13 e concentração de 3,5% de hidróxido de sódio. Já os chamados *Lye-Free,* ou *No-Lye* também são tratamentos fortemente alcalinos, sem adição de hidróxido de sódio, substituído por hidróxido de guanidina ou lítio. Estes apresentam concentração de 4 a 7% de hidróxido de cálcio e carbonato de guanidina. O carbonato atua como um ativador, e quando é misturado ao hidróxido de cálcio produz carbonato de cálcio e o ativo hidróxido de guanidina. Outro ativo relaxante muito usado é o tioglicolato também bastante utilizado em permanentes.

Alisantes com tiós - Redox

Dado por uma série de etapas químicas e físicas, o uso dos tíos (RSH) em alisamentos ocorre, primeiramente, com a penetração do ativo na fibra capilar, dando sequência para as seguintes reações:

$$kSSk + RSH \rightleftharpoons kSH + kSSR \quad (1)$$

$$kSSR + RSH \rightleftharpoons kSH + RSSR \quad (2)$$

A primeira reação representa a clivagem inicial da ligação dissulfídica da queratina para a formação da cisteína, e de um composto misto de queratina e tiol, que reage novamente com uma segunda molécula de tiol produzindo uma segunda cisteína e um dissulfeto (RSSR). Com a

penetração inicial dos tiós, já ocorre uma diminuição nas ligações sulfídicas. E mesmo após a diminuição, um novo rearranjo acontece, gerando uma reorganização da estrutura protéica do cabelo.

Quando o cabelo atinge o formato desejado, é lavado para eliminação dos tiós residuais. Para que as ligações dissulfídicas sejam estabilizadas, um agente oxidante é aplicado, permitindo a fixação da nova configuração.

$$kSH + HSk \rightarrow kSSk + H_2O \quad (3)$$

As etapas que determinam a velocidade do processo são as de penetração dos grupos tiós e a reogarnização para o equilíbrio observado nas reações 1 e 2, sendo estes influenciados pela concentração de tiós na solução, pH da solução, temperatura em que o processo ocorre e estrutura molecular específica do composto tiol utilizado. A etapa de penetração do tiol na estrutura da queratina se dá simultaneamente e a quebra da ligação dissulfídica.

Calcula-se que a concentração média de mercaptan nas soluções de tioglicolato é de 5 a 9%. A concentração permitida nos Estados Unidos para alisamentos feitos em casa varia entre 5 a 6%, enquanto no Japão é permitido 7% para procedimentos feitos à temperatura ambiente, e 5% para procedimentos com secadores. Já os alisantes profissionais na Europa apresentam concentrações maiores até 11%, e de 8% para uso caseiro. Todos eles apresentam pH máximo entre 9,2 e 9,5 (ZVIAK, 1986).

Bases Fortes

O mecanismo mais aceito para a reação do cabelo com álcali é dada pela seguinte reação:

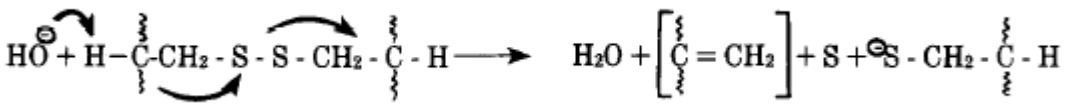

Figura 133 - Reação de formação da deidroalanina.

O hidróxido reage com a queratina sendo atacada por um grupamento HO^- no β-carbono da ligação dissulfídica da cistina por eliminação. A deidroalanina formada pela reação é instável, fazendo com que rapidamente ocorra uma adição de nucleófilos para a reconstrução das ligações dissulfeto, estabilizando-se na nova configuração. A readição de cisteína produz a lantionina.

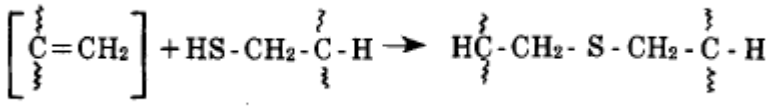

Figura 144 - Reação de formação da lantionina.

A lisina pode ser adicionada à dupla ligação do seu próprio grupo amino, produzindo a lisinoalanina.

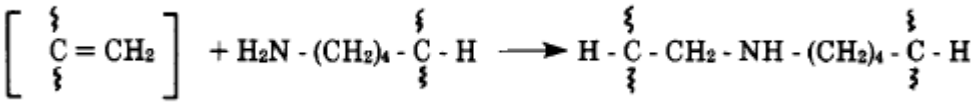

Figura 155 - Formação da lisinoalanina.

Alisantes comerciais podem conter 3% de hidróxido de sódio, dependendo da força do alisamento desejada e do tipo e/ou condições do cabelo. Para cabelos finos são indicados alisantes de baixa concentração – 1,5 a 1,8%; média concentração para fios normais – 1,8 a 2,5%; e para cabelos resistentes, alta concentração de hidróxido – 2,2 a 3,0%. Esta variação na concentração deve-se à necessidade da formulação ser eficaz o suficiente para estabilizar a nova configuração da fibra capilar, e ao mesmo tempo suave para uma boa penteabilidade; além de apresentarem uma taxa de liberação de hidróxido rápida o bastante para relaxar o fio e lenta o suficiente para não causar danos ao couro cabeludo.

Geralmente formulados com altas concentrações de vaselina e óleo mineral que proporcionam lubricidade, emulsificantes iônicos e não iônicos também fazem parte da

formulação destes produtos, além de lanolina, álcoois graxos, silicones, proteínas e polímeros como condicionantes.

Os chamados alisantes *no lye*, também comercializados, recebem essa classificação por não apresentarem hidróxido de sódio em sua composição. Nesse tipo de produto a base orgânica guadinina apresenta-se em forma do sal carbonato de guanidina e é misturado no momento da aplicação com hidróxido de cálcio, gerando o hidróxido de guanidina, um ativo relaxante alcalino mais brando do que o hidróxido de sódio. Por ser mais ameno requer menos atenção na aplicação, mas deve-se considerar todas as ressalvas que esse tipo de produto exige.

Alguns autores defendem que a formação da lantionina, graças ao processo de alisamento, ocorre para que haja uma estabilização da fibra antes da nova configuração. Porém já há trabalhos que citam que a formação de lantionina não produz essa estabilização. Tomando como exemplo o cloreto de lítio que não produz nenhuma quantidade significante de lantionina no cabelo, e ainda assim é capaz de proporcionar um alisamento efetivo sobre determinadas condições. Quando o mesmo experimento foi feito com uma solução de hidróxido de sódio 0,1N o alisamento não foi completo, porém a produção de lantionina foi significativa. Wong *et al*., afirmam que a formação de lantionina não representa uma função diretamente proporcional ao alisamento observado. Reagentes como o resorcinol, tris(hidroximetil)fosfino, e água fervente também foram eficazes no processo de alisamento sem qualquer indicação de transformação de cistina em lantionina. Assume-se que o alisamento permanente da fibra capilar com quebra da cistina e subsequente formação de lantionina não é totalmente válida (WONG, 1994).

Formol e derivados

Formaldeído é um composto que apresenta propriedades químicas, físicas e toxicológicas interessantes que são assunto em vários artigos de revisão. Apresenta-se em sua forma incolor, solúvel em água com odor característico gerado por um processo de combustão de materiais orgânicos, sendo bastante utilizado na produção de resinas e nos processos de preservação e desinfecção, além de agente antimicrobiano em comidas e produtos de consumo (PAPE, 2012).

Difundido como um poderoso alisante por todo o país, o formol tornou-se famoso por ser um produto de fácil aplicação e barato, além de deixar o fio extremamente liso e brilhante, objetivo da maioria dos usuários. Encontra-se na forma de solução a 37%, misturado à queratina líquida com aminoácidos carregados positivamente e a um creme condicionador. Esta mistura tem a venda proibida pela ANVISA.

Produtos cosméticos para alisar os cabelos mais comumente usados podem apresentar formaldeído, além de assumir o papel de conservante em diversos outros produtos de personal care. Na Europa, a concentração permitida é $\leq$ 0,2g/100g, sendo ainda obrigado a conter a informação se a concentração for até >0,05g/100g no rótulo, mesmo que para a *Cosmetic Ingredient Review* (CIR) só considere 0,2g/100g a concentração de formaldeído aceitável (DOMINICIS, 2014). Segundo a Anvisa, para atingir o efeito de alisamento desejado, a concentração de formol precisa estar em uma faixa de 20 a 30% de formaldeído, sendo assim proibido pela Agência de Vigilância Sanitária.

Os estudos que iniciaram a proibição de formaldeído em formulações alisantes cosméticas deram-se início com a simples observação dos profissionais que manuseavam esse tipo de produto. A aplicação contínua de alisantes com formol causavam dificuldades para respirar, sangramento do nariz, irritação nos olhos, perda de olfato, dor de garganta e secura, dor e chiado no peito e vômitos.

Seu mecanismo de ação atua da seguinte forma: o formaldeído forma uma espécie de filme que envolve a fibra capilar, graças à conexão às proteínas e aos aminoácidos hidrolisados que se apresentam na solução de queratina com formol. Este filme é responsável por um endurecimento e impermeabilidade, o que pode causar fratura do fio, com o pentear ou escovar normais do cotidiano.

Para tentar burlar os órgãos de saúde no objetivo do lucro, o glutaraldeído ou glutaral, vem sendo visto nas prateleiras e utilizado como alisante em substituição ao formol. Para promover seu mecanismo de ação necessita da participação do bicarbonato de sódio, como agente alcalino. É um líquido claro, e se encontra em soluções de concentrações de 50%. Em

cosméticos também é utilizado como conservante em concentrações de 0,2%, e como desinfetante ou esterilizante em concentrações de até 2%. O perigo do glutaraldeído se dá pela capacidade de mutagenicidade, devido à alquilação de hidroxilas, carboxilas, sulfidrilas e grupos aminos, modificando assim a síntese de proteínas, DNA e RNA, resultando, assim como o formaldeído, em danos no trato respiratório, por exemplo. A organização *New Zeland Nurses Organization Internacional Agency* classifica o glutaraldeído como neurotóxico, e relata que causa perda de memória, dificuldade de concentração e fadiga. A agência *Internacional Agency for Research on Câncer* categoriza como provável carcinógeno humano (Abraham, 2009).

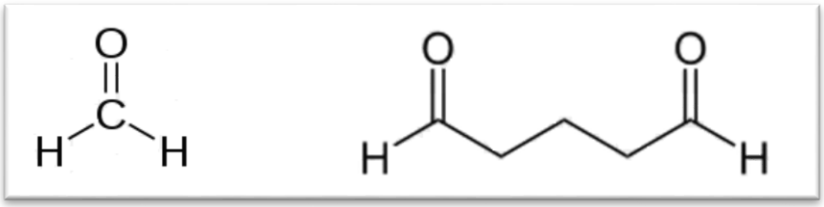

Figura 166 - Estrutura química: formaldeído e glutaraldeído.

3.7 Descoloração

Descoloração é dada pelo parcial ou completo descoramento da porção de melanina natural existente no fio.

O método mais utilizado envolve o uso de soluções alcalinas de peróxido de hidrogênio com concentrações maiores que 12%, presente em uma solução ácida e misturada somente no momento da aplicação com um conteúdo alcalino, sendo este utilizado para equilibrar o pH, agora baixo, no processo de descoloração. A amônia é o álcali mais utilizado por apresentar resultados mais satisfatórios. O grau de descoloramento depende de variáveis como o tempo de contato do produto e o cabelo, tornando-se assim um fator de difícil controle.

O processo inicia-se com a dispersão e dissolução das melaninas, onde é possível observar a mudança de cor do preto para o castanho, onde muitas vezes ainda observa-se um avermelhamento do fio. Este descoloramento é uma fase que ocorre lentamente, e a bioquímica dessa fase ainda não é bem descrita, porém sabe-se que a fase de dissolução ocorre

com a clivagem de ligações, enquanto a descoloração nada mais é do que a quebra da estrutura polimérica da melanina.

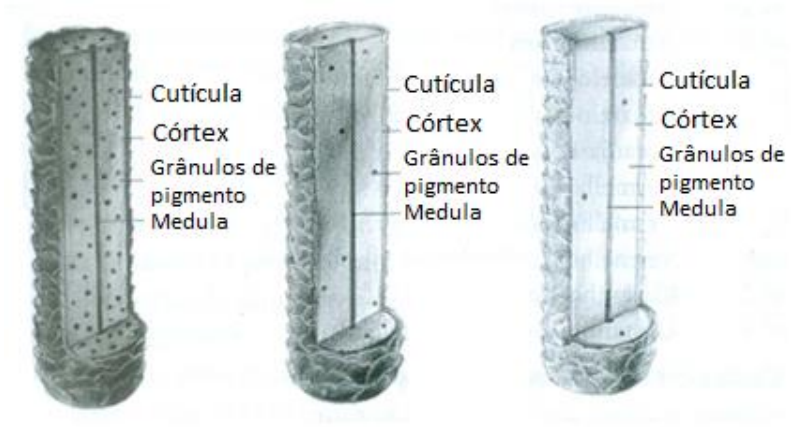

Figura 177 - Representação da despigmentação por descolorante.

Além da alteração nas melaninas, a reação de oxidação não ocorre somente na melanina, também destrói algumas ligações dissulfídicas da queratina, ocasionando um dano à estrutura do cabelo e às cutículas, devido à variação de pH, ocasionando formação de poros, tornando o cabelo mais frágil, com uma diferente textura e mais susceptível à umidade (BOLDUC, 2001).

3.8 Análises de cabelo

Análises em cabelo são muito bem disseminadas e conhecidas no meio acadêmico. Com diferentes objetivos, e cobrindo diversas áreas de conhecimento, como o ambiental, criminalística, médicas, o estudo do fio se torna um poderoso aliado no desenvolvimento de novas tecnologias e tratamentos.

A primeira análise de cabelo é datada de 1858, quando Hoppe determinou arsênio no cabelo de cadáveres 11 anos após o sepultamento, a fim de realizar investigações policiais. Sendo o cabelo humano considerado um “órgão” excretor, ou um dosímetro biológico, em 1945, Flesch propôs o uso do cabelo como material para biópsia na determinação de elementos traços. Para descobrir o uso de drogas em indivíduos, Baumgartner, em 1979, determinou a concentração de opióides com RIA (radioimunoensaio) após extração em metanol.

A análise mais famosa é sobre a investigação da morte de Napoleão Bonaparte, que após sua morte por câncer de estômago, teorias da conspiração surgiram afirmando que o imperador tinha sido envenenado pelos ingleses. Para eliminar essa teoria, amostras de cabelo de Napoleão foram recolhidas, e por Análise por ativação neutrônica (NAA) acabaram com a suspeita. O arsênio, ou arsenato de cobre, encontrado na verdade era do papel de parede verde, muito utilizado na época. O clima úmido da Ilha de Santa Helena, local onde o imperador ficou preso, auxiliou a formação de mofo, que então teriam transformado o arsenato em trimetil arsênio, altamente volátil e tóxico (FARIAS, 2010).

Não só na area de ciências exatas a análise de cabelo se apresenta como importante ferramenta. Na Antropologia, mais precisamente na antropometria, a utilização de cabelos é utilizada na evidência de raças e civilizações, possibilitando caracterizar diferentes etnias capazes de gerar teorias, como por exemplo, a de hierarquização social judeus e negros *versus* brancos (CHEANG, 2008).

Por se tratar de uma matriz simples, o cabelo, além de auxiliar no desenvolvimento de novos produtos, é bastante utilizado para verificar possíveis intoxicações ou doenças. Sendo um material atrativo pela simplicidade de amostragem, armazenagem, transporte, manejo, e não precisar de refrigeração nem preservantes.

Para identificar se o *claim* proposto por um novo produto foi atendido, é necessário um conhecimento prévio dos mecanismos de ação destes produtos. As análises capilares térmicas e mecânicas podem se apresentam no intuito de elucidar as características capazes de auxiliar nesta compreensão, exibindo resultados consistentes das estruturas e morfologia do cabelo.

4. Materiais

- Mechas de cabelo afro virgens tipo V
- Shampoo base
- Condiconador base
- Nitrato de cálcio tetrahidratado Sigma – Aldrich
- Hidróxido de guanidina Gold Balck

- Hidróxido de sódio Salon Line Super
- Tioglicolato de amônia Salon Line
- Ácido Glioxílico Compact Gllendex
- Yamá pó descolorante
- Márcia Max água oxigenada cremosa volume 30

5. Metodologia

No presente capítulo, serão apresentados os reagentes utilizados e as metodologias experimentais adotadas para avaliar as propriedades mecânicas e térmicas de amostras virgens e de amostras de cabelos tratados quimicamente.

5.1 Preparo das mechas de cabelo

As mechas de cabelo utilizadas foram de origem afro castanho escuro do tipo V virgens, segundo De La Mettrie, adquiridas em uma loja especializada em venda de cabelos do Rio de Janeiro.

Inicialmente, separaram-se 18 mechas com peso de aproximadamente 1,500 g. Cada mecha apresentava 27 cm de comprimento. Após a pesagem, com o objetivo de higienizar e retirar o sebo natural do cabelo, as mechas foram lavadas com 1,0 mL de shampoo neutro por um minuto, massageadas com movimentos suaves por toda extensão da mecha, e em seguida enxaguadas com água destilada corrente. A seguir, foram condicionadas com 1,0 mL de condicionador por mais um minuto, também com movimentos circulares suaves por toda extensão da mecha, enxaguadas e secadas naturalmente. As composições do shampoo e do condicionador estão no Anexo 1.

Após o processo de lavagem, as mechas foram separadas em seis grupos para tratamentos diferentes:

- Virgem
- Alisadas com hidróxido de guanidina
- Alisadas com ácido glioxílico

- Alisadas com hidróxido de sódio
- Alisadas com tioglicolato
- Descoloridas

Os tratamentos efetuados em cada três mechas dos seis grupos foram executados segundo o fabricante de cada um dos tratamentos descritos a seguir:

- Virgem – não recebeu tratamento
- Hidróxido de Guanidina Gold Black
- Salon Line Super com Hidróxido de Sódio
- Sistema de Compactação Capilar com Redução de Volume Compact Gllendex
- Salon Line Creme Alisante Tioglicolato
- Yamá Pó Descolorante e Márcia Max Água Oxigenada Cremosa Volume 30

A composição e o modo de uso dos tratamentos alisantes e de descoloração estão descritos no Anexo 1.

Após cada tratamento químico, parte dos fios foi cortada finamente com o auxílio de uma tesoura, armazenada em eppendorfs abertos e identificados e então colocada no dessecador contendo uma solução salina, preparada conforme descrito no item 5.2. Todos os testes de caracterização, descritos a seguir, foram feitos com essas amostras.

Figura 188 - Eppendorfs identificados das seis amostras de fios de cabelo cortados.

5.2 Preparo da solução salina saturada

Para o controle de umidade relativa do ar, uma solução salina saturada de nitrato de cálcio tetrahidratado foi preparada e colocada em um dessecador, no intuito de manter a umidade relativa (UR) a 50% em temperatura de 25ºC. Em uma placa de Petri, foi adicionado $Ca(NO_3)_2.4H_2O$ até atingir ¾ de sua altura. A água foi adicionada até que todo o sal se tornasse úmido, mantendo agitação com uma espátula de aço, até completa homogeneização. O excesso de água foi removido com auxílio de pipeta Pasteur (MEDEIROS, 2006). O nitrato de cálcio tetrahidratado foi adquirido da Sigma-Aldrich.

5.3 DSC – Análise calorimétrica exploratória diferencial

Em um experimento de calorimetria exploratória diferencial mede-se a variação de entalpia que ocorre entre a amostra e a referência durante o processo de aquecimento ou resfriamento, sendo capaz de gerar dados qualitativos e quantitativos sobre eventos de processos químicos e físicos, endotérmicos ou exotérmicos, como fusão, decomposição, temperatura de transição vítrea ou mudanças de massa na capacidade calorífica.

Essa técnica permitirá estimar a entalpia da desnaturação da queratina da fibra capilar após receber dado tratamento alisante (MONTEIRO, 2006).

Para os experimentos no DSC, foram utilizadas cápsulas de alumínio fechadas hermeticamente, contendo aproximadamente 5,0 mg de amostra de cada tratamento proposto. Essas amostras ficavam armazenadas em dessecador com controle de umidade relativa, conforme descrito anteriormente. O equipamento usado foi um DSC, Diamond, Perkin-Elmer, operado tanto em atmosfera de nitrogênio quanto de gás sintético super seco, com vazão de 20 mL/min. A programação empregada foi um aquecimento de 0°C a 300°C a uma taxa de 10°C/min. Os experimentos foram realizados em triplicata.

Estes testes foram realizados no Laboratório de Termoanálises e de Reologia - LabTeR da Escola de Química da UFRJ.

5.3 TGA – Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica é uma técnica capaz de determinar as variações da massa de uma determinada amostra em função da temperatura e/ou tempo quando essa amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura em atmosfera controlada.

Essa técnica foi empregada com o objetivo de analisar o comportamento térmico das amostras de cabelos tratadas com alisante e descolorante, além determinar a faixa de temperatura em que a amostra apresenta massa constante e em qual temperatura ocorre a decomposição.

O equipamento empregado foi o TGA Pyris 1, Perkin-Elmer, operado em atmosfera de nitrogênio e ar sintético super seco, com vazões de 60 mL/min na balança e 30 mL/min na amostra. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min, da temperatura ambiente até 800°C.

Cerca de 10 mg de cada amostra dos cabelos armazenados em dessecador, conforme descrito anteriormente, foram colocadas em cadinhos de platina.

Estes testes foram realizados no Laboratório de Termoanálises e de Reologia - LabTeR da Escola de Química da UFRJ.

5.4 Microscopia óptica

Além de modificações químicas, o diâmetro também é responsável por diferentes valores nas curvas de tensão-deformação. Esse fato foi observado por Feughelman, 1997, em que o deformação foi calculado usando somente o diâmetro dos cabelos úmidos tanto para fios úmidos quanto para fios secos.

Foram realizadas medições com um microscópio óptico Axiovert 40 MAT da Carl Zeiss – Software Axio Vision, no total de 60 fios de cabelo a fim de determinar o diâmetro. Os fios foram mantidos no dessecador com controle de umidade relativa do ar (50% $\pm$ 2 UR) em uma temperatura de 25°C até o momento da análise, e escolhidos randomicamente dentre as mechas disponíveis.

5.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

É uma técnica destinada à observação detalhada da superfície de uma dada amostra, sendo capaz de gerar imagens com um aumento de até 300.000 vezes e resolução de 20nm, dependendo do equipamento. Em posse desses dados, é possível avaliar propriedades da fibra capilar como: aparência geral, afinidade por produtos aplicados no cabelo, alterações morfológicas e estruturais, e adesão de partículas na superfície. A técnica baseia-se no princípio de emissão de feixes de elétrons pelo tungstênio, no formato de filamento capilar, com aplicação de uma diferença de potencial que força uma variação da aceleração dos elétrons, e assim aquecendo o filamento de tungstênio (TOMES, 2007).

A microscopia eletrônica de varredura já é bastante difundida nos estudos de cabelo. Como exemplo, amostras de fios de cabelos de múmias foram caracterizadas com técnicas como espectroscopia de absorção na região do infravermelho, MEV e AFM a fim de obter informações sobre a nutrição dos povos antigos (MANSILLA, 2011).

Para obtenção das imagens de MEV com aumento de 850 vezes, as amostras foram escolhidas aleatoriamente, colocadas em fita dupla face e recobertas com um filme fino de ouro, com auxílio de um metalizador. A apreciação da superfície capilar foi realizada com o microscópio eletrônico de varredura MEV JSM6460LV, de marca Jeol disponibilizado pelo Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise da COPPE - UFRJ.

5.6 Resistência Mecânica

A queratina, proteína presente em maior quantidade na fibra capilar, é responsável por grande parte da resistência mecânica do cabelo, devido à sua disposição em cadeias polipeptídicas helicoidais paralelas ao eixo longitudinal do fio. Além da estrutura da queratina, outros fatores influenciam a resistência: o diâmetro, tratamentos químicos, tais como alisamentos, clareamentos, tinturas e descoloração, e a condição em que se encontra o córtex (WOODRUFF, 2002).

Para medir propriedades de resistência mecânica, são utilizados equipamentos que trabalham em função da tensão, força ou carga (DIAS, 2004). Com a aplicação de uma

determinada carga, o fio capilar pode distender até 2% do seu comprimento inicial graças à sua propriedade elástica. A partir desse ponto, se houver algum aumento de carga, a fibra alonga aproximadamente de 25 a 30% do comprimento, indicando a presença de sua propriedade plástica. Se a força se mantiver constante, o fio será esticado até que haja ruptura.

A medição das propriedades físico-químicas é essencial no desenvolvimento de novas tecnologias e inovação, uma vez que o próprio estado de conservação do fio está relacionado à essas propriedades. A aplicação de uma força sobre a fibra capilar, resultando em uma deformação, é um exemplo de como essas medidas são realizadas. Uma análise das curvas tensão-deformação pode fornecer informações sobre o efeito de determinados tipos de tratamentos que aumentam a extensão do estiramento nas regiões Hookeanas e plásticas e diminuem o valor da força necessária para alterar da forma α para a forma β (STAMM *et al*., 1977)

Com a aplicação de uma tensão até a total ruptura do cabelo, observam-se três regiões distintas: a região Hookeana, a região plástica e a região pós-plástica. Na região Hookeana (até 3% de alongamento), o estiramento é proporcional à tensão exercida. A relação entre tensão e deformação nessa região representa o módulo elástico do fio. Já na região plástica, o estiramento da fibra capilar aumenta consideravelmente sem que haja acréscimo na força exercida na tensão. Na última região, pós-plástica, o comportamento é semelhante à região Hookeana – a deformação é proporcional à tensão fornecida. Essa é a região onde normalmente ocorre a ruptura e, dependendo da concentração de cistina no fio, o formato da curva pode variar (GUIOLET *et al*., 1987)

A carga necessária para que ocorra a ruptura de um fio de cabelo se encontra em uma faixa de 50 a 100 g. Em média, o ponto de ruptura é observado quando a carga se encontra no valor de 2 Kg/mm^2, e esse valor está relacionado a fatores como idade, grupo étnico e condições em que o fio se encontra.

No intuito de avaliar tal característica, as mechas foram acondicionadas em ambiente padronizado a 55 ± 5% de umidade relativa e 22 ± 2ºC. Para medidas de resistência à tração do

fio, foram selecionados 50 fios de cabelo de cada tratamento, com diâmetros na faixa de 50-70 micra, medidos com um micrômetro eletrônico marca Mitutoyo® Modelo Ip54. O equipamento Texture Analizer Ta-XT22i, com grampos de tensão acoplados e célula de carga de 25 kg foi utilizado para a medição de tração, com uma velocidade de tração de 0,5 mm/s, e distância entre as garras de 5 cm.

Este teste foi realizado pela IPclin Pesquisa Integrada, Jundiaí/SP

5.7 DMA – Análise dinâmico-mecânica

A análise dinâmico-mecânica pode ser descrita meramente como uma técnica que aplica uma força oscilante a uma determinada amostra e analisa a resposta desse material a essa força, sendo assim capaz de determinar algumas propriedades, tais como viscosidade e módulo (MENARD, 1999). Ela apresenta a relação entre as propriedades macroscópicas e as deformações macroscópicas oriundas dos rearranjos moleculares (WUNDERLICH, 1997). A força aplicada recebe o nome de tensão, sendo representada pela letra grega σ. Quando a amostra é então submetida a uma tensão, o material responde na forma de uma deformação, ɣ.

Os fios de cabelos virgens e tratados foram escolhidos randomicamente e analisados com auxílio do DMA E8000 da Perkin Elmer, disponibilizado pelo Laboratório EngePol da COPPE-UFRJ. As análises foram feitas em quintuplicata, isotermicamente a 25°C e 200°C, frequência de 1 Hz, força estática de 1 N e *strain* de 0,05 mm. A força inicial programada foi de 0,30 N com taxa de 1 N/min, tendo as análises duração de 7 minutos. Na Figura 19 observa-se a garra adotada: tensão sobre filme/fio (*Fiber Tension Clamps*).

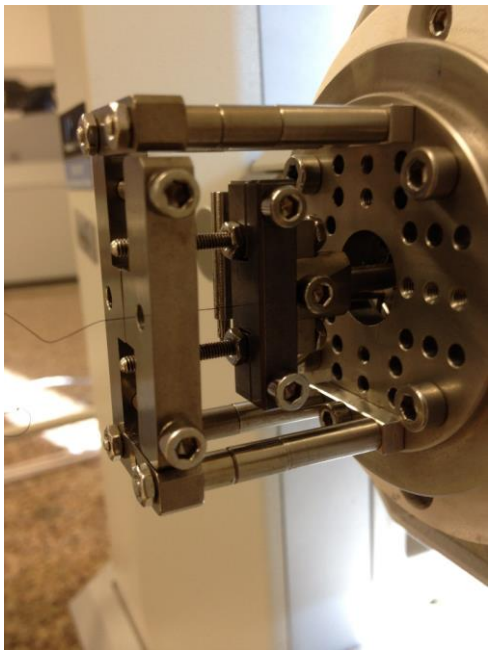

Figure 39 - Garra Fiber Tension.

Com o objetivo de compreender o comportamento viscoelástico do cabelo humano, vários estudos foram realizados usando, por exemplo, o *Texture Analyser*, ao mesmo tempo que a análise dinâmico mecânica era usada para explorar propriedades de polímeros e outros materiais. Ainda assim, só há na literatura um único trabalho que propõe novas metodologias na determinação de propriedades viscoelástica usando o DMA. Essa defasagem é devido à grande dificuldade em relação à sensibilidade limite dos instrumentos (GAO, 2009).

6. Resultados e discussões

Após os tratamentos capilares promovidos pelo descolorante e pelos quatro tipos de alisantes, as amostras apresentaram o aspecto observado na Figura 20.

Figura 190 - Amostras de cabelo humano afro virgem, tratadas com alisantes e descolorante.

6.1 Microscopia Óptica

Um conhecimento robusto da anátomo-fisiologia da estrutura capilar facilita o entendimento dos mecanismos de ação dos produtos cosméticos desenvolvidos diariamente, no intuito de modificar as características da fibra. O diâmetro, assim como o estado do córtex, influencia as propriedades da α-queratina, resistência mecânica e elasticidade.

O diâmetro do fio de cabelo apresenta diversos valores dependendo do lugar que ele se encontra. Isso se deve ao fato de que a etnia de um indivíduo pode influenciar na formação das cutículas e assim pode apresentar uma quantidade de camadas sobrepostas maior do que um indivíduo de outra raça. Cabelos afros apresentam seção transversal elipsoidal o que o torna mais suscetível a torções e a quebras; eles apresentam menos brilho. Esse formato é graças à posição que se encontra o folículo piloso no couro cabeludo (HARKEY, 1993). Além disso, o cabelo étnico, por exemplo, apresenta uma média de três camadas sobrepostas, o que acarreta uma maior susceptibilidade a ataques externos. Além disso, barbas, sobrancelhas, cílios e pelos em geral apresentam uma variação de alguns milímetros, graças aos fatores genéticos que também influenciam na textura, cor, curvatura e no tempo de crescimento do fio (FRANÇA, 2014).

As propriedades mecânicas estão diretamente relacionadas ao diâmetro do fio de cabelo. Assim como o tempo de crescimento, tamanho do bulbo e o comprimento, o valor do diâmetro é definido pelo volume das células germinativas que se encontram na papila dérmica (OHYAMA, 2007).

Além da perda de camadas cuticulares, a umidade relativa do ar também pode influenciar no valor diametral. Danos químicos tornam a cutícula mais permeável à água, levando o fio a um inchaço, aumentando assim o seu diâmetro. Seu peso pode aumentar até em 30% somente com a absorção de água (ROMANOWSKI, 1999). A entrada de água no córtex aumenta a quantidade de ligações hidrogênio das α-helix, o que aumenta a resistência mecânica além de seu diâmetro (WEI, 2005).

Tomando a Tabela 2 como base, observa-se a diminuição do diâmetro conforme os tratamentos foram realizados. Os fios virgens apresentam maiores diâmetros, visto que alisantes e descolorantes trabalham com variações de pH constantes na fibra. Se essa oscilação de pH não for controlada, danos podem ocorrer nas cutículas da fibra capilar, gerando até rompimento de parte dessas partículas, diminuindo assim seu diâmetro.

Tabela 2 – Diâmetros dos Fios

Fio (µm)	Descolorido	Virgem	Guanidina	Ácido Glioxílico	Hidróxido de sódio	Tioglicolato de amônio
1	18,68	33,34	21,45	17,11	33,35	26,32
2	21,58	36,58	15,00	17,75	31,32	28,16
3	14,74	33,42	17,50	20,13	32,11	28,42
4	16,05	34,08	20,26	17,37	30,40	29,74
5	16,18	37,11	14,47	18,35	30,92	30,39
6	14,08	39,34	16,45	14,48	30,39	32,76
7	19,34	43,95	15,13	15,97	28,68	33,29
8	20,00	44,47	14,47	20,53	26,97	31,68
9	17,5	40,85	14,98	14,74	27,50	29,14
10	16,10	38,65	16,85	17,24	27,37	31,37
Média	17,425	38,179	16,656	17,367	29,901	30,127
DP	2,421	4,057	2,454	2,001	2,175	2,195
CV (%)	13,893	10,626	14,733	11,521	7,2740	7,2858

Os resultados indicam que os fios virgens apresentam um diâmetro maior quando comparados aos alisados e descoloridos. Ao observar os fios com tioglicolato de amônio, é possível visualizar um aspecto mais grosso dentre os fios alisados com outros princípios ativos. Esse aumento do diâmetro nos fios com tioglicolato pode sugerir que houve um intumescimento da queratina durante o processo alisante.

6.2 TGA – Análise Termogravimétrica

As Figuras de 21 a 26 apresentam a sobreposição entre as amostras de cabelo obtidas sob atmosfera de ar e N_2 a uma vazão de 20 mL/min e razão de aquecimento de 10°C/min.

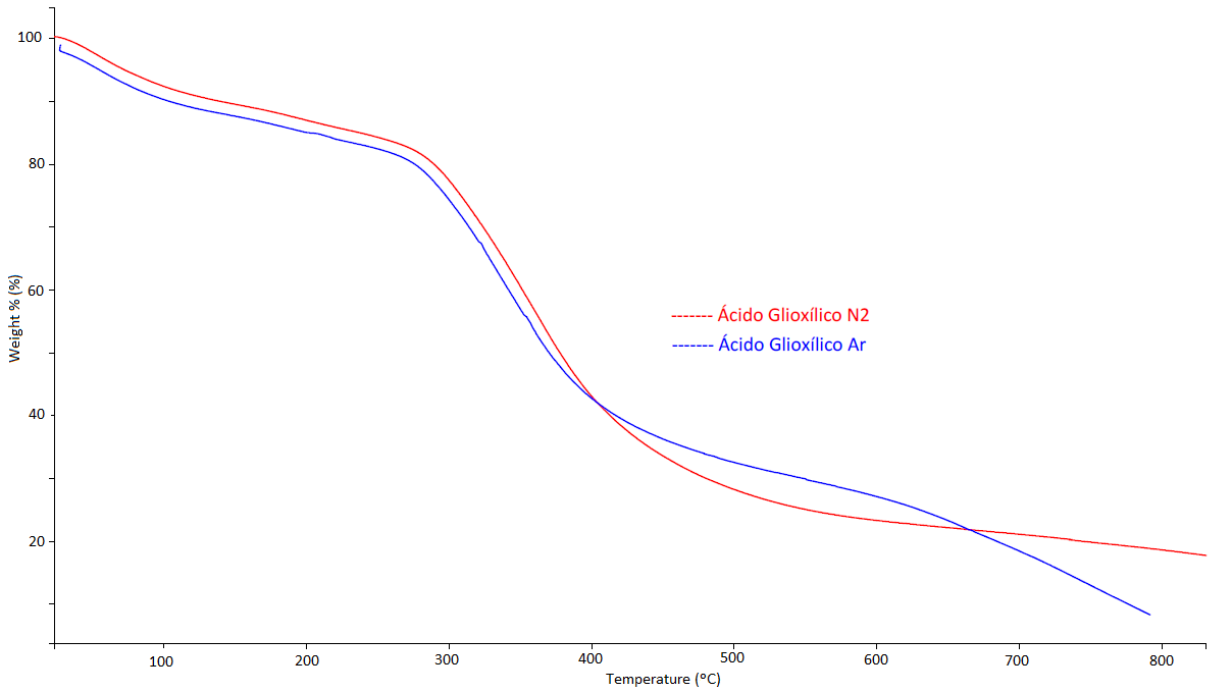

Figura 41 - Termograma de amostra de cabelo alisado com ácido glioxílico sob atmosfera de ar e N2.

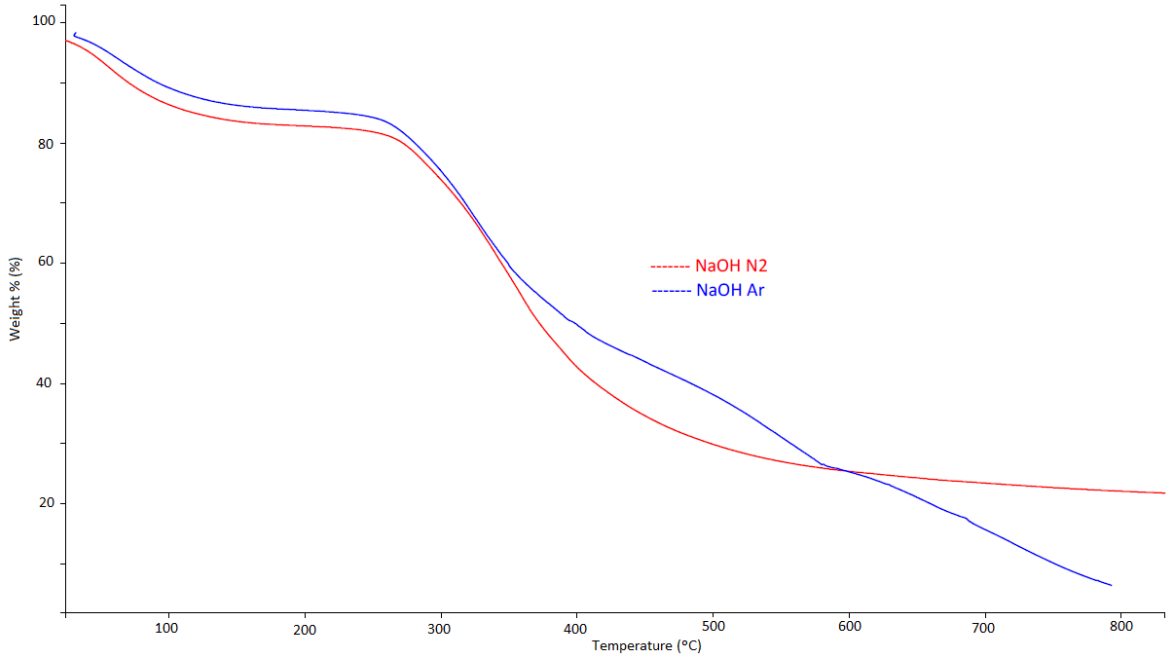

Figura 20 - Termograma de amostra de cabelo alisada com hidróxido de sódio sob atmosfera de ar e de N_2.

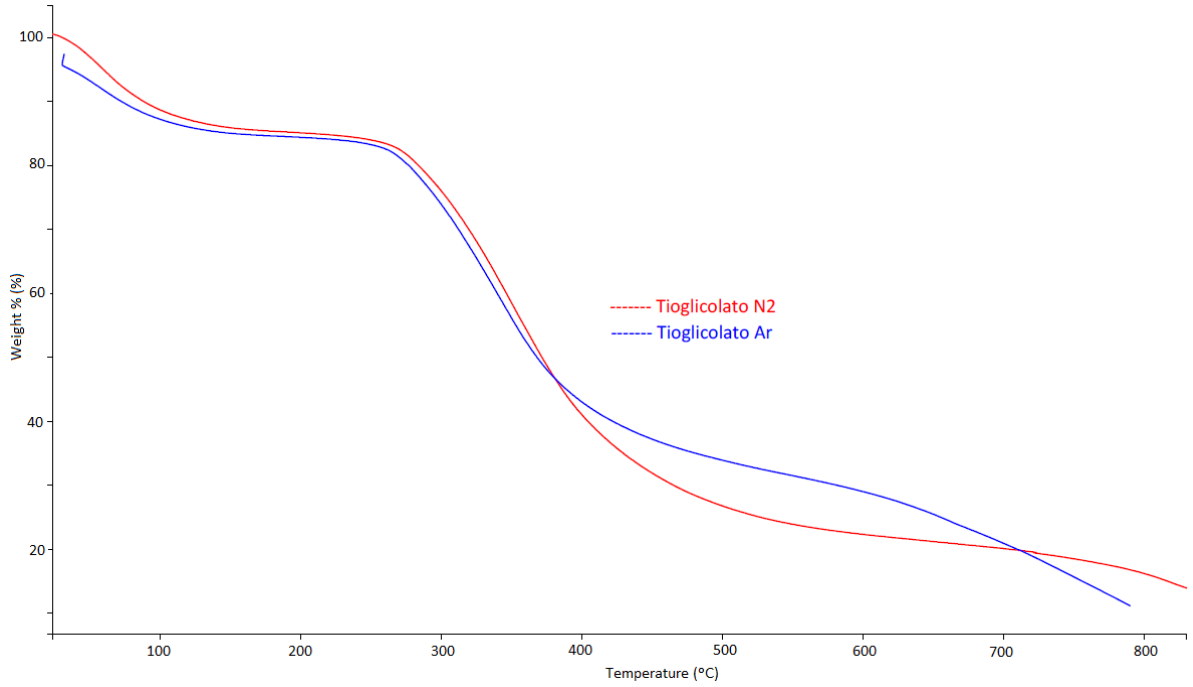

Figura 213 - Termograma de amostra de cabelo alisada com tioglicolato de amônio sob atmosfera de e ar de N_2.

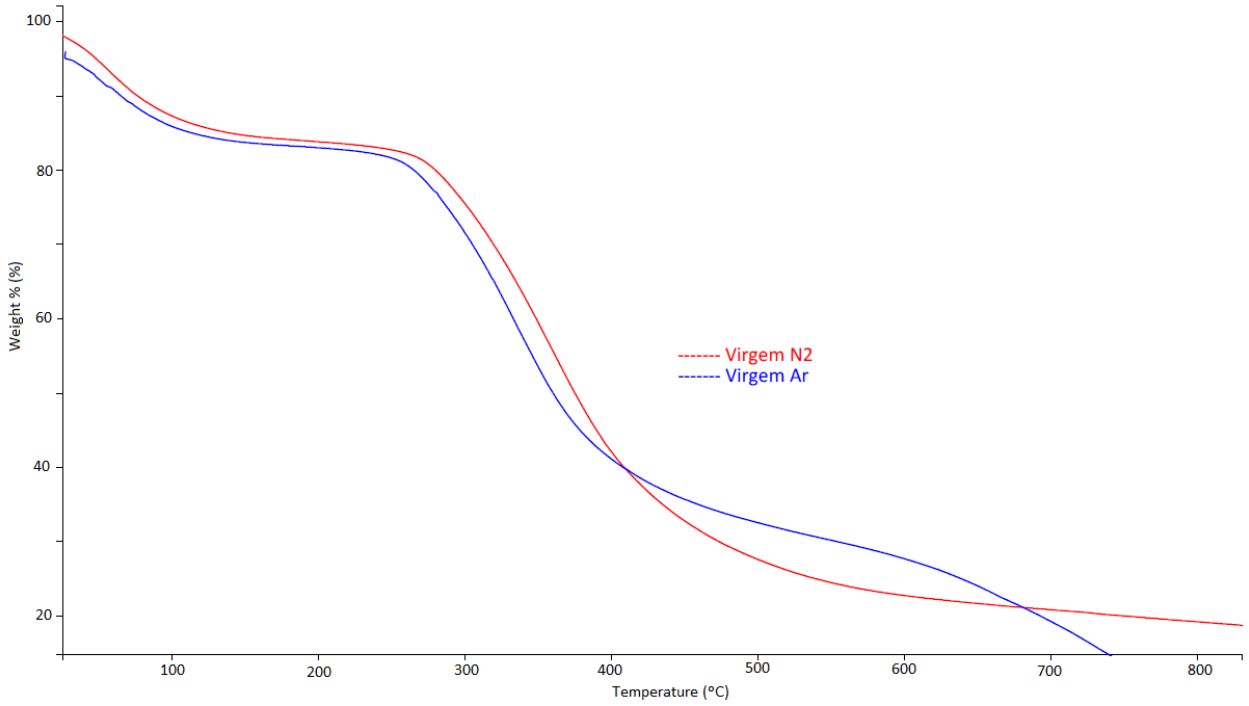

Figura 224 - Termograma de amostra de cabelo virgem sob atmosfera de ar e de N_2.

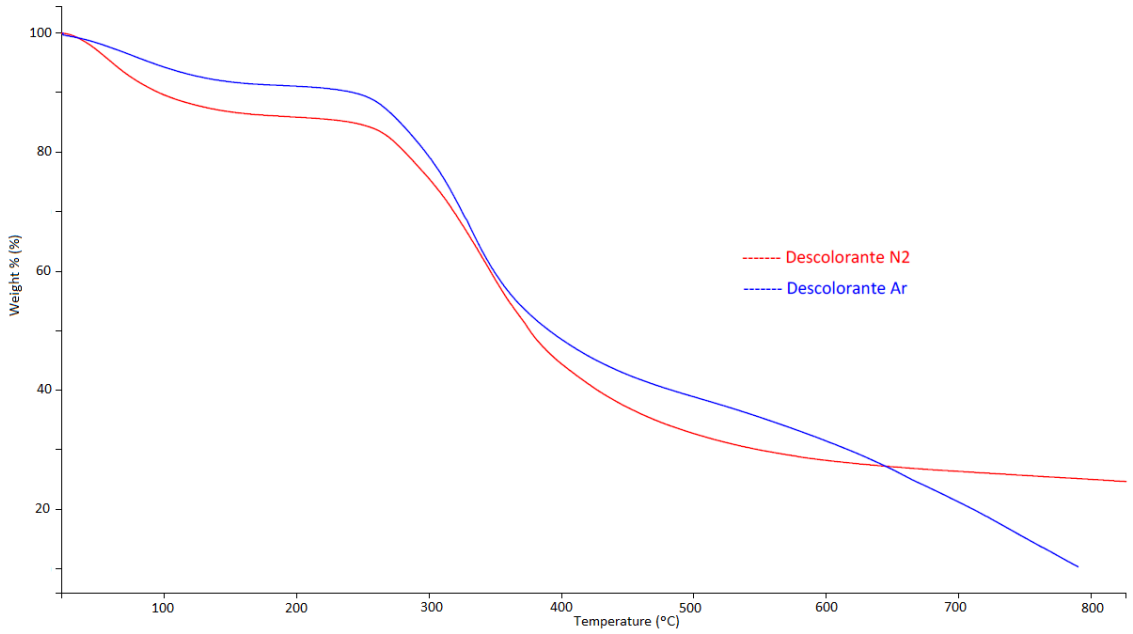

Figura 235 - Termograma de amostras de cabelo tratadas com descolorante sob atmosfera de ar e de N_2.

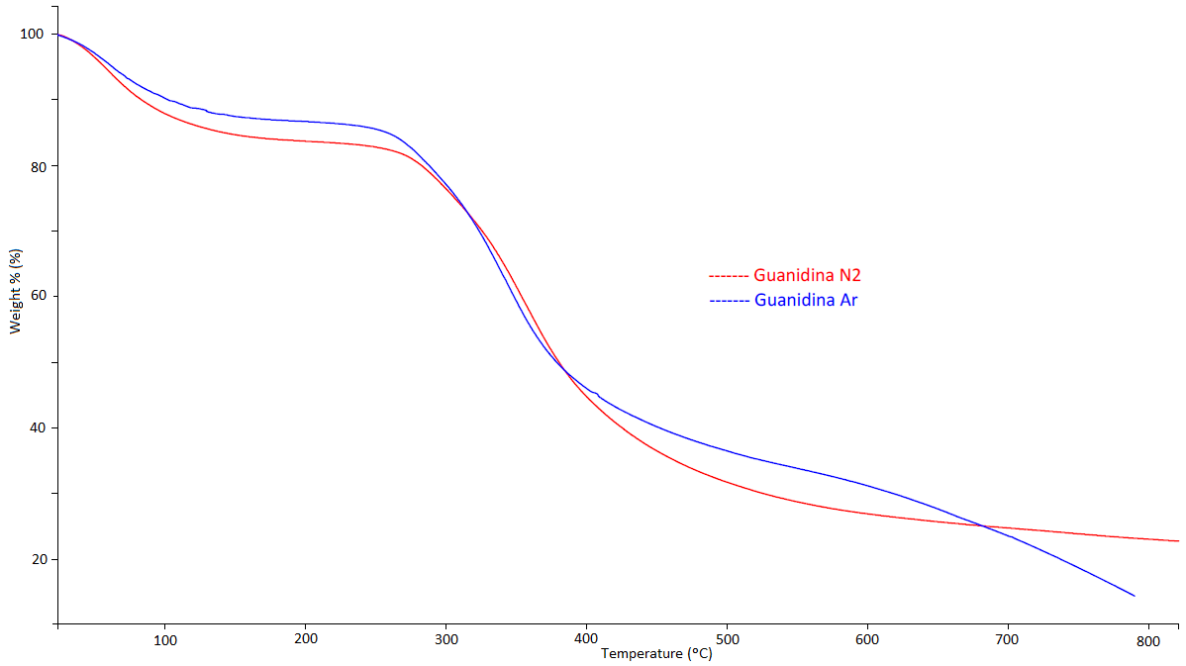

Figura 246 - Termograma de amostra de cabelo alisada com carbonato de guanidina sob atmosfera de ar e de N_2.

A atmosfera de ar foi proposta no intuito de reproduzir uma real condição na qual o cabelo humano é exposto. Realizadas sob duas atmosferas diferentes (ar - indicado em azul - e N_2 - indicado em vermelho) e tendo seus resultados comparados, nota-se pequena diferença no comportamento das amostras ao longo da análise. Porém observa-se que os tratamentos mais agressivos chegam ao final da análise mais rapidamente em atmosfera oxidante (ar). Outra diferença observada é a menor perda mássica sob atmosfera de nitrogênio em relação à atmosfera de ar, fato que pode ser atribuído à presença majoritária de oxigênio, proporcionando uma maior degradação oxidativa do material orgânico restante da amostra (MONTEIRO, 2003).

Para apresentar melhor os resultados, uma tabela foi construída com as temperaturas do pico de cada evento e porcentagem de perda mássica.

Tabela 3 - Temperatura do pico (ºC) e perda de massa (mg) dos eventos observados durante a análise termogravimétrica com razão de aquecimento de 10ºC/min sob atmosfera de ar e de N_2

Amostras	Primeiro Evento				Segundo Evento				ONSET	
	Ar		N_2		Ar		N_2		Ar	N_2
	T_{pico} (ºC)	Perda de massa (%)	T_{pico} (ºC)	Perda de massa (%)	T_{pico} (ºC)	Perda de massa (%)	T_{pico} (ºC)	Perda de massa (%)	Segundo Evento	
V	57,21	13,38	59,01	14,59	344,51	73,18	358,09	66,24	285,03	283,54
A.G	57,35	11,91	57,54	10,98	342,97	77,82	358,85	69,32	286,16	290,32
G	58,73	13,23	60,48	16,32	342,18	72,32	355,75	60,84	282,65	292,81
H.S	65,98	13,09	57,80	14,68	324,42	80,32	354,18	62,83	272,49	282,85
T	57,53	13,24	59,56	15,34	340,57	75,18	352,14	70,74	275,65	283,50
D	74,13	8,83	58,41	14,06	331,77	80,74	343,70	61,21	274,46	276,35

Legenda: V – Virgem; AG – Ácido Glioxílico; G – Guanidina; HS – Hidróxido de Sódio; T – Tioglicolato de amônia; D – Descolorante

Foram observadas duas perdas de massa bem distintas e definidas, indicando o nível de degradação das amostras de cabelo após alisamento e descoloração. A primeira perda de massa observada começa a partir de 70ºC - 80ºC, com T_{pico} de DTG entre 58,01ºC e 72,37ºC, referentes a uma perda mássica entre 8,83% e 16,32% correspondente à eliminação de água que se encontra na parte mais superficial da fibra capilar. O segundo evento de perda de massa ocorre com início em 230ºC - 250ºC, região atribuída à desnaturação da α-queratina, apontando a desestruturação com degradação orgânica das micro e macrofilbrilas e córtex, chegando a sua total degradação em torno de 500ºC e a perda de massa pode chegar a 70,74%.

Há uma tendência de esperar que a T_{Pico} do primeiro decaimento de massa de cabelos virgens fosse maior do que para cabelos quimicamente tratados, já que se atribui que um cabelo mais hidratado precisaria de uma temperatura maior para perder suas moléculas de hidratação, porém o raciocínio deve seguir a premissa de que quanto maior o número de moléculas, maior será o movimento entre as moléculas de água, e assim, menor deverá ser a temperatura para a perda dessas moléculas. Com isso, a indicação de que as amostras virgens tenham mais moléculas de água pode ser comprovada.

Observando as temperaturas de Onset do segundo decaimento, relativas à transição *helix/coil*, é possível classificar o grau de dano referente a cada tratamento. A temperatura Onset mais alta em atmosfera de ar é para as amostras tratadas com ácido glioxílico. Esse comportamento pode ser explicado pela formação de uma espécie de filme protetor e impermeabilizante obtido na conexão dos aminoácidos presentes na solução de queratina do produto com o ácido glioxílico na superfície do fio. Essa nova cobertura funciona como uma espécie de proteção do córtex, retardando a desnaturação da cadeia polipeptídica. Sendo assim, os tratamentos são capazes de proporcionar maior ou menor proteção aos fios, já que com as modificações nas ligações dissulfídicas altera-se a temperatura necessária para danificar a estrutura da α-queratina, e consequentemente a fibra capilar.

Desconsiderando a amostra tratada com ácido glioxílico, devido ao filme que atua como uma espécie de proteção, a amostra virgem é a que requer a maior temperatura para desnaturar a queratina, seguida da guanidina, tioglicolato, descolorante e hidróxido de sódio.

Em atmosfera de N_2 esse comportamento é bastante semelhante. Porém, o comportamento esperado era que a desnaturação da cadeia polipeptídica de cabelos virgens ocorresse em menores temperaturas, visto que esses tipos de tratamentos tendem a desorganizar a queratina da fibra capilar, entretanto esse comportamento não foi conclusivo nessa análise.

As Figuras 27 e 28 mostram a sobreposição das curvas termogravimétricas obtidas sob atmosfera de ar e sob atmosfera dinâmica de nitrogênio.

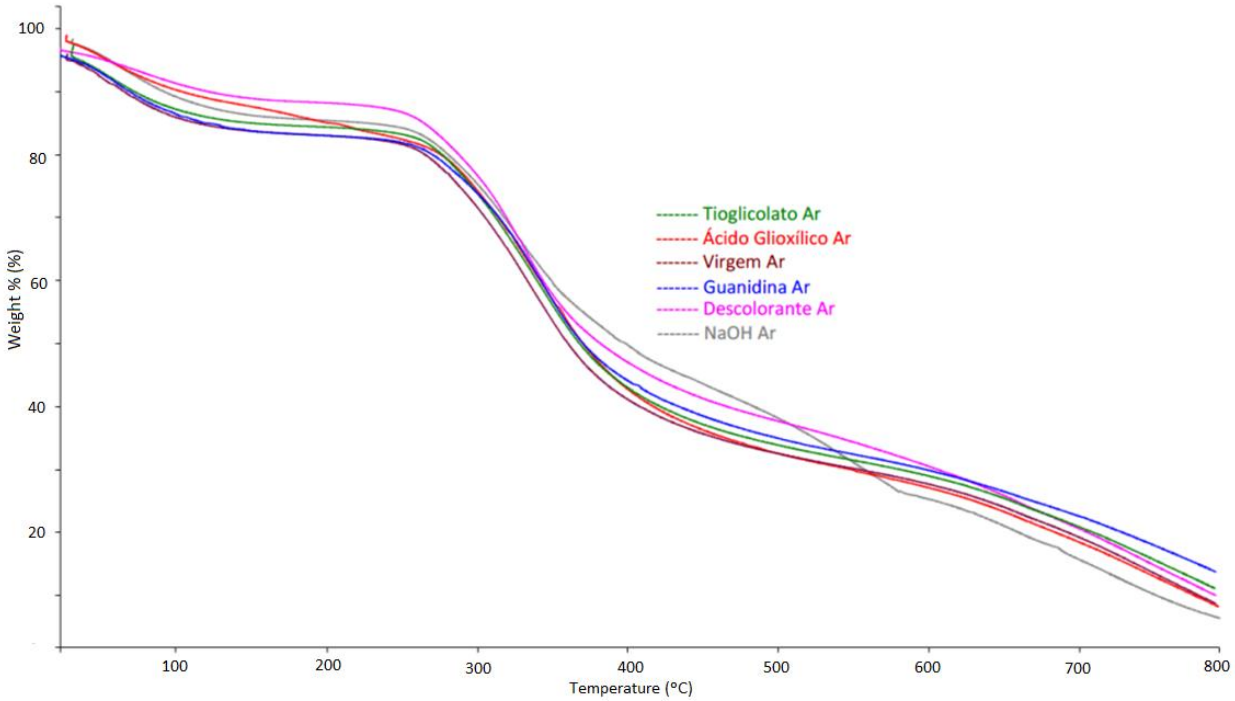

Figura 257 - Sobreposição das curvas termogravimétricas sob atmosfera de ar.

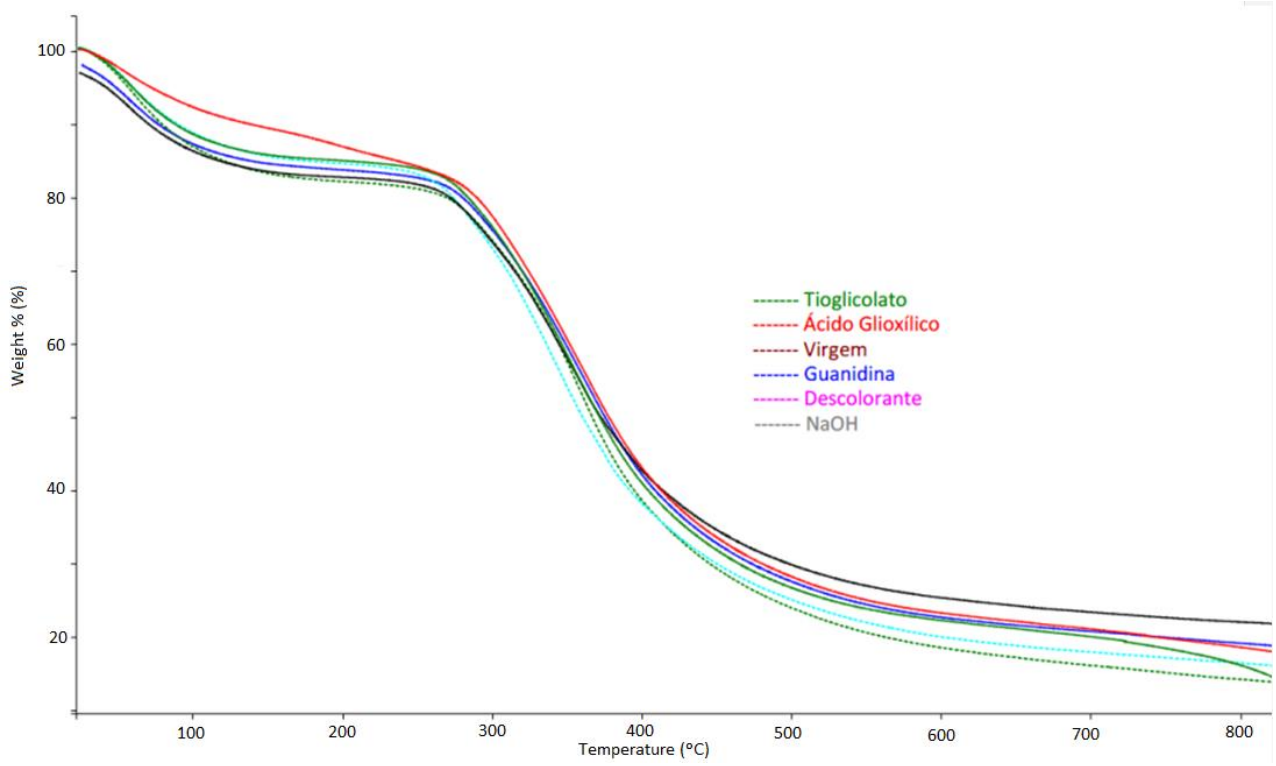

Figura 268 - Sobreposição das curvas termogravimétricas sob atmosfera de N_2.

Após observar os termogramas de amostras de cabelo tratadas com os quatro alisantes mais usados no mercado, além de amostras descoloridas e virgens, tanto em atmosfera de ar quanto em atmosfera de nitrogênio, nota-se que há uma semelhança nas curvas em relação aos fenômenos ocorridos ao longo da análise. Porém percebe-se que em atmosfera de ar, a massa ao final da corrida, por volta de 650ºC, é menor do que em atmosfera de nitrogênio. Isso deve-se ao fato de que em ar ocorre uma oxidação do material orgânico, dando início, assim, à eliminação de carbono elementar e de alguns produtos restantes da decomposição que se encontram adsorvidos nesse material carbonáceo. O restante de massa, ou cinzas, pode ser atribuído à presença de materiais inorgânicos, em sua grande maioria.

6.3 DSC – Análise calorimétrica exploratória diferencial

A análise calorimétrica diferencial já é bastante difundida para amostras de cabelo humano como metodologia para investigação da temperatura de fusão da α-queratina. No presente trabalho, as curvas de DSC comprovaram ser eficientes na avaliação do nível de degradação das fibras capilares pós-tratadas.

A Figura 29 apresenta a sobreposição das curvas das análises calorimétricas diferenciais. As informações expressas na Tabela 4 são referentes às temperaturas dos picos de degradação da α-queratina e às suas variações de entalpia obtidas na faixa de temperatura de 25 a 300ºC, com uma taxa de aquecimento de 10ºC/min sob atmosfera.

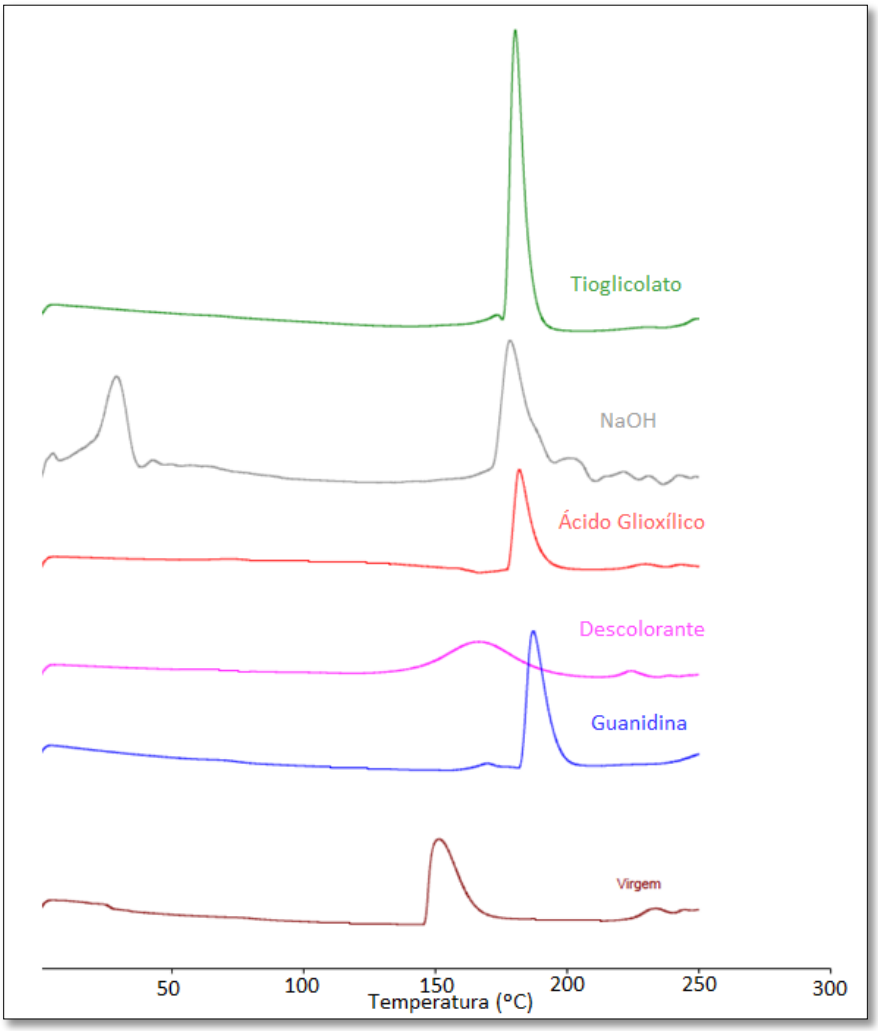

Figura 29 - Curvas de DSC das amostras de cabelo virgem e pós tratadas sob atmosfera de N2.

Tabela 4 - Valores de ΔH e T_{pico} das amostras sob atmosfera de N_2

Amostra	ΔH (J/g)	T_{Onset} (ºC)
Tioglicolato	217,41	176,74
NaOH	163,99	171,92
Ácido Glioxílico	99,30	177,52
Descolorante	198,18	173,13
Guanidina	141,76	182,67
Virgem	134,71	164,30

As curvas de DSC indicam que processos endotérmicos ocorrem ao longo da análise. Um pico da evaporação da água era esperado, devido às moléculas de água presentes no fio, ligadas por ligações de hidrogênio que requerem uma determina quantidade de energia para que ocorra a clivagem dessas ligações. Porém, para as curvas das seis amostras, nota-se somente um principal evento: a fusão da α-queratina. Como os experimentos foram realizados em panelas lacradas, a evaporação inicial da água aumenta a pressão dentro da panela muito rapidamente, anulando o processo de evaporação. Com essa cessação, há uma diminuição na temperatura de ponto de fusão da α-queratina, explicada pela Teoria de Flory, que alega que as moléculas de água interagem com a cadeia polipeptídica quando ela entra em processo de fusão (CAO, 1999).

Após 200ºC, são observados outros picos endotérmicos e até um exotérmico na amostra de tioglicolato, sendo procedentes de oxidações e degradações térmicas de outros componentes presentes na fibra capilar (CAO, 2005). As variações nos valores de ΔH são decorrentes dos danos causados pelos processos químicos dos tratamentos cosméticos que manipulam uma nova estrutura da queratina, principalmente das ligações dissulfídicas que são as responsáveis pela conformação α da queratina, tornando-as mais desorganizadas. Isso exige consequentemente menos energia para fundir a estrutura, já modificada anteriormente pelos tratamentos químicos. Dessa forma, uma maior organização das cadeias polipeptídicas pode ser relacionada a uma maior temperatura para desnaturação da queratina (MONTEIRO, 2005).

Para que a apreciação pudesse ser mais realista, as análises de DSC também foram realizadas sob ar atmosférico. A Figura 30 apresenta as curvas de DSC. Para que as informações, tais como temperatura de pico e variação de entalpia pudessem ser melhor compreendidas, foi construída a Tabela 5 com os dados obtidos na faixa de temperatura de 25 a 300°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

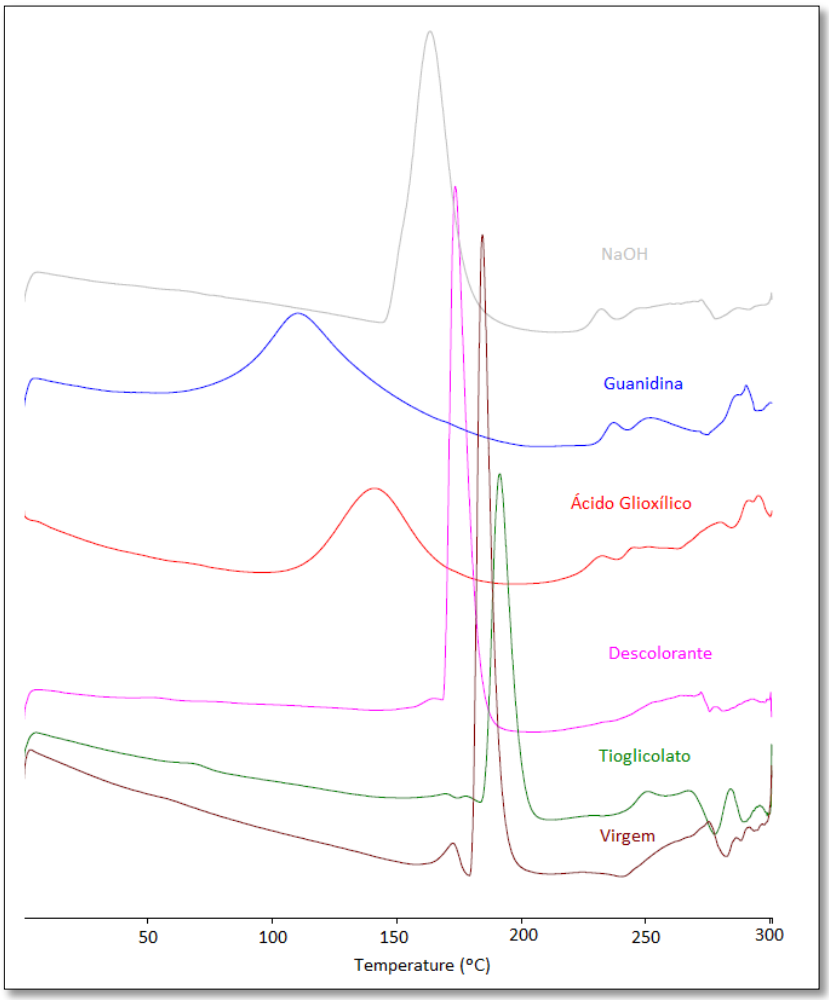

Figure 30 - Curvas de DSC de amostras de cabelo virgem e pós tratadas sob atmosfera de ar.

Tabela 5 - Valores de ΔH e T_{pico} das Amostras sob Atmosfera de Ar

Amostra	ΔH (J/g)	T_{Onset} (ºC)
NaOH	241,83	147,74
Guanidina	163,91	180,89
Ácido Glioxílico	145,99	121,23
Descolorante	211,51	169,13
Tioglicolato	132,21	185,54
Virgem	200,60	165,68

A amostra tratada com ácido glioxílico novamente apresenta características que podem trazer interpretações equivocadas, devido ao filme que age como uma espécie de proteção, quando na verdade torna o fio mais rígido, e consequentemente quebradiço. Apresentando a menor temperatura de Onset, é possível afirmar que a estrutura da α-queratina para amostras tratadas com ácido glioxílico são as mais danificadas internamente, uma vez que quanto maior a perda de material cristalino, menor será a energia e a temperatura necessária para desnaturação da estrutura (WORTMANN, 2002). Seguindo o mesmo raciocínio, o segundo tratamento mais danoso para a fibra capilar é o hidróxido de sódio, com temperatura de início da fusão do material proteico. Os valores da temperatura de Onset devem ser avaliados concomitantemente com os dados de entalpia. Note que a amostra virgem apresenta a terceira menor temperatura de Onset, porém a entalpia apresenta um valor considerável de 200,60 J/g. A queratina da amostra tratada com hidróxido de sódio começa a desnaturar primeiro que as amostras dos outros tratamentos, porém é a que contém as estruturas com maior nível de desorganização, fato este que aumenta a entalpia do segundo evento.

É importante frisar que aparelhos modeladores de cabelos, como *babyliss*, secadores e chapinhas, trabalham na faixa entre 130 e 200ºC, ocorrendo nessa etapa uma transformação estrutural dos fios, antes que ocorra a sua degradação térmica. Com o auxílio desses aparelhos com altas temperaturas, ocorre um amolecimento da fibra capilar, causada pelo rompimento de algumas ligações dadas pelo calor, o que permite uma nova modelagem ao cabelo. Portanto,

um controle cauteloso deve ser feito, a fim de que não ocorra uma decomposição térmica da fibra, uma vez que a temperatura de transição vítrea é próxima à temperatura de degradação da queratina. Já é de conhecimento na área que após vários ciclos de aquecimento as temperaturas de transição vítrea diminuem e as temperaturas de desnaturação da queratina aumentam consideravelmente, até certo ponto em que a transição vítrea deixa de ocorrer, sendo substituída pelo processo de decomposição do fio; um dano permanente.

6.4 DMA – Análise Dinâmico Mecânica

A análise dinâmica mecânica (DMA) é capaz de medir a deformação sofrida em um determinado material (sólido ou líquido viscoso) quando é aplicada uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude sob variação de temperatura ou frequência. Para cada tensão existe uma deformação correspondente que representa a tendência do material em voltar à sua condição normal. A deformação é a mudança do estado original de determinada substância causada pela tensão exercida (CASSU, 2005).

O Módulo de Young pode ser obtido pela curva tensão *versus* deformação representada na Figura 31. Todas as medidas foram tomadas na região elástica, delimitada pela tangente à curva.

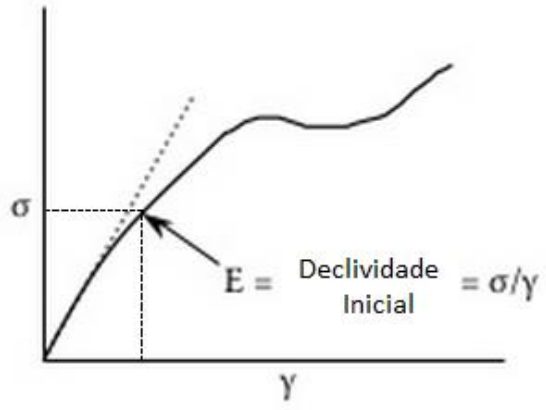

Figura 271 - Curva tensão *versus* deformação.

Para uma melhor caracterização do material é preciso calcular o Módulo de Young, que consiste no *slope* da curva de tensão x deformação na região linear inicial. Esse módulo e os demais fatores determinantes da deformação dependem de variáveis como idade, etnia, constituição química e estrutura do fio. Mais ainda, a real condição do córtex é algo bastante relevante.

Os dados obtidos no ensaio para a determinação do Módulo de Young estão representados na Tabela 6, para a temperatura ambiente e para a 200ºC, respectivamente.

Tabela 6 - Valores Médios do Módulo de Young em Temperatura Ambiente e a 200ºC

Módulo de Young (GPa)

Amostra	T = 25ºC	T = 200ºC
Virgem	24,58	28,14
Hidróxido de Sódio	46,77	63,23
Ácido Glioxílico	117,69	145,30
Descolorante	126,11	142,03
Guanidina	146,32	157,76
Tioglicolato de amônio	41,27	43,82

Todas as médias foram calculadas com os valores determinados em cinco repetições de fios de cabelo selecionados randomicamente. O teste *One Way* ANOVA foi realizado e indica que a diferença entre os valores é estatisticamente significativa, considerando um nível de significância de 5%.

O fato da não obtenção de uma boa diferença estatística é dado pelo alto valor do desvio-padrão que por sua vez é devido à variabilidade dos fios de cabelo. O espaço amostral do ensaio deveria ser compatível com a exigência dessa variabilidade.

Em ambas as temperaturas a amostra tratada com guanidina apresenta o maior valor de módulo de Young. Sendo esse módulo referente ao potencial de rigidez que o material responde quando sofre uma tensão, conclui-se que o alisante de hidróxido de guanidina é o

tratamento que produz maior inflexibilidade à fibra capilar. O esperado, como já mencionado, seria uma maior rigidez na amostra tratada com ácido glioxílico, uma vez que o filme formado em torno do fio devido às ligações das queratinas e do ativo na superfície o tornam menos maleável. Além disso, a amostra virgem também deveria apresentar um alto valor de módulo de Young, já que esses tratamentos alisantes e de descoloração reduzem a densidade das ligações dissulfídicas encontradas no córtex, o que poderia resultar em uma maior maleabilidade entre as ligações, tornando o fio mais flexível.

Mesmo com um alto desvio-padrão foi comprovada a influência da variável temperatura em relação às diferentes amostras. Já se sabe que as propriedades de tensão estão relacionadas com o nível de umidade presentes no fio de cabelo. Com o aumento de temperatura, há uma perda de água, perda essa capaz de alterar suas propriedades tênseis e consequentemente os valores observados na análise dinâmico-mecânica (GAO, 2007).

Além da relação da umidade com as propriedades mecânicas, pode ocorrer um rearranjo das cadeias polipeptídicas da queratina para o início do seu processo de desnaturação. Pode-se concluir que com uma menor densidade de *cross-linking*, há uma maior flexibilidade dos fios.

É importante frisar que não necessariamente um fio mais resistente é um fio mais elástico. Uma comparação entre os resultados de resistência mecânica mostra que o tratamento com de hidróxido de sódio é o alisamento que provoca uma diminuição na força do fio, porém é um dos menos elásticos, sendo somente mais elástico do que as amostras virgens.

Quando comparadas as amostras de descolorante e ácido glioxílico é possível observar que à temperatura ambiente, o módulo de Young do descolorante é maior do que o ácido glioxílico, porém a 200°C esses valores se invertem. Sendo assim, a temperatura produz uma influência menor na descoloração, visto que na quebra da estrutura a temperatura não atua como um tipo de catalisador na quebra da estrutura polimérica da melanina. Em ordem decrescente de capacidade de inflexibilidade em temperatura ambiente estão as amostras virgens, seguida de hidróxido de sódio, ácido glioxílico, descolorante, guanidina, e finalmente o tioglicolato de amônio.

6.5 Resistência Mecânica - Texture Analizer

Um estudo já bastante difundido na área, e assim pode ser usado como um perfil básico para comparação, é o uso do analisador de textura(*texture analyzer*) para a avaliação da resistência à tração da fibra capilar. Utilizando-se 50 fios de cabelo de cada tratamento, os seguintes valores de força máxima (N) foram obtidos:

Tabela 7 - Valores de força máxima (N)

	Virgem	Ácido Glioxílico	Tioglicolato de amônio	Guanidina	Descolorante	Hidróxido de sódio
Média	1,01	0,90	0,85	0,81	0,82	0,73
DP	0,188	0,204	0,165	0,207	0,209	0,138
CV (%)	18,61	22,66	19,41	25,55	25,48	18,90

No Anexo 2, encontram-se os valores de tensão de força máxima (N) determinados para cada um dos 50 fios por tratamento capilar, com seus respectivos desvios-padrão e coeficiente de variação. Todas as médias foram calculadas com os valores determinados em cinquenta repetições de fios de cabelo selecionados randomicamente. O teste *One Way* ANOVA foi realizado para indicar se a diferença entre os valores é estatisticamente significativa, considerando um nível de significância de 5%. Com a análise dos dados estatísticos foi possível verificar que não houve diferença estatisticamente significativa ($p<0,05$) entre os tratamentos com guanidina, descolorante e hidróxido de sódio, fato também observado entre os tratamentos com ácido glioxílico, tioglicolato de amônio, guanidina e descolorante. Outra observação importante foi que as mechas virgens apresentaram diferença estatisticamente significativa ($p<0,05$) com todos os demais tratamentos.

Observando os valores médios da força máxima (N) exercida até ruptura total do fio, pode-se propor uma ordem decrescente de força: virgem > ácido glioxílico e tioglicolato > guanidina e descolorante > hidróxido de sódio. Esses resultados corroboram o fato de que a força máxima de estiramento da fibra capilar está diretamente ligada à manutenção das propriedades físico-químicas. Tratamentos como alisamentos, descoloramento e tinturas são capazes de alterar a estrutura do fio com ligações quimicamente fortes aumentando ou

diminuindo sua resistência mecânica ou qualquer outra propriedade físico-química. Novamente, é necessário esclarecer que um fio mais rígido pode não sofrer uma grande deformação, o que não significa que ele seja um fio saudável. A rigidez excessiva pode ocasionar a ruptura do fio mais facilmente, assim como uma fibra mais elástica pode não apresentar em seu córtex estruturas da cadeia polipeptídica em bom estado.

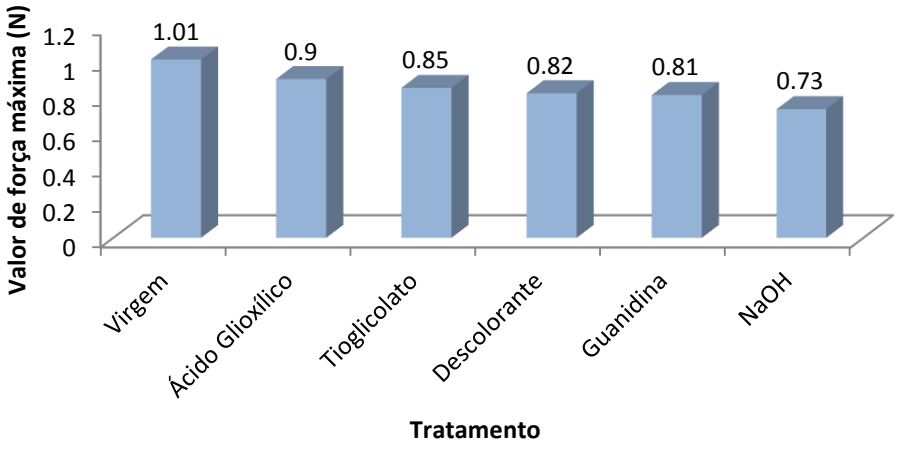

Figure 32 - Valores de força máxima (N) do fio de cabelo para os tratamentos.

6.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 33 apresenta micrografias MEV com aumento de 850 vezes das amostras de cabelo virgem e após tratamentos químicos. Mesmo sendo virgem, o cabelo sofre com agressões diárias dos raios UV, o ato de pentear, o vento, a poluição, o desgaste com movimentos mecânicos na lavagem dos fios. Esses danos também podem ser observados nas amostras virgens (Figura 33 (f)), mesmo que seja com menor intensidade. Nas amostras que sofreram tratamentos químicos, observam-se cutículas arqueadas, deixando o córtex suscetível a maiores danos, além de facilitar a passagem de água para o interior do fio, capaz assim de alterar até suas propriedades mecânicas. Na imagem da Figura 33(a), que corresponde ao fio tratado com ácido glioxílico, há uma espécie de fissura, sem cutículas contínuas na superfície. Essa descontinuidade de cutículas causa um desnível na superfície do fio, não permitindo que a

luz reflita alinhadamente, explicação para a falta de brilho perceptível em uma análise sensorial rápida.

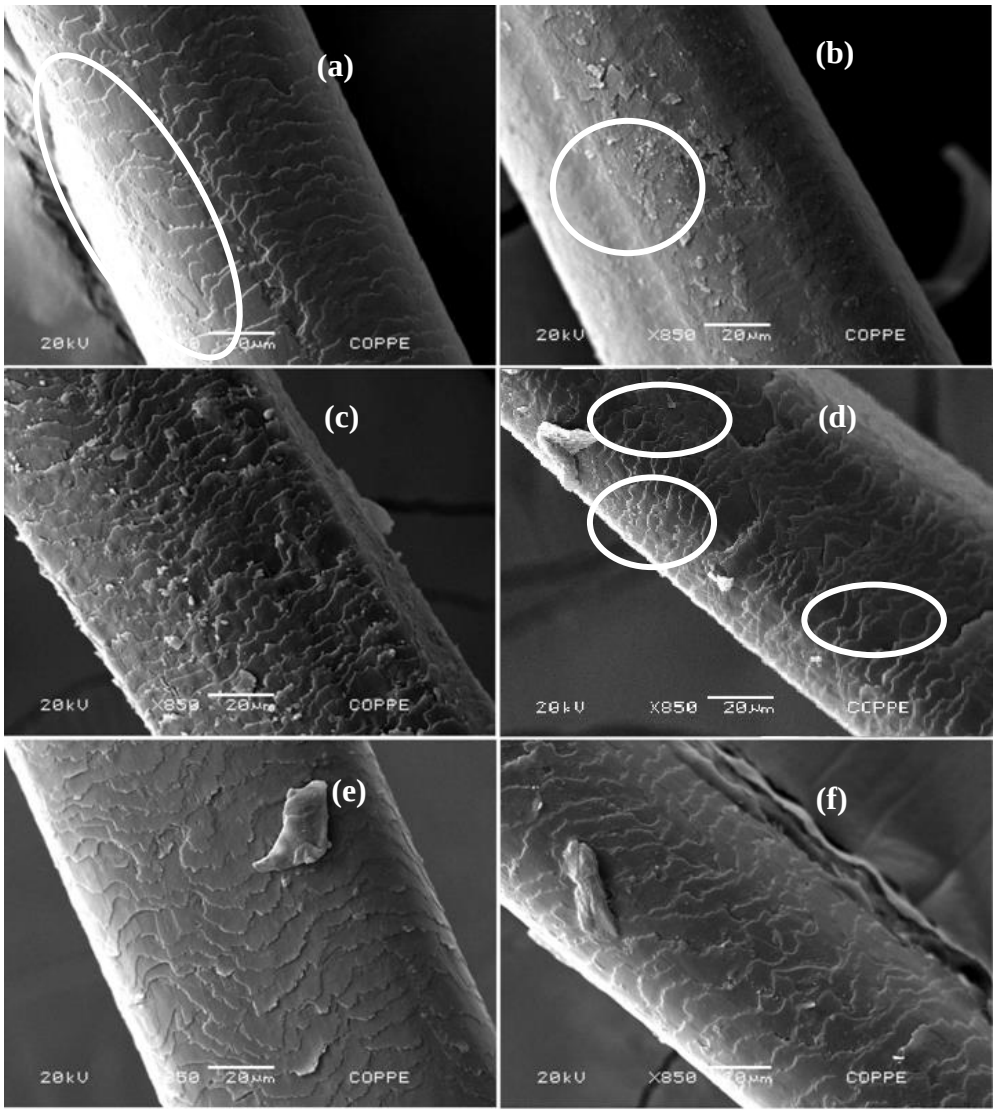

Figura 33 - Imagens de MEV de amostras de cabelo tratado com ácido glioxílico (a), descolorante (b), guanidina (c), hidróxido de sódio (d), tioglicolato de amônio (e), virgem (f).

Na amostra descolorida (Figura 33(b)), os ataques provocados pelos produtos químicos empregados no clareamento da mecha são responsáveis pela perda de cutículas, formando uma cavidade e ocasionando os mesmos problemas de falta de brilho e alterações na tensão dos fios. Visualmente, a amostra alisada com guanidina (Figura 33(c)) foi a que apresentou a pior estética. Por estar com grande parte das cutículas não seladas, aumentam-se os nós e o

desembaraçar se torna uma difícil tarefa. As imagens de MEV corroboram a sensação no toque de um cabelo áspero e opaco, graças à irregularidade da sua superfície. Para uma melhor visualização da capacidade da guanidina de causar dano, o fio da Figura 34 sequer apresenta cutículas, removidas com a intensidade na variação de pH que pode chegar a 13 dependendo da concentração do ativo alisante no intuito de alisar cabelos mais rebeldes, ou ainda no processo mecânico com pente fino necessário no procedimento de uso indicado pelo fabricante.

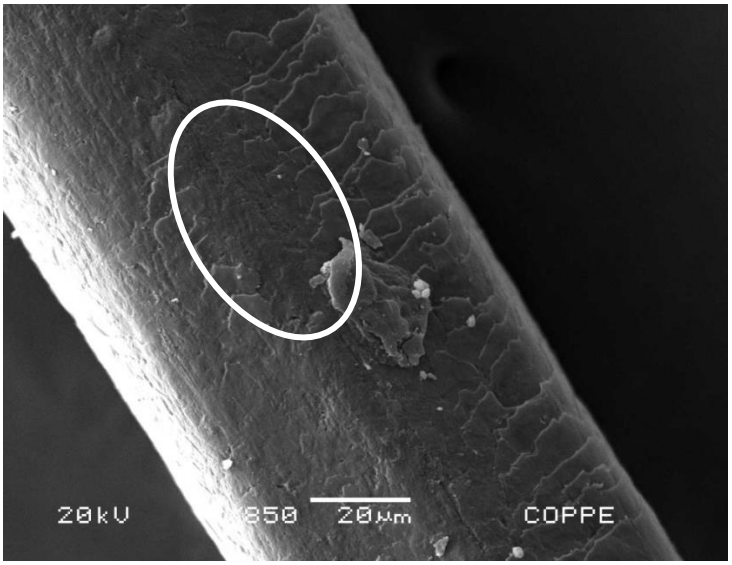

Figura 34 - MEV amostra de cabelo tratado com guanidina.

As amostras tratadas com hidróxido de sódio (Figura 33(d)) também apresentam danos muito facilmente visíveis a olho nu, fato que é confirmado com as imagens do MEV da Figura 33 (b) e na Figura 35, em que a perda de camada cuticular também ocorre. Tendo seu modo de uso igual ao da guanidina, com alto pH e estiramento mecânico com o auxílio de pentes, um cabelo afro que já apresenta um fio fino, é facilmente danificado. É necessário então um bom controle dessa variação para que as cutículas não sejam perdidas ou danificadas durante o processo, evitando assim que se tornem vulneráveis à quebra total. Todo esse dano resulta em um aspecto opaco (derivado da falta de brilho que é dependente da luz que reflete na superfície do fio), além do toque áspero e a desproteção do córtex.

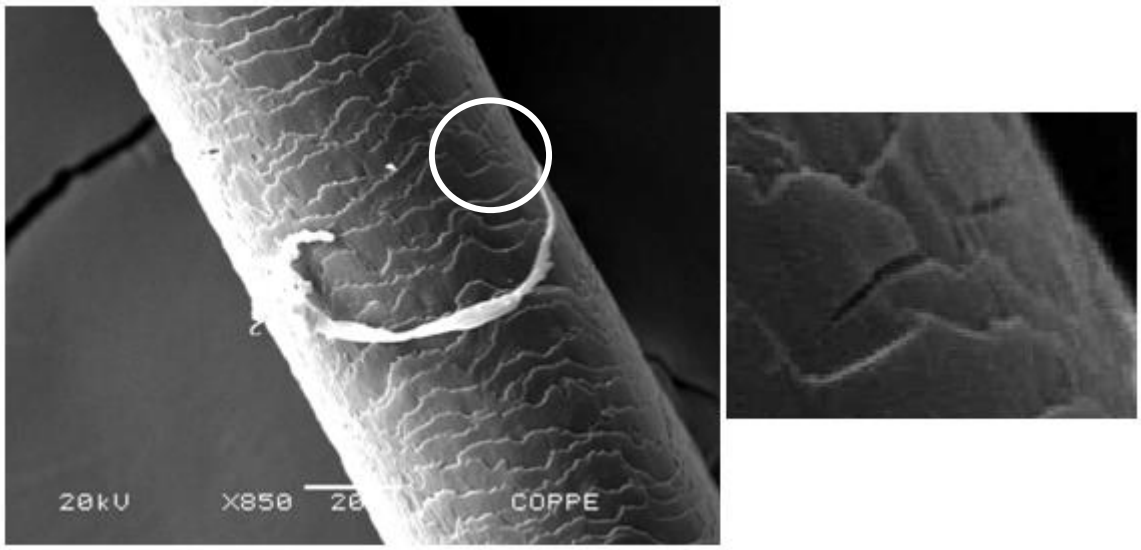

Figura 285 – Imagens de MEV e imagem com zoom da amostra de cabelo tratado com hidróxido de sódio.

Pelo tato e visualmente, o toque na mecha tratada com tioglicolato de amônio foi a mais agradável. A Figura 33 (e) mostra algumas cutículas levantadas, porém a uniformidade do fio é muito maior do que nos outros alisamentos e descoloração. É preciso salientar que perdas de cutículas também são causadas por ações físicas e não somente por tratamentos químicos.

Possíveis fragmentos esbranquiçados, e/ou pequenas partículas vistas nas imagens de microscopia de varredura podem ser sujidades, resíduo dos alisantes, shampoo e condicionador.

7. Conclusão

As análises termogravimétricas e a calorimétrica exploratória diferencial foram essenciais para a determinação de uma faixa de desnaturação da queratina. Por meio desses dados foi possível classificar que a perda de água das amostras de cabelo virgens acontece em menores temperaturas do que as amostras tratadas quimicamente. Já em relação aos dados referentes à mudança na estrutura da queratina as análises termogravimétricas não foram eficazes, apresentando resultados diferentes aos revisados na literatura. A avaliação do estado das ligações dissulfídicas só pode ser realizada com as análises de DSC, que confirmaram o

poder dos alisantes e descolorantes de diminuir a entalpia da clivagem dessas ligações, além aumentar a temperatura inicial da degradação da queratina.

A microscopia óptica se apresentou como importante instrumento na avaliação das suas propriedades mecânicas que estão diretamente ligadas ao diâmetro do fio. A análise comprovou que cabelos virgens apresentam maiores diâmetros e assim, melhores características mecânicas do que as amostras expostas a tratamentos químicos. A variação de pH provocada por esses tratamentos promove uma diminuição diametral pela perda de camadas cuticulares e material do córtex.

A técnica de MEV também foi capaz de reproduzir boas imagens possibilitando uma boa análise das agressões aos fios de cabelo. Novamente a variação de pH acarretou em abertura das cutículas, e na maioria dos casos, as fibras capilares não foram capazes de voltar à sua condição anterior. Como previsto, as amostras virgens apresentaram os melhores resultados dentre as características que garantem a estética esperada.

Comprovando ser um método eficaz para a avaliação da estrutura do fio, o DMA surge como uma ótima técnica na determinação de propriedades viscoelásticas. Por meio dessa nova metodologia na análise dos danos dos fios, seus resultados contundentes para módulo de Young concluíram que a mecha virgem é a amostra que possui uma menor propriedade de inflexibilidade, ou seja, é mais resistente à tensão exercida. A amostra de guanidina foi a que apresentou maior rigidez sendo então a mais resistente à tensão. É evidente sua capacidade de avaliação de suavidade dos fios, podendo ser comprovada com uma avaliação visual e sensorial. Foi também observada a dependência de módulo de Young com a temperatura, resultado que confirma a importância do controle da temperatura dos aparelhos térmicos de modelagem. Em comparação com a técnica do *texture analyser*, a análise dinâmico-mecânica se apresentou mais sensível aos dados obtidos, visto que as médias foram diferentes estatisticamente, enquanto o texturômetro não foi capaz de detectar essa sensibilidade.

Avaliando os resultados obtidos observa-se uma indicação que os tratamentos empregados neste estudo podem danificar em diferentes níveis o fio de cabelo. Por meio das

análises térmicas, de imagem e de propriedades mecânicas, pode-se ter um diagnóstico de quais tratamentos seriam mais prejudiciais para cada tipo de cabelo. Como previsto, as amostras virgens apresentaram os melhores resultados dentre as características que garantem a estética esperada. De um modo geral, o tratamento que mais danificou os fios foi o alisamento com hidróxido de sódio, conclusão essa resultante dos ensaios e do próprio sensorial das mechas.

O conhecimento mais profundo da estrutura, composição química e comportamento, juntamente com a busca de novas alternativas para incrementar ou auxiliar nas interpretações que a fibra capilar é capaz de nos transmitir, é essencial para o desenvolvimento de novos tratamentos que movimentam a grande indústria de cosméticos. A busca pela eficácia desejada pelo consumidor continua, proporcionando beleza, bem-estar, autoestima e qualidade de vida graças à ciência.

8. Sugestões para trabalhos futuros

A fibra capilar é muito complexa e constituída de várias estruturas. O córtex, onde ocorrem grandes transformações, também requer atenção. Cortes do córtex, tanto longitudinais quanto transversais podem ser estudados com mais afinco, podendo revelar grandes descobertas.

O auxílio de outras metodologias de microscópicas tais como o de força atômica, podem fornecer dados interessantes, uma vez que são capazes de medir a profundidade de falhas na superfície cuticular, por exemplo.

A quantificação de aminoácidos, também bastante difundida na área, é capaz de prover informações, tais como a perda ou ganho resultante de determinado tratamento, dependendo da finalidade do cosmético.

Pelo fato de cada fio de cabelo possuir características bastante distintas, tornando a variabilidade um fator importante para todas as análises aqui feitas, o número de amostras precisa ser aumentado. Trabalhar com mechas de cabelo, ao invés de fios, também poderá diminuir o desvio-padrão dos testes, tornando a metodologia mais robusta.

9. Referências Bibliográficas

ABRAHAM, L.S.; MOREIRA, A. M.; DE MOURA, L.H.; REIS, M. F. G.; ADDOR, F. A. S. Tratamentos estéticos e cuidados dos cabelos: uma visão médica (parte 2). **Surgical & Cosmetic Dermatology**, v. 1, p. 178-185, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS. **Panorama do setor de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos** – 2004. São Paulo, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS. **Panorama do setor de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos** – 2015. São Paulo, 2015.

BARBARA, M.C. S.; MIYAMARU, L. L. Resultado das análises de alisantes capilares. BEPA, **Bol. epidemiol. paul**. (Online) [online]. v.5, n.54, p. 09-12, 2008. ISSN 1806-4272.

BAUMGARTNER, A. M.; JONES, P.F.; BAUMGARTNER, W. A; BLACK, C.T. Radioimmunoassay of hair for determining opiate-abuse histories. **Journal of Nuclear Medicine**. v. 20, n.7, p. 748-752, 1979.

BERNARD, B. A. Hair biology: an update. **International Journal of Cosmetic Science**, v.24, n.1, p.13-16, 2002.

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

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

BRASIL. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Decreto nº 79.094, de 5 de janeiro de 1977. **Regulamenta a Lei no 6.360, de 23 de setembro de 1976, que submete a sistema de vigilância sanitária os medicamentos, insumos farmacêuticos, drogas, correlatos, cosméticos, produtos de higiene, saneantes e outros**. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/medicamentos/conceito.htm#3.9> Acesso em: 12 de fevereiro de 2014.

BRASIL. ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC Nº 211, de 14 de Julho. **Estabelece a definição e a classificação de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes.** ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/dfa9b6804aee482bb7a1bfa337abae9d/Resolu%C3%A7%C3%A3o+RDC+n%C2%BA+211,+de+14+de+julho+de+2005.pdf?MOD=AJPERES. Acesso em: 2 de fevereiro de 2015.

BUNDLES, A. **Madam C. J. Walker. The official web site**. Disponível em: <http://www.madamcjwalker.com/bios/madam-c-j-walker/>. Acesso em: 04 de setembro de 2014.

CAO, J. Melting study of the α-form crystallites in human hair keratin by DSC. **Thermochimica Acta**, v. 335, p. 5-9, 1999.

CAO, J.; LEROY, F. Depression of the melting temperature by moisture for alfa-form crystallites in human hair keratin. **Biopolymers**, v. 77, p. 38-43, 2005.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Quím. Nova [online]**. v.28, n.2, p. 255-263, 2005.

CHEANG, S. Roots: hair and race. In: BYRD, Ayana (Org.); THARPS, Lori (Org.). **Hair: styling, culture and fashion**. Oxford: Berg Publishers, pp. 27-42, 2008.

COLOMBERA, K. M. **Efeito de condicionadores comerciais nas propriedades mecânicas e nos processos de difusão de fibras capilares**. Dissertação de mestrado. UNICAMP. São Paulo. 2004.

Corte histológico bulbo capilar. Disponível em: <https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcSA2FdTrtTN9PbbO745p8GRmwnJzzwZ7zXGGXi1b74FMssBCnoThA> Acesso em: 26 de outubro de 2014.

CORRÊA, J. P. Comportamento da consumidora de cosméticos. Dissertação de mestrado. Universidade Fundação Mineira de Educação e Cultura. Belo Horizonte. 2006.

COURTOIS, M.; LOUSSOUARN, G.; HOURSEAU, C.; GROLLIER, J. F. Hair cycle and alopecia. **Skin Pharmacol**. v.61, p. 84-89, 1994.

DAWBER, R. Hair: Its structure and response to cosmetics preparations. **Clinics in dermatology**. v. 14, p. 105-112, 1996.

De LA METTRIE, R.; SAINT-LÉGER, D.; LOUSSOUARN, G.; GARCEL, A.; PORTER, C.; LANGANEY, A. Shape variability and classification of human hair: a worldwide approach. **Human Biology**, v.79, p. 265-281, 2007.

DE SÁ DIAS, T. C.; BABY, A. R.; KANEKO, T. M.; VELASCO, M. V. R. Relaxing/straightening of Afro-ethinic hair: historical overview. Journal of Cosmetic Dermatology, v.6, n.1, p.2-5, 2007.

DIAS, T.C.S. **Análise da ação condicionadora de substâncias cosméticas adicionadas em alisantes capilares à base de tioglicolato de amônio**. Dissertação de mestrado. USP. Faculdade de Ciências Farmacêuticas de São Paulo. São Paulo, 2004

DOMINICIS, E.; BETTIN, F.; COMMISSATI, I.; METRA, P.; FIDENTE, P.; MARINOVICH, M.; GALLI, C. UHPLC/DAD determination of formaldehyde released in the air from use at high temperatures of cosmetic products for hair straightening, **Toxicology Letters**, 229, p. 219-222, 2014.

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

DWECK, Ruth Helena. A beleza como variável econômica: reflexo nos mercados de trabalho e de bens e serviços. Rio de Janeiro: IPEA, 1999.

EDWARDS, E. **Hair, devotion and trade in India**. In: BYRD, Ayana (Org.); THARPS, Lori (Org.). Hair: styling, culture and fashion. Oxford: Berg Publishers, 2008, pp. 149-166.

Euromonitor Internacional. **Hair care in Brazil**. Disponível em: <http://www.euromonitor.com/hair-care-in-brazil/report>. Acesso em: 15 de Agosto de 2015.

FARIAS, R. F. **Introdução à Química Forense**. 3. ed. Campinas: Átomo, 2010

FEUGHELMAN, M. Morphology and proprieties of hair. In: Johnson, D.H. (Ed.) **Hair and hair care**. New York: Marcel Dekker, 1997.

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

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

GAO, T. Dynamic mechanical study of hair viscoelasticity and softness**. IFSCC Magazine**. v.12, n. 2, 2009.

GAO, T. J. Evaluation of hair humidity resistance/moisturization from hair elasticity. **Journal of Cosmetic Science**, v. 58, n. 4, p.393-404, 2007.

GOMES, A.L. **O uso da tecnologia cosmética no trabalho profissional cabeleireiro**. São Paulo: SENAC, 1999.

GREUEL, M. V**. Da "teoria do belo" a "estética dos sentidos" - Reflexões sobre Platão e Friedrich Schiller**. Anuário de Literatura. Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Catarina, 1994.

GUIOLET; GARSON, J. C.; LEVEQUE, J. L. Study of the optical properties of human hair. Journal of Cosmetic Science, v.9, p.111-124, 1987.

HAMERMESH D.S; BRIDDLE, J., E. Beauty and the labor market. **The American economic review**, v.84 n.5, 1994.

HARKEY, M. R. Anatomy and physiology of hair**. Forensic science international**. v. 63, p. 9-18, 1993.

KADUNC, B.; PALERMO, E.; ADDOR, F.; METSAVAHT, L.; RABELLO, L.; MATTOS, R.; MARTINS, S. **Tratado de Cirurgia Cosmetológica, Cosmiatria e Laser: da Sociedade Brasileira de Dermatologia**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012.

Kline Group. **Salon Hair Care Global Series: Market Analysis and Opportunities**. Disponível em: <http://www.klinegroup.com/reports/y357.asp>. Acesso em: 25 de Maio de 2015.

K.P. MENARD, **Dynamic Mechanical Analysis: a practical introduction.** CRC Press: Boca Raton 1999.

KRAUSE K.; FOITZIK, K. Biology of the hair follicle: the basis. **Seminars in cutaneous medicine and surgery**, v.25, p.2-10, 2006.

LEACH, EDMUND. **Cabelo mágico**. In: DA MATTA, Roberto (Org.). Edmund Leach: antropologia. São Paulo: Ática, 1983.

LEBOREIRO, I. Archaeological and contemporary human hair composition and morphology. **Revista de Antropologia Chilena**, v. 43, n. 2, p. 293-302, 2011.

LEFEBVRE, M. A.; WIM, J.A. M.; ROEL, E.; COROAMA M. C.; RENNER G.; PAPE W.; NOHYNEK G. J. Consumer inhalation exposure to formaldehyde from the use of personal care products/ cosmetics. **Regulatory Toxicology Pharmacology**, v. 63, p. 171–176, 2012.

LESZEK, J.; WOLFRAM, J. Human hair: a unique physicochemical composite. **American Academy of Dermatology**, v. 48, n. 6, p. 106-114, 2003.

MANSILLA, J. BOSCH, P.; MENÉNDEZ, T.; PIJOAN, C.; FLORES, C.; LOPEZ, M.C.; LIMA, E.; WOODRUFF, J. Aumento da resistência mecânica dos cabelos. **Cosmetics & Toiletries** (Edição em Português), v. 14, n. 5, p. 62-64, 1998.

MEDEIROS, A. C. S. **Preparo e uso de soluções salinas saturadas para a caracterização fisiológica de sementes florestais**. Colombo: Embrapa Florestas; 6 p. 2006.

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

MONTEIRO, V.F.; MACIEL, A.P.; LONGO, E. Thermal analysis so caucasian human hair. **Journal of Thermal Analysis And Calorimetry**, v.79, n.3, p.289-293, 2005.

MURUBE J. Ocular cosmetics in ancient times. **The Ocular Surface**, v. 11, n. 1, p. 2-7, 2013.

NOGUEIRA, A. C. S. **Foto-degradação do cabelo: influência da pigmentação da fibra**. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química, 2008.

OHYAMA, M. Hair follicle bulge: a fascinating reservoir of epithelial stem cells. **Journal of Dermatological Science**, v.46, n.1, p.81-89, 2007.

PARISH, L.C; CRISSEY, J.T. Cosmetics: A historical review. **Clinical Dermatology**, v. 6, p. 1–4, 1988.

POZEBON, D., DRESSLER V. L., CURTIUS. Análise de cabelo: uma revisão dos procedimentos para a determinação de elementos tacos e aplicações. **Química nova**, v. 22, n. 6, p. 838-846, 1999.

ROBBINS, C. **Chemical and physical behavior of human hair**. 3 ed, New York: Springer Verlag, 1994.

ROMANOWSKI, P.; SCHUELLER, R. Tress testing procedures. **Cosmetics & Toiletries**, v. 114, n. 11, p.47-52, 1999.

SCHUELLER, R.; ROMANOWSKI, P. **Iniciação à química cosmética**. São Paulo: Tecnopress, 2002

STAMM, R. F.; GARCIA, M. L.; FUCHS, J. J. The optical properties of human hair. II. The luster of hair fibers. **Journal of the Chemical Society**, v.28, p. 601-609, 1977.

TOMES, C.; JONES, J.T.; CARR, C. M.; JONES, D. Three-dimensional imaging and analysis of the surface of the hair fibers using scanning electron microscopy. **International journal of cosmetic science**, v.29, n.3, p.293-299, 2007.

VELASCO, M.V.R.; DIAS, T.C.S.; FREITAS, A. Z.; VIEIRA JUNIOR, N. D.; PINTO, C.A.S.O.; KANEKO, T.M.; Baby, A. R. Hair Fiber characteristics and methods to evaluate hair physical and mechanical proprieties. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v.45, n.1, p.153-162, 2009.

VERMEULEN, S.; BANHAM, A.; BROOKS, G.J. **Ethinic hair care**. In: Scholossam, M.L., ed. The chemistry and manufacture of cosmetic: manufacturing. 3.ed. Carol Stream: Allured,.v.2,cap.17, p.465-497, 2002.

VITA, A.C.R. **História da maquiagem, da cosmética e do penteado: em busca da perfeição**. 1ed. São Paulo: Anhembi Morumbi, 2008

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

WEITZ, R. **Rapunzel´s daughters: what women´s hair tell us about women´s lives**. New York: Farrar, Straus and Giroux, 2004.

WITKOWSKI, J.A.; PARISH, L.C. You've come a long way baby: a history of cosmetic lead toxicity. **Clinical Dermatology**. v. 19, n. 4, p. 367-370, 2001.

WOJCIECHOWSKA, E.; WLOCHOWICZ, A.; WESELUCHA-BIREZYNSKA, A. Application of Fourier – transform infrared and Raman spectroscopy to study degradation of the wool fiber keratin. **Journal of Molecular structure**. v.5, p. 307-308, 1999.

WONG, M.; WIS-SUREL, G.; EPPS, J. Mechanism of hair straightening. **Journal of Cosmetic Science**, v. 45, p. 347–352, 1994.

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

WUNDERLICH, B. Thermal Characterization of Polymer Materials. 2 ed., Academic Press Inc.: New York, 1997.

ZVIAK, C. Permanent waving and hair straightening. (Ed.), **The science of hair care**, Marcel Dekker, New York, 1986.

Anexo 1

Composição do Shampoo Base

Aqua, sodium laureth-2 sulfate, ammonium lauryl sulfate/ammonium laureth-2 sulfate, cocamide DEA, cocamidopropyl betain, decyl glucoside, DMDM hydatoin, methylchloroisothiazolinone, methylisothiazolinone, sodium chloride, citric acid.

Composição do Condicionador Base

Aqua, ceterayl alcohol, ceteareth-20, cetyl alcohol, stearyl dimethyl benzyl ammonium chloride, cyclopentasiloxane, dimethiconol, phenoxyethanol, ethylhexyl glycerin, citric acid, parfum.

Composição do alisante ácido glioxílico Glendex (INCI Name)

PEG-40, PPG-8, methylaminopropyl, hydropropil dimethicone copolymer, propylene glycol, methilchloroisothiazolinone, methylisothiazolinone, polyquaternium-6, glyoxylic acid, parfum, aqua.

Modo de aplicação

Inicie a aplicação pela nuca e por quadrantes. Borrife o Spray Compact mecha a mecha e alinhe com um pente fino. Após a aplicação no quadrante, seque 30% da umidade dos fios com o secador (não precisa escovar, use somente os dedos). Pranche na temperatura de 200ºC mechas bem finas de 10 a 12 vezes. Ao finalizar o processo da prancha em todos os quadrantes, aguarde até esfriar os fios e lave com shampoo.

Composição do alisante Hidróxido de Guanidina Gold Black (INCI Name)

Acqua, guanidina carbonate, lactic acid, xantahn gum, Cl19140, 16255, 28440, methylisothiazolinone.

Modo de aplicação

Encha o medidor com o Creme Relaxante Gold Black. Despeje o creme relaxante do medidor em uma vasilha não metálica. Encha o medidor com a Loção Ativadora Gold Black até a linha de

marcação que indica a quantidade necessária da loção para uma medida do creme realaxante. Despeje o conteúdo na vasilha e misture até obter um creme homogênio. Divida o cabelo seco para que a aplicação seja feita mecha a mecha. Aplique quantidades generosas do creme em pequenas mechas. Após aplicar todo a mistura no cabelo, comece o estiramento e nunca ultrapasse o tempo máximo determinado por tipo de cabelo. Quando encerrar o tempo de relaxamento enxague bem os cabelos com água morna.

Composição do alisante Salon Line Super com Hidróxido de Sódio (INCI Name)

Aqua, petrolatum, paraffinum liquidum, propylene glycol, sodium hydroxide, lanolin, cetyl alcohol, cetearyl alcohol.

Modo de aplicação

Divida o cabelo. Aplique com pincel de cerdas curtas, generosamente, o relaxamento mecha a mecha. Cubra o cabelo o suficiente e o mais rápido possível para ssegurar total cobertura de toda a cabeça. Não puxe ou estique o cabelo. Para obter distribuição homogênea, enluve e manuseie levemente os cabelos com as mãos. Enxágue o cabelo por completo com água morna. Certifique-se que todo o relaxamento tenha sido removido de todas as áreas aplicadas. Enxágue três vezes com duração de 3 a 4 minutos por parte.

Composiçãodo alisante Salon Line Creme Alisante Tioglicolato (INCI Name)

Aqua, glycerin, pentetic acid, tetrasodium EDTA, acrylamidopropyltrimonium chloride/ acrylamide copolymer/ trideceth-6, cetrimonium chloride, cetraryl alcohol (and) polysorbate 60, stearic acid, ceteareth-20, BHT, lanolin, cetearyl alcohol, cetearyl alcohol (and) dicetyl phosphate (and) ceteth-10 phosphate, paraffinum liquidum, ammonium thioglycolate, ammonium hydroxide, sodium hydroxide, ammonium bicarbonate, polyquarternium-37, polyquarternium-7, polyquartenium-10, mangifera indica seed oil, Cl 47000, parfum.

Modo de aplicação

Lave os cabelos e retire o excesso de água com uma toalha. Com o auxílio de pentes largos desembarace os fios. Divida o cabelo em 4 partes para facilitar a aplicação. Com o auxílio de um

pente de plástico inicie a aplicação com 0,5 cm de distância da raiz, começando pela nuca. Aplique o creme alisante rapidamente, mecha a mecha por todo o comprimento do cabelo. Deixe o creme alisante agir pot 5 minutos e não penteie os cabelos. Eles devem permanecer em repouso. Após o tempo de amolecimento dos fios, com um pente fino não metálico, estire cada mecha, começando pela nuca. Penteie de forma suave, no mesmo sentido do nascimento dos fios. Esta fase não deve durar mais de 5 minutos. Após o alisamento, deixe o creme alisante agir no máximo 15 minutos. Em seguida, enxágue bem, retirando todo o produto com água morna. Massageie suavemente o couro cabeludo, retirando todo o creme sem esfregar os cabelos. Retire o excesso de água. Só neutralize com a certeza de que não há mais creme alisante. Esta fase de neutralização é indispensável e irá neutralizar a ação química do processo de alisamento resultando em um acabamento seguro e perfeito. Deixe o neutralizante agir por 10 minutos e enxágue bem. Mantenha os fios esticados durante o processo de neutralização.

Composição do Neutralizante Yamá (INCI Name)

Aqua, Hydrogen Peroxide, Cetrimonium Chloride, Tetrasodium EDTA, Citric acid.

Composição Yamá Pó Descolorante (INCI Name)

Sílica, sodium silicate, paraffinum liquidum, potassium perfulsate, talc, carboxymethylcellulose, EDTA, sodium lauryl sulfate, hydrolysed keratin, parfum.

Modo de uso

Dissolva o produto em um recipiente de plástico com água oxigenada na proporção de 1:2. Misture até obter um creme homogêneo. Não lave previamente os cabelos. Aplique nas zonas a descolorir e aguarde o tempo de pausa (normalmente de 5 a 8 minutos podendo variar para mais ou para menos). Enxágue com água e utilize um shampoo para a retirada completa dos resíduos.

Composição Márcia Max Água Oxigenada Cremosa Volume 30 (INCI Name)

Cetearyl Alcohol, Paraffinum Liquidum, Ceteareth, Sodium Benzoate, Citric Acid, Methylparaben, Cetrimonium Chloride, Hydrogen Peroxide, Aqua.

Anexo 2

Fio	Virgem	Ácido Glioxílico	Tioglicolato de amônio	Guanidina	Descolorante	Hidróxido de sódio
1	0,88	0,70	0,70	0,75	0,60	0,59
2	0,94	0,84	0,75	0,78	0,69	1,05
3	0,85	0,90	1,10	0,37	0,85	0,94
4	0,86	0,75	0,94	0,83	0,92	0,82
5	1,00	0,79	0,78	0,56	0,86	0,86
6	1,09	0,69	0,65	0,84	0,39	0,66
7	0,94	0,60	0,60	0,60	0,96	0,59
8	1,10	0,77	0,91	0,93	1,10	0,54
9	0,79	0,92	0,85	1,00	0,69	0,61
10	1,15	1,07	0,82	0,58	0,75	0,66
11	1,04	0,74	0,85	1,08	0,85	0,78
12	0,85	0,82	0,64	0,67	0,56	0,64
13	1,01	0,78	0,76	0,92	0,77	0,89
14	0,99	1,04	0,98	0,96	0,85	0,94
15	0,73	0,89	1,08	0,72	0,37	0,67
16	1,5	1,09	0,94	0,55	1,07	0,53
17	08	1,02	0,76	0,76	0,84	0,64
18	0,3	0,62	0,61	1,09	0,52	0,66
19	11	0,94	0,65	1,12	0,99	0,94
20	1,6	1,12	0,78	0,38	0,72	0,86
21	06	1,30	0,97	1,08	0,59	0,82
22	0,8	0,70	1,13	1,12	1,14	0,70
23	09	1,44	1,08	0,99	1,02	0,72
24	1,1	1,10	0,76	0,69	1,10	0,65
25	10	1,20	0,86	1,04	0,78	0,73
26	1,6	0,60	0,94	0,58	1,09	0,75
27	121	0,92	0,96	1,02	0,58	0,62
28	0,68	1,12	0,63	1,01	0,99	0,60
29	1,51	1,05	1,12	0,92	0,92	0,55
30	1,20	0,62	0,76	1,10	1,03	0,59
31	0,87	0,82	1,19	0,77	1,15	0,76
32	1,48	0,86	0,95	1,14	0,46	0,72
33	1,10	1,03	0,98	0,50	0,98	0,90
34	1,27	0,77	0,84	0,99	0,72	0,66
35	0,89	1,10	0,67	0,97	0,66	0,68
36	1,25	0,73	0,66	0,72	0,54	0,52
37	1,04	1,19	0,87	0,58	1,12	0,74
38	1,20	1,28	0,90	0,84	1,02	0,91

39	1,06	0,93	1,15	0,85	0,50	0,57
40	1,13	1,08	0,99	0,70	0,91	0,62
41	0,69	1,20	1,07	0,47	0,84	0,74
42	0,90	0,70	0,85	0,85	0,59	0,95
43	1,05	0,91	0,77	0,91	0,97	0,82
44	1,11	0,63	0,95	0,53	0,92	0,95
45	0,5	0,88	0,65	0,90	0,97	0,78
46	103	0,82	0,65	0,79	0,58	0,52
47	0,97	0,85	0,94	0,86	0,72	0,61
48	0,86	0,74	0,82	0,59	0,91	0,69
49	0,84	0,69	0,82	0,70	0,84	0,73
50	0,89	0,77	0,55	0,73	0,78	0,94
Média	**1,01**	**0,90**	**0,85**	**0,81**	**0,82**	**0,73**
DP	**0,188**	**0,204**	**0,165**	**0,207**	**0,209**	**0,138**