Ana Vivian Parrelli Colenci

**EFEITO DE UMA FORMULAÇÃO CONTENDO O
BIOPOLÍMERO QUITOSANA SOBRE A FIBRA CAPILAR
CAUCASIANA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Bioengenharia - Escola de Engenharia de São Carlos - Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto - Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Bioengenharia.

Área de Concentração: Bioengenharia

Orientadora: Profa. Dra. Ana Maria de Guzzi Plepis

São Carlos
2007

Dedicatória

---

*Aos meus queridos pais, **Maria Luiza (in memoriam)** e **Sérgio Antonio** por suas palavras de estímulo, dedicação, oportunidade e exemplo de vida, pelo amor incondicional e por tudo que hoje sou.*

Obrigado por estarem sempre ao meu lado, mesmo minha mãezinha que hoje já não faz mais parte deste plano, eu ainda sinto sua presença, e sei que muito me auxilia nessa minha trajetória.

AGRADECIMENTOS

A Deus que sempre me deu força e fé, para que eu pudesse ir mais além e me presentear com pessoas tão especiais nessa minha jornada.

A Profa. Dra. Ana Maria de Guzzi Plepis pela sua orientação, por sua sempre disposição em me auxiliar, pelas discussões deste trabalho, pela confiança, compreensão, amizade e principalmente por essa oportunidade.

Ao meu marido e anjo da guarda Neto, pela paciência inesgotável, por suas palavras de coragem e incentivo, pelo amor, carinho, serenidade, aporte científico, e principalmente por ser meu tão companheiro.

Aos meus irmãos Ana Lilian e Sérgio Antonio pelo carinho e o apoio de sempre.

A toda minha família que sempre acreditou em mim. Obrigada por me mostrarem o verdadeiro sentido da palavra família, sem vocês eu nada seria.

Ao Dr. Fausto Silva Júnior e Dra. Ronilda Maria Naves, diretores da Tânagra Cosméticos, pela confiança e apoio e principalmente por me darem a oportunidade para que eu me transformasse no profissional que hoje sou. Muito obrigado a vocês por tornar o meu sonho possível.

A Patrícia Antenucci pela compreensão, apoio e amizade

A minha amiga Janaía, não só pela sua amizade incondicional, mas por suas palavras de carinho e incentivo neste meu trabalho.

A Dra. Virgínia C. A. Martins pela forma tão gentil de sempre me auxiliar, obrigada pela dedicação e amizade.

As amigas Thelma, Fabiana e Marília, pela ajuda valiosa e amizade.

A Isabel por ceder mechas de seus cabelos para que esse trabalho pudesse ser realizado.

A Valéria Longo, Valéria Monteiro, Manuela e Lívia, pelos ensinamentos e discussões do trabalho, por sempre me receberem de forma tão gentil.

A Janete e a Vero pelo auxílio em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. João Manoel Domingos de Almeida Rollo pela sua sempre disponibilidade em ajudar, suas dicas e discussões, e pela sua amizade.

Aos técnicos Pedro, Carlos Bento, Mauro, Marcelo pelos incentivos técnicos prestados.

RESUMO

COLENCI, A .V. P. - Estudo de uma formulação contendo o biopolímero quitosana sobre a fibra capilar caucasiana, 2007, 103f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Bioengenharia - Escola de Engenharia de São Carlos - Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

Há um número crescente de indústrias no ramo de cosméticos atualmente, devido ao fato das pessoas se preocuparem mais com suas aparências e ansiarem por produtos de qualidade. Em decorrência desse fato as indústrias vêm investindo cada vez mais nas áreas de pesquisas e desenvolvendo tecnologia neste segmento. Este trabalho visa o estudo das fibras capilares e a interação das mesmas com uma formulação comercial contendo como ativo principal o biopolímero quitosana. Utilizou-se para tanto técnicas como Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Ótica, Microscopia de Força Atômica, Análises Térmicas (TG/DSC) e análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho. O estudo foi feito com cabelos caucasianos virgens (sem tratamento químico) e em cabelos caucasianos descoloridos. Os resultados evidenciaram melhorias na estrutura da fibra capilar. Pode-se também levantar dados como a rugosidade e a área cuticular da fibra, através desses dados verificou-se que a rugosidade na fibra capilar diminui e a área cuticular aumentou com o uso do produto. Foi observado também através da análise de infravermelho a presença da quitosana na fibra capilar.

Palavras-Chave: Fibra Capilar, Quitosana, Reestruturação Capilar

;

ABSTRACT

COLENCI, A .V. P. **Study of a formulation contend bio-polymer chitosan on the caucasian hair fiber**, 2007. 103f. Dissertation (Master degree) Programa de Pós-Graduação Interunidades em Bioengenharia - Escola de Engenharia de São Carlos - Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

Currently exists an increasing number of companies on the cosmetic market, due to the fact that people worry more about appearance and (to) desire (for) quality products. As a result the companies are investing more in this area and developing new technologies. The purpose of this work is to study hair fibers and their interaction with a commercial product containing Chitosan which is the main ingredient in the formula of Kit Bio Film® Tânagra e techniques were used, such as MEV, Optic Microscopy, AFM, Thermal analysis (TG/DSC) and infrared absorption spectroscopy. This study was realized with caucasian virgin hair (without any chemical process) and with caucasian uncolored hair. In all analyses improvement of the hair fiber structure was observed. Also observed data such as roughness and cuticle size showed an increase in roughness and a decrease of cuticle size. The presence of chitosan in the hair fiber was also observed by infrared analysis.

Key-Words: Hair Fiber, Chitosan, Hair structure

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema do Folículo Capilar	21
Figura 2	Estrutura geral da fibra capilar: cutícula, córtex e medula	22
Figura 3	Estrutura mais detalhada da estrutura capilar	22
Figura 4	Composição da cutícula	24
Figura 5	Grânulos de melanina no córtex de um cabelo	28
Figura 6	Proteína do cabelo liso e posteriormente ondulado	30
Figura 7	Forma estrutural da cisteína	31
Figura 8	Forma estrutural da cistina	31
Figura 9	Estrutura genérica da queratina	32
Figura 10	Estrutura da α - queratina	33
Figura 11	Estrutura da β - queratina	34
Figura 12	Representação das principais ligações existentes na Fibra Capilar	35
Figura 13	Imagem de fibras capilares de um cabelo asiático	38
Figura 14	Imagem de fibras capilares de um cabelo caucasiano	39
Figura 15	Imagem de fibras capilares de um cabelo africano	40
Figura 16	Secção central dos três grupos: Asiático, Caucasiano e Africano	40
Figura 17	Principais vias de difusão para o interior da fibra capilar	42
Figura 18	Reações de descoloração dos cabelos	46
Figura 19	Kit Bio Film Protector ® Tânagra	49
Figura 20	Estrutura da quitina	50
Figura 21	Estrutura da quitosana	51
Figura 22	Simulação da interação entre as cargas da quitosana e da fibra capilar	53
Figura 23	Exemplos MEV de uma fibra capilar saudável e uma bastante danificada	56
Figura 24	Fluxograma da 1 ^o etapa da rota experimental	62
Figura 25	Fluxograma da 2 ^o etapa da rota experimental	63
Figura 26	Fluxograma da 3 ^o etapa da rota experimental	63

Figura 27	Quadrantes para o calculo da rugosidade média	65
Figura 28	Distância entre as cutículas	66
Figura 29	Micrografia eletrônica de varredura de G1(P)	69
Figura 30	Micrografia eletrônica de varredura de G1(P)	69
Figura 31	Micrografia eletrônica de varredura de G1 (5)	70
Figura 32	Micrografia eletrônica de varredura de G1 (5)	70
Figura 33	Micrografia eletrônica de varredura de G2(P)	71
Figura 34	Micrografia eletrônica de varredura de G2(P)	71
Figura 35	Micrografia eletrônica de varredura de G2(5)	72
Figura 36	Micrografia eletrônica de varredura de G2(5)	72
Figura 37	Microscopia Ótica do fio de cabelo de G1(P)	74
Figura 38	Microscopia Ótica do fio de cabelo de G1 (5)	74
Figura 39	Microscopia Ótica do fio de cabelo de G2 (P)	75
Figura 40	Microscopia Ótica do fio de cabelo de G2(5)	75
Figura 41	Variação da rugosidade média do cabelo virgem	77
Figura 42	Variação da rugosidade média do cabelo descolorido	77
Figura 43	Variação da secção cuticular do cabelo virgem	79
Figura 44	Variação da secção cuticular do cabelo descolorido	79
Figura 45	Microscopia de Força Atômica da mecha G1(P)	81
Figura 46	Microscopia de Força Atômica da mecha G1(5)	81
Figura 47	Microscopia de Força Atômica da mecha G2(P)	82
Figura 48	Microscopia de Força Atômica da mecha G2(5)	82
Figura 49	Curva termogravimétrica de G1(P)	86
Figura 50	Curva termogravimétrica de G1(5)	86
Figura 51	Curva termogravimétrica de G2(P).	87
Figura 52	Curva termogravimétrica de G2(5)	87
Figura 53	Curva de DSC de G1(P) e G1(5)	90
Figura 54	Curva de DSC da amostra G2(P) e G2(5)	91
Figura 55	Espectros FTIR das amostras G1(P) e G1(5)	94
Figura 56	Espectros FTIR das amostras G2(P) e G2(5)	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Concentrações normais para elementos traços e macronutrientes no cabelo humano	17
Tabela 2	Vantagens da análise de cabelo em relação à análise de urina	17
Tabela 3	Composição química do cabelo humano	36
Tabela 4	Estruturas dos três tipos raciais de cabelos	41
Tabela 5	Perda de massa (%) nos diferentes intervalos de temperatura para as respectivas amostras de cabelo	88
Tabela 6	Áreas dos picos de saída de água das curvas de DSC do grupo 1 e do grupo 2	92
Tabela 7	Valores das principais bandas para cabelos obtidas por FTIR	93
Tabela 8	Principais bandas atribuídas às amostras G2(P) e G2(5)	94
Tabela 9	Principais bandas atribuídas às amostras G2(P) e G2(5)	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de Força Atômica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
G1(P)	Cabelo virgem padrão
G1(1)	Cabelo virgem padrão após 1 lavagem com o Kit Bio Film ® Tânagra
G1(2)	Cabelo virgem padrão após 2 lavagem com o Kit Bio Film ® Tânagra
G1(3)	Cabelo virgem padrão após 3 lavagem com o Kit Bio Film ® Tânagra
G1(4)	Cabelo virgem padrão após 4 lavagem com o Kit Bio Film ® Tânagra
G1(5)	Cabelo virgem padrão após 5 lavagem com o Kit Bio Film ® Tânagra
G2(P)	Cabelo descolorido padrão
G2(1)	Cabelo descolorido após 1 lavagem com o Kit Bio Film ® Tânagra
G2(2)	Cabelo descolorido após 2 lavagem com o Kit Bio Film ® Tânagra
G2(3)	Cabelo descolorido após 3 lavagem com o Kit Bio Film ® Tânagra
G2(4)	Cabelo descolorido após 4 lavagem com o Kit Bio Film ® Tânagra
G2(5)	Cabelo descolorido após 5 lavagem com o Kit Bio Film ® Tânagra
MO	Microscopia Ótica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TG	Termogravimetria

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
I.1 – O mercado do cosmético e sua importância	13
I.2. - O cabelo e sua importância	16
I.3 – A tecnologia e os cosméticos capilares	18
I.4 – A Estrutura Capilar	20
I.5 – A constituição química dos cabelos	28
I.6 – Diferenças raciais no formato das fibras capilares:	37
I.7 – Processos de difusão em fibras capilares	41
I.8 – Cabelos virgens	43
I.9 – Efeito de agentes descolorantes nos cabelos	44
I.10 – Linha Bio Film Protector ® Tânagra	48
I.11 - Quitosana	49
II - OBJETIVO	54
	55
III - EXPERIMENTAL	
III.1 - Amostra de cabelo	55
III.2 – Pré Tratamento	56
III.3 – Processo de descoloração	57
III.4 – Tratamento das amostras com o Kit Bio Film Protector ® Tânagra	58
III.4.1 – Protocolo de tratamento	60
III.5 – Caracterização das amostras	63
III.5.1 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	63

III.5.2 – Microscopia Ótica	64
III.5.3 – Microscopia de força atômica (AFM)	64
III.5.4 – Espectroscopia de Infravermelho (IV)	66
III.5.5 – Análise Termogravimétrica (TGA)	67
III.5.6 – Análise Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	67
IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
IV.1 -Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	68
IV.2 -Microscopia ótica (MO)	73
IV.3 – Microscopia de força atômica (AFM)	76
IV .3 1 – Análise da rugosidade	76
IV. 3.2 – Análise da espessura cuticular	79
IV .3.3 – Análise Térmica	84
IV .3.3.1 – Análise Termogravimétrica (TG)	85
IV .3.3.2 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	89
IV. 3.3.3 – Infravermelho (FT - IR)	92
V - CONCLUSÃO	97
VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I.1 – O mercado de cosmético e sua importância

A humanidade sempre se preocupou e buscou a beleza, mesmo quando não eram disponíveis tecnologias e nem recursos que existem nos dias de hoje.

A preocupação com a aparência pode ter como consequência uma identificação pessoal ou apenas o fato da simples beleza. Os cuidados com os cabelos, podem ser estéticos ou podem se referir a uma identificação social, religiosa ou mesmo política. Assim os cabelos podem dizer muito de uma pessoa, do seu modo de ser, suas crenças, e até mesmo da sua saúde.

Atualmente o mercado tem uma atenção especial com o setor cosmético, pois esse segmento cresce a cada dia e tem trazido muito retorno financeiro. Hoje os investimentos são muitos, as pesquisas são inúmeras, e a tecnologia é cada vez mais desenvolvida e avançada nesta área.

Existem no Brasil 1.367 empresas de cosméticos formalizadas no mercado, conforme os dados da Anvisa de janeiro/06, segundo os mesmos dados, são registrados, em média, 25 produtos por dia no setor de cosméticos, higiene pessoal e perfumaria, em âmbito nacional. Atualmente, estima-se que cerca de sete mil itens da indústria da beleza cheguem ao mercado brasileiro por ano (BRITO, 2006A).

O Brasil é considerado o quarto maior mercado de cosméticos do mundo, perdendo apenas para Estados Unidos, Japão e França. O crescimento nacional de 34,2% contra o aumento de 8,2 % do mercado mundial, levou o país à quarta colocação mundial, desbancando mercados como a Alemanha e a Inglaterra (ANBA, 2006).

A expectativa é que haja um crescimento anual superior a 20% e o Brasil atinja a terceira posição em 2007 ou 2008. Esse avanço não é por acaso, pois a indústria cosmética investe, por ano, cerca de 300 milhões de reais, em média, para se manter atualizada e oferecer produtos de qualidade (ANBA, 2006; PACHIONE, 2006).

O crescimento médio do setor nos últimos dez anos foi de 6% ao ano, segundo dados da Abiphec (Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos). A contribuição para a arrecadação de impostos é portentosa: R\$ 6,6 bilhões em 1999, e R\$ 15 bilhões em 2005. O consumo de produtos para o tratamento dos cabelos é o que mais cresce no setor de cosméticos (BRITO, 2006B).

Este crescimento acelerado deve-se à:

- Redução da carga tributária dos produtos;
- Criação de novos hábitos de consumo;
- Novas técnicas que aumentam a produtividade, o que resulta em índice de preços menores comparados com os índices de preço da economia em geral;

- Constante esforço da indústria do setor em lançar novos produtos competitivos;
- Aumento da expectativa de vida, o que resulta no desejo de conservação da juventude;
- Participação da mulher no mercado de trabalho (MASAN, 2006)
- Participação masculina no consumo de cosméticos.

O povo brasileiro é considerado um dos povos mais vaidosos do mundo. Segundo dados do Euromonitor de 2004, o Brasil é responsável por 4,2% do que é consumido globalmente, ficando com o terceiro lugar em produtos para cabelo no mercado mundial (BRITO, 2006A).

O setor brasileiro de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos oferece 2 milhões de empregos, o que representa uma porcentagem superior a 2% da população economicamente ativa. Este setor é o segundo maior a oferecer empregos no país, perdendo apenas para o setor da construção civil (MONTEIRO, 2003).

A capacidade da indústria da beleza em gerar empregos e postos de trabalho é surpreendente. No final de 2004, 54 mil trabalhadores estavam contratados pelo setor de cosméticos, produtos de higiene pessoal e perfumaria no país. No ano de 2005, o número de empregos aumentou em 5,46%, isso significa que 2.948 trabalhadores foram incorporados ao setor. Por outro lado, a informalidade é grande e esses dados não incluem os empreendimentos informais e/ou sem licenciamento da Anvisa (BRITO, 2006B).

I.2. - O cabelo e sua importância

O cabelo é como um dosímetro biológico, onde o indivíduo foi exposto, ou seja, caso haja alguma exposição a determinado elemento químico e/ou droga, por contaminação externa ou por ingestão, após um certo período a substância estará presente no cabelo. A determinação de elemento traço no cabelo não é apenas um meio de avaliar a exposição do presente, mas também é possível avaliar exposições passadas, mesmo que a ação tenha cessado, como por exemplos em pessoas já falecidas. A análise do cabelo é bastante utilizada em criminalística, toxicologia, meio ambiente, medicina do trabalho e nutrição (POZEBON et al, 1999).

O cabelo é um tecido excretor para elementos essenciais, elementos não essenciais e elementos potencialmente tóxicos. Citam-se como elementos essenciais o Cr, Co, Cu, Mo, Se, Sn, V e Zn, que são essenciais ao organismo, mas se estiverem presentes em excesso podem provocar várias doenças ou até mesmo levar à morte, o contrário também pode ocorrer se não estiverem presentes em quantidades suficientes para o organismo. Elementos tais como Ti, As, Sb, Bi e Hg não são essenciais, sendo sempre indesejáveis em qualquer concentração (POZEBON et al, 1999).

Em intoxicações severas por metais pesados, tais como Ti e Pb, a cutícula pode mostrar-se danificada. A absorção dos elementos traço mostra-se a partir da raiz (na região da papila). São muitos os fatores que contribuem para que ocorram diferentes concentrações no cabelo de determinada população (idade, hábitos

alimentares, localização geográfica, sexo, ocupação entre outras) (POZEBON et al, 1999).

A tabela 1 apresenta as concentrações normais para elementos traços e macronutrientes no cabelo humano e a tabela 2 apresenta as vantagens da análise de cabelo em relação à análise de urina.

Tabela 1: Concentrações normais para elementos traços e macronutrientes no cabelo humano (POZEBON et al, 1999).

Elemento	Concentração/ µg/g	Elemento	Concentração/ µg/g	Elemento	Concentração/ µg/g
Ag	0,16-0,70	Fe	10-900	Ti	0,13-12
Al	0,10-36	Ga	1-250	V	0,04-160
As	0,03-25	Hg	0,3-12,2	Zn	53,7-327
B	0,88-0,98	I	0,03-4,2	P	88,9-773
Ba	0,76-1,41	K	4-700	Na	0,02-2,02
Br	2-3,50	Li	9-460 ^b	Ni	0,002-4,05
Ca	0,17-4,69 ^a	Mg	1,19-567	Pb	0,004-95
Cd	0,04-5,30	Mn	0,04-24	Pd	< 0,02
Cl	0,12-14	Mo	0,03-2,16	Pt	≤ 0,05
Co	0,07-1,70	Sb	0,05-0,06	Rb	0,06-5,34
Cr	0,08-2,50	Se	0,002-6,6	S	733
Cs	0,05-1,00	Sn	0,036-8,30		
Cu	6,0-293	Sr	1,7-860		

a: mg/g; b:ng/g

Tabela 2: Vantagens da análise de cabelo em relação à análise de urina (POZEBON et al, 1999).

Urina	Cabelo
Informação a respeito de um curto período de tempo de uso da droga (1-3 dias)	Informação por um período maior (meses a anos)
Não consegue quantificar o uso contínuo	Quantifica a extensão do uso
Não relaciona com passado	Relaciona com o passado
Pode ser uma prova evasiva	Pode comprovar o uso
Pode não comprovar as evidências	Comprova as evidências

A realização da análise do cabelo é mais simples que a análise realizada pelo sangue ou pela urina, de modo que as análises são bastante úteis para a verificação de intoxicações ou mesmo diagnosticar doenças. Além disso a análise de cabelo é bastante atrativa, pois é de fácil coleta, não causa traumas e nem dor, além de ser de fácil estocagem, transporte e manuseio. Além disso, é um material bastante estável que não precisa ser mantido sob refrigeração, tampouco necessita de preservantes (POZEBON et al, 1999).

I.3 – A tecnologia e os cosméticos capilares

A ANVISA define os produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos 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” (ANVISA, 2007).

A única preocupação que se tinha no passado com os produtos cosméticos era a limpeza dos cabelos, tendo apenas como elementos os shampoos e os condicionadores, onde estes últimos se preocupavam em dar um toque de maciez e mais nada aos cabelos.

A tecnologia que vem sendo desenvolvida e aplicada na fabricação dos produtos para cuidar dos cabelos tem progredido tanto em relação às técnicas de limpeza, como às de proteção e reestruturação capilar (WEI et al, 2005).

A indústria cosmética passou a se preocupar muito mais além da limpeza, os produtos cosméticos além de proporcionar a limpeza das fibras, proporcionam proteção, reestruturação e conservação dos cabelos.

No mercado é possível encontrar uma nova geração de produtos cosméticos: os cosmocêuticos que são produtos que, além de atuar nas fibras como cosméticos, atuam também como medicamento.

O sucesso dos produtos cosméticos está baseado não somente em suas propriedades, mas também na maneira em que interagem com os substratos biológicos (WEI et al, 2005).

A caracterização nanomecânica dos cabelos pode não somente auxiliar na avaliação dos efeitos dos produtos cosméticos na superfície dos cabelos, mas também podem prover melhores entendimentos referentes às propriedades físicas e químicas da extensa variedade de compostos das fibras capilares (WEI et al, 2005).

A importância da análise capilar tem sido demonstrada em áreas como a medicina, ambiental, cosmética e ciência forense. Caracterizar a estrutura celular e as propriedades físicas e mecânicas do cabelo é fundamental para o desenvolvimento de produtos cosméticos mais eficazes e para o progresso na ciência cosmética (BHUSHAN et al, 2006; PANAYIOTOU et al, 1999).

A demanda por produtos para melhorar o aspecto físico e da superfície dos cabelos, criou uma primorosa indústria que se dedica aos estudos dos cabelos (LA TORRE et al, 2006).

I.4 – A Estrutura capilar

O cabelo é uma típica fibra natural, sendo que a superfície do cabelo não é quimicamente homogênea (DUPRES et al, 2004).

A fibra capilar é formada por várias estruturas, cada qual com uma característica diferente da outra, e isso leva o cabelo a se tornar um assunto mais complexo de estudo. A melhor prova disto é o fato de que apesar de muitos estudos feitos nos últimos 70 anos o problema da estrutura desta organização não foi ainda muito bem resolvido. Além disso, a fibra capilar é um sistema multicelular complexo composto por células que diferem em composição, forma e propriedades (WOJCIECHOWSKA et al, 1999).

O folículo capilar é composto por duas estruturas: um filamento externo a derme (haste) e outro interno a derme (bulbo).

Cada folículo capilar contém glândulas e músculos. É no bulbo capilar que acontecem as sínteses e organizações biológicas, além do processo de queratinização e solidificação por meio de ligações cruzadas de cistina (MONTEIRO, 2003).

O crescimento do cabelo ocorre pela propagação de células epidérmicas em torno da papila, que vai se queratinizando e sendo empurrada para fora e dando origem ao que conhecemos como fio de cabelo.

Histológica e quimicamente, as fibras são bastante complexas devido à heterogeneidade das moléculas protéicas. Histologicamente, elas apresentam 3 componentes principais: células cuticulares, células corticais, medula (podendo

estar presente ou não na fibra capilar) e um componente secundário denominado: complexo da membrana celular (WEI et al, 2005; SANTA'ANNA, 2000).

A figura 1 mostra a estrutura do folículo capilar.

Figura 1: Esquema do Folículo Capilar (MONTEIRO, 2003).

A cutícula e as células corticais correm longitudinalmente ao longo da fibra capilar e são principalmente preenchidas com uma proteína denominada queratina (WEI et al, 2005; BHUSHAN et al, 2006).

A figura 2 apresenta a estrutura capilar de um modo geral e a figura 3 apresenta a estrutura capilar de uma forma mais detalhada.

Figura 2: Estrutura geral da fibra capilar: cutícula, córtex e medula (UFSCar, 2006A).

Figura 3: Estrutura mais detalhada da estrutura capilar (MONTEIRO, 2003)

A - Cutícula:

A superfície do fio é constituída pela cutícula e todas as células da cutícula possuem uma camada com determinada composição (WOJCIECHOWSKA et al, 1999).

A cutícula consiste em células planas sobrepostas (escamas) que são unidas à raiz e percorrem até as pontas dos cabelos. A cutícula é responsável pelo brilho (a luz incidente é refletida, espalhada e transmitida), propriedades friccionais e, conseqüentemente, propriedades relacionadas à estética (BHUSHAN et al, 2006; MOITA, 1989).

A região plana da célula é coberta por uma compacta camada hidrofóbica, composta por ácidos gordurosos, sendo que as laterais das células são menos hidrofóbicas e são cobertas por proteínas (DUPRES et al, 2004).

A cutícula é composta por um material protéico e amorfo, e é responsável pela proteção do córtex contra as agressões externas e tratamentos químicos. Cada célula possui dimensões aproximadas de 0,5 -1,0 μm de espessura e 45 μm de comprimento (COLOMBERA, 2004).

A cutícula consiste geralmente de 5 a 10 camadas, mas o estresse físico e químico, como o sol e processos químicos, por exemplo, pode induzir a quebra das cutículas, que a é parte mais externa do fio. São células achatadas que "encapam" o fio, são translúcidas e livres de pigmentação (MOITA, 1989; MAXWELL et al, 2005).

As cutículas também são responsáveis pelo transporte de água para o interior da fibra (WAGNER, 2003; PAULA, 2001).

A cutícula é composta pela camada A, a epicutícula e duas outras camadas internas, a endocutícula e exocutícula.

A composição da cutícula é apresentada na figura 4

Figura 4: Composição da cutícula: (1) Epicutícula, (2) Camada A, (3) Exocutícula e (4) Endocutícula (FILZLEXIKON, 2006).

(1) Epicutícula: possui 2,5 – 3,0 nm de espessura e recobre cada célula, é composta por cerca de 80 % de proteínas, 5 % de lipídeos, e é quimicamente resistente a álcali, ácidos, enzima, agentes redutores e oxidantes (PAULA, 2001).

A epicutícula é essencialmente composta de substâncias gordurosas (hidrofóbica). Cada célula individual da cutícula é circundada pela epicutícula (BHUSHAN et al, 2006; DUPRES et al, 2004; MOITA, 1989).

(2) Camada A: esta camada fica logo abaixo da epicutícula, possui um alto conteúdo de cistina (maior que 30 %), é quimicamente resistente e hidrofóbica, possuindo 0,1 μm de espessura (BHUSHAN, et al, 2006; PAULA, 2001).

(3) Exocutícula: fica logo abaixo da camada A, compõe cerca de 66,7% da célula, possui alto teor de cistina (15%), resultando em um elevado índice de ligações cruzadas, que são responsáveis pela sua natureza hidrofóbica (PAULA, 2001).

Devido a sua constituição química, a epicutícula, a camada A e exocutícula funcionam como uma barreira à difusão de moléculas de alta massa molecular (PAULA, 2001).

(4) Endocutícula: composta por um material não queratinoso, com baixo conteúdo de cistina (3%), rica em proteínas, vitaminas, íons, ácidos nucleicos, carboidratos e ácidos graxos, que em sua maioria são solúveis em água. Esta constituição a confere um caráter hidrofílico e menor resistência aos ataques químicos, comparando-se com as outras estruturas (PAULA, 2001; WAGNER, 2003).

B - Complexo da membrana celular

A fibra capilar possui componentes secundários e um dos principais constituintes é o complexo da membrana celular (CMC), que forma uma contínua fase na fibra capilar. Contém cerca de 2 % de cistina (não queratinoso), sendo composto principalmente por proteínas, lipídeos, carboidratos, compostos minerais e aminoácidos polares, o que lhe confere um caráter hidrofílico (WEI et al, 2005; WOJCIECHOWSKA et al, 1999; WAGNER, 2003) .

A função do CMC é manter as cutículas unidas, formando uma rede de canais penetrantes para dentro da fibra e cria condições para a difusão das moléculas para dentro da fibra capilar (MONTEIRO, 2003; WOJCIECHOWSKA et al, 1999).

Cada subunidade da cutícula possui um caráter químico e, em consequência disso espera-se um comportamento reativo diferente frente a cada tratamento com os produtos cosméticos.

Por isso é importante entender cada subunidade, e conseqüentemente verificar se há ou não afinidade hidrofílica ou hidrofóbica dependendo da subunidade.

C - Córtex:

O córtex ocupa a maioria da composição da fibra, e é a parte intermediária da fibra capilar, constituindo cerca de 70 % da massa capilar (MONTEIRO, 2003; BHUSHAN et al, 2006).

As células corticais são ricas em cistina, compactas, pouco penetráveis por líquidos em geral. São pouco reativas quimicamente, e menos resistentes à ação de agentes oxidantes (PAULA, 2001).

As células corticais têm uma forma oval, 150-400 nm de diâmetro, possuem geralmente de 1- 6 µm de espessura e 100 µm de comprimento (WEI et al, 2005; SCANAVEZ et al, 2003).

Os fios de cabelos são formados por feixes paralelos denominados macrofibrilas, que compõem o córtex, apresentando-se na forma espiral, tendo de

0,1 a 0,4 μm de diâmetro e são os maiores constituintes das células corticais (MOITA, 1989; PAULA, 2001).

Cada macrofibrila consiste de filamentos intermediários (cerca de 7,5 nm de diâmetro), previamente chamados de microfibrilas, e a matriz, que são designadas por outras estruturas e aminoácidos (WEI et al, 2005; KUZUHARA, 2006).

A microfibrila é uma proteína fibrosa cristalina que é principalmente composta por proteínas α – hélice com baixo teor de cistina, denominada α – queratina (KUZUHARA, 2006).

Estas estruturas estão alinhadas ao longo da fibra axial e encaixadas em uma matriz amorfa com alto teor de cistina (~21%) consistindo em grupos dissulfetos (S - S), e estes formam ligações cruzadas nas fibras de queratina, contribuindo com propriedades físicas e mecânicas, bem como a estabilidade da estrutura (WEI et al, 2005; KUZUHARA, 2006).

As microfibrilas, por sua vez, são constituídas por feixes paralelos de filamentos protéicos ordenados ao longo de um único eixo, são as protofibrilas. As protofibrilas são compostas por cadeias α – helicoidais de α – queratina e possuem um diâmetro de 20 Å (MOITA, 1989).

No córtex é que se encontra a melanina, pigmento do cabelo responsável pela coloração (MOITA, 1989).

A figura 5 apresenta os grânulos de melanina no córtex de um cabelo.

Figura 5: Grânulos de melanina no córtex de um cabelo (GRAY, 2006).

D - Medula

A medula capilar pode estar presente ou não na fibra capilar. Quando ela existe, geralmente compreende somente uma pequena porcentagem da massa capilar, podendo ser contínua ou fragmentada ao longo do eixo da fibra capilar e não ocorre em fibras finas (TUCCI, 1989; ROBBINS, 2000).

Acredita-se que a função da medula na fibra capilar é desprezível e que ela não possui nenhuma contribuição quanto às propriedades químicas e mecânicas dos cabelos (ROBBINS, 2000).

1.5 – A constituição química dos cabelos

O cabelo humano é formado fundamentalmente por proteínas, e estas variam de 65 a 95 % , dependendo do estado dos cabelos. O principal constituinte da fibra capilar é a proteína queratina (cerca de 85 %), mais especificamente a α – queratina (ROBBINS, 2000).

Queratinas são sistemas celulares naturais de proteínas fibrosas ligadas transversalmente pelo enxofre de resíduos cistéicos, ou seja, as queratinas são formadas por cadeias polipeptídicas que se distinguem de outras proteínas por seu alto teor de pontes de dissulfeto (S – S) provenientes do aminoácido cistina, o que lhes conferem propriedades mecânica, térmica e químicas da fibra capilar. As ligações pontes de dissulfeto ocorrem entre a cisteína (figura 7) de uma cadeia com as cisteína de outra cadeia, e se responsabilizam também pelo grau de ondulação dos cabelos (MONTEIRO, 2003; WOJCIECHOWSKA et al, 1999; SCANAVEZ, 2003; SANTAN´ANNA, 2000).

As pontes dissulfetos formam uma rede tridimensional com alta densidade de ligações cruzadas, proporcionando ao cabelo uma alta resistência ao ataque químico. A redução dessas ligações causa mudanças nas propriedades mecânicas do fio (NOGUEIRA, 2003).

A figura 6 apresenta a estrutura química da proteína do cabelo antes e após um alisamento. Neste processo primeiramente as ligações de dissulfetos são reduzidas e posteriormente oxidadas conferindo-lhe um novo arranjo das ligações, as quais são denominadas ligações cruzadas, e é este novo arranjo o responsável pelo grau de ondulamento dos cabelos.

Figura 6: Estrutura química da proteína do cabelo liso e posteriormente ondulado (ligações cruzadas) (GRAY, 2007)

A cistina (figura 8) é o aminoácido que se apresenta em maior quantidade na queratina, é o mais reativo também, conferindo extrema resistência e insolubilidade da queratina. A cistina possui dois grupos NH_2 e dois grupos COOH , podendo participar de duas cadeias polipeptídicas interligadas por ligações de dissulfeto do aminoácido (ligações intercadeias) (MONTEIRO, 2003).

As figuras 7 e 8 apresentam as formas estruturais da cisteína e da cistina respectivamente.

Figura 7: Forma estrutural da cisteína.

Figura 8: Forma estrutural da cistina.

A queratina é um polímero formado por cadeias polipeptídicas, resultantes da condensação de aminoácidos. Dos 25 aminoácidos que ocorrem nas proteínas, 18 estão presentes na queratina. O elemento essencial da estrutura da macromolécula queratina é o alinhamento dos resíduos de aminoácido ao longo da cadeia (MONTEIRO, 2003; WOJCIECHOWSKA et al, 1999; SCANAVEZ et al, 2003).

A figura 9 apresenta a estrutura genérica da queratina.

Figura 9: Estrutura genérica da queratina (BIOCROWLER, 2007).

Os diferentes tipos de queratina dependem de como estão distribuídos os aminoácidos, além das diferenças estruturais e morfológicas (MOITA, 1989).

Nos cabelos, a queratina é sintetizada no interior das células epidérmicas da pele e dela se derivam. O cabelo é uma estrutura epidermal especializada que consiste de raiz, dentro da derme, e uma haste que se projeta acima da superfície. As cadeias polipeptídicas da queratina organizam-se em filamentos dentro das células produtoras do cabelo. Estes filamentos se organizam em estruturas semelhantes a cordas, que terminam preenchendo toda a estrutura. Esta estrutura torna-se fina e alongada, dando origem ao fio de cabelo (MOITA, 2003).

Estudos de difração de raios – X revelaram que existem duas estruturas cristalinas de queratina nos cabelos. A maior concentração é atribuída a α - queratina, que ocorre nas microfibrilas e é responsável pela estabilidade

longitudinal das mesmas. A matriz é formada por uma mistura desorientada de α - queratina e β - queratina com considerável reticulação por ligações de dissulfeto. A estrutura β contém cadeias estendidas em um arranjo de folhas pregueadas enquanto a estrutura α é helicoidal. Estas estruturas são estabilizadas pela formação de ligações de hidrogênio entre as cadeias polipeptídicas. A estrutura α é mais elástica e menos resistente mecanicamente que a estrutura β (TUCCI, 1989; COLOMBERA, 2004).

A α - hélice é uma conformação estável, preferida pela cadeia polipeptídica da α - queratina, porque permite a formação de pontes de hidrogênio.

A figura 10 apresenta a estrutura α - queratina e a figura 11 apresenta a estrutura β - queratina.

Figura 10: Estrutura da α - queratina. (EDUCA.AROGOB, 2007)

Figura 11: Estrutura da β - queratina (EDUCA.AROGOB, 2007)

A estrutura dos cabelos é formada não apenas por ligações peptídicas e pontes de dissulfeto, mas também por ligações de hidrogênio entre os grupos NH e CO de cadeias polipeptídicas paralelas ou adjacentes. Essas ligações são numerosas o que significa muito para a estabilização da estrutura protéica. As ligações salinas são resultados de interações entre grupos básicos de cadeias laterais de aminoácidos (íons amônio positivamente carregados), e grupos ácidos de cadeias laterais de aminoácidos (grupo carboxila negativamente carregado) da mesma cadeia helicoidal ou de outra cadeia (MONTEIRO, 2003).

As ligações salinas e de hidrogênio também estão presente e são extensivamente existentes entre as proteínas moleculares do cabelo, porém a força dessas ligações é fraca e facilmente afetada por um conteúdo de água nos cabelos (BHUSHAN et al, 2006).

A figura 12 apresenta as principais ligações que existem na fibra capilar.

Figura 12: Representação das principais ligações existentes na Fibra Capilar (MONTEIRO, 2003).

O cabelo contém cerca de 85 % de sua massa de queratina. Os outros componentes são lipídeos (3%), pigmentos (2%), além de outros componentes em quantidades menores. Pequenas quantidades de substâncias hidrossolúveis como pentoses, fenóis, ácido úrico e glicogênio também estão presentes, além dos elementos traços, como os metais (MONTEIRO, 2003).

A quantidade de queratina é diferente na cutícula e no córtex. Quanto à composição química ao longo da fibra também há diferenças. Essas diferenças são atribuídas à ação de intemperismo e outros fatores que afetam a composição protéica (MONTEIRO, 2003; TUCCI, 1989).

A principal característica da queratina é a existência do alto conteúdo de enxofre, as ligações de dissulfeto são as principais responsáveis pela estrutura capilar, são ligações extremamente fortes, e caracterizam-se pela ligação entre dois átomos de enxofre no aminoácido cistina (ligação covalente) (MONTEIRO, 2003; MOITA, 1989).

A tabela 3 apresenta a composição química do cabelo humano.

Tabela 3: Composição química do cabelo humano (MOITA, 1989).

AMINOÁCIDO	CONCENTRAÇÃO (μ molar g^{-1})		
	CABELO (Volume Todo)	CUTÍCULA	CÓRTEX
Ácido Cistínico	32	59	27
Ácido Aspártico	339	300	416
Treonina	554	412	580
Serina	967	1628	850
Ácido Glutâmico	916	848	930
Prolina	588	900	532
Glicina	437	836	368
Alanina	347	500	370
Cistina	1435	1880	1350
Valina	405	644	374
Metionina	13	39	9
Isoleucina	174	186	172
Leucina	457	404	466
Tirosina	158	134	162
Fenilalanina	124	115	126
Lisina	196	331	172
Histidina	62	53	65
Arginina	466	289	496

I.6 – Diferenças das fibras capilares em relação às raças:

Existe uma grande variação quanto à forma e cor dos cabelos. E essa diferença é explicada pelas razões genéticas de cada indivíduo, assim toda essa variação depende da raça ou da mistura de raças herdadas pelo indivíduo.

O formato do cabelo determina o grau de brilho e a eficiência de gordura em recobrir os fios (oleosidade). O cabelo liso possui mais brilho do que o cacheado, permitindo reflexão máxima de luz e movimentação facilitada de gordura pela fibra (DIAS, 2004).

Existem três tipos diferentes de cabelos, e esses três tipos não são apenas diferentes na aparência, mas também se diferem em suas respostas aos danos físicos e químicos.

1. Cabelos asiáticos: são cabelos que nascem perpendicularmente ao couro cabeludo, resultando assim em fios totalmente retos. Suas fibras são mais grossas e possuem um formato cilíndrico, possuindo o maior diâmetro entre as três raças. A taxa de crescimento dos cabelos asiáticos é a mais rápida dos três grupos e são cabelos que se apresentam na coloração castanho escuro ao preto (GRAY; 2007, DIAS, 2004; HAIR SCIENCE, 2007).

A figura 13 apresenta a imagem de fibras capilares de um cabelo asiático e o cabelo asiático dois dias pós raspar a cabeça.

Figura 13: Imagem de fibras capilares de um cabelo asiático (vídeo-microscópio) e do cabelo asiático dois dias após raspar a cabeça (HAIR SCIENCE, 2007).

2. Cabelos caucasianos: o cabelo caucasiano é o mais variado dos três grupos raciais, podem possuir formas onduladas ou retas. Suas fibras possuem um formato mais oval e crescem em um ângulo oblíquo em relação ao couro cabeludo, possuindo diâmetro bastante variado, porém possui o menor diâmetro entre os três grupos. A coloração varia do castanho escuro ao loiro (DIAS, 2004; HAIR SCIENCE, 2007).

A figura 14 apresenta a imagem de fibras capilares de um cabelo caucasiano (video-microscópio) e o cabelo caucasiano dois dias após raspar a cabeça.

Figura 14: Imagem de fibras capilares de um cabelo caucasiano (video-microscópio) e o cabelo caucasiano dois dias após raspar a cabeça (HAIR SCIENCE, 2007).

3. Cabelos africanos: são cabelos bastante ondulados, e por esse motivo são cabelos mais secos, pois as glândulas sebáceas são menos ativas neste grupo, e além desse fato, a distribuição de oleosidade no decorrer da fibra é irregular. Este grupo é o que apresenta a mais lenta taxa de crescimento dos cabelos. A composição de aminoácido é similar comparado com o caucasiano e asiático, mas a disposição de aminoácidos que contém átomos de enxofre é diferente, sendo responsável pelas variações estruturais. Apresenta também o menor conteúdo de água. As cutículas são mais torcidas em suas bordas sendo assim facilmente danificado neste ponto. Esta forma curiosa é a razão para a vulnerabilidade do cabelo africano aos processos químicos e físicos. Suas fibras possuem um formato elíptico. A coloração do cabelo africano varia do castanho escuro ao preto (DIAS, 2004; GRAY, 2007).

A figura 15 apresenta a imagem de fibras capilares de um cabelo africano (vídeo-microscópio) e o cabelo africano dois dias após raspar a cabeça.

Figura 15: Imagem de fibras capilares de um cabelo africano (vídeo-microscópio) e o cabelo africano dois dias após raspar a cabeça (HAIR SCIENCE, 2007).

A figura 16 apresenta a secção central dos três grupos: asiático, caucasiano e africano e a tabela 5 apresenta de forma resumida a estrutura dos três tipos raciais de cabelos.

Figura 16: Secção central dos três grupos: (1) Asiático (2) Caucasiano (3) Africano (GRAY, 2007).

Tabela 4: Estruturas dos três tipos raciais de cabelos (PÉREZ, 2005)

TIPO DE CABELO	MODO DE INSERÇÃO	SECÇÃO TRANSVERSAL	ASPECTO
Cabelo Caucasiano	Ângulo $< 90^\circ$ 	Oval 	Ondulados a retos
Cabelo Africano	Curvado 	Elíptico 	Bastante ondulados
Cabelo Asiático	Ângulo reto 	Redondo 	Lisos

I.7 – Processos de difusão em fibras capilares.

A interação com a queratina é influenciada pelo caráter iônico do soluto, tamanho da molécula, ponto isoelétrico do cabelo, pH e força iônica do meio (COLOMBERA, 2004).

A cutícula é responsável pelo ingresso de substâncias para o interior das fibras, dependendo da substância há dois meios de difusão para o interior da fibra capilar: difusão intercelular e transcelular, que estão apresentadas na figura 17 (WAGNER, 2003).

Figura 17: Principais vias de difusão para o interior da fibra capilar (WAGNER, 2003)

A velocidade de transporte de substâncias externas para o interior da fibra capilar depende da natureza de cada substância. Eventuais modificações nesta estrutura são decorrentes de tratamentos físicos e/ou químicos. (SANTA'ANNA, 2000).

A via transcelular ocorre pela penetração através da cutícula, enquanto que a via intercelular ocorre pela penetração através do complexo da membrana celular, ou seja, entre as cutículas (WAGNER, 2003; SANTA'ANNA, 2000).

A via intercelular é mais aceita nos tratamentos cosméticos, pois acredita-se que a difusão ocorre dos componentes desprovidos de ligações cruzadas para os componentes mais abastados. Estudos mostram que a difusão para o interior da fibra capilar é mais rápido quando o cabelo está danificado (WAGNER, 2003).

Acredita-se também que a via intercelular seja a mais provável para a entrada de moléculas grandes, tais como surfactantes e corantes, pois o soluto atravessaria as regiões menos queratinosas do cimento intercelular e a endocutícula (COLOMBERA, 2004).

Pelo fato de perder algumas das subunidades da cutícula, os cabelos danificados vão ficando alguns espaços vazios, e o cosmético pode entrar com mais facilidade por esses espaços.

Cabelos danificados são parcialmente hidrofílicos e podem ser mais sensíveis à níveis de umidade, tendendo absorver mais água à alta umidade (BHUSHAN et al, 2006; MAXELL et al, 2005).

Cabelos danificados podem ser tanto cabelos virgens como cabelos que passaram por algum processo químico, o grau de danificação vai depender de cada tipo de cabelo e do processo ocorrido nos mesmos.

I.8 – Cabelos virgens

São denominados cabelos virgens, aqueles cabelos que nunca sofreram processos químicos, como alisamento, descoloração, tinturas, etc, porém cabelos virgens podem sofrer processos físicos, como o ato de escovar, o uso de secadores, chapinha, além da radiação solar (raios UV) e da poluição ambiental que causam efeitos irreversíveis na estrutura das fibras. Um cabelo danificado altera as propriedades físicas, mecânicas e modificações nas cargas da superfície do cabelo (WOJCIECHOWSKA et al, 1999; LONGO et al, 2005).

Estes estresses mecânicos e eletromecânicos levam à formação de submicrocavidade, em decorrência disto, os elétrons podem então se mover para fora espalhando dentro das submicrocavidades promovendo uma nova degradação (LONGO et al, 2005).

Os shampoos podem lentamente dissolver ou remover os lipídeos estruturais e o material protéico do complexo da membrana celular das fibras, deixando as fibras mais secas e mais propensas aos danos físicos. A perda ou fragmentação gradual das camadas cuticulares resultam na formação das pontas duplas (SANTA´ANNA, 2000).

As propriedades térmicas também influenciam as alterações das fibras capilares (uso de secador e/ou chapinha), devido a variações de temperatura, nas quais ocorrem transições, tais como: perda de água variação da estrutura, quebra ou formação de ligações, decomposição, alteração das ligações cruzadas, bem como as ocorridas devido a danificações (MOITA, 1989).

Por isso, cabelos virgens mesmo que não passem por nenhum processo químico, podem ter sua estrutura capilar danificada pelos efeitos diários, e também necessitam de atenção e cuidados especiais.

I.9 – Efeito de agentes descolorantes nos cabelos

A descoloração utiliza como principais agentes o peróxido de hidrogênio e os persulfatos, principalmente de amônio e potássio, que destroem pigmentos naturais dos cabelos. Os persulfatos junto com o peróxido de hidrogênio fornecem uma descoloração mais rápida (MONTEIRO, 2003).

Estes produtos causam danos como o aumento de porosidade das fibras capilares, perda de brilho, além do aumento de hidrofiliabilidade da superfície e molhabilidade, e ocorrem também alterações na constante de difusão, capacidade de absorção, solubilidade e no grau de intumescimento (MONTEIRO, 2003; TUCCI, 1989; COLOMBERA, 2004).

Os problemas no processo descoloração, é que para o descolorante penetrar é necessário que haja um levantamento das escamas (pH alcalino). Porém esse processo repetidamente faz com que as escamas não retornem mais a posição inicial, e permaneçam assim levantadas, resultando assim em um cabelo mais poroso, fraco, frágil e com muito pouco brilho (GRAY, 2007).

Nas células corticais o colapso dos grânulos de melanina ocasiona o aparecimento de buracos no interior da fibra (TUCCI, 1989)

A principal reação lateral é a quebra das ligações dissulfetos, clivagem oxidativa do grupo $-SS-$ que ocorre durante a descoloração por conta dos produtos descolorantes, é predominantemente um processo de fissão $S-S$ e os grupos $-SS-$ são finalmente convertidos a ácido cistéico (KUZUHARA, 2006).

A figura 18 apresenta as principais reações que ocorrem nos cabelos descoloridos.

Figura 18: Reações de descoloração dos cabelos (MONTEIRO, 2003).

No processo de descoloração com o peróxido de hidrogênio (agente oxidante), em meio alcalino, o ânion peridroxí (HO_2^-) é a espécie reativa que ataca estas ligações. É uma clivagem oxidativa controlada por difusão. À medida que o conteúdo de cistina diminui, aumenta a concentração do ácido cistéico. Outros intermediários podem estar envolvidos no processo, porém, o ácido cistéico é a única espécie estável neste meio reacional (MOITA, 1989; TUCCI, 1989).

Os efeitos combinados do meio oxidante e pH também tornam susceptíveis as ligações de hidrogênio, ligações salinas e os grupos amida e carboxílico das cadeias polipeptídicas (COLOMBERA, 2004).

Mudanças químicas e danificações em cabelos claros são mais intensas que em cabelos escuros, isso porque a melanina protege a queratina no estágio

inicial de ação do meio ambiente. Isso é possível, pois esse pigmento possui um sistema de grupos carbonílicos e duplas ligações conjugadas (MOITA, 1989).

Cabelos que foram descoloridos são muito mais vulneráveis ainda, e mais susceptíveis com as agressões químicas, do meio ambiente ou mesmo com os cuidados diários.

Em geral, a diminuição no conteúdo de ligações cruzadas afeta a taxa de difusão de espécies (cosméticos, água) para o interior das fibras, sendo que essa taxa tende a aumentar conforme aumenta o grau de deterioração dos cabelos (COLOMBERA, 2004).

A porcentagem de deformação à ruptura é maior após o tratamento com descolorantes. Este fato é atribuído ao maior intumescimento da fibra que ocasiona ruptura em maior números de ligações de hidrogênio (COLOMBERA, 2004).

A concentração do descolorante, o tempo de contato com o cabelo e o pH da solução influencia no grau de descoloração e nos efeitos degradativos causados à estrutura capilar. Condições drásticas de descoloração também degradam os aminoácidos tirosina e metionina (SCANAVEZ, 2003; TUCCI, 1989).

Estudos utilizando microscopia de transmissão (MET) revelaram que a descoloração causa uma progressiva dissolução dos grânulos de melanina e o rompimento das ligações de cistina na camada A da cutícula (SCANAVEZ, 2003).

A principal diferença química entre cabelos descoloridos e os inalterados é o baixo conteúdo de cistina, e maior conteúdo de ácido cistéico, baixas quantidades de tirosina e metionina nos cabelos clareados (LONGO et al, 2005).

Tanto a ação do meio ambiente, como as danificações mecânicas e principalmente os tratamentos químicos, como descoloração, por exemplo, provocam modificações na composição química da cutícula, como a formação de ácido sulfônico, no caso de oxidação, e o grupo tiol, no caso de redução. Como consequência, observa-se uma diminuição do caráter hidrofóbico da cutícula, pois esses grupos são mais hidrofílicos que a ligação de dissulfeto (MOITA, 1989).

I.10 – Linha Bio Film Protector® Tânagra

A linha Bio Film Protector® foi desenvolvido para proporcionar aumento efetivo do tratamento nos fios de cabelo. O kit Bio Film Protector® é composto por 3 fases: fase 1 (shampoo), duas fases 2, onde uma fase 2 é destinada aos cabelos lisos e a outra para cabelos cacheados. Este estudo foi feito com cabelos lisos, portanto foi utilizada a fase 2 para cabelos lisos e por fim a fase 3, que apresenta um complexo de silicones.

O silicone difunde em todas as superfícies independentes de sua natureza (hidrofóbica ou hidrofílica) (DUPRES et al, 2004).

A fase 2 cabelos lisos é composta por queratina hidrolisada, quitosana, água desmineralizada, essência, preservante e ácido glicólico, o princípio ativo nesta formulação é o biopolímero quitosana.

A figura 19 ilustra o Kit Bio Film Protector® Tânagra.

Figura 19: Kit Bio Film Protector® Tânagra.

I.11 - Quitosana

A quitina e a quitosana são polímeros atóxicos, biodegradáveis, e provenientes de fontes renováveis (CAMPANA et al, 2001).

Apesar de ser de fontes renováveis (derivada de rejeitos marinhos principalmente), o custo da quitosana é elevado, pois o processo de desacetilação da quitina para a obtenção da quitosana é bastante complexo.

A quitina é a precursora da quitosana, sendo que a quitina é o segundo biopolímero mais abundante na natureza. É um polissacarídeo constituído por uma seqüência linear do tipo β -(1-4)2-acetamido-2-desoxi-D-glicose(N-acetilglicosamina). A principal fonte natural de obtenção é a carapaça de crustáceos (caranguejos, camarões, lagostas e siris). (DALLAN, 2005)

A figura 20 apresenta a estrutura da quitina.

Figura 20: Estrutura da quitina (BORGOGNONI et al, 2006).

A quitosana é um polissacarídeo linear da desacetilação da quitina. As propriedades físicas e químicas da quitosana são em função do grau médio de desacetilação e da massa molar média. Na presença de soluções diluídas de ácidos, a quitosana se comporta como um polieletrólito catiônico, constituído de um copolímero de 2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose e 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose de composição variável em função do grau médio de acetilação, a quitosana é insolúvel em água, mas se dissolve em soluções aquosas de ácidos orgânicos, como acético, fórmico, cítrico, glicólico, além de ácidos inorgânicos, como o ácido clorídrico, resultando em soluções viscosas (SANTOS et al, 2003).

A figura 21 apresenta a estrutura da quitosana.

Figura 21: Quitosana. (BORGOGNONI et al, 2006)

A quitosana comercial possui grau de desacetilação variando de 70 a 95 %, com massa molar na faixa de $10^4 - 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ (CANELLA et al, 2001).

De acordo com o grau médio de acetilação (GA), parâmetro empregado para caracterizar o conteúdo médio de unidades N – acetil – D – glicosamina de quitina e quitosana, pode-se obter diversas quitosanas variando-se assim, suas propriedades físico-químicas, como solubilidade, pKa e viscosidade. Geralmente, é difícil se obter quitosana com elevado grau de desacetilação, pois à medida que este aumenta, a possibilidade de degradação do polímero também aumenta (CANELLA et al, 2001).

De um modo prático, a quitina e a quitosana podem ser distintas pelo critério de solubilidade em solução aquosa de ácido diluído. Quando o polímero possui alto teor de grupos N – acetil (acima ou igual a 40%) distribuídos na cadeia polimérica, ele é normalmente insolúvel, sendo denominado quitina, quando os mesmos grupos são menores que 40%, este polissacarídeo passa a ser solúvel em soluções aquosa de ácido diluído, e é então denominado de quitosana (MONTEIRO JUNIOR, 1999).

A quitosana possui várias características que a tornam atraente para a utilização em cosméticos. Pertencente à classe dos biopolímeros naturais, a quitosana se destaca por apresentar carga global positiva em pH biológico, devido à presença do grande número de grupos amino (NH_3^+) em sua estrutura, deste modo a quitosana apresenta-se como um polímero policatônico, enquanto a maioria dos biopolímeros naturais apresentam-se negativamente carregados nas mesmas condições. Conseqüentemente a quitosana possui facilidade de aderência no cabelo e na pele. O fato do cabelo ser aniônico há uma atração entre as cargas e conseqüente a formação de um filme na fibra capilar (DALLAN, 2005; CRAVEIRO et al, 2004).

Os filmes de quitosana são muito mais estáveis em alta umidade, de modo que os cabelos tratados com este tipo de filme mostram menor carga estática. Acrescendo-se a vantagem de proporcionar maior brilho aos fios capilares (DALLAN, 2005; CRAVEIRO et al, 2004).

A figura 22 apresenta uma simulação da interação entre a quitosana (catiônica) e a fibra capilar (aniônica).

Figura 22: Simulação da interação entre as cargas da quitosana e da fibra capilar (GRAY, 2007).

II -OBJETIVO

O objetivo deste estudo é a avaliação das fibras capilares antes e após o uso do Kit Bio Film Protector® Tânagra, que tem a quitosana como princípio ativo na formulação.

Com esse objetivo procurou-se utilizar técnicas como: microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), microscopia ótica (MO), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e análise térmica como a análise termogravimétrica (TG) e a calorimetria diferencial exploratória (DSC).

O uso destas técnicas permite observar se ocorre alguma mudança na estrutura capilar, se o produto estudado será incorporado na fibra capilar e por fim se os danos causados nas fibras capilares serão reparados.

III – EXPERIMENTAL

III.1 - Amostra de cabelo

O cabelo utilizado neste trabalho foi doado por uma voluntária, com um histórico conhecido. São cabelos caucasianos, de uma mulher adulta, e com a garantia de nunca ter utilizado nenhum tratamento químico nos cabelos. A mecha adquirida possui cerca de 26 cm de comprimento e 43,55 g

O cabelo virgem utilizado nesse trabalho é definido como tendo a cutícula mais intacta, isto quando comparado com o cabelo que passou pelo processo de descoloração, pois há a ausência de processos químicos neste tipo de cabelo, o que lhe confere cutículas mais saudáveis.

O cabelo citado como danificado é o cabelo que passou por um ciclo de descoloração e teve como consequência alterações químicas e físicas na fibra capilar.

O cabelo tratado é referente ao cabelo que passou pelo ciclo de tratamento com o Kit Bio Film Protector® Tânagra.

A fibra capilar que fica mais próxima do couro cabeludo tem as cutículas intactas, a parte central da fibra capilar possui cutículas um pouco danificadas e por fim as pontas (extremidade) da fibra possuem cutículas bastante desgastadas, podendo estar ausentes, pois estas já passaram por vários processos químicos e/ou físicos (WEI et al, 2005). Por este motivo a parte escolhida para trabalhar

com a fibra capilar foi a parte central do fio de cabelo, pois esta área não é totalmente intacta e nem totalmente ausente de cutículas.

A figura 23 apresenta um exemplo de microscopia eletrônica de varredura de uma fibra capilar que não foi danificada quimicamente e um exemplo de microscopia eletrônica de varredura de uma fibra capilar bastante danificada.

Figura 23: Exemplos de microscopia eletrônica de varredura de uma fibra capilar saudável (1) e de uma fibra capilar bastante danificada (2) (GRAY, 2007).

III.2 – Pré tratamento

Pesaram-se 12 g da amostra do cabelo e em seqüência iniciou-se um pré-tratamento que consistiu na limpeza do mesmo.

A mecha com 12 g foi lavada com 400 mL de éter etílico (P. A. - MERCK) em extrator Soxhlet, acoplado a um balão de fundo redondo e a um condensador de refluxo, por cerca de 8 horas. Após este tempo a amostra foi retirada do extrator e mantida em água destilada por aproximadamente 14 horas e, transcorrido esse tempo a amostra foi colocada em vidro de relógio onde permaneceu em temperatura ambiente até que fosse totalmente seca. (TUCCI, 1989; COLOMBERA, 2004)

Neste estudo foi utilizado para a limpeza dos cabelos um solvente orgânico, pois o mesmo além de não afetar a estrutura capilar possui baixo ponto de ebulição (34°C) (WAGNER, 2003).

O de éter etílico tem como objetivo extrair a gordura natural dos cabelos, resíduos de produtos cosméticos e/ou outros materiais que possam estar impregnados no cabelo (COLOMBERA, 2004).

Com a limpeza garantiu-se que todas as mechas possuíam as mesmas condições de tratamento e assim iniciar os testes.

Garantido que toda a amostra estava seca (deixou-se secar a temperatura ambiente cerca de 24 horas), esta foi dividida em 12 mechas de 1 g cada.

Separou-se esta amostra em dois grupos:

- *Grupo 1:* contendo 6 mechas de 1g, ausente de processos químicos (cabelos virgens)
- *Grupo 2:* contendo 6 mechas com 1g, que passarão por processo de descoloração.

As mechas foram armazenadas em sacos plásticos, para que desse modo, não ficassem expostas no ambiente, e assim evitando contaminações externas.

III.3 – Processo de descoloração

A maioria dos processos químicos realizados nos cabelos é a descoloração.

Todos os métodos de descoloração são tratamentos oxidativos-alcálinos. A fórmula do descolorante contém cerca de 6-12% de peróxido de hidrogênio combinado com persulfato de potássio ou de amônio (SKOPP et al, 1997).

Para descolorir as mechas foi usado um pó descolorante comercial da marca Miss Anne, lote: 073 e água oxigenada 30 volumes da marca Beira Alta, lote: BA1867.

Em um béquer de 100 mL adicionou-se 50 g do pó descolorante e adicionou-se aos poucos 50 mL de água oxigenada 30 volumes, misturando-se até obter uma mistura homogênea de coloração azul.

Essa mistura foi aplicada em cada uma das mechas com o auxílio de um pincel e uma massagem na fibra foi feita por cerca de 30 s, essa massagem foi feita com as pontas dos dedos (com o uso de luvas), com a finalidade que todas as fibras tivessem contato com o descolorante.

As mechas foram deixadas por 30 min em repouso com a mistura (pó descolorante e água oxigenada), conforme as instruções do fabricante.

Transcorrido os 30 min as mechas foram lavadas por 2 min em água corrente e secas a temperatura ambiente.

III.4 – Tratamento das amostras com o Kit Bio Film Protector® Tânagra

Após o pré-tratamento e descoloração, as mechas dos grupos 1 e 2 passaram pelo tratamento com o Kit Bio Film Protector® Tânagra.

Foi separada uma mecha de cada grupo, para efeito de comparação:

- Grupo 1 (sem processo químico/ cabelo virgem) foi separado uma mecha denominada: mecha padrão. Essa mecha ficou para efeito de

comparação com as outras mechas que passaram pelo tratamento com Kit Bio Film Protector® Tânagra.

- Grupo 2 (mechas descoloridas) também foi separado uma mecha denominada: mecha padrão descolorida, que também serviu de comparação com as demais mechas descoloridas que passaram pelo tratamento com Kit Bio Film Protector® Tânagra .

Todas as 12 mechas (Grupo 1 e Grupo 2) foram lavadas com shampoo sem ativo nenhum na fórmula, para que assim não houvesse nenhuma interferência nas análises de ativos vindo de outro produto que não fosse do Kit Bio Film Protector® Tânagra.

As mechas foram lavadas com o shampoo e massageadas por cerca de 1 minuto cada e em seguida enxaguadas por mais 1 minuto, certificando-se assim que todo shampoo fosse retirado das mechas. Todas as mechas foram secas com o auxílio de um secador e armazenadas.

As mechas padrão dos dois grupos foram separadas em sacos plásticos para que não houvesse nenhuma contaminação do meio externo e foram guardadas até que fossem realizados os testes e assim fazer as comparações com as mechas que passaram pelo tratamento com o Kit Bio Film Protector® Tânagra.

Para efeito de terminologia denominou-se a mecha virgem padrão G1(P) e as 5 mechas do Grupo 1, foram denominadas: G1(1),G1(2), G1(3), G1(4), G1(5), onde G1 indica que são mechas do grupo 1 e o número entre parênteses indica o

número de aplicações realizadas na mecha com o Kit Bio Film Protector® Tânagra.

O mesmo raciocínio segue para o grupo 2, onde G2(P) é a denominação da mecha descolorida padrão e G2(1), G2(2), G2(3), G2(4), G2(5), onde G2 indica que são mechas do grupo 2 e o número entre parênteses indica o número de aplicações feitas na mecha com o Kit Bio Film Protector® Tânagra.

III.4.1 – Protocolo de tratamento

Grupo 1 (cabelos virgens) e Grupo 2 (cabelos descoloridos)

- G1 (1) e G2 (1): Após a mecha ser lavada aplicou-se 1 mL da fase 2 e penteou a mecha de forma delicada. Em seguida aplicou-se 1 ml da fase 3. Assim a mecha obteve 1 aplicação do Kit do Bio Film Protector® Tânagra.
- G1 (2) e G2 (2): Após a mecha ser lavada aplicou-se 1 ml da fase 2 e penteou a mecha de forma delicada. Em seguida aplicou-se 1 ml de fase 3, lavou-se novamente a mecha com shampoo por 1 minuto e enxaguou a mecha por mais um minuto até que todo o shampoo fosse retirado. Secou-se a mecha com um secador de cabelos e aplicou – se novamente a fase 2, seguindo o mesmo procedimento e tempo, resultando assim em duas aplicações do Kit Bio Film Protector® Tânagra.

- G1 (3) e G2 (3): Repetiu-se o processo de lavagem e aplicação do Kit Bio Film Protector® Tânagra por 3 vezes consecutivas.
- G1 (4) e G2 (4): Repetiu-se o processo de lavagem e aplicação do Kit Bio Film Protector® Tânagra por 4 vezes consecutivas
- G1 (5) e G2 (5): Repetiu-se o processo de lavagem e aplicação Kit Bio Film Protector® Tânagra por 5 vezes consecutivas.

O fato de fazer cinco aplicações do Kit Bio Film Protector® Tânagra de forma crescente partindo de uma, duas até as cinco aplicações se deve pelo fato de verificar se acontece uma deposição do produto, ou seja, se há acúmulo do produto no cabelo, conforme o mesmo é usado, verificando assim se há ou não uma melhora na fibra capilar quando o produto é usado por mais vezes.

O fluxograma apresentado na figura 24 se refere a 1º etapa da rota experimental deste trabalho.

Figura 24: Fluxograma da 1ª etapa da rota experimental

O fluxograma apresentado na figura 25 se refere a 2ª etapa do tratamento com o Kit Bio Film Protector® Tânagra.

Figura 25: Fluxograma da 2ª etapa da rota experimental

O fluxograma da figura 26 mostra as técnicas aplicadas para a caracterização das mechas.

Figura 26: Fluxograma da 3ª etapa da rota experimental

III.5 – Caracterização das amostras

III.5.1 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As fotos das micrografias que permitiram observar a morfologia do cabelo, foram obtidas em um equipamento LEO 440 (LEO Electron Microscopy Ltda)

operando com feixe de elétrons de 5 e 15 KeV. As amostras dos cabelos foram fixadas em um porta amostra de alumínio com uma fita adesiva de carbono, as bordas recobertas com tinta de prata para uma melhor condução de corrente elétrica, sendo recobertas com 20nm de liga de ouro-paládio em um metalizador Balsers modelo SDC 050.

A fibra capilar obtém informações topográficas tridimensionais, como a disposição e a integridade física das cutículas e constituição do córtex (PAULA,2001).

III.5.2 – Microscopia Ótica (MO)

A microscopia ótica foi realizada em um equipamento de sistema de imagens microscópio ótico, da marca Leica, modelo Leitz DMRX com câmera de vídeo acoplada, marca Moticam 1300 e programa de captura de imagens de digitalização, Motic Imagens Advanced 3,2.

O procedimento foi feito esticando bem um fio de cabelo e fixando-o em uma placa de vidro com a ajuda de uma fita adesiva. Realizou-se este procedimento para todo o grupo 1 (G1) e grupo 2 (G2).

III.5.3 – Microscopia de força atômica (AFM)

O equipamento utilizado foi da marca Digital Instruments, modelo Multimode Nanoscope 3A. As amostras foram preparadas fixando-se 5 fios do cabelo de

tamanho aproximadamente 0,5 cm em uma placa de metal com o auxílio de uma fita dupla face.

A análise de Força Atômica permite dados como a rugosidade média da superfície da fibra capilar e a variação média da distância entre as cutículas. A rugosidade e a distância entre as cutículas são calculadas através de um programa de computador denominado NanoScope Control, versão: 5.12b43. Através de dados estatísticos o próprio programa calcula a área de rugosidade das fibras capilares e a distância entre as cutículas (SILVA, 2001).

A análise da rugosidade é calculada pelo software através dos quadrantes da fibra capilar, como mostra a figura 27:

Figura 27: Quadrantes para o cálculo da rugosidade média

O programa calcula a rugosidade dos quatro quadrantes e através do mesmo obtem-se a média.

O cálculo da distância cuticular também é calculado através do mesmo software. Foram tomados 20 medidas aleatórias de distância cuticular e pelo programa calculado a média.

A figura 28 mostra um exemplo da distância cuticular.

Figura 28: Distância entre as cutículas.

III.5.4 – Espectroscopia de Infravermelho (IV)

O equipamento utilizado foi da marca Bomem, modelo MB-102, com ATR marca Speac com acessório 6 Reflection Horizontal (ATR Acessory Kit), resolução 8 cm^{-1} , faixa de $4000\text{ }400\text{ cm}^{-1}$, e número de varredura 32.

A amostra foi acoplada em um acessório, a análise foi feita usando a mecha toda, deste modo, a mecha pôde ser reutilizada para outras análises.

III.5.5 – Análise Termogravimétrica (TGA)

Essa técnica foi utilizada para verificar a estabilidade térmica das fibras capilares através de uma média quantitativa das variações de massa da amostra, associados às variações de temperatura. O equipamento utilizado foi o TGA 2050 da TA Instruments em atmosfera de ar sintético, com razão de aquecimento de 10 °C/min e com variação de temperatura 25 a 700 °C

III.5.6 – Análise Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Foi utilizado um equipamento da marca TA Instruments modelo DSC 2010 calibrado com padrão de índio em atmosfera de ar sintético com razão de aquecimento de 10 °C e um intervalo de 25 a 150 °C. As amostras foram colocadas em um suporte não hermético. As massas das amostras foram de aproximadamente 10 g.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Pode-se observar a princípio uma melhora bastante significativa nos aspectos sensoriais da fibra, principalmente do cabelo que sofreu o processo de descoloração. Após o uso do Kit Bio Film® Tânagra, este se tornou mais sedoso ao tato, com menos “frizz” e obteve mais brilho.

IV.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise das fotos microscopias obtidas por MEV mostram as alterações ocorridas ou não nas estruturas e nas propriedades da fibra capilar. Sendo possível obter informações a respeito do arranjo das fibras (cutículas) e de sua integridade física.

O objetivo do uso desta técnica foi avaliar a superfície da fibra capilar de cabelos não tratados com o Kit Bio Film Protector® Tânagra e de cabelos que foram submetidos ao tratamento, avaliando-se também se os danos cuticulares foram reparados com o uso do produto ou não.

As figuras 29 e 30 referem-se a G1(P), são mechas padrão que não sofreram nenhum tratamento químico (virgem) e servem para controle e comparação com as mechas que passaram pelos ciclos de tratamento. Pode-se observar algumas irregularidades na fibra capilar, contornos irregulares, quebra das cutículas (→) e a presença de extremidades deslocadas (✱) da superfície, como se trata de um cabelo virgem, possivelmente essa irregularidade é proveniente de danos causados por tratamentos diários, como escovação, uso de secador e de chapinha, radiação solar, entre outros.

Figura 29: Micrografia eletrônica de varredura de G1(P) (Aumento 5.00keV)

Figura 30: Micrografia eletrônica de varredura de G1(P) (Aumento 15.00keV)

As figuras 31 e 32 são referentes a G1(5), e pode-se observar uma melhora quanto à disposição das fibras capilares, estando essas mais alinhadas e mais homogêneas. Há menos quebras cuticulares e não se observa nenhuma extremidade descolada.

Figura 31: Micrografia eletrônica de varredura de G1 (5) (Aumento 5.00 kev)

Figura 32: Micrografia eletrônica de varredura de G1 (5) (Resolução 15.00keV)

As figuras 33 e 34 referem-se a G2(P), são mechas descoloridas controle e são para efeito de comparação com as mechas tratadas.

Pode-se observar nitidamente nestas imagens a degradação das fibras, notando-se várias irregularidades na superfície (→), cutículas bastante degradadas e descoladas (✱). Esses danos foram causados pelo uso da descoloração, um tratamento químico bastante agressivo.

Figura 33: Micrografia eletrônica de varredura de G2(P) (Aumento 5.00 kev)

Figura 34: Micrografia eletrônica de varredura de G2(P) (Aumento 15.00 kev)

Nota-se nas figuras 35 e 36 que as mechas G2(5) sofreram uma melhora bastante significativa, com cutículas mais organizadas e com um aspecto mais homogêneo, não se observa mais extremidades deslocadas, há diminuição das quebras e há também a presença de contornos mais regulares.

Figura 35: Micrografia eletrônica de varredura de G2(5) (Aumento 5.00 kev)

Figura 36: Micrografia eletrônica de varredura de G2(5) (Aumento 15.00 kev)

Com a análise das fotomicrografias das amostras G2(1) e G(3) não se observou diferenças expressivas em relação ao controle. Pode-se concluir que com o uso contínuo e crescente do produto há uma melhora significativa na superfície das fibras capilares, o que resulta em superfícies mais homogêneas, menos quebras cuticulares e as cutículas que estavam deslocadas desaparecem, ou seja, há uma reorganização dessas cutículas.

Comparativamente, observou-se uma melhora mais significativa para as fibras capilares que passaram pelo processo de descoloração.

IV.2 - Microscopia ótica (MO)

Através da microscopia ótica pode se observar às alterações superficiais ocorridas ou não na fibra capilar.

O objetivo do uso desta técnica é avaliar a superfície da fibra capilar de cabelos não tratados com cabelos que foram submetidos ao tratamento o Kit Bio Film Protector® Tânagra.

Com essa técnica foi possível avaliar se os danos cuticulares foram reparados com o uso do produto ou não. Analisou-se o desempenho do produto tanto em mechas do grupo 1 como no grupo 2.

Para o cabelo virgem padrão (figura 37) pode-se observar bastantes irregularidades na fibra capilar, buracos (●) e muitas quebras (→). Após os 5 ciclos de tratamento (figura 38), em comparação com o cabelo virgem padrão, nota-se que há uma boa melhora quanto à disposição das cutículas, que se apresentam mais alinhadas, sem cavidades e com acúmulo do produto (✦) que está aderido nas fibras formando um filme.

Esse acúmulo de produto pode ser observado pela alteração da coloração da fibra na figura 38.

Figura 37: Microscopia Ótica do fio de cabelo de G1(P) (Aumentado de 1000x).

Figura 38: Microscopia Ótica do fio de cabelo de G1 (5) (Aumento de 1000x).

A figura 39 é referente a amostra G2(P) e também foram observadas irregularidades na superfície, buracos (●) e quebras (→). A descoloração intensificou os danos pré-existentes na mecha padrão.

Para a amostra descolorida após os 5 ciclos de lavagem (figura 40) notou-se uma superfície mais regular, o desaparecimento das cavidades e o acúmulo do produto na superfie (✦), que funcionou como um filme na fibra capilar. Este acúmulo de produto pode ser observado pela alteração da cor da fibra capilar da figura 39 comparativamente com a figura 40.

Figura 39: Microscopia Ótica do fio de cabelo de G2 (P) (Aumento de 1000x)

Figura 40: Microscopia Ótica do fio de cabelo de G2(5) (Aumento de 1000x)

Foi observado por microscopia ótica uma melhora bastante significativa dos cabelos após o uso crescente do produto. Houve uma melhora na superfície da fibra capilar, onde as cutículas deslocadas se reorganizaram resultando em uma superfície mais homogênea. O efeito foi pronunciado para as fibras que passaram pelo processo de descoloração.

IV. 3 – Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica analisa a superfície do cabelo, principalmente à alta resolução de imagens e tem também a vantagem de ser uma técnica que possui uma fácil preparação das amostras (GURDEN et al, 2004).

IV .3 1 – Análise da rugosidade

A rugosidade média (R_m) significa a média aritmética dos valores absolutos da rugosidade (LONGO et al, 2005).

O cálculo da rugosidade é bastante significativo pois, através da média da análise de rugosidade é possível saber se com o uso do produto a mesma diminui, indicando assim fibras mais homogêneas e com cutículas mais alinhadas, ou seja, fibras com a superfície mais uniforme. E essa característica da fibra resultará em um cabelo com muito mais brilho e com menos “frizz”.

A figura 41 apresenta a variação de rugosidade média do cabelo virgem com o uso do Kit Bio Film Protector® Tânagra e a figura 42 apresenta a variação da rugosidade média do cabelo descolorido com o uso do Kit Bio Film Protector® Tânagra.

Figura 41: Variação da rugosidade média do cabelo virgem com o uso do Kit Bio Film Protector® Tânagra.

Figura 42: Variação da rugosidade média do cabelo descolorido com o uso do Kit Bio Film® Tânagra

À medida que a mecha vai passando por ciclos sucessivos de lavagens com o Kit Bio Film® Tânagra pode-se observar que a rugosidade do cabelo decai, ou seja, à medida que aumenta o ciclo de lavagens a rugosidade vai diminuindo.

No ciclo de 3 lavagens do cabelo virgem comparado com 1 lavagem houve uma diminuição de 14% da rugosidade e após 5 ciclos de lavagens houve uma diminuição de 21% da rugosidade da fibra capilar.

Nos cabelos descoloridos após o ciclo de 3 lavagens comparado com 1 lavagem houve uma diminuição de 11% e após 5 ciclos de lavagens houve uma diminuição de 27% da rugosidade da fibra capilar.

Pode-se observar através das figuras 41 e 42 que houve uma melhora mais acentuada nos cabelos descoloridos, a perda da rugosidade é diminuída à medida que aumenta o ciclo de lavagens.

Deste modo a absorção do biopolímero nas fibras reduz a rugosidade, ou seja, ele deposita na superfície da fibra, reorganizando a superfície, portanto a superfície cuticular torna-se mais alinhada e homogênea com o uso do produto.

Os cabelos danificados possuem mais sítios aniônicos ativos para a interação com o biopolímero e sua topografia facilita a absorção do produto nas camadas cuticulares (LONGO et al, 2005).

A queratina possui um número grande de aminoácidos e deste modo, uma grande possibilidade de se encontrar grupo ácidos livres na fibra capilar. As condições climáticas e os tratamentos químicos (principalmente processo oxidativo), contribuem para o aumento da natureza aniônica da superfície capilar (MOITA, 1989). E deste modo, espera-se uma absorção mais intensa de compostos positivamente carregados, como é o caso da quitosana.

O tratamento oxidativo para descoloração torna o cabelo mais poroso e com menos brilho. Observa-se também neste tipo de cabelo alterações na hidrofiliabilidade da superfície, constante de difusão, capacidade de absorção e grau de intumescimento das fibras (COLOMBERA, 2004).

IV.3.2 – Análise da espessura cuticular

A figura 43 apresenta a variação da análise da secção cuticular do grupo 1 e a figura 44 apresenta a variação cuticular do grupo 2 em função do número de lavagens com o Kit Bio Film® Tânagra.

Figura 43: Variação da secção cuticular do grupo 1 com o uso do Kit Bio Film® Tânagra.

Figura 44: Variação da secção cuticular do grupo 2 com o uso do kit Bio Film® Tânagra.

A espessura das mechas descoloridas é menor que a do cabelo virgem. Essa observação é condizente com a distribuição da estrutura da cutícula e camadas, devido à deterioração de proteínas, que causam a redução da espessura cuticular (LONGO, et al, 2005).

Com sucessivos ciclos de lavagem com o do Kit Bio Film Tânagra® a secção cuticular aumenta, porém esse crescimento é mais intenso no cabelo descolorido à medida que se aumenta o ciclo de tratamento. Esse resultado é esperado uma vez que o cabelo descolorido é mais danificado e deste modo possui mais cutículas danificadas a serem reparadas.

A principal diferença química de cabelos descoloridos e os inalterados (cabelos virgens) são o baixo conteúdo de cisteína, tirosina e metionina e maior conteúdo de ácido cistéico nos cabelos descolorido (LONGO et al, 2005).

As figuras 45 a 46 apresentam as imagens AFM das amostras.

Figura 45: Microscopia de Força Atômica da mecha G1(P).

Figura 46: Microscopia de Força Atômica da mecha G1(5).

Pode-se observar uma melhora referente às cutículas, com o ciclo de 5 lavagens com o produto, as cutículas estão mais bem alinhadas e mais uniformes, além do ganho de brilho que pode ser observado na figura 46.

As figuras 47 e 48 mostram as Microscopias de Força Atômica das mechas G2(P) e G2(5) respectivamente.

Figura 47: Microscopia de Força Atômica da mecha G2(P).

Figura 48: Microscopia de Força Atômica da mecha G2(5).

As cutículas da mecha descolorida que passou por 5 ciclos de lavagens com o produto estão bem mais alinhadas, mais organizadas e uniformes comparadas com a mecha padrão descolorida.

Pode-se então observar uma melhora qualitativa nas fibras capilares com uso do produto que contém o ativo quitosana, principalmente se tratando de lavagens consecutivas, notando-se então, que a melhora torna-se ainda mais acentuada quando há o uso contínuo do produto.

As cargas positivas da quitosana interagem com tecidos negativamente carregados, como é o caso das fibras capilares. Essa capacidade bioadesiva da quitosana é o principal fator para seu uso em cosméticos.

A afinidade da quitosana pelo cabelo também pode ser explicada pelo fato da queratina possuir um grande número de aminoácidos e, portanto, há uma grande probabilidade de se encontrar grupos ácidos livres no cabelo, e, além disso, as condições climáticas e tratamentos químicos (freqüentemente processos oxidativos), aumentam as cargas negativas dos cabelos, provocando um processo denominado "fly away", ou seja, aumenta a eletricidade estática dos cabelos, tornando-os com aspecto de arrepiados e assim o uso de produtos com cargas positivas faz com que as cargas se atraem diminuindo "frizz" dos cabelos. Há uma considerável afinidade físico-química entre a superfície do cabelo e os compostos catiônicos (LA TORRE et al, 2006; MOITA, 1989).

Um exemplo de afinidade iônica é o do condicionador, este possui carga positiva o que faz com que haja uma atração entre a fibra capilar e o condicionador, e o inverso é o uso de shampoo, o qual possui carga negativa, resultando na repulsão entre as cargas e conseqüentemente o aparecimento da sensação de aspereza da fibra capilar após o seu uso.

Pode-se notar uma melhora mais acentuada nos cabelos descoloridos, principalmente porque esses cabelos, nos processos oxidativos, já perderam partes da sua estrutura superficial e deste modo a penetração do produto é facilitada.

IV .3 3 – Análise Térmica

Um dos principais resultados esperados com o uso de cosméticos capilares é a hidratação. A maior facilidade de pentear os cabelos, a maleabilidade dos fios e o aspecto saudável dos cabelos podem ser percebidos pelos consumidores como resultado de um cabelo hidratado. O teor de umidade dos cabelos influencia nas propriedades físicas como resistência eletrostática, carga estática, densidade, rigidez, brilho e volume (UFSCar, 2006B).

A análise térmica investiga o comportamento de amostras em função da temperatura. Quando submetida a uma variação de temperatura, uma dada substância pode sofrer alterações físicas e/ou químicas, reagir com os componentes do meio ambiente, perder água de cristalização, etc, sendo que muitas dessas transformações são acopladas pela perda ou absorção de energia calorífica (CASIMIRO et al, 2006).

Tais medidas fornecem informações quantitativas e qualitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos e exotérmicos. (MONTEIRO, 2003)

IV .3 3.1 – Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica mede a variação de massa durante o aquecimento ou arrefecimento da amostra. Esta técnica tem um conjunto de vantagens laboratoriais em comparação a outros métodos analíticos, tais como (CASIMIRO et al, 2006).

- (1) A amostra pode ser estudada num intervalo considerável de temperaturas utilizando programas de aquecimento/resfriamento variados;
- (2) Praticamente qualquer estado físico da amostra (sólido, líquido, em solução, ou gel) pode ser estudado;
- (3) Apenas é necessário uma pequena quantidade de amostra (0,1 μg - 10mg);
- (4) A atmosfera envolvente da amostra pode ser selecionada em função da análise pretendida;
- (5) O tempo requerido para completar um ensaio pode variar de apenas alguns segundos até algumas horas.

As curvas termogravimétricas das amostras do grupo 1 e do grupo 2 apresentam-se nas figuras 49, 50, 51 e 52 respectivamente.

Figura 49: Curva termogravimétrica de G1(P)
(Atmosfera ar, $10^{\circ}\text{min}^{-1}$)

Figura 50: Curva termogravimétrica de G1(5)
(Atmosfera ar, $10^{\circ}\text{min}^{-1}$)

Figura 51: Curva termogravimétrica de G2(P)
(Atmosfera ar, $10^{\circ}\text{min}^{-1}$)

Figura 52: Curva termogravimétrica de G2(5)
(Atmosfera ar, $10^{\circ}\text{min}^{-1}$)

Os valores das perdas de massa obtidos pela análise termogravimétrica dos cabelos são mostrados na tabela 5.

Tabela 5: Perda de massa (%) nos diferentes intervalos de temperatura para as respectivas amostras de cabelo.

	25 – 150 ° C	150 – 350 ° C	350 – 700 ° C
Cabelo virgem padrão	8,66 %	33,04 %	57,42 %
Cabelo virgem com 5 lavagens com Kit Bio Film®	8,33 %	33,49 %	56,90 %
Cabelo descolorido	9,67 %	31,64 %	55,89 %
Cabelo descolorido com 5 lavagens com Kit Bio Film®	10,18 %	32,38 %	55,89 %

Observa-se que a decomposição térmica ocorre em 3 etapas para todas as amostras. A primeira etapa se refere à perda de água (25 – 150 °C), a segunda etapa (150 – 350 °) se refere à desnaturação da queratina, e também perda por degradação do material orgânico de baixa massa molecular e água de cristalização. A faixa de 350 ° C a 700 ° C é referente à degradação oxidativa do material orgânico restante (MONTEIRO, 2003).

Na tabela 5 não se pode observar nenhuma mudança significativa com o uso do produto, a não ser na amostra do cabelo descolorido que passou pelo tratamento de 5 lavagens. O mesmo perdeu mais massa de água, isso pode ser explicado pelo fato do cabelo descolorido absorver mais água e conseqüentemente perder mais água também, mostrando assim que o mesmo estava mais hidratado após o uso do produto.

IV .3 3.2 – Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise por DSC permite obter curvas que mostram a quantidade de energia requerida para vaporizar a água contida na fibra capilar (UFSCar, 2007B).

Existem três formas diferentes da água estar adsorvida na queratina presente na fibra capilar: água pode estar adsorvida em sítios por ligações fortes, estar adsorvida fracamente em sítios ou ainda estar desprendida (água livre). Em temperaturas por volta de 100 ° C um amplo sinal endotérmico, é relacionado à remoção de água fracamente ligada. A liberação de água fortemente ligada é observada em temperatura acima de 140 ° C (MONTERO, 2003).

Estudos de expansão térmica de cabelos indicam um processo caracterizado pela desnaturação na faixa de 210 – 250 °C e atribuída à desnaturação da fração α – helicoidal da queratina. A fase cristalina da queratina aquecida a baixa temperatura (80-110 °C) retorna a sua configuração de equilíbrio. Isto sugere que a remoção da água lábil da fase cristalina é reversível e que pelo menos parte da α - queratina é recristalizada pelo acesso a água. A desidratação a temperatura mais alta, remove a água ligada, causa um aumento na ordem cristalina a qual é irreversível. A formação de ligações covalentes posteriormente estabiliza a fase cristalina (MONTEIRO, 2003).

A figura 53 apresenta a curva de DSC de G1(P) e G1(5).

Figura 53: Curva de DSC de G1(P) e G1(5).

A curva de DSC da amostra G1(P) mostra um pico endotérmico em torno de 110 °C, e a amostra G1(5) mostra o mesmo pico em 113 °C, esses picos são atribuídos à saída de água, como já pode ser observado pela análise termogravimétrica.

Observa-se também a presença de picos endotérmicos em 234,8 °C, 242,7 °C e 252,0 °C na amostra G1(5) e para a amostra G1(5) os picos endotérmicos aparecem em torno de 233,5 °C, 242,3 °C e 250,0 °C, esses picos são atribuídos à desnaturação da α – queratina.

Acima da temperatura de 350 °C há degradação oxidativa completa do material capilar.

A figura 54 apresenta a curva de DSC da amostra G2(P) E G2(5).

Figura 54: Curva de DSC da amostra G2(P) e G2(5).

A curva DSC da amostra G2(P) apresenta um pico endotérmico em torno de 111 °C, e a amostra G2(5) mostra o mesmo pico em 118 °C. Esses picos são atribuídos à saída de água, como já pode ser observado pela análise termogravimétrica.

Observa-se também a presença de picos endotérmicos em 234,3 °C, 240,8 °C, 257,1 °C e 274,4 °C na amostra G2(P) e para a amostra G2(5) os picos endotérmicos aparecem em torno de 234,3 °C e 246,5 °C, 262,7 °C e 278,4 °C sendo atribuídos à desnaturação da α – queratina (MONTEIRO, 2003)

A tabela 6 mostra as áreas dos picos de saída de água das curvas de DSC do grupo 1 e do grupo 2.

Tabela 6: Áreas dos picos de saída de água das curvas de DSC

	ΔH	Temperatura
Cabelo virgem padrão	241,2 J/g	110,6 ° C
Cabelo virgem com 5 lavagens	212,0 J/g	112,9 ° C
Cabelo descolorido padrão	251,2 J/g	110,1 ° C
Cabelo descolorido com 5 lavagens	244,9 J/g	111,8 ° C

Foi observado que, tanto nos cabelos virgens como nos cabelos descoloridos após o tratamento houve um consumo menor de energia para a saída de água, e as temperaturas mantiveram-se praticamente constantes.

IV. 3. 3. 3 – Infravermelho (FT - IR)

O FTIR é uma ferramenta útil nos estudos de cabelos, pois fornece as principais bandas das fibras capilares, como por exemplo, a banda característica em 1040 cm^{-1} , referente à vibração de estiramento assimétrico da ligação S=O, dos grupos $-\text{SO}_3^-$ e $-\text{S}-\text{SO}_2^-$, que são componentes da oxidação da cistina (MOITA, 1989).

Há uma variação significativa na composição dos aminoácidos nos cabelos humanos nos diferentes indivíduos. Essa variação é devida a fatores como: genética, raça, tratamentos químicos, radiação solar, entre outros (PANAYIOTOU, 1999).

Cabelos expostos à radiação solar também apresentam diferenças na sua composição. Assim cabelos expostos à radiação solar intensa terão um índice de ácido cistéico mais elevado do que os cabelos não expostos, pois a radiação UV promove a clivagem oxidativa das pontes dissulfídicas na queratina para grupos sulfônicos (SIGNORI, 1997).

O FTIR também pode diferenciar cabelos tratados dos não tratados, porém é interessante empregar junto com o FTIR métodos visuais na interpretação dos dados, como microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia ótica, entre outras. O emprego de outras técnicas junto ao FTIR auxilia em uma melhor definição dos resultados (PANAYIOTOU, 1999).

A tabela 7 apresenta os valores das principais bandas para cabelos obtidas por FTIR.

Tabela 7: Valores das principais bandas obtidas para cabelos por FTIR (MONTEIRO, 2003).

Bandas (cm-1)	Atribuição grupos
1650 - 1630	C=O Amida primária
1520 - 1510	C-H e N-H Amida secundária
1453-1443	CH ₂ _{ass} CH ₃ Amida terciária
1384 – 1350	CH ₃ Amida secundária
1235 -1230	C-N e N-H Amida terciária
1180 - 1170	S=O Íons tiossulfato (Sal de bunte)
1075 - 1070	S=O Monóxido de cistina
1042 - 1038	S=O Ácido sulfônico

A figura 55 apresenta os espectros FTIR das amostras G1(P) e G1(5)

Figura 55: Espectros FTIR das amostras G1(P) e G1(5).

A tabela 8 apresenta as principais bandas atribuídas as amostras G1(P) e G1(5).

Tabela 8: Principais bandas atribuídas às amostras G1(P) e G1(5)

Cabelo virgem padrão	Cabelo virgem após 5 lavagens com o Kit	
Bandas (cm ⁻¹)		Atribuição grupos
1631,6	1631,6	C=O Amida primária da ligação peptídica
1519,7	1527,5	C-H e N-H Amida secundária
1446,5	1446,5	CH ₂ _{ass} CH ₃ Amida terciária
1379,1	1386,6	CH ₃ Amida secundária
1037,2	1043,5	S=O (Ácido sulfônico)
-----	1022,8	Bandas de estruturas polissacarídicas da quitosana

Na amostra G1(P) para a amostra G1(5) pode ser observado o aparecimento da banda 1022,8 cm⁻¹ na amostra G1(5) em que é atribuída às estruturas polissacarídicas na região de 890 – 1156 cm⁻¹ da quitosana (SANTOS et al, 2003).

A figura 56 apresenta os espectros FTIR das amostras G2(P) e G2(5).

Figura 56: Espectros FTIR das amostras G2(P) e G2(5).

A tabela 9 apresenta as principais bandas atribuídas as amostras G2(P) e G2(5).

Tabela 9: Principais bandas atribuídas as amostras G2(P) e G2(5).

Cabelo descolorido padrão	Cabelo descolorido após 5 lavagens com o Kit	
Bandas (cm⁻¹)		Atribuição grupos
1629,9	1629,9	C=O Amida primária da ligação peptídica
1520,5	1524,3	C-H e N-H Amida secundária
1445,1	1445,1	CH ₂ _{ass} CH ₃ Amida terciária
1372,2	1382,9	CH ₃ Amida secundária
1071,2	-----	S=O (Monóxido de cistina)
1040,0	1045,3	S=O (Ácido sulfônico)

Comparando-se G2(P) e G2(5) pode ser observado um deslocamento entre as bandas atribuídas da ligação CH₃ da amida secundária de 10,7 cm. Isto se deve á deformação angular assimétrica de CH₃ entre 1380 -1383 cm⁻¹ da quitosana, o que comprova a existência da quitosana na fibra capilar (SANTOS et al, 2003).

Pode-se observar no cabelo descolorido uma banda em $1071,2\text{ cm}^{-1}$ que é referente ao monóxido de cistina, o qual é um dos produtos da oxidação da cistina, produto decorrente da reação de descoloração dos cabelos (ver figura 18). Nos cabelo descoloridos após 5 ciclos de tratamento esta banda não aparece, podendo a banda da quitosana estar sobrepondo-se à banda referente ao monóxido de cistina.

Em todas as amostras foi observado o produto final da oxidação da cistina, (ácido cistéico), que é decorrente da oxidação química (descoloração) ou fotodegradação (raios UV). Deste modo, no cabelo virgem, mesmo que este não tenha passado por nenhum processo químico, ele possui uma banda próxima ao intervalo de $1042 - 1038\text{cm}^{-1}$ (atribuído ao ácido cistéico), decorrente da oxidação da cistina provocada pelos raios solares.

V- CONCLUSÃO

Tanto o cabelo virgem como o cabelo descolorido obtiveram melhorias com o tratamento, o que mostrou um benefício para o cabelo caucasiano. O cabelo descolorido obteve uma melhora mais significativa comparado com o virgem e isso se deve a estrutura e o desgaste dos cabelos descoloridos, uma vez que os mesmos já perderam partes da sua estrutura e a penetração do produto é facilitada.

Pode-se notar uma melhora sensorial das mechas logo que foi utilizado o Kit Bio Film Protector® Tânagra, notando que as mechas se tornaram mais macias além de mais brilhantes também. Essa melhora foi detectada principalmente nos cabelos descoloridos, onde a diferença sensorial da mecha padrão com as mechas tratadas foram bastante nítidas.

Com as técnicas utilizadas (MEV, AFM e MO) pode ser observada melhorias na estrutura cuticular tais como: cutículas mais alinhadas e com aspecto mais homogêneo, reestruturação das cutículas, desaparecimento das cutículas deslocadas e conseqüentemente o preenchimento das cavidades.

Esta melhoria é decorrente do uso do kit Bio Film® Tânagra, o qual formou um filme na estrutura superficial das fibras, fazendo com que as mesmas se organizassem de uma melhor forma e se tornassem mais alinhadas. A interação fibra capilar – quitosana pode ser mostrada na técnica de análise por infravermelho, onde foram observadas bandas características da quitosana, indicando a presença do biopolímero tanto no cabelo virgem como no cabelo que sofreu o processo de descoloração.

Assim com o uso do produto as cutículas se tornaram mais alinhadas, organizadas e com contornos mais regulares, o que resultou em uma fibra capilar

com menos rugosidade e com uma maior área cuticular após o tratamento, como descrito na análise por AFM.

Nas técnicas de análise térmicas utilizadas como a termogravimetria, não pode ser observada nenhuma mudança significativa nos cabelos virgens antes e após o tratamento, porém nos cabelos descoloridos foi observado uma perda de água ligeiramente maior após o tratamento. Este resultado pode ser explicado pelo fato do cabelo descolorido ser mais hidrofílico e conseqüentemente absorver uma maior quantidade de água e, por conseguinte perder uma maior quantidade de água do mesmo modo.

A reestruturação capilar é resultado da ação do produto aplicado, onde a quitosana por ser catiônica adere a fibra capilar (aniônica) e conseqüentemente diminui a eletricidade estática dos cabelos, deixando as cutículas mais alinhadas e homogêneas. A interação quitosana-cabelo é resultante também do fato da queratina possuir um grande número de aminoácidos e assim a quitosana pode encontrar grupos ácidos livres nos cabelos e interagir com os mesmos.

VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANBA-Agência de Notícias Brasil – Árabe. (2006). **O Brasil será terceiro maior consumidor de cosméticos.** Disponível em: <http://www.anba.com.br/noticia.php?id=11051>. Acessado em: 27/06/2007

ANVISA-Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução 79/00** Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/cosmeticos/informa/parecer_ureia_cosmeticos.htm. Acessado em: 07/10/2007

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

BIOCRAWLER-**Keratin**. Disponível em: <http://www.biocrawler.com/encyclopedia/Keratin>. Acessado em: 24/05/2007

BORGOGNONI, F. C.; POLAKIEWICZ, B.; PITOMBO, R. N. M. Estabilidade de emulsões de d-limoneno em quitosana modificada, **Ciências e Tecnologia de Alimentos**. v.26, p. 502-506, 2006

BRITO, V (A)., **A força socioeconômica da beleza**, Disponível em: <http://www.sebrae.com.br/br/revistasebrae/17/cosmeticos.asp>. Acessado em: 28/01/2007.

BRITO, V., (B). **Indústria de cosméticos emprega grande número de pessoas** Disponível em: http://www.portal.sebrae.com.br/integra_noticia?noticia=4818583 Acessado em:17/04/07

CAMPANA Fº, S. P.; SIGNINI, R., Efeito de Aditivos na Desacetilação de Quitina, **Polímeros**, v. 11, p 169-173, 2001

CANELLA, K. Mª. N.C.; GARCIA, r.B. Caracterização de quitosana por cromatografia de permeação em gel – influência do método de preparação e do solvente, **Química Nova**. v. 24, p.13-17, 2001.

CARNEIRO, M. T. W. D. et al. Intervalos de referência para elementos menores e traço em cabelo humano para a população da cidade do Rio de Janeiro – Brasil, **Química Nova**. v. 25, p. 37-45, 2002

CASIMIRO, M. H.; LEAL, J.P.; GIL, M.H.; CASTRO, C.A.N. Análise Calorimétrica Aplicada a Polímeros Biológicos, **Química** . v. 100, p. 91-96, 2006

COLOMBERA, K. M.; Efeito de condicionadores comerciais nas propriedades mecânicas e nos processos de difusão de fibras capilares. **Dissertação de Mestrado**, Unicamp, abril de 2004.

CRAVEIRO, A.A.; CRAVEIRO, A.C.; QUEIROZ, D.C. **Quitosana - a fibra do futuro**, Fortaleza: Padetec, 2º ed., cap.12, 2004

DALLAN, P. R. M., Síntese e caracterização de membranas de quitosana para a aplicação na regeneração de pele, **Tese de Doutorado**, Unicamp, outubro de 2005.

DIAS, T. C. S. Análise da ação condicionadora de substâncias cosméticas adicionadas em alisante capilar à base de tioglicolato de amônio. **Dissertação de mestrado**, USP, São Paulo, 2004

DUPRES, V.; CAMESANO, T.; LANGEVIN, D.; CHECCO, A.; GUENOUN, P., Atomic force microscopy imaging of hair: correlations between surface potential and wetting at the nanometer scale, **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 269, p. 329-335, 2004

EDUCA.AROGOB, **Moléculas Orgânicas**, capítulo 3. Disponível em: <http://www.educa.aragob.es/iescarin/depart/biogeo/varios/BiologiaCurtis/Seccion%201/1%20-%20Capitulo%203.htm>. Acessado em: 17/02/2007

FILZLEXIKON-**Allgemeine Morphologische Beschreibung der Wollfibrillen-Struktur**. Disponível em: <http://www.filzlexikon.de/found-wolle.html?fillex/wolle/chemie/wollfibrille.html>. Acessado em 05/02/2007

GRAY, J., **The World of Hair**. Disponível em: 4hkzoavabho3mn . Acessado em: 02/05/2007

GURDEN, S. P.; MONTEIRO, V. F.; LONGO, E.; FERREIRA, M. M. C. Quantitative analysis and classification AFM images of human hair, **Journal of Microscopy**. v. 215, p 13-23, 2004

HAIR SCIENCE- **Hair & Culture**. Disponível em: A http://www.pg.com/science/haircare/hair_twh_toc.htm. Acessado em: 12/02/2007

KUZUHARA, A., Analysis of structural changes in bleached keratin fibers (black and white human hair) using raman spectroscopy, **InterScience**, v.3, p. 506-514, 2006.

LA TORRE, C.; BHUSHAN, B.; Investigation of scale effects and directionality dependence on friction and adhesion of human hair using AFM and macroscale friction test apparatus, **Ultramicroscopy**, v. 106, p. 720-734, 2006.

LONGO, V. et al, Charge density alterations in human hair fibers: an investigation using electrostatic force microscopy, **Internacional Journal of Chemistry Science**, v. 27, p.1-7, 2005,

MASAN, P., **Indústrias de cosméticos lucram com a vaidade brasileira**. Disponível em: <http://www.empREENDEDOR.com.br/?pid=28&cid=2413>. Acessado em: 09/05/2006

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

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

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

MONTEIRO JUNIOR, O. A. C, Preparação, modificação química e calorimetria do biopolímero quitosana, **Tese de Doutorado**, Unicamp, dezembro de 1999.

NOGUEIRA, A. C. S. Efeito da radiação na cor, na perda protéica e nas propriedades mecânicas do cabelo, **Dissertação de mestrado**, Unicamp, fevereiro de 2003.

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

PACHIONE, R., **Atualização de produtos e processos garante sexto ano consecutivo de crescimento de vendas** Disponível em: <http://www.quimica.com.br/revista/qd445/perspectiva5.html>. Acessado em 27/11/2006

PAULA, de C. M. S., Alterações na ultra – estrutura do cabelo induzidas por cuidados diários e seus efeitos nas propriedades de cor, **Tese de Doutorado**, Instituto de Química, Unicamp, setembro de 2001.

PÉREZ, M. T. A. Cosmética de la raza negra-Cuidados y recomendaciones. **Offarm**, v.24, p. 70-78, 2005

POZEBON, D.; DRESSLER, V. L.; CURTIUS, A. J., Análise de cabelo: uma revisão dos procedimentos para a determinação de elementos traço e aplicações, **Química Nova**, v. 22, p. 838-846, 1999,.

ROBBINS, C. R.; **Chemical and Physical Behavior of Human Hair**, Springer – Verlag, N. Y., 4rd, 2000

SANTA´ANNA, A. L., Estudo da deposição de ceramidas sobre a fibra capilar para o combate a danos cuticulares, **Dissertação de mestrado**, Unicamp, abril de 2000.

SANTOS, J.E., SOARES, J.P., DOCKAL, E. R., CAMPANA Filho, S. P., CAVALHEIRO, E., Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens, **Polímeros**. v.13, p. 242-249., 2003.

SCANAVEZ, C.; SILVEIRA, M.; JOEKES, I., Human hair: color changes caused by daily care damages on ultra-structure, **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. v. 28, p. 39-52, 2003,.

SIGNORI, V.; LEWIS, D.M. FTIR investigation of the damage produced on human hair by weathering and bleaching processes: implementation of different sampling techniques and data processing, **International Journal of Cosmetic Science**. v.19, p. 1-13, 1997.

SILVA, M. A. P.; Análise de superfície de filmes finos de polianilina depositados em diferentes substratos por microscopia de força atômica, **Tese de doutorado**, USP, São Carlos, 2001

SKOPP, G.; PÖTSCH, L.; MOELLER, M. R. On cosmetically treated hair – aspects and pitfalls of interpretation, **Forensic Science International**. v. 84, p. 43-45, 1997,

TUCCI, A. M. F.; Propriedades físico-químicas de cabelo: desenvolvimento de métodos de avaliação de alterações estruturais induzidas por irradiação, **Tese de Mestrado**, Unicamp, março de 1989.

UFSCar (A) - Universidade Federal de São Carlos. **Fundamentos Teóricos**. Disponível em: <http://www.cmdmc.com.br/pesquisa/cosmeticos/page2.php>. Acessado em: 10/01/2007

UFSCar (B) - Universidade Federal de São Carlos. **Cosméticos**. Disponível em: <http://www.liec.ufscar.br/ceramica/pesquisa/cosmeticos/page3.html> Acessado em: 10/03/07

WAGNER, R.C.C.; Degradação do cabelo decorrente do tratamento contínuo com lauril sulfato de sódio e silicone, **Dissertação de Mestrado**, Unicamp, julho de 2003.

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

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