UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Faculdade de Ciências Farmacêuticas
Programa de Pós-Graduação em Fármaco e Medicamentos
Área de Produção e Controle Farmacêuticos

Avaliação *in vitro* do efeito de diferentes processos de
Alisamento químico/térmico na fibra capilar

Tania Cristina de Sá Dias

**Versão corrigida da Dissertação/Tese conforme resolução CoPGr 6018.
O original encontra-se disponível no Serviço de Pós Graduação da FCF/USP**

Tese apresentada para obtenção de Grau de
Doutor

Profa. Dra. Maria Valéria Robles Velasco

São Paulo
2015

Ficha Catalográfica

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

S125a Sá Dias, Tania Cristina de
Avaliação *in vitro* do efeito de diferentes processos de
alisamento químico/térmico na fibra capilar/ Tania Cristina de
Sá Dias. – São Paulo, 2015.
198p.

Tese (doutorado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas da
Universidade de São Paulo. Departamento de Farmácia.
Orientador: Velasco, Maria Valéria Robles

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

668.55 CDD

Tania Cristina de Sá Dias

Avaliação *in vitro* do efeito de diferentes processos
de alisamento químico/térmico na fibra capilar

Comissão Julgadora
da
Tese para obtenção de título de Doutor

Profa. Dra. Maria Valéria Robles Velasco
Orientadora/Presidente

Profa. Dra. Gislaine Ricci Leonardi
1º. examinador

Prof. Dr. Jadir Nunes
2º. examinador

Prof. Dr. Valdecir Bedin
3º. examinador

Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos
4º. examinador

São Paulo, 09 de Abril de 2015.

Agradeço a Deus – a quem tudo devo e aos meus mentores espirituais pela inspiração e pela tenacidade que me fizeram ir adiante mesmo nos momentos mais difíceis.

Dedico este trabalho à:

Minha mãe e amiga Maria Hermida, companheira de todas as horas, que sempre apóia, ilumina e demonstra seu incondicional amor por nós.

A minha irmã Cláudia Regina, meus sobrinhos Maria Isabel, Maria Beatriz, Paulo Henrique, minha tia Edna, a Luna e ao Lucky, pelos momentos alegres, de incentivo e confiança no êxito do meu trabalho.

AGRADECIMENTO ESPECIAL

A minha orientadora, Profa. Assoc. Maria Valéria Robles Velasco, que com toda dedicação, paciência e flexibilidade propiciou meu aprimoramento científico, vencendo junto comigo todas as etapas deste estudo com otimismo e compreensão.

Muito obrigado por sua amizade e parceria.

Que Deus e seus mentores espirituais lhe acompanhem e iluminem sempre.

AGRADECIMENTOS

À Clariant S. A., pelo apoio que permitiu a conclusão deste estudo.

À Dow Corning do Brasil, que viabilizou os estudos de análise mecânica desta pesquisa.

A minha colega Michelli Dario e a estagiária Bruna que com toda dedicação ajudaram na realização deste trabalho.

Aos colegas da Dow Corning: em especial a Caroline Freitas pelo auxílio inestimável na realização dos testes e a Álvaro Gomes e Daniel Almeida, por suas valiosas sugestões.

A amiga Sintia Martins Aguiar pela ajuda no preparo de amostras para este estudo e pelas sugestões sempre úteis de sua experiência na área de alisantes.

Aos amigos e colegas Robson Gama, Simone França, Claudinéia Aparecida Sales de Oliveira Pinto e Edgar Muniz Machado Júnior pelo suporte no laboratório da USP e pelos bons momentos que compartilhamos nos estudos.

Ao Prof. Assoc. Jivaldo do Rosário Matos, por permitir a utilização dos equipamentos de seu laboratório e a Cibele R. Lima, por sua inestimável ajuda na interpretação dos dados de análise térmica.

Ao Antonio Carlos Joaquim, pela realização das imagens de microscopia eletrônica.

Aos Professores Doutores André Rolim Baby e Marlus Chorilli, por suas observações no exame de qualificação, que ajudaram a aprimorar este estudo.

Ao David Olimpio de Lima Filho, Elaine Midori Ychico e Jorge Alves de Lima, pela atenção que sempre me dedicaram.

À bibliotecária Leila Aparecida Bonadio, que pacientemente efetuou a revisão das referências bibliográficas.

As empresas Clariant S.A., Dow Corning do Brasil, Croda do Brasil, AQIA e Chemyunion, pelas amostras e materiais técnicos cedidos.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos, e a certeza que os momentos vividos nessa etapa da minha vida serão inesquecíveis graças a vocês.

Nas grandes batalhas da vida,
o primeiro passo para a vitória
é o desejo de vencer

Gandhi

SÁ DIAS, T.C. **Avaliação *in vitro* do efeito de diferentes processos de alisamento químico/térmico na fibra capilar.** 2015. 198f. Tese (Doutorado). – [Programa de Pós-Graduação em Fármaco e Medicamentos – Área de Produção e Controle Farmacêuticos da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo], São Paulo, 2015.

RESUMO

A aparência dos cabelos é de fundamental importância na sociedade atual. Estando em moda, cabelos mais lisos e com menos volume, os consumidores que antes os alisavam com produtos químicos e força mecânica, passaram a utilizar um tratamento térmico, além do secador de cabelos: as piastras (“chapinhas”) que atuam em valores de temperatura ao redor de 230°C. Esse procedimento ocasiona além dos danos mecânicos e químicos também dano térmico, tornando os cabelos ainda mais fragilizados. O escopo deste estudo foi avaliar o dano na fibra capilar, de amostras não tratadas e nas que receberam aplicação de alisantes/relaxantes tradicionais e alternativos. O estudo foi dividido em cinco capítulos que avaliam: aplicação dos alisantes/relaxantes com ingredientes ativos distintos; danos mecânicos, perda Protéica; análise térmica e microscopia eletrônica de varredura. As amostras de cabelo utilizadas em todos os estudos foram tratadas como descrito no primeiro capítulo. Foram aplicados produtos comerciais contendo os seguintes ingredientes ativos: Hidróxido de Sódio, Tioglicolato de Amônio, Hidróxido de Guanidina (reação de hidróxido de cálcio com carbonato de guanidina), formaldeído e ácido glicóxico isolado e em combinação com carbocisteína. O uso de formaldeído e ácido glicóxico em formulações de alisantes/relaxantes está proibido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Todos os produtos aplicados alisaram os cabelos; os procedimentos que utilizaram a piastra tornaram os fios mais lisos. Os alisantes/relaxantes à base de ácido glicóxico e formaldeído reduziram de forma expressiva a tensão de ruptura dos cabelos tornando-os mais frágeis. A maior perda protéica foi observada na amostra tratada com carbocisteína (1,74 mg/g cabelo). Nos estudos de análise térmica, na fase de desidratação a amostra tratada com carbocisteína apresentou maior perda de massa (15,17%); na fase de denaturação da proteína, a tratada com hidróxido de sódio (51,06%); e na fase de eliminação do material carbonáceo, todas as amostras apresentaram perda de massa maior que a amostra não tratada; as menores temperaturas de pico foram as das amostras sem tratamento alisante (630°C) e ácido glicóxico (640°C). Observando-se as imagens de microscopia eletrônica nota-se modificação nas bordas das cutículas das amostras indicando que sofreram agressão; o hidróxido de guanidina deixou adicionalmente resíduo; as amostras tratadas com ácido glicóxico e formaldeído apresentaram a formação de filme superficial como um “envelopamento” da fibra. Os resultados sugerem que não há predominância de um procedimento mais danoso que os demais; porém os que utilizaram a piastra (alisamentos/relaxamento ácidos) acentuaram os danos.

Palavras-chave: Cabelos, Alisantes, Relaxantes, Ácido glicóxico, Formaldeído.

SÁ DIAS, T.C. ***In vitro* evaluation of the straightening effect by different chemical/thermal processes in the hair fiber.** 2015.198 f. Tese (Doutorado). – [Programa de Pós-Graduação em Fármaco e Medicamentos – Área de Produção e Controle Farmacêuticos da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo], São Paulo, 2015.

ABSTRACT

The appearance of the hair is of fundamental importance in today's society. Being in fashion, hair straight and with less volume, consumers that before straightened hair with chemicals products and mechanical strength began to use a heat treatment, in addition to hair dryers: the hot plates ("chapinhas") acting on temperature values around 230°C. This procedure causes not only mechanical and chemical damage but also thermal one, making the hair more fragile. The scope of this study was to evaluate the damage to the hair fiber, in untreated samples and these receiving straighteners/relaxers application of traditional and alternative products. The study was divided into five chapters that evaluated: application of straighteners/relaxers with different active ingredients; mechanical damage, protein loss; thermal analysis and scanning electron microscopy. The hair samples used in all studies were treated as described in the chapter one. Commercial products containing the following active ingredients were used: Sodium Hydroxide, Ammonium Thioglycolate, Guanidine Hydroxide (calcium hydroxide reaction with guanidine carbonate), Formaldehyde and Glyoxylic Acid alone and in combination with Carbocysteine. The use of Formaldehyde and Glyoxylic Acid in straightening/relaxing formulations are prohibited by the National Agency for Sanitary Vigilance. All applied products, straight the hair samples; the procedures that used the hot plates become the hair more straight. The straightening/relaxing based on Glyoxylic Acid and Formaldehyde reduced significantly the hair break point making them more fragile. Most protein loss was observed in the sample treated with Carbocysteine (1.74mg/g hair). In the thermal analysis studies at the dewatering stage, Carbocystein treated samples showed greater weight loss (15.17%), at the protein denaturation stage this treated with Sodium Hydroxide (51.06%) and in the carbonaceous material elimination phase all samples showed mass loss greater than the untreated sample;. The lower peak temperatures were observed in the samples without treatment (630°C) and with Glyoxylic Acid (640°C). Observing the images of electron microscopy is noted the change in the cuticle aspect of the samples showing that the edges were damaged, Guanidine Hydroxide, left further residue: the samples treated with Glyoxylic Acid and Formaldehyde showed the formation of surface film as an "enveloping" fiber. The results suggest that there is not a predominance of a more harmful treatment than other, but those using hot plates (straightening/relaxing acids) emphasize the damage.

Keywords: Hair, Hair straighteners, Relaxers, Glyoxylic acid, Formaldehyde.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I

Alisamento/Relaxamento Capilar – Revisão de Princípios Ativos e
Aplicação em Mechas

	Página
1. RESUMO	01
2 REVISÃO DA LITERATURA	02
2.1 Fibra capilar	02
2.2 Proteínas e aminoácidos	06
2.3 Alisamento/relaxamento	09
2.3.1 Hidróxidos	16
2.3.2 Tióis	18
2.3.3 Escovas progressivas, inteligentes, remodelagem capilar e afins	19
2.3.3.1 Formaldeído e glutaraldeído	20
2.3.3.2 Ácido glioxílico isolado e combinado	24
3 OBJETIVOS	27
4 MATERIAL E MÉTODOS	28
4.1 Matérias-primas	28
4.2 Formulações empregadas	28
4.2.1 Tioglicolato de amônio (INCI: Ammonium thioglycolate)	28
4.2.2 Hidróxido de guanidina (INCI: Guanidine hydroxide)	29
4.2.3 Hidróxido de sódio (INCI: Sodium hydroxide)	29
4.2.4 Ácido glioxílico (INCI: Glyoxylic acid)	29
4.2.5 Creme de pentear – emulsão base para formulação com formaldeído (INCI: Formaldehyde) em solução a 37%	29
4.2.6 Carbocisteína em reação com ácido glioxílico (INCI: Glyoxyloyl carbocysteine (and) glyoxyloyl keratin amino acids (and) water	30
4.3 Mechas de cabelos ondulados	30
4.4 Equipamentos e acessórios	31
4.5 Pré-tratamento das mechas	31
4.6 Codificação das mechas	32
4.7 Tratamento das mechas com alisantes capilares	32
4.7.1 Tioglicolato de amônio	32
4.7.2 Hidróxido de sódio	33
4.7.3 Formaldeído (formaldeído em solução a 37%)	34
4.7.4 Hidróxido de guanidina	34
4.7.5 Ácido glioxílico	35
4.7.6 Carbocisteína em reação com ácido glioxílico	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
6 CONCLUSÕES	43
7 REFERÊNCIAS	44

CAPÍTULO II

Caracterização da Fibra Capilar e Avaliação dos Danos Mecânicos Causados pelo Alisamento

	Página
1. RESUMO	50
2 REVISÃO DA LITERATURA	51
2.1 O mercado de produtos capilares	52
2.2 Curva de tensão-deformação dos cabelos	53
3 OBJETIVOS	61
4. MATERIAL E MÉTODOS	62
4.1 Equipamentos	62
4.2 Materiais e acessórios	62
4.3 Métodos	63
4.3.1 Preparo das mechas de cabelo	63
4.3.2 Avaliação das propriedades mecânicas	64
4.3.2.1 Determinação do diâmetro da fibra capilar	64
4.3.2.2 Propriedades mecânicas	64
4.3.2.3 Parâmetros analisados	67
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1 Determinação do diâmetro dos fios	68
5.2 Propriedades mecânicas	69
5.2.1 Curva de tensão-deformação	69
5.2.2 Resistência	73
5.2.3 Módulo de Young	74
5.2.4 Resiliência	76
5.2.5 Trabalho total	77
5.2.6 Rigidez	78
5.2.7 Tensão na ruptura	79
5.2.8 Extensibilidade	80
6. CONCLUSÕES	82
7. REFERÊNCIAS	84

CAPÍTULO III

Avaliação da Perda Protéica da Fibra Capilar

	Página
1. RESUMO	87
2. REVISÃO DA LITERATURA	88
2.1 A fibra capilar	88
2.2 Proteínas e aminoácidos	91
2.3 Ação provocada por tratamentos físico-químicos e mecânicos nos cabelos	94
3. OBJETIVOS	97
4. MATERIAL E MÉTODOS	98
4.1 Material	98
4.1.1 Mechas de cabelo	98
4.1.2 Solventes e reagentes	99
4.1.3 Substância química de referência	99
4.1.4 Equipamentos e acessórios	99
4.2 Métodos	99
4.2.1 Tratamento das mechas	99
4.2.2 Quantificação de proteínas pelo método de Lowry modificado por Peterson	100
4.2.2.1 Preparo dos reagentes-estoque	101
4.2.2.2 Preparo das soluções de trabalho	101
4.2.2.3 Validação de metodologia analítica	102
4.2.2.3.1 Linearidade e curva de calibração	102
4.2.2.3.2 Limite de detecção	102
4.2.2.3.3 Limite de quantificação	103
4.2.2.3.4 Pesquisa de interferentes	103
4.2.2.3.5 Precisão e exatidão	104
4.2.3 Preparo das amostras de cabelo para a reação de quantificação de proteínas	105
4.2.4 Ensaio de quantificação de proteína	105
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	106
5.1 Validação de metodologia analítica	106
5.1.1 Linearidade e curva analítica	106
5.1.2 Precisão e exatidão	107
5.1.3 Limite de detecção	108
5.1.4 Limite de quantificação	110
5.1.5 Pesquisa de interferentes	110
5.2 Perda protéica das mechas de cabelo	110
6. CONCLUSÕES	119
7. REFERÊNCIAS	120

CAPÍTULO IV

Avaliação das Alterações Térmicas da Fibra Capilar

	Página
1. RESUMO	125
2. REVISÃO DA LITERATURA	126
2.1 O cabelo e a moda	126
2.2 O cabelo	128
2.3 As proteínas	129
2.4 Alisantes capilares	131
2.5 Análise térmica	134
3. OBJETIVOS	141
4. MATERIAL E MÉTODOS	142
4.1 Matérias-primas e reagentes	142
4.1.1 Mechas de cabelo	142
4.1.2 Alisantes	142
4.2 Equipamentos e acessórios	142
4.3 Métodos	143
4.3.1 Preparo das amostras	143
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	144
5.1 Termogravimetria/Termogravimetria derivada (TG/DTG)	144
5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	154
6. CONCLUSÕES	161
7. REFERÊNCIAS	166

CAPÍTULO V

Avaliação da Fibra Capilar Submetida a Diferentes Tratamentos Químicos por Microscopia Eletrônica de Varredura

	Página
1. RESUMO	170
2. REVISÃO DA LITERATURA	172
2.1 A fibra capilar	172
2.2 Microscopia eletrônica	175
3. OBJETIVOS	178
4. MATERIAL E MÉTODOS	179
4.1 Material	179
4.1.1 Mechas de cabelo	179
4.1.2 Formulações de alisantes/relaxantes	180
4.1.3 Equipamentos e acessórios	181
4.2 Métodos	182
4.2.1 Tratamento das mechas de cabelo	182
4.2.2 Preparo da amostra para MEV	182
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	183
5.1 Cabelo sem tratamento alisante	183
5.2 Hidróxido de sódio	183
5.3 Hidróxido de guanidina	184
5.4 Tioglicolato de amônio	185
5.5 Ácido glioxílico	185
5.6 Formaldeído a 2%	185
5.7 Formaldeído a 10%	186
5.8 Comparação de resultados	187
6. CONCLUSÕES	192
7. REFERÊNCIAS	193

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Alisamento/Relaxamento Capilar – Revisão de Princípios Ativos e
Aplicação em Mechas

	Página
Figura 1. Ciclo de crescimento do cabelo	03
Figura 2. Esquema da fibra de cabelo ilustrando as sub-estruturas da cutícula e córtex	04
Figura 3. Avaliação da imagem por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma secção longitudinal do cabelo	06
Figura 4. Fórmula estrutural da cistina (junção de 2 aminoácidos cisteína)	07
Figura 5. Esquema indicando as reações de oxidação e redução que ocorrem nas pontes S-S formando cistina no cabelo	08
Figura 6. Proteínas do cabelo entrelaçadas formando hélice	09
Figura 7. Esquema representando os tipos de ligações cruzadas das proteínas nos cabelos	12
Figura 8. Esquema das ligações de dissulfeto entre duas cadeias de aminoácidos presentes em proteínas da fibra capilar	13
Figura 9. Esquema representando as ligações de dissulfeto rompidas e, posteriormente, restauradas	13
Figura 10. Efeito do pH nos cabelos	15
Figura 11. Equação da reação de lantionização	16
Figura 12. Alisamento químico dos cabelos com hidróxido de sódio	17
Figura 13. Alisamento químico dos cabelos com a aplicação de tioglicolato de amônio	19
Figura 14. Equação de reação de alisamento capilar utilizando formol (solução de 37% formaldeído)	21
Figura 15. Fórmula estrutural do glutaraldeído	23
Figura 16. Reação de obtenção do ácido glioxílico e do ácido oxálico	24
Figura 17. Classificação dos diversos tipos de cabelos, de acordo com sua curvatura e torção	31
Figura 18. Mecha de cabelo sem tratamento alisante	38
Figura 19. Mechas de cabelo tratadas com produto alisante contendo, como ativo, hidróxido de sódio, tioglicolato de amônio e hidróxido de guanidina	38
Figura 20. Mechas de cabelo tratadas com emulsão (“creme de pentear”) aditivados de formol (formaldeído em solução a 37%) a 2,5 e 10,0 % (p/p)	40
Figura 21. Mecha tratada com produto alisante contendo como ingrediente ativo ácido glioxílico	40
Figura 22. Mechas tratadas com produto alisante contendo, como ingrediente ativo, carbocisteína em reação com ácido glioxílico. A Figura (A) mostra a mecha após o tratamento. A Figura (B) mostra a mecha com a aplicação da piastra	42

CAPÍTULO II

Caracterização da Fibra Capilar e Avaliação dos Danos Mecânicos Causados pelo Alisamento

	Página
Figura 1.	Curva de tensão-deformação na direção longitudinal típica para fibra de queratina
	53
Figura 2.	Transição de conformação α para β de uma proteína genérica. A estrutura α (A) apresenta aspecto mais helicoidal, enquanto que a β é mais estendida
	54
Figura 3.	Curva de carga-elongação para uma fibra de cabelo humano baseada na Figura de ROBBINS (1991) e adaptada para o português pelo autor
	56
Figura 4.	Estrutura Pauling-Corey para α -queratina
	57
Figura 5.	Ligações significativas entre os aminoácidos de uma cadeia peptídica
	58
Figura 6.	Estrutura química da molécula de cistina
	59
Figura 7.	Classificação dos diversos tipos de cabelos de acordo com sua curvatura e torção
	61
Figura 8.	Micrômetro usado para medir o diâmetro das fibras
	64
Figura 9.	Fibra capilar colocada no anteparo do equipamento Diastron®
	65
Figura 10.	Separação do fio de cabelo
	65
Figura 11.	Fio de cabelo e anteparos metálicos
	65
Figura 12.	Montagem da fibra capilar
	66
Figura 13.	Prensagem dos grampos metálicos no aparato (<i>“metallic clamps”</i>)
	66
Figura 14.	Fibra capilar montada na célula do Diastron®
	66
Figura 15.	Curva tensão x estiramento, apresentada no monitor do computador
	66
Figura 16.	Dados registrados no monitor do computador
	66
Figura 17.	(A e B) Curvas de tensão-deformação para mechas apenas lavadas com lauril éter sulfato de sódio e tratadas com os ingredientes ativos alisantes
	70
Figura 18.	Representação em gráfico de barras da resistência com dados obtidos pelo Diastron®
	74
Figura 19.	Gráfico do Módulo de Young com dados obtidos a partir do Diastron®
	75
Figura 20.	Gráfico de barras da resiliência com dados obtidos pelo Diastron®
	77
Figura 21.	Gráfico de barras do trabalho total com dados obtidos pelo Diastron®
	78
Figura 22.	Gráfico de barras da rigidez com dados obtidos pelo Diastron®
	79
Figura 23.	Gráfico de barras da tensão de ruptura com dados obtidos pelo Diastron®
	80
Figura 24.	Gráfico de barras da extensibilidade com dados obtidos pelo Diastron®
	81

CAPÍTULO III

Avaliação da Perda Protéica da Fibra Capilar

	Página
Figura 1. Esquema da fibra capilar	89
Figura 2. Esquema em detalhes do cabelo, da haste capilar e do folículo piloso	90
Figura 3. Esquema da estrutura da fibra capilar, ilustrando as subestruturas do córtex e da cutícula	90
Figura 4. Queratina – proteína de forma tridimensional de α -hélice (α -queratina) constituída de cerca de 15 aminoácidos, principalmente o aminoácido sulfurado cisteína	92
Figura 5. Classificação dos tipos de cabelos de acordo com sua ondulação	98
Figura 6. Curva analítica para albumina padrão de referência secundário (teor de pureza de 96,1%) a 750 nm	106
Figura 7. Perda protéica expressa em albumina das mechas de cabelo tratadas com alisantes químicos/térmico e sem tratamento químico ou térmico	113
Figura 8. Mechas tratadas com produto alisante contendo como ingrediente ativo carbocisteína em reação com ácido glioxílico. A Figura (A) apresenta a mecha após o tratamento. A Figura (B) , a mecha após tratamento e aplicação da piastra	114
Figura 9. Mechas tratadas com produto alisante contendo como componente ativo tioglicolato de amônio. A Figura (A) mostra a mecha após o tratamento e a Figura (B) , após a aplicação do tratamento e da piastra	114
Figura 10. Esquema do processo de redução e oxidação de duas cadeias de políptídeos ligadas a uma ponte dissulfídica	115
Figura 11. Esquema da formação de lantionina (ponte monossulfídica) de CyS-SCy (ponte dissulfídica) durante um tratamento alcalino	116
Figura 12. Reação de alisamento capilar utilizando formol (solução de formaldeído a 37%)	116

CAPÍTULO IV

Avaliação das Alterações Térmicas da Fibra Capilar

	Página
Figura 1. Cabelos classificados pela curvatura em oito tipos (I a VIII) globalmente	127
Figura 2. Desenho esquemático de uma secção da fibra capilar	129
Figura 3. Proteínas do cabelo entrelaçadas formando hélice	130
Figura 4. Esquema do processo de redução e oxidação de duas cadeias de polipeptídeos, ligados a uma ponte dissulfídica	132
Figura 5. Esquema da formação de lantionina (ponte monossulfídica) de CyS-SCy (ponte dissulfídica) durante um tratamento alcalino	132
Figura 6. Reação de alisamento capilar utilizando formol (solução de formaldeído a 37%)	133
Figura 7. Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min, sob atmosfera dinâmica de ar de amostra de cabelos em forma de pó	136
Figura 8. Curvas termogravimétricas DSC de amostras de cabelo em forma de fio (CTFf) e pó (CTFp)	139
Figura 9. Fotografias do equipamento Netzsch (à esquerda) e DSC 50, utilizados nos ensaios	142
Figura 10. Representação das curvas TG/DTG para as amostras de cabelo não tratada e tratadas com os sistemas alisantes tradicionais	145
Figura 11. Representação das curvas TG/DTG das amostras de cabelo não tratada e tratadas com formaldeído	146
Figura 12. Representação das curvas TG/DTG das amostras de cabelo não tratada e tratadas com ácido glicóxico	147
Figura 13. Representação das curvas TG/DTG das amostras de cabelo não tratada e tratada com carbocisteína reagido com ácido	148
Figura 14. Representação das curvas de DSC das amostras não tratadas e tratadas com sistemas alisantes tradicionais	155
Figura 15. Representação das curvas DSC das amostras de cabelo sem tratamento e com tioglicolato de amônio, seguidas ou não da utilização da piastra	156
Figura 16. Mechas tratadas com produto alisante contendo como componente ativo tioglicolato de amônio. A Figura (A) mostra a mecha após o tratamento e a Figura (B) , após a aplicação do tratamento e da piastra	157
Figura 17. Representação das curvas DSC das amostras de cabelo tratadas com alisantes contendo 2, 5 e 10% de formaldeído	158
Figura 18. Representação das curvas DSC das amostras de cabelo sem tratamento e das amostras de cabelo tratadas com ácido glicóxico	159
Figura 19. Representação das curvas DSC das amostras de cabelo sem tratamento e das amostras de cabelo tratadas com carbocisteína com e sem aplicação de piastra	160
Figura 20. Mechas tratadas com produto alisante contendo, como ingrediente ativo, carbocisteína em reação com ácido glicóxico. A Figura A apresenta a mecha após o tratamento. A Figura B , a mecha após tratamento e aplicação da piastra	160

CAPÍTULO V

Avaliação da Fibra Capilar Submetida a Diferentes Tratamentos Químicos por Microscopia Eletrônica de Varredura

	Página
Figura 1.	Imagem de um fio capilar obtida por MEV 173
Figura 2.	MEV ilustrando as camadas de cutículas de uma fibra capilar 173
Figura 3.	(A) MEV da fibra não danificada, com contornos suaves; (B) MEV da fibra do cabelo a 2 cm do couro cabeludo, indicando bordas lascadas e irregulares, remanescentes das escamas originais 174
Figura 4.	A imagem de fratura em fibra capilar exposta a 700 h de UV em ciclo de irradiação/umidificação 175
Figura 5.	Esquema do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) 176
Figura 6.	Esquema comparativo entre um microscópio óptico e um microscópio eletrônico de varredura 177
Figura 7.	Classificação dos diversos tipos de cabelos de acordo com sua ondulação 180
Figura 8.	Fotografia do microscópio eletrônico utilizado no estudo (à esquerda) fotografia do interior do aparelho (à direita) 181
Figura 9.	Esquema da tela das condições utilizadas na análise 181
Figura 10.	Mostra a montagem dos fios na lâmina 182
Figura 11.	Fio de cabelo sem tratamento químico após ser submetido à MEV 183
Figura 12.	Fio de cabelo com emulsão (creme) alisante contendo, como ingrediente ativo, hidróxido de sódio, após ser submetidos à MEV 184
Figura 13.	Fio de cabelo com emulsão alisante contendo, como ingrediente ativo, hidróxido de guanidina, após ser submetidos à MEV 184
Figura 14.	Fio de cabelo com emulsão alisante contendo, como ingrediente ativo, tioglicolato de amônio, submetido à MEV 185
Figura 15.	Fio de cabelo com emulsão alisante contendo, como ingrediente ativo, ácido glicólico, submetido à MEV 185
Figura 16.	Fio de cabelo com emulsão alisante contendo, como ingrediente ativo, formaldeído a 2% submetido à MEV 186
Figura 17.	Fio de cabelo com emulsão alisante contendo, como ingrediente ativo, formaldeído a 10% submetido à MEV 187
Figura 18.	MEV ilustrando diversos tipos de danos a fibra capilar: a) cabelo intacto; b) fibra com cutícula parcialmente removida ou levantada, expondo o córtex, c) fragmento da fibra capilar com cutículas erodidas e estágios iniciais de divisão longitudinal em elementos fibrosos, d) ponta dupla (<i>“split end”</i>) 187
Figura 19.	MEV do cabelo apresentando danos de cutícula, formação de buracos e efeito abrasivo dos tratamentos com água oxigenada (H ₂ O ₂) e creme descolorante. 188
Figura 20.	Ilustração longitudinal da fibra capilar exposta a UV obtidas por MEV. As imagens mostram o severo dano, com rachaduras, fenômeno típico de indução à radiação 188
Figura 21.	Imagem do corte da fibra capilar (a1) e (a2) sem tratamento e (b) após exposição à UV por 300 h 189

Figura 22. Nó em cabelo caucasiano **(A)** não tratado e **(B)** tratado com ondulador permanente ou descolorante

189

Figura 23. Apresenta a parte superior (A) a imagem do fio sem tratamento alisante e na parte inferior os fios com aplicação de: B) Hidróxido de Sódio, C) Hidróxido de Guanidina, D) Tioglicolato de Amônio, E) Ácido Glioxílico, F) Formaldeído a 2% p/p, E) Formaldeído a 15% p/p

190

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO II

Caracterização da Fibra Capilar e Avaliação dos Danos Mecânicos
Causados pelo Alisamento

	Página
Tabela 1. Resultados obtidos com o equipamento Diastron [®] para medidas de extensão e carga aplicadas à fibra capilar	69
Tabela 2. Resultados obtidos pelo equipamento Diastron [®] para resistência, resiliência, extensibilidade, Módulo de Young, trabalho total, rigidez e tensão na ruptura, para as fibras capilares	73
Tabela 3. Resumo dos dados obtidos nos ensaios com as mechas sem tratamento alisante/relaxante (LESS) e tratadas com ingredientes ativos alisantes	82

CAPÍTULO III

Avaliação da Perda Protéica da Fibra Capilar

	Página
Tabela 1. Absorbâncias obtidas a 750 nm para construção da curva analítica da albumina padrão de referência secundário (teor de pureza de 96,1%)	106
Tabela 2. Precisão e exatidão da validação do ensaio de quantificação de perda protéica	108
Tabela 3. Absorbâncias a 750nm para soluções de albumina padrão de referência secundário para a determinação do limite de detecção	109
Tabela 4. Parâmetros das curvas analíticas obtidas com os dados de absorbância da Tabela 3	109
Tabela 5. Absorbâncias observadas na pesquisa de interferentes realizada nas águas de lavagem de diferentes condições	110
Tabela 6. Perda protéica das mechas de cabelo tratadas com alisantes químicos e sem tratamento	112
Tabela 7. Valores da perda de proteína em massa	119

CAPÍTULO IV

Avaliação da Perda Protéica da Fibra Capilar

Página

Tabela 1.	Resultados de perda de massa e das temperaturas de pico de cada evento, sob condições de atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL. min ⁻¹) com taxa de aquecimento de 10°C. min ⁻¹ , faixa de temperatura de 25 a 900°C, das amostras de cabelo caucasiano analisadas sem tratamento e com alisantes à base de hidróxido de guanidina, hidróxido de sódio e tioglicolato de amônio	149
Tabela 2.	Apresenta os resultados de perda de massa e as temperaturas de pico de cada evento, sob condições de atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL. min ⁻¹), com taxa de aquecimento de 10°C. min ⁻¹ , faixa de temperatura de 25 a 900°C, das amostras de cabelo caucasiano analisadas sem e com tratamento de creme (emulsão) com formaldeído	151
Tabela 3.	Apresenta os resultados de perda de massa e as temperaturas de pico de cada evento, sob condições de atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL. min ⁻¹), com taxa de aquecimento de 10°C. min ⁻¹ , faixa de temperatura de 25 a 900°C das amostras de cabelo caucasiano analisadas sem e com tratamento de ácido glioxílico	152
Tabela 4.	Apresenta os resultados de perda de massa e as temperaturas de pico de cada evento, sob condições de atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL. min ⁻¹), com taxa de aquecimento de 10°C. min ⁻¹ , faixa de temperatura de 25 a 900°C das amostras de cabelo caucasiano analisadas sem e com tratamento à base de carbocisteína com e sem aplicação de piastra no processo de alisamento	153
Tabela 5.	Perda de massa e as temperaturas de pico do primeiro evento, das amostras de cabelo analisadas sem e com tratamento alisante	162
Tabela 6.	Apresenta os resultados de perda de massa e as temperaturas de pico do segundo evento, das amostras de cabelo analisadas sem e com tratamento alisante	163
Tabela 7.	Apresenta os resultados de perda de massa e as temperaturas de pico do terceiro evento, das amostras de cabelo analisadas sem e com tratamento alisante	164

LISTA DE QUADROS

CAPÍTULO I

Alisamento/Relaxamento Capilar – Revisão de Princípios Ativos e Aplicação em Mechas

	Página
Quadro 1. Proporção dos aminoácidos presentes nos cabelos	06
Quadro 2. Evolução do mercado de cuidados com o cabelo	10
Quadro 3. Concentração do tioglicolato preconizada de acordo com o tipo de cabelo	18

CAPÍTULO II

Caracterização da Fibra capilar e Avaliação dos Danos Mecânicos Causados pelo alisamento

	Página
Quadro 1. Evolução do mercado de cuidados com o cabelo	51

CAPÍTULO III

Avaliação da Perda Protéica da Fibra Capilar

	Página
Quadro 1. Relação dos vinte e dois aminoácidos fundamentais existentes na natureza (PUGLIESE, 2005)	93
Quadro 2. Aminoácidos presentes no cabelo (organizado pelo autor com base em ROBBINS (1994) e WOLFRAN (2003)	94

CAPÍTULO IV

Avaliação das Alterações Térmicas da Fibra Capilar

	Página
Quadro 1. Resumo dos resultados	165

LISTAS DE SIGLAS E ABREVIATURAS

µg	Micrograma
°C	Graus Célsius
a	Área
ABIHPEC	Associação Brasileira das Indústrias de Higiene, Perfumaria e Cosméticos
AFM	Microscopia de força atômica
Am+/- σ	Absorbância média ± desvio-padrão
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CLSM	Microscopia de laser confocal
CMC	Complexo de Membrana Celular
CMD	Concentração Média Determinada
cP	CentiPoise
CTC	Cobre-tartarato-carbonato
CTFA	The Cosmetic Toiletry and Fragrance Association
D	Diâmetro
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
E	Exponencial base 10
F	Força
FFM	Associada à microscopia de força de fricção
g/g	Grama por grama
GMF	Grama de força
H	Hora
IARC	Internacional Agency for Researchon Câncer
INCI	International Nomenclature of Cosmetic Ingredient
IR	Infravermelho
J	Joule
KDa	Kilo Dalton
Kg	Quilograma
M²	Metro quadrado
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFA	Microscopia de Força Atômica
Min.	Minuto
mL	Mililitros

Mm²	Milimetro quadrado
MO	microscópio ótico
N	Newton
p/p	Peso/peso
pH	Potencial hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto
R	Raio
RH	Umidade relativa
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TG/DTG	Termogravimetria

CAPÍTULO I

Alisamento/Relaxamento Capilar – Revisão de Princípios Ativos e
Aplicação em Mechas

1. RESUMO

Os cabelos há muito perderam a função de apenas proteger a pele e ganharam importância muito grande na identidade pessoal. Na América Latina, em particular no Brasil, o uso de produtos para o cuidado e o tratamento dos cabelos é significativo. Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC), ocupamos o 3º lugar no mercado mundial de cosméticos, perdendo para os Estados Unidos e o Japão. Diante desse cenário, o estudo de produtos capilares mostra-se bastante importante e promissor. Atualmente, os consumidores alteram a cor e estilizam os cabelos com mais frequência; por isso, há maior potencial de ocorrência de danos. Muitos produtos têm sido lançados no mercado e o Brasil tem particular participação em alisantes e relaxantes capilares. Originalmente, o alisamento era realizado principalmente pelos afrodescendentes, por meio de métodos físicos, como ferros quentes, e químicos, como alguns tipos de cremes e henês. Com o tempo, surgiram produtos à base de álcalis fortes, como hidróxido de sódio ou lítio, seguidos por alisantes à base de hidróxido de guanidina (reação entre carbonato de guanidina e hidróxido de cálcio). No Brasil, ao contrário de muitos países, por muitos anos se usou domesticamente produtos à base de tioglicolato de amônio, tanto para alisar como para ondular os cabelos. A partir de 2003, apareceram no mercado produtos denominados “escovas progressivas”, que utilizavam formaldeído, componente ativo que foi proibido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) para uso como ativo para alisante, pelos efeitos danosos que oferece à saúde. Assim, na tentativa de substituir o formaldeído nas formulações, surgiram outros ingredientes ativos, como gluraldeído, ácido glioxílico e produtos à base de carbocisteína com ácido glioxílico. Neste estudo, são considerados os alisantes “tradicionais”, produtos à base de hidróxido de sódio, hidróxido de guanidina e tioglicolato de amônio, e os “alternativos”: formaldeído, ácido glioxílico e carbocisteína + ácido glioxílico. Todas as mechas tratadas com os produtos alisantes apresentaram alisamento satisfatório após o procedimento. Nos tratamentos que usam obrigatoriamente a piastra (ou “chapinha” como é popularmente conhecida) formaldeído, ácido glioxílico e carbocisteína, as mechas mostram-se mais lisas e com mais brilho. As mechas tratadas com formaldeído (solução a 37%) apresentam bom alisamento já com 2% de ingrediente ativo. No caso das mechas tratadas com formaldeído, ácido glioxílico e carbocisteína + ácido glioxílico, o uso do tratamento térmico (piastra) é essencial para que se obtenha o resultado liso.

Palavras-chave: Alisantes, Relaxantes capilares, Cabelos, Queratina, Formaldeído, Ácido glioxílico.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Fibra capilar

As fibras capilares (ou fios de cabelo) formam a maior parte do revestimento exterior da maioria dos animais. Nos humanos, os cabelos representam uma estrutura que perdeu a significância funcional durante a evolução da espécie, tendo importância no convívio social e no relacionamento das pessoas. Os cabelos têm importante papel na forma como sinalizamos ao mundo exterior nossa classe social e sexual, deixando a proteção e a conservação do calor como atributos de importância secundária (CADE, 1995; DRAELOS, 2000; SÁ DIAS, 2004; SHIEL, 2007).

O mercado de produtos capilares compreende grande variedade de necessidades regionais específicas. Há casos em que o produto confere ao consumidor o benefício imediato desejado, mas deixa sequelas nos cabelos, em decorrência dos tratamentos químicos, mecânicos e térmicos realizados. Dentro deste mercado, um segmento particularmente importante é o representado pelos alisantes/relaxantes capilares. Tais cosméticos não são utilizados apenas por afrodescendentes, mas também por pessoas de cabelos caucasianos ondulados, no intuito de alisá-los/relaxá-los e facilitar seu manejo no dia a dia.

A fibra capilar possui estrutura bem organizada, formada por células inertes, a maioria queratinizada, dispostas segundo uma orientação precisa e pré-determinada. Ela forma uma rígida estrutura em nível molecular, capaz de oferecer ao fio tanto flexibilidade como resistência mecânica (SÁ DIAS, 2004; ROBBINS, 2012).

A fibra capilar é considerada matéria "morta", pois apenas apresenta "vida" enquanto estiver inserida no couro cabeludo. A fibra capilar cresce a partir de uma estrutura denominada folículo piloso e a região de divisão de células ativas é formada ao redor da papila dérmica, denominada bulbo, sendo que a divisão celular ocorre a cada período de 23 a 72 horas. Uma nova fibra (ou fio de cabelo) aparece na superfície do couro cabeludo a cada três semanas. Estas estruturas se estendem pela superfície da pele até o estrato córneo e da epiderme até a derme. Um fio de cabelo cresce, em média, 0,36mm/dia, nas mulheres, e 0,34mm/dia nos homens; porém, esse crescimento não ocorre de forma contínua ao longo de toda a vida, mas sim por ciclos sucessivos. Cada ciclo comporta diversas etapas: crescimento, regressão, repouso e queda, conforme pode ser visto na **Figura 1** (HALAL, 2009).

Figura 1. Ciclo de crescimento do cabelo.

Fonte: SAMPAIO; RIVITTI, 1998.

- A - Fase anágena ou de crescimento:** a fibra capilar é produzida pelo folículo piloso. A duração desta fase de crescimento é muito variável de um folículo para outro, entre os indivíduos: 3 a 5 anos, mas pode durar 10 anos.
- B - Fase catágena ou de regressão:** a fibra capilar não cresce mais, as células profundas do folículo piloso degeneram-se. O conjunto do folículo piloso se retrai em direção à superfície (duração de duas a três semanas).
- C - Fase telógena ou de repouso:** a fibra capilar permanece "fixa" no folículo por aproximadamente 3 anos, sendo que essa fase se conclui com a queda do cabelo.
- D - Fase exógena ou de queda:** uma vez que o cabelo tenha caído, inicia-se um período de latência de 2 a 5 meses, seguido por um novo ciclo pilar. O folículo piloso se regenera e volta a descer para sua posição inicial, começando uma nova fase anágena (HALAL, 2009).

Nesse contexto, a glândula sebácea é importante para a manutenção do crescimento do fio, porque produz o sebo, um agente condicionador natural, composto por ácidos graxos livres e gorduras neutras. Aproximadamente 400 a 900 glândulas/cm² estão localizadas no couro cabeludo e possuem tamanho maior que as glândulas sudoríparas (DRAELOS, 2000; HALAL, 2012; ROBBINS, 2012).

A fibra capilar apresenta, aproximadamente, 65 a 95% de massa em proteínas e mais de 32% desta massa é formada por água, lipídeos, pigmentos e outros elementos. Quimicamente, cerca de 80% do cabelo humano é constituído por uma proteína denominada queratina, que é um complexo protéico helicoidal de

cistina insolúvel, com elevado teor de enxofre proveniente do aminoácido cisteína, característica que a distingue das outras proteínas (THIBAUT *et al.*, 2005; ROBBINS, 2012).

Morfologicamente, o cabelo humano é dividido em três unidades: cutícula, córtex e medula, como apresentado na **Figura 2**. A cutícula, parte externa do fio, formada basicamente por queratina, tem 5 a 6 camadas, sendo a principal barreira à penetração de agentes químicos e enzimáticos no interior do fio e responsável pelas propriedades táteis e brilho do cabelo. As células da cutícula são planas e medem, em geral, 0,5µm de espessura por 50µm de comprimento (WOLFRAN, 2003; SÁ DIAS, 2004; WAGNER *et al.*, 2007; HALAL, 2012; ROBBINS, 2012).

Figura 2. Esquema da fibra de cabelo ilustrando as subestruturas da cutícula e córtex.

Fonte: FERNANDES, 2014 (adaptada da imagem cedida pela Croda).

Cada camada da cutícula pode ser subdividida em três partes: *camada A*, exocutícula e endocutícula. As células que compõem a *camada A* e a exocutícula são resistentes devido ao elevado conteúdo de cistina (aproximadamente 30 e 15%, respectivamente) e, conseqüentemente, de ligações cruzadas entre as proteínas, o que garante proteção da estrutura da fibra capilar aos fatores do meio ambiente, sendo que a *camada A*, mais externa, apresenta também ligações isopeptídicas que se formam entre os aminoácidos glutamina e lisina, sob influência da enzima transglutaminase. Ao contrário, a endocutícula não é resistente a ataque químico ou proteolítico, pois apresenta baixo conteúdo de cistina (aproximadamente 3%) e ligações de dissulfeto. A epicutícula, região mais externa da *camada A*, também

apresenta resistência comparável à exocutícula, mas pode ser eliminada por tratamento com cloro, pois esta substância degrada as ligações proteicas existentes entre as duas regiões (WEI *et al.*, 2005; ROGERS; KOIKE, 2009; ROBBINS, 2012).

O córtex é formado por células corticais rodeadas pelo Complexo de Membrana Celular (CMC) e forma o interior do fio, compondo cerca de 70% da massa da fibra capilar e 75% da sua área. O CMC é uma substância vital, que consiste de membranas de células de material adesivo que une a cutícula e as células corticais. No CMC, se encontra pequena porção de enxofre contendo aminoácidos, em comparação com outras proteínas intercelulares. Essa camada é formada principalmente por queratina, que se organiza em túbulos unidos como uma massa compacta, conferindo resistência mecânica à fibra, e grânulos de melanina, cuja composição relaciona-se às diversas tonalidades de cor dos cabelos. A endocutícula e as proteínas intercelulares formam a região “não queratinizada”, – muito importante, porque acredita-se que seja a porta de entrada para a difusão dos ingredientes para a parte interior do fio. Adicionalmente, durante o estiramento ou a extensão da fibra capilar, a separação da cutícula e outros danos podem ocorrer nessa área. A região mais importante é o cimento intercelular, que se localiza na área central, denominada camada α . É uma área intermediária a outras, denominadas camadas inertes β . Elas consistem em lipídios como esqualeno e ácidos graxos, que são ricos em ácidos palmítico, esteárico e oleico. Alterações nessas estruturas podem ocorrer em função das transformações químicas que resultam em alisamento/relaxamento, ondulação definitiva, tintura, dentre outras (QUADFLIEG, 2003; SÁ DIAS, 2004; VELASCO *et al.*, 2009; ROBBINS, 2012).

A medula, ilustrada na fibra capilar da **Figura 2**, quando presente, localiza-se no centro da fibra e pode ser fragmentada, contínua ou inexistente; apresenta conteúdo elevado de lipídeos, quando comparada com o restante da fibra, e baixa proporção de cisteína, sendo mais rica em citulina. As cadeias dissulfídicas são substituídas pelas peptídicas, que mantêm a coesão da estrutura, resultando na insolubilidade das proteínas da medula (QUADFLIEG, 2003; SÁ DIAS, 2004; WAGNER *et al.*, 2007; HALAL, 2012).

Na **Figura 3**, pode ser vista a microscopia da seção longitudinal do cabelo. O fio está bastante danificado, há uma fissura que pode ser observada na parte interior do fio.

Figura 3. Avaliação da imagem por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma secção longitudinal do cabelo.

Fonte: WOLFRAN, 2003.

2.2 Proteínas e aminoácidos

As proteínas são macromoléculas formadas a partir da policondensação de vários aminoácidos. Todos os aminoácidos estão presentes na fibra capilar, sendo que a cisteína, principal componente da proteína queratina, apresenta-se em maior proporção. No **Quadro 1**, encontram-se os principais aminoácidos presentes nos cabelos.

Quadro 1. Proporção dos aminoácidos presentes nos cabelos.

Aminoácido	%	Aminoácido	%
Glicina	4,1-4,2	Tirosina	2,2-3,0
Alanina	2,8	Asparagina	3,9-7,7
Valina	5,5	Ácido glutâmico	13,6-14,2
Leucina	6,4	Arginina	8,9-10,8
Isoleucina	4,8	Lisina	1,9-3,1
Fenilalanina	2,4-3,6	Histidina	0,6-1,2
Prolina	4,3	Triptofano	0,4-1,3
Serina	7,4-10,6	Cisteína	16,6-18,0
Treonina	7,0-8,5	Metionina	0,7-1,0

Fonte: MITSUI, 1997.

A maior parte do cabelo é composta pela proteína queratina, sendo que no córtex da fibra capilar observam-se dois tipos de proteínas: as alfa-queratinas, com menor teor de enxofre (50-60 kDa), e as proteínas de matriz, também chamadas proteínas associadas à queratina, com maior teor de enxofre (10-25 kDa) e que potencialmente contribuem para a estrutura do cabelo humano (ROUSE; DYKE, 2010).

Há vários subtipos da proteína queratina, alguns são denominados de “queratina suave” e outros de “queratina dura”. Basicamente, as primeiras são encontradas na pele e são relativamente fáceis de quebrar, enquanto a outra é resistente à degradação e contém muitos resíduos de cisteína, que permite a formação das ligações de dissulfeto. As queratinas duras não se dissolvem em água e são altamente resistentes às enzimas proteolíticas. A queratina está presente em 30%, nas células epidérmicas, e 80%, nas células mortas do estrato córneo, correspondendo, esta proteína, em mais de 85% do peso do fio de cabelo (TOBIN, 2006).

A fibra capilar contém alto teor de enxofre, porque o aminoácido cisteína, cuja estrutura é apresentada na **Figura 4**, é o componente-chave das proteínas de queratina do cabelo. A cisteína é muito estável, motivo pelo qual o cabelo humano pode ser encontrado relativamente intacto, mesmo muitos anos após a morte do indivíduo. A cisteína possui um grupo tiol na sua cadeia lateral, sendo principalmente encontrado em proteínas e no tripeptídeo glutathiona. Quando exposta ao ar, e sob determinadas condições fisiológicas (incluindo no interior de proteínas), a cisteína oxida-se, formando cistina, composta por duas cisteínas unidas por uma ligação dissulfeto, com papel fundamental na manutenção da estrutura terciária de proteínas. Ao se formarem ligações dissulfeto entre os seus grupos tiol, aumentam-se a estabilidade molecular e a resistência à proteólise. A disposição das ligações dissulfeto em proteínas contidas no cabelo determina quão encaracolada é a aparência do cabelo (KUZUHARA; HORI, 2005; ROBBINS, 2012).

Figura 4. Fórmula estrutural da cistina (junção de 2 aminoácidos cisteína).
Fonte: Adaptado de QUADFLIEG, 2003.

O enxofre presente nas moléculas protéicas de queratina adjacentes liga-se em cadeias dissulfídicas. Essas ligações fortes são responsáveis por manter as queratinas juntas, sendo o principal fator para a resistência da fibra capilar à degradação pelas condições ambientais. Elas são muito resistentes à ação de ácidos, mas podem ser degradadas pela ação de uma solução de álcalis. Este pode ser utilizado para quebrar as cadeias dissulfídicas das queratinas, enfraquecendo o cabelo, que pode então ser rearranjado em nova conformação. Na sequência, aplica-se uma solução ácida, a fim de neutralizar o álcali e permitir que as ligações dissulfídicas mantenham a nova conformação. Esse é o processo utilizado nos procedimentos de alisamento e permanente dos cabelos (HARRISON; SINCLAIR, 2004; MODERN, 2004; SÁ DIAS, 2007).

Na **Figura 5**, é apresentado o esquema das equações das reações de oxidação e redução da cisteína que ocorrem no cabelo.

Figura 5. Esquema indicando as equações das reações de oxidação e redução que ocorrem nas pontes S-S formando cistina no cabelo.

Fonte: HARTET *al.*, 2012.

As proteínas organizam-se na forma de duas hélices enroladas, combinadas com outras para formar uma microfibrila, como podemos observar na **Figura 6**.

Figura 6. Proteínas do cabelo entrelaçadas formando hélice.
Fonte: SWIFT, 1997.

As proteínas com estrutura de α -hélice estão enroladas umas nas outras no lado esquerdo, como duas cordas esticadas (enroladas entre si, onduladas). Quando o cabelo é esticado, essa ondulação confere certa elasticidade. As proteínas enroladas no cabelo organizam-se na forma de microfibrilas, as quais se unem para formar estruturas maiores, a fim de produzir as células do córtex. Essa estrutura encadeada oferece à fibra capilar mais força e elasticidade (WILKINSON; MOORE, 1990; ROBBINS, 2012).

A α -queratina, material proteico insolúvel que compreende mais de 85% da estrutura capilar, é formada por cadeias peptídicas arranjadas em paralelo, que interagem entre si por três tipos de ligações cruzadas: de cisteína, iônicas e de hidrogênio. Como mencionado, a desestabilização das ligações de dissulfeto representa a etapa principal em muitas composições de produtos comerciais para a alteração da forma do cabelo (VILLA *et al.*, 2008; HALAL, 2012).

2.3 Alisamento/relaxamento

Segundo dados do Relatório de Tendências de 2014, da Associação Brasileira das Indústrias de Higiene, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC), o Brasil é o segundo mercado global em consumo de produtos capilares, tendo apenas os Estados Unidos a sua frente (ABIHPEC, 2013).

O **Quadro 2** ilustra a participação dos diversos segmentos de produtos capilares no Brasil. Embora, comparado ao consumo de xampus, condicionadores (pós xampús) e produtos de coloração (tinturas) o número seja pequeno, o mercado de *alisantes/relaxantes e permanentes* é representativo. Dentro deste segmento, estão também os consumidores que não querem alisar ou ondular os cabelos, mas reduzir seu volume e seu efeito estático.

Quadro 2. Evolução do mercado de cuidados com o cabelo.

Evolução do mercado de cuidados com o cabelo Valor Consumo / Milhões de Reais 2012-2017			
Brasil	2012	2013	2017*
Total Geral	18.087	20.183	31.452
Produtos 2 em 1	157	218	518
Coloração/Descoloração	4.866	5.141	7.255
Pós-Shampoos	7.361	8.336	13.689
Produtos para queda	12	12	15
Alisantes/Permanentes	600	595	883
Produtos Profissionais	66	76	119
Shampoos	4.595	5.304	8.275
Fixadores/Modeladores	430	501	699

* dados estimativos.

Fonte: ABIHPEC, 2013.

Segundo a literatura, cerca de 65% das consumidoras brasileiras aplicam algum processo químico, térmico e/ou mecânico e 25% não apresentam cutículas da fração mediana até a ponta (PINHEIRO, 2010).

O cabelo excessivamente encaracolado, quando comparado ao naturalmente liso, apresenta algumas variações importantes, como diferenças de diâmetro em vários pontos do fio, elipticidade e menor tendência do couro cabeludo ser hidratado. Por isso, apresenta-se mais seco, uma vez que a distribuição natural de sebo, ao longo do fio, é irregular. Esse tipo de cabelo pode ser alisado, empregando-se os métodos térmico, químico ou uma combinação de ambos (SÁ DIAS *et al.*, 2007).

O processo de alisamento/relaxamento consiste na quebra, temporária ou permanente, das ligações químicas que mantêm a estrutura tridimensional da molécula de queratina em sua forma rígida original. Essas ligações químicas podem ser classificadas de 2 tipos: fortes (ligações de dissulfeto) e fracas (ligações de

hidrogênio, iônicas e forças de *Van der Waals*), conforme mostrado na **Figura 7**. As últimas que resultam da atração de cargas positivas e negativas são rompidas no simples ato de molhar os cabelos. Porém, para romper as ligações fortes, torna-se necessário o emprego de técnicas mais agressivas, como os alisamentos químicos (HALAL, 2009).

As ligações dissulfídicas, são as mais importantes para os processos de alisamento e ondulação dos cabelos. Elas se rompem, permitindo a alteração da forma do cabelo tanto para lisa como para encaracolada. A ligação lateral de dissulfeto se une ao átomo de enxofre da cisteína em uma cadeia polipeptídica com um segundo átomo de enxofre de cisteína de uma cadeia vizinha formando a cistina. As ligações de dissulfeto são mais fracas do que as peptídicas, porém mais fortes que as salinas ou as pontes de hidrogênio. Essas ligações são covalentes e só podem ser alteradas quimicamente (QUADFLIEG, 2003; HALAL, 2009).

As ligações salinas também são chamadas de iônicas ou interações eletrostáticas. As proteínas do cabelo contêm resíduos de grupos laterais ácidos e básicos. As interações iônicas entre estes grupos são muito mais fracas que as ligações dissulfídicas, são enfraquecidas pela água e facilmente rompidas por ácidos ou álcalis fracos. Há muitas ligações salinas nos cabelos, que são responsáveis por um terço da força total dos cabelos, mas são afetadas pelas mudanças de pH. Em níveis elevados, a carga de aminoácidos pode mudar de positiva para negativa e, como resultado, teremos dois aminoácidos negativamente carregados lado a lado; e como cargas iguais se repelem e se afastam, o cabelo se intumescer e a cutícula se abre quando soluções alcalinas são aplicadas (QUADFLIEG, 2003; HALAL, 2009).

As pontes de hidrogênio são um tipo especial de ligação iônica. Ocorrem quando um átomo de hidrogênio de uma porção ácida de um aminoácido na cadeia polipeptídica é atraído para um átomo de oxigênio na porção ácida vizinha. As pontes de hidrogênio são mais fracas e menos resistentes que todas as outras ligações e facilmente rompidas –basta molhar o cabelo –, porém se regeneram quando o cabelo seca (QUADFLIEG, 2003; HALAL, 2009).

Figura 7. Esquema representando os tipos de ligações cruzadas das proteínas nos cabelos.

Fonte: Adaptado de QUADFLIEG, 2003.

Os alisamentos temporários, que utilizam técnicas físico-químicas, como o secador e a piastra (“chapinha”), e também a técnica do “*hot comb*” (pente aquecido) são obtidos a quente, com umidade e calor, modificando as ligações salinas e as de hidrogênio e promovendo a torção do fio que, quando em contato com a água, volta à configuração original (VILLA *et al.*, 2008). Esses são “temporários” pois duram somente até a próxima lavagem. Neste caso, torna-se necessário molhar previamente os cabelos, para que ocorra a quebra das ligações de hidrogênio no processo de hidrólise da queratina, permitindo, assim, a abertura temporária de sua estrutura helicoidal, alisando a fibra capilar. A desidratação rápida com o secador mantém a forma lisa da haste e a aplicação da prancha quente molda as células da cutícula (escamas), como se as achatasse paralelamente à haste. Assim, o fio adquire aspecto liso e brilhante, por refletir mais a luz incidente (ABRAHAM *et al.*, 2009).

Os alisamentos definitivos visam romper as ligações dissulfeto da queratina. Um dos mecanismos de alisamento é o denominado “*lantonização*”; processo químico no qual o cabelo, excessivamente encaracolado, é alisado de forma irreversível, sendo utilizados produtos à base de hidróxido de sódio, lítio, potássio, guanidina e bissulfetos. Já nos produtos contendo tioglicolato de amônio ou etanolamina ocorrem reações químicas de “*redução*”. Os produtos comerciais utilizados, geralmente, são preparados sob a forma cosmética de emulsão óleo em

água (O/A), com valor de pH elevado (9,0 a 12,0), a fim de promover maior dilatação da estrutura capilar (OBUKOWHO; BIRMAN, 1996; SYED, 1997; SÁ DIAS *et al.*, 2007, 2008; BEDIN, 2009; ROBBINS, 2012).

A **Figura 8** apresenta, em esquema, a estrutura do cabelo antes do tratamento alisante. As ligações laterais de dissulfeto são formadas entre duas cisteínas que se localizam em cadeias polipeptídicas vizinhas e se unem a dois átomos de enxofre (HALAL, 2012).

Figura 8. Esquema das ligações de dissulfeto entre duas cadeias de aminoácidos presentes em proteínas da fibra capilar.

Fonte: HART *et al.*, 2012.

No processo de alisamento, os cabelos são esticados (tração mecânica) e há o uso de secador e piastra em vários procedimentos, com o intuito de conferir ao cabelo um aspecto ainda mais liso. O ativo alisante promove o rompimento das ligações de dissulfeto, como mostrado na **Figura 9**, sendo que o agente oxidante é aplicado posteriormente, com a finalidade de restaurar as ligações em outras posições.

Figura 9. Esquema representando as ligações de dissulfeto rompidas e, posteriormente, restauradas.

Fonte: BUCK, 2006.

Como na raiz os cabelos mantêm as ligações químicas originais, o processo de alisamento/relaxamento deve ser repetido periodicamente, para que o resultado liso se mantenha de maneira uniforme.

Diversos trabalhos vêm sendo realizados tendo como base os cabelos de afrodescendentes, pois nesse grupo étnico há muito tempo são utilizados métodos químicos e térmicos para alisar/relaxar os cabelos. Atualmente, pela necessidade de reduzir o volume dos cabelos ou mudar seu estilo, indivíduos com cabelos caucasianos ondulados ou crespos também têm utilizado técnicas para promover este efeito. Surgiram, então, os tratamentos conhecidos como “escovas progressivas”. Há casos em que o formaldeído e o glutaraldeído foram incorporados às formulações, porém tais matérias-primas não têm sua utilização permitida pela ANVISA, devido ao potencial carcinogênico. Outros ingredientes ativos, como o ácido glicólico e a carbocisteína, em reação com o ácido glicólico têm sido utilizados para dar o efeito liso aos cabelos.

A **Figura 10** mostra a ação dos diferentes valores de pH nos cabelos. O pH tem importância fundamental nos tratamentos de alisamento capilar. Os alisantes comerciais tradicionais, apresentam $\text{pH} > 7$ (meio alcalino), os alisantes que utilizam formaldeído, ácido glicólico e suas misturas apresentam $\text{pH} < 7$ (meio ácido).

Solução	Efeito no Cabelo		Características importantes
Acidez extrema pH = 0,0 a 1,0		Dissolve o cabelo.	Não deve ser aplicado no cabelo ou couro cabeludo
Forte a suave acidez pH= 1,0 a 4,5		O cabelo encolhe e enrijece. As cutículas se fecham. A porosidade é reduzida. Aumenta o brilho do cabelo. Os resíduos de sabão são eliminados. Traços neutralizantes de álcali.	Os condicionadores restauram o alinhamento das cutículas, para diminuir a porosidade. Xampús especiais reduzem o embaraçamento, a opacidade do cabelo e podem reduzir sua descoloração. Os cremes sem enxague aumentam o brilho. As colorações proporcionam um efeito temporário. Os neutralizantes removem os resíduos de loções para ondulações permanentes e alisantes.
pH= 4,5- 5,5		O cabelo apresenta diâmetro normal. A textura e o brilho se normalizam.	Soluções neutralizadoras são indicadas para prevenir o excesso de volume, que é normal em cabelos danificados. Xampús suaves para limpeza normal e manejo dos cabelos.
Álcali suave pH=5,5 – 10,0		Os cabelos obtêm volume. A porosidade aumenta à medida que as camadas das cutículas se dilatam. O cabelo obtém uma aparência ressecada e opaca.	Tonalizantes e descolorantes penetram com mais facilidade e a ação química aumenta. Loções para ondulação permanente a frio para cabelos mais resistentes. Os xampús são usados para diminuir a acidez da água. Ativadores para peróxido de hidrogênio.
Álcali forte pH=10,0 a 14,0		Dissolve o cabelo nos pH altos.	Deve se tomar cuidado ao aplicar nos cabelos, no caso de relaxantes/alisantes capilares e depilatórios. Não aplicar no couro cabeludo.

Figura 10. Efeito do pH nos cabelos.

Fonte: HALAL, 2012 (adaptada)

2.3.1 Hidróxidos

Em geral, são utilizados o hidróxido de sódio ou o lítio e o hidróxido de guanidina no alisamento de cabelos afroétnicos. O hidróxido de sódio é utilizado em concentrações que variam de 1 a 10%, em pH de 12,0 a 13,0 promovendo maior quebra das pontes de dissulfeto. O hidróxido de guanidina, que é obtido a partir da mistura do hidróxido de cálcio com o carbonato de guanidina efetuada no momento do uso, é menos potente que o hidróxido de sódio, mas também provoca danos à fibra. Os hidróxidos devem ser incorporados em cremes altamente viscosos, a fim de evitar que o produto escorra e entre em contato com o couro cabeludo. Caso contrário, o alisante poderá causar alopecia e queimaduras (SÁ DIAS, 2004, 2008; DRAELOS, 2005; ROBBINS, 2012).

O íon hidroxila (OH^-), tipicamente presente nesse tipo de formulação, quebra os grupos dissulfídicos da fibra capilar, gerando ácido sulfênico que, por ser instável, pode gerar ligações cruzadas de lantionina. O processo é denominado “lantionização”; a equação da reação é apresentada na **Figura 11** e consiste na substituição de um terço dos aminoácidos de cistina por lantionina (HALAL, 2012; ROBBINS, 2012).

Figura 11. Equação da reação de lantionização.
Fonte: Adaptado de DRAELOS, 2005.

Os alisantes/relaxantes podem, de acordo com o tipo de hidróxido utilizado, ser divididos em duas categorias: relaxantes à base de “lixívia ou soda” (*Lye relaxers*), que contêm hidróxido de sódio como ingrediente ativo, e relaxantes “sem lixívia ou sem soda” (*no lye relaxers*), que contêm hidróxido de guanidina, lítio ou potássio (CADE, 1995; SÁ DIAS, 2004).

Esse processo utiliza pH em meio alcalino, que causa intumescimento da fibra e permite a abertura da cutícula, para que o ingrediente ativo alisante penetre por ela e alcance o córtex. Deve ser respeitado o tempo de pausa para que o ingrediente ativo possa agir e, então, se aplica um “neutralizador” (uma substância que acidifica o meio), interrompendo o processo e voltando a fechar as pontes dissulfeto na nova configuração dos fios (BOUILLON; WILKINSON, 2005).

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

A **Figura 12** ilustra o processo de alisamento com hidróxido de sódio.

Figura 12. Alisamento químico dos cabelos com hidróxido de sódio.
Fonte: HALAL, 2012.

2.3.2 Tióis

O tioglicolato de amônio ou de etanolamina pertence à família dos “tióis” e são os mais utilizados no Brasil, em produtos de uso doméstico, particularmente em cabelos caucasianos.

O tioglicolato é menos eficiente na quebra das cadeias de dissulfeto que o hidróxido de sódio, sendo sua ação dependente do pH da solução. Se for utilizada solução de tioglicolato a 6%, em pH 9,8, será observado igual poder de ação de uma solução a 10% em pH 9,35. Porém, a primeira solução foi potencialmente mais irritante, em função da maior concentração de amônio, e possui odor muito mais desagradável. Na maioria dos casos, utilizamos uma solução entre 7,5 e 11% em pH entre 9,0 e 9,3. Pode-se aplicar esse produto no cabelo seco (preferencialmente) ou úmido (BOUILLON; WILKINSON, 2005; SÁ DIAS, 2008; ABRAHAM *et al.*, 2009). A concentração deve ser escolhida de acordo com o tipo do cabelo (**Quadro 3**).

Quadro 3. Concentração do tioglicolato preconizada de acordo com o tipo de cabelo.

Tipo de cabelo	Concentração de tioglicolato (%)
Cabelo natural difícil de alisar	8,0 ou 9,0
Cabelo natural fácil de alisar	7,0
Cabelo descolorido levemente	5,0
Cabelo muito descolorido	1,0

Fonte: adaptado de BOUILLON; WILKINSON, 2005; ABRAHAM *et al.*, 2009.

O sistema ácido tioglicólico livre/hidróxido de amônio ou monoetanolamina age pelo mecanismo de oxido redução, em valor de pH intermediário, que será função do ingrediente ativo dilatador alcalino da cutícula utilizado – hidróxido de amônio ou monoetanolamina. O tioglicolato quebra as pontes dissulfeto dos aminoácidos de cistina, gerando a formação de duas cisteínas para cada cistina. A queratina torna-se maleável para ser enrolada (ondulação permanente) ou alisada. Para alisar, secam-se os fios com secador e, em alguns casos aplica-se a piastra (“chapinha”) para esticá-los. Após esse procedimento, os cabelos são lavados com água corrente e neutraliza-se o tioglicolato com a aplicação de um agente oxidante, em geral uma emulsão contendo peróxido de hidrogênio. O processo químico é

então interrompido e os fios tomam essa nova configuração (DRAELOS, 2005; HALAL, 2012).

O tioglicolato não é compatível com os hidróxidos e a aplicação simultânea dos produtos sobre a mesma área pode acarretar em queda do cabelo (SÁ DIAS, 2004; BOUILLON; WILKINSON, 2005; ABRAHAM *et al.*, 2009).

A **Figura 13** ilustra o alisamento realizado com tioglicolato de amônio.

Figura 13. Alisamento químico dos cabelos com a aplicação de tioglicolato de amônio.

Fonte: HALAL, 2012.

2.3.3 Escovas progressivas, inteligentes, remodelagem capilar e afins

Ao redor de 2003 surgiu, no Brasil, mais precisamente na região do Rio de Janeiro, um tipo de alisamento capilar que utilizava o formaldeído, conhecido popularmente como “formol”– (formaldeído em solução a 37%) como ingrediente ativo. Este tipo de procedimento expandiu seu uso por todo o país e ficou conhecido por diversas denominações, tais como “escovas progressivas”, “queratina brasileira” (*Brazilian blowout*), “escova definitiva”, “alisamento japonês” etc. A “escova progressiva” é uma técnica de alisamento ou suavização de cachos e ondas, com o objetivo de quebrar temporariamente a estrutura dos cabelos e reconstituí-la na forma desejada.

Esses procedimentos utilizavam “formol” em sua composição, muitas vezes com mais de 9% deste ingrediente ativo na formulação (DRAHAL, 2010; MC DOUGAL, 2011; BOGA *et al.*, 2014).

Como diversos estudos científicos comprovaram, há um efeito nocivo à saúde com o uso do formaldeído, e isso é potencializado no caso dos profissionais cabelereiros que aplicam esse tratamento várias vezes por dia, inalando o produto sem qualquer proteção ou, quando se, utilizam ventiladores no salão, que espalham o vapor formado pelo aquecimento da piastra no cabelo após aplicar o produto contendo este ingrediente ativo. A ANVISA proibiu o uso de formaldeído em alisantes/relaxantes para cabelos (BERNSTEIN, 1984; BERNSTEIN *et al.*, 1984; STREITWIESER; HEATHCOCK, 1985; ANVISA, 2009; MAZZEI, 2010; PIERCE, 2011; EUROPEAN SCIENTIFIC COMMITTEE ON CONSUMER SAFETY, 2012).

Como o formaldeído não podia ser utilizado, apareceram outros ingredientes substitutos, como o glutaraldeído que tampouco é permitido pela ANVISA para uso em formulações de alisantes capilares (ANVISA, 2007). Surgiram, então, produtos que não são denominados “alisantes capilares”, mas que oferecem os benefícios que o consumidor busca: cabelos mais lisos e com menos volume. Esses produtos aparecem no mercado com diversas denominações, como botox capilar, reestruturador capilar, escova inteligente, remodelagem capilar, etc. No final, em sua maioria, são produtos à base de ácido glicólico ou seus derivados e misturas, como exemplo, segue a descrição International Nomenclature of Cosmetic Ingredient (INCI) de alguns ingredientes ativos “alternativos”:

- *glyoxyloyl carbocysteine* (and) *glyoxyloyl keratin amino acids* (and) water;
- water, *glyxyloyl hydrolyzed wheat protein/sericin*, *glycolic acid*, *sericin*, *guar hydroxypropyltrimonium chloride*.

Nos processos que utilizam estas substâncias, emprega-se o calor do secador e piastra para se obter o alisamento e os cabelos tornam-se mais suscetíveis a sofrer clareamento, além de danos (se tornam mais frágeis, quebradiços, opacos etc).

2.3.3.1 Formaldeído e glutaraldeído

Como foi mencionado, nos anos 2000, surgiram, no mercado, emulsões sob a forma de creme contendo formaldeído e glutaraldeído que alisavam os cabelos e os deixavam com muito brilho nas primeiras aplicações. Porém, internamente, a fibra

fica quebradiça e desidratada, tornando-se suscetível a fraturas nos simples cuidados como pentear, lavar e prender os cabelos. A proibição da utilização de formaldeído em cosméticos, com a função de ingrediente ativo alisante, decorre de sua comprovada carcinogenicidade, que pode afetar tanto o profissional que aplica o produto (risco ocupacional), quanto o cliente que o está inalando (ANVISA, 2007, 2009; 2012; INCA, 2013; BEDINO, 2014).

O formaldeído é um gás composto de pequenas moléculas (HCHO, no qual o -CHO é o grupo aldeídico) que se dissolvem rapidamente em água, com a qual se combinam para formar quimicamente o metileno glicol (HO-CH₂-OH). Essa reação pode ser facilmente reversível em condições variáveis. Formaldeído e metileno glicol existem em equilíbrio, são constante e rapidamente transformados um no outro. A taxa de conversão depende de temperatura, pH, concentração e presença de outras moléculas. Embora quimicamente sejam moléculas distintas, o Scientific Committee on Consumer Safety, da Comissão Europeia, considera que o metileno glicol em solução é equivalente ao formaldeído. As moléculas de metileno glicol reagem entre si formando polímeros (KIERNAN, 2000; IARC, 2012).

Muitas das ligações que o formaldeído estabelece com as proteínas são fáceis de romper pela simples lavagem dos cabelos. A reação mais importante que ocorre no processo de alisamento é aquela na qual o formaldeído participa na reestruturação do fio de cabelo por meio da adição nucleofílica do grupo tiol (-SH-) à carbonila do aldeído (formaldeído ou glutaraldeído); assim, as pontes dissulfídicas são estabelecidas, contendo um grupo metilênico entre os átomos de enxofre, a ponte metilênica, como mostrado na **Figura 14** (DRAHAL, 2010; PINHEIRO, 2010).

Figura 14. Equação da reação de alisamento capilar utilizando “formol” (solução a 37% formaldeído).

Fonte: PINHEIRO, 2010.

O grupo aldeídico pode combinar-se com nitrogênio e alguns outros átomos das proteínas ou com dois desses átomos se eles estiverem bem próximos, formando uma ligação cruzada $-CH_2-$ denominada ponte metilênica (KIERNAN, 2000).

Pesquisas conduzidas por Pinheiro (2004) indicaram que, na primeira etapa, ocorre a redução da ligação dissulfeto, que pode ser obtida pela ação do ácido tioglicólico em uma solução de amônia, etapa conhecida popularmente como “relaxante”. Os grupos (SH) reagem com o formaldeído, formando ligações covalentes fortes (S-C), etapa conhecida como “neutralizante”. O formaldeído age como um aditivo fixador, reagindo com diversos grupos funcionais da estrutura da queratina, entre eles carbonila, hidroxila, amina, amida, tiol e anéis aromáticos, formando ligações cruzadas ou pontes metilênicas que são dependentes da disposição espacial dos grupos funcionais e do pH do veículo fixador (KIERNAN, 2000; DRAHAL, 2010; PINHEIRO, 2010).

Na prática, a solução de “formol” é misturada a uma de queratina hidrolisada contendo aminoácidos carregados positivamente em uma emulsão condicionadora. O produto final é aplicado aos fios e espalhado com o auxílio de um pente. Em seguida, utilizam-se o secador e a piastra. O formaldeído se liga às proteínas da cutícula e aos aminoácidos hidrolisados da solução de queratina, formando um filme plastificante ao longo do fio, impermeabilizando-o e mantendo-o rígido e liso (ABRAHAM *et al.*, 2009; DRAHAL, 2010).

O formaldeído (ponto de ebulição - $19,3^{\circ}\text{C}$) se volatiliza facilmente quando a piastra e/ou secador são utilizados, sendo assim inalado tanto por quem aplica como por quem se submete ao tratamento, causando sérios danos à saúde. Para atingir o efeito alisante, o formaldeído deverá ser empregado em concentrações de 20 a 30% – o que é proibido. Embora a utilização de formaldeído seja proibida pela legislação brasileira, tais produtos apresentam grande adesão pelo consumidor, mesmo constituindo-se uma infração sanitária (BEDIN, 2009; EUROPEAN COMMISSION, 2012; INCA, 2013).

O glutaraldeído (pentano-1,5-diol), cuja fórmula estrutural é apresentada na **Figura 15**, é um dialdeído saturado, com odor pungente, usado em desinfetantes e esterilizantes ambulatoriais e hospitalares, que apresenta potencial de neurotoxicidade, sendo irritante e sensibilizante da pele e mucosas ocular e respiratória. Porém, ao contrário do formaldeído, o glutaraldeído é considerado não mutagênico, não cancerígeno e sem toxicidade sistêmica (ANVISA, 2007).

Figura 15. Fórmula estrutural do glutaraldeído.

Fonte: Adaptado de BEDINO, 2003.

O glutaraldeído é ligeiramente ácido em seu estado natural e foi utilizado como ativo alisante com proibição do formaldeído, porém, atualmente, também proibido. Este ingrediente ativo ($\text{HCO}-(\text{CH}_2)_3\text{-CHO}$) possui moléculas relativamente pequenas, com dois grupos aldeídicos, separados por uma cadeia flexível com três pontes de metileno. Em soluções aquosas, o glutaraldeído está presente, em grande parte, como polímero de tamanho variável. Há um grupo aldeído livre saindo do lado de cada molécula do polímero, assim como um em cada extremidade. Todos esses grupos (CHO) vão se combinar com qualquer proteína nitrogenada, como a queratina, com as quais entram em contato, o que possibilita enorme potencial para que ocorram ligações cruzadas (KIERNAN, 2000).

Após a ativação com bicarbonato de sódio, para tornar a solução alcalina, o líquido torna-se verde. No Brasil, após diluição, é comercializado como esterilizante e desinfetante de uso hospitalar, em concentrações a 2%. O glutaraldeído (glutaral) é um conservante relativamente comum em cosméticos e pode ser usado em concentrações de até 0,1% (PINHEIRO, 2010).

A exposição por inalação ao glutaraldeído e ao formaldeído resulta em danos aos tecidos do trato respiratório superior. Ele é de 6 a 8 vezes mais potente do que o formaldeído para produzir ligações cruzadas na molécula do DNA e cerca de 10 vezes mais intenso do que o formaldeído na produção de danos teciduais no interior do nariz após a inalação. A Internacional Agency for Researchon Câncer (IARC) classifica a substância no grupo 2A, ou seja, como provável carcinógeno humano. A New Zealand Nurses Organization considera o glutaraldeído neurotóxico, levando à perda de memória e à dificuldade de concentração, além de cansaço e fadiga (ANVISA, 2013a; ABRAHAM *et al.*, 2009).

Oficialmente, o formaldeído e o gluraldeído podem ser incorporados em formulações cosméticas apenas com a função de conservantes, sendo o limite máximo permitido de 0,2% e 0,1%, respectivamente, de acordo com a Resolução 162/01 (ANVISA) somente durante a fabricação do produto. Como agente endurecedor de unhas, o formaldeído pode ser utilizado na concentração máxima de

5%, pela Resolução RDC 215/05 (BRASIL, 2005). A adição de formaldeído, glutaraldeído ou qualquer outra substância a um produto acabado, pronto para uso, constitui infração sanitária, estando o estabelecimento que adota esta prática sujeito às sanções administrativas, cíveis e penais cabíveis, sendo que adulteração desses produtos configura crime hediondo (ANVISA, 2013b,c). Os alisantes/relaxantes são produtos registrados como cosméticos de Grau de Risco 2 junto à ANVISA; ou seja, necessitam de registro para comercialização. Entretanto, uma prática clandestina envolve a adição de formaldeído ou glutaraldeído a esses produtos, visando ampliar a capacidade alisante (ANVISA, 2003a,b,c; 2007; CARDOSO; PINHEIRO, 2004; ABRAHAM *et al.*, 2009; PIRES, 2011; SCIENTIFIC COMMITTEES EUROPEAN COMMISSION, 2012; ANVISA, 2013b,c).

2.3.3.2 Ácido glioixílico isolado e combinado

Ácido glioixílico, ou ácido formilfórmico, é definido por Taddei *et al.* (2014) como um composto bifuncional que pertence ao grupo de ácidos oxocarboxílicos. É um ácido orgânico de fórmula molecular $C_2H_2O_3$, sendo o mais simples dos ácidos aldeídicos. Pode ser obtido a partir do acetaldeído, como indicado na **Figura 16**.

Figura 16. Equação da reação de obtenção do ácido glioixílico e do ácido oxálico.
Fonte: CLARIANT, 2012.

O glioixal, o ácido glioixílico e o ácido oxálico são moléculas de tamanho pequeno, com só dois carbonos e dois terminais reativos, o que ocasiona ampla versatilidade e habilidade para ser usado na síntese de muitos derivados aplicáveis em várias áreas. Este ácido libera aldeídos que promovem a quebra das pontes de cistina da fibra capilar. O produto final que utiliza o ácido glioixílico apresenta pH baixo (menor que 2,0) e, quando aplicado nos cabelos, penetram através das cutículas, permitindo a entrada do produto alisante que vai agir no interior do fio (córtex), de forma similar aos alisantes/relaxantes convencionais de $pH > 7$ (meio alcalino).

É conhecido pela literatura que a formação de hidrato de aldeídos ou cetonas é favorecida pela presença de grupo de elétrons adjacentes ao grupo carbonilo. O ácido glicóico, em solução aquosa, apresenta ação semelhante a do formaldeído. Há inúmeras aplicações para a química do ácido glicóico, que são uma fonte de inovação em vários campos de pesquisa. Embora a forma aldeídica esteja presente em pequena quantidade nas soluções aquosas, o ácido glicóico se comporta como um aldeído nas reações. Por esta razão, recentemente, tem sido apontado como um substituinte “verde” do formaldeído, que é cancerígeno (CHASTRETTE *et al.*, 1985; IARC, 2012).

Recentemente, algumas patentes de formulações livres de formaldeído para serem aplicadas no cabelo têm sido registradas no exterior, algumas delas utilizando α hidroxiácidos ou α cetoácidos como ingredientes ativos para o alisamento/relaxamento capilar. Particularmente, o ácido glicóico tem sido muito mencionado e usado em formulações de alisamento semi permanente, com efeito satisfatório e mantendo a forma lisa do cabelo por, ao menos, seis ciclos de lavagens consecutivas com água e xampu. Apesar do interesse que este tipo de produto desperta, há falta de informação sobre a reação química envolvendo a interação das fibras capilares e os compostos alisantes baseados em carbonila. Assim, alguns pesquisadores têm desenvolvido estudos nesse tema.

A fim de entender o mecanismo de ação do formaldeído na fibra capilar, Boga *et al.* (2014) focaram sua atenção na possibilidade de reações reversíveis entre os cabelos e os aldeídos. Um mecanismo seria o ataque nucleofílico no átomo de carbono do carbinol pelos nucleófilos situados na extremidade da cadeia de alguns aminoácidos da queratina. Particularmente, aquelas que apresentam enxofre, oxigênio e nitrogênio são boas candidatas para produzir iminas e hemiacetais, respectivamente, por reação com aldeído.

Baseando-se no fato que o ácido glicóico estava sendo usado no Brasil, como substituto ao formaldeído em produtos para alisamento capilares, Taddei *et al.* (2014) efetuaram estudos com diversas técnicas para verificar a interação entre as fibras de queratina e o ácido glicóico. Para seus estudos, utilizaram o pelo de Yak, um animal cuja composição do pelo é muito similar ao cabelo humano. Seus testes demonstraram que os resíduos de aminoácidos envolvidos na reação com ácido glicóico foram a serina e a lisina. A reação com ácido glicóico induziu rearranjos conformacionais mais notados no córtex do que na cutícula. Foram detectadas, também, alterações na tirosina na ligação de hidrogênio, com a incorporação de ácido

glioxílico, provavelmente por causa de interações da cadeia H- com o grupo (COOH). A distribuição da conformação da ponte dissulfeto também foi afetada, embora não tenha sido detectada nenhuma clivagem da ligação S-S, de acordo com a aparência brilhante e saudável das fibras.

O ácido glioxílico pode ser absorvido pelo organismo e se transformar em ácido oxálico, um dos causadores de cálculo renal, podendo também contribuir para a depressão do sistema nervoso central (IRWIN; RIPPE, 2008).

Matérias-primas obtidas de combinações, como o *glyoxyloyl carbocysteine (and) glyoxyloyl keratin amino acids (and) water* (INCI) e *Water (and) Glyoxylic Acid (and) Sericin (and) Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride* (INCI), foram desenvolvidas como alternativas ao uso do formaldeído. Em 2014, a ANVISA proibiu o uso do ácido glioxílico porque, segundo dados da literatura, o ácido glioxílico submetido a altas temperaturas libera formaldeído e isso implica risco à saúde do consumidor e do profissional do salão de beleza. Portanto, não existem dados de segurança suficientes que assegurem a utilização do ácido glioxílico em produtos com ação alisante e/ou submetidos a tratamento térmico (ANVISA, 2014).

Segundo estudo de Back e Yamamoto (1985), a ação do ácido glioxílico libera formaldeído, agente cancerígeno, sob condições específicas de trabalho. Porém, as condições em que a pesquisa foi realizada não expressaram o que ocorre na realidade quando o produto é aplicado em um salão de beleza; por isso, fazem-se necessárias mais informações para poder quantificar quanto de formaldeído é liberado nesse tipo de aplicação.

Novas pesquisas deverão ser conduzidas, para se esclarecer melhor os mecanismos de ação destas substâncias alisantes/relaxantes que têm causado muita polêmica.

3. OBJETIVOS

O objetivo nesta etapa do estudo é a aplicação das formulações de alisantes comerciais contendo, como ingredientes ativos, hidróxido de sódio, hidróxido de guanidina, tioglicolato de amônio, ácido glioxílico, carbocisteína e formulação-base (emulsão) aditivada de formaldeído, em diferentes concentrações, em mechas de cabelo caucasianos ondulados, cor castanho escuro, que serão utilizadas nas próximas etapas do trabalho, com objetivo de avaliar o efeito de alisamento das diferentes preparações.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Matérias-primas

- Lauril eter sulfato de sódio (INCI:Sodium Lauryl Ether Sulfate) fornecido por STEPAN Química.
- Formol (formaldeído em solução a 37%) fornecido por Quimiclor Produtos Químicos.

4.2 Formulações empregadas

Para a comparação dos tratamentos químicos, foram utilizados produtos comerciais, com substâncias ativas diferenciadas. Os produtos que contêm, como ingrediente ativo, tioglicolato de amônio, hidróxido de sódio e hidróxido de guanidina, eram do mesmo fabricante. No caso da preparação com formaldeído, o ingrediente ativo foi adicionado a uma emulsão denominada “creme para pentear”, prática comum no mercado. As matérias-primas descritas nos rótulos são listadas a seguir, tendo como base a nomenclatura da INCI (BRANDÃO, 2009; EUROPEAN COMMISSION, 2012).

Os produtos comerciais utilizados estavam dentro do prazo de validade indicado pelo fabricante.

Os componentes dos produtos alisantes estão descritos a seguir.

4.2.1Tioglicolato de amônio (INCI: Ammonium thioglycolate)

Componentes – emulsão (INCI):aqua, glycerin, pentetic acid, tetrasodium EDTA, acrylamido propyltrimonium chrolide acrylamide copolymer/trideceth-6, etidronic acid, cetearyl alcohol (and) polysorbate 60, emulsifying wax NF, PEG-100 stearate, stearic acid, ceteth-20, BHT, lanolin, cetearyl alcohol, liquid paraffin, propyleneglycol, dicaprylate, trideceth-6/poliquaternium-7, hydrolyzed sweet almond protein, parfum, ammonium thioglycolate, sodium hydroxide, ammonium bicarbonate.

Componentes – neutralizante (INCI): aqua, disodium, EDTA, pentasodium pentetate, glycerin, phenacetin, etidronic acid, methylparaben, cetearyl alcohol/polisorbate 60, catearyl alcohol, ceteareth-20, sodium lauryl sulfate, hydrogen peroxide, phosphoric acid, polyquaternium 37, parfum, D-limonene.

4.2.2 Hidróxido de guanidina (INCI: Guanidine hydroxide)

Componentes (INCI): petrolatum, liquid paraffin, cetylalcohol, cetearyl alcohol, ceteareth-20, laneth-15, lanolin, poliquaternium-7, polysorbate 60, aqua, propyleneglycol, calcium hydroxide, *Mangifera indica* (mango) seed oil, parfum. Activated liquid: aqua, xanthan gum, guanidine carbonate.

4.2.3 Hidróxido de sódio (INCI: Sodium hydroxide)

Componentes (INCI): cetylalcohol, cetearylalcohol (and) polysorbate 60, emulsifyingwax NF, lanolin, liquidparaffin, petrolatum, laneth-15, aqua, propyleneglycol, sodiumhydroxide, *Mangifera indica* (mango)seedoil, parfum

4.2.4 Ácido glioxílico (INCI: Glyoxylic acid)

Componentes (INCI): aqua, citric acid, cyclomethicone, cocodimonium hydroxypropyl hydrolyzed keratin, hydrolyzed keratin, cetearyl alcohol, cetyl alcohol, diisopropyladipate, coffea arabic extract, ethylexyl methoxycinnamate, ethylhexyltriazone, isodecylneopentanoate, cyclodextrin, polyquaternium 55, glycerin, hidroxyethyl cetearamido propyl dimonium chloride, behenyl alcohol, isocetyl alcohol, quaternium-70, propyleneglycol, dimethylmethyl (aminoethylaminoisobutyl) siloxane, C11-C15ethoxylated secondary alcohol, disodium laurimino dipropionate, tocopheryl phosphates, dimethyl pabamido propyllaurdimonium, oxybenzone, lauroyllysine, glycine, N-acetylcystein, arginine, HCL, polyquaternium 44, sodium PCA, cetrimonium chrolide, methylparaben, quaternium-91, cetrimonium methossulfate, isopropyl myristate, propyl paraben, oleth-10, acetylated lanolin alcohol, cetylacetate, phenoxyethanol, ethylparaben, butylparaben, hydrolyzedwheat protein, parfum.

4.2.5 Creme de pentear – emulsão base para formulação com formaldeído (INCI: Formaldehyde) em solução a 37%

Para aplicação de formaldeído, foi usado uma emulsão comercial (“creme para pentear”) a qual foram acrescentados, separadamente, 2, 5, e 10%(p/p) de formaldeído,respectivamente. A composição (INCI) do creme para pentear continha os seguintes ingredientes: aqua, cetyl trimethyl ammonium chloride, cetearyl alcohol,

ceteareth-20, mineral oil, aqua, phenoxyethanol/methylparaben/ethylparaben/butylparaben, citric acid, parfum.

4.2.6 Carbocisteína em reação com ácido glicólico (INCI:Glyoxyloyl carbocysteine (and) glyoxyloyl keratin amino acids (and) water)

Componentes (INCI): cetearly lalcohol, cetrimonium chloride, behetrimonium methosulfate, byrosperrumparkii shea butter, amido propyl trimonium chloride, PEG-90M, BHT, aqua, phenoxyethanol/methylparaben/ethylparaben/butylparaben, polyquaternium-55, cyclopentasiloxane (and) dimethiconol, dimethicone, isopropylpalmitate, silanetriol/panthenol, oxoacetamidcarbocysteine/oxoacetamideamino acids, aqua, parfum.

4.3 Mechas de cabelos ondulados

Neste estudo, foram considerados cabelos caucasianos ondulados, cor castanha escuro, caracterizada como tipo IV, fornecidos por “Andréa Lopes”. Esta classificação teve como base o estudo de De La Metrie *et al.* (2007), no qual foram definidos oito tipos de cabelos encontrados globalmente, sem se referir a uma etnia humana. Os pesquisadores consideraram as medidas de quatro parâmetros relacionados com curvatura ou de torção do cabelo. Os testes foram realizados considerando 2.449 indivíduos, de 22 países diferentes. Foram gerados gráficos indicando qual a maior incidência dos diversos tipos de cabelo em algumas regiões. No caso do Brasil, os tipos predominantes foram III e IV. Nesta pesquisa, optamos pelo tipo IV, por ser mais ondulado e, portanto, as mudanças, quando efetuados os tratamentos, foram mais perceptíveis. As imagens da classificação dos cabelos e da distribuição dos tipos de cabelo no Brasil estão apresentadas na **Figura 17**.

Figura 17. Classificação dos diversos tipos de cabelos, de acordo com sua curvatura e torção.

Fonte: DE LA METRIE *et al.*, 2007

4.4 Equipamentos e acessórios

- Balança analítica (Sartorius[®], modelo BL210S);
- Balança granatária (Marte[®], modelo AS2000C);
- Luvas de procedimentos de polivinila (SuperMax[®]);
- Secador de cabelos marca Taiff[®], modelo New Onix, 1900 Watts;
- Prancha alisadora (piastra) marca Taiff, modelo Dual, 120-140Watts;
- Escova capilar redonda, marca Pró Art[®].

4.5 Pré-tratamento das mechas

O procedimento de pré-tratamento das mechas (amostras de cabelo) adotado está descrito a seguir:

- Umedecer as mechas de cabelo por 30 segundos em água a $40 \pm 3^{\circ}\text{C}$ e vazão de 20 mL/s, conforme procedimento padronizado;
- Aplicar cerca de 0,4g de lauril eter sulfato de sódio (16% (p/v) em água) por grama de cabelo, massageando-os por 30 segundos, utilizando os dedos da mão enluvada;
- Enxaguar as mechas em água a $40 \pm 3^{\circ}\text{C}$ por 30 segundos, com vazão de 20 mL/s, conforme procedimento padronizado;
- Remover o excesso de água utilizando os dedos;
- Deixar as mechas secar sobre toalhas de papel, à temperatura ambiente, por no mínimo 12 h (SÁ DIAS, 2004).

4.6 Codificação das mechas

Após secagem, as mechas foram pesadas e codificadas, anotando-se os dados em uma planilha.

4.7 Tratamento das mechas com alisantes capilares

Os tratamentos das mechas foram realizados de acordo com as indicações do fabricante de cada produto, com os princípios ativos: tioglicolato de amônio, hidróxido de guanidina e hidróxido de sódio, ácido glioxílico, carbocisteína em reação com ácido glioxílico.

4.7.1 Tioglicolato de amônio

Aplicação

- Aplicar 1g da emulsão com tioglicolato de sódio por grama de cabelo, utilizando as mãos, enluvadas;
- Deixar o produto agir por 5 min. Não pentear os cabelos, que devem permanecer em repouso;
- Alisar os cabelos utilizando a parte sem dentes de um pente não metálico, durante 1 min.;
- Deixar as mechas em descanso por 15 min. Após este tempo, alisar os cabelos novamente com o pente por 1 min.;
- Após este período, não alise as mechas, deixando-as em repouso, à temperatura ambiente, até a lavagem. Não utilize processo térmico, como secador de cabelos e prancha de alisamento.

Lavagem

- Após o alisamento, lavar as mechas por 1 min. com água quente a $40 \pm 3^\circ\text{C}$;
- Remover o excesso de água utilizando os dedos enluvados;
- Deixar as mechas repousando sobre papel toalha para secar à temperatura ambiente ($25 \pm 3^\circ\text{C}$).

Neutralização

- Distribuir uniformemente 1g/g cabelo da loção neutralizante nas mechas, com auxílio de uma espátula de madeira;
- Deixar a loção neutralizante agindo por 15 min.;
- Após a neutralização, lavar as mechas por 1 min. com água quente a $40 \pm 3^\circ\text{C}$;
- Remover o excesso de água utilizando os dedos enluvados;
- Deixar as mechas repousando sobre papel toalha para secar à temperatura ambiente ($25 \pm 3^\circ\text{C}$).

4.7.2 Hidróxido de sódio

Aplicação

- Aplicar 1g da emulsão com hidróxido de sódio por grama de cabelo em mechas de cabelo secas, utilizando os dedos das mãos, enluvadas;
- Massagear por 1 min.;
- Alisar as mechas utilizando a parte sem dentes de um pente não metálico por 1 min.;
- Deixar o alisante agindo por, no máximo, 15 min.

Lavagem

- Após o alisamento, lavar as mechas por 1 min. com água quente a $40 \pm 3^\circ\text{C}$;
- Remover o excesso de água utilizando os dedos da mão, enluvadas;
- Deixar as mechas repousando sobre papel toalha para secar à temperatura ambiente ($25 \pm 3^\circ\text{C}$).

Neste estudo, para manter a padronização do procedimento, usamos a mesma metodologia para todos os ensaios, significando que não usamos nenhum xampu ou condicionador especial após os tratamentos, para que esses produtos não influenciassem nos resultados. No caso de alisantes com hidróxido de sódio, pode-se, no uso prático, aplicar um xampu contendo fenoftaleína. Esse procedimento mostrará a água de lavagem rosada até que não haja mais traços do hidróxido, tendo que o enxágue sair incolor, o que é útil para saber se pode-se encerrar o enxágue sem resíduo do produto nos fios.

4.7.3 Formaldeído (formaldeído em solução a 37%)

Neste estudo, a solução a 37% de formaldeído, conhecida como “formol”, será denominada como “formaldeído”.

As mechas foram tratadas emulsão (“creme de pentear”) contendo 2, 5 e 10% (p/p) de formaldeído, respectivamente.

Aplicação

- Aplicar a emulsão ($1,0 \pm 0,2\text{g}$) por grama de cabelo com os dedos da mão enluvada;
- Massagear cada mecha do comprimento para as pontas por 1 min. (quando se passa os dedos se sente que está absorvendo);
- Secar com secador, em mechas pequenas e escova redonda (sem lavar).

Lavagem

- Após o alisamento, lavar as mechas por 1 min. com água quente a $40 \pm 3^\circ\text{C}$;
- Remover o excesso de água utilizando os dedos da mão enluvada.
- Secar as mechas com secador, sem usar a escova.

4.7.4 Hidróxido de guanidina

O produto deve ser preparado no momento da utilização, misturando-se hidróxido de cálcio com o carbonato de guanidina, em recipiente plástico, obtendo-se o hidróxido de guanidina.

Aplicação

- Aplicar 1g da preparação de hidróxido de guanidina por grama de cabelo, em mechas de cabelo secos, utilizando os dedos da mão, enluvada;
- Massagear por 1 min.;
- Após esse processo, alisar os cabelos utilizando a parte sem dentes de um pente não metálico, por 1 min.;
- Deixar o creme agindo durante 15 a 18 min.

Lavagem

- Após o alisamento, lavar as mechas por 1 min. com água quente a $40 \pm 3^\circ\text{C}$;
- Remover o excesso de água utilizando os dedos da mão, enluvada;
- Deixar as mechas repousando sobre papel toalha para secar à temperatura

ambiente ($25 \pm 3^\circ\text{C}$).

4.7.5 Ácido glicólico

Aplicação

- Umedeça uma mecha lavada previamente;
- Aplicar uniformemente pelo fio 1g da emulsão contendo ácido glicólico por grama de cabelo, utilizando os dedos da mão, enluvada;
- Massagear por 1 min.;
- Deixar em repouso por 20 min.;
- Passar um pente fino, não metálico, pelos fios para retirar o excesso de produto (não lavar as mechas);
- Proceder à secagem, mecha a mecha, usando um secador e uma escova redonda;
- Após o cabelo estar seco, passar a piastra pelas mechas por 10 vezes.

4.7.6 Carbocisteína em reação com ácido glicólico

Aplicação

- Umedeça uma mecha lavada previamente;
- Aplicar uniformemente pelo fio 1g da emulsão contendo carbocisteína por grama de cabelo, utilizando os dedos da mão, enluvada;
- Massagear por 1 min.;
- Deixar em repouso por 20 min.;
- Passar um pente fino, não metálico, pelos fios para retirar o excesso de produto (não lavar);
- Proceder à secagem, mecha a mecha, usando um secador e uma escova redonda;
- Uma vez seco o cabelo, passar a piastra (“chapinha”) pelas mechas por 10 vezes;
- Lavar a mecha em água a $40 \pm 3^\circ\text{C}$ até a total retirada do produto.

Neste estudo, não foi utilizado, após a etapa de lavagem, o “bálsamo finalizador” indicado pelo fabricante, pois alteraria a comparação de efeito com os demais produtos utilizados. Após a lavagem, a mecha deve ser seca utilizando-se um secador, para finalizar o processo.

As mechas (amostras de cabelo) foram tratadas com o mesmo procedimento para a avaliação de todas as metodologias empregadas neste estudo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os produtos comerciais foram escolhidos basendo-se em dados de mercado, que indicaram os produtos mais comercializados, mostrando a preferência do consumidor por algumas marcas.

Os procedimentos de alisamento utilizaram alisantes/relaxantes tradicionais: a base de hidróxido de sódio, tioglicolato de amônio e hidróxido de guanidina. Os produtos comerciais escolhidos estavam registrados na ANVISA e continham fórmulas-base simples, sem muitos aditivos que pudessem influenciar no desempenho do ingrediente ativo, segundo as informações dos rótulos.

Os tratamentos aplicados seguiram as instruções dos fabricantes. Sabe-se que tais procedimentos de alisamento, quando realizados em clientes, devem ser precedidos de testes de segurança no cabelo, para se verificar se o cabelo já não está fragilizado antes do tratamento, como o teste do nó, de resistência, etc. e o teste na pele (teste de toque: aplicar o produto no antebraço ou atrás da orelha e deixar agir por 30 min. Lavar bem o local e aguardar 24h para verificar se não houve irritação, antes da aplicação). O produto deve ser aplicado a 2 cm de distância da raiz dos cabelos, para proteger o couro cabeludo. E, quando se tratar de retoque, deve ser aplicado somente na parte do cabelo que não havia recebido o tratamento posteriormente.

Os ingredientes ativos agem por processos diferentes: no uso dos produtos à base de hidróxidos temos a reação de lantionização; no do produto com tioglicolato de amônio, ocorre a reação de oxido redução. Nos alisantes ácidos, os mecanismos não estão totalmente esclarecidos, há algumas teorias a serem discutidas quanto as reações que ocorrem. A metodologia de aplicação é diferente em cada processo. No caso dos tratamentos utilizando os alisantes/relaxantes tradicionais, não foi utilizada a piastra (“chapinha”), mas, naqueles com formaldeído, ácido glicoxílico e carbocisteína, ela foi necessária como requisito para obtenção do efeito liso.

Na sequência de fotos (**Figuras 18 a22**), pode-se observar o efeito do alisamento dos cabelos.

Figura 18. Mecha de cabelo sem tratamento alisante.

Figura 19. Mechas de cabelo tratadas com produto alisante contendo, como ativo, hidróxido de sódio, tioglicolato de amônio e hidróxido de guanidina.

Como foi mostrado da **Figura 10**, o pH tem efeito relevante no desempenho desses tratamentos.

De acordo com o ativo utilizado, a faixa de pH é diferente.

O produto contendo tioglicolato de amônio como ativo age pelo mecanismo de oxido redução em pH ao redor de 9,0. A cutícula é dilatada pelo hidróxido de amônio, o que facilita a penetração do ácido tioglicólico no córtex. As pontes dissulfídicas são quebradas e são rearranjadas de acordo com a forma que queremos dar ao cabelo.

A seguir, o cabelo é neutralizado, para que a reação cesse; neste caso, foi usado o peróxido de hidrogênio (SÁ DIAS, 2004; HALAL, 2009).

A mecha tratada com tioglicolato de amônio, mostrada ao centro na **Figura 19**, apresenta ainda alguma ondulação, mas, comparada com a mecha sem tratamento químico, é visível que houve o alisamento dos fios.

Nas mechas tratadas com hidróxidos, o íon hidroxila quebra as cadeias dissulfídicas, gerando o ácido sulfênico, instável, podendo gerar ligações cruzadas de lantionina, promovendo a substituição de parte dos aminoácidos de cistina por lantionina (QUADFLIEG, 2003; SÁ DIAS, 2004; DRAELOS, 2005; HALAL, 2009; ROBBINS, 2012).

O hidróxido de sódio é utilizado em pH muito alto (>11) e promove maior quebra das pontes de dissulfeto. O hidróxido de guanidina atua em pH menor (~9-10) (HALAL, 2012).

Na **Figura 19**, a mecha tratada com hidróxido de sódio é mostrada à esquerda. Nota-se que é a que apresenta menos ondulações das 3 mechas. O hidróxido de sódio é o ativo que apresenta maior poder de quebra das pontes de dissulfeto, resultando em alisamento mais efetivo, quando comparado à mecha inicial sem tratamento químico e às tratadas com tioglicolato de amônio e hidróxido de guanidina.

A mecha tratada com hidróxido de guanidina é mostrada à direita na **Figura 19**. Comparada à mecha sem tratamento, é visível que houve o alisamento; nota-se que há alguma ondulação no cabelo.

Comparando as mechas tratadas com esses ativos, a que apresentou melhor alinhamento (estiramento) dos fios foi aquela tratada com hidróxido de sódio. As mechas tratadas com tioglicolato de amônio e hidróxido de guanidina apresentaram resultados similares entre si.

As mechas mostradas na **Figura 20** foram tratadas com formaldeído.

O formaldeído atua em pH~3,5. O mecanismo de ação desse tipo de ativo é diferente dos alisantes com hidróxidos ou tióis.

O formaldeído não quebra as pontes dissulfídicas; ele utiliza as pontes já desfeitas para formar uma ligação metilênica, mudando a conformação das microfibrilas e oferecendo maior alisamento aos fios. Quando aplicamos a piastra (temperatura~200°C), há uma reação térmica entre o formaldeído e a queratina, formando um polímero, como um plástico, hidrofóbico (PINHEIRO,2014; DRAHAL, 2010). Esse efeito “plastificado”, além de deixar os fios lisos, também os deixa brilhantes.

Aplicamos nas mechas o “creme de pentear” com 2, 5 e 10% de formaldeído (p/p) e obtivemos um alisamento satisfatório em todos os percentuais usados.

Neste estudo, aplicamos o produto somente uma vez. Como a fibra se torna hidrofóbica, é esperado que, a cada aplicação, ela se torne mais rígida, com as cutículas deformadas, criando um aspecto artificial, tipo “cabelo de boneca”.

Figura 20. Mechas de cabelo tratadas com emulsão (“creme de pentear”) aditivados de formol (solução a 37%formaldeído) a 2, 5 e 10% (p/p).

Na amostra que tratamos com alisante/relaxante a base de ácido glioxílico foi observado o alisamento dos fios após o tratamento térmico, que é essencial no procedimento com esse ingrediente ativo. O cabelo apresentou boa aparência, alisamento e brilho como é mostrado na **Figura 21**.

Figura 21. Mecha tratada com produto alisante contendo como ingrediente ativo ácido glioxílico.

O mecanismo de ação do ácido glicóxico não é totalmente conhecido. Há pesquisadores trabalhando para conhecê-lo. Por exemplo, Boga *et al.* (2014) estudou as modificações no cabelo e as reações envolvidas no tratamento de alisamentos semi-permanente com compostos à base de carbonilo. N-acetil-L-cisteína e N-acetil-L-lisina foram escolhidas como compostos, referência e demonstraram que a formação de imina ocorreu facilmente entre o grupo amino dos aldeídos e eletrofílicos (formaldeído e ácido glicóxico). A importância da remoção da água para a formação de imina também foi demonstrada, o que foi positivo, pois nesse tipo de alisamento usa-se alta temperatura que favorece a formação de iminas. Utilizando Espectroscopia de Raman e Infravermelho (IR) para analisar as iminas formadas, observaram que o alisamento com ácido glicóxico operou alguns rearranjos na estrutura secundária de distribuição bem como algumas alterações conformacionais no nível das pontes de dissulfureto. Os estudos dos espectros de IR indicaram que o tratamento com ácido glicóxico produziu os principais rearranjos conformacionais dentro da fibra capilar, e não na cutícula. Os pesquisadores concluíram que o mecanismo de interação entre os componentes das formulações e o alisamento/relaxamento do cabelo pode ser mais complexo e envolver não só a formação de iminas ou hemi-acetais (por exemplo, a formação de ligações cruzadas, envolvendo duas ou mais cadeias polipeptídicas), e que os resultados desta pesquisa, podem ajudar na busca de novos ingredientes ativos para alisamento capilar.

Taddei *et al.* (2014) também efetuaram testes com ácido glicóxico. Espectroscopia de Raman foram utilizadas para investigar alterações induzidas na queratina do pelo de Yak usado como substrato. Os resíduos de aminoácidos envolvidos na reação com ácido glicóxico foram serina e a lisina; este último detectado por espectroscopia, em espécie imínica, resultante da reação entre o grupo amínico de lisina e o grupo carbonilo do ácido glicóxico. Na reação com ácido glicóxico foram observados rearranjos que envolviam principalmente o volume de fibra, em vez de a cutícula. As mudanças na quantidade de tirosina e ligações de hidrogênio foram detectadas. O aumento da incorporação de ácido glicóxico, fez com que os resíduos de tirosina aparecessem mais expostos, provavelmente por causa das interações H-com o grupo (COOH). A distribuição da ponte dissulfureto também foi afetada, embora sem detecção de clivagem da ligação S-S, de acordo com a aparência brilhante e saudável das fibras.

A grande solidez e a insolubilidade da queratina são atribuídas à grande quantidade de cistina presente no cabelo (16,6-18,0%), ela possui dois grupos reativos amino e o carboxílico, que se unem às cadeias polipeptídicas com ligação dissulfídica.

Há produtos que indicam, no rótulo, conter “carbocisteína”, mas, na realidade, muitos usam um ativo denominado *oxoacetamide carbocysteine* (INCI: glyoxyloyl carbocysteine (and) glyoxyloyl keratin amino acids (and) water). Uma associação de oxoacetamidas, carbocisteína e das oxoacetamidas aminoácidas. Esse ativo permite uma alteração temporária na estrutura capilar e permite o enfraquecimento das ligações hidrogeniônicas e salinas do cabelo, assim como, teoricamente, permite a interconvenção das ligações cisteínicas da superfície da fibra capilar (DI DOMENICO *et al.*, 2010).

Embora não seja mencionado na literatura do produto, um mecanismo possível seria o ácido glioxílico reagir com a carbocisteína formando esse composto, já que ele é uma amida formada pela reação entre o grupo ácido (- COOH-) do ácido glioxílico com um dos hidrogênios do grupo NH₂ da carbocisteína.

O efeito nas mechas após a aplicação é mostrado na **Figura 22 (A)**; pode-se observar a aparência do cabelo após a aplicação do produto e antes da utilização da piastra. É visível a diferença **Figura 22 (B)**, que a aplicação da piastra com temperatura elevada (T~220°C) exerce sobre a aparência dos cabelos, alinhando os fios e dando-lhes brilho.

Esse tipo de produto atua em pH <3 (meio ácido).

Figura 22. Mechas tratadas com produto alisante contendo, como ingrediente ativo, carbocisteína em reação com ácido glioxílico. A Figura **(A)** mostra a mecha após o tratamento. A Figura **(B)** mostra a mecha com a aplicação da piastra.

6. CONCLUSÕES

O objetivo do estudo nesta etapa que era avaliar a ação dos produtos alisantes nas mechas. Observamos que todas as mechas tratadas com os produtos contendo ingredientes ativos alisantes apresentaram alisamento/relaxamento satisfatório após o procedimento. Com as aplicações nas quais se usam obrigatoriamente a piastra (formaldeído, ácido glioxílico isolado e combinado com carbocisteína) as mechas ficaram mais lisas e com mais brilho.

As mechas tratadas com formaldeído (solução a 37%) apresentam bom alisamento, já com 2% de ingrediente ativo. Nesse estudo, só consideramos uma aplicação do produto nas mechas, sendo possível que o uso continuado provoque danos de maior extensão.

Os testes para a avaliação dos danos causados aos cabelos pelos alisantes foram efetuados com base em testes de perda de proteína, resistência mecânica, análise calorimétrica e microscopia eletrônica de varredura, sendo tema dos próximos capítulos deste estudo.

Os procedimentos de alisamento/relaxamento foram padronizados e os cabelos foram alisados/relaxados a contento. Todos os produtos testados foram eficazes para reduzir as ondulações do cabelo, aumentando seu comprimento.

Nos tratamentos com alisantes ácidos, em que foi utilizada a piastra, os cabelos, além de mais lisos, apresentaram mais brilho, quando comparado com a mecha sem tratamento alisante e com as mechas alisadas com hidróxidos e tioglicolato

7. REFERÊNCIAS

ABIHPEC- Associação da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos.- III Caderno de Tendências 2014-2015- disponível em HTTP://abihpec.org.br/ABIPEC_livro-de-tendencias.pdf. Acesso em 29 nov 2014.

ABIHPEC- Associação da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos.- III Caderno de Tendências 2013-2014- disponível em HTTP://abihpec.org.br/ABIPEC_livro-de-tendencias.pdf. Acesso em 10 mar 2013.

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

ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução- RDC nº 36, de 17 de junho de 2009 ANVISA alerta sobre o uso de formol em alisamento capilar. Anvisa lerta sobre o uso de formol em alisamento capilar.**Disponível em <http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em 08 jan 2013a.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Cosméticos - Formol, Glutaraldeído, Alisante e Escova Capilar. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br>. Acesso em 08 jan 2013b.

ANVISA-Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução- RDC nº 36, de 17 de junho de 2009.** Disponível em <http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em 08 jan 2013c.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Glutaraldeído em estabelecimentos de assistência à saúde: Fundamentos para a utilização.** Brasília. Informe técnico nº 04/07. 14p. 2007.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância em Uso de Ácido Glioxílico em Produtos Cosméticos. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br>. Acesso em 28 nov 2014.

BACK, R.A.; YAMAMOTO, S. The gas-phase photochemistry and thermal decomposition of glyoxylic acid. *Canadian Journal of Chemistry*, v.63, p.542-548, 1985.

BEDIN V. Escova Progressiva e alisamentos. **Cosmetics & Toiletries** (Edição em Português), v. 20, n. 2, p. 36, 2009.

BEDINO, J.H. **Embalming chemistry: glutaraldehyde versus formaldehyde**, Expanding encyclopedia of mortuary practices n.694, 2003. Disponível em <http://www.champion-newera.com/CHAMP.PDFS/encyclo649.pdf>, acesso em 29 nov 2014.

BERNSTEIN, R.S.; STAYNER, L.T.; ELLIOTT, L.J.; KIMBROUGH, R.; FALK, H.; BLADE, L. Inhalation exposure to formaldehyde: an overview of its toxicology, epidemiology, monitoring, and control. **Am Ind Hyg Assoc J.** 1984 Nov;45(11):778-85.

BOARD Delhi: Asia Pacific Business Press Inc., 2004. 645p.

BOGA, C.; TADDEI, P.; MICHELETTI, G.; ASCARI F.; BALLARIN, B.; MOROGI, M.; GALLI, S. Formaldehyde replacement with Glyoxilic acid in a semi permanent hair straightening: a new and multidisciplinary investigation. **International Journal of Cosmetic Science**, v.36, n.5, p. 459-470, 2014.

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

BRANDÃO, L.A. **Index ABC: ingredientes para a indústria de produtos de higiene pessoal, cosmética e perfumes**. 3.ed. São Paulo: Pharmabooks, 2009. p.1-1423.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. Resolução RDC n. 215, de 26 de julho de 2005. Estabelece a lista de substâncias que os produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes não devem conter, exceto nas condições e com as restrições estabelecidas. **Diário Oficial da União**. Brasília, n. 142, 26 jul 2005. Seção 1, p.22-27.

BRASIL. MTB (Ministério do Trabalho). Portaria 3.214, de 8 de Julho de 1978. Norma Regulamentadora número 15. Dispõe sobre atividades e operações insalubres

BUCK, C.J. of alkanoic acid-containing compositions for straightening hair. EP1709960 A2, 11 out 2006.

CADE, P. **Chemical hair straighteners, waves and treatment products**. Edison: Croda, 1995. p.1-21.

CARDOSO, J.; PIRES, M. Formol em produtos para alisamento de cabelos. **Cosmetics & Toiletries**, v.22, n.4, 2011.

CLARIANT. **Ácido Glioilico**. Disponível em: <http://www.detergents-intermediates.clariant.com>. Acesso em: 05 set 2012 [apostila].

DE LA METRIE, R.; SAINT-L'EGER, L.G.; GARCEL, A.; PORTER, C.; LANGANEY, A. Shape variability and classification of human hair: A worldwide approach. **Human Biology**, v. 79, n. 3, p. 265- 281, 2007.

DI DOMENICO, J.; SOUSA, F.; APPAS, C. T. F. Remodelagem Capilar, Polytechno, p.40,. 2010 [apostila].

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

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

DRAHAL, C; Hair Straighteners. **Chemical & Engineering News**, v,88, n.45, Nov 2010, Disponível em : <http://cen.acs.org/articles/88/i45/Hair-Straighteners.html>, Acesso em 02 set 2012.

EUROPEAN COMMISSION. **Cosmetic Ingredients Database**. Disponível em: <http://ec.europa.eu>. Acesso em 15 mai 2012.

EUROPEAN COMMISSION. **Ethylene glycol in hair straighteners**. Disponível em: http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/docs/citizens_methylene_glycol_en.pdf Acesso em 03 Fev 2013.

FERNANDES, E., Atualização de tendências em produtos capilares - Croda, Seminário ITEHPEC, 11 Nov. 2014.

HALAL, J. **Hair structure and chemistry simplified**. 5.ed. Canada: Cengage Learning, 2009. 304p.

HALAL, J. Tricologia e a química cosmética capilar. 1ª Ed. Cengage Learning, 2012, 193, 222 e 224p.

HARRISON, S.; SINCLAIR, R. Hair colouring, permanent styling and hair structure. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v. 2, n.3-4, p.180-185, 2004.

HART, D.J.; HADAD, C.M.; CRAINE, L.E.; HART, T. **Organic chemistry: a short course**. 13. ed. Belmont: Cengage Learning, 2012. p.228.

IARC, IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risks Hum. 2012; 100F, 401.

INCA – Instituto Nacional do Câncer. **Formol ou Formaldeído**. Disponível em <http://www.inca.gov.br>. Acesso em 08 jan 2013.

IRWIN, R.S.; RIPPE, J.M. **Intensive care medicine**. 6.ed. Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins, 2008. p.1474.

KAMATH, Y.K.; HORNBY, S.B.; WEIGMANN, H.D. Effect of chemical and humectant treatments on the mechanical and fractographic behavior of Negroid hair. **Journal of Society of Cosmetic Chemists**, v.36, p.39-52, 1985.

KIERNAN, J.A. **Formaldehyde, formalin, paraformaldehyde and glutaraldehyde: what they are and what they do**. University of Western Ontario, department of Anatomy & Cell Biology, Microscopy Today 00-1 p.8-12m, 2000.

KUZUHARA, A.; HORI, T. Reduction mechanism of L-cysteine on keratin fibers using microspectrophotometry and Raman spectroscopy. **Biopolymers**, v.79, n.6, p.324-334, 2005.

LORENZINI, S. Percepções dos cabeleireiros sobre a toxicidade do formaldeído. 2010. 34 f. Monografia (Especialização em Saúde Pública) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MAZZEI, J. L. *et al.* Mutagenic risks induced by homemade hair straightening creams with high formaldehyde. *Content. Journal of applied toxicology*. V.30. Rio de Janeiro. 2010. p. 8-14.

MC DOUGAL, A. Formaldehyde-free hair smoothing treatment launched. Disponível em: www.cosmeticsdesign.com/formulation-science/not-s-sooth-for-OSHA-as-Brazilian-Blowout-sues-over-formaldehyde-debate. Acesso em 08 fev 2011.

Methylene glycol in hair straighteners adopted on 26-27 June 2012 by the independent European Scientific Committee on Consumer Safety. disponível em: http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/emerging/docs.

MITSUI, T. **New Cosmetic Science**. Amsterdam: Elsevier Science, 1997. 499p.

MODERN Technology of Cosmetics. Delhi: Asia Pacific Business Press, 2004. 645.p.

OBUKOWHO, P.; BIRMAN, M. Alisantes para cabelos- avaliação da função, da química e da produção. **Cosmetics&Toiletries** (Edição em Português), v.8, n.3, p.44-49, 1996.

PIERCE, J.S. *et al*. Characterization of formaldehyde exposure resulting from the use of four professional hair straightening. *Product Journal of Occupational and Environmental Hygiene*. V.8. Issue. 2011. p. 686-699.

PINHEIRO, A. Análise dos Ativos Utilizados Em Escovas Progressivas. Disponível em <http://www.flavyohamos.com.br/materiaV.php?m=190&qm>, acesso em: 05 nov 2014.

PINHEIRO, A. **Apelos em produtos cosméticos**. Seminário de Inovação- Associação Brasileira de Cosmetologia, 2010. 1 CD-ROM.

PINHEIRO, A. Beleza por um fio. Disponível em: http://www2.uol.com.br/cabelos/reportagens/alisamento_seguro_beleza_fio.html. Acesso em: 17 abr 2014.

PINHEIRO, A. O formol no processo de alisamentos dos cabelos. **Cosmetics &Toiletries** (Edição em Português), v.16, p.40, 2004.

QUADFLIEG, J. M. Fundamental properties of Afro American hair as related to their straightening/relaxing behavior. Holzminden, Alemanha, 2003, 154p. Dissertação de doutorado, Universidade de Holzminden.

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

ROGERS, G.; KOIKE, K. Laser capture microscopy in a study of expression of structural proteins in the cuticle cells of human hair. **Experimental Dermatology**, v.18, p.541-547, 2009.

ROUSE, J.G.; DYKE, M.E.V. A review of keratin-based biomaterials for biomedical applications. **Materials**, v. 3, p.999-1014, 2010.

SÁ DIAS, T.C. **Análise da ação condicionadora de substâncias cosméticas adicionadas em alisante capilar a base de tioglicolato de amônio**. São Paulo, 2004. 106p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Universidade de São Paulo.

SÁ DIAS, T.C., BABY, A. R., KANEKO, T.M. , VELASCO, M.V.R. Protective effect of conditioning agents on Afro ethnic hair chemically treated with thyoglicolate-based straightening emulsion. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v.7, n.2, p.120-126, 2008.

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

SAMPAIO, S.A.P.; RIVITTI, E.A. **Dermatologia**. São Paulo: Artes Médicas, 1998.p.58.

SHIEL, S. Hair health and management of common hair disorders. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v.6.p.12-17, 2007.

STREITWIESER, A. J; HEATHCOCK, C. H.; Introduction of Organic Chemistry. University of California, Berkeley, 1985

SWIFT,J.A. **Fundamentals of human hair science**. Wewymouth: Micelle, 1997.n.1, p.6-7, 50-63.

SYED, A.N. Ethnic hair care products. In: JOHNSON, D.H. (Ed). **Hair and hair care**. New York: Marcel Dekker, 1997. cap.9, v.17, p.235-259.

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

TADDEI,P.; BOGA,C.; MICHELETTI,G; BAILARIN,B. **Vibrational study on the interaticions between yak keratin fibres and glyoxilic acid**. Journal of Raman spectroscopy, Oct, 2014. Disponivel em:www.wileyonlibrary.com, Acesso em 10 nov 2014.

TADDEI,P.; BOGA,C.; MICHELETTI,G; BAILARIN,B.; MORIGI,M.; GALLI,S. **Formaldehyde replacement with glioxilic acid in a semi permanent hair straightening : a new and multidisciplinary investigation**, International Journal of Cosmetic Science, v.36, p.495-470, 2014.

THIBAUT, S.; GAILLARD, O; BOUHANNA, P.; CANNELT, D.W.; BERNARD, BRUNO. Human hair shape is programmed from the bulb. **Journal of Dermatology**, n.152, p. 632-639, 2005.

TOBIN, D.J. Biochemistry of human skin – our brain on the outside.**Chemical Society Reviews**, v.35, p.52-67, 2006.

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

VILLA, A. L. V; SANTOS, J. A; PEREIRA, S. N; DOS SANTOS, E. Avaliação de perda protéica em cabelos étnicos pelo Método Kjeldahi, **Cosmetics & Toiletries**, v. 20 n. 4, p.60-63, 2008.

WAGNER R.C.C. KIYOHARA, P. SILVEIRA, M. JOEKES, I. Eletron microscopic observations of human hair medulla. **Journal of Microscopy**, v.226, pt.1, p.54-63, 2007.

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

WILKINSON J.B; MORE, R.J. **Cosmetologia de Harry**, Madrid: Diaz de Santos, p.1039, 1990.

WOLFRAM, L. Human hair: a unique physicochemical composite. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v.48, n.6, p.S106-114, 2003.

CAPÍTULO II

Caracterização da Fibra Capilar e Avaliação dos Danos Mecânicos
Causados pelo Alisamento

1. RESUMO

O cuidado com a aparência aumenta a cada dia. Segundo dados do Relatório de Tendências 2014, da Associação Brasileira das Indústrias de Higiene, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC, 2013), o Brasil é o segundo mercado, em nível global, em consumo de produtos capilares (o primeiro são os Estados Unidos). O mercado de produtos para alisamento/relaxamento dos cabelos é importante, dentro desse segmento estão consumidores que desejam não alisar ou ondular os cabelos, mas reduzir o volume ou o efeito estático. Inúmeros tratamentos são oferecidos, desde higienização, condicionamento, processos químicos e térmicos, dentre outros, sendo quem uma classe de produtos que vem ganhando importância ano a ano, sob diversas nomenclaturas e apresentações, é a dos alisantes/relaxantes capilares. Os alisantes/relaxantes podem alterar a configuração original dos cabelos, reduzindo o volume, atributo muito desejado em vários mercados, como o brasileiro. Contudo, a aplicação destes produtos promove danos ao cabelo, que se torna frágil. Com o intuito de avaliar os danos aos cabelos, realizamos, neste estudo, testes que, isoladamente, não são conclusivos, porém, em conjunto, podem apontar os danos causados às fibras capilares pela aplicação dos alisantes capilares. Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos com os ensaios mecânicos utilizando o equipamento Diastron® (foram mensurados dados de extensibilidade e ruptura do fio). Os resultados indicam que, em relação aos testes de resistência mecânica, os cabelos tratados com alisantes convencionais, à base de tioglicolato de amônio, hidróxido de guanidina (reação entre carbonato de guanidina e hidróxido de cálcio) ou hidróxido de sódio, apresentaram comportamento distinto com ácido glioxílico ou formaldeído (utilização em alisantes proibida pela ANVISA, embora aplicado clandestinamente nos salões de beleza). As mechas tratadas com ácido glioxílico e formaldeído, em diversos percentuais, indicam maior fragilidade do fio do que aquelas com a mecha sem tratamento alisante e as tratadas com alisantes tradicionais. Esses parâmetros apresentam importância significativa na aparência e saúde dos fios, permitindo que ações posteriores sejam tomadas para minimizar os danos causados, para devolver aos cabelos maior resistência, brilho e maleabilidade.

Palavras-chave: Alisamento, Relaxamento, Resistência mecânica, Tioglicolato de amônio, Hidróxido de sódio, Hidróxido de guanidina, Formaldeído, Ácido glioxílico.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 O mercado de produtos capilares

O Brasil é um dos mercados para cuidados pessoais e cosméticos que mais cresce no mundo. Conta com população de 190 milhões de habitantes, sendo o terceiro maior mercado consumidor de produtos cosméticos no mundo, perdendo somente para Estados Unidos e Japão. O cuidado com a aparência é muito importante para os brasileiros: o país é o primeiro mercado em fragrâncias e desodorantes e o segundo em banho, *cabelos*, produtos infantis, produtos masculinos, higiene oral e proteção solar. Em 2011, o setor faturou R\$ 29,4 bilhões, o que representa 1,7% do PIB do Brasil (ABIHPEC, 2013).

O **Quadro 1** ilustra a participação dos diversos segmentos de produtos capilares no Brasil. Embora, quando comparado ao consumo de xampus, pós-xampus (condicionadores) e coloração, o número seja pequeno, o mercado de alisantes e permanentes é bastante importante.

Quadro 1. Evolução do mercado de cuidados com o cabelo.

Evolução do mercado de cuidados com o cabelo Valor Consumo / Milhões de Reais 2012-2017			
Brasil	2012	2013	2017*
Total Geral	18.087	20.183	31.452
Produtos 2 em 1	157	218	518
Coloração/Descoloração	4.866	5.141	7.255
Pós-Shampoos	7.361	8.336	13.689
Produtos para queda	12	12	15
Alisantes/Permanentes	600	595	883
Produtos Profissionais	66	76	119
Shampoos	4.595	5.304	8.275
Fixadores/Modeladores	430	501	699

* dados estimativos.

Fonte: ABIHPEC, 2013.

Uma classe de produtos para o cuidado capilar que se destaca compreende os alisantes capilares. Eles são considerados uma categoria de transformação e estão presentes em todas as classes socioeconômicas, idades e etnias. Desde de 2005, essa categoria apresenta crescimento expressivo (mais de 80%), sendo o público feminino seu maior alvo.

A nomenclatura usual de “escova progressiva” e afins se refere ao conceito de alisamento do cabelo, que apareceu no Brasil em 2003 como “alisamento japonês” e foi rapidamente substituído pela designação de “escova progressiva”. Esses produtos continham na formulação o formaldeído, que causa danos severos ao couro cabeludo, aos fios e, principalmente, problemas respiratórios para o manipulador que inala o produto; por isso, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) proibiu seu uso (BRASIL, 2005).

Atualmente, é comum encontrar no mercado produtos com nomes como “escova brasileira” (“*brazilian blowout*”), “escova inteligente”, “relaxamento americano”, “escova de chocolate”, “botox capilar”, “remodelagem capilar” e muitos outros, para designar esse tipo de processo de alisamento. Eles possibilitam mudança de aparência, reduzem o volume e o frisado dos cabelos cacheados. No entanto, não são tratamentos indicados para os cabelos de afrodescendentes (ABIHPEC, 2011).

De qualquer forma, os alisantes convencionais, cujos componentes ativos são o tioglicolato de amônio, o hidróxido de sódio e o hidróxido de guanidina, continuam sendo usados por pessoas com cabelos cacheados que desejam efeito mais duradouro e que não querem usar, além do processo químico, o térmico. Em alguns desses “tratamentos progressivos”, são utilizados o tioglicolato de amônio e o processo térmico: uso de secador, escova e piastra (“chapinha”) (SÁ DIAS *et al.*, 2007).

2.2 Curva de tensão-deformação dos cabelos

O cabelo é forte: um fio de cabelo caucasiano pode suportar de 50 a 100g antes da quebra, o que equivale a 12kg/mm^2 . A resistência mecânica do cabelo é resultado de sua estrutura de cadeias helicoidais de polipeptídeos de queratina paralelos ao eixo longitudinal do cabelo. Quando uma carga é aplicada, o cabelo estica e, no começo, a elongação é proporcional à carga aplicada (região plástica). Se continuarmos aplicando uma força, o cabelo vai esticar rapidamente (ao redor de 25 a 30% do tamanho inicial), apresentando comportamento plástico, e se continuarmos aplicando a mesma força, a elongação é proporcional à região elástico-plástica até a quebra do fio (FEUGHELMAN, 1997; WOODRUFF; PARKSTONE, 2002; VELASCO *et al.*, 2009; ROBBINS, 2012).

A curva de carga-estiramento (**Figura 1**) nos fornece informações sobre alguns parâmetros, como resistência, elasticidade, extensibilidade, rigidez, dureza e resiliência.

Algumas mudanças na estrutura e na composição química do cabelo podem, também, serem indicadas pela curva de carga-estiramento. As respostas dos testes mecânicos entre os tipos diferentes de queratina podem ser visualizadas graficamente. Nota-se que a forma geral da curva de força-estiramento e os fatores que a influenciam são os mesmos (ROBBINS, 1970; TUCCI, 1989).

A tensão no cabelo pode ser medida usando um dinamômetro, sendo observadas, na curva, três regiões características, como mostrado na **Figura 1**.

Legenda: **A-B** corresponde à região Hookeana (ou de Hookean), **B-C** região de reconstituição, **C-D** região de pós-reconstituição e **E** ponto de ruptura.

Figura 1. Curva de tensão-deformação na direção longitudinal típica para fibra de queratina.

Fonte: ROBBINS, 1970; TUCCI, 1989.

Na região Hookeana **A-B**, a deformação aumenta linearmente com a tensão. A inclinação da reta (razão tensão-deformação) dessa região fornece o valor do módulo elástico (Módulo de Young). O intervalo de deformação da estrutura é de 0 a 2%, sendo totalmente elástico, de maneira que a fibra retorna ao seu comprimento original logo após a retirada da carga aplicada (FEUGHELMAN, 1959; 1997; TUCCI, 1989; ROBBINS, 1991, 2012). Quando há a ruptura das ligações dissulfídicas, são gerados derivados de ácido cisteíco na região do córtex, gerando perda das propriedades de tensão do fio do cabelo danificado, de modo que o módulo de Young e a tensão na força máxima tendem a diminuir (ROBBINS, 1991; NAKANO, 2006).

No intervalo entre 2 e 25 a 30% de deformação, ocorre a região de reconstituição. Nessa fase, observa-se rápido aumento da deformação, com pequenas variações de tensão. No ponto **B** da curva, a tensão atinge o nível necessário para a transformação de α em β -queratina. A inclinação da curva, nessa

região, depende da coesão da α queratina e todos os fatores que a afetam influenciarão na redução desse valor. A alteração de α queratina para β -queratina, nessa região, é reversível se deixarmos as fibras em repouso em água por 24h à temperatura ambiente ou por 1 h a 52°C (FEUGHELMAN, 1997; WOODRUFF, 2002; COLOMBERA, 2004; ROBBINS, 2012).

Na fase seguinte, de pós-reconstituição, após 30% de estiramento, a fibra enrijece-se, ocorrendo à ruptura. É possível que nessa região o processo de conversão de α em β -queratina (**Figura 2**) continue ocorrendo, mas, devido ao retorno da variação da tensão com a deformação, é possível que ligações covalentes sejam rompidas. Nessa região, as deformações ocorridas são permanentes (FEUGHELMAN, 1997; HEARLE, 2000).

Podemos dizer que o comportamento mecânico da fibra é visco elástico, pois ocorrem deformações plástica e elástica simultâneas (FEUGHELMAN, 2002).

Figura 2. Transição de conformação α para β de uma proteína genérica. A estrutura α (**A**) apresenta aspecto mais helicoidal, enquanto que a β (**B**) é mais estendida.

Fonte: COLOMBERA, 2004.

Os estudos de Feughelman (1997) se baseiam na interpretação estrutural da curva de esforço-deformação com o modelo de duas fases de microfibrilas imersas na matriz. A deformação ocorrida na região Hookeana foi atribuída a mudanças nos

ângulos das ligações e no espaço entre as ligações, sem alterações significativas na estrutura. À região de reconstituição (Yield) foi atribuído o aparecimento da transição da α -hélice para a cadeia estendida de β -hélice entrelaçada nos filamentos intermediários. A fácil deformação da matriz explica a propriedade de torção. O modelo, no entanto, falha ao explicar o aumento da tensão na região pós-reconstituição (*post-yield*). Outros pesquisadores, como Wortmann, Zahn, Chapman e Hearly, entre outros, propuseram outros modelos. Em 1994, Feughelman propôs um novo modelo, que tratava a matriz como proteína globular cercada por água. A mudança da região de reconstituição para a de pós-reconstituição foi atribuída à interferência dos glóbulos entre os filamentos intermediários, já que as fibras contraem-se lateralmente durante o estiramento (HEARLE, 2000).

A capacidade da fibra em absorver água tem relação direta com sua estrutura química, pois as fibras são anisotrópicas, isto é, o intumescimento radial é muito maior que o longitudinal (TUCCI, 1989; FEUGHELMAN, 1997). Sendo a água uma molécula polar, a absorção de água exerce influência na estrutura e nas propriedades mecânicas e físicas, sendo que a água pode se combinar com a queratina por três tipos de ligação:

- A -** Água de hidratação, que é absorvida entre 0 e 15% de umidade relativa, se ligando diretamente à parte hidrofílica das cadeias polipeptídicas.
- B -** Água ligada pelas pontes de hidrogênio às ligações polipeptídicas, absorvida entre 15 e 75% de umidade relativa.
- C -** Entre 75 e 80% de umidade relativa ocorrem a absorção de moléculas de água se associando a outras unidas à estrutura de queratina. Diminui a energia de ligação e ocorre a formação de pontes de hidrogênio (FEUGHELMAN, 2002).

Quando ocorre a saturação de umidade, o cabelo absorve ao redor de 30% do seu peso em água. O aumento da umidade relativa faz com que as fibras absorvam maior quantidade de água. Como as pontes de hidrogênio ocasionam a estabilidade, o aumento do teor de água causa diminuição na tensão necessária para certa deformação, devido à instabilidade original da fibra (FEUGHELMAN, 1959; MASON, 1964; TUCCI, 1989; ROBBINS, 1991; ZUIDEMA *et al.*, 2003).A

Figura 3 ilustra o efeito da umidade relativa na fibra.

Figura 3. Curva de carga-elongação para uma fibra de cabelo humano baseada na Figura de ROBBINS (1991) e adaptada para o português pelo autor.

Para a extensão inicial do cabelo envolvendo a região de Hookean (região elástica), indicada na **Figura 1**, as α -hélices dos filamentos intermediários são estiradas e as ligações de hidrogênio das proteínas globulares da matriz também são envolvidas. No estiramento subsequente, nas regiões de alongamento (*yield* - região não Hookeana/região plástica) e pós-elongamento (*post yield*), ocorre a transformação nos filamentos intermediários de α em β -queratina, produzindo a perda da estrutura helicoidal, que é recuperada no relaxamento. As proteínas globulares da matriz agem em paralelo com os filamentos intermediários. A matriz é enfraquecida pela presença de água e as regiões cristalinas da fase dos filamentos intermediários são virtualmente inertes à água sob toda extensão da curva de força (FEUGHELMAN, 1997; PARKSTONE, 2002; WOODRUFF; SESHADRI; BHUSHAN, 2008; ROBBINS, 2012).

A temperatura, a umidade relativa, a velocidade dos ensaios e outros fatores relativos à fibra influenciam as propriedades de tensão-deformação. A velocidade do estiramento, por exemplo, pode alterar a inclinação da curva. A partir da curva de tensão-deformação, podem-se calcular os seguintes parâmetros (BHUSHAN, 2008; KIRK-OTHMER, 2005):

- **Resistência:** a resistência de uma fibra mede sua capacidade em opor-se à carga aplicada. É expressa em termos de tensão requerida para produzir a ruptura;

- **Extensibilidade:** é expressa como a porcentagem de deformação na ruptura;
- **Elasticidade:** é a medida da capacidade de retorno da fibra à sua dimensão original, após haver se deformado. É qualitativamente expressa pela tensão no ponto de escoamento (início da região viscoelástica);
- **Rigidez:** descreve a resistência da fibra à deformação. É medida pela rigidez elástica, que envolve a razão entre a tensão e a deformação do ponto de escoamento. A rigidez elástica é a inclinação da região Hookeana da curva de tensão-deformação, sendo representada pela tensão e pela deformação diretamente proporcionais;
- **Resiliência:** é a capacidade de absorver o trabalho ou a energia mecânica elástica sem ocorrer deformação permanente. Esta propriedade está relacionada com a área subentendida pela região hookeana da curva e pode ser considerada como a energia da deformação elástica;
- **Tensão na Ruptura** (dureza, energia para a ruptura): é descrita pelo trabalho requerido para se romper a fibra e é avaliada por meio da área total sob a curva de tensão-deformação.

O cabelo é uma fibra natural formada por queratina, uma proteína que contém alta proporção de enxofre advindo do aminoácido cisteína (KAPLIN *et al.*, 1982; FEUGHELMAN, 1997; GAMA *et al.*, 2011; ROBBINS, 2012). A **Figura 4** indica graficamente a estrutura da α -queratina.

Figura 4. Estrutura Pauling-Corey para α -queratina.
Fonte: WILKINSON; MOORE, 1990.

Considerando a composição química do cabelo, cada fio contém 45,2% de carbono, 15,1% de nitrogênio, 5,2% de enxofre, 6,6% de hidrogênio e 0,065% de fósforo, sendo o teor de água de 18% (KHAN; ISLAM, 2007). A solidez elevada da fibra capilar e a insolubilidade da queratina são atribuídas à grande quantidade de cistina presente no cabelo (8,7-17,0%) (ROBBINS, 2012). Nas **Figuras 4 e 5**, encontra-se a representação das pontes de enxofre presentes em uma fibra capilar.

Legenda: 1. Ligação iônica; 2. Ligação de hidrogênio; 3. Ligação hidrofóbica; 4. Ponte dissulfídica; 5. Interação de Van Der Waals; 6. Ligação de hidrogênio com o meio hidratado.

Figura 5. Ligações significativas entre os aminoácidos de uma cadeia peptídica.
Fonte: PARRA; PONS, 1995.

A cistina possui dois grupos reativos, amino e carboxílico, que se unem às cadeias polipeptídicas por meio de ligação dissulfídica, como mostrado na **Figura 6**.

Figura 6. Estrutura química da molécula de cistina.

Fonte: HART *et al.*, 2012.

O processo de alisamento/relaxamento modifica o formato da fibra, por meio de processos químicos e térmicos que abrem a estrutura da cutícula e permitem que o agente alcalino (hidróxido de guanidina, hidróxido de sódio ou tioglicolato de amônio) penetre na fibra do cabelo, difundindo-se até o córtex. Os alisantes/relaxantes reagem com a queratina, quebrando as ligações estruturais do cabelo. Elas podem então ser rearranjadas, de forma a deixar o cabelo liso, sem ondulações (HARRISON; SINCLAIR, 2004; SÁ DIAS *et al.*, 2007; 2008; ROBBINS, 2012).

De acordo com o dano que o fio teve pelo tratamento alisante, sua afinidade com a água também varia. Se as camadas internas da cutícula ou do córtex (onde ocorrem as reações desses tratamentos) foram danificadas, o cabelo tende a tornar-se mais hidrofílico. No processo de alisamento/relaxamento, ocorre a ruptura das ligações dissulfídicas, durante o processo de redução e posterior rearranjo na fase de neutralização. Sabe-se, por exemplo, que, com uso de tioglicolato, podem se romper cerca de 30% das ligações dissulfídicas e que no rearranjo das ligações S-S nem todas são refeitas. No processo de neutralização, também são formados resíduos de lantionização, quando hidróxidos são usados através das ligações enxofre-carbono (HARRY, 1979).

Quando o cabelo é submetido ao processo de redução e depois por re-oxidação ocorrem alterações na estrutura do complexo de membrana celular e fraturas na cutícula e no córtex, facilitando a entrada de solventes na fibra.

A plasticização das fibrilas que estão no córtex favorece o melhor deslizamento e favorece o alongamento das fibras antes da ruptura, segundo estudo de Braida *et al.*, 2004, citado por Nakano (2006).

Na região Hookeana, a estrutura do cabelo consiste em cadeias de α -queratina estabilizadas por ligações de hidrogênio: o cabelo assemelha-se a um

sólido cristalizado. A inclinação da curva da região elástica depende da coesão da α -queratina e todos os fatores que afetam a coesão irão reduzir esse valor. No estado de repouso, não estiradas, as cadeias de polipeptídeos mantêm uma estrutura coloidal, gerando diversas ligações em suas proximidades. A ligação de cistina S-S é a mais forte e ocorre a cada quatro voltas da espiral, enquanto que as ligações de hidrogênio com grupos (C=O e H-N) ocorrem em quase todas as voltas (FEUGHELMAN, 1997).

Na região não-Hookeana (região do patamar), a estrutura helicoidal foi desfeita e as cadeias de polipeptídeos se desdobram. Nessa fase, o cabelo se comporta como se fosse um líquido. Como resultado, ocorre a perda das forças estabilizadores (como forças coulombianas) se as pontes de hidrogênio são quebradas. Forças colombianas são formadas pela união eletrovalente de grupos de ácido carboxílico e grupos amino básicos nas cadeias laterais, porém a força fica muito reduzida em presença de água e mais ainda em meios alcalinos ou ácidos. A ligação com hidrogênio ocorre entre os grupos (C=O e H-N), na cadeia polipeptídica, porém as ligações são rompidas rapidamente pela água que pode se inserir entre a ligação O e H. Quando o cabelo está molhado, o valor do esforço na região elástica pode se reduzir à metade, quando comparado ao obtido quando o mesmo está seco (WONDRUFF; PARKSTONE, 2002).

A ligação hidrófoba ocorre entre os grupos de hidrocarbonetos não polares em presença de água. Mesmo sendo ligações fracas, ocorrem em considerável número e conferem força significativa à estrutura dos cabelos, porém são reduzidas em presença de umectantes. Na região pós não-Hookeana, as cadeias de polipeptídeos ficam desestruturadas e rompem-se ao atingir o limite da elasticidade. As ligações cruzadas de cistina são as mais fortes, sendo responsáveis pela resistência do cabelo na região elástica-suplementar, porém são afetadas pela ação de agentes redutores (WONDRUFF; PARKSTONE, 2002).

As propriedades físicas dos cabelos dependem principalmente de sua geometria e suas propriedades físicas e mecânicas, que envolvem características como elasticidade, suavidade, volume e brilho. A avaliação desses efeitos, que podem danificar o cabelo, pode ser mensurada por diversos métodos tais como microscopia óptica, eletrônica, resistência mecânica, espectrofotometria e avaliação do brilho, por exemplo (NISHIKAWA *et al.*, 1998; BERNARD *et al.*, 2002; WOODRUFF; PARKSTONE, 2002; RUETSCH; YANG; KAMATH, 2008; VELASCO *et al.*, 2009).

3. OBJETIVOS

Nesta etapa do trabalho, foi investigado o impacto dos diferentes alisantes comerciais, registrados pela ANVISA, à base de tioglicolato de amônio, hidróxido de guanidina, hidróxido de sódio e ácido glioílico e de formulação-base (emulsão) com formaldeído incorporado, nas propriedades mecânicas das mechas de cabelo.

Neste estudo, foram considerados cabelos caucasianos ondulados, cor castanho escuro, fornecidos por “Andréa Lopes”¹, caracterizados como tipo IV, de acordo com a pesquisa realizada por De La Metrie *et al.* (2007), na qual foram definidos oito tipos de cabelos encontrados globalmente, sem se referir a uma etnia humana. Os pesquisadores classificaram os tipos de cabelo a partir da medida de quatro parâmetros relacionados com curvatura ou torção do cabelo. Os testes foram realizados considerando 2.449 indivíduos de 22 países diferentes. Há gráficos indicando qual a maior incidência dos diversos tipos de cabelo em algumas regiões. No caso do Brasil, os tipos predominantes são III e IV. Optamos, nesta pesquisa, pelo tipo IV, por ser mais ondulado, e, portanto, as mudanças, quando efetuados os tratamentos, são mais visíveis. As imagens da classificação dos cabelos e da distribuição dos tipos de cabelo no Brasil são apresentadas na **Figura 7**.

Figura 7. Classificação dos diversos tipos de cabelos de acordo com sua curvatura e torção.

Fonte: DE LA METRIE *et al.*, 2007.

¹ Andréa Lopes é um fornecedor de mechas de cabelos naturais para diversas aplicações, localizado em São Paulo (SP).

4. MATERIAL E MÉTODOS

Neste estudo, foram utilizados produtos alisantes obtidos comercialmente e que apresentavam, como princípios ativos, tioglicolato de amônio, hidróxido de guanidina, hidróxido de sódio e ácido glioxílico. Foi analisado, também, um produto base-creme acrescido de diversas proporções (2, 5 e 10% (p/p.)) de formaldeído. Neste estudo, usaremos a denominação “formaldeído” para a solução a 37%, denominada popularmente como “formol”. O formaldeído e o glutaraldeído não têm seu uso permitido como alisantes capilares pela ANVISA, de acordo com a Resolução RDC 215/05 (BRASIL, 2005).

Os detalhes sobre o mecanismo de ação dos alisantes pode ser consultados no **Capítulo I** deste trabalho.

As mechas de cabelo tratadas com as formulações alisantes foram avaliadas de acordo com os seguintes parâmetros: resistência, tensão na quebra (carga necessária para romper a fibra capilar), extensibilidade (deformação produzida quando uma determinada carga é aplicada), módulo de Young (faixa entre a carga em Newton na quebra e a área da fibra capilar (m^2), resiliência (habilidade para absorver o trabalho ou a energia elástica sem que ocorra deformação permanente) e trabalho total para ruptura (trabalho requerido para quebrar a fibra) (FEUGHELMAN, 1997; VELASCO *et al.*, 2009) por meio do equipamento Diastron®.

4.1 Equipamentos

- Micrômetro Mitutoyo®- modelo 7302.
- Diastron® MTT175 Miniature Tensile Tester e acessórios.
- UvWin PC software.

4.2 Materiais e acessórios

- Mechas de cabelo ondulado, com 30 cm de comprimento, de cor castanho escuro, classificadas como tipo IV, segundo quadro de classificação de De La Meie *et al.* (2007), como mostrado na **Figura 7**, foram adquiridas na Andréa Lopes® (fornecedor de mechas capilares, localizado na cidade de São Paulo, Brasil);

- Dispersão de lauril éter sulfato de sódio 16% (p/v) (LESS);
- Alisantes comerciais: Foram utilizados os alisantes/relaxantes que possuíam em sua composição os ingredientes ativos: tioglicolato de amônio, hidróxido de guanidina, hidróxido de sódio e ácido glioxílico – produtos comerciais registrados na ANVISA. Utilizou-se também uma fórmula (emulsão) de creme de pentear comercial, acrescida dos percentuais de formaldeído escolhidos para este estudo (2, 5 e 10% (p/p.)), pois se sabe que o formaldeído, não tem seu uso permitido como alisante capilar pela ANVISA e, portanto, não poderia ser adquirido no mercado.

Formulações dos produtos usados, veja o Capítulo I, itens:

3.2.1 Tioglicolato de amônia (INCI: Ammoniumthioglycolate).

3.2.2 Hidróxido de guanidina (INCI: Guanidine hydroxide).

3.2.3 Hidróxido de sódio (INCI: Sodiumhydroxide).

3.2.4 Ácidoglioxílico (INCI: glyoxylicacid).

3.2.5 Creme de pentear – Emulsão base para formulação com formaldeído (INCI: formaldehyde) em solução a 37%, conhecido com “formol”. Neste estudo trataremos a solução como formaldeído.

3.2.6 Carbocisteína em reação com ácido glioxílico (INCI: Glyoxyloylcarbocysteine (and) glyoxyloylkeratin amino acids (and) water).

4.3 Métodos

A seguir, serão discutidos os métodos que foram utilizados na determinação das propriedades mecânicas das fibras capilares tratadas com os diferentes alisantes.

4.3.1 Preparo das mechas de cabelo

As mechas de cabelo, descritas no **item 4.2.1**, foram inicialmente lavadas e as formulações alisantes foram aplicadas, conforme os procedimentos descritos no **Capítulo I**, itens:

3.5 Pré-tratamento das mechas.

3.7 (3.71 a 3.76) aplicação dos produtos alisantes nas mechas.

No caso das mechas tratadas com ácido glicólico e formaldeído, além da aplicação, foi necessária a utilização da piastra (procedimento também descrito no **Capítulo I**), pois, sem a utilização dessa ferramenta, não se logra o alisamento dos cabelos.

4.3.2 Avaliação das propriedades mecânicas

4.3.2.1 Determinação do diâmetro da fibra capilar

Foram selecionadas vinte fibras de cada mecha seca. O diâmetro de cada uma foi medido em triplicata usando-se um micrômetro Mitutoyo[®], como indicado na **Figura 8**. O valor médio das determinações foi utilizado no cálculo dos parâmetros relacionados às propriedades mecânicas.

Figura 8. Micrômetro usado para medir o diâmetro das fibras.

4.3.2.2 Propriedades mecânicas

Quando o cabelo é penteado, escovado e estilizado, as fibras capilares são esticadas e soltas muitas vezes. O equipamento Diastron[®] impõe situações de estiramento e relaxamento da fibra para simular os tratamentos usuais enquanto registra no *software* os dados de estresse-relaxamento da fibra. Cada teste foi conduzido com 65% de umidade relativa e colocando-se as fibras individualmente em um acessório do equipamento, como é mostrado na **Figura 9**. Uma parte do fio é fixada ao dispositivo, um semiconductor de alta resolução com uma célula de força, e a outra extremidade é fixada a um dispositivo rígido de pouco peso, que se move linearmente no anteparo do equipamento.

Figura 9. Fibra capilar colocada no anteparo do equipamento Diastron®.

Foram cortadas 20 fibras capilares das mechas secas sem tratamento, somente lavadas com LESS (lauril éter sulfato de sódio) e tratadas (**Figura 10**). Essas amostras foram inseridas uma a uma no suporte metálico apresentado nas **Figuras 11 a 13**. Esses suportes foram encaixados na célula de carga do MTT175, para a realização dos testes, como indicado na **Figura 14**. As fibras foram estiradas, à velocidade de 50mm/min, e os dados de carga e deslocamento foram gravados pelo *software* do equipamento. A separação entre o suporte metálico e a célula de carga deve ser de 30mm. Os testes foram conduzidos a 25°C, com umidade relativa de 65%.

Figura 10. Separação do fio de cabelo.

Figura 11. Fio de cabelo e anteparos metálicos.

Os resultados analisados pelo *software* UvWin PC devem ser importados para planilhas como Excel ou Minitab.

4.3.2.3 Parâmetros analisados

Foram obtidos os dados referentes a trabalho médio a 15 e 25% de deslocamento; carga a 15 e 25% de deslocamento; carga na ruptura e outros, que foram utilizados para calcular parâmetros mecânicos, tais como:

- **Elasticidade:** calculada a partir da carga de deslocamento a 15%;
- **Extensibilidade:** expressa pela porcentagem de estiramento na ruptura;
- **Rigidez:** calculada pela razão entre a tensão e a deformação do ponto de escoamento, obtida pela **Equação 1**:

$$R = \frac{T}{\epsilon}$$

Legenda: R = Rigidez; T = carga na extensão elástica; ϵ = extensão elástica.

- **Resiliência:** medida em 15% do trabalho de deslocamento;
- **Trabalho na ruptura (“hardness”):** determinado pelo trabalho requerido para a quebra da fibra;
- **Resistência:** medida pela carga necessária para romper a fibra capilar, por meio do *software* UvWin PC.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O trabalho experimental foi dividido em duas fases. A primeira consistiu no teste das mechas com os alisantes/relaxantes tradicionais (tioglicolato de amônio, hidróxido de guanidina, hidróxido de sódio) comparadas com uma mecha que não recebeu tratamento alisante/relaxante e foi somente lavada com lauril éter sulfato de sódio (LESS), seguindo o mesmo procedimento mencionado no **Capítulo I** para pré-tratamento das mechas.

Na segunda fase, foram analisadas amostras com ácido glicólico e formaldeído em solução a 37% (formol) nas diversas concentrações (2, 5 e 10,0% (p/p)). Este ativo não é permitido pela ANVISA (BRASIL, 2005) para uso em alisantes, porém, clandestinamente, é utilizado nos salões de beleza, chegando a percentuais acima de 20%, que podem causar danos à saúde de profissionais e clientes que submetem-se ao tratamento genericamente denominado “escova progressiva”.

As propriedades mecânicas das fibras de queratina são o reflexo de sua complexa estrutura e muitos estudos foram realizados com base nessas propriedades. Quando o cabelo recebe um tratamento térmico, químico ou físico, suas propriedades são alteradas e ocorre modificação nas curvas de tensão-deformação, indicando que as propriedades mecânicas dependem da estrutura e da composição química das fibras. Os testes baseados na curva de tensão-deformação têm como objetivo nos auxiliar a compreender como os cabelos comportam-se quando submetidos a esses tratamentos e como podemos agir para prevenir ou minimizar os danos causados (HEARLE, 2000).

5.1 Determinação do diâmetro dos fios

Mediu-se o diâmetro de cada fio (em três pontos diferentes) com o auxílio de um micrômetro e foi calculada a média. Assumimos que os fios eram cilíndricos, pois sabemos que o diâmetro em fios ondulados podem variar; este procedimento é assumido como satisfatório em termos de resultados. Utilizamos o mesmo tipo de cabelo para todos os ensaios. O valor médio de área utilizado foi $1,42 \times 10^{-3} \text{ mm}^2$

5.2 Propriedades mecânicas

Os fios foram fixados nos anteparos metálicos e, a seguir, as amostras foram colocadas no Diastron[®], para a realização dos testes de tensão-deformação. O aparelho inicia então o estiramento da fibra, medindo a força a cada etapa até que a fibra se rompa. A partir da curva de tensão-deformação, os parâmetros citados anteriormente podem ser calculados pelo *software* (YvWinTMPC) que acompanha o Diastron[®]. Os dados foram tratados estatisticamente (*t Student*) e foi considerada a significância.

5.2.1 Curva de tensão-deformação

A **Tabela 1** indica alguns parâmetros fornecidos pelo equipamento Diastron[®], enquanto a **Figura 17** apresenta a curva de tensão-deformação.

Tabela 1. Resultados obtidos com o equipamento Diastron[®] para medidas de extensão e carga aplicadas à fibra capilar.

	LESS	Tiog. Amônio	Hidr. Guanidina	Hidr. Sódio	2% formaldeído	5% formaldeído	10% formaldeído	Ac. Glioxílico
Extensão inicial	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Extensão Elastica (%)	6,00	4,79	6,34	4,48	5,58	5,11	5,79	1,54
Extensão 15 %	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
Extensão 25%	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00
Extensão "Yield"	30,09	30,40	29,73	26,04	22,35	23,11	23,61	27,05
Extensão na ruptura	53,44	56,03	53,14	47,66	39,17	41,17	41,48	52,76

Legenda: LESS= lauri éter sulfato de sódio; Tiog. Amônio = tioglicolato de amônio; Hidr. Guanidina= hidróxido de guanidina; Hidr. Sódio= hidróxido de sódio. Formaldeído (solução de formaldeído a 37%) e Ac. Glioxílico= ácido glioxílico.

Figura 17.(A e B) Curvas de tensão-deformação para mechas apenas lavadas com lauril éter sulfato de sódio e tratadas com os ingredientes ativos alisantes.

Na região Hookeana (0-2% de deformação), a inclinação da reta nos fornece o valor do módulo de Young ou módulo elástico, a tensão pouco se altera.

Observando a *região Hookeana*, verifica-se que os testes com os alisantes aplicados nas mechas de cabelo indicaram que a mecha tratada com ácido glioxílico, seguida das tratadas com formaldeído a 2, 10 e 5%, foram as que necessitaram de maior carga para o estiramento. Seguiram-se a mecha sem tratamento, somente lavada com LESS, as tratadas com hidróxido de guanidina, hidróxido de sódio e, finalmente, com tioglicolato de amônio. Lembrando que, nessa região, o cabelo pode ser estirado, mas retorna à condição inicial quando a força aplicada cessa.

A próxima região da curva é a de *alongamento* (região de reconstituição, plástica ou “*Yield*”) na qual a deformação aumenta rapidamente.

A estrutura helicoidal foi desfeita e as cadeias de polipeptídeos se desdobraram. O cabelo passa a se comportar como um líquido; como resultado, as forças estabilizadoras são perdidas e as pontes de hidrogênio são quebradas. Há a formação de interações do tipo coulômbica, pela união eletrovalente de grupos de ácido dicarboxílico e grupos amino básicos nas cadeias laterais, mas com força reduzida, uma vez que estão presentes água, meio alcalino e ácido. A ligação com o hidrogênio ocorre na cadeia polipeptídica, entre os grupos(C=O) e (H-N), porém essas ligações são rompidas pela presença de água. Quando o cabelo está úmido, o esforço para distendê-lo na *região plástica* pode ser a metade do valor de quando mensuramos o esforço no cabelo seco.

Até 20 a 25% de deformação, pode ocorrer reversão do alongamento. Nessa região, a mecha tratada com tioglicolato de amônio foi a que apresentou a maior porcentagem de estiramento, seguida daquela sem tratamento (LESS) e das mechas tratadas com hidróxido de guanidina, ácido glioxílico, hidróxido de sódio e formaldeído a 10, 5 e 2% (p/p), respectivamente.

Se considerarmos a carga aplicada de 15 a 25%, observa-se que a mecha tratada com ácido glioxílico foi a que necessitou de maior carga, seguida em ordem decrescente daquela aplicada de formaldeído a 2, 10 e 5% (p/p), da mecha sem tratamento (LESS), hidróxido de guanidina, hidróxido de sódio e tioglicolato de amônio. Para ambos os percentuais de carga (15 e 25%), a resposta foi a mesma. Se continuarmos a estirar a fibra capilar, ao ultrapassarmos os 30% de extensão, a fibra se torna rígida e atingimos a denominada região de pós-

reconstituição ou *pós-alongamento* (*post yield*), quando, em geral, ocorre a ruptura da fibra. Nesta região, as cadeias de polipeptídeos estão completamente estruturadas e se rompem ao atingir o limite da elasticidade. As ligações cruzadas de cistina são as mais resistentes, porém são suscetíveis à ação de agentes redutores.

Em termos de extensão no ponto de ruptura, o maior percentual foi encontrado na mecha tratada com tioglicolato de amônio, mecha sem tratamento (LESS), hidróxido de guanidina, ácido glicólico, hidróxido de sódio e formaldeído a 10,5 e 2% (p/p).

Considerando a carga na tensão de ruptura, a mecha que necessitou de maior carga foi tratada com ácido glicólico, seguida da aplicada com formaldeído 10, 2 e 5% (p/p); sem tratamento (LESS); hidróxido de guanidina; hidróxido de sódio e, finalmente, da mecha tratada com tioglicolato de amônio.

Na literatura, encontram-se vários estudos de tensão-deformação empregando vários tipos de fibras. Diversos pesquisadores estudaram o comportamento mecânico da lã após reações com alguns componentes ativos – dentre eles o formaldeído. Nas reações com formaldeído, o número de reticulações aumentou e, em ácido fórmico, diminuiu o intumescimento das fibras.

Watts e Morris (1970) afirmaram que o formaldeído forma pontes metilênicas com os grupos sulfidril (tiol) na estrutura da queratina. Essas ligações podem se formar nas proteínas com alto teor de enxofre da matriz ou na região não cristalina das microfibrilas.

O tratamento modificou as ligações entre as cadeias polipeptídicas sem que houvesse mudança no teor de água existente na fibra. Notou-se, no caso do estudo com lã, que o efeito das reticulações na curva de tensão x deformação envolveu a redução do limite da região de reconstituição em cerca de 10%. O trabalho para deformar a fibra aumentou em 30%. Os estudos realizados sugeriram que o formaldeído formou reticulações associadas com as microfibrilas e a matriz (FEUGHELMAN; WATTS, 1964; WATT; MORRIS, 1966; TUCCI, 1989). Na presença da água, a rigidez inicial das fibras tratadas com formaldeído, quando aplicada tensão, na região *Hookeana*, não muda. Já na região de *Reconstituição* (*plástica ou Yield*), o estiramento é reduzido, sugerindo que as ligações cruzadas formadas inibem o desdobramento das α hélices do material cristalino das microfibrilas (FEUGHELMAN, 1997).

É provável que a idéia de utilizar formaldeído em alisantes de cabelos tenha sido inspirada nesses estudos feitos nas fibras têxteis. Resultado similar, obtido com o ácido glicóxico, pode estar relacionado ao mecanismo de ação que está envolvido na fibra quando submetida ao aquecimento.

É possível que exista plastificação da fibra quando tratamentos com formaldeído e ácido glicóxico são utilizados. Este efeito se apresenta com aparência artificial, plastificada do cabelo.

Os dados obtidos no Diastron[®] podem ser calculados para resistência, resiliência, extensibilidade, Módulo de Young, trabalho total, rigidez e tensão na ruptura, para o fio de cabelo, conforme apresentado na **Tabela 2**.

Tabela 2. Resultados obtidos pelo equipamento Diastron[®] para resistência, resiliência, extensibilidade, Módulo de Young, trabalho total, rigidez e tensão na ruptura, para as fibras capilares.

Teste\ Produto	LESS	Tiog. Amônio	Hidr. Guanidina	Hidr. Sódio	2% formaldeído	5% formaldeído	10% formaldeído	Ac. Glioxílico
Resistência (gmf)	8,883E+01	5,526E+01	6,974E+01	6,484E+01	9,451E+01	9,201E+01	9,569E+01	1,325E+02
Extensibilidade (%)	5,344E+01	5,603E+01	5,314E+01	4,766E+01	3,917E+01	4,117E+01	4,148E+01	5,276E+01
Módulo de Young	8,906E+00	6,464E+00	6,635E+00	7,951E+00	1,161E+01	1,156E+01	1,102E+01	1,562E+02
Resiliência \ [Trabalho a 15% (J)]	2,030E-03	9,215E-04	1,033E-03	1,072E-03	1,995E-03	1,845E-03	1,883E-03	2,379E-03
Trabalho total (J)	8,538E-03	8,538E-03	8,538E-03	8,538E-03	8,538E-03	8,538E-03	8,538E-03	8,538E-03
Rigidez	2,631E+07	1,909E+07	1,960E+07	2,348E+07	6,035E+06	7,924E+06	6,827E+06	5,529E+06
Tensão na ruptura (N/m ²)	2,623E+08	1,632E+08	2,060E+08	1,915E+08	4,914E+07	6,307E+07	5,632E+07	4,692E+06

Legenda: LESS = lauril éter sulfato de sódio; Tiog. Amônio = tioglicolato de amônio; Hidr.. Guanidina = hidróxido de guanidina; Hidr. Sódio = hidróxido de sódio; Formaldeído = solução de formaldeído a 37% e Ac. Glioxílico = ácido glioxílico.

A partir dos resultados da **Tabela 2**, foram elaboradas as **Figuras 18 a 23**.

5.2.2 Resistência

Representa a carga necessária para romper a fibra capilar. É medida pelo software UvWinTMPC. A representação gráfica é ilustrada na **Figura 18**.

Legenda: LESS= lauril éter sulfato de sódio; Tiog. Amônio= tioglicolato de amônio; Hidr. Guanidina= hidróxido de guanidina; Hidr. Sódio= hidróxido de sódio; Formaldeído = solução de formaldeído a 37% e Ac. Glioxílico = ácido glioxílico.

Figura 18. Representação em gráfico de barras da resistência com dados obtidos pelo Diastron®.

A mecha que apresentou a maior *resistência à quebra* foi a tratada com alisante à base de ácido glioxílico, seguida pelas tratadas com formaldeído.

Este resultado é coerente com o anterior, quando o formaldeído e o ácido glioxílico apresentaram maior resistência. A mecha que apresentou menor resistência à quebra foi a tratada com tioglicolato de amônio.

5.2.3 Módulo de Young

A inclinação da reta na região não Hookeana fornece o valor do módulo elástico (Módulo de Young). A deformação da estrutura nesse intervalo é totalmente elástica e a fibra retorna ao seu comprimento original após a retirada da carga aplicada (TUCCI, 1989; ROBBINS, 1991; FEUGHELMAN, 1994; ROBBINS, 1994).

Este índice, que descreve a resistência na rupturada fibra ao estiramento, mensurando a média entre a carga (N) e a área da fibra (m^2), é apresentado na **Figura 19**, que apresenta um gráfico incluindo o ácido glioxílico e outro sem ele.

Na região Hookeana (0 a 2% deformação), a inclinação da reta nos fornece o valor do módulo elástico ou módulo de Young. Verificou-se que a tensão pouco se altera. Além disso, nessa região, o cabelo pode ser estirado, mas retorna à condição inicial quando a força aplicada cessa.

A **Equação 2** indica que Módulo de Young é proporcional a:

$$E_s \propto \frac{HL}{A\Delta L}$$

Legenda:

H Coeficiente angular na região Hookeana

L Comprimento da fibra

ΔL Extensão da fibra

A Area transversal

Fonte: adaptada de Nakano, 2006.

Quanto maior o comprimento da fibra, maior será o módulo de Young e inversamente: quanto maior a área transversal, menor será seu valor.

Legenda: LESS= lauril éter sulfato de sódio; Tiog. Amônio= tioglicolato de amônio; Hidr. Guanidina= hidróxido de guanidina; Hidr. Sódio= hidróxido de sódio; Formaldeído = solução de formaldeído a 37% e Ac. Glioxílico = ácido glioxílico.

Figura 19. Gráfico do Módulo de Young com dados obtidos a partir do Diastron®.

Foram ilustradas duas figuras, uma sem o ácido glioxílico (A) e outra o incluindo (B).

A diminuição do módulo de Young indica que a força necessária para iniciar a modificação na fibra foi menor, o que também é notado quando ocorre redução das ligações de dissulfeto na queratina.

Nos testes realizados com a lã, o ponto de retorno da região de reconstituição (*pós-Hookeana*), para a Hookeana em mechas testadas com água, se manteve constante a 2% de estiramento, sugerindo que o estiramento das α -hélices ainda controla a rigidez da fibra na região *Hookeana* com força necessária para abrir as α -hélices reduzidas pela destabilização dos α -cristais pela diminuição do conteúdo de cistina da fibra. A força no ponto de transição entre a região de reconstituição e a região pós reconstituição aumenta com a redução das cadeias de cistina. A rigidez das fibras na região de reconstituição está relacionada com o conteúdo de dissulfeto das fibras (FEUGHELMAN, 1997).

Os resultados deste ensaio indicaram que o cabelo tratado com tioglicolato de amônio e hidróxido de guanidina precisa de menos força para que a deformação ocorra e o cabelo volte ao estado inicial. Já a mecha tratada com alisante à base de ácido glicólico apresentou a maior elasticidade, seguida das tratadas com formaldeído em todos os percentuais. Na sequência, aparecem as mechas sem tratamento (LESS) e a tratada com hidróxido de sódio.

5.2.4 Resiliência

É a capacidade para absorver o trabalho ou a energia mecânica elástica sem que ocorra deformação permanente. É medida a partir de 15% do trabalho de deslocamento. Esta propriedade está relacionada com a área compreendida pela região Hookeana da curva e pode ser considerada como a energia da deformação elástica. Os resultados dos testes com alisantes estão apresentados na **Figura 20**.

Legenda: LESS= lauril éter sulfato de sódio; Tiog. Amônio= tioglicolato de amônio; Hidr. Guanidina= hidróxido de guanidina; Hidr. Sódio= hidróxido de sódio; Formaldeído = solução de formaldeído a 37% e Ac. Glioxílico = ácido glioxílico.

Figura 20. Gráfico de barras da resiliência com dados obtidos pelo Diastron®.

A mecha tratada com ácido glioxílico e, na sequência, aquelas tratadas com formaldeído em todos os percentuais e a mecha sem tratamento somente lavada com LESS foram as que apresentaram a maior resiliência. Ou seja, é necessário oferecer maior energia para ocorrer a transformação de α para β queratina, o que sugere a necessidade do uso do secador de cabelos e da piastra para alcançar o resultado desejado.

5.2.5 Trabalho total

O trabalho total na ruptura é quantitativamente designado pelo trabalho requerido para quebrar a fibra, sendo avaliado pela área total abaixo da curva de tensão-deformação. Os resultados dos testes deste índice são ilustrados na **Figura 21**.

Legenda: LESS= lauril éter sulfato de sódio; Tiog. Amônio= tioglicolato de amônio; Hidr. Guanidina= hidróxido de guanidina; Hidr. Sódio= hidróxido de sódio; Formaldeído = solução de formaldeído a 37% e Ac. Glioxílico = ácido glioxílico.

Figura 21. Gráfico de barras do trabalho total com dados obtidos pelo Diastron[®].

O maior valor de trabalho exigido para quebrar a fibra foi encontrado na mecha tratada com ácido glioxílico, seguida da mecha sem tratamento (LESS) e das tratadas com formaldeído.

Aparentemente, os tratamentos com ácido glioxílico e formaldeído dão maior resistência à fibra. Este fato pode ser explicado pela plastificação da fibra que essas substâncias conferem. No entanto, estudos adicionais deverão ser conduzidos sobre a influência da radiação UV, das lavagens, das aplicações sucessivas e de outros danos que as fibras capilares podem sofrer.

5.2.6 Rigidez

Descreve a resistência da fibra à deformação, apresentada na **Figura 22**. É medida pela rigidez elástica, que é a razão entre a tensão (N/m^2) e a deformação do ponto de escoamento (15%). A rigidez elástica é representada pela inclinação da região Hookeana da curva de tensão-deformação. Nesta região, a tensão e a deformação são diretamente proporcionais.

Legenda: LESS= lauril éter sulfato de sódio; Tiog. Amônio= tioglicolato de amônio; Hidr. Guanidina= hidróxido de guanidina; Hidr. Sódio= hidróxido de sódio; Formaldeído = solução de formaldeído a 37% e Ac. Glioxílico = ácido glioxílico.

Figura 22. Gráfico de barras da rigidez com dados obtidos pelo Diastron®.

A mecha que apresentou maior resistência à deformação (rigidez) foi a que não recebeu tratamento alisante. O que é compreensível, visto que, ao se aplicar um alisante, danos na estrutura da cutícula e do córtex são ocasionados, tornando os cabelos mais frágeis e porosos. Dentre os alisantes, mechas tratadas com hidróxido de sódio, tioglicolato de amônio e hidróxido de guanidina resistiram mais do que as tratadas com formaldeído e ácido glioxílico. As mechas dos cabelos não tratadas quimicamente foram as mais resistentes, pois não apresentaram nenhuma alteração química ou térmica.

5.2.7 Tensão na ruptura

A resistência da fibra mede a capacidade que ela possui de se opor à carga conferida para que a fibra se rompa. Portanto, quanto maior for a tensão necessária para romper a fibra, maior é sua resistência. Uma ilustração desse parâmetro nos testes realizados é apresentada na **Figura 23**.

Legenda: LESS= lauril éter sulfato de sódio; Tiog. Amônio= tioglicolato de amônio; Hidr. Guanidina= hidróxido de guanidina; Hidr. Sódio= hidróxido de sódio; Formaldeído = solução de formaldeído a 37% e Ac. Glioxílico = ácido glioxílico.

Figura 23. Gráfico de barras da tensão de ruptura com dados obtidos pelo Diastron[®].

O cabelo sem tratamento, somente lavado com LESS, foi o que ofereceu maior resistência à ruptura, seguido pelos tratados com hidróxido de guanidina, hidróxido de sódio e tioglicolato de amônio, respectivamente, os que tiveram aplicado o creme com formaldeído se romperam muito mais facilmente a partir de 2% (p/p) do ingrediente ativo, o que indicou que os cabelos tratados com essa substância se tornaram mais frágeis e quebradiços, quando comparados com os cabelos sem tratar ou tratados com os outros ativos alisantes. Como o valor de pH tem importância fundamental nos tratamentos de alisamento/relaxamento capilar e os alisantes comerciais tradicionais apresentam pH alcalino, enquanto os alisantes que utilizam formaldeído ou ácido glioxílico apresentam pH ácido, é possível que essa maior tendência de quebra esteja também relacionada com o pH ácido.

5.2.8 Extensibilidade

É expressa como a porcentagem de deformação na ruptura, apresentada na **Figura 24**.

Legenda: LESS= lauril éter sulfato de sódio; Tiog. Amônio= tioglicolato de amônio; Hidr. Guanidina= hidróxido de guanidina; Hidr. Sódio= hidróxido de sódio; Formaldeído = solução de formaldeído a 37% e Ac. Glioxílico = ácido glioxílico.

Figura 24. Gráfico de barras da extensibilidade com dados obtidos pelo Diastron®.

A amostra tratada com tioglicolato de amônio, seguida da sem tratamento alisante/relaxante (LESS) e da com ácido glioxílico, respectivamente, foram as que apresentaram maior extensibilidade na ruptura.

6. CONCLUSÕES

Qualquer manipulação a qual o cabelo seja submetido, até o simples ato de penteá-lo, pode danificá-lo. Qualquer tratamento químico, térmico e mecânico também ocasiona danos aos cabelos.

Estes tratamentos podem interferir nas propriedades mecânicas dos cabelos (por exemplo, tração por ruptura) e torná-los muito frágeis.

Por meio da análise das curvas de tensão-deformação das mechas não tratadas (somente lavadas com LESS) e tratadas com diversos tipos de ingredientes ativos alisantes (hidróxido de sódio, tioglicolato de amônio, hidróxido de guanidina, formaldeído e ácido glicólico), pode-se verificar que o cabelo sem tratamento tem comportamento diferente em relação aos que recebem tratamento alisante.

Alisantes à base de ácido glicólico e formaldeído reduziram de forma expressiva a tensão de ruptura do cabelo, deixando-os mais frágeis. Estes ingredientes ativos exigiram força maior no deslocamento na curva até o ponto máximo de elasticidade, o que pode sugerir o efeito de plastificação no fio. Não se observou, pelos testes, grande variação de comportamento com a utilização dos diferentes percentuais de formaldeído (2, 5 e 10% (p/p)), visto que os resultados ilustraram que, em termos de propriedades mecânicas, o desempenho é similar. A

Tabela 3 sumariza os resultados.

Tabela 3. Resumo dos dados obtidos nos ensaios com as mechas sem tratamento alisante/relaxante (LESS) e tratadas com ingredientes ativos alisantes.

Parâmetros	Valor	Ingrediente ativo alisante
Resistência (gmf)	1,325E+02	Ácido Glicólico
Extensibilidade (%)	5,603E+01	Tioglicolato de Amônio
Módulo de Young	6,464E+00	Tioglicolato de Amônio
Resiliência/[Trabalho a 15% (J)]	2,379E-03	Ácido Glicólico
Trabalho Total (J)	8,538E-03	Ácido Glicólico
Rigidez	2,631E+07	Lauril Eter Sulfato de Sódio
Tensão na Ruptura (N/m ²)	2,623E+08	Lauril Eter Sulfato de Sódio

Os alisantes que utilizam os ingredientes ativos tradicionais e permitidos pela ANVISA, como tioglicolato de amônio, hidróxido de guanidina e hidróxido de sódio, também ocasionaram alterações nas propriedades mecânicas dos cabelos, quando comparados com a mecha sem tratar, somente lavada com LESS. Porém, quando comparamos o efeito nas mechas tratadas com ácido glicólico e formaldeído, observamos notável diferença em vários dos índices aferidos.

7. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE HIGIENE, PERFUMARIA E COSMÉTICOS (ABIHPEC) Disponível em: <http://www.abihpec.org.br/noticias>. Acesso em: 02 ago 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE HIGIENE, PERFUMARIA E COSMÉTICOS. Publicações. Anuário ABIHPEC. **Anuário 2012 ABIHPEC**. Disponível em: http://www.abihpec.org.br/wp-content/uploads/2012/12/ABIHPEC_2012_internet.pdf. Acesso em: 20 jan.2013.

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

BHUSHAN, B. Nanoscale characterization of human hair and hair conditioners. **Progress in Materials Science**, v.53, n.4, p.585-710, 2008.

BRAIDA, D.; TOUTAIN, C.; BARBARAT, DIRIDOLLOU, S.; FRANBOURG, A.; LEROY, F. Relaxers on African American Hair: principal modifications induced on hair ad comparison of two different products. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON APPLIED HAIR SCIENCE, 1, Princeton, 2004. **Proceedings**. Princeton, 2004.

BRASIL. Resolução RDC n.215, de 26 de julho de 2005. Estabelece a lista de substâncias que os produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes não devem conter, exceto nas condições e com as restrições estabelecidas. **Diário Oficial da União**. Brasília, n.142, 26 jul 2005. Seção 1, p.22-27.

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

DE LA METRIE, R.; SAINT-L'EGER, L.G.; GARCEL, A.; PORTER, C.; LANGANEY, A. Shape variability and classification of human hair: a worldwide approach. **Human Biology**, v.79, n.3, p.265-281, 2007.

FEUGHELMAN, M.; HALY, A.R.; RIGBY, B.J. A second order transition temperature in wool fibers in the post-yield region. **Textile Research Journal**, v.29, n.4, p.311-313, 1959.

FEUGHELMAN, M.; WATT, I.C. Wool fibers treated with ninhydrin or formaldehyde: mechanical properties. **Textile Research Journal**, v.34, p.643, 1964.

FEUGHELMAN, M. A model for the mechanical properties of the alpha-keratin cortex. **Textile Research Journal**, v.64, n.4, p.236-239, 1994.

FEUGHELMAN, M. **Mechanical properties and structures of alpha-keratin fibres: wool, human hair and related fibers**. University of New South Wales Press, Sidney, Australia, 156p., 1997.

FEUGHELMAN, M. Morphology and properties of hair. In: JOHNSON, D.H., ed. **Hair and hair care**. New York: Marcel Dekker, 1997.cap.1, p.1-12. (Cosmetic Science and Technology Series, v.17).

FEUGHELMAN, M. Natural protein fibers. **Journal of Applied Polymer Science**,v.83, n.3, p.489-507, 2002.

GAMA, R.; BALOGH, T.; DIAS, T.; BEDIN, V.; BABY, A.; MATOS, J.R.R.; VELASCO, M. Thermal analysis of hair treated with oxidative hair dye under influence of conditioners agents.**Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.106, n.2, p.399-405, 2011.

HARRISON, S.; SINCLAIR, R. Hair colouring, permanent styling and hair structure. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v.2, n.3/4, p.180-185, 2004.

HARRY, R.T. Hair relaxing. **Cosmetics & Toiletries**, v.94, p.51-56, 1979.

HART, D.J.; HADAD, C.M.; CRAINE, L.E.; HART, T. **Organic chemistry: a short course**. 13.ed. Belmont: Cengage Learning, 2012. p.228.

HEARLE, J.W.S. A critical review of the structural mechanics of wool and hair fibers. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.27, n.2, p.123-128, 2000.

KAPLIN, I.J.; SHWAN, A.; ZAHN, H. Effects of cosmetic treatments on the ultra structure of hair. **Cosmetics & Toiletries**,v.97, n.8, p.22-26, 1982.

KHAN, M.I.; ISLAM, M.R. **True sustainability in technological development and natural resource management**. New York: Nova Science Publishers, 2007. 383p.

KIRK-OTHMER Encyclopedia of Chemical Technology.5.ed. Hooboken: John Wiley, 2005. v.11, p.163-188.

MASON, P. The fracture of wool fibers. Part 1: The viscoelastic nature of the fracture structure. **Textile Research Journal**, v.34, n.9, p.747-754, 1964.

NAKANO, A.K, **Comparação de danos conduzidos em cabelos de três etnias por diferentes tratamentos**. Campinas, 2006. 63p. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas.

NISHIKAWA, N.; TANIZAWA, Y.; TANAKA, S.; HORIGUCHI, Y.; ASAKURA, T. Structural change of keratin protein in human hair by permanent waving treatment. **Polymer**, v.39, n.16, p.3835-3849, 1998.

PARRA JUEZ, J.L.; PONS GIMIER, L. **Ciencia cosmética: bases fisiológicas y criterios prácticos**. Madrid: Consejo General de Colegios Oficiales de Farmacéuticos, 1995. 426p

ROBBINS, C.R.; CRAWFORD, R.J. Cuticle damage and the tensile properties of human hair.**Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, v.42, n.1, p.59-67, 1991.

ROBBINS, C.R. **Chemical and physical behavior of human hair**.3.ed. New York: Springer, 1994. 391p.

ROBBINS, C.R. **Chemical and physical behavior of human hair**.5.ed. Clermont: Springer, 2012. 724p.

ROBBINS, C.R.; KELLY, C.H. Amino acid composition of human hair. **Textile Research Journal**, v.40, n.10, p.891-896, 1970.

RUETSCH, S.B.; YANG, B.; KAMATH, Y.K. Cuticular damage to African-American hair - during relaxer treatments: amicrofluorometric and SEM Study. **International Journal of Cosmetic Science**, v.31, n.3, p.244-245, 2009. [International Federation of Society of Cosmetics Chemists – IFSCC, 25, Barcelona, 2008].

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

SÁ DIAS, T.C.; BABY, A.R.; KANEKO, T.M.; VELASCO, M.V.R. Protective effect of conditioning agents on Afro ethnic hair chemically treated with thyoglicolate-based straightening emulsion. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v.7, n.2, p.120-126, 2008.

SESHADRI, I.P.; BHUSHAN, B. Effect of ethnicity and treatments on in situ tensile response and morphological changes of human hair characterized by atomic force microscopy. **Acta Materialia**, v.56, n.14, p.3585-3597, 2008.

TUCCI, A.M. **Propriedades físico-químicas de cabelos**: desenvolvimento de métodos de avaliação de alterações estruturais induzidas por radiação. Campinas, 1989. 217p. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas.

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

WATT, I.C.; MORRIS, R. Comparison of keratin cross-linked with benzoquinone and formaldehyde. **Journal of the Textile Institute, Transactions**, v.57, n.9, p.T425-T427, 1966.

WATT, I.C.; MORRIS, R. Comparison of keratin cross-linked with formaldehyde. **Journal of the Textile Institute, Transactions**, v.40, p.952, 1970.

WILKINSON, J.B.; MOORE, R.J. **Cosmetología de Harry**. Madrid: Días de Santos, 1990. p.454.

WOODRUFF, J.; PARKSTONE, L. Aumento da resistência mecânica dos cabelos. **Cosmetics & Toiletries (Edição em Português)**, v.14, n.5, p.62-64, 2002.

ZUIDEMA, P.; GOVAERT, L.E.; BAAIJENS, F.P.T.; ACKERMANS, P.A.J.; ASVADI, S. The influence of humidity on the viscoelastic behavior of human hair. **Biorheology**, v.40, n.4, p.431-439, 2003.

CAPÍTULO III

Avaliação da Perda Proteica da Fibra Capilar

1. RESUMO

A fibra capilar pode ser dividida em três partes de composição e características diferentes (cutícula, córtex e medula). A cutícula, camada mais externa, é constituída predominantemente da proteína queratina que se organiza na forma de escamas sobrepostas, protegendo o córtex e a medula das agressões do meio externo. Assim como a cutícula, o córtex também é composto de queratina, que se apresenta na forma de feixes que garantem resistência mecânica à fibra capilar. A medula, ao contrário, não apresenta conteúdo protéico e pode estar presente ou não. O cabelo, portanto, é composto principalmente por proteínas, representando aproximadamente 90% de sua composição. Assim, quando o cabelo recebe tratamentos físicos e químicos, sua estrutura pode se danificar em função das alterações promovidas nas ligações químicas existentes entre as cadeias protéicas, como interações hidrofóbicas, pontes de hidrogênio ou ligações covalentes, como as pontes dissulfídicas, que se formam entre os aminoácidos cistinas, presentes em elevada concentração na fibra capilar. Assim sendo, um estudo sobre a perda protéica pode ajudar a analisar a extensão do dano causado à fibra capilar. O método de Lowry é um dos mais utilizados, sendo escolhido para avaliar a perda protéica das mechas tratadas com os diferentes alisantes. Os resultados obtidos para perda protéica em massa indicam que o sem tratamento alisante perdeu 1,18 mg/g cabelo; o tratamento que apresentou menos perda inicial foi o que utilizou carbocisteína (1,74 mg/g cabelo), porém antes da aplicação da piastra, quando ainda não temos o cabelo com aspecto liso; após o tratamento térmico, o valor sobe para 5,19 mg/g cabelo, sendo somente inferior à mecha tratada com creme contendo formaldeído a 5% (5,82 mg/g cabelo). Os tratamentos alisantes convencionais apresentaram perda de proteína de: tioglicolato de amônio (2,25 mg/g cabelo) e hidróxido de guanidina (2,40 mg/g cabelo). O ácido glioxílico causou perda de 3,16 mg/g cabelo.

Palavras-chave: Perda protéica, Espectrofotometria, Queratina, Fibra capilar, Alisamento, Relaxamento.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 A fibra capilar

A função dos cabelos é muito controversa, embora seja constatado que, biologicamente, protejam a pele. Culturalmente, os cabelos podem ser uma indicação de *status* e beleza (DRAELOS, 2000; SÁ DIAS, 2004; SHIEL, 2007).

Cada fibra de cabelo cresce em média 1cm/mês, totalizando 15km de cabelo por ano. Esse desempenho pode ser atribuído ao folículo capilar, um complexo órgão enraizado na derme, à profundidade de aproximadamente 4mm (FISHMAN, 2002).

A fibra capilar pode ser dividida em duas partes: raiz e haste. A haste é a parte mais visível e inerte dos cabelos, dividida em cutícula, córtex e medula. É constituída por células mortas, ricas em proteínas (90%), dentre as quais se encontra, principalmente, a queratina. Ela contém também melaninas, lipídios, água e outros microelementos. A raiz fica inserida na pele e é formada a partir de uma invaginação tubular da epiderme denominada folículo piloso. A formação do folículo capilar se inicia no terceiro mês da geração do embrião humano. No folículo piloso, há intensa atividade bioquímica e metabólica que leva ao desenvolvimento e ao crescimento da haste capilar. Ele é constituído pelo bulbo capilar, centro de produção do cabelo e pela papila dérmica (WARANUCH *et al.*, 2001; BERNARD, 2002; FISHMAN, 2002; GAMA, 2011).

O cabelo humano é composto, principalmente, de α -queratina (aproximadamente 80% (p/p)) e materiais não-queratinosos. As queratinas são formadas por cadeias polipeptídicas e se distinguem de outras proteínas por seu alto teor de pontes dissulfídicas (S-S) provenientes do aminoácido cistina. Essas pontes formam uma rede tridimensional com alta densidade de ligações cruzadas proporcionando ao cabelo alta resistência ao ataque químico. A redução dessas ligações causa mudanças nas propriedades mecânicas do fio (THIBAUT *et al.*, 2005; TOBIN, 2006; ROBBINS, 2012).

O cabelo, uma vez que deixa o bulbo capilar e aflora através do couro cabeludo, é uma substância morta. Assim, quando é danificado, não retoma as condições originais por meio de tratamento químico ou físico.

A **Figura 1** indica a representação de uma fibra capilar.

Figura 1. Esquema da fibra capilar.

Fonte: BICKMORE, 2004.

A ciência cosmética estuda meios para prevenir, qualificar e quantificar os danos no cabelo humano. Como já citado, morfológicamente, o cabelo é dividido em cutícula, córtex (cerca de 70% da fibra) e medula (às vezes não está presente). Alguns pesquisadores consideram, ainda, o complexo de membrana celular (CMC), 2% da fibra, que une as células corticais e cuticulares adjacentes (SÁ DIAS, 2004; VELASCO *et al.*, 2009; ROBBINS, 2012).

A cutícula tem papel fundamental como barreira protetora, sendo constituída por 6 a 10 camadas de células sobrepostas na direção longitudinal da fibra. Cada célula possui forma retangular e, devido ao modo como as células se sobrepõem, somente 1/6 delas ficam expostas na superfície do cabelo. Em um cabelo normal, essas camadas estão justapostas ao eixo do cabelo; no entanto, no cabelo danificado, a superfície se apresenta irregular e áspera (HALAL, 2009). A **Figura 2** indica, em detalhes, o cabelo, a haste capilar e o folículo piloso.

Figura 2. Esquema em detalhes do cabelo, da haste capilar e do folículo piloso.
Fonte: BICKMORE, 2004.

O esquema da estrutura da fibra capilar e suas subcategorias é apresentado na **Figura 3**.

Figura 3. Esquema da estrutura da fibra capilar, ilustrando as subestruturas do córtex e da cutícula.
Fonte: QUADFLIEG, 2003.

Os principais componentes da cutícula são a *camada A*, *exocutícula*, e a *endocutícula*, que apresentam reatividades químicas bem distintas.

A *camada A* e a *exocutícula* possuem alto teor de cistina (30 e 15% (p/p), respectivamente) e caráter hidrofóbico. A *exocutícula* apresenta alto nível de enxofre, sendo altamente reticulada por pontes de dissulfeto da cistina, enquanto a *endocutícula* apresenta menor nível de cistina e é degradada facilmente por enzimas. A *endocutícula* contém material não-queratinoso (3% p/p de cistina), como proteínas, enzimas, vitaminas, íons, ácidos nucleicos, açúcares, carboidratos e ácidos graxos, que, em sua maioria, são solúveis em água. Ao contrário, a *endocutícula* apresenta caráter hidrofílico e baixa resistência química, quando comparada com outras estruturas da cutícula (DRAELOS, 2005; SÁ DIAS, 2005; WEI *et al.*, 2005; ROGERS; KOIKE, 2009; ROBBINS, 2012).

A última subunidade é a *epicutícula*, uma fina camada hidrofóbica que envolve a cutícula (2,5mm), composta, principalmente, do ácido 18 metileicosanoico (18 MEA) unido a uma membrana proteolipídica que também é rica em cistina (12% (p/p)). O complexo de membrana celular (CMC) que se encontra entre as cutículas é um material hidrofílico rico em aminoácidos polares e lisina (2%(p/p)) (DRAELOS, 2005; SÁ DIAS, 2005; WEI *et al.*, 2005; ROGERS; KOIKE, 2009; ROBBINS, 2012). Segundo Swift & Bews (1974), provavelmente o CMC e a *endocutícula* sejam os maiores caminhos para dispersão dentro da fibra capilar.

2.2 Proteínas e aminoácidos

As proteínas são macromoléculas encontradas em todos os sistemas biológicos. São importantes polímeros biológicos formados por aminoácidos. A estrutura tridimensional e a atividade biológica das proteínas dependem das propriedades físico-químicas de seus componentes, os aminoácidos (KARP, 2005).

Quantitativamente, as proteínas são a classe mais abundante de biomoléculas, uma vez que representam mais de 50% do peso seco das células, muito mais do que outros biopolímeros importantes, como os ácidos nucleicos, os polissacarídeos ou os lipídeos. Cada aminoácido contém um grupo amino, um grupo carboxílico, um átomo de hidrogênio e um grupo R específico ligado ao átomo de carbono, chamado de α -carbono. O grupo R se refere à cadeia lateral e varia de tamanho, carga, tipo e composição química de um aminoácido para outro (KARP, 2005).

A principal proteína presente no cabelo é a queratina, nas formas alfa e beta, ilustrada na **Figura 4** (HALAL, 2009).

Figura 4. Queratina – proteína de forma tridimensional de α -hélice (α -queratina) constituída de cerca de 15 aminoácidos, principalmente o aminoácido sulfurado cisteína. Fonte: Adaptada de WILKINSON; MOORE, 1990.

A queratina é formada por cerca de 15 aminoácidos diferentes, que se repetem e interagem entre si. Na conformação α , cada cadeia peptídica enrola-se entre si mesma, na configuração de hélice. Na conformação β , as cadeias ficam semi estiradas, dispostas paralelamente. São as ligações intra moleculares que sustentam a configuração da cadeia. Entre os tipos de interação, há as pontes de hidrogênio e as cisteínicas, que são as ligações covalentes formadas entre os grupos ($-SH$) do aminoácido cisteína, presente na queratina (ROBBINS, 1994; FEUGHELMAN, 1997; WOLFRAN, 2003).

Essas ligações covalentes são responsáveis pelas “ondas” dos cabelos. A possibilidade de mudarmos a estrutura do cabelo, por meio de processos de oxidação e de redução da cisteína, é o que causa a modificação da aparência do cabelo, tornando-o liso ou ondulado (SÁ DIAS, 2004).

O cabelo que não sofreu tratamento físico-químico apresenta maior nível de cistina do que o cabelo alisado. A cistina é essencial para dar força ao cabelo; ela é um componente das ligações dissulfídicas, que são responsáveis pela resistência inerente do cabelo (KHUMALO *et al.*, 2010).

Os **Quadros 1 e 2** apresentam os 20 aminoácidos principais e os aminoácidos presentes no cabelo, respectivamente.

Quadro 1. Relação de vinte aminoácidos existentes na Natureza (PUGLIESE, 2005).

Quadro 2. Aminoácidos presentes no cabelo (organizado pelo autor com base em ROBBINS (1994) e WOLFRAN (2003).

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

Em cada fio de cabelo ocorre milhares de cadeias de α -queratina entrelaçadas em forma de espiral, sob a forma de placas que se sobrepõem, resultando em um longo e fino “cordão” protéico. Essas proteínas interagem fortemente entre si de várias maneiras, e, como resultado, os cabelos podem apresentar variadas formas: liso, ondulado, cacheado, afro-étnicos e muitas variações (HALAL, 2009).

2.3 Ação provocada por tratamentos físico-químicos e mecânicos nos cabelos

Para modificar a aparência, os cabelos são submetidos a modificações físico-químicas e mecânicas. Uma vez que danos irreversíveis ocorram, produtos cosméticos são utilizados para melhorar o aspecto do cabelo e/ou para prevenir uma futura deterioração durante o crescimento. Para que possa ser desenvolvido um produto com tais finalidades, torna-se necessário que sejam conhecidos os problemas que podem ocorrer em decorrência desses processos. Testes qualitativos e quantitativos que avaliem esses danos são necessários para que os efeitos preventivos das formulações cosméticas atinjam seu objetivo (SÁ DIAS, 2004; VELASCO *et al.*, 2009).

Uma vez que o cabelo é uma matéria morta, constituída principalmente por proteínas, a quantidade dessa classe de substâncias extraídas do cabelo durante os procedimentos de embelezamento pode ser usada como um dos índices para determinar os danos causados pelos procedimentos. Há diversos estudos abordando a perda de proteínas no cabelo, considerando que existe uma associação entre o

dano capilar e a perda de proteínas. Vários métodos espectrofotométricos têm sido propostos para a determinação de proteínas totais dos cabelos, mas não há uma metodologia universal para todos os meios (SÁ DIAS *et al.*, 2008).

Os métodos mais utilizados e mencionados nos estudos científicos são: Lowry, Bradforde Kjeldahi (LOWRY, 1951; BRADFORD, 1976; SANDHU; ROBBINS, 1993; SANDHU *et al.*, 1995; SÁ DIAS *et al.*, 2008); Kjeldahi (VILLA *et al.*, 2008).

O método de Lowry foi o escolhido para os testes neste estudo com alisantes. Ele tem sido utilizado para quantificar o dano no cabelo humano, após ser submetido a agitação vigorosa em água e meio de tensoativos. Quanto mais danificado o cabelo, maior a perda de proteína. Os valores de proteína são relativos, uma vez que a curva analítica é construída com os valores de absorbância para albumina de soro bovino (SBA). Este método é mais sensível para cistina, cisteína, histidina, triptofano e tirosina, do que para outros aminoácidos. Uma vez que o SBA é composto desses aminoácidos, comparado com 20-25% (p/p) no cabelo humano, a quantificação da perda de proteínas é similar aos valores absolutos e pode ser usada para comparação do dano ocasionado pelos procedimentos (LOWRY, 1951; SWIFT; BEWS, 1974; PETERSON, 1977; SANDHU; ROBBINS, 1993; SANDHU *et al.*, 1995; AGUIAR *et al.* 2003).

O método de Bradford determina as proteínas totais fazendo uso do corante Coomassie Brilliant Blue (BG-250) e se baseia na interação entre este e as macromoléculas de proteínas que contêm aminoácidos de cadeias laterais básicas ou aromáticas. No pH da reação, o sinergismo entre a proteína de alta massa molar e o corante mencionado provoca o deslocamento do equilíbrio do corante para a forma aniônica, que absorve intensamente a luz em 595nm (BRADFORD, 1976; GAMA, 2011).

O método de Kjeldhal determina as proteínas totais com base na percentagem de nitrogênio. A amostra é aquecida com ácido sulfúrico para que ocorra a digestão da mesma até que o carbono e o hidrogênio sejam totalmente oxidados. O nitrogênio da proteína é reduzido e transformado em sulfato de amônio. É feita a adição de hidróxido de sódio (NaOH) concentrado, a mistura é aquecida e a amônia liberada é incorporada em uma solução de ácido bórico de volume conhecido, resultando em borato de amônio, que é doseado com solução padronizada de ácido clorídrico (VILLA *et al.*, 2008; GAMA, 2011).

Existe a interferência de algumas substâncias usadas na precipitação da glicoamilase pelo álcool etílico, quando referendamos os métodos de Lowry e Bradford comparativamente, segundo os estudos feitos por Lucarinie Kilikian (1999). O método de Bradford não apresentou interferências, porém o de Lowry resultou em valores 20% superiores da concentração de proteína na presença de álcool etílico e do tampão Tris. Porém, apesar de terem sido identificadas as interferências, o método de Lowry pode avaliar com maior exatidão a elevação da pureza durante o fracionamento, por sua sensibilidade às proteínas e aos peptídeos de baixa massa molar.

No estudo de Inoue (2002), foram examinadas as mudanças nas proteínas dos cabelos, que estão acumuladas na parte interna do fio. Algumas proteínas são retiradas dos cabelos quando se aplicam tratamentos químicos. Esses pesquisadores partiram da hipótese de que os níveis de proteínas lábeis (proteínas solúveis retidas em vários tecidos queratinosos) estavam correlacionados com a denaturação das proteínas por tratamentos como ondulação permanente ou descoloração. Por meio de análises quantitativas, as proteínas lábeis apresentaram seus níveis aumentados drasticamente com o tratamento de permanente e a descoloração. Nessa pesquisa, o conteúdo de proteína foi medido pelo método *Bio Rad protein assay*, BioRad, CA, usando albumina bovina como padrão.

Price (1979) e Goldsmith (1979) analisaram artigos que mencionavam que o cabelo quebradiço, em comparação ao normal, apresenta baixo conteúdo de cistina. Há um consenso de que o decréscimo do conteúdo de cistina no cabelo é devido à redução na proporção de proteínas com alto teor de enxofre e ao decréscimo da síntese daqueles componentes ricos em enxofre; existe, porém, uma discordância sobre a existência na mudança de proteínas com baixas taxas de enxofre (PRICE, 1979; GOLDSMITH, 1979; GILLESPIE; MARSHALL, 1983).

3. OBJETIVOS

Este estudo visa comparar a perda protéica das mechas de cabelo cacheado cor castanho-escuro sem tratamento (virgem) com mechas tratadas com os diferentes tipos de ingredientes ativos alisantes (tioglicolato de amônio, hidróxido de guanidina (reação de hidróxido de cálcio com carbonato de guanidina), hidróxido de sódio, formaldeído (2,5, e 10%(p/p) ácido glioxílico isolado e associado à carbocisteína.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

4.1.1 Mechas de cabelo - Neste estudo foram utilizados cabelos caucasianos ondulados cor castanho escuro (**Figura 5**) fornecidas por “Andréa Lopes”¹.

De La Metrie *et al.* (2007) realizaram uma pesquisa na qual foram definidos oito tipos de cabelos encontrados globalmente, sem se referir a uma etnia humana. Os pesquisadores classificaram os tipos de cabelo a partir da medida de quatro parâmetros relacionados com curvatura ou de torção do cabelo. Os testes foram realizados considerando 2.449 indivíduos de 22 países diferentes. Existem gráficos indicando qual a maior incidência dos diversos tipos de cabelo em algumas regiões. No caso do Brasil, os tipos predominantes são III e IV. Optamos pelo tipo IV por ser mais ondulado e, portanto, as mudanças, quando efetuados os tratamentos, mais visíveis. As imagens da classificação dos cabelos e da distribuição dos tipos de cabelo no Brasil são apresentadas na **Figura 5**.

Figura 5. Classificação dos tipos de cabelos de acordo com sua ondulação.
Fonte: DE LA METRIE *et al.*, 2007.

¹Andréa Lopes é um fornecedor de mechas de cabelos naturais para diversas aplicações, localizado em São Paulo (SP).

4.1.2 Solventes e reagentes

- Hidróxido de sódio (Cromato Produtos Químicos[®]).
- Reagente de Folin- Ciocalteu 2 N (Cinética[®]).
- Sulfato de cobre (Cinética[®]).
- Tartarato de sódio potássio (Synth[®]).
- Carbonato de sódio (Synth[®]).
- Dodecil Sulfato de Sódio (Synth[®]).
- Lauril Sulfato de Sódio (Stepan Química[®]).

Todos os reagentes mencionados possuíam grau de pureza analítica (P.A.).

4.1.3 Substância química de referência

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

4.1.4 Equipamentos e acessórios

- Balança analítica - Sartorius[®].
- Balança semianalítica – Marte[®], modelo AS2000C.
- Banho de água quente com circulação Ultrasonic Clean[®], modelo 1600 Unique.
- Cubeta de quartzo com 1cm de caminho óptico.
- Espectrofotômetro UV-Visível- Beckman[®], modelo DU 640.
- Mini shaker IKA[®], modelo R1312.
- Luvas de procedimentos de polivinila.

4.2 Métodos

4.2.1 Tratamento das mechas

As mechas foram lavadas utilizando-se uma solução de lauriléter sulfato de sódio e, após a secagem, foram aplicados os distintos produtos alisantes, como é descrito em detalhes no **Capítulo I**.

Formulações dos produtos usados, veja Capítulo I, itens:

3.2.1 Tioglicolato de amônia (INCI: Ammonium thioglycolate).

3.2.2 Hidróxido de guanidina (INCI: Guanidine carbonate).

3.2.3 Hidróxido de sódio (INCI: Sodium hydroxide).

3.2.4 Ácido glioxílico (INCI: glyoxylic acid).

3.2.5 Creme de pentear – Emulsão base para formulação com formaldeído (INCI: formaldehyde) em solução a 37%, conhecido com “formol”. Neste estudo trataremos a solução como formaldeído.

3.2.6 Carbocisteína em reação com ácido glioxílico (INCI: glyoxyloylcarbocysteine (and) glyoxyloylkeratin amino acids (and) water).

Tratamento das mechas capilares, veja Capítulo I, itens:

3.5 Pré-tratamento das mechas.

3.7 (3.71 a 3.76) aplicação dos produtos alisantes nas mechas.

4.2.2 Quantificação de proteínas pelo método de Lowry modificado por Peterson

Neste trabalho, foi utilizado o método de Lowry modificado por Peterson. Esse ensaio baseia-se em duas reações: reação de Biureto e reação de Folin-Ciocalteu. Na reação de Biureto, as ligações peptídicas das proteínas reagem com Cu^{2+} em condições alcalinas, originando Cu^{1+} . Estes íons reagem com o reagente de Folin-Ciocalteu, composto dos ácidos fosfomolibdico e fosfotungístico, de maneira ainda pouco entendida. Sabe-se que a reação envolve a redução do fosfomolibdo tungstato a um composto de cor azul e a oxidação de aminoácidos aromáticos catalisada pelo cobre. Além disso, a intensidade da cor observada por espectrofotometria depende do conteúdo de tirosina e triptofano na queratina (PETERSON, 1977; SÁ DIAS 2004; WILSON; WALKER, 2010).

Ao término da reação de complexação, as soluções foram submetidas à leitura espectrofométrica a 750 nm (PETERSON, 1977). Todos os resultados foram obtidos a partir da curva padrão de albumina bovina padrão de referência secundário (teor de pureza de 96,1%).

4.2.2.1 Preparo dos reagentes-estoque

Solução de cobre-tartarato-carbonato (CTC)

Foram preparados 25mL desse reagente, nas seguintes proporções, empregando-se água destilada como solvente:

- 0,1% (p/v) Sulfato de cobre – CuSO_4 .
- 0,2% (p/v) Tartarato de sódio e potássio – $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$.
- 10% (p/v) Carbonato de sódio – Na_2CO_3 .

Solução de dodecilsulfato de sódio (SDS) 10% (p/v)

Foram pesados 2,5680g de dodecil sulfato de sódio (SDS), em balança analítica, dissolvidos em 25mL de água destilada.

Solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,8 Mol/L

Foram pesados 1,0256g de hidróxido de sódio, em balança analítica, dissolvidos em cerca de 25mL de água destilada.

4.2.2.2 Preparo das soluções de trabalho

Reagente A: misturaram-se, em balão volumétrico de 100mL: 25mL da solução de CTC com o mesmo volume da solução de hidróxido de sódio 0,8 Mol/L e da solução de SDS. O volume do balão foi completado com água destilada.

Reagente B: cerca de 8,4mL do reagente de Folin-Ciocalteu foram colocados em balão de 50mL, que teve seu volume completado com água destilada.

4.2.2.3 Validação de metodologia analítica

A validação da metodologia analítica é o processo que estabelece, por meio de estudos experimentais, que as características do método garantam os requisitos para a aplicação analítica pretendida, assegurando a confiabilidade dos resultados. Neste estudo, foram determinados linearidade, curva de calibração, limite de quantificação, limite de detecção, pesquisa de interferentes, precisão e exatidão (UNITED, 2000; BRASIL, 2003).

4.2.2.3.1 Linearidade e curva de calibração

Trata-se da capacidade da metodologia em demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração da substância em estudo presente na amostra, respeitando-se um intervalo de concentração. A linearidade é avaliada por meio da curva de calibração e por análise estatística adequada.

Foram pesados em balança analítica exatamente 50mg de albumina bovina padrão de referência secundário (teor de pureza de 96,1%), transferidos para um balão volumétrico de 50mL, sendo seu volume completado com água destilada para solução final de 1mg/mL. Foram realizadas diluições em balões volumétricos de 100mL, a partir da solução 1mg/mL, originando soluções de concentrações 5, 10, 20, 40, 60, 80 e 100µg/mL de albumina padrão de referência secundário.

Retiraram-se alíquotas de 2mL de cada um dos balões de 100mL, que foram submetidas ao ensaio de quantificação protéica descrito no **item 4.2.4** (realização de seis réplicas para cada concentração).

4.2.2.3.2 Limite de detecção

Para a determinação do limite de detecção, foi preparada uma solução de albumina padrão secundário (teor de pureza de 96,1%) de 1 mg/mL e, a partir desta, foram realizadas diluições em água destilada, obtendo-se, como concentrações finais: 2, 4, 6, 8, 10 e 12, µg/mL. Para cada concentração, foram retiradas alíquotas de 2mL, que foram submetidas ao ensaio descrito no **item 4.2.4**. O ensaio foi realizado em quintuplicata.

O limite de detecção foi calculado a partir da **Equação 1** descrita a seguir.

$$LD = \frac{DPa \times 3}{IC}$$

Equação 1. Cálculo do limite de detecção (LD), sendo, DPa o desvio padrão dos interceptos com o eixo y; e o IC, a média dos coeficientes angulares das curvas analíticas.

4.2.2.3.3 Limite de quantificação

Para a determinação do limite de quantificação, foram usados os resultados das absorbâncias obtidos para o cálculo do limite de detecção, que foram substituídos na **Equação 2**.

$$LQ = \frac{DPa \times 10}{IC}$$

Equação 2. Cálculo do limite de quantificação (LQ), sendo, DPa o desvio padrão dos interceptos com o eixo y; e o IC, a média dos coeficientes angulares das curvas analíticas.

4.2.2.3.4 Pesquisa de interferentes

A pesquisa de interferentes foi realizada: A) na água de lavagem obtida pelo umedecimento das mechas não tratadas com água sem laurilsulfato de sódio; B) na água de lavagem das mechas com o uso do lauril sulfato de sódio; C) na água de lavagem das mechas após a aplicação do creme-base alisante com tioglicolato de amônia sem neutralização; e D) na água de lavagem das mechas com creme alisante e neutralização.

Foram retiradas alíquotas de 2 mL de cada solução, que foram submetidas ao ensaio descrito no **item 4.2.4** em triplicata.

4.2.2.3.5 Precisão e exatidão

Na determinação da precisão e da exatidão da metodologia analítica, foram utilizadas três amostras de 100mg de cabelo sem tratamento, que foram colocadas em erlenmeyer de 250 mL com 15mL de água destilada. A mistura foi deixada em banho de ultrassom por período de 40min, à temperatura ambiente, sendo posteriormente filtrada em papel de filtro quantitativo.

Para o estudo da exatidão foi utilizado o método de adição de padrão. Uma solução de albumina padrão de referência secundário de 1mg/mL foi preparada e adicionada ao filtrado, de modo a resultar em concentração de 80µg/mL. Estas foram submetidas ao ensaio descrito no **item 4.2.4**, com realização de réplicas de 6, resultando no total de 18 leituras.

A precisão foi calculada por desvio padrão relativo (DPR) ou coeficiente de variação (CV), a partir da **Equação 3**.

$$DPR = \frac{DP}{CMD} \times 100$$

Equação 3. Cálculo da precisão (medida em porcentagem), sendo DPR, o desvio padrão relativo; DP, o desvio padrão médio dos valores das concentrações protéicas; CMD, a concentração média determinada.

A exatidão foi calculada pela relação entre a concentração média determinada experimentalmente e a concentração teórica correspondente, como pode ser visto na **Equação 4** descrita a seguir.

$$E(\%) = \frac{CME}{CMT} \times 100$$

Equação 4. Cálculo da exatidão (medida em porcentagem), sendo CME, a concentração média determinada experimentalmente; e CMT, a concentração média teórica.

4.2.3 Preparo das amostras de cabelo para a reação de quantificação de proteínas

O ensaio de quantificação de perda protéica das mechas de cabelo sem tratamento e as tratadas com os alisantes foi realizado iniciando-se com a pesagem de 100mg de cabelo. Essas amostras foram colocadas em erlenmeyers de 250 mL, ao qual foram adicionados 15mL de água destilada. As suspensões foram submetidas ao banho de ultrassom por 40min. Filtraram-se as suspensões em papel de filtro qualitativo e uma alíquota de 2mL do filtrado de cada amostra foi submetida ao ensaio da quantificação de proteína descrito no **item 4.2.3**.

As leituras de absorbância obtidas foram substituídas na equação da curva analítica, determinando-se as concentrações de proteína (equivalente em albumina) provenientes das mechas de cabelo. A perda protéica foi expressa em g de proteína/g de cabelo.

4.2.4 Ensaio de quantificação de proteína

A quantificação do teor de proteína, tanto da albumina bovina padrão de referência secundário (teor de pureza de 96,1%) utilizada na validação da metodologia analítica, quanto dos filtrados obtidos a partir das amostras de cabelo, foi determinada segundo a metodologia descrita abaixo, em triplicata:

- 1) Colocaram-se 2mL de cada diluição de albumina padrão de referência secundário ou do filtrado proveniente das amostras de cabelo (ou água destilada, no caso do branco) em um tubo de ensaio;
- 2) Acrescentaram-se 2mL de reagente A, com agitação;
- 3) Aguardaram-se 10min para o processamento da reação;
- 4) Acrescentaram-se 1mL de reagente B, com agitação;
- 5) Aguardaram-se 30min ao abrigo da luz;
- 6) Procedeu-se à leitura das soluções em espectrofotômetro a 750nm, utilizando-se água destilada como branco de leitura.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Validação de metodologia analítica

5.1.1 Linearidade e curva analítica

Os valores de absorbância obtidos a partir das diferentes diluições da albumina bovina padrão de referência secundário (teor de pureza de 96,1%) encontra-se na **Tabela 1**, sendo a curva analítica apresentada na **Figura 6**.

Tabela 1. Absorbâncias obtidas a 750 nm para construção da curva analítica da albumina padrão de referência secundário (teor de pureza de 96,1%).

Concentração de albumina (µg/mL)	Abs1	Abs2	Abs3	Abs4	Abs5	Abs6	Média	DP
5	0,117	0,114	0,116	0,122	0,123	0,123	0,119	0,0040
10	0,150	0,150	0,148	0,151	0,147	0,149	0,149	0,0015
20	0,203	0,205	0,203	0,203	0,205	0,203	0,204	0,0010
40	0,298	0,299	0,303	0,298	0,300	0,298	0,299	0,0020
60	0,381	0,384	0,385	0,384	0,385	0,385	0,384	0,0015
80	0,460	0,469	0,462	0,464	0,463	0,467	0,464	0,0033
100	0,527	0,533	0,531	0,527	0,525	0,537	0,530	0,0045

Legenda: Abs= valores de absorbância - 1 a 6 réplicas; DP= desvio padrão.

Figura 6. Curva analítica para albumina padrão de referência secundário (teor de pureza de 96,1%) a 750 nm.

A equação da reta obtida a partir da **Figura 6** e o coeficiente de correlação linear são apresentados na **Equação 5**.

$$y = 0,0043 x + 0,1113, R^2=0,994$$

Equação 5. Equação de reta da curva analítica para albumina padrão de referência secundário (teor de pureza de 96,1%).

A linearidade é a habilidade que o método tem de produzir resultados que são diretamente, ou por meio de transformações matemáticas, proporcionais à concentração da substância em análise na amostra, dentro de uma variação determinada (BRASIL, 2003).

A análise por espectrofotometria forneceu uma curva linear dos valores da absorbância medidos em 750 nm contra concentrações de albumina padrão que variavam de 10,0 a 100,09 µg/mL em água destilada, confirmando dados da literatura obtidos por Sá Dias (2004) e Gama (2010).

O valor do coeficiente de correlação linear de $R^2=0,994$ está de acordo com o critério de aceitação da legislação brasileira, que exige valor de $R^2 \geq 0,99$ (BRASIL, 2003).

5.1.2 Precisão e exatidão

As leituras de absorbâncias obtidas no ensaio de precisão e exatidão são apresentadas na **Tabela 2**.

De acordo com a **Equação 3**, a precisão foi expressa a partir do DPR (desvio padrão relativo), fornecendo valor de 4,53%. Com relação à exatidão, esta foi calculada a partir da **Equação 4**, fornecendo valor de 96,4%.

Tabela 2. Precisão e exatidão da validação do ensaio de quantificação de perda protéica.

Amostra		Absorbância ($\lambda=750$ nm)	Concentração protéica ($\mu\text{g/mL}$)	Massa de proteína (mg/g de cabelo)	Precisão (%)	Exatidão (%)
Padrão		0,462	80,0	12,00	4,53	96,42
A1	1	0,453	79,46	11,91		
	2	0,444	77,37	11,61		
	3	0,444	77,37	11,61		
	4	0,443	77,14	11,57		
	5	0,442	76,91	11,54		
	6	0,441	76,67	11,50		
A2	1	0,460	81,09	12,16		
	2	0,458	80,63	12,09		
	3	0,452	79,23	11,88		
	4	0,454	79,70	11,96		
	5	0,453	79,46	11,92		
	6	0,452	79,23	11,88		
A3	1	0,426	73,19	10,98		
	2	0,440	76,44	11,47		
	3	0,453	79,46	11,92		
	4	0,397	66,44	9,97		
	5	0,435	75,28	11,29		
	6	0,427	73,42	11,01		
Média		-	-	11,57		
DP		-	-	0,5226		

Legenda: A1 a A3 são amostras de 100 mg de cabelo sem tratamento, sendo 1 a 6 as réplicas das amostras; e DP é o desvio padrão.

5.13 Limite de detecção

Para a determinação do limite de detecção, foram feitas cinco curvas analíticas com base nas absorbâncias de diferentes concentrações de albumina de 2,4,6,8,10e 12 $\mu\text{g/mL}$. Os resultados das absorbâncias obtidos são apresentados na **Tabela 3**.

Tabela 3. Absorbâncias a 750nm para soluções de albumina padrão de referência secundário para a determinação do limite de detecção.

Concentração de albumina (µg/mL)	Abs1	Abs2	Abs3	Abs4	Abs5
2,0	0,090	0,088	0,089	0,089	0,090
4,0	0,101	0,105	0,102	0,101	0,101
6,0	0,109	0,112	0,113	0,112	0,114
8,0	0,124	0,126	0,120	0,122	0,124
10,0	0,134	0,136	0,135	0,135	0,135
12,0	0,146	0,146	0,145	0,150	0,150

Legenda: Abs=valores de absorbância - 1 a 5 réplicas.

A partir da **Tabela 3**, obtiveram-se cinco curvas analíticas, com as quais foram calculados o coeficiente angular da reta, o intercepto com o eixo y, o coeficiente de correlação linear e a equação da reta de cada curva. Os resultados são apresentados na **Tabela 4**.

Tabela 4. Parâmetros das curvas analíticas obtidas com os dados de absorbância da **Tabela 3**.

Curva analítica	IC	Y	Equação da reta	R ²
1	0,0056	0,0779	$y = 0,0056x + 0,0779$	0,996
2	0,0057	0,0791	$y = 0,0057x + 0,0791$	0,991
3	0,0055	0,0787	$y = 0,0055x + 0,0787$	0,994
4	0,0060	0,0765	$y = 0,006x + 0,0765$	0,996
5	0,0059	0,0778	$y = 0,0059x + 0,0778$	0,997
Média	0,00574	0,0780	$y = 0,0057x + 0,0780$	0,995
DP	0,00021	0,0010	-	0,002

Legenda: IC= coeficiente angular da reta; y= intercepto com o eixo Y; R²= coeficiente de correlação linear. 1 a 5: réplicas da curva analítica.

Com base na **Equação 1**, o limite de detecção obtido foi de 0,52µg/mL, a menor concentração protéica que pode ser detectada pelo método, porém, não necessariamente quantificada, sob condições experimentais estabelecidas.

5.1.4 Limite de quantificação

Para o cálculo do limite de quantificação, foram utilizados os dados das **Tabelas 3 e 4**. Com base na **Equação 2**, obteve-se limite de quantificação de 1,74µg/mL.

5.1.5 Pesquisa de interferentes

A pesquisa de interferentes realizada nas águas de lavagem obtidas do umedecimento das mechas sem e com lauril sulfato de sódio, e após aplicação do creme alisante com e sem neutralização, forneceu os seguintes resultados apresentados na **Tabela 5**.

Tabela 5. Absorbâncias observadas na pesquisa de interferentes realizada nas águas de lavagem de diferentes condições.

Mechas de cabelo	Tratamento	Abs ₁	Abs ₂	Abs ₃
Sem tratamento	Sem laurel	-0,022	-0,024	-0,021
	Com laurel	-0,014	-0,008	-0,009
Com creme-base alisante	Sem neutralização	0,953	0,970	0,933
	Com neutralização	0,017	0,016	0,020

Legenda: Abs =valores de absorbância; 1 a 3: réplicas.

Os valores de absorbâncias obtidos não foram significativos, já que se encontram abaixo dos limites de detecção e quantificação, exceto para a água de lavagem após a aplicação do creme alisante sem neutralização, que forneceu valor médio de 29,32 mg proteína/g cabelo.

5.2 Perda protéica das mechas de cabelo

Inicialmente, a proteína reage com íons cúpricos (Cu²⁺) em solução (pH próximo a 10,0), provenientes do sulfato de cobre e em meio de hidróxido e

carbonato de sódio. Para garantir a estabilidade da solução e evitar a precipitação do cobre, adiciona-se o reagente tartarato de sódio/potássio. Forma-se um complexo entre os íons cúpricos e aminoácidos, extraídos da fibra capilar. O molibdênio, componente do reagente Folin-Ciocalteu, é reduzido pelo cobre ligado à proteína e a coloração do meio reacional muda de amarelo para azul, cuja leitura espectrofotométrica é realizada no comprimento de onda de 750nm (WILSON; WALKER, 2010).

A espectrofotometria é uma técnica que se baseia na absorção da radiação entre os comprimentos de onda ultravioleta e infravermelho. O espectrofotômetro é um aparelho que faz passar um feixe de luz monocromática através de uma solução e mede a quantidade de luz que foi absorvida por essa solução. Cada substância apresenta seu espectro de absorção, ou seja, absorve radiação em diferentes comprimentos de onda com intensidade diferente. Se a substância absorve determinado comprimento de onda, ela deixa passar o restante (SKOOG *et al.*, 2006).

São princípios da absorção da luz:

A absorção da luz é maior quanto mais concentrada é a solução.

1) A absorção da luz é tanto maior quanto maior for a distância percorrida pelo feixe luminoso através das amostras.

Sendo I_0 a intensidade luminosa incidente na amostra e I_T a intensidade luminosa que não é absorvida pela amostra, a relação entre essas variáveis e absorbância é definida como:

$$A = \log_{10} I_0/I_T$$

Equação 6. Relação entre absorbância, intensidade luminosa incidente na amostra e intensidade luminosa que não é absorvida pela amostra. **Legenda:** A: absorbância em λ fixo; I_0 : intensidade luminosa incidente na amostra; I_T : intensidade luminosa que não é absorvida pela amostra (SKOOG *et al.*, 2006).

A relação entre absorbância (fornecida pelo equipamento espectrofotômetro) e concentração da substância na amostra é dada pela Lei de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l$$

Equação 7. Relação entre absorbância e concentração da amostra. **Legenda:** A: absorbância em λ fixo; ϵ : constante característica da substância em determinado λ ; c: concentração da solução absorvente; l: distância percorrida pelo feixe luminoso através da amostra (SKOOG *et al.*, 2006).

As mechas de cabelo tratadas com alisantes e as sem tratamento alisante foram analisadas, procedendo-se ao **ensaio 4.2.3**. As concentrações protéicas (equivalentes em albumina) foram calculadas a partir da equação de reta, apresentada na **Equação 5**. Os resultados são apresentados na **Tabela 6** e na **Figura 7**.

Tabela 6. Perda protéica das mechas de cabelo tratadas com alisantes químicos e sem tratamento.

Tipos de alisantes químicos	Abs ₁	Abs ₂	Abs ₃	Média das absorbâncias	Concentração protéica (µg/mL)	Massa de proteína (mg/g de cabelo)
Cabelo sem tratamento	0,145	0,144	0,146	0,145	7,84	1,18
Tioglicolato de amônia	0,188	0,165	0,175	0,176	15,0	2,25
Tioglicolato de amônia com piastra	0,248	0,249	0,240	0,246	31,3	4,70
Hidróxido de sódio	0,206	0,169	0,182	0,186	17,4	2,61
Hidróxido de guanidina	0,180	0,181	0,179	0,180	16,0	2,40
Formaldeído 2%	0,267	0,173	0,149	0,196	19,7	2,96
Formaldeído 5%	0,130	0,127	0,126	0,128	3,88	5,82
Formaldeído 10%	0,186	0,174	0,179	0,180	16,0	2,40
Carbocisteína 1	0,163	0,162	0,157	0,161	11,6	1,74
Carbocisteína 1 com piastra	0,165	0,327	0,288	0,260	34,6	5,19
Ácido Glioxílico	0,214	0,217	0,214	0,215	24,1	3,16

Legenda: Abs= absorbância.

Figura 7. Perda protéica expressa em albumina das mechas de cabelo tratadas com alisantes químicos/térmico e sem tratamento químico ou térmico.

Analisando os dados da **Tabela 6**, que são ilustrados na **Figura 7**, verificamos que o tratamento que ocasionou maior perda de massa em proteína foi o que utilizou formaldeído a 5,0%, seguido dos tratamentos que empregaram, além do tratamento químico, o térmico (piastra), no caso da carbocisteína associada ao ácido glioxílico e tioglicolato de amônio. O emprego do ácido glioxílico apresentou maior perda de massa em proteína do que o formaldeído a 2% e a 10%. Seria esperado que o formaldeído a 10% ocasionasse maior perda de proteína do que a 2 ou 5%; uma possível explicação é que o valor obtido seria resultado da maior formação de filme pelo processo de plastificação que ele gera. Os tratamentos com hidróxido de sódio, hidróxido de guanidina, tioglicolato de amônio e carbocisteína 1 foram os que apresentaram menor ou maior perda de massa em proteínas, comparados ao cabelo sem tratamento alisante. Entre estes, o aumento da perda de proteína equivalente em albumina cresce no sentido tioglicolato de amônio, hidróxido de guanidina, hidróxido de sódio e tioglicolato de amônio com piastra. Este resultado corrobora os estudos realizados por Sá Dias (2004).

O uso da piastra, tanto no tratamento com alisante tioglicolato de amônio como com carbocisteína associada ao ácido glioxílico, elevou a perda protéica em

relação ao não uso desta. Porém, no segundo caso, é essencial para o êxito do alisamento, conforme mostrado na **Figura 8**.

Figura 8. Mechas tratadas com produto alisante contendo como ingrediente ativo carbocisteína em reação com ácido glioxílico. A Figura **(A)** apresenta a mecha após o tratamento. A Figura **(B)** a mecha após tratamento e aplicação da piastra.

No caso do tioglicolato de amônio, esse procedimento não é necessário, embora muitos profissionais o empreguem, logrando melhor resultado – como é apresentado na **Figura 9**.

Figura 9. A e B Mechas tratadas com produto alisante contendo como componente ativo tioglicolato de amônio. A Figura **(A)** mostra a mecha após o tratamento e a Figura **(B)**, após a aplicação do tratamento e da piastra.

Os resultados obtidos demonstraram que, quando se aplicou somente o tratamento químico, nesses dois casos, a perda de massa em proteínas é menor do que após o uso da piastra, indicando que o tratamento térmico fragiliza ainda mais os cabelos. Porém, é prática comum utilizada nos salões de cabelereiro e uso doméstico.

Devido às propriedades elásticas do cabelo, quando o alisamento ou a ondulação é obtido somente por ação térmica, o resultado só se mantém até a próxima lavagem, uma vez que o formato é dado pelas pontes de hidrogênio, que são quebradas e o cabelo retorna ao seu formato original (BOGA *et al.*, 2014).

O estudo detalhado da influência do tratamento térmico será abordado no **Capítulo IV**.

É importante lembrar que os alisantes utilizados atuam por mecanismos com algumas similaridades, mas em valores de pH muito diferentes (meios alcalino e ácido). Esta característica pode influenciar na perda de proteínas nos cabelos.

- O tioglicolato de amônio atua por oxidorredução, em pH de meio alcalino. O tiol como agente redutor quebra as ligações dissulfídicas da queratina. Durante a fase de redução, o cabelo é mecanicamente estirado. A deformação ocorre em nível molecular, com o deslizamento entre as cadeias polipeptídicas. Durante o processo, o cabelo deve permanecer o mais estirado possível, para melhor resultado. Para que a forma seja mantida, as ligações dissulfídicas (CyS-SCy) são reformadas por um agente oxidante; em geral, utiliza-se o peróxido de hidrogênio (QUADFIELD, 2003; SÁ DIAS, 2004; HALAL, 2012). A **Figura 10** ilustra o mecanismo de oxidorredução.

Figura 10. Esquema do processo de redução e oxidação de duas cadeias de políptídeos ligadas a uma ponte dissulfídica.

Fonte: QUADFIELD, 2003.

- Os hidróxidos atuam por lantionização, em pH meio alcalino. Durante o processo, tanto as pontes dissulfídicas como as cadeias de proteínas são rompidas; a lantionina é formada, durante o tratamento alcalino, como indicado na **Figura 11**. O processo é irreversível (QUADFIELD, 2003; SÁ DIAS, 2004; HALAL, 2012).

Figura 11. Esquema da formação de lantionina (ponte monossulfídica) de CyS-SCy (ponte dissulfídica) durante um tratamento alcalino.

Fonte: QUADFIELD, 2003.

- O formaldeído atua em meio ácido. Muitas das ligações que o formaldeído estabelece com as proteínas são fáceis de se romper pela simples lavagem dos cabelos. A reação mais importante é aquela na qual o formaldeído participa na reestruturação do fio de cabelo, por meio da adição nucleofílica do grupo tiol (-SH-) à carbonila do aldeído (formaldeído ou glutaraldeído); assim, as pontes dissulfídicas são estabelecidas, contendo um grupo metilênico entre os átomos de enxofre, a ponte metilênica, como mostrado na **Figura 12** (DRAHAL, 2010; PINHEIRO, 2010).

Figura 12. Equação de reação de alisamento capilar utilizando formol (solução de formaldeído a 37%).

Fonte: PINHEIRO, 2010.

O grupo aldeídico pode combinar-se com o nitrogênio e com alguns outros átomos das proteínas ou com dois átomos, se eles estiverem bem próximos, formando uma ligação cruzada $-\text{CH}_2-$ denominada ponte metilênica (KIERNAN,

2000). Na prática, a solução de “formaldeído” é misturada a uma de queratina hidrolisada contendo aminoácidos carregados positivamente em uma emulsão condicionadora. O produto final é aplicado aos fios e espalhado com o auxílio de um pente. Em seguida, utilizam-se o secador e a piastra (inúmeras vezes). O formaldeído se liga às proteínas da cutícula e aos aminoácidos hidrolisados da solução de queratina, formando um filme plastificante hidrofóbico ao longo do fio, impermeabilizando-o e mantendo-o rígido e liso (ABRAHAM *et al.*, 2009; DRAHAL, 2010).

- O ácido glicólico libera aldeídos que promovem a quebra das pontes de cistina da fibra capilar. O produto final que utiliza o ácido glicólico apresenta pH baixo (menor que 2,0) e, quando aplicado nos cabelos, o produto penetra através das cutículas, agindo no interior do fio (córtex), de forma similar aos alisantes/relaxantes convencionais de meio alcalino (pH elevado). O ácido glicólico, em solução aquosa, apresenta comportamento semelhante ao do formol (produto da principal reação de decomposição), porém em menor proporção, com processo de bio polimerização da queratina (plastificação) (BACK, 1958; WAN-JIAN DING *et al.*, 2005; TADDEI *et al.*, 2014). Bogaet *al.* (2014) focaram sua atenção na possibilidade de reações reversíveis entre os cabelos e os aldeídos; uma opção é o ataque nucleofílico no átomo de carbono do carbinol pelos nucleófilos situados na extremidade da cadeia de alguns aminoácidos da queratina, aquelas que apresentam enxofre, oxigênio e nitrogênio são particularmente boas candidatas para produzir as iminas e hemiacetais, respectivamente, por reação com aldeído.
- Carbocisteína associada ao ácido glicólico. A extrema solidez e a insolubilidade da queratina são atribuídas à grande quantidade de cistina presente no cabelo (16,6-18,0%). A queratina possui dois grupos reativos, amino e carboxílico, que se ligam às cadeias polipeptídicas com ligação dissulfídica. Os produtos de mercado que apresentam como apelo a “carbocisteína”, em verdade são associações que contém ácido glicólico em reação com outras matérias-primas associadas. Um destes produtos cita que sua base é a sinergia de oxoacetamidas ácidas, e a associação desse componente com carbocisteína e oxoacetamidas amino ácidos. Esta composição permite o enfraquecimento das ligações hidrogeniônicas e salinas do cabelo, assim como, teoricamente, permite a interconvenção das

ligações cisteínicas da superfície da fibra capilar. É mencionado que se deve usar a piastra com temperaturas mínima de 200°C e máxima de 230°C, para se obter mudança temporária na estrutura capilar (DI DOMENICO *et al.*, 2010).

É sempre importante ressaltar que formaldeído, glutaraldeído e ácido glioxílico são componentes ativos proibidos pela ANVISA (2009; 2014) para o uso em formulações de alisantes capilares.

6. CONCLUSÕES

Os testes realizados demonstram que os parâmetros analíticos e o processo de validação foram precisos, exatos e sensíveis, de acordo com os valores esperados para a linearidade para albumina bovina padrão na escala de concentração entre 10 e 100 µg/mL ($R^2 = 0,9942$), com especificidade para a determinação de proteínas totais expressas em albumina em 750 nm com precisão de 4,53% e exatidão de (96,42%), limites de detecção (0,52 µg/mL) e de quantificação (1,74 µg/mL).

As mechas que tiveram tratamento alisante apresentaram maior (valor) perda de proteínas em massa do que a mecha que não teve alisamento (1,18 mg/g cabelo). O dano é incrementado quando se utiliza um tratamento térmico adicionalmente, como no caso da carbocisteína (5,19 mg/g cabelo) e do tioglicolato de amônio (4,70 mg/g cabelo).

A **Tabela 7** apresenta os valores de perda de proteína do menor (carbocisteína associada ao ácido glioxílico) ao maior (formol 5,0%).

Tabela 7. Valores da perda de proteína em massa.

Tratamento aplicado	Massa de proteína (mg/g de cabelo)
Cabelo sem tratamento alisante	1,18
Carbocisteína 1	1,74
Tioglicolato de amônia	2,25
Hidróxido de guanidina	2,40
Formaldeído 10,0%	2,40
Hidróxido de sódio	2,61
Formaldeído 2,0%	2,96
Ácido glioxílico	3,16
Tioglicolato de amônia com piastra	4,70
Carbocisteína 1 com piastra	5,19
Formaldeído 5,0%	5,82

7. REFERÊNCIAS

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

AGUIAR, S.S.; GOMES, A.L.; RAMOS, A.A.; OSAWA, C.C.O uso do método de Lowry para a determinação de danos em cabelos quimicamente tratados e da ação protetora de diferentes silicones. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO E IBÉRICO DE QUÍMICOS COSMETICOS, 16, Cartagena das Índias, 2003. **Anais**. Cartagena das Índias: Asociación Colombiana de Ciencia y Tecnología Cosmética, 2003. CD-ROM.

ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução- RDC nº 36, de 17 de junho de 2009 ANVISA alerta sobre o uso de formol em alisamento capilar. Anvisa alerta sobre o uso de formol em alisamento capilar.** Disponível em <http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em 08 jan 2013a.

ANVISA- Agência Nacional de Vigilância Sanitária **Resolução- RDC nº 36, de 17 de junho de 2009.** Disponível em <http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em 08 jan 2013 c.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Cosméticos - Formol, Glutaraldeído, Alisante e Escova Capilar. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br>. Acesso em 08 jan 2013b.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância em Uso de Ácido Glicóxico em Produtos Cosméticos. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br>. Acesso em 28 nov 2014.

BERNARD, B.A. Hair Biology: an update. **International Journal of Cosmetics Science**, n.24, p.13-16, 2002.

BACK, R.A.; YAMAMOTO, S. The gas-phase photochemistry and thermal decomposition of glyoxylic acid. **Canadian Journal of Chemistry**, v.63, p.542-548, 1985.

BICKMORE, H.R. **Milady's hair removal techniques: a comprehensive manual**. New York: Thomson Delmar Learning. 2004. 305p.

BOGA, C. TADDEI, P. MICHELETTI, G; ASCARI F.; BALLARIN, B.; MOROGI M.; GALLI, S. Formaldehyde replacement with Glyoxilic acid in a semi permanent hair straightening: a new and multidisciplinary investigation. **International Journal of Cosmetic Science**, v.36, n.5, p. 459-470, 2014.

BRADFORD, M. M. A Rapid and Sensitive Method for the Quantitation of Microgram Quantities of Protein Utilizing the Principle of Protein-Dye Binding., Department of Biochemistry, University of Georgia, **Analytical Biochemistry**, v.72, p.248-254, 1976.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução R.E. n. 899, de 29 de maio de 2003. Determina a publicação do "Guia

para validação de métodos analíticos e bioanalíticos”. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 29 de maio de 2003. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em 15 dez. 2011.

COZZONE, A.J. **Proteins: Fundamental Chemical Properties**. Encyclopedia of Life Sciences, Macmillan Publishers, Nature Publishing Group, p.1-10, 2002.

DE LA METRIE, R.; SAINT-L'EGER, L.G.; GARCEL, A.; PORTER, C.; LANGANEY, A. Shape variability and classification of human hair: A worldwide approach. **Human Biology**, v. 79, n. 3, p. 265- 281, 2007.

DI DOMENICO, J.; SOUSA, F.; APPAS, C. T. F. Remodelagem Capilar, Polytechno, p.40,. 2010 [apostila]

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

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

DRAHAL, C; Hair Straighteners.**Chemical & Engineering News**, v,88, n.45, Nov 2010,Disponível em:<http://cen.acs.org/articles/88/i45/Hair-Straighteners.html>, Acesso em 02 Set 2012.

FEUGHELMAN, M. Morphology and properties of hair. In: JOHNSON, D.H., ed. **Hair and hair care**, New York: Marcel Dekker, 1997.

FISHMAN, H.M. A closer look at the hair. **Happi Magazine**, 2002. p.48.

GAMA, R.M. **Avaliação do dano à haste capilar por tintura oxidativa aditivada ou não de substância condicionador**. São Paulo, 2010. 160p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Universidade de São Paulo.

GAMA, R.; BALOGH, T.; SÁ DIAS, T.C.; BEDIN, V.; BABY, A.; MATOS, J.R.R.; VELASCO, M. Thermal analysis of hair treated with oxidative hair dye under influence of conditioners agents. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.106, n.2, p. 399-405, 2011.

GILLESPIE, J.M.; MARSHALL, R.C. A comparison of the proteins of normal and trichothiodystrophic human hair. **The Journal of Investigative Dermatology**, v.80, n.3, p.195-202, 1983.

GOLDSMITH, L.A. Molecularmechnismen der genetic bedingtenhaarkrankheiten, haar und haarkrankheiten, editadopor CE Orfanos, Stuttgart, Alemanha, Gustav Fischer Verlag, p.343-369, 1979.

HALAL, J. **Hair structure and chemistry simplified**. 5.ed. Canada: Cengage Learning, 2009. 304p.

HALAL, J. Tricologia e a química cosmética capilar. 1ª Ed. Cengage Learning, 2012, 193, 222 e 224p.

INOUE, T.; ITO M.; KIZAWA, K. Labile proteins accumulated in damage hair upon permanent waving and bleaching treatments, *Journal of Cosmetic Science*, v.53, n.6, p. 337-344, 2002.

KARP, G. **Biologia celular e molecular: conceitos e experimentos**. Barueri: Manole, 2005. 832p.

LOWRY, O.H.; ROSEBROUGH, N.J.; FARR, A.L.; RANDALL, R.J. Protein measurement with the folin phenol reagent. **Journal of Biological Chemistry**, v.193, p.265-275, 1951.

LUCARINI, A.C.; KILIKIAN, B.V. Comparative study of Lowry and Bradford methods: interfering substances. **Biotechnology**, v.13, n.2, p.149-154, 1999.

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

PRICE V.H. Strukturanomalien des Haarshaftes, haar und haarkrankheiten. Editado por Ce Orfanos, Stuttgart, Alemanha, Gustav Fischer Verlag, p.387-446, 1979.

PUGLIESE, T. P. Advanced professional Skin Care. The topical Agent, LLC, Bernville, PA, 453p. , 2005.

QUADFLIEG, J. M.; Fundamental properties of Afro American hair as related to their straightening/relaxing behavior. Holzminden, Alemanha, 2003, 154p. Dissertação de doutorado, Universidade de Holzminden.

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

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

ROGERS, G.; KOIKE, K. Laser capture microscopy in a study of expression of structural proteins in the cuticle cells of human hair. **Experimental Dermatology**, v.18, p.541-547, 2009.

SÁ DIAS, T.C. **Análise da ação condicionadora de substâncias cosméticas adicionadas em alisante capilar à base de tioglicolato de amônio**. São Paulo, 2004. 106p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Universidade de São Paulo.

SÁ DIAS, T. C., BABY, A. R., KANEKO, T.M. , VELASCO, M.V.R. Protective effect of conditioning agents on Afro ethnic hair chemically treated with thioglycolate-based straightening emulsion. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v.7, n.2, p.120-126, 2008.

SANDHU, S.S.; RAMACHANDRAN, R.; ROBBINS, C. A simple and sensitive method using protein loss measurements to evaluate damage to human hair during combing. **Journal of Society of Cosmetic Chemists**, v.46, n.1, p.39-52, 1995.

SANDHU, S.S.; ROBBINS, C. A simple and sensitive technique, based on protein loss measurements to assess surface damage to human hair. **Journal of Society of Cosmetic Chemists**, v.44, n.3, p.163-175, 1993.

SHIEL, S. Hair health and management of common hair disorders. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v.6. p.12-17, 2007.

SKOOG, D. A. **Fundamentos de Química Analítica**. 8.ed. São Paulo: Thomsom, 2006, 1124p.

SWIFT, J.A.; BEWS, B. The chemistry of human hair cuticle II: the isolation and amino acid analysis A-layer. **Journal of Society of Cosmetic Chemists**, v.25, p.355-366, 1974.

TADDEI,P.;BOGA,C.;MICHELETTI, G.; BALLARIN,B.Vibrational study on the interatctions between yak keratinfibres and glyoxilic acid. **Journal of Raman Spectroscopy**, Oct, 2014.

THIBAUT, S.; GAILLARD, O; BOUHANNA, P.; CANNELT, D.W.; BERNARD, BRUNO. Human hair shape is programmed from the bulb. **Journal of Dermatology**, n.152, p. 632-639, 2005.

TOBIN, D.J. Biochemistry of human skin – our brain on the outside. **Chemical Society Reviews**, v.35, p.52-67, 2006.

UNITED States Pharmacopeia, 24.ed. Rockville: United States Pharmacopeial Convention, 2000.

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

VILLA, A.L.V.; SANTOS, J.A.; PEREIRA, S.N.; DOS SANTOS, E. Avaliação de perda protéica em cabelos étnicos pelo método de Kjeldahi. **Cosmetics & Toiletries**, v.20, n.4, p.60-63, 2008.

WAN-JIAN DING, LING-YAN NI, WEI-HAI FANG:JIAN-GUO YU, Theoretical study on the unimolecular reactions of glyoxylic acid. Department of Chemistry, Beijing Normal University. **Journal of Theoretical and Computational Chemistry** Vol. 4, p.725–736, 2005

WARANUCH, N.; RAMACHANDRAN, C.; WEINER, N. Topical formulations for target delivery into hair follicles. **IFSCC Magazine**, v.4, n.3, p.207-210, 2001.

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

WILKINSON, J.B.; MOORE, R.J. **Cosmetología de Harry**. Madrid: Días de Santos, 1990. p.454.

WILSON, K.; WALKER, J. **Principles and techniques of biochemistry and molecular biology**. 7.ed. Cambridge University Press, 2010. p.310.

WOLFRAM, L. Human hair: a unique physicochemical composite. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v.48, n.6, p.S106-114, 2003.

CAPÍTULO IV

Avaliação das Alterações Térmicas da Fibra Capilar

1. RESUMO

A aparência dos cabelos é de fundamental importância na sociedade atual. Diversos procedimentos químicos e térmicos vêm sendo empregados para que os cabelos adquiram o estilo que o consumidor deseja. Como consequência, as fibras capilares sofrem danos, alguns reversíveis outros não. Com a atual moda de cabelos mais lisos e com menos volume, os consumidores, que antes alisavam seus cabelos com produtos químicos sem força mecânica, passaram a utilizar adicionalmente um tratamento térmico, além do secador de cabelos: as piastras (“chapinhas”) que atuam em valores de temperatura ao redor de 230°C. Esse procedimento ocasiona, além dos danos mecânicos e químicos, também dano térmico, tornando os cabelos ainda mais fragilizados. O escopo deste estudo foi verificar o efeito da ação da temperatura nos cabelos não tratados e naqueles que receberam aplicação de alisantes/relaxantes tradicionais e alternativos. Para essa mensuração, foram utilizadas técnicas de análise térmica, como Termogravimetria (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Os resultados demonstram que os cabelos tratados com alisantes/relaxantes tiveram alterações devido a tais procedimentos. A partir da TG/DTG foram verificados 3 eventos: no primeiro (desidratação da fibra), a amostra, tratada com carbocisteína associada ao ácido glicólico + uso de piastra, teve a maior perda de massa (15,17%), seguida daquela tratada com tioglicolato de amônio (14,21%); no segundo evento (denaturação da proteína), as maiores perdas de massa foram encontradas nas amostras tratadas com hidróxido de sódio (51,06%) e tioglicolato de amônio (50,92%). No terceiro (carbonização), as maiores perdas de massa ocorreram nas amostras tratadas com formaldeído 10% (46,64%) e tioglicolato de amônio (42,11%). Analisando as curvas obtidas por DSC, foi observado que alguns destes tratamentos afetaram a fase cristalina da queratina capilar. Nas amostras aplicadas com formaldeído, ácido glicólico e com carbocisteína (em reação com ácido glicólico) + piastra este comportamento foi mais notado.

Palavras-chave: Alisamento, Análise térmica, Termogravimetria, DSC, Hidróxido de sódio, Hidróxido de guanidina, Tioglicolato de amônio, Formaldeído, Ácido glicólico, Carbocisteína.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 O cabelo e a moda

Os cabelos, há muito tempo, perderam o efeito somente de proteção da cabeça e atualmente sua aparência é muito valorizada. Culturalmente, eles podem ser vistos como uma indicação de *status* ou de beleza e servem como uma forma de adorno. O cabelo pode indicar etnias, religião, moda e dar variadas indicações do estilo de vida do usuário (FISHMAN, 2002, SÁ DIAS, 2004; ROBBINS, 2012).

Atualmente, o cabelo liso tem sido muito valorizado, principalmente nas culturas ocidentais. Como sabemos, no Brasil, com a miscigenação de povos, encontramos os mais variados tipos de cabelos e peles, de acordo com a pesquisa realizada por De La Metrie *et al.* (2007), na qual foram definidos oito tipos de cabelos encontrados globalmente, sem se referir a uma etnia humana. Os pesquisadores classificaram os tipos de cabelo a partir da medida de quatro parâmetros relacionados com curvatura ou torção do cabelo. Os testes foram realizados considerando 2.449 indivíduos de 22 países diferentes. Há gráficos indicando qual a maior incidência dos diversos tipos de cabelo em algumas regiões. No caso do Brasil, os tipos predominantes são os tipos III e IV. Optamos pelo tipo IV por ser mais ondulado e, portanto, as mudanças, quando efetuados os tratamentos, são mais visíveis. As imagens da classificação dos cabelos e da distribuição dos tipos de cabelo no Brasil são apresentadas na **Figura 1**.

Figura 1. Cabelos classificados pela curvatura em oito tipos (I a VIII) globalmente. Fonte: DE LA METRIE *et al.*, 2007.

Como se verifica no gráfico, no Brasil, a predominância é de cabelos ondulados e crespos e não afroétnicos. Esses tipos de cabelo requerem cuidados constantes, com hidratação, condicionamento e modelagem para diminuir o volume e evitar o efeito estático (“frizz”). Além disso, com a moda valorizando os cabelos lisos, as consumidoras têm utilizado diversos tipos de tratamentos químicos e térmicos para obterem o cabelo com a estilização desejada. O resultado desses procedimentos são: cabelos danificados, sem brilho, ressecados e, dependendo da severidade do método empregado, com perda das cutículas e, muitas vezes, com o córtex seriamente comprometido. Em muitos desses procedimentos, além de ingredientes ativos químicos para alisar os cabelos, faz-se necessário o emprego de tratamentos térmicos como secadores e piastras – popularmente conhecidas, no Brasil, como “chapinhas”.

No caso dos procedimentos de alisamento/relaxamento utilizando os tratamentos com ingredientes ativos tradicionais, tais como hidróxido de sódio, hidróxido de guanidina¹, tioglicolato de amônio etc, é usada, principalmente, a força mecânica, para que, uma vez rompidas às ligações dissulfídicas, iônicas e de hidrogênio, os cabelos sejam rearranjados na nova forma desejada.

¹ Neste estudo, nos referiremos a hidróxido de guanidina, resultado da reação entre carbonato de guanidina e hidróxido de cálcio.

O mesmo não ocorre quando são utilizados os processos alternativos à base de formaldeído, glutaraldeído, ácido glicóxico, carbocisteína² e outras misturas deste ingrediente. Nesses casos, o uso de processos térmicos é essencial para que se obtenha o efeito liso desejado. É importante ressaltar que vários dos métodos alternativos mencionados não são aprovados pela ANVISA (RDC 162/01). Produtos contendo, por exemplo, formaldeído, não podem ser empregados para alisar cabelos; porém clandestinamente, seguem sendo utilizados. O formaldeído pode deixar os cabelos endurecidos, plastificados, sem maleabilidade e com comprometimento da força mecânica de ruptura que finalizam com queda. Por esta razão efetuamos, no presente estudo, testes contemplando também tais ativos (FEUGHELMAN, 1997; SÁ DIAS, 2004; SÁ DIAS *et al.*, 2007; 2008; CARDOSO; PIRES, 2011).

2.2 O cabelo

O cabelo é uma fibra protéica que apresenta uma rígida organização hierárquica de subunidades, das cadeias de α queratina, via filamentos intermediários, à fibra. As estruturas químicas presentes nos diferentes compartimentos morfológicos resultam em diferentes propriedades físicas, incluindo o efeito hidrofílico/hidrofóbico. As condições físico-químicas do cabelo apresentam papel importante na manutenção da sua estrutura e aparência (POPESCU; HOCKER, 2007; ROBBINS, 2012). A fibra capilar é subdividida em três partes básicas: cutícula, córtex e medula, como é mostrado na **Figura 2**.

² Neste estudo, nos referiremos a carbocisteína em reação com ácido glicóxico.

Figura 2. Desenho esquemático de uma secção da fibra capilar.

Fonte: CMDMC, 2014.

A cutícula é a parte mais externa da fibra. Não é somente uma barreira protetora, mas é responsável por vários atributos sensoriais de importância para a boa aparência do cabelo, como suavidade, maciez, brilho e penteabilidade.

O córtex forma a parte interna da fibra capilar e compõe cerca de 70% da massa da fibra, oferecendo força, elasticidade, flexibilidade e cor aos cabelos. É nele que ocorrem as reações de transformação química dos cabelos, tais como alisamento, ondulação e tintura permanente. Ele é formado por células queratinizadas em forma de hélice. A elasticidade do cabelo é resultado da estrutura protéica existente no córtex (HALAL, 2012; ROBBINS, 2012).

2.3 As proteínas

O principal constituinte do cabelo humano é a proteína denominada queratina. Ela é uma proteína fibrosa, encontrada nas fibras de lã, unhas, cabelo cascos, chifres e penas, que protegem os animais contra as intempéries. É durável, insolúvel, quimicamente não reativa e maleável. Uma de suas características é o poder de recuperar suas propriedades mecânicas originais, com pouca perda, depois de passar por repetidas deformações. Diferente de outras proteínas, a estrutura da queratina apresenta alta estabilidade, não só pelas ligações hidrogênio

e forças de Van der Waals, mas também, pelo alto teor de enxofre proveniente do aminoácido cisteína (quando da união de duas moléculas forma a cistina) (BARONE *et al.*, 2004; MARTINEZ-HERNANDES *et al.*, 2005; ROBBINS, 2012).

As proteínas organizam-se na forma de duas hélices enroladas, combinadas com outras para formar uma microfibrila, como podemos observar na **Figura 3**.

Figura 3. Proteínas do cabelo entrelaçadas formando hélice.
Fonte: SWIFT, 1997.

As proteínas com estrutura de α -hélice estão enroladas umas nas outras no lado esquerdo, como duas cordas esticadas (enroladas entre si, onduladas). Quando o cabelo é estirado, essa ondulação confere certa elasticidade. As proteínas enroladas no cabelo organizam-se na forma de microfibrilas, as quais se unem para formar estruturas maiores, a fim de produzir as células do córtex. Esta estrutura encadeada oferece à fibra capilar mais força e elasticidade (WILKINSON; MOORE, 1990; HALAL, 2012; ROBBINS, 2012).

A α -queratina, material protéico insolúvel que compreende mais de 85% da estrutura capilar, é formada por cadeias peptídicas arranjadas em paralelo que interagem entre si por três tipos de ligações cruzadas: dissulfeto, iônica e de hidrogênio.

As ligações dissulfetos formadas pela união de dois grupos tiol - SH provenientes de duas moléculas do aminoácido cisteína formam uma ligação dissulfeto (-S - S-) característica da molécula cistina. Essas ligações são rompidas

no procedimento de alisamento e ondulação, quando usamos produtos alcalinos, como no caso do tioglicolato de amônio, hidróxido de sódio, de guanidina etc., que agem em valores de $\text{pH} > 7$ (BRASIL, 2005; HALAL, 2012; ROBBINS, 2012).

As ligações de hidrogênio ocorrem entre o átomo de hidrogênio de um grupo hidroxila $-\text{OH}$, proveniente de um aminoácido, e o átomo de oxigênio do grupo carboxila vindo de outro aminoácido. Este é o motivo pelo qual o cabelo tem sua forma modificada mais facilmente quando está molhado, pois essas reações são favorecidas. As ligações iônicas são frágeis e se rompem pela simples ação da água, quando o cabelo é umedecido. Estas se baseiam na atração eletrostática entre dois íons carregados com cargas opostas que são mais resistentes do que as ligações de hidrogênio. Podem ser rompidas quando usamos produtos com altos valores de meio alcalinos ($\text{pH} > 10$) ou meios bem ácidos ($\text{pH} < 2$) (SÁ DIAS, 2004; GOMES, 2006; KOHLER, 2011; ISTRATE *et al.*, 2013).

A desestabilização das ligações de dissulfeto representa a etapa principal de muitos produtos comerciais para a alteração da forma do cabelo (VILLA *et al.*, 2008).

2.4 Alisantes capilares

Tradicionalmente, as formulações de alisantes/relaxantes utilizam ingredientes ativos básicos, como tioglicolatos e hidróxidos. A partir de 2005, surgiram no mercado produtos que atuam em meios ácidos, que contém, na formulação, formaldeído, ácido glicóxico, carbocisteína (em reação com ácido glicóxico) etc. Os alisantes atuam por mecanismos e valores de pH diferentes.

- O tioglicolato de amônio atua por oxido-redução, em meio alcalino. O tiol, como agente redutor, quebra as ligações dissulfídicas da queratina. Durante a fase de redução, o cabelo é mecanicamente estirado. A deformação ocorre em nível molecular, com o deslizamento entre as cadeias polipeptídicas. Durante o processo, o cabelo deve permanecer o mais estirado possível, para o melhor resultado. Para que a forma seja mantida, as ligações dissulfídicas (CyS-SCy) são reformadas por um agente oxidante; em geral, se utiliza o peróxido de hidrogênio (QUADFIELD, 2003; SÁ DIAS, 2004; HALAL, 2012). A **Figura 4** ilustra o mecanismo de oxido-redução.

□

Figura 4. Esquema do processo de redução e oxidação de duas cadeias de polipeptídeos, ligados a uma ponte dissulfídica.

Fonte: QUADFIELD, 2003.

- Os hidróxidos atuam por lantionização, em meio alcalino. Durante o processo, ambas as pontes dissulfídicas e as cadeias de proteínas são rompidas, a lantionina é formada, durante o tratamento alcalino, como mostrado na **Figura 5**. O processo é irreversível (QUADFIELD, 2003; SÁ DIAS, 2004; HALAL, 2012).

Figura 5. Esquema da formação de lantionina (ponte monossulfídica) de CyS-SCy (ponte dissulfídica) durante um tratamento alcalino.

Fonte: QUADFIELD, 2003.

- O formaldeído atua em meio ácido. Muitas das ligações que o formaldeído estabelece com as proteínas são fáceis de romper pela simples lavagem dos cabelos. A reação mais importante é aquela na qual o formaldeído participa na reestruturação do fio de cabelo, por meio da adição nucleofílica do grupo tiol (-SH-) à carbonila do aldeído (formaldeído ou glutaraldeído); assim, as pontes dissulfídicas são estabelecidas, contendo um grupo metilênico entre os átomos de enxofre, a ponte metilênica, como mostrado na **Figura 6** (DRAHAL, 2010; PINHEIRO, 2010).

Figura 6. Reação de alisamento capilar utilizando formol (solução de formaldeído a 37%).

Fonte: PINHEIRO, 2010.

O grupo aldeídico pode combinar-se com nitrogênio e alguns outros átomos das proteínas ou com dois átomos se eles estiverem bem próximos, formando uma ligação cruzada $-\text{CH}_2-$ denominada ponte metilênica (KIERNAN, 2000). Na prática, a solução de “formol” é misturada a uma de queratina hidrolisada contendo aminoácidos carregados positivamente em uma emulsão condicionadora. O produto final é aplicado aos fios e espalhado com o auxílio de um pente. Em seguida, utilizam-se o secador e a piastra. O formaldeído se liga às proteínas da cutícula e aos aminoácidos hidrolisados da solução de queratina, formando um filme plastificante ao longo do fio, impermeabilizando-o e mantendo-o rígido e liso (ABRAHAM *et al.*, 2009; DRAHAL, 2010).

- O ácido glicóxico libera grupos aldeídos que promovem a quebra das pontes de cistina da fibra capilar. O produto final que utiliza o ácido glicóxico apresenta pH baixo (menor do que 2,0) e, quando aplicado nos cabelos, o produto penetra através das cutículas, permitindo a entrada do produto alisante que vai agir no interior do fio (córtex), de forma similar aos alisantes/relaxantes convencionais de meio alcalino (pH elevado). O ácido glicóxico, em solução aquosa, apresenta comportamento semelhante ao do formol. Boga *et al.* (2014) estudaram a possibilidade de reações reversíveis entre os cabelos e os aldeídos; uma opção seria o ataque nucleofílico no átomo de carbono do carbinol pelos nucleófilos situados na extremidade da cadeia de alguns aminoácidos da queratina – aquelas que apresentam enxofre, oxigênio e nitrogênio são particularmente boas

candidatas para produzir iminas e hemiacetais, respectivamente, por reação com aldeído.

- A carbocisteína. A extrema solidez e a insolubilidade da queratina são atribuídas à grande quantidade de cistina presente no cabelo (16,6-18,0%); ela possui dois grupos reativos, amino e carboxílico, que se ligam às cadeias polipeptídicas com ligação dissulfídica. Os produtos de mercado que apresentam como apelo a “carbocisteína”, em verdade, são associações que contêm ácido glicólico em reação com outras matérias-primas. Um desses produtos cita que sua base é a sinergia de oxoacetamidas ácidas e a associação desse componente com carbocisteína e oxoacetamidas amino ácidos, o que permite o enfraquecimento das ligações hidrogeniônicas e salinas do cabelo, assim como, teoricamente, permite a interconversão das ligações cisteínicas da superfície da fibra capilar. É mencionado que deve usar a piastra com temperaturas mínima de 200°C e máxima de 230°C, para se obter a mudança temporária na estrutura capilar (DI DOMENICO *et al.*, 2010). Os ingredientes ativos utilizados em formulações de alisantes e seus mecanismos de ação foram explicados no **Capítulo I, item 1.3 Alisantes/relaxantes**.

2.5 Análise térmica

Diversos pesquisadores têm contribuído com trabalhos que aplicam a análise térmica em estudos de matérias-primas de uso cosmético e à aplicação das várias técnicas termoanalíticas no desenvolvimento, na produção e no controle de produtos cosméticos.

Os ensaios de TG (termogravimetria = “*thermogravimetry*”) e DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial = “*Differential Scanning Calorimetry*”) têm sido usadas para verificar as mudanças estruturais da queratina que ocorrem na fibra capilar após tratamentos químicos e térmicos (MONTEIRO *et al.*, 2005; SILVA *et al.*, 2007; GAMA *et al.*, 2010, 2011; SILVA, 2012).

A análise térmica é definida como “grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura e/ou tempo, enquanto essa substância é submetida a um

programa controlado de temperatura (e sob uma atmosfera específica)” (WENDLANDT, 1974; BROWN, 1988; IONASHIRO; GIOLITO, 1988; HAINES, 1995; MATOS; MACHADO, 2004; SILVA *et al.*, 2007).

Uma técnica térmica é considerada termo analítica quando envolver a mensuração de uma propriedade física, que seja expressa direta ou indiretamente em função da temperatura, e executada sob um programa controlado desta variável (WENDLANDT, 1986; MATOS; MACHADO, 2004).

Os experimentos utilizando TG fornecem informações em relação às variações de massa em função do tempo e/ou temperatura sob determinadas condições atmosféricas. Os ensaios são executados usando uma termobalança de alta sensibilidade, reprodutibilidade e resposta rápida às variações de massa. As curvas obtidas fornecem informações relativas à composição e à estabilidade térmica da amostra, dos produtos intermediários e do resíduo formado. Dada a natureza dinâmica da variação de temperatura da amostra para originar curvas TG, fatores instrumentais (razão de aquecimento, atmosfera (N₂, ar ou outros), vazão de gás, composição do cadinho, geometria do porta-amostra e tamanho e forma do forno) e relacionados às características da amostra (quantidade, granulometria, forma cristalina, empacotamento, condutividade térmica, solubilidade dos gases liberados da amostra e calor de reação envolvido) podem influenciar a natureza, a precisão e a exatidão dos resultados experimentais (WENDLANDT, 1986; MATOS; MACHADO, 2004; SILVA *et al.*, 2007).

Com TG, é possível conduzir inúmeros estudos, tais como decomposição térmica de compostos orgânicos, inorgânicos e de substâncias poliméricas; determinação da hidratação, volatilização e conteúdo de cinza; determinação da velocidade de evaporação e sublimação, desidratação e higroscopia; análises termogravimétricas automáticas; degradação térmica oxidativa de polímeros; desenvolvimento de procedimentos gravimétricos analíticos; estudos de cinética de reação; descoberta de novos compostos químicos, assim como determinações de pressão de vapor e calor de vaporização, entre outros (SILVA *et al.*, 2007; WENDLANDT, 1986; HAINES, 1995; MATOS; MACHADO, 2004).

A derivada primeira da curva TG é denominada DTG. Neste tipo de curva, os patamares correspondentes às variações de massa da curva TG são substituídos por picos que determinam áreas proporcionais às variações de massa, o que

favorece a visualização, tornando as informações mais acessíveis e com melhor resolução.

A curva DTG traz as mesmas informações que a TG, porém ela permite, a partir da altura do pico, à qualquer temperatura, obter a razão de Δm (variação de massa) naquela temperatura; obter as temperaturas correspondentes ao início e ao final da reação, com maior exatidão, e também, na maioria das vezes, calcular a Δm no caso de sobreposição de reações (WENDLANDT, 1986; MATOS; MACHADO, 2004). No caso de reações de decomposição térmica, que ocorrem lenta e gradativamente, a curva DTG não mostrará um pico, mas sim um patamar, o que dificulta a avaliação dos eventos térmicos, visto que a derivada de uma constante é nula.

A **Figura 7** exemplifica curvas TG/DTG de uma amostra de cabelo em forma de pó. Três etapas de perda de massa podem ser observadas. A primeira corresponde à perda de água, localizada mais na superfície do cabelo e que ocorreu entre 25 e 190°C. A segunda ocorre entre 190 e 450°C e está relacionada à decomposição térmica do cabelo, que libera compostos contendo S, N, C e formação de material carbonáceo. A terceira etapa ocorre entre 450 e 750°C e corresponde à eliminação do carbono elementar e dos produtos de decomposição adsorvidos a esse material carbonáceo (SILVA, 2012).

Figura 7. Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min, sob atmosfera dinâmica de ar de amostra de cabelos em forma de pó.
Fonte: SILVA, 2012.

A análise térmica diferencial (DTA) é a técnica pela qual a diferença de temperatura (ΔT) entre a substância e o material de referência (termicamente estável) é medida em função da temperatura, quando ambos são submetidos à programação controlada de temperatura. A temperatura é medida por termopares conectados aos suportes metálicos das cápsulas de amostra e do material de referência, ambos contidos no mesmo forno. As variações de temperatura na amostra são devidas às transições entálpicas ou às reações endotérmicas ou exotérmicas. As curvas DTA representam os registros de ΔT em função da temperatura (T) ou do tempo (t); os eventos são apresentados na forma de picos. Os picos ascendentes caracterizam os eventos exotérmicos e os descendentes os endotérmicos (WENDLANDT, 1986; MACHADO; MATOS, 2004; SILVA *et al.*, 2007).

A DSC é a metodologia de análise térmica, na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência (termicamente estável), em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Existem duas configurações possíveis para aparelhos de DSC: *DSC com compensação de potência* e *DSC com fluxo de calor*. Na primeira configuração, a amostra e o material de referência são aquecidos em compartimentos separados, em condições isotérmicas, e submetidos à igual variação de potência de entrada no forno. Esses eventos são apresentados, na curva DSC, como picos: os ascendentes correspondem aos processos endotérmicos e os descendentes aos exotérmicos. No caso da *DSC com fluxo de calor*, a amostra e o material de referência são colocados em cápsulas idênticas, localizadas sobre o disco termoelétrico e aquecidas por uma única fonte de calor. As curvas DSC obtidas nesse sistema mostram picos ascendentes que caracterizam eventos exotérmicos; enquanto, os descendentes, eventos endotérmicos (WENDLANDT, 1986; MACHADO; MATOS, 2004; SILVA *et al.*, 2007). Silva *et al.* (2007) mencionam que, durante um processo de aquecimento ou resfriamento, uma amostra pode sofrer alterações de temperatura devido aos eventos endotérmicos ou exotérmicos. Deve-se então registrar o fluxo de calor diferencial necessário para manter, à mesma temperatura, a amostra e o material de referência. A diferença de temperatura entre elas é devida aos fenômenos químicos (decomposição, combustão) ou físicos (mudança de estado (fusão, sublimação) e transições cristalinas).

A DSC é a metodologia de análise térmica, na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência (termicamente estável), em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Existem duas configurações possíveis para aparelhos de DSC: *DSC com compensação de potência* e *DSC com fluxo de calor*. Na primeira configuração a amostra e o material de referência são aquecidos em compartimentos separados em condições isotérmicas e submetidos à igual variação de potência de entrada no forno. Esses eventos são apresentados na curva DSC como picos, os ascendentes correspondem aos processos endotérmicos e os descendentes a exotérmicos. No caso da *DSC com fluxo de calor*, a amostra e o material de referência são colocados em cápsulas idênticas, localizadas sobre o disco termoeletrônico e aquecidas por uma única fonte de calor. As curvas DSC obtidas nesse sistema mostram picos ascendentes que caracterizam eventos exotérmicos, enquanto os descendentes eventos endotérmicos (WENDLANDT, 1986; MACHADO; MATOS, 2004; SILVA *et al.*, 2007). Silva *et al.* (2007) menciona que durante um processo de aquecimento ou resfriamento, uma amostra pode sofrer alterações de temperatura devido aos eventos endotérmicos ou exotérmicos. Deve-se então registrar o fluxo de calor diferencial necessário para manter à mesma temperatura, a amostra e o material de referência. A diferença de temperatura entre elas, é devida aos fenômenos químicos (decomposição, combustão) ou físicos (mudança de estado (fusão, sublimação) e transições cristalinas) e corresponde às transições de primeira ordem, caracterizada pela formação de picos nas curvas DTA/DSC.

As transições de segunda ordem são caracterizadas pela variação da capacidade calorífica, sem variações de entalpia e, portanto, não geram picos. Esse é o caso da transição vítrea, temperatura na qual se inicia o movimento de segmentos de uma cadeia polimérica, que se observa nas curvas DTA/DSC pela variação na linha base no sentido endotérmico. Nas transições de primeira ordem, a área contida sob o pico é representativa da variação de entalpia (ΔH) sofrida pela amostra. No estudo desenvolvido por Wortmann *et al.* (2006) utilizando DSC, foram determinadas a transição vítrea do cabelo humano e sua dependência do conteúdo de água, obtendo-se para o cabelo humano uma transição vítrea de $T_g = 144^\circ\text{C}$. Este efeito foi atribuído ao alto percentual de proteínas hidrofóbicas na matriz do

cabelo, que agem como um plastificante interno (WENDLANDT, 1986; MACHADO; MATOS, 2004; WORTMANN *et al.*, 2006). A **Figura 8** exemplifica curvas de DSC de amostras de cabelo em forma de fio.

Para melhor interpretação dos resultados e evitar possíveis equívocos é muito importante a comparação das curvas TG/DTG e DSC obtidas nas mesmas condições experimentais, uma vez que a TG/DTG indica eventos térmicos relacionados a variações de massa, enquanto a DSC detecta eventos associados ou não à perda de massa. Por exemplo, eventos térmicos de origem física, como mudança de estado físico (fusão), podem ser erroneamente atribuídos a partir da curva DSC, uma vez que na mesma faixa e temperatura não forem observados, nas curvas TG/DTG, eventos de perda de massa (WENDLANDT, 1986; MACHADO; MATOS, 2004).

Figura 8. Curvas DSC de amostras de cabelo em forma de fio (CTFf) e pó (CTFp).
Fonte: SILVA, 2012.

Wortmann, Springob e Sendelbach (2002) analisaram por DSC, amostras de cabelos, cosmeticamente tratados, considerando uma faixa de temperatura entre 50°C e 190°C e apresentaram a descrição sobre os danos provocados na estrutura capilar decorrente de tratamentos como descoloração e ondulação, apresentando inclusive considerações cinéticas. Os autores concluíram que a DSC foi um método

específico para determinar a cinética de danos provocados ao cabelo humano resultante dos tratamentos cosméticos.

Humphries *et al.* (1972) efetuaram estudos de termogravimetria (TG) e DSC em cabelos para verificar as mudanças estruturais da queratina.

Há estudos sobre a hidratação capilar, atributo muito valorizado em produtos para tratamento capilar, relacionado ao condicionamento, em que foram associadas técnicas de cromatografia gasosa (CG), DSC e análise sensorial. A DSC foi usada na determinação da força de ligação da água no cabelo, pela quantificação de energia requerida para removê-la, e a CG para quantificar a água removida. A análise sensorial não se correlacionou com a técnica analítica proposta (BELLETI *et al.*, 2003)

Diversos pesquisadores conduziram estudos com cabelos tratados com tinturas utilizando várias técnicas analíticas para avaliar o efeito desse tratamento, inclusive a DSC, mostrando que a perda de massa das amostras analisadas indicou que o tingimento teve influência no estado na fibra capilar, reduzindo o conteúdo de água em relação ao cabelo que não sofreu tal tipo de tratamento (GUTHRIE *et al.*, 1995; GAMA *et al.*, 2010, 2011).

3. OBJETIVOS

O escopo deste capítulo foi analisar a ação da temperatura nas fibras capilares sem tratamento alisante/relaxante e as tratadas com ingredientes ativos tradicionais (hidróxido de sódio, tioglicolato de amônio e hidróxido de guanidina) e alternativos (formaldeído, carbocisteína e ácido glioxílico), verificando os efeitos na fibra capilar decorrentes destes ingredientes, de forma isolada e/ou associada à temperatura elevada da piastra (200 a 230°C).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Matérias-primas e reagentes

4.1.1 Mechas de cabelo

Neste estudo, foram utilizados cabelos caucasianos ondulados, cor castanho escuro, tipo IV (DE LA METRIE *et al.*, 2007), apresentadas na **Figura 1**, fornecidas por “Andréa Lopes”³.

4.1.2 Alisantes

Alisantes comerciais contendo, como ingredientes ativos: tioglicolato de amônio, hidróxido de sódio, hidróxido de guanidina, formaldeído, carbocisteína e ácido glioxílico. As composições das formulações utilizadas são descritas no **Capítulo I, item 3**.

4.2 Equipamentos e acessórios

- Sistema da marca Netzsch modelo Luxx STA-PC 409 com sensores para análise simultânea de termogravimetria e análise térmica diferencial (TG/DTA), ilustrado na **Figura 9**.
- Célula calorimétrica Shimadzu® modelo DSC 50, na **Figura 9**.
- Termobalança Shimadzu® modelo TGA 60 e acessórios.
- Cápsula de alumínio (Al_2O_3).
- Luvas de procedimentos de látex.
- Pincel de cerdas macias.

Figura 9. Fotografias do equipamento Netzsch (à esquerda) e DSC 50, utilizados nos ensaios.

³ Andréa Lopes é um fornecedor de mechas de cabelos naturais para diversas aplicações, localizado em São Paulo (SP).

4.3 Métodos

As amostras de fibras capilares foram submetidas aos ensaios de termogravimetria empregando um sistema da marca Netzsch modelo Luxx STA-PC 409, com sensores para análise simultânea de termogravimetria e análise térmica diferencial (TG/DTA). Foram adotadas as seguintes condições: atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL.min⁻¹), taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, faixa de temperatura de 25 a 900°C e cadinho de alumina (Al₂O₃) contendo 15 mg de amostra (MONTEIRO *et al.*, 2005). As amostras foram, também, submetidas à análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). As curvas DSC das amostras de fibras capilares foram obtidas por uma célula DSC, modelo 50 da marca Shimadzu, sendo adotadas as seguintes condições experimentais: razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, faixa de temperatura de 25 a 550°C, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL.min⁻¹), cápsula de Al parcialmente fechada contendo 1,5 mg de amostra (CAO, 1999).

4.3.1 Preparo das amostras

Foram tomadas amostras das mechas de cabelo sem e com aplicação de alisante, cujo procedimento está descrito no **Capítulo I, item 3**. Os fios foram picados com uma tesoura, muito finamente, na forma de pó. Silva (2012) efetuou estudos nos quais demonstra que se pode utilizar o cabelo em forma de pó para os ensaios de termogravimetria, com bons resultados.

A seguir foram pesados, em uma termo balança, 15 mg do cabelo picado, que foram colocados em uma cápsula de alumina.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os tratamentos físico-químicos aplicados aos cabelos, sejam tinturas, descolorações, ondulações permanentes ou alisamento, danificam os fios. O procedimento de alisamento/relaxamento capilar afeta a fibra capilar, seja por: **(A)** Valor em meio alcalino nos sistemas tradicionais utilizados no estudo com hidróxido de sódio; hidróxido de guanidina, tioglicolato de amônio; ou em meio ácido, no caso dos sistemas à base de formaldeído, ácido glicólico e carbocisteína/ácido glicólico; **(B)** Pela ação mecânica que empregamos na manipulação do cabelo, para conseguir o efeito de estiramento desejado; **(C)** Pela ação térmica proveniente do uso de secador de cabelos e piastra (“chapinha”), cuja temperatura para tal procedimento é ao redor de 230°C, sendo aplicada de 5 a 20 vezes em cada mecha, dependendo do tipo de cabelo e do efeito desejado. Como resultado de tais procedimentos, os cabelos que passam pelo processo de alisamento ficam danificados. Tornam-se mais ásperos, sem brilho, ressecados e quebradiços para citar alguns exemplos das características mais notadas na aparência desses cabelos (SÁ DIAS, 2004; 2007; PINHEIRO, 2010; HALAL, 2012, ROBBINS, 2012; PINHEIRO, 2014).

5.1 Termogravimetria/Termogravimetria derivada (TG/DTG)

Para que pudéssemos avaliar qual o efeito da temperatura nas amostras de cabelo, os primeiros ensaios realizados foram os de termogravimetria. As curvas TG/DTG das amostras estudadas evidenciaram três eventos característicos de perda de massa: o primeiro correspondeu à etapa de desidratação das amostras de cabelo. O segundo, a decomposição térmica da queratina presente no cabelo e o terceiro evento se referiu à eliminação do material carbonáceo formado na etapa anterior. Após a temperatura de aproximadamente 700°C, em todas as amostras, foi observado resíduo de cerca de 1% da massa inicial, relacionado ao material inorgânico presente na fibra capilar. Esses dados corroboram os resultados obtidos por Gama (2010) e Silva (2012).

As **Figuras 10 a 13** representam as curvas TG/DTG obtidas sob condições de atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL.min⁻¹) com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, faixa de temperatura de 25 a 900°C, das amostras de cabelo caucasiano analisadas com e sem tratamento de alisantes.

Sistemas de alisamento tradicionais

Legenda:

verde= sem tratamento; azul = hidróxido de guanidina; roxo= hidróxido de sódio; vermelho= tioglicolato de amônio

Figura 10. Sobreposição das curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar, para as amostras de cabelo não tratadas e tratadas com os alisantes tradicionais.

Figura 11. Sobreposição das curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar, para as amostras de cabelo não tratadas e tratadas com formaldeído.

Figura 12. Sobreposição das curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar, para as amostras de cabelo não tratadas e tratadas com ácido glicoxílico.

Figura 13. Sobreposição das curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min e sob atmosfera dinâmica de ar, para as amostras de cabelo não tratadas e tratadas com carbocisteína reagida com ácido glicílico.

A partir do estudo das curvas termogravimétricas das amostras de cabelo caucasiano analisadas com e sem tratamento de alisantes, apresentadas nas **Figuras 10 a 13**, foram construídas as **Tabelas 1 a 4**, que apresentam os resultados de perda de massa e as temperaturas de pico de cada evento, sob condições de atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL. min⁻¹), com taxa de aquecimento de 10°C. min⁻¹, faixa de temperatura de 25 a 900°C.

Tabela 1. Resultados de perda de massa e das temperaturas de pico de cada evento, sob condições de atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL. min⁻¹) com taxa de aquecimento de 10°C. min⁻¹, faixa de temperatura de 25 a 900°C, das amostras de cabelo caucasiano analisadas sem tratamento e com alisantes à base de hidróxido de guanidina, hidróxido de sódio e tioglicolato de amônio.

Amostra	1º evento		2º evento		3º evento	
	Perda de massa (%)	T pico (°C)	Perda de massa (%)	T pico (°C)	Perda de massa (%)	T pico (°C)
ST	-12,79	81,7	-48,44	271,3	-38,10	635,3
HG	-11,39	82,1	-49,18	252,6	-38,12	625,1
HS	-12,74	82,4	-51,06	281,2	-41,65	624,2
TIG	-14,21	83,3	-50,92	271,3	-42,11	620,2

Legenda: ST= Sem tratamento alisante; HG= Hidróxido de Guanidina; HS= Hidróxido de Sódio; TIG= Tioglicolato de Amônio.

As medidas TG, DTG e DSC determinaram o nível de degradação das fibras capilares após o tratamento com alisantes. O **primeiro evento**, determinado pelas curvas termogravimétricas, ocorreu entre 25 e 190°C nas amostras de cabelo e se refere à perda de água presente na fibra capilar. Os resultados de perda de massa (Δm) da menor para maior foram: 11,4%, (T_{pico} DTG= 82°C) para as mechas tratadas com hidróxido de guanidina, sem tratamento alisante ~12,8%, (T_{pico} DTG= 82°C), a tratada com hidróxido de sódio, ~12,7% (T_{pico} DTG= 82,4°C).e para as tratadas com tioglicolato de amônio. 14,2% (T_{pico} DTG= 83°C).

Esses valores foram similares aos encontrados por outros pesquisadores, que trabalharam com cabelos submetidos a tratamentos químicos como descoloramento e tinturas. Gama (2010) encontrou $\Delta m = 11,6$ e $14,7\%(p/p)$ e Barba *et al.* (2009), encontraram $\Delta m = 11,78\%$ (p/p) e $14,97\%$ (p/p), para cabelos virgens e descoloridos, respectivamente.

O **segundo evento** de perda de massa está relacionado com a denaturação da proteína queratina, o que leva à desestruturação, com a degradação das macro e microfibrilas da matriz do córtex capilar em temperaturas entre 190 e 450°C.

Os resultados indicaram Δm da menor para maior: amostra de cabelo sem tratamento alisante $\sim 48,5\%$ ($T_{pico} DTG = 272^\circ C$); hidróxido de guanidina $\sim 49,2\%$ ($T_{pico} DTG = 253^\circ C$); hidróxido de sódio $\sim 51\%$ ($T_{pico} DTG = 181^\circ C$) e tioglicolato de amônio $\sim 51\%$ ($T_{pico} DTG = 271^\circ C$). Estes valores sugerem que estes tratamentos influenciam na estrutura da queratina, tornando-a mais desorganizada, pois a amostra sem tratamento apresentou a menor perda de massa e as tratadas com hidróxido de sódio e tioglicolato de amônio apresentaram perdas similares, porém o T_{pico} da amostra tratada com hidróxido de sódio foi o menor de todos ($181^\circ C$), indicando, provavelmente, que foi o primeiro valor a iniciar a degradação.

O estudo de Barba *et al.* (2009) mencionou que, de 40 a $180^\circ C$, a perda de massa é devida a liberação de água e, de 200 a $220^\circ C$, corresponde à decomposição da estrutura da queratina. No entanto, o estudo de Monteiro *et al.* (2005) relatou que a denaturação da queratina com a degradação orgânica das microfibrilas e da matriz ocorria entre 280, 320 e $350^\circ C$ e que, nas temperaturas de 350 a $550^\circ C$, ocorria a completa degradação, quando as cadeias de queratina carbonizada aparecem. Os procedimentos de alisamento/relaxamento transformam a estrutura básica do cabelo, agindo no córtex, rompendo as ligações dissulfídicas da queratina e nivelando as ligações, de maneira que elas não possam se reformar quimicamente, mantendo o cabelo na forma lisa desejada (SÁ DIAS, 2004; HALAL, 2012; ROBBINS, 2012).

O **terceiro evento**, com temperaturas acima de $620^\circ C$, está relacionado à degradação por completo e à conseqüente carbonização das cadeias de queratina (MONTEIRO, LONGO, 2005; GAMA *et al.*, 2011; SILVA, 2012).

Tabela 2. Apresenta os resultados de perda de massa e as temperaturas de pico de cada evento, sob condições de atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL. min⁻¹), com taxa de aquecimento de 10°C. min⁻¹, faixa de temperatura de 25 a 900°C, das amostras de cabelo caucasiano analisadas sem e com tratamento de creme (emulsão) com formaldeído.

Amostra	1º evento		2º evento		3º evento	
	Perda de massa (%)	T pico (°C)	Perda de massa (%)	T pico (°C)	Perda de massa (%)	T pico (°C)
ST	-12,91	81,7	-49,04	271,9	-37,34	640
F2	-13,95	81,5	-47,19	279,8	-40,79	620
F5	-10,07	81,7	-47,34	285,5	-40,23	610
F10	-12,60	81,2	-48,04	250,7	-46,64	550

Legenda: ST= Sem tratamento alisante; F2= Formaldeído a 2%; F5= Formaldeído a 5%; F10= Formaldeído a 10%.

As análises de TG, DTG e DSC determinaram o nível de degradação das fibras capilares comparativo nas amostras de cabelo sem e com tratamento alisante/relaxante. O **primeiro evento** determinado pelas curvas termogravimétricas foi referente à perda de água presente na fibra capilar. Os resultados de perda de massa, da menor para maior, foram: cabelos tratados com formaldeído a 5% de 10,07(p/p) (T_{pico} DTG= 81,7°C); cabelo sem tratamento alisante, 12,91% (p/p) (T_{pico} DTG= 81,7°C); o tratado com formaldeído a 10%, 12,60% (p/p) (T_{pico} DTG= 81,2°C) e o tratado com formaldeído a 2%, 13,95 % (p/p) (T_{pico} DTG= 81,5°C).

O **segundo evento** de perda de massa está relacionado com a denaturação da proteína queratina, o que leva à desestruturação com a degradação das macro e microfibrilas e da matriz do córtex capilar em temperaturas entre 190 e 450°C.

As perdas de massa da menor para a maior foram as seguintes, amostras de cabelo tratados com: formol a 2%- 47,19% (p/p) (T_{pico} DTG= 279,8°C); formaldeído a 5% , 47,34% (p/p) (T_{pico} DTG= 285,5°C); formaldeído a 10%, 48,04% (p/p) (T_{pico} DTG= 250,7°C); e mecha sem tratamento alisante, 49,04% (p/p) (T_{pico} DTG= 271,9°C). Esses valores indicam que as amostras tratadas com formaldeído, em todas as concentrações, perderam mais massa do que a amostra sem tratamento. A amostra com formaldeído a 10% foi a que apresentou a menor temperatura de pico; ou seja, a que primeiro começou a se degradar.

O **terceiro evento**, com temperaturas acima de 620°C, está relacionado à degradação por completo e à consequente carbonização das cadeias de queratina (MONTEIRO; LONGO, 2005; GAMA *et al.*, 2011; SILVA, 2012). Os resultados para este evento, do menor para o maior, foram: amostras de cabelo sem tratamento alisante, 37,34% (p/p) ($T_{\text{pico DTG}} = 640^{\circ}\text{C}$); formaldeído a 5% (p/p) ($T_{\text{pico DTG}} = 610^{\circ}\text{C}$); formaldeído a 2% (p/p) ($T_{\text{pico DTG}} = 620^{\circ}\text{C}$); e formaldeído a 10% , 46,40% (p/p) ($T_{\text{pico DTG}} = 550^{\circ}\text{C}$). Esses valores indicam que o cabelo tratado com formaldeído a 10% foi o que teve a maior perda de massa e o menor T_{pico} (550°C); portanto, o primeiro a iniciar a degradação. Em termos de degradação, considerando T_{pico} , a ordem crescente foi: formaldeído 10%; formaldeído 5%, formaldeído 2% e, finalmente, a mecha sem tratamento.

Tabela 3. Apresenta os resultados de perda de massa e as temperaturas de pico de cada evento, sob condições de atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL. min⁻¹), com taxa de aquecimento de 10°C. min⁻¹, faixa de temperatura de 25 a 900°C das amostras de cabelo caucasiano analisadas sem e com tratamento de ácido glicoxílico.

Amostra	1º evento		2º evento		3º evento	
	Perda de massa (%)	T pico (°C)	Perda de massa (%)	T pico (°C)	Perda de massa (%)	T pico (°C)
ST	-12,77	81,7	-49,13	271,9	-37,35	630
AG	-12,54	84,7	-49,70	254,5	-39,73	640

Legenda: ST= Sem tratamento alisante; AG= Ácido Glicoxílico.

As análises TG, DTG e DSC determinaram o nível de degradação das fibras capilares após o tratamento com alisantes.

O **primeiro evento**, determinado pelas curvas termogravimétricas, é referente à perda de água presente na fibra capilar. Os resultados indicaram que a amostra de cabelo tratada com ácido glicoxílico apresentou perda de massa de 12,77% (p/p) ($T_{\text{pico DTG}} = 81,7^{\circ}\text{C}$) e a sem tratamento 12,54% (p/p) ($T_{\text{pico DTG}} = 84,7^{\circ}\text{C}$).

O **segundo evento** de perda de massa está relacionado com a denaturação da proteína queratina, o que leva à desestruturação, com a degradação das macro e microfibrilas e da matriz do córtex capilar em temperaturas entre 190 e 450°C. Para este evento, os resultados foram: amostra de cabelo sem tratamento, 49,13 % (p/p) ($T_{\text{pico DTG}} = 271,9^{\circ}\text{C}$) e com ácido glicoxílico, 49,70% (p/p) ($T_{\text{pico DTG}} = 254,5^{\circ}\text{C}$).

As perdas de massa e o início da degradação não foram muito diferentes entre a amostra sem tratamento e a que foi tratada com ácido glicólico.

O **terceiro evento**, com temperaturas acima de 620°C, está relacionado à degradação por completo e à consequente carbonização das cadeias de queratina (MONTEIRO; LONGO, 2005; GAMA *et al.*, 2011; SILVA, 2012).

Os resultados indicaram perda de massa menor para amostra de cabelo sem tratamento, 37,35% (p/p) ($T_{\text{pico DTG}} = 630^\circ\text{C}$), e para o tratado com ácido glicólico, 39,73% (p/p) ($T_{\text{pico DTG}} = 640^\circ\text{C}$). As amostras sem tratamento perderam menos massa, porém, iniciaram a degradação total em T_{pico} menor do que a do ácido glicólico.

Tabela 4. Apresenta os resultados de perda de massa e as temperaturas de pico de cada evento, sob condições de atmosfera dinâmica de ar (vazão de 50 mL. min⁻¹), com taxa de aquecimento de 10°C. min⁻¹, faixa de temperatura de 25 a 900°C das amostras de cabelo caucasiano analisadas sem e com tratamento à base de carbocisteína com e sem aplicação de piastra no processo de alisamento.

Amostra	1º evento		2º evento		3º evento	
	Perda de massa (%)	T pico (°C)	Perda de massa (%)	T pico (°C)	Perda de massa (%)	T pico (°C)
T	-12,89	81,7	-49,05	271,9	-37,34	635,5
CBP	-15,17	80,5	-47,76	263,9	-38,05	625,3
CB	-13,67	81,4	-48,03	258,8	-41,36	624,1

Legenda: ST= Sem tratamento alisante; CBP= Carbocisteína com piastra; CB= Carbocisteína

As análises TG, DTG e DSC determinam o nível de degradação das fibras capilares após o tratamento com alisantes.

O **primeiro evento**, determinado pelas curvas termogravimétricas, é referente à perda de água presente na fibra capilar. Os resultados obtidos, do menor para o maior, foram: cabelo sem tratamento, 12,89 % (p/p) ($T_{\text{pico DTG}} = 81,7^\circ\text{C}$), carbocisteína, 15,17% (p/p) ($T_{\text{pico DTG}} = 80,5^\circ\text{C}$) e carbocisteína com piastra, 15,17% (p/p) ($T_{\text{pico DTG}} = 80,5^\circ\text{C}$).

O **segundo evento** de perda de massa está relacionado com a denaturação da proteína queratina, o que leva à desestruturação, com a degradação das macro e microfibrilas e da matriz do córtex capilar em temperaturas entre 190 e 450°C.

Os resultados obtidos para perda de massa indicam, do menor para o maior: amostra de cabelo tratada com carbocisteína e piastra, 47,76 % (p/p) ($T_{\text{pico DTG}} = 263,9^{\circ}\text{C}$), carbocisteína, 48,03% (p/p) ($T_{\text{pico DTG}} = 258,8^{\circ}\text{C}$); e sem tratamento alisante, 49,05% (p/p) ($T_{\text{pico DTG}} = 271,9^{\circ}\text{C}$). O cabelo tratado com carbocisteína e que teve a aplicação da piastra (temperatura $\sim 230^{\circ}\text{C}$) foi o que apresentou menor perda de massa; e o tratado com carbocisteína foi o que teve menor T_{pico} .

O **terceiro evento**, com temperaturas acima de 620°C , está relacionado à degradação por completo e à conseqüente carbonização das cadeias de queratina (MONTEIRO; LONGO, 2005; GAMA *et al.*, 2011; SILVA, 2012).

Os valores encontrados para perda de massa, do menor para o maior, foram: amostra de cabelo sem tratamento, 37,34% (p/p) ($T_{\text{pico DTG}} = 635,5^{\circ}\text{C}$); carbocisteína com piastra, 38,05% (p/p) ($T_{\text{pico DTG}} = 625,3^{\circ}\text{C}$) e carbocisteína, 41,36% (p/p) ($T_{\text{pico DTG}} = 624,1^{\circ}\text{C}$). A amostra tratada com carbocisteína (sem aplicação de piastra) foi a que sofreu a maior perda de massa e teve o menor T_{pico} , sendo a primeira a iniciar a degradação total nesse grupo.

5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A comparação das curvas TG/DTG e DSC obtidas nas mesmas condições experimentais foi muito importante, uma vez que a TG/DTG indicou eventos térmicos relacionados às variações de massa, enquanto a DSC detectou eventos associados ou não à perda de massa.

Em geral, estudos de DSC em amostras de cabelos apresentam 4 eventos. O **primeiro** é endotérmico e indica a energia necessária para o rompimento das ligações de água no cabelo e sua liberação para o meio ambiente. O **segundo** é endotérmico e está relacionado à faixa de transição vítrea do cabelo (temperatura na qual se inicia o movimento de segmentos de uma cadeia polimérica) e isso é apresentado nas curvas DTA/DSC por uma variação na linha base no sentido endotérmico. O **terceiro** é também endotérmico e é quando ocorre a desestruturação da matriz do córtex capilar. No **quarto**, ocorre a degradação

completa da queratina; é um evento exotérmico, que está relacionado à energia envolvida na liberação do material carbonáceo resultante do terceiro evento (WENDLANDT, 1986; WORTMANN; ZAHN, 1994; ZAHN, 2002; BELLETTI *et al.* 2003; MACHADO; MATOS, 2004; MONTEIRO *et al.*, 2005; WORTMANN *et al.*, 2006; SILVA *et al.*, 2007; GAMA, 2010; SÁ DIAS *et al.*, 2014).

Os resultados, obtidos a partir dos ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) em atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL min^{-1}) e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, estão apresentados nas **Figuras 14 a 18**.

A **Figura 14** apresenta as curvas DSC das amostras de cabelo não tratadas e tratadas com alisantes convencionais, como hidróxido de guanidina, hidróxido de sódio e tioglicolato de amônio. Foi observado que estes tratamentos não afetaram a fase cristalina da queratina capilar, apresentando temperaturas de pico muito próximas. Apenas a amostra tratada com hidróxido de guanidina apresentou diminuição na temperatura *onset* de fusão. A temperatura *onset* corresponde ao início da decomposição térmica da amostra (SILVA, 2012).

Legenda: Sem tratamento= Mecha sem tratamento alisante; Guanidina= mecha tratada com alisante a base de hidróxido de guanidina; NaOH= mecha tratada com alisante a base de hidróxido de sódio; Tioglicolato de amônio = mecha tratada com alisante a base de tioglicolato de amônio.

Figura 14. Representação das curvas de DSC das amostras não tratadas e tratadas com sistemas alisantes tradicionais.

A **Figura 15** apresenta as curvas DSC das amostras de cabelo não tratadas e tratadas com tioglicolato de amônio, seguidas ou não da utilização de piastra. Comparando as curvas, podemos observar a semelhança do perfil térmico entre as

amostras de cabelo não tratadas e tratadas com tioglicolato sem a utilização da piastra. No entanto, as amostras tratadas com tioglicolato de amônio que foram submetidas à piastra apresentaram modificação no pico de fusão que indica a fase cristalina da queratina capilar. Isto implica na diminuição na fase ordenada da queratina, se tornando, portanto, mais amorfa que as amostras que não foram tratadas e submetidas ao tratamento térmico com a piastra.

Legenda: Sem tratamento= Mecha sem tratamento alisante; Tioglicolato de amônio c/P = mecha tratada com alisante a base de tioglicolato de amônio e processada com piastra; Tioglicolato de amônio = mecha tratada com alisante a base de tioglicolato de amônio.

Figura 15. Representação das curvas DSC das amostras de cabelo sem tratamento e com tioglicolato de amônio, seguidas ou não da utilização da piastra.

Um processo tradicional de alisamento com tioglicolato de amônio não emprega o uso da piastra, como ocorre nos tratamentos alisantes com ingredientes ativos em meio ácido (ácido glicólico e carbocisteína reagida com ácido glicólico). Efetuamos a aplicação da piastra neste ensaio para verificar se o dano seria maior ou comparável ao processo de alisamento tradicional. A **Figura 16** ilustra a aparências das mechas com e sem a aplicação da piastra.

Figura 16. Mechas tratadas com produto alisante contendo como componente ativo tioglicolato de amônio. A Figura **(A)** mostra a mecha após o tratamento e a **(B)**, após a aplicação do tratamento e da piastra.

As curvas DSC das amostras de cabelo tratadas com alisantes/relaxantes, contendo 2, 5 e 10% de formaldeído, apresentadas na **Figura 17** evidenciaram 4 eventos distintos típicos de uma curva DSC no de estudo de cabelo: o **primeiro**, endotérmico, está relacionado à desidratação do material, o qual foi observado nas curvas TG/DTG. O **segundo** evento ocorreu com a mudança da linha base no sentido endotérmico e refere-se à transição vítrea requerida da fusão da fase cristalina da queratina capilar (pico cristalino). Estes fenômenos, porém, são de

origem física, motivo pelo qual não é evidenciado nas curvas TG/DTG, pois está relacionado à mudança estrutural na fibra do cabelo e não ocorreu perda de massa. O **terceiro** evento, endotérmico, referiu-se ao início decomposição térmica da queratina presente no cabelo, que ocorre logo em seguida à fusão da queratina. E o **último**, exotérmico, está relacionado à energia de decomposição térmica da queratina e diminuição parcial do material carbonaceo formado.

Legenda: Sem tratamento= mecha sem tratamento alisante; Formol 2%= mecha tratada com creme contendo 2% de formaldeído; Formol a 5%= mecha tratada com creme alisante contendo 5% de formaldeído; Formol a 10%= mecha tratada com creme contendo 10% de formaldeído.

Figura 17. Representação das curvas DSC das amostras de cabelo tratadas com alisantes contendo 2, 5, e 10% de formaldeído.

Comparando as curvas das amostras de cabelo, observou-se que o cabelo tratado com formol apresentou uma mudança no formato do pico relacionado à fusão. As amostras tratadas com 2% de formol tiveram a temperatura de pico deslocada para valor mais elevado e aquelas com 5 e 10% não apresentaram o pico de fusão. Este fato nos levou a crer que a fase cristalina do cabelo foi comprometida, ou seja, uma matriz do cabelo se tornou mais amorfa com o aumento da concentração de formol.

A **Figura 18** apresenta as curvas DSC das amostras de cabelo sem tratamento e daquelas tratadas com ácido glicólico. Podemos observar que o pico cristalino para a amostra tratada com o ácido glicólico foi modificado, perdendo sua forma característica. Desta maneira, podemos verificar, por comparação entre as amostras, que o tratamento com esse ingrediente cosmético afetou a fase cristalina da queratina capilar.

Legenda: Sem tratamento= mecha sem tratamento alisante; Ácido glicólico= mecha com tratamento alisante a base de ácido glicólico.

Figura 18. Representação das curvas DSC das amostras de cabelo sem tratamento e das amostras de cabelo tratadas com ácido glicólico.

A **Figura 19** apresenta as curvas DSC das amostras de cabelo não tratadas e tratadas com carbocisteína reagida com ácido glicólico, seguidas ou não da utilização de uma piastra. Comparando as curvas, podemos observar que as amostras tratadas com carbocisteína reagida com ácido glicólico que foram submetidas à piastra apresentaram modificação no pico cristalino da queratina capilar. A imagem do alisamento com e sem piastra é mostrada na **Figura 20 (A e B)**.

Legenda: Sem tratamento= mecha sem tratamento alisante: CI C/P= mechas tratadas com alisante capilar com carbocisteína reagida com ácido glicólico com aplicação da piastra; CI SP= mechas tratadas com alisante capilar com carbocisteína reagida com ácido glicólico sem aplicação da piastra.

Figura 19. Representação das curvas DSC das amostras de cabelo sem tratamento e das amostras de cabelo tratadas com carbocisteína com e sem aplicação de piastra.

Figura 20. Mechas tratadas com produto alisante contendo, como ingrediente ativo, carbocisteína em reação com ácido glicólico. A Figura (A) apresenta a mecha após o tratamento. A Figura (B), a mecha após tratamento e aplicação da piastra.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos nos estudos termoanalíticos realizados, pode-se concluir que a aplicação de tratamentos alisantes interfere nos resultados das curvas termogravimétricas, conforme descrito a seguir:

- No **primeiro evento**, que indica a desidratação da fibra capilar, as amostras de cabelo sem e com aplicação dos alisantes tradicionais e alternativos, que apresentaram maior perda de massa, foram a carbocisteína + piastra (15,17%), seguida do tioglicolato de amônio e formaldeído a 2%, como é apresentado na **Tabela 5**. A amostra tratada com ácido glicólico apresentou comportamento de perda de massa similar ao da tratada com formaldeído a 10,0%. Este comportamento pode indicar que o cabelo apresentou a formação de um filme que permitiu a diminuição da perda de água do cabelo. As amostras tratadas com carbocisteína e que, adicionalmente, receberam a aplicação da piastra, tiveram perda de massa superior da amostra aplicada de ácido glicólico apenas e, dessa forma, os tratamentos com carbocisteína apresentaram resultados térmicos piores do que o com ácido glicólico. As amostras que tiveram a menor temperatura de pico foram: a carbocisteína + piastra (80,5°C), formaldeído a 10,0% (81,2°C) e carbocisteína (81,4°C), como é apresentado na **Tabela 5**.
- O **segundo evento** de perda de massa está relacionado com a denaturação da proteína queratina e as mechas tratadas com hidróxido de sódio foram as que apresentaram a maior perda de massa (51,06%), seguidas do tioglicolato de amônio (50,92%) e ácido glicólico (49,7%), como é apresentado na **Tabela 6**. No estudo das amostras com aplicação de creme (emulsão) com formaldeído (2, 5 e 10%) e com aplicação de carbocisteína com e sem aplicação da piastra, todas as mechas tiveram menor deslocamento de temperatura do que aquelas não tratadas, podendo indicar que houve a formação de um filme.

Tabela 5. Perda de massa e as temperaturas de pico do primeiro evento, das amostras de cabelo analisadas sem e com tratamento alisante.

Ingredientes ativo alisante	Perda de massa (%)	Ingrediente ativo alisante	T-pico (°C)
Carbocisteína com piastra	-15,17	Carbocisteína com piastra	80,5
Tioglicolato de amônio	-14,21	Formaldeído 10%	81,2
Formaldeído 2%	-13,95	Carbocisteína	81,4
Carbocisteína	-13,67	Formaldeído 2%	81,5
Sem tratamento 2	-12,91	Sem tratamento 1	81,7
Sem tratamento 4	-12,89	Sem tratamento 2	81,7
Sem tratamento 3	-12,77	Formaldeído 5%	81,7
Hidróxido de sódio	-12,74	Sem tratamento 3	81,7
Formaldeído 10%	-12,74	Hidróxido de guanidina	82,1
Ácido Glioxílico	-12,54	Hidróxido de sódio	82,4
Hidróxido de guanidina	-11,39	Tioglicolato de amônio	83,3
Formaldeído 5%	-10,07	Ácido Glioxílico	84,7

Legenda: Tpico= temperatura de pico.

As amostras em a massa está sendo perdida mais rapidamente foram o formaldeído a 10% (250,7°C), hidróxido de guanidina (252,6°C) e ácido glioxílico (254,5°C), como pode ser observado na **Tabela 6**.

Tabela 6. Apresenta os resultados de perda de massa e as temperaturas de pico do segundo evento, das amostras de cabelo analisadas sem e com tratamento alisante.

Ingredientes ativo alisante	Perda de massa (%)	Ingrediente ativo alisante	T-pico (°C)
Hidróxido de sódio	-51,06	Formaldeído 10%	250,7
Tioglicolato de amônio	-50,92	Hidróxido de guanidina	252,6
Ácido Glioxílico	-49,70	Ácido Glioxílico	254,5
Hidróxido de guanidina	-49,18	Carbocisteína	258,8
Sem tratamento 3	-49,18	Carbocisteína com piastra	263,9
Sem tratamento 4	-49,05	Sem tratamento 1	271,3
Sem tratamento 2	-49,04	Tioglicolato de amônio	271,3
Sem tratamento 1	-48,44	Sem tratamento 2	271,9
Formaldeído 10%	-48,04	Sem tratamento 3	271,9
Carbocisteína	-48,03	Sem tratamento 4	271,9
Carbocisteína com piastra	-47,76	Formaldeído 2%	279,8
Formaldeído 5%	-47,34	Hidróxido de sódio	281,2
Formaldeído 2%	-47,19	Formaldeído 5%	285,5

Legenda: Tpico= temperatura de pico.

- No **terceiro evento**, que corresponde à eliminação do material carbonáceo formado na etapa anterior (**Tabela 7**), praticamente todas as amostras apresentaram perda de massa maior que a amostra não tratada, excetuando-se a carbocisteína com piastra, que se igualou a elas (~37-38%). As menores temperaturas de pico foram das amostras sem tratamento alisante (630-640°C) e do ácido glioxílico (640°C); as demais amostras iniciaram a degradação em temperaturas mais elevadas, sugerindo que houve formação de um filme protetor.

Tabela 7. Apresenta os resultados de perda de massa e as temperaturas de pico do terceiro evento, das amostras de cabelo analisadas sem e com tratamento alisante.

Ingredientes ativo alisante	Perda de massa (%)	Ingrediente ativo alisante	T-pico (°C)
Formaldeído 10%	-46,64	Sem tratamento 2	640
Tioglicolato de Amônio	-42,11	Ácido Glioxílico	640
Hidróxido de Sódio	-41,65	Sem tratamento 4	635,5
Carbocisteína	-41,36	Sem tratamento 1	635,3
Formaldeído 2%	-40,79	Sem tratamento 3	630
Formaldeído 5%	-40,23	Carbocisteína com piastra	625,3
Ácido Glioxílico	-39,73	Hidróxido de guanidina	625,1
Sem tratamento 1	-38,10	Hidróxido de Sódio	624,2
Carbocisteína com piastra	-38,05	Tioglicolato de Amônio	620,2
Sem tratamento 3	-37,35	Formaldeído 2%	620
Sem tratamento 2	-37,34	Formaldeído 5%	610
Sem tratamento 4	-37,34	Formaldeído 10%	550

Legenda: Tpico= temperatura de pico.

Analisando as curvas DSC, foi observado que alguns destes tratamentos afetaram a fase cristalina da queratina capilar. As amostras tratadas com formaldeído, ácido glioxílico e com carbocisteína (em reação com ácido glioxílico) + piastra foram as que mais afetaram os cabelos neste ensaio, conforme **Quadro 1**.

Quadro 1. Resumo dos resultados

Hidróxido de Sódio e Tioglicolato de amônio	Tiveram afetada a fase cristalina da queratina capilar, apresentando temperaturas de pico muito próximas.
Hidróxido de Guanidina	Apresentou uma diminuição na temperatura <i>onset</i> (inicial) de fusão.
Sem tratamento	Perfil térmico. semelhante. Amostra com Tioglicolato de amônio+ piastra apresentou modificação no pico cristalino da queratina capilar, implicando em diminuição na fase ordenada da queratina, se tornando, mais amorfa que as demais amostras.
Tioglicolato de amônio	
Tioglicolato de amônio com piastra	
Sem tratamento	Nesse grupo se evidencia bem os 4 eventos (3 endotérmicos e 1 exotérmico) comuns em estudos de cabelos. As amostras tratadas com formaldeído apresentaram uma mudança no formato do pico cristalino. As tratadas com 2% de formaldeído tiveram a temperatura de pico deslocada para valor mais elevado e aquelas tratadas com 5 e 10% não apresentaram o pico cristalino, isso nos levou a crer que a fase cristalina do cabelo foi comprometida, ou seja, a matriz do cabelo se tornou mais amorfa com o aumento da concentração de formaldeído.
Formaldeído 2%	
Formaldeído 5%	
Formaldeído 10%	
Sem tratamento	O pico cristalino da amostra tratada com o ácido glioxílico foi modificado, perdendo sua forma característica podemos atribuir, por comparação entre as amostras que o tratamento com esse ingrediente afetou a fase cristalina da queratina capilar.
Ácido glioxílico	
Sem tratamento	A amostra submetida à piastra apresentou uma modificação no pico cristalino da queratina capilar.
Carbocisteína (em reação com ácido Glioxílico)	
Carbocisteína (em reação com ácido Glioxílico) com piastra	

7. REFERÊNCIAS

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância em Uso de Ácido Glioxílico em Produtos Cosméticos. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br>. Acesso em 28 nov 2014.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução- RDC nº 36, de 17 de junho de 2009 ANVISA alerta sobre o uso de formol em alisamento capilar. Anvisa alerta sobre o uso de formol em alisamento capilar.** Disponível em <http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em 08 jan 2013a.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Cosméticos - Formol, Glutaraldeído, Alisante e Escova Capilar. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br>. Acesso em 08 jan 2013b.

BARBA, C.; MÉNDEZ, S.; MARTÍ, M.; CODERCH, P.L. Water content of hair and nails. **Termochimica Acta**, n.494 p. 136-140, 2009.

BARONE, J.R.; SCHMIDT W. F.; LIEBER, C.F.E; Thermally processed keratin films. **Journal of Applied Polymer Science**, v.97, p1664-1651, 2005.

BRASIL. Resolução RDC n. 215, de 26 de julho de 2005. Estabelece a lista de substâncias que os produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes não devem conter, exceto nas condições e com as restrições estabelecidas. **Diário Oficial da União**, Brasília, n. 142, 26 jul. 2005. Seção 1, p.22-27.

CARDOSO, J.; PIRES, M. Formol em produtos para alisamento de cabelos. **Cosmetics&Toiletries (Edição em Português)**, v.22, n.4, p.52-58, 2011.

CMDMC - Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos. Disponível em <http://cmdmc.com.br/pesquisa/cosméticos>, acesso em: 08 Mar 2014.

DE LA METRIE, R.; SAINT-L'EGER, L.G.; GARCEL, A.; PORTER, C.; LANGANEY, A. Shape variability and classification of human hair: a worldwide approach. **Human Biology**, v.79, n.3, p.265-281, 2007.

FEUGHELMAN, M. Morphology and properties of hair. In: JOHNSON, D.H., ed. **Hair and hair care**. New York: Marcel Dekker, 1997. cap.1, p.1-12. (Cosmetic Science and Technology Series, v.17).

FISHMAN, H.M. A closer look at the hair. **Happy Magazine**, p.48, Jun. 2002.

GAMA, R.M. **Avaliação do dano à haste capilar por tintura oxidativa aditivada ou não de substância condicionadora**. São Paulo, 2010. 160p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Universidade de São Paulo.

GAMA, R.M.; BALOGH, T.; SÁ DIAS, T.C.; FRANÇA, S.; BEDIN, V.; KANEKO, T.M.; BABY, A.R.; MATOS, J.R.; VELASCO, M.V.R. Análise térmica de cabelos tratados com tinturas oxidativas aditivadas ou não por agentes condicionadores. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE COSMETOLOGIA, 24. São Paulo, 2010. **Anais**.

São Paulo: Associação Brasileira de Cosmetologia, 2010. 1 CD-ROMGIOLITO, I. Desenvolvimento, classificação e aplicações dos métodos termoanalíticos. **Revista de Química Industrial**, n.663, p.12-20,1988.

GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. A nomenclatura em análise térmica – parte II. **Cerâmica**, v.34, n.225, p.163-164, 1988.

GOMES, A.L. **O uso da tecnologia cosmética no trabalho do profissional cabelereiro**. São Paulo, Senac, 2006. 128p.

HALAL, J. Tricologia e a química cosmética capilar. 1ª Ed. Cengage Learning, 2012, 193,222 e 224p.

HOHLER, R.C.O. **A química da estética capilar como temática no ensino da química e na capacitação dos profissionais de beleza**. Santa Maria, 2011. 112.p.Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Maria.

HUMPHRIES, W.T.; MILLER, D.L.; WILDNAUER, R.H. The thermomechanical analysis of natural and chemically modified human hair. **Journal of cosmetic chemistry**, v.23, p.359-370, 1972

IONASHIRO, M.A.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, v.26, n.121, p.17-24, 1980.

ISTRATE, D.; POPESCU,C.; RAFIK, M.E.; MOLLER,M. The effect of pH on the thermal stability of fibrous hard alpha-keratins. **Polymer Degradation and Stability**, n.98, n.2, p.542-549, 2013

KIERNAN, J.A. **Formaldehyde, formalin, para-formaldehyde and glutaraldehyde: what they are and what they do**. University of Western Ontario, department of Anatomy & Cell Biology, Microscopy Today 00-1 p.8-12m, 2000

MACHADO, L.D.B.; MATOS, J.R. Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. In:CANEVAROLO Jr., S.V., ed. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p.229-261.

MARTINEZ-HERNANDEZ, A.L.; VELSCO-SANTOS,C.; ICAZA, M.; CASTAÑO, V.M. Mechanical properties evaluation of the new composite with protein biofibers reinforcing poly (methyl methacrylate). **Polymer**,v.46, n.19, p.8233-8238, 2005.

MASON, P. Thermal transitions in keratin. Part III. Stress and temperature effects in relation to the alpha beta transition. **Textile Research Journal**, v.35, n.6, p.483-490, 1965.

MATOS, J.R.; MACHADO, L.D.B. Análise térmica-termogravimetria. In: CANEVAROLO Jr., S.V., ed.**Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p.209-228.

MATOS, J.R.; MERCURI, L.; BARROS, G. Análise térmica aplicada a fármacos e medicamentos, IN: STORPIRTIS, S. Ed, **Biofarmacotecnica**, Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 2009, p.34-65.

MILCZAREK, P.; ZIELINSKI, M.; GARCIA, M.L. The mechanism and stability of thermal transitions in hair keratin. **Colloid and Polymer Science**, n.270, n.11, p.1106-1115, 1992.

OLIVEIRA, F.F.; PAOLA, M.V.R.; MATOS, J.R. Análise térmica aplicada aos produtos cosméticos. **Cosmetics and Toiletries (Edição em Português)**, v.16, n.3, p.52-54, 2004.

OLIVEIRA, F.F.; VELASCO-DE-PAOLA, M.V.R.; MATOS, J.R. Análise térmica de diferentes amostras comerciais de batons. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO E IBÉRICO DE QUÍMICOS COSMÉTICOS, 15, Buenos Aires, 2001. **Libro de trabajos**. Buenos Aires: Asociación Argentina de Químicos Cosméticos, 2001. p.448-453.

PHILLIPS, D.G. Detecting a glass transition in wool by differential scanning calorimetry. **Textile Research Journal**, n.55, n.3, p.171-174, 1985.

PINHEIRO, A. Análise dos Ativos Utilizados Em Escovas Progressivas. Disponível em <http://www.flavyohamos.com.br/materiaV.php?m=190&qm>, acesso em: 05 Nov 2014.

PINHEIRO, A. **Apelos em produtos cosméticos**. Seminário de Inovação- Associação Brasileira de Cosmetologia, 2010.1 CD-ROM.

PINHEIRO, A. Beleza por um fio. Disponível em: http://www2.uol.com.br/cabelos/reportagens/alisamento_seguro_beleza_fio.html. Acesso em: 17 Abril 2014

PINHEIRO, A. O formol no processo de alisamentos dos cabelos. **Cosmetics & Toiletries** (Edição em Português), v.16, p.40, 2004.

POPESCU, C.; HOCKER, H. Hair: the most sophisticated biological composite material. **Chemical Society Reviews**, v.36, n.8, p.1282-1291, 2007.

QUADFLIEG, J. M. Fundamental properties of Afro American hair as related to their straightening/relaxing behavior. Holzminden, Alemanha, 2003, 154p. Dissertação de doutorado, Universidade de Holzminden.

QUENCA-GUILLEN, J.S.; BATISTA, I.A.S.A.; MATOS, J.R.M. Contribuição da análise térmica na avaliação de princípios ativos empregados na prevenção do envelhecimento da pele isolados e/ou incorporados em géis e emulsões. **Cosmetics & Toiletries (Edição em Português)**, v.18, n.2, p.50, 52, 2006

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

SÁ DIAS, T.C.; BABY, A.R.; KANEKO, T.M.; VELASCO, M.V.R. Protective effect of conditioning agents on Afro ethnic hair chemically treated with thyoglicolate-based straightening emulsion. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v.7, n.2, p.120-126, 2008.

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

SÁ DIAS, T.C. **Análise da ação condicionadora de substâncias cosméticas adicionadas em alisante capilar à base de tioglicolato de amônio**. São Paulo, 2004. 106p. Dissertação de Mestrado- Faculdade de Ciências Farmacêuticas - Universidade de São Paulo.

SÁ DIAS, T.C.; LIMA C.C.; MATOS, J.; GAMA, R.M.; DARIO, M.F.; FRANÇA, S.; BABY, A.R.;VELASCO,M.V.R.; Straighted hair fiber evaluated by thermal analysis. **International Federation of societies of cosmetic chemists congress**, POSTER, França, 2014.

SILVA, E.C. **Caracterização Físico-Química e Termoanalítica de amostras de Cabelo Humano**. São Paulo, 2012. 112p. Dissertação de Mestrado- Instituto de Química- Universidade de São Paulo.

SILVA, E.C.; VELASCO DE PAOLA, M.V.R.; MATOS, J.R. Análise térmica aplicada à cosmetologia. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v.43, n.3, p.347-356, 2007.

WENDLANDT, W.W. **Thermal analysis**.3.ed. New York: John Wiley, 1986.p.1 (Chemical analysis, v.19).

WENDLANDT, W.W. **Thermal methods of analysis**. 2.ed. New York: John Wiley, 1974. p.99-100. (Chemical analysis, v.19).

WORTMANN, F.J. Thermal and mechanical transitions in keratins and their relevance for hair cosmetics. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON APPLIED HAIR SCIENCE, 2, Princeton: TRI/Princeton 2006.

WORTMANN, F.-J.; SPRINGOB, C.; SENDELBACH, G. Investigations of cosmetically treated human hair by differential scanning calorimetry in water. **Journal of Cosmetic Science**, v.53, n.4, p.219-228, 2002.

WORTMANN, F.J.; ZAHN,H. The stress/strain curve of α -keratin fibers and the structure o the intermediate filament. **Textile Research Journal**, v.64, n.12, p.737-743, 1994.

WORTMANN,F.J.; STAPELS,M.;ELLIOTT,R.;CHANDRA,L. The effect of water on the glass transition of the human hair. **Biopolymers**, n.81, n.5, p.371-375, 2006.

ZAHN, H. Progress report on hair keratin research. **International Journal of Cosmetics**.

CAPÍTULO V

Avaliação da Fibra Capilar Submetida a Diferentes Tratamentos Químicos
por Microscopia Eletrônica de Varredura

1. RESUMO

A indústria brasileira de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos apresentou crescimento médio deflacionado composto de 10% nos últimos 17 anos. Segundos dados do instituto Euromonitor, de 2012, o Brasil ocupa a primeira posição mundial em perfumaria e desodorantes; a segunda em produtos para cabelos, produtos masculinos, infantis, banho, depilatórios e proteção solar; a terceira em produtos cosméticos em cores e higiene oral e a quarta em produtos para pele (FRANQUILINO, 2014). O mercado para produtos capilares é o maior na América Latina e, particularmente, no Brasil. Nos dias atuais, diversos procedimentos, além dos cuidados de higienização e escovação diária, são aplicados nos cabelos para modificar-lhes a aparência, tais como descolorantes, tinturas, alisantes/relaxantes, agentes de estilização. Esses procedimentos danificam a fibra capilar, tornando-a sem brilho, quebradiça, fragilizada, com aumento de volume por efeito estático e outros efeitos indesejáveis aos cabelos. Para o consumidor, a aparência do cabelo bem tratado é traduzida, pelo acondicionamento do cabelo, por: volume, brilho e maciez (sentida pelo tato ao se passar os dedos pelos cabelos) (CADE, 1995; SÁ DIAS 2004; GAMA, 2010). O fio capilar é constituído basicamente por três camadas: cutícula, córtex e medula. A cutícula é a parte mais externa do fio; quanto mais uniforme for sua conformação, mais suavidade será notada e maior o brilho refletido (SÁ DIAS, 2004; HALAL, 2012; ROBBINS, 2012). Os tratamentos que são aplicados aos cabelos podem afetar sua conformação. Há várias pesquisas que observaram o estado físico-químico dos cabelos. Neste capítulo, apresentamos análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da imagem dos fios capilares tratados com emulsões contendo diferentes ingredientes ativos alisantes (hidróxido de sódio, hidróxido de guanidina, tioglicolato de amônio, ácido glicólico e formaldeído). Os três primeiros ingredientes ativos citados são usados há tempos, o quarto e o quinto, mais recentemente e, além do tratamento químico, utiliza-se o tratamento térmico, para que se obtenha o resultado desejado. É importante ressaltar que o uso de formaldeído e ácido glicólico para aplicações alisantes é atualmente proibido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária, mas foram utilizados neste estudo porque, apesar dessa proibição, os consumidores o utilizam clandestinamente (ANVISA, 2007; 2009; 2014; EUROPEAN SCIENTIFIC COMMITTEE ON CONSUMER SAFETY, 2012). Obtemos, por MEV, uma imagem do fio capilar que nos permite analisar a ação dos ingredientes ativos alisantes/relaxantes selecionados no fio. Utilizamos para este estudo um cabelo padronizado, caucasiano ondulado. A aplicação do tratamento químico contendo hidróxido de sódio, hidróxido de guanidina e tioglicolato de amônio alterou a aparência do fio. Na aplicação com hidróxido de guanidina se observou mais resíduo do produto, depositado no fio que nos demais ingredientes ativos deste grupo. No estudo dos produtos alisantes contendo ácido glicólico e formaldeído, além do processo químico, foi necessária a utilização de piastra em temperatura média de 200°C. A imagem obtida indicou que o fio foi envolvido pelo produto. Nas imagens obtidas do tratamento dos fios com alisantes contendo formaldeído (2 e 15%p/p. respectivamente), observou-se que o fio no qual foi aplicado o produto a 15% o revestimento do fio se tornou mais perceptível. Porém houve bem menos recobrimento quando comparado com o fio tratado com ácido glicólico. Nenhuma das amostras tratadas apresentou agressão tão intensa que o expusesse córtex, camada abaixo da cutícula, na qual ocorrem reações que modificam a forma (alisamento ou ondulação, e cor dos cabelos. Vale ressaltar que este estudo contemplou somente uma aplicação de produto alisante nas mechas

utilizadas. É esperado que a aplicação contínua de tais produtos ocasione maiores danos, pois o fio torna-se cada vez mais fragilizado pelos valores de pH extremos a que for submetido.

Palavras-chave: MEV, Alisantes, Relaxantes, Cabelo, Hidróxido de Sódio, Hidróxido de Guanidina, Tioglicolato de Amônio, Ácido Glioxílico, Formaldeído.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 A fibra capilar

A fibra capilar ou o fio de cabelo possui uma rígida estrutura molecular, composta por células inertes, a maioria queratinizada, que oferece tanto flexibilidade como resistência mecânica à fibra capilar. A fibra capilar está viva enquanto se encontra inserida no folículo piloso; quando o fio emerge, torna-se matéria morta (CADE, 1995; ROBBINS, 2012).

A fibra capilar é composta, em peso, por 65 a 95% de proteínas e aproximadamente 32% de água, lipídeos e outros elementos. Oitenta por cento do cabelo humano é constituído pela proteína queratina, que se distingue das demais pelo alto teor de enxofre, oriundo do aminoácido cisteína (KAPLIN *et al.*, 1982). A queratina oferece ao cabelo tais propriedades: resistência, flexibilidade e durabilidade. São vários os fatores que podem danificar a cutícula, incluindo os simples atos de higienizar e pentear os cabelos. A radiação ultravioleta (UV) e os tratamentos químicos e térmicos danificam muito os fios. Como resultado, temos perda da uniformidade das bordas das cutículas e alteração do complexo da membrana celular (CMC), o que pode causar a separação e, em casos extremos, a exposição do córtex. Estas modificações afetam a aparência e o aspecto sensorial do cabelo, tornando-o áspero e sem brilho. Para minimizar os efeitos indesejáveis, fazemos uso de formulações cosméticas que melhoram as características sensoriais ao toque, porém são efeitos temporários (PARRA; GIMIER, 1983; HALAL, 2012; ROBBINS, 2012).

A fibra capilar é composta por três estruturas principais: cutícula, córtex e medula, como apresentadas na **Figura 1**.

Figura 1. Imagem de um fio capilar obtida por MEV.
 Fonte: Adaptado de: (A) RUETSCH *et al.*, 2000; (B) WAGNER (2006).

A cutícula cobre o fio do cabelo do couro cabeludo até as pontas. Ela é formada por aproximadamente 8 a 11 camadas sobrepostas na direção longitudinal do fio, dependendo do tipo de cabelo, das condições e do comprimento. Cada camada é formada por uma única célula, que possui forma retangular e sobrepõe a outra, de maneira que somente 1/6 delas ficam expostas na superfície do cabelo (WILKINSON; MOORE, 1990; ROBBINS; CRAWFORD 1991; HALAL, 2012). A **Figura 2** ilustra a aparência das cutículas.

Figura 2. MEV ilustrando as camadas de cutículas de uma fibra capilar.
 Fonte: Adaptado de RUETSCH *et al.*, 2000.

Através da cutícula, ocorre a difusão de substâncias presentes nas formulações cosméticas (xampus, condicionares, tinturas, alisantes etc.) que podem afetá-la de maneira distinta.

O brilho, que é resultado, dentre outros fatores, da reflexão da luz em uma superfície, ocorre em melhor resposta quando a cutícula está alinhada e não apresenta ranhura. A **Figura 3** apresenta microscopia eletrônica de varredura de fibras capilares.

Tratamentos capilares, tais como descoloração, tintura, ondulação permanente e alisamento/relaxamento, são suficientemente severos para causar danos ou retirar por completo as cutículas. O cuidado diário com os cabelos, incluindo pentear, escovar e lavar, também produz danos que são progressivos (GARCIA; DIAZ 1976; TATE *et al.*, 1993).

Figura 3. (A) MEV da fibra não danificada, com contornos suaves; (B) MEV da fibra do cabelo a 2,0 cm do couro cabeludo, indicando bordas lascadas e irregulares, remanescentes das escamas originais.

Fonte: SWIFT, 1997.

Embora a superfície do cabelo tenha nível relativamente baixo de molhabilidade, pesquisadores, como Tate *et al.* (1993), que estudaram tinturas e descolorantes, verificaram que o dano no interior da fibra pode ser mais intenso, do que seria esperado ao se analisar a superfície do cabelo. A **Figura 4** apresenta um fio exposto à radiação ultravioleta (UV).

Figura 4. Imagem de fratura em fibra capilar exposta a 700 h de UV em ciclo de irradiação/ umidificação.

Fonte: Adaptado de RUETSCH *et al.*, 2000.

2.2 Microscopia eletrônica

O estado físico da fibra capilar pode ser avaliado por de diferentes métodos. A perda proteica, a resistência mecânica e a análise térmica foram mencionadas nos capítulos anteriores. Na literatura, são encontrados estudos utilizando, principalmente: microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia de força atômica (AFM) associada à microscopia de força de fricção (FFM), microscopia de laser confocal (CLSM), microfluorescência, análise térmica e difractometria de raios X.

Neste capítulo, avaliamos a fibra capilar utilizando a MEV, na qual a imagem da morfologia superficial de uma amostra é gerada por elétrons secundários emitidos como resultado da interação de um feixe de elétrons que varre uma determinada área da amostra. O tamanho do feixe de elétrons determina a resolução (**Figura 5**).

O aumento máximo conseguido com a utilização da MEV está entre o microscópio ótico (MO) e o de transmissão.

Figura 5. Esquema do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

Fonte: DEDAVID *et al.*, 2007.

A imagem eletrônica de varredura utiliza a incidência de um feixe de elétrons na amostra, sob condição de vácuo, através de um filamento capilar de tungstênio, mediante a aplicação de uma diferença de potencial (de 0,5 a 30 Kv), permitindo aceleração dos elétrons e o aquecimento do filamento, resultando na emissão de elétrons secundários e na radiação da emissão por elétrons retro espalhados, que fornecem dados sobre a composição da amostra. Para que haja a emissão de elétrons, é necessário que a amostra seja vaporizada com uma fina camada de metal pesado (ouro, pó de carbono, platina etc.), para aumentar a capacidade de reflexão. Ocorrem outras radiações, como a emissão de raios X, permitindo a obtenção da composição química elementar de um ponto ou região da superfície. As alterações na topografia da amostra modificam o padrão de dispersão dos elétrons, por consequência, as depressões aparecem com imagens escuras e as elevações, mais claras, resultando em imagens tridimensionais, de caráter virtual, uma vez que o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons (GAMA, 2010; SILVA, 2012).

O MEV apresenta melhor resolução (20-50Å) do que o microscópio óptico (MO) e maior facilidade no preparo das amostras que o TEM. Na **Figura 6**, observa-

se o esquema comparativo entre o MO e o MEV. Outros atributos fazem do MEV um instrumento muito utilizado na análise de materiais, como a elevada profundidade do foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de se poder combinar a análise microestrutural com a microanálise química (MALISKA, 2014).

Figura 6. Esquema comparativo entre um microscópio óptico e um microscópio eletrônico de varredura.

Fonte: CASTRO, 2002.

No presente estudo, a MEV nos auxiliou a avaliar a imagem da morfologia superficial da amostra que é gerada por elétrons secundários emitidos como resultado da interação de um feixe de elétrons que varre uma área estabelecida da amostra. O tamanho do feixe de elétrons determina a resolução (HURTADO; HUERTAS, 2010).

3. OBJETIVOS

O escopo deste estudo foi avaliar, por imagem gerada através de MEV, as diferenças existentes na superfície das amostras das mechas de cabelo cacheado cor castanho-escuro sem tratamento alisante/relaxante, com as tratadas com os diferentes tipos de ingredientes ativos alisantes (tioglicolato de amônio, hidróxido de guanidina (reação entre o carbonato de guanidina com o hidróxido de cálcio), hidróxido de sódio, formaldeído (2, 5, e 10% (p/p)), ácido glioxílico isolado e associado à carbocisteína

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

4.1.1 Mechas de cabelo

Neste estudo, foram utilizadas amostras de cabelos caucasianos, ondulados, cor castanho escuro (**Figura 6**) fornecidas por “Andréa Lopes”¹.

De La Metrie *et al.* (2007) realizaram uma pesquisa na qual foram definidos oito tipos de cabelos encontrados globalmente, sem se referir a uma etnia humana. Os pesquisadores classificaram os tipos de cabelo a partir da medida de quatro parâmetros relacionados com curvatura ou torção do cabelo. Os testes foram realizados considerando 2.449 indivíduos de 22 países diferentes. Existem gráficos indicando qual a maior incidência dos diversos tipos de cabelo em algumas regiões. No caso do Brasil, os tipos predominantes são os tipos III e IV. Optamos pelo tipo IV, por ser mais ondulado e, portanto, as mudanças, quando efetuados os tratamentos, são mais visíveis. As imagens da classificação dos cabelos e da distribuição dos tipos de cabelo no Brasil são apresentadas na **Figura 7**.

¹ Andréa Lopes é um fornecedor de mechas de cabelos naturais para diversas aplicações, localizado em São Paulo (SP).

Figura 7. Classificação dos tipos de cabelos de acordo com sua ondulação

Fonte: DE LA METRIE *et al.*, 2007.

4.1.2 Formulações de alisantes/relaxantes

Foram utilizados produtos comerciais aprovados pela ANVISA.

Formulações dos produtos usados, veja Capítulo I, itens:

3.2.1 Tioglicolato de amônia (INCI: Ammonium thioglycolate).

3.2.2 Hidróxido de guanidina (INCI: Guanidine Hydroxide).

3.2.3 Hidróxido de sódio (INCI: Sodium hydroxide).

3.2.4 Ácido glicólico (INCI: glyoxylic acid).

3.2.5 Creme de pentear – Emulsão base para formulação com formaldeído (INCI: formaldehyde) em solução a 37%.

3.2.6 Carbocisteína em reação com ácido glicólico (INCI: glyoxyloylcarbocysteine (and) glyoxyloylkeratin amino acids (and) water).

4.1.3 Equipamentos e acessórios

- Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), SEM CONTROL-STEREOSCAN, modelo 440, marca Leica (**Figura 8**); o equipamento “Sputtering[®]”, Baltec, modelo 020, coating system, que foi usado para recobrir de platina a lâmina com a amostra.
- Lâminas de vidro
- Fita de alumina
- Fita de carbono
- Platina

Figura 8. Fotografia do microscópio eletrônico utilizado no estudo (à esquerda), fotografia do interior do aparelho (à direita).

A **Figura 9** mostra as condições de operação utilizadas.

Figura 9. Esquema da tela das condições utilizadas na análise.

4.2 Métodos

4.2.1 Tratamento das mechas de cabelo

As mechas de cabelo foram tratadas como foi descrito no **Capítulo I**, itens:

3.5 Pré-tratamento das mechas

3.7 (3.71 a 3.76) aplicação dos produtos alisantes nas mechas.

4.2.2 Preparo da amostra para MEV

Colocam-se os fios de cabelo, escolhidos ao acaso das mechas sem e com tratamento, de forma alinhada na lâmina de vidro com fita de carbono. A seguir, colocou-se, por cima da amostra, uma fita de alumina, como é mostrado na **Figura 10**. A próxima etapa, foi recobrir a lâmina com platina, por bombeamento iônico, por 60 minutos, a corrente de 40 miliamperes. A lâmina com a amostra foi colocada no equipamento e foi realizado o vácuo. A pressão final foi de 1.10^{-4} milibar. Foi injetado gás argônio. Foi feita a deposição de platina na amostra (40 segundos).

Figura 10. Mostra a montagem dos fios na lâmina.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para este estudo, tomamos como base o meio do fio, excluindo a raiz e as pontas. As amostras utilizadas foram cabelo caucasiano castanho, tipo IV, apresentadas na **Figura 6**.

5.1 Cabelo sem tratamento alisante

A **Figura 11** mostra a imagem do fio de cabelo que somente foi submetido a lavagem com solução de lauril sulfato de sódio, quando submetido à MEV. Verificou-se que o cabelo apresentava, antes de qualquer tratamento químico ou térmico, uma cutícula com bordas irregulares; não foi notado comprometimento do córtex por essa imagem.

Figura 11. Fio de cabelo sem tratamento químico após ser submetido à MEV.

5.2 Hidróxido de sódio

A **Figura 12** apresenta o fio de cabelo submetido à MEV após aplicação do alisante com ingrediente ativo hidróxido de sódio. Notou-se que ocorreu depósito do produto nas bordas da cutícula e leve sobre as camadas da cutícula, porém não houve exposição do dano no córtex. Não se observa aumento do dano em relação ao cabelo sem tratamento alisante.

Figura 12. Fio de cabelo tratado com emulsão (creme) alisante contendo, como ingrediente ativo, hidróxido de sódio, após ser submetido à MEV.

5.3 Hidróxido de guanidina

A **Figura 13** mostra o fio de cabelo submetido à MEV após ser aplicado o alisante cujo ingrediente ativo era o hidróxido de guanidina (produto da reação de hidróxido de cálcio com carbonato de guanidina). Verifica-se o depósito do produto no fio (analisamos outras imagens de fios diferentes e todas apresentaram essa característica) e as bordas parecem recobertas, porém não ocorreu exposição do córtex. Este depósito de produto nos fios causou opacidade e ressecamento nos cabelos, fato relatado por usuárias de produtos à base de hidróxido de guanidina.

Figura 13. Fio de cabelo tratado com emulsão alisante contendo, como ingrediente ativo, hidróxido de guanidina, após ser submetido à MEV.

5.4 Tioglicolato de amônio

A **Figura 14** apresenta o fio de cabelo submetido à MEV após aplicação do tratamento alisante cujo ingrediente ativo era o tioglicolato de amônio. Notou-se deposição mais uniforme do produto sobre o fio e não houve exposição do córtex.

Figura 14. Fio de cabelo tratado com emulsão alisante contendo, como ingrediente ativo, tioglicolato de amônio, submetido à MEV.

5.5 Ácido glioxílico

A **Figura 15** apresenta o fio de cabelo submetido ao tratamento com emulsão alisante contendo ácido glioxílico (indicação de uso do fabricante: ~10%). Notou-se que o fio parece recoberto pelo produto. Este efeito pode resultar em fios mais uniformes, com efeito mais liso, uma vez que o cabelo parece estar “envelopado” pelo produto. Não houve exposição do córtex.

Figura 15. Fio de cabelo tratado com emulsão alisante contendo, como ingrediente ativo, ácido glioxílico, submetido à MEV.

5.6 Formaldeído a 2%

A **Figura 16** apresenta o fio de cabelo submetido ao tratamento com emulsão alisante contendo formaldeído a 2% (p/p). O produto recobriu o fio com alguns pontos, denotando maior deposição. As bordas das cutículas apresentaram mais irregularidades, indicando que, provavelmente, esse cabelo estará mais áspero do que a amostra sem tratamento. Não houve exposição do córtex.

Figura 16. Fio de cabelo tratado com emulsão alisante contendo, como ingrediente ativo, formaldeído a 2%, submetido à MEV.

5.7 Formaldeído a 10%

A **Figura 17** apresenta o fio de cabelo submetido ao tratamento com emulsão alisante contendo formaldeído a 10% (p/p). O produto recobriu mais o fio do que a aplicação com 2% de formaldeído. As bordas das cutículas apresentaram muitas irregularidades, indicando que, provavelmente, esse cabelo está mais áspero que a amostra sem tratamento. Como o produto envolveu mais o fio, é provável que exerça efeito “plastificante” no fio, dando-lhe uma aparência mais lisa. Não houve exposição do córtex.

Figura 17. Fio de cabelo tratado com emulsão alisante contendo, como ingrediente ativo, formaldeído a 10%, submetido à MEV.

5.8 Comparação de resultados

Outros tipos de tratamentos físico-químicos e térmicos também alteram a fibra capilar, como se observa nas **Figuras 18 a 21**.

Figura 18. MEV ilustrando diversos tipos de danos a fibra capilar: **a)** cabelo intacto; **b)** fibra com cutícula parcialmente removida ou levantada, expondo o córtex; **c)** fragmento da fibra capilar com cutículas erodidas e estágios iniciais de divisão longitudinal em elementos fibrosos; **d)** ponta dupla ("split end").

Fonte: JACHWICZ, 1987.

Figura 19. MEV do cabelo apresentando danos da cutícula, formação de buracos e efeito abrasivo dos tratamentos com água oxigenada (H_2O_2) e creme descolorante.
Fonte: TATE *et al.*, 1993.

Figura 20. Ilustração longitudinal da fibra capilar exposta a UV obtidas por MEV. As imagens mostram o severo dano, com rachaduras, fenômeno típico de indução à radiação.
Fonte: RUETSCH *et al.*, 2000.

Figura 21. Imagem do corte da fibra capilar (a1) e (a2) sem tratamento e (b) após exposição a UV por 300 h.

Fonte: RUETSCH *et al.*, 2000.

Figura 22. Nó em cabelo caucasiano (A) não tratado e (B) tratado com ondulador permanente ou descolorante.

Fonte: QUADFLIEG, 2003.

Os estudos de Quadflieg (2003) demonstraram que, **Figura 22 (A)**, o cabelo não danificado apresenta a superfície geralmente lisa. Devido à tensão elástica, no lado de fora do nó, os danos tornam-se prontamente aparentes. **(B)** a região externa sofreu fortes tensões de tração sobre as cutículas, que se projetaram da superfície (efeito "fir cone"), sugerindo nível elevado de dano. A **Figura 23** ilustra o resumo dos resultados dos fios do cabelo sem tratamento e com aplicação de produtos alisantes.

Figura 23. Apresenta na parte superior **(A)** a imagem do fio sem tratamento alisante e na parte inferior; os fios com aplicação de: **B)** hidróxido de sódio, **C)** hidróxido de guanidina, **D)** tioglicolato de amônio, **E)** ácido glicólico, **F)** formaldeído a 2% (p/p) e **G)** formaldeído a 15% (p/p).

A **Figura 22** permite a visualização comparativa da estrutura superficial de um fio capilar sem tratamento com os demais fios (**Figuras 11 a 17**) submetidos a tratamentos com emulsões contendo ingredientes ativos alisantes.

Analisando as imagens da **Figura 22** em relação às das **Figuras 18 a 22**, se observaram menos danos superficiais nos tratamentos com alisantes/relaxantes do que no caso das amostras que receberam descoloração, radiação UV, água oxigenada etc. Devemos considerar que alguns desses tratamentos foram aplicados repetitivamente e em condições severas; por isso, se verifica nitidamente o dano. Nosso estudo contemplou somente uma aplicação de produto alisante/relaxante nas amostras de cabelo utilizadas. Era esperado que a aplicação repetida de tais produtos ocasionasse maiores danos, pois o fio torna-se cada vez mais fragilizado pelos valores de pH extremos a que é submetido (tratamentos convencionais pH médio 11, tratamentos ácidos pH médio 1,5 e tratamentos com formaldeído pH médio 4), tração mecânica, escovação e aplicação de calor, no caso dos tratamentos em que é necessário tal procedimento (JACHOWICZ, 1987; GAMA *et al.*, 2011; HALAL, 2012).

O cabelo de um usuário comum, só pelos atos de higiene e escovação diários, apresenta alteração na estrutura cuticular, com bordas não uniformes. O cabelo tratado com alisantes, em geral torna-se mais áspero, com estática (“frizz”), mais ressecado e sem brilho (SÁ DIAS, 2007; ROBBINS, 2012). Por isso,

desenvolve-se grande gama de produtos cosméticos para prevenir/minimizar estes efeitos e oferecer aos cabelos uma aparência com fios lisos, porém com maciez, brilho e maleabilidade, que remete ao consumidor a ideia de cabelos saudáveis.

6. CONCLUSÕES

- ✓ A superfície do cabelo não tratado com alisantes, por ser um cabelo ondulado comum que habitualmente era lavado e penteado, já não apresentava cutículas regulares, sem danos.
- ✓ A aplicação do tratamento químico, no caso dos alisantes contendo, como ingrediente ativo, hidróxido de sódio, hidróxido de guanidina e tioglicolato de amônio (**Figuras 11 a 13**), alterou a aparência do fio, uma vez que as cutículas, a parte mais exterior do fio, sofreram agressão, o que tornou suas bordas ainda mais danificadas. Na aplicação com hidróxido de guanidina, também se observa mais resíduo do produto, depositado no fio, do que nos demais ativos deste grupo.
- ✓ No caso dos produtos alisantes contendo ácido glioxílico (**Figura 14**) e formaldeído a 2% p/p (**Figura 15**) e 15% p/p (**Figura 16**), além do processo químico, é necessária a utilização de uma piastra (“chapinha”), que age em temperatura média de 200°C – o que ocasiona ainda mais dano ao fio.
- ✓ Na **Figura 14**, com a aplicação do alisante contendo o ácido glioxílico, se observou como o fio é envolvido pelo produto, como um “envelopamento”.
- ✓ Nos fios tratados com alisantes contendo formaldeído (a 2 e 15% p/p) (**Figuras 15 e 16**), foi observado que o fio, no qual foi aplicado o produto a 15%, o revestimento foi mais perceptível. Porém, houve menor recobrimento quando comparado com o fio tratado com ácido glioxílico.
- ✓ Em nenhum dos casos, houve agressão tão intensa que expusesse o córtex (camada abaixo da cutícula, na qual ocorrem reações que modificam a forma, o alisamento ou a ondulação e cor dos cabelos).

7. REFERÊNCIAS

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância em Uso de Ácido Glioxílico em Produtos Cosméticos. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br>. Acesso em 28 nov 2014.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução- RDC nº 36, de 17 de junho de 2009 ANVISA alerta sobre o uso de formol em alisamento capilar. Anvisa alerta sobre o uso de formol em alisamento capilar.** Disponível em <http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em 08 jan 2013a.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária **Resolução- RDC nº 36, de 17 de junho de 2009.** Disponível em <http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em 08 jan 2013c.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância em Uso de Ácido Glioxílico em Produtos Cosméticos. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br>. Acesso em 28 nov 2014.

CADE, P. **Chemical hair straighteners, waves and treatment products.** Edison: Croda, 1995. p.1-21. [Apostila].

CASTRO, L.A.S. **Processamento de amostras para microscopia eletrônica de varredura.** Pelotas: Embrapa, 2002. 37p.

DE LA METRIE, R.; SAINT-L'EGER, L.G.; GARCEL, A.; PORTER, C.; LANGANEY, A. Shape variability and classification of human hair: a worldwide approach. **Human Biology**, v.79, n.3, p.265-281, 2007.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura:** aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60p.

EUROPEAN COMMISSION. **Cosmetic Ingredients Database.** Disponível em: <http://ec.europa.eu>. Acesso em 15 mai 2012.

FRANQUILINO, E., Indústria Cosmética no Brasil: panorama e perspectivas para 2014, **Cosmetics & Toiletries**, edição Português, v.26, n.1, 2014

GAMA, R.; BALOGH, T.; DIAS, T.; BEDIN, V.; BABY, A.; MATOS, J.R.R.; VELASCO, M. Thermal analysis of hair treated with oxidative hair dye under influence of conditioners agents. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.106, n.2, p.399-405, 2011.

GAMA, R.M. **Avaliação do dano à haste capilar por tintura oxidativa aditivada ou não de substância condicionador-.** São Paulo, 2010. 160p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Universidade de São Paulo.

GAMA, R.M.; BALOGH, T. SÁ DIAS, T.C.; FRANÇA, S.; BEDIN, V.; KANEKO, T.M.; BABY, A.R.; MATOS, J.R.; VELASCO, M.V.R. **Análise térmica de cabelos**

tratados com tinturas oxidativas aditivadas ou não por agentes condicionadores. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE COSMETOLOGIA, 24. São Paulo, 2010. **Anais.** São Paulo: Associação Brasileira de Cosmetologia, 2010. 1 CD-ROM.

GARCIA, M.L.; DIAZ, J. Combability measurements on human hair. **J. Soc. Cosmet. Chem.**, New York, v.27, p.379-395, 1976.

HALAL, J. **Tricologia e a química cosmética capilar.** São Paulo: Cengage Learning, 2012.p.222, 224.

HURTADO,T.L.T.; HUERTAS, C.E.M. Aplicación de lamicroscopía electrónica de barrido en la evaluación de dos materias primas cosméticas como restauradoras de la cutícula capilar. **Revista Colombiana de Ciencias Químico Farmacéuticas**, v.39, n.1, p.5-20, 2010.

JACHOWICZ,J. Hair damage and attempts to its repair. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, v.38,p.263-286, 1987.

MALISKA, A.M., **Microscopia Eletrônica de Varredura**, departamento de engenharia mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina. Acesso em 02 Fev 2014 em:www.usp.brnanobiodevwp-content/uploadsMEV_Apostila.pdf.

PARRA JUEZ, J.L.; PONS GIMIER, L. **Ciencia cosmética:** bases fisiológicas y criteriosprácticos. Madrid: Consejo General de Colegios Oficiales de Farmacéuticos, 1995. 426p.

QUADFLIEG, J. M.; **Fundamental propertiesof Afro American hair as related to their straithtening/relaxing behavior.** Holzminden, Alemanha, 2003, 154p. Dissertação de doutorado, Universidade de Holzminden.

ROBBINS, C.R. **Chemical and physical behavior of human hair.**5.ed.Clermont: Springer, 2012. 724p.

ROBBINS, C.R.; CRAWFORD, R.J. Cuticle damage and the tensile properties of human hair. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, v.42, n.1, p.59-67, 1991.

RUETSCH, S.B.; KAMATH, Y.K.; WEIGMANN, H.D.; Photodegradation of human hair: an SEM Study. **International Journal of Cosmetic Science**, v.51, March/April, p.103-125, 2000.

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

SÁ DIAS, T.C. **Análise da ação condicionadora de substâncias cosméticas adicionadas em alisante capilar à base de tioglicolato de amônio.** São Paulo, 2004. 106p. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Universidade de São Paulo.

SILVA, E.M. Caracterização **Físico-química e Termoanalítica de amostras de Cabelo Humano**. 2012.112p. Dissertação de mestrado. Instituto de Química - Universidade de São Paulo.

SWIFT, J.A. **Fundamentals of human hair science**. Wewymouth: Micelle, 1997.n.1, p.6-7, 50-63.

TATE, M.L.; KAMATH, Y.K.; RUETCH, S.B.; Quantification and preventing of hair damage. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, v.44, p.347-371, 1993.

WAGNER, R.C.C. **A estrutura da medula e sua influência nas propriedades mecânicas e de cor do cabelo**, 2006.95p. Dissertação de doutorado- Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

WILKINSON, J.B.; MOORE, R.J. **Cosmetología de Harry**. Madrid: Díaz de Santos, 1990. 1039p.

SUMÁRIO DAS CONCLUSÕES DO ESTUDO

CAPÍTULO	CONCLUSÃO																								
I- Alisamento/Relaxamento Capilar–Revisão de Princípios Ativos e Aplicação em Mechas	<p>Todos os alisantes/relaxantes aplicados nas mechas capilares promoveram o alisamento dos cabelos quando comparados com a mecha sem tratamento. Comparando os tratamentos tradicionais (princípio ativo: hidróxido de sódio, hidróxido de guanidina e tioglicolato de amônio) o tratamento com hidróxido de sódio visualmente apresenta menos ondulações que os demais. Os tratamentos ácidos (formaldeído, ácido glioxílico isolado ou em associação) necessitam de tratamento térmico além do tratamento químico e do esforço mecânico, para alisar os cabelos. No caso do formaldeído já se nota o alisamento dos fios a partir de 2%. As mechas submetidas aos tratamentos ácidos apresentaram maior estiramento e brilho do que as que foram submetidas aos tratamentos tradicionais.</p>																								
II- Caracterização da Fibra Capilar e Avaliação dos Danos Mecânicos Causados pelo Alisamento	<p>A curva de tensão deformação mostrou que as mechas capilares sem tratamento apresentam comportamento bem distinto das tratadas com os alisantes/relaxantes. Alisantes à base de ácido glioxílico e formaldeído reduziram de forma expressiva a tensão de ruptura do cabelo, deixando-os mais frágeis. Estes ingredientes ativos exigiram força maior no deslocamento na curva até o ponto máximo de elasticidade, o que pode sugerir o efeito de plastificação no fio.</p> <table> <tr> <th>Parâmetros</th><th>Ingrediente ativo alisante</th></tr> <tr> <td>Resistência (gmf)</td><td>Ácido Glioxílico</td></tr> <tr> <td>Extensibilidade (%)</td><td>Tioglicolato de Amônio</td></tr> <tr> <td>Módulo de Young</td><td>Tioglicolato de Amônio</td></tr> <tr> <td>Resiliência/[Trabalho a 15% (J)]</td><td>Ácido Glioxílico</td></tr> <tr> <td>Trabalho Total (J)</td><td>Ácido Glioxílico</td></tr> <tr> <td>Rigidez</td><td>Lauril Eter Sulfato de Sódio</td></tr> <tr> <td>Tensão na Ruptura (N/m²)</td><td>Lauril Eter Sulfato de Sódio</td></tr> </table>	Parâmetros	Ingrediente ativo alisante	Resistência (gmf)	Ácido Glioxílico	Extensibilidade (%)	Tioglicolato de Amônio	Módulo de Young	Tioglicolato de Amônio	Resiliência/[Trabalho a 15% (J)]	Ácido Glioxílico	Trabalho Total (J)	Ácido Glioxílico	Rigidez	Lauril Eter Sulfato de Sódio	Tensão na Ruptura (N/m ²)	Lauril Eter Sulfato de Sódio								
Parâmetros	Ingrediente ativo alisante																								
Resistência (gmf)	Ácido Glioxílico																								
Extensibilidade (%)	Tioglicolato de Amônio																								
Módulo de Young	Tioglicolato de Amônio																								
Resiliência/[Trabalho a 15% (J)]	Ácido Glioxílico																								
Trabalho Total (J)	Ácido Glioxílico																								
Rigidez	Lauril Eter Sulfato de Sódio																								
Tensão na Ruptura (N/m ²)	Lauril Eter Sulfato de Sódio																								
III- Avaliação da Perda Protéica da Fibra Capilar	<p>As mechas que tiveram tratamento alisante apresentaram maior (valor) perda de proteínas em massa do que a mecha que não teve alisamento (1,18mg/g cabelo). O dano é incrementado quando se utiliza adicionalmente, um tratamento térmico como no caso da carbocisteína (5,19 mg/g cabelo).</p> <table> <tr> <th>Tratamento aplicado</th><th>Massa de proteína (mg/g de cabelo)</th></tr> <tr> <td>Cabelo sem tratamento alisante</td><td>1,18</td></tr> <tr> <td>Carbocisteína 1</td><td>1,74</td></tr> <tr> <td>Tioglicolato de amônia</td><td>2,25</td></tr> <tr> <td>Hidróxido de guanidina</td><td>2,40</td></tr> <tr> <td>Formaldeído 10,0%</td><td>2,40</td></tr> <tr> <td>Hidróxido de sódio</td><td>2,61</td></tr> <tr> <td>Formaldeído 2,0%</td><td>2,96</td></tr> <tr> <td>Ácido glioxílico</td><td>3,16</td></tr> <tr> <td>Tioglicolato de amônia com piastra</td><td>4,70</td></tr> <tr> <td>Carbocisteína 1 com piastra</td><td>5,19</td></tr> <tr> <td>Formaldeído 5,0%</td><td>5,82</td></tr> </table>	Tratamento aplicado	Massa de proteína (mg/g de cabelo)	Cabelo sem tratamento alisante	1,18	Carbocisteína 1	1,74	Tioglicolato de amônia	2,25	Hidróxido de guanidina	2,40	Formaldeído 10,0%	2,40	Hidróxido de sódio	2,61	Formaldeído 2,0%	2,96	Ácido glioxílico	3,16	Tioglicolato de amônia com piastra	4,70	Carbocisteína 1 com piastra	5,19	Formaldeído 5,0%	5,82
Tratamento aplicado	Massa de proteína (mg/g de cabelo)																								
Cabelo sem tratamento alisante	1,18																								
Carbocisteína 1	1,74																								
Tioglicolato de amônia	2,25																								
Hidróxido de guanidina	2,40																								
Formaldeído 10,0%	2,40																								
Hidróxido de sódio	2,61																								
Formaldeído 2,0%	2,96																								
Ácido glioxílico	3,16																								
Tioglicolato de amônia com piastra	4,70																								
Carbocisteína 1 com piastra	5,19																								
Formaldeído 5,0%	5,82																								

IV- Avaliação das Alterações Térmicas da Fibra Capilar	Hidróxido de Sódio e Tioglicolato de amônio	Tiveram afetada a fase cristalina da queratina capilar, apresentando temperaturas de pico muito próximas.
	Hidróxido de Guanidina	Apresentou uma diminuição na temperatura <i>onset</i> (inicial) de fusão.
	Sem tratamento	Perfil térmico semelhante. Amostra com Tioglicolato de amônio+ piastra apresentou modificação no pico cristalino da queratina capilar, implicando em diminuição na fase ordenada da queratina, se tornando, mais amorfa que as demais amostras.
	Tioglicolato de amônio	
	Tioglicolato de amônio com piastra	
	Sem tratamento	Nesse grupo se evidencia bem os 4 eventos (3 endotérmicos e 1 exotérmico) comuns em estudos de cabelos. As amostras tratadas com formaldeído apresentaram uma mudança no formato do pico cristalino. As tratadas com 2% de formaldeído tiveram a temperatura de pico deslocada para valor mais elevado e aquelas tratadas com 5 e 10% não apresentaram o pico cristalino, isso nos levou a crer que a fase cristalina do cabelo foi comprometida, ou seja, a matriz do cabelo se tornou mais amorfa com o aumento da concentração de formaldeído.
	Formaldeído 2%	
	Formaldeído 5%	
	Formaldeído 10%	
	Sem tratamento	O pico cristalino da amostra tratada com o ácido glioxílico foi modificado, perdendo sua forma característica podemos atribuir, por comparação entre as amostras que o tratamento com esse ingrediente afetou a fase cristalina da queratina capilar.
	Ácido glioxílico	
	Sem tratamento	A amostra submetida à piastra apresentou uma modificação no pico cristalino da queratina capilar.
	Carbocisteína (em reação com ácido Glioxílico)	
	Carbocisteína (em reação com ácido Glioxílico) com piastra	
V- Avaliação da Fibra Capilar Submetida a Diferentes Tratamentos Químicos por Microscopia Eletrônica de Varredura	<p>A aplicação de alisantes tradicionais (princípio ativo: hidróxido de sódio, hidróxido de guanidina e tioglicolato de amônio) alterou a aparência do fio, uma vez que as cutículas, sofreram agressão, tornado as bordas mais danificadas. Na aplicação do alisante com hidróxido de guanidina, também se observa mais resíduo do produto, depositado no fio do que nos demais ativos deste grupo.</p> <p>No caso dos produtos alisantes contendo ácido glioxílico e formaldeído a 2% p/p e 15% p/p, além do processo químico é necessária a utilização de uma piastra (“chapinha”) que age em temperatura média de 200°C o que ocasiona ainda mais dano ao fio.</p> <p>A aplicação do alisante contendo o ácido glioxílico se observou como o fio é envolvido pelo produto, como um “envelopamento”.</p> <p>Nos fios tratados com alisantes contendo formaldeído com o produto a 15%, o revestimento do fio foi mais perceptível. Porém houve menor recobrimento quando comparado com o fio tratado com ácido glioxílico.</p> <p>Em nenhum dos casos houve agressão tão intensa que expusesse o córtex (camada abaixo da cutícula).</p>	

Deve ser considerado que:

- Os alisantes/relaxantes, este estudo, foram aplicados nas mechas somente uma vez. É esperado que com aplicações contínuas o dano seja intensificado.
- A utilização de uma única técnica de análise pode não fornecer informações suficientes sobre a ação desse tipo de formulação nos cabelos.