UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
Programa de Pós-Graduação em Fármaco e Medicamentos
Área de Produção e Controle Farmacêuticos

**Avaliação do dano a haste capilar ocasionado por tintura
oxidativa aditivada ou não de substâncias condicionadoras**

Robson Miranda da Gama

Dissertação para obtenção do grau de
MESTRE

Orientadora:
Prof^a Assoc.^a Maria Valéria Robles Velasco

São Paulo
2010

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

G184a Gama, Robson Miranda da
Avaliação do dano a haste capilar ocasionado por tintura
oxidativa aditivada ou não de substâncias condicionadoras / Robson
Miranda da Gama. -- São Paulo, 2010.
160p.

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

1. Cabelo : Tratamento químico : Cosméticos 2. Cosméticos :
Tecnologia 3. Cosméticos : Análise química I. T. II. Velasco,
Maria Valéria Robles, orientador.

668.55 CDD

Robson Miranda da Gama

**Avaliação do dano a haste capilar ocasionado por tintura
oxidativa aditivada ou não de substâncias condicionadoras**

Comissão Julgadora
da
Dissertação para obtenção do grau de Mestre

Prof^a Assoc.^a Maria Valéria Robles Velasco
orientadora/presidente

1^o. examinador

2^o. examinador

São Paulo, ____ de _____ de ____.

Dedico este trabalho,

A **Deus** pelo conhecimento, por me iluminar a cada decisão da minha vida e por ter permitido que mais uma etapa se cumprisse

Aos meus pais, **João e Maria**, que jamais mediram esforços para que eu alcançasse os meus objetivos com moral e dignidade, sempre. Obrigado por tudo o que me ensinaram, por todas as emoções que passamos juntos, tristezas, alegrias e por estarem ao meu lado na realização deste sonho

À minha querida irmã **Moária**, que sempre me auxilia de todas as formas possíveis obrigado pelo apoio e carinho

À minha noiva **Lucia**, amor da minha vida, pela paciência, pela cumplicidade e por estar ao meu lado em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, **Profª Associada Maria Valéria Robles Velasco**, pela oportunidade, pela orientação, pelo apoio durante todo o desenvolvimento do mestrado, que permitiu que este trabalho se realizasse, cujo apoio tem me permitido realizar meus ideais de profissão e vida, dedico minha amizade, admiração e respeito.

Ao **Prof. Dr. André Rolim Baby**, pela amizade e colaboração desde os tempos de *Centro de Educação em Saúde Abram Szajman da Sociedade Beneficente Israelita Brasileira Albert Einstein*.

Ao **Prof. Dr. Fábio Ribeiro da Silva**, Coordenador do Curso de Farmácia da Universidade de Santo Amaro, “meu irmão mais velho”, pelo apoio e incentivo dado para a realização deste trabalho e pela oportunidade de ingressar na carreira acadêmica.

À *Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo*, pelo prazer de ter sido seu aluno de pós-graduação.

Ao *Departamento de Farmácia*, pela satisfação e orgulho de ter trabalhado e usufruído de suas dependências por todos esses anos.

A todos os professores do *Departamento de Farmácia* pela oportunidade e satisfação do convívio.

À **LCW do Brasil**, nas pessoas de *Manoel Caramês, Simone França, Wilson e Lígia* pela utilização do Laboratório de Aplicações e auxílio no desenvolvimento das tinturas oxidativas.

À **Dow Corning do Brasil** nas pessoas de *Álvaro Gomes, Tânia Cristina Sá Dias e Caroline Freitas* pela utilização do Laboratório de Aplicações e auxílio na realização das análises de penteabilidade a seco e a úmido e as de colorimetria.

Ao **Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos** do LATIG – Laboratório de Análise Térmica Prof. Ivo Giollito do Instituto de Química, meu muito obrigado pela ajuda na realização e interpretação das análises térmicas realizadas neste trabalho.

Ao **Prof. Titular Luiz Antonio Gioielli** e a **Profª Associada Maricê Nogueira de Oliveira** do Departamento de Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica pela permissão de uso do Texturômetro do Espectrofotômetro, respectivamente, e ao técnico **Alexandre Mariani Rodrigues**, pelo auxílio na realização destas análises.

Às empresas **LCW do Brasil, Dow Corning do Brasil, Ionquímica Especialidades Cosméticas e Croda do Brasil**, pela doação das matérias-primas utilizadas nesta pesquisa.

À Profª Drª Vânia Rodrigues Leite e Silva e a Profª. Drª. Lorena Rigo Gaspar Cordeiro, pela colaboração na correção e nas valiosas sugestões durante o Exame de Qualificação.

Aos Professores que ministraram as disciplinas cursadas no decorrer do Mestrado, com as quais, aprimorei minha formação científica e acadêmica: *Profª. Associada Maria Valéria Robles Velasco* (Formulação de Produtos Cosméticos e Cosmecêuticos); *Profª. Titular Maria Inês Rocha Miritello Santoro* (Preparação e Emprego de Padrões Farmacêuticos); *Prof. Dr. André Rolim Baby* (Tópicos Gerais de Fármaco e Medicamentos e Formulação de Produtos Cosméticos e Cosmecêuticos); *Profª. Drª. Vladi Olga Consiglieri* (Tópicos Gerais de Fármaco e Medicamentos); *Profª. Drª. Telma Mary Kaneko* (Tópicos Gerais de Fármaco e Medicamentos); *Prof. Dr. Antonio Zanini* (Farmacoeconomia); *Prof. Dr. Bayardo Baptista Torres* (Didática em Bioquímica) e *Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos* (Introdução aos Métodos Termoanalíticos) O MEU MUITO OBRIGADO!

As minhas amigas *Carla Pedriali, Paula Prestes e Tatiana Balogh*, pela constante troca de idéias e momentos de distração, além do respeito e admiração mútua que existe entre nós.

A todos os meus colegas de pós-graduação: *Débora Nishikawa, Débora Granennam, Mariana Mandelli de Almeida, Carolina Zanolini, Cibele Lima, Joyce Quenca-Guillen, Vanessa Tavares, Gabrielle Ruas, André Dezani e Tulia de Souza Botelho, Roxana Flores, Michele Issa, Andrea Takahashi e Patrícia Rivas-Granizo*.

Às estagiárias *Michelli Ferreira Dario e Simone Pfannemüller de Abreu* pela ajuda e momentos de distração.

Aos meus ex-professores e amigos da graduação, de modo especial ao Prof. Luis Antonio Pa(i)ludetti e a Profª. Drª. Regina Siqueira Haddad Carvalho, pelas tantas horas de seus tempos me dedicaram, desde o tempo da monitoria, iniciação científica e agora dividindo as disciplinas na UNISA.

À Claudinéia e a Carla, pela amizade, ajuda e companhia nas aulas práticas.

Ao **Jorge Alves de Lima, Elaine Midori Ychico e Majô** (Maria José da Silva).

À **Elisabete Claro de Souza Paiva e Susy Ramos**.

A todos os meus colegas de trabalho, da UNISA, amigos e alunos da UNISA e Hospital Albert Einstein que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original” (Albert Einstein)

RESUMO

Avaliação do dano a haste capilar ocasionado por tintura oxidativa aditivada ou não de substâncias condicionadoras

A fibra capilar quando exposta aos tratamentos químicos apresentam danos em sua estrutura e, conseqüentemente, pode ocorrer alterações nas propriedades mecânicas, de superfície, de cor e térmica. O objetivo deste trabalho foi avaliar: a influência das substâncias condicionadoras **PA1** (*silanetriol (and) panthenol*), **PA2** (*PEG-12 dimethicone*) e **PA3** (*hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose*) adicionadas as tinturas oxidativas de coloração loiro claro na proteção contra danos aos cabelos de coloração castanho claro, avaliando as propriedades mecânicas (tração à ruptura), de superfície (perda proteica, penteabilidade das mechas de cabelo a seco e a úmido), de cor (retenção de cor) e térmica (termogravimetria, termogravimetria derivada e calorimetria diferencial exploratória (DSC)). Para selecionar o tipo de coloração da tintura oxidativa e do cabelo a serem empregados para as fases subsequentes, foi realizado ensaio de perda proteica, expressa em albumina, foram selecionados a formulação e o tipo de cabelo não-grisalho que apresentou maiores danos. Considerando os ensaios realizados, a aditivação de tinturas capilares oxidativas de coloração loiro claro com substâncias condicionadoras **PA1**, **PA2** e **PA3** melhoraram significativamente as propriedades de resistência à penteabilidade tanto a seco como a úmido, reduziram a perda proteica e a não interferiram na resistência de tração à ruptura, nas respostas das curvas termogravimétricas da fibra capilar avaliadas. Entretanto, nas análises de DSC os princípios ativos **PA1** e **PA2** inibiram a presença da degradação das fibras capilares entre 170,0 e 270,0°C, caracterizando maior proteção térmica à fibra capilar. Enquanto, na avaliação de retenção de cor das mechas de cabelo analisadas, pode-se concluir que a **PA3** não interferiu nos parâmetros colorimétricos analisados, sendo os resultados estatisticamente iguais a **TB** (tintura oxidativa de coloração loiro claro); o processo de lavagem das mechas capilares interferiu nos parâmetros das coordenadas de cor Da^* e Db^* .

Palavras-chave: Tintura oxidativa. Danos da fibra capilar. Agentes condicionadores. Propriedades da fibra capilar. Análise térmica.

ABSTRACT

Evaluation hair damage treated with oxidative hair dye under influence of conditioners agents

The hair fiber when displayed to the chemical treatments they present damages in its structure and, consequently, can occurred alterations in the mechanical properties, of surface, thermal and color. The objective of this work was to evaluate: the influence of conditioners agents **PA1** (*silanetriol (and) panthenol*), **PA2** (*PEG-12 dimethicone*) and **PA3** (*hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose*) added to the oxidative hair dyes of coloration light blond in the protection against damages to the coloration light brown hair, evaluation the mechanical properties (traction to the rupture), of surface (protein loss, dry and wet combing), of color (color retention) and thermal (Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric (TG) and Derivative Thermogravimetric (DTG) analysis). To select the types of oxidative hair dye and hair to be used for subsequent phases, was protein loss assay, equivalent as albumin, were selected the formulation and type of non-gray hair that presented more damage. Considering the tests, the additive of oxidative hair dyes with conditioner agents **PA1**, **PA2** and **PA3**, significantly improved the properties of protein loss, dry and wet combing and didn't affect the traction to the rupture in the answers of the thermogravimetric curves of the hair fiber evaluated. However in the DSC analyses **PA1** and **PA2** presence inhibited the degradation of hair between 170.0 and 270.0 °C, featuring thermal protection to the hair fiber. While the assessment of color retention of the tress of hair analyzed, it can be concluded that no changes in the **PA3** colorimetric parameters analyzed and the results were statistically equivalent to TB (oxidative hair dye light blond), the washing process of tress hair intervened with the parameters of the color coordinates Da* and Db*.

Key works: Oxidative hair dye. Damage hair. Conditioners agents. Hair properties. Thermal analysis.

OBJETIVOS DO ESTUDO

- Realizar revisão bibliográfica sobre: anatomia e fisiologia capilar, tinturas capilares e sua ação nos cabelos.
- Realizar revisão bibliográfica sobre os métodos de avaliação *in vitro* das propriedades das fibras capilares.
- Avaliar os danos proteicos causados às fibras de cabelo caucasiano nas colorações loiro claro, castanho claro, preto e grisalho, submetidas ao tratamento com formulações de tinturas oxidativas de coloração castanho claro e loiro claro. Foi validada a metodologia de determinação da concentração de proteína equivalente em albumina para perda proteica de mechas de cabelo caucasiano de coloração castanho claro tratados com tintura oxidativa de coloração loiro claro aditivadas ou não com agentes condicionadores (*silanetriol (and) panthenol; PEG-12 dimethicone e hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose*).
- Avaliar por diferentes metodologias (tração à ruptura; penteabilidade a seco e a úmido; perda proteica equivalente em albumina, retenção de cor e análise térmica) os danos causados às fibras capilares de mechas de cabelo caucasiano de coloração castanho claro, submetidas a aplicação de formulações de tintura capilar oxidativa de coloração loiro claro incorporadas ou não de diferentes agentes condicionadores (*silanetriol (and) panthenol; PEG-12 dimethicone e hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose*) comparativamente com as mechas sem tratamento químico.

SUMÁRIO

	Página
Capítulo 1: Tinturas capilares e sua ação nos cabelos	1
Resumo	2
1. Introdução	3
2. Histórico das tinturas capilares.....	4
3. Dados de mercado e legislação mundial e brasileira	5
4. Fibra capilar.....	6
4.1. Anátomo-fisiologia.....	8
4.1.1. Folículo piloso	8
4.1.2. Haste.....	11
4.2. Pigmentação	15
4.2.1. Melanina	15
4.2.2. Melanogênese	15
5. Tinturas capilares	18
5.1. Tinturas temporárias	18
5.1.1. Tinturas naturais	19
5.1.2. Tinturas sintéticas	21
5.2. Tinturas semi-permanentes.....	21
5.3. Tinturas permanentes	23
5.3.1. Tinturas graduais	23
5.3.2. Tinturas oxidativas	24
6. Danos causados a fibra capilar	28
7. Aspectos toxicológicos	29
8. Considerações finais	30
9. Referências bibliográficas	31
 Capítulo 2: Propriedades e metodologias <i>in vitro</i> de avaliação da fibra capilar	 36
Resumo	37
1. Introdução	38
2. Anátomo-fisiologia da fibra capilar	38
3. Propriedades da fibra capilar.....	42
3.1. Resistência mecânica	42
3.2. Elasticidade	42
3.3. Fricção	43
3.4. Carga elétrica	44
3.5. Brilho	44
4. Métodos de avaliação <i>in vitro</i>	45
4.1. Análise de imagem.....	45
4.1.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	45
4.1.2. Microscopia de força atômica (MFA)	46
4.1.3. Tomografia de coerência óptica (OCT)	48
4.2. Análise espectroscópica.....	49
4.2.1. Espectroscopia RAMAN.....	49
4.2.2. Espectroscopia de infra-vermelho próximo (NIR)	50

	Página
4.2.3. Métodos de avaliação da perda proteica de fibras capilares	51
4.2.4. Espectrofotometria de reflectância difusa	52
4.3. Análise térmica.....	53
4.4. Ensaio mecânicos	56
4.4.1. Tração à ruptura	56
4.4.2. Penteabilidade	57
4.5. Avaliação de brilho	57
4.5.1. <i>Gloss meter</i>	57
4.5.2. Goniofotômetro	58
5. Considerações finais	58
6. Referências bibliográficas	59

Capítulo 3: Avaliação comparativa da perda proteica da fibra capilar submetida à tintura capilar oxidativa 63

Resumo.....	64
1. Introdução	65
1.1. Anatomia e fisiologia capilar.....	65
1.2. Danos causados a fibra capilar	65
1.3. Métodos de avaliação da perda proteica de fibras capilares.....	66
1.4. Validação de métodos analíticos.....	67
1.4.1. Características de desempenho	69
1.4.1.1. Especificidade	69
1.4.1.2. Linearidade.....	69
1.4.1.3. Precisão.....	70
1.4.1.3.1. Reprodutibilidade (Intra-dia).....	70
1.4.1.3.2. Precisão intermediária (Inter-dia).....	70
1.4.1.3.3. Reprodutibilidade	71
1.4.1.4. Exatidão.....	71
1.4.1.5. Sensibilidade	71
1.4.1.6. Robustez	72
1.4.2. Elementos requeridos na validação	72
2. Objetivos	73
3. Material e métodos.....	73
3.1. Material	73
3.1.1. Reagentes.....	73
3.1.2. Substância química de referência.....	73
3.1.3. Matérias-primas	73
3.1.4. Equipamentos e acessórios	74
3.1.5. Formulações	75
3.1.6. Mechas de cabelo.....	76
3.2. Métodos	77
3.2.1. Tinturas oxidativas	77
3.2.1.1. Preparo da formulação base	77
3.2.1.2. Preparo das tinturas oxidativas loiro claro e castanho claro.....	77
3.2.1.3. Incorporação dos ativos na tintura oxidativa de coloração loiro claro	79
3.2.2. Preparo das mechas de cabelo	79
3.2.2.1. Lavagem das mechas	79

	Página
3.2.2.2. Aplicação das tinturas	80
3.2.3. Preparo de reagentes	81
3.2.3.1. Solução aquosa de sulfato de cobre a 0,1%(p/v); tartarato de sódio e potássio a 0,2%(p/v) e carbonato de sódio a 10%(p/v) ..	81
3.2.3.2. Solução aquosa de hidróxido de sódio a 0,8N	81
3.2.3.3. Solução aquosa de dodecilsulfato de sódio a 10%(p/v)	81
3.2.3.4. Reagente A.....	81
3.2.3.5. Reagente B.....	82
3.2.3.6. Solução padrão de albumina	82
3.2.4. Avaliação da perda protéica expresso em albumina.....	82
3.2.5. Método de <i>Lowry et al</i> modificado por Peterson	83
3.2.6. Validação do método	83
3.2.6.1. Linearidade do método e curva analítica	83
3.2.6.2. Precisão.....	83
3.2.6.3. Exatidão e recuperação do padrão.....	84
3.2.6.4. Limites de detecção e quantificação.....	84
3.2.6.5. Pesquisa de interferentes	85
4. Resultados e Discussão	85
4.1. Linearidade e curva analítica	85
4.2. Precisão e exatidão.....	90
4.3. Recuperação de padrão	92
4.4. Sensibilidade.....	93
4.5. Pesquisa de interferentes.....	93
4.6. Influência do tipo de tinturas oxidativas na perda proteica de diferentes tipos de cabelos caucasianos	94
4.7. Influência dos agentes condicionadores na perda protéica de cabelo caucasiano tratados com tinturas oxidativa loiro claro	95
5. Considerações finais	97
6. Referências bibliográficas	97

Capítulo 4: Avaliação do dano a haste capilar ocasionado por tintura oxidativa aditivada ou não de substâncias condicionadoras 101

Resumo	102
1. Introdução	103
1.1. Fibra capilar	103
1.2. Tinturas capilares oxidativas	103
1.2.1. Características	103
1.2.2. Danos causados	104
1.3. Substâncias condicionadoras.....	107
1.3.1. Mecanismo de ação dos agentes condicionadores	107
1.3.1.1. Aminoácidos, peptídeos e proteínas hidrolisadas	107
1.3.1.2. Tensoativos catiônicos	108
1.3.1.3. Agentes lipofílicos.....	108
1.3.1.4. Polímeros catiônicos	109
2. Objetivos	110
3. Material e métodos	110
3.1. Material	110

	Página
3.1.1. Matérias-primas	110
3.1.2. Equipamentos e acessórios	111
3.1.3. Mechas de cabelo	112
3.1.4. Formulações	112
3.2. Métodos	114
3.2.1. Preparo das tinturas oxidativas	114
3.2.1.1. Preparo da formulação base	114
3.2.1.2. Preparo da tintura oxidativa loiro claro	114
3.2.1.3. Incorporação dos princípios-ativos	115
3.2.2. Preparo das mechas de cabelo	115
3.2.2.1. Lavagem das mechas	115
3.2.2.2. Aplicação das tinturas nas mechas	116
3.2.3. Avaliação da resistência à penteabilidade	116
3.2.3.1. Avaliação da resistência à penteabilidade a seco	116
3.2.3.2. Avaliação da resistência à penteabilidade a úmido	117
3.2.4. Avaliação da resistência a tração à ruptura	117
3.2.5. Avaliação da colorimetria e brilho das fibras capilares	119
3.2.6. Análise térmica das fibras capilares	120
3.2.6.1. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG) ...	120
3.2.6.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	120
3.2.6.3. Tratamento estatístico	120
4. Resultados e discussão	121
4.1. Padronização do tratamento das mechas com tinturas oxidativas	122
4.2. Avaliação da resistência à penteabilidade	122
4.2.1 Síntese dos resultados e discussão	125
4.3. Avaliação da resistência a tração à ruptura	127
4.3.1. Síntese dos resultados e discussão	133
4.4. Avaliação da retenção de cor	134
4.4.1. Síntese dos resultados e discussão	141
4.5. Análise térmica	144
5. Considerações finais	155
6. Referências bibliográficas	156

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1: Tinturas capilares e sua ação nos cabelos	1
Figura 1. Distribuição dos oito tipos de cabelo da nova classificação dentro de seis diferentes tipos étnicos africano, afroamericano, asiático, brasileiro caucasiano e caribenho.....	7
Figura 2. Representação esquemática da estrutura do bulbo capilar.....	9
Figura 3. Ciclo de crescimento do cabelo.....	11
Figura 4. Esquema representativo da fibra capilar e das subunidades componentes da cutícula e do córtex	13
Figura 5. Esquema representativo de um melanócito	16
Figura 6. Esquema melanogênese.....	17
Figura 7. Mecanismo de coloração temporária.....	19
Figura 8. Mecanismo de coloração semipermanente	22
Figura 9. Mecanismo de coloração permanente.....	25
Figura 10. Esquema representativo da formação da coloração de tinturas permanentes oxidativas	26
 Capítulo 2: Propriedades e metodologias <i>in vitro</i> de avaliação da fibra capilar	 36
Figura 1. Esquema representativo da fibra capilar e das subunidades componentes da cutícula e do córtex	39
Figura 2. Esquema representativo das subunidades componentes da cutícula	40
Figura 3. Diagrama esquemático do MFA	47
Figura 4. Representação esquemática da quantificação de cor.....	43
 Capítulo 3: Avaliação comparativa da perda proteica da fibra capilar submetida à tintura capilar oxidativa	 63
Figura 1. Esquema de aplicação das tinturas oxidativas nos diferentes tipos de cabelo	81
Figura 2. Varredura na região da radiação visível (400 a 800 nm)	

de uma solução de albumina padrão secundário a 100,0 µg/mL	86
Figura 3. Curva analítica média para albumina padrão secundário (T= 96,1%) a 750,0 nm.	90
Figura 4. Perda proteica de mechas de diferentes tipos de cabelo caucasiano tratados com tinturas oxidativa loiro claro ou castanho claro	94
Figura 5. Perda proteica de mechas de cabelo caucasiano castanho claro submetido ou não tratamento com tinturas oxidativa loiro claro, aditivada ou não de agentes condicionadores	96

Capítulo 4: Avaliação do dano a haste capilar ocasionado por tintura oxidativa aditivada ou não de substâncias condicionadoras..... 101

Figura 1. Trabalho necessário (J) para pentear a seco e a úmido as mechas de cabelo caucasiano analisadas	124
Figura 2. Influência dos agentes condicionadores na redução do trabalho realizado (%) para o teste de penteabilidade a seco e úmido quando comparado as mechas tratadas com tintura oxidativa de coloração loiro claro	126
Figura 3. Gráfico comparativo entre as médias de tração à ruptura das amostras de cabelo caucasiano com e sem tratamento com as tinturas da coloração loiro claro, aditivadas ou não de agentes condicionadores.....	133
Figura 4. Valores do parâmetro luminosidade (DL*) das mechas de cabelo caucasiano tratadas com as tinturas da coloração loiro claro, aditivadas ou não de agentes condicionadores após uma, cinco e dez lavagens.	135
Figura 5. Valores do parâmetro diferença de cor na coordenada vermelho-verde (Da*) das mechas de cabelo caucasiano tratadas com as tinturas da coloração loiro claro, aditivadas ou não de agentes condicionadores após uma, cinco e dez lavagens	138
Figura 6. Valores do parâmetro diferença de cor na coordenada amarelo-azul (Db*) das mechas de cabelo caucasiano tratadas com as tinturas da coloração loiro claro, aditivadas ou não de agentes condicionadores após uma, cinco e dez lavagens.	140
Figura 7. Curvas TG/DTG obtidas a 10°C.min ⁻¹ e sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL.min ⁻¹) da amostra cabelo virgem	145
Figura 8. Curvas TG/DTG obtidas a 10°C.min ⁻¹ e sob atmosfera dinâmica de ar	

(50 mL.min ⁻¹) da amostra cabelo submetido a tintura oxidativa base coloração loiro claro	146
Figura 9. Curvas TG/DTG obtidas a 10°C.min ⁻¹ e sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL.min ⁻¹) da amostra cabelo submetido a tintura oxidativa base coloração loiro claro aditivada com <i>silanetriol (and) panthenol</i>	146
Figura 10. Curvas TG/DTG obtidas a 10°C.min ⁻¹ e sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL.min ⁻¹) da amostra cabelo submetido a tintura oxidativa base coloração loiro claro aditivada com <i>PEG-12 Dimethicone</i>	147
Figura 11. Curvas TG/DTG obtidas a 10°C.min ⁻¹ e sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL.min ⁻¹) da amostra cabelo submetido a tintura oxidativa base coloração loiro claro aditivada com <i>hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose</i>	147
Figura 12. Curva de DSC obtidas com atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL min ⁻¹) e uma razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ da amostra cabelo virgem	150
Figura 13. Curva de DSC obtidas com atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL min ⁻¹) e uma razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ da amostra cabelo submetido a tintura oxidativa base coloração loiro claro	151
Figura 14. Curva de DSC obtidas com atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL min ⁻¹) e uma razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ da amostra cabelo submetido a tintura oxidativa base coloração loiro claro aditivada com <i>silanetriol (and) panthenol</i>	151
Figura 15. Curva de DSC obtidas com atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL min ⁻¹) e uma razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ da amostra cabelo submetido a tintura oxidativa base coloração loiro claro aditivada com <i>PEG-12 dimethicone</i>	152
Figura 16. Curva de DSC obtidas com atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL min ⁻¹) e uma razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ da amostra cabelo submetido a tintura oxidativa base coloração loiro claro aditivada com <i>hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose</i>	152
Figura 17. Curvas de DSC obtidas com atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL min ⁻¹) e uma razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ da amostra cabelo submetido aos diferentes tratamentos	153

LISTA DE TABELAS

Capítulo 3: Avaliação comparativa da perda proteica da fibra capilar submetida à tintura capilar oxidativa	63
Tabela 1. Composição quali e quantitativa %(p/p) da formulação base para tinturas oxidativas.....	76
Tabela 2. Composição quali e quantitativa %(p/p) da formulação de tinturas oxidativas loiro claro e castanho claro	76
Tabela 3. Agentes condicionadores utilizados na tintura oxidativa de coloração loiro claro, incorporados a 3,0%(p/p)	76
Tabela 4. Resultados das absorbâncias (Abs) a 750,0 nm para a construção da curva analítica A para albumina padrão secundário (pureza= 96,1%) e as concentrações obtidas pela equação da reta A	87
Tabela 5. Resultados das absorbâncias (Abs) a 750,0 nm para a construção da curva analítica B para albumina padrão secundário (pureza= 96,1%) e as concentrações obtidas pela equação da reta B	87
Tabela 6. Resultados das absorbâncias (Abs) a 750,0 nm para a construção da curva analítica C para albumina padrão secundário (pureza= 96,1%) e as concentrações obtidas pela equação da reta C	88
Tabela 7. Resultados das absorbâncias (Abs) a 750,0 nm para a construção da curva analítica D para albumina padrão secundário (pureza= 96,1%) e as concentrações obtidas pela equação da reta D	88
Tabela 8. Resultados das absorbâncias (Abs) a 750,0 nm para a construção da curva analítica E para albumina padrão secundário (pureza= 96,1%) e as concentrações obtidas pela equação da reta E	89
Tabela 9. Dados obtidos a partir do conjunto de réplicas para construção da curva analítica média	89
Tabela 10. Avaliação da precisão e da exatidão do método de Lowry modificado por Peterson para a quantificação de proteínas extraídas de mechas de cabelo caucasiano castanho claro.	91
Tabela 11. Avaliação da recuperação de padrão secundário de albumina bovina (T=96,1%)	92

Tabela 12. Resultados de absorvência a 750,0 nm da pesquisa de interferentes, empregando o método de Lowry modificado por Peterson93

Tabela 13. Média das perdas protéicas dos diferentes tipos de cabelo caucasiano após tratamento por diferentes tipos de coloração de tinturas oxidativas94

Capítulo 4: Avaliação do dano a haste capilar ocasionado por tintura oxidativa aditivada ou não de substâncias condicionadoras..... 101

Tabela 1. Composição quali e quantitativa %(p/p) da formulação base para tinturas oxidativas..... 113

Tabela 2. Composição quali e quantitativa %(p/p) da formulação de tinturas oxidativas loiro claro 113

Tabela 3. Agentes condicionadores utilizados na tintura oxidativa de coloração loiro claro, incorporados a 3,0%(p/p) 114

Tabela 4. Trabalho necessário (Joules) obtidos no teste de penteabilidade (média de 15 leituras) a seco e a úmido das mechas de cabelo caucasiano castanho claro, submetidas ou não ao tratamento com tinturas oxidativas aditivadas de agentes condicionadores 123

Tabela 5. Tração à ruptura das fibras capilares da mecha de cabelo caucasiano castanho virgem 128

Tabela 6. Tração à ruptura das fibras capilares da mecha de cabelo caucasiano submetidos ao tratamento da tintura oxidativa de coloração loiro claro 129

Tabela 7. Tração à ruptura das fibras capilares da mecha de cabelo caucasiano submetidos ao tratamento da tintura oxidativa de coloração loiro claro aditivada com o *Silanetriol (and) panthenol* 130

Tabela 8. Tração à ruptura das fibras capilares da mecha de cabelo caucasiano submetidos ao tratamento da tintura oxidativa de coloração loiro claro aditivada com *PEG-12 dimethicone* 131

Tabela 9. Tração à ruptura das fibras capilares da mecha de cabelo caucasiano submetidos ao tratamento da tintura oxidativa de coloração loiro claro aditivada com *Hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose*..... 132

Tabela 10. Variações de cor das amostras de mechas de cabelo caucasiano tratadas com as tinturas da coloração loiro claro, aditivadas ou não de agentes condicionadores após uma, cinco e dez lavagens.	135
Tabela 11. Temperatura de pico (°C) e a perda de massa (%) de cada evento ocorrido durante a realização das curvas termogravimétricas com atmosfera dinâmica de ar (50 mL min ⁻¹) e uma razão de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	149
Tabela 12. Temperaturas de pico (°C) e variação de energia de entalpia ΔH (J/g) de cada evento ocorrido durante a realização da curva de DSC obtidas com atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL min ⁻¹) e uma razão de aquecimento de 10 °C min ⁻¹	154

LISTA DE QUADROS

Capítulo 1: Tinturas capilares e sua ação nos cabelos	1
Quadro 1. Principais reações de acoplamento	27
Quadro 2. Descrição técnica de tonalidade de cabelo (convenção comercial européia)	27
Capítulo 3: Avaliação comparativa da perda proteica da fibra capilar submetida à tintura capilar oxidativa	63
Quadro 1. Classificação dos métodos analíticos	72
Quadro 2. Elementos requeridos para a validação conforme a categoria do método analítico	72

Capítulo 1

TINTURAS CAPILARES E SUA AÇÃO NOS CABELOS

Resumo

As modificações na aparência dos cabelos visa atender os desejos dos consumidores e têm sido possíveis pela alteração na configuração e/ou cor das fibras capilares. O conhecimento sobre a anátomo-fisiologia da estrutura destas estruturas facilitam a compreensão dos mecanismos de ação dos cosméticos capilares, que têm a capacidade de alterar as propriedades físicas superficiais das fibra capilar. As tinturas capilares oxidativas permanentes compreendem a categoria de produtos mais conhecida e utilizada pelos consumidores, em função de seu efeito permanente, sendo constituídas por moléculas muito reativas que, ao reagirem entre si em meio fortemente alcalino/oxidante, originam polímeros coloridos. A fibra capilar, quando exposta às condições adversas do meio ambiente (sol, umidade, poluição), pode apresentar danos em sua estrutura e, conseqüentemente, alterações nas suas propriedades mecânicas e de superfície, conferindo menor resistência à tração e ruptura, dificuldade de penteabilidade, redução do brilho e alteração da cor do cabelo. O risco potencial do uso de produto cosmético em condições normais, ou razoavelmente previsíveis, de uso deve ser considerado com o uso de tinturas capilar, que cada vez mais tem tido a adesão de consumidores, de ambos os sexos, de diversas faixas etárias e diferentes raças e estilos de vida social.

Palavras-chave: tintura capilar, cabelo, danos da fibra capilar

1. INTRODUÇÃO

O consumidor está se preocupando com sua aparência, seja por motivos estéticos ou na busca de melhor qualidade de vida, principalmente com o avançar da idade. Desta forma o tema cabelo e os produtos utilizados nos diversos tratamentos tem sido abordado em diversas pesquisas científicas das áreas médica e cosmética. Embora não tenha nenhuma função vital, representa componente relevante na imagem do corpo, possui importância psicológica e de inserção social tanto para homens como para mulheres fazendo parte da identidade do indivíduo (DIAS *et al.*, 2007; CHUA; LEVELL, 2005; HARRINSON; SINCLAIR, 2004; BOLDUC; SHAPIRO, 2001).

Considerando sua pigmentação pode ser classificado, como: loiro, ruivo, castanho ou preto e quanto a disposição estrutural e morfologia da superfície capilar, pode ser classificado de acordo com os subgrupos étnicos em: asiático, africano e caucasiano. Essa classificação ampla mal leva em conta a grande complexidade da diversidade biológica humana resultante de múltiplas origens de miscigenação passadas ou recentes (LOUSSOUARN *et al.*, 2007; LE METTRIE *et al.*, 2007).

O cabelo é uma de poucas características físicas do corpo que podemos alterar parcial ou totalmente, de acordo com as tendências da moda, da cultura ou dos valores da sociedade (DIAS *et al.*, 2007; CHUA; LEVELL, 2005; HARRINSON; SINCLAIR, 2004; BOLDUC; SHAPIRO, 2001).

Ao longo da História, os seres humanos têm utilizado diferentes materiais e métodos químicos e físicos para alterar a aparência física do cabelo, como alisamento, relaxamento, ondulação e tintura, entre outros, de acordo com as aspirações individuais e de *status* social (DIAS *et al.*, 2007; CHUA; LEVELL, 2005; HARRINSON; SINCLAIR, 2004).

2. HISTÓRICO DAS TINTURAS CAPILARES

Colorir os cabelos é um dos atos de embelezamento mais importantes realizado por homens e mulheres e tem-se registros desde a Antiguidade, tendo sido utilizada desde a origem do homem passando pelos egípcios, gregos, romanos, hebreus assírios, persas e nas culturas contemporâneas sucessoras dos antigos chineses e hindus (CHUA; LEVELL, 2005).

Há mais de três mil anos, os egípcios foram os primeiros a desenvolver a técnica de tintura de tecidos e de cabelos, utilizando inúmeros corantes que extraíam da matéria animal e vegetal. O Faraó Ramsés II acentuava a coloração vermelha de seu cabelo com “Henna”. Estes mesmos corantes foram empregados por muitas civilizações no decorrer dos séculos, e muitos se mantêm em uso até nos dias atuais (LCW, 2008; CHUA; LEVELL, 2005; PINHEIRO *et al.*, 2002).

Na Grécia e Roma antiga, a mudança da cor dos cabelos estava relacionada ao culto das deusas loiras Afrodite e Vênus (LCW, 2008). Na Grécia, os cabelos eram clareados pelo uso de uma pomada composta de pétalas e pólen de flores amarelas (CHUA; LEVELL, 2005).

O Dicionário das Senhoras de 1694 cita fórmulas para a coloração dos cabelos que as mulheres da época utilizavam como tinturas preparações que eram constituídas da mistura das bagas de sabugueiro e do vinho para conferir uma coloração preta; uso do extrato do **radish** conseguir um produto castanho claro, e uma mistura do **ceruse** (ligação derivado); cal, e açafrão ou tumérico para aquelas com ambições loiras (CHUA; LEVELL, 2005).

Até ao último terço do século XIX, a coloração capilar era a mistura de plantas e compostos metálicos. Apesar da 1ª tintura orgânica sintética ter utilizado o “pirogalol” (1,2,3 –triidroxibenzeno) e ter sido observada pôr Scheele em 1786, somente foi isolado e identificado por Bracconot em 1832 (PINHEIRO *et al.*, 2002).

O processo de coloração dos cabelos por tinturas oxidativas é utilizado há mais de 100 anos, a partir da observação que o *p*-fenilenodiamina (composto incolor) produzia um composto colorido quando oxidado e que esta reação poderia ser aplicada ao cabelo (CORBETT, 1999).

A primeira patente de tinturas oxidativas foi obtida em 1883, por Monnet que divulgava o uso do *p*-fenilenodiamina ou do *p*-diaminotolueno associados com um agente oxidante. Entre 1888 e 1897, Hugo e Ernst Erdmann ampliaram o universo dos ingredientes ao incluir, entre outros, precursores como o *p*-aminofenol, seus *n*-alquil derivados. Suas patentes foram extremamente importantes, pois introduziram o uso da água oxigenada como o agente oxidante no processo de coloração (CORBETT, 1999).

As tinturas capilares tornaram-se muito difundidas e desejáveis socialmente, por serem os únicos produtos bem-tolerados e que poderiam ser aplicados em repouso. Entretanto, o número de cores disponíveis era limitado, fato que foi rapidamente superado devido aos avanços da química no campo da síntese orgânica com o desenvolvimento de novas moléculas que proporcionavam colorações elaboradas, com diversas variações naturais com objetivo de reforçar a coloração natural do cabelo e disfarçar os cabelos brancos (LCW, 2008; COBERTT, 1999).

Nos anos 70, a coloração dos cabelos tomou uma dimensão lúdica. As tinturas não apenas devem fornecer a coloração desejada, como também devem tratar os cabelos fornecendo proteção, maciez e brilhos (LCW, 2008).

3. DADOS DE MERCADO E LEGISLAÇÃO MUNDIAL E BRASILEIRA

De 1996 até 2008, o crescimento no mercado brasileiro foi de R\$ 4,9 bilhões para R\$ 21,7 bilhões, representando crescimento anual médio de 13,5%. Uma das áreas que tem se ampliado bastante é aquela voltada para produtos capilares, que corresponde a 24,9% do faturamento do mercado. Os cosméticos para tratamento capilar (sem enxágue) estão no topo da lista, com crescimento de 26,8% ao ano, seguido da tintura (20,6%), produtos para permanente, alisamento e relaxamento (12,8%), modelador (8,3%), xampu (4,5%) e condicionador (com enxágue (0,6%). Entretanto, o sub-segmento xampu corresponde a 28% de participação no segmento, conjuntamente com a tintura (28%), seguido de produtos para tratamento capilar (20%), condicionador (17%), produtos para alisamento, permanente e relaxamento (5%), modelador para estilização (2%) (ABIHPEC, 2009).

A Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) nº 211 de 14 de julho de 2005 classifica as tinturas capilares como cosméticos de grau de risco 2, ou seja, são produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes cuja formulação **cumpra com a definição de produtos cosméticos** e que se caracterizam e que **possuem indicações específicas**, cujas características exigem **comprovação de segurança e/ou eficácia**, bem como informações e cuidados, modo e restrições de uso (BRASIL, 2005).

As substâncias presentes nas tinturas capilares que são responsáveis pela coloração das fibras capilares são, em sua maioria, corantes sintéticos, sendo os permitidos para uso cosmético os presentes no Anexo III da RDC nº 79 de 28 de Agosto de 2000 (BRASIL, 2000). Entretanto, os agentes alcalinizantes e oxidantes permitidos para o uso em produtos cosméticos estão presentes na RDC nº 215 de 25 de julho de 2006 (BRASIL, 2006).

Na Comunidade Européia os corantes permitidos para o uso em tinturas capilares estão presentes na DIRECTIVA DO CONSELHO de 27 de Julho de 1976, atualizada pela versão de 24 de Abril de 2008 (COMUNIDADE EUROPÉIA, 2008).

A liberação da utilização de matérias-primas para o uso em produtos cosméticos deve passar pela comissão *Scientific Committee on Cosmetic Products and Non-Food Products intended for Consumers (SCCNFP)*, que avalia os riscos toxicológicos destes baseados em evidências científicas, após esta avaliação são emitidos pareceres os quais liberam ou restringem sua utilização.

4. FIBRA CAPILAR

Considerando sua pigmentação pode ser classificado, como: loiro, ruivo, castanho ou preto e quanto a disposição estrutural e morfologia da superfície capilar, pode ser classificado de acordo com os subgrupos étnicos em: asiático, africano e caucasiano (LOUSSOUARN *et al.*, 2007; De La METTRIE *et al.*, 2007).

Loussouarn *et al.* (2007) De La Mettrie *et al.* (2007) propuseram um novo sistema de classificação da fibra capilar quanto as ondulações presentes de uma maneira objetiva e precisa, ao invés de considerar apenas a etnia. Os cabelos de 1442 sujeitos de 18 países foram coletados e avaliados por meio da medição de

três descritores, facilmente verificáveis do formato dos cabelos: Diâmetro da Curva (CD), Índice de Ondulação (i) e Número de Ondas (w). Este método forneceu uma classificação mundial em categorias bem definidas e de grande utilidade para a área cosmética. As análises do principal componente e de agrupamento de dados sugeriram uma repartição de oito grupos para descrever a população do estudo. Essa subdivisão em oito categorias permitiu classificar os cabelos de lisos a extremamente ondulados e crespos. Essa classificação resultou em um método mais efetivo para descrever os cabelos, sem nenhuma referência à etnia, ou termos descritores confusos das ondulações. A classificação combinou com a distribuição dos genes humanos segundo sua localização geográfica, como outra maneira de estudar a diversidade humana, conforme visualizado na **Figura 1**.

Figura 1. Distribuição dos oito tipos de cabelo da nova classificação dentro de seis diferentes tipos étnicos africano, afroamericano, asiático, brasileiro caucasiano e caribenho **Legenda:** n= número de indivíduos analisados (LOUSSOUARN *et al.*, 2007).

4.1. Anátomo-fisiologia

O conhecimento da anátomo-fisiologia da estrutura da fibra capilar facilita a compreensão dos mecanismos de ação dos cosméticos capilares, que podem alterar as propriedades físicas e superficiais da fibra, como: resistência mecânica à ruptura; elasticidade; propriedades relacionadas a estrutura da α -queratina, com diâmetro e características do córtex; enquanto o brilho e a resistência a penteabilidade estão referem-se a disposição e orientação das células da cutícula (SCHUELLER; ROMANOWSKI, 2005).

A fibra capilar pode ser dividida em duas partes: *raiz* e *haste*. A *haste* é a porção que se projeta da superfície da pele, enquanto a *raiz* está inserida na mesma. A *raiz* provém de uma invaginação tubular da epiderme conhecida como *folículo piloso* (BERNARD, 2002).

4.1.1. Folículo piloso

O *folículo piloso* é composto da *bainha epitelial* e *bainha de tecido conjuntivo*. A primeira, que está mais próxima da raiz do pelo, é formada por duas camadas: interna e externa. A interna é composta de três subcamadas: (a) interna, cutícula, que é similar e está em contato direto com a cutícula do pelo; (b) intermediária (camada de Huxley), composta de algumas camadas de células quadradas; e (c) externa, de Henle, composta de uma camada de células poligonais achatadas. A epitelial externa é considerada um prolongamento inferior da epiderme, com a camada espinhosa por dentro; e a basal e a lâmina basal por fora, esta última espessada e denominada de membrana vítrea. A bainha de tecido conjuntivo é uma extensão da derme e possui duas camadas, papilar interna e reticular externa, conforme visualizado na **Figura 2** (BERNARD, 2002).

No desenvolvimento do folículo piloso, durante a embriogênese, ocorrem uma série de reações ectodérmicas e mesenquimais que se iniciam no terceiro mês de vida intra-uterina. Algumas células indiferenciadas da epiderme são orientadas por uma série de sinalizadores moleculares, incluindo o *Sonic hedgehog*, Wnt, BMP-2/4 e FGF10 (Fator de Crescimento de Fibroblastos), que

induzem a diferenciação das células da derme em *placode*, primeira mudança morfológica verificada na formação da papila dérmica do folículo piloso (mecanismo não está completamente elucidado) (OHYAMA, 2007; BERNARD, 2002).

Figura 2: Representação esquemática da estrutura do bulbo capilar (BERNARD, 2002).

Na sequência, do processo as células do epitélio basal tornam-se alongadas e invaginam em alguns pontos em direção à derme, circundando a região que dará origem, posteriormente, à papila dérmica, órgão que consiste de um pequeno agrupamento de células mesenquimais densamente reunidas. O tamanho do bulbo do pelo, a duração da fase de seu crescimento e, conseqüentemente, o comprimento e diâmetro da haste estão diretamente relacionados com o volume de células germinativas existentes na papila dérmica. Estas células são denominadas de *bulge* e são encontradas dentro da camada basal da bainha externa da raiz do cabelo, em uma área denominada de protuberância (OHYAMA, 2007; BERNARD, 2002).

Os fibroblastos da papila dérmica produzem citocinas, que induzem à divisão de células-tronco foliculares localizadas na região da protuberância do bulbo do pelo. Essas células migram para uma região na base do folículo piloso conhecida como matriz. Posteriormente, apresentam diferenciação e movem-se para a porção superior do pêlo, formando a haste e a bainha interna do folículo (OHYAMA, 2007; BERNARD, 2002).

As células da papila dérmica e algumas das bainhas interna e externa do folículo piloso são andrógeno-dependentes, pois possuem receptores androgênicos no citoplasma e no núcleo. Os hormônios androgênicos controlam indiretamente o crescimento capilar, pois influenciam a síntese e a liberação de citocinas das células da papila dérmica (OHYAMA, 2007; OLIVEIRA; ALMEIDA JUNIOR, 2003).

Os folículos pilosos não apresentam crescimento contínuo e cada fibra capilar, se encontra nas fases do ciclo de crescimento em período de tempo diferente. Conforme apresentado na **Figura 3**, existem três fases do ciclo de crescimento do cabelo: *anágena*, *catágena* e *telógena*. *Anágena* é a fase ativa de crescimento capilar e dura entre 2 e 6 anos, dependendo da região cutânea. Após a fase *anágena*, a fibra entra na fase *catágena*, que é de curta duração (2 a 3 semanas) e ocorre regressão no desenvolvimento do pelo por meio da morte programada (apoptose) das células localizadas nos dois terços inferiores do folículo. Essas duas fases são separadas por um período de repouso conhecido como fase *telógena* (de 3 a 4 meses). Durante a fase *telógena* os cabelos caem e uma nova matriz se forma gradualmente, a partir das células germinativas da camada basal da protuberância externa da bainha epitelial da raiz do cabelo. Um novo fio de cabelo começa a crescer e o folículo volta para a fase *anágena*. Normalmente, até cerca de 90% dos nossos folículos pilosos estão na fase *anágena*, enquanto que entre 10 e 14% estão na fase *telógena* e apenas 1% ou 2% estão na fase *catágena* (BERNARD, 2002; SHAKER; VAN NESTE, 2001; FEUGHELMAN, 1997).

Figura 3. Ciclo de crescimento do cabelo (SAMPAIO & RIVITTI, 1998).

Esse desenvolvimento cíclico dos pelos ocorre de forma contínua durante a vida pós-natal e é um processo dinâmico, que permite a remodelagem do pêlo, em resposta a uma série de fatores, por exemplo, durante a adolescência, por exemplo, a maior produção de hormônios sexuais masculinos ou androgênicos ocasiona espessamento, crescimento e aumento da pigmentação dos pêlos corporais (OHYAMA, 2007; OLIVEIRA; ALMEIDA JUNIOR, 2003; BERNARD, 2002).

4.1.2. Haste

A *haste* faz parte da fibra capilar, é composta por células fusiformes, possui composição complexa e contém, principalmente, α -queratina que, dependendo do tipo de cabelo, pode corresponder de 65 a 95% de sua massa. Esta proteína está disposta em cadeias polipeptídicas helicoidais e é formada por elevada proporção de cistina insolúvel, estabilizada física e quimicamente por ligações de dissulfeto, ligações de hidrogênio e hidrofóbicas, interações de van der Waals e

salinas(SCHUELLER; ROMANOWSKI, 2005; BOLDUC; SHAPIRO, 2004; SWIFT, 1999a; FEUGHELMAN, 1997).

A haste da fibra capilar é a responsável por conferir brilho, corpo e textura ao cabelo. Apresenta três estruturas principais: cutícula, córtex e medula, da parte externa para interna, respectivamente (SCHUELLER; ROMANOWSKI, 2005; BOLDUC; SHAPIRO, 2001; FEUGHELMAN, 1997). Estas camadas possuem diferenças de aspecto marcantes, de acordo com o grupo étnico ao qual o indivíduo corresponde que, conseqüentemente, refletem nas propriedades da haste capilar (DIAS *et al.*, 2007).

A **Figura 4** ilustra um esquema da fibra capilar e das subunidades componentes do córtex e da cutícula.

A *cutícula* é constituída por material protéico e amorfo, se situa na porção mais externa da fibra capilar e é formada por células anucleadas e achatadas. Estas se apresentam translúcidas (despigmentadas) e queratinizadas, sendo responsáveis pela proteção das células corticais e regulação da entrada e saída de água na fibra, o que permite manter suas propriedades físicas (SCHUELLER; ROMANOWSKI, 2005; SHAKER; VAN NESTE, 2001; FEUGHELMAN, 1997).

Morfologicamente, a *cutícula* é constituída por 6 a 8 camadas de células sobrepostas na direção longitudinal da fibra e cada uma possui forma retangular com cerca de 30-500 µm de comprimento e 0,3 µm de espessura. De acordo com a sobreposição das células, apenas 1/6 das mesmas ficam expostas na superfície do cabelo, gerando aparência lisa que permite a reflexão da luz e limita a fricção entre as fibras, sendo responsáveis pelas propriedades de brilho e textura (SCHUELLER; ROMANOWSKI, 2005; HARRINSON; SINCLAIR, 2004; SHAKER; VAN NESTE, 2001; FEUGHELMAN, 1997).

Figura 4: Esquema representativo da fibra capilar e das subunidades componentes da cutícula e do córtex (ZAHN, 2002).

O córtex é o maior constituinte da fibra capilar. As células corticais são subdivididas em macrofibrilas formadas por material interfilamentar amorfo, rico em enxofre e microfibrilas dispostas em α -hélice, constituídas por quatro protofibrilas, e estas por dois protofilamentos, que possuem dois dímeros de α -queratina como subunidades (SCHUELLER; ROMANOWSKI, 2005; ZAHN, 2002).

As macrofibrilas e a matriz interfilamentar são responsáveis pela forma das células do córtex. Dependendo da disposição e do arranjo espacial, essas células são classificadas em paracorticais ou ortocorticais (SCHUELLER; ROMANOWSKI, 2005; ZAHN, 2002).

A matriz interfilamentar das células paracorticais difere das orticóticas, por ser mais densa devido maior quantidade microfibrilas presente. Cabelos asiáticos possuem maior proporção das paracorticais, enquanto os afro-étnicos possuem maior proporção da segunda e os caucasianos possuem proporção balanceada entre os dois tipos de células descritas (SCHUELLER; ROMANOWSKI, 2005; ZAHN, 2002).

A queratina presente nas microfibrilas determina as propriedades mecânicas da fibra, como resistência e elasticidade (SCHUELLER; ROMANOWSKI, 2005; ZAHN, 2002).

Em função de pesquisas na biologia molecular, verificou-se que existem 15 tipos de queratina, agrupadas em dois grandes tipos, que diferem em sua massa molar e ponto isoelétrico. As do *Tipo I* (9 dos 15 tipos de queratina) possuem características ácidas como ponto isoelétrico (pI) de aproximadamente 5,4 e massa molar entre 40 e 50 quiloDalton (kDa). As classificadas como *Tipo II*, possuem características alcalinas com pI superior a 6,4 e massa molar entre 58 e 70 kDa. Estudos de imunoensaios e de imunofluorescência revelaram um complexo mecanismo (não completamente elucidado) que determina a diferente expressão da queratina em todas as áreas do folículo, dependendo da fase de diferenciação do cabelo (ZAHN, 2002).

A *medula* se apresenta como camada fina cilíndrica localizada na parte interna central das fibras capilares espessas, sendo constituídas por células anucleadas. Pode estar presente ou ausente ao longo do comprimento do fio e sua função ainda não é um consenso entre os pesquisadores (SHAKER; VAN NESTE, 2001; FEUGHELMAN, 1997).

A *medula* é normalmente classificada em: ausente, fragmentada ou contínua, entretanto, estudos conduzidos por WAGNER *et al.* (2007), propõem uma nova classificação em medula espessa ou fina baseada nas propriedades ópticas, pois verificaram que a classificada como fragmentada é uma medula espessa intercalada com a fina análises realizadas indicou que a mesma era contínua e as vezes ausentes.

Wagner *et al.* (2007) revelaram que a medula possui 3 subunidades: estrutura globular, material fibrilar não organizado e uma camada lisa de

cobertura. Estas estruturas são conhecidas como vacúolos de ar presentes na camada medular. O material da fibrilar é composto de microfibrilas como as células do córtex. A medula fina e a espessa são morfologicamente diferentes. A primeira apresenta um contraste mais elevado, relação bem definida com o córtex e dimensões menores. A segunda apresenta estruturas mais globulares, cavidades maiores e a organização gradual das células do lado interno ao externo.

4.2. Pigmentação

4.2.1. Melanina

A cor dos cabelos é determinada pela presença ou ausência de diversos tipos de melaninas depositadas no córtex da fibra capilar. As melaninas são comumente divididas em dois grupos: as *eumelaninas* de coloração marrom a preta, e as *feomelaninas* de coloração de amarela a vermelha. A variabilidade de colorações da fibra capilar está relacionada às diferentes proporções de *eumelaninas* e *feomelaninas* presentes, que não diferem apenas na coloração, mas também na composição química, disposição física dos grânulos e na uniformidade de distribuição do grânulo de melanina na fibra (TOBIN, 2008; LIU *et al.*, 2005; VAN NESTE; TOBIN, 2004).

As melaninas do cabelo fornecem proteção fotoquímica às proteínas presentes no cabelo, especialmente frente às radiações de menor comprimento de onda, atuando como filtros solares, pois absorvem as radiações ultravioletas (UV) oxidativas de alta energia e as dissipa na forma de calor, entretanto, neste processo, os pigmentos são degradados ou descorados (NOGUEIRA; JOEKES, 2004).

4.2.2. Melanogênese

As melaninas são formadas dentro de organelas especiais denominadas de melanossomas, que por sua vez, são produzidos no citoplasma dos melanócitos

(Figura 5), por meio de uma série de reações em cadeia denominada *melanogênese* (TOBIN, 2008; VAN NESTE; TOBIN, 2004).

Figura 5. Esquema representativo de um melanócito (LEPORI, 2002).

Conforme a representação esquemática da **Figura 6**, o ciclo da *melanogênese* para ambos pigmentos inicia-se por meio da expressão da L-tirosinase que gera a oxidação enzimática do aminoácido L-tirosina a L-dopa e, posteriormente, em L-dopaquinona. Este composto pode seguir dois caminhos distintos para formar a feomelanina ou a eumelanina (TOBIN, 2008; LIU *et al.*, 2005; OLIVEIRA; ALMEIDA JUNIOR, 2003).

Na formação da eumelanina, a L-dopaquinona passa espontaneamente por um processo de ciclização intramolecular, formando o leucodopacromo que oxidado, gera o dopacromo. Na presença da enzima, dopacromo tautomerase, o dopacromo pode ser transformado em 5,6-diidroxiindol-2-ácido carboxílico

(DHICA), entretanto, competitivamente a esta reação, ocorre a descarboxilação do dopacromo formando o 5,6-diidroxiindol (DHI). Tanto o DHICA como o DHI podem ser oxidados a suas quinonas respectivas, iniciando assim uma cascata bioquímica, que termina com a formação de pigmento castanho-preto chamado *eumelanina* (TOBIN, 2008; LIU *et al.*, 2005; VAN NESTE; TOBIN, 2004; OLIVEIRA; ALMEIDA JUNIOR, 2003).

Entretanto, para a formação da feomelanina o l-dopaquinona se conjuga com a cisteína ou glutatona, formando uma série de precursores da cisteinildopa e glutationadopa que geram intermediários benzotiazínicos e, após uma série de transformações, geram um pigmento vermelho-amarelo chamado *feomelanina* (TOBIN, 2008; LIU *et al.*, 2005; VAN NESTE; TOBIN, 2004; OLIVEIRA; ALMEIDA JUNIOR, 2003).

Figura 6. Esquema melanogênese (STOICHKOV; LE BRICON, 2000).

As estruturas químicas da *eumelanina* e da *feomelanina* não foram elucidadas até o momento, em função da dificuldade no desenvolvimento de procedimentos de isolamento das estruturas químicas, pois os métodos

atualmente utilizados influenciam na caracterização química das melaninas (LIU *et al.*, 2005).

A atividade melanogênica dos melanócitos foliculares está diretamente relacionada com a fase *anágena* do ciclo de crescimento da fibra capilar, visto que esta apenas é pigmentada na fase de crescimento. Na fase *catágena* a formação de melanina é interrompida e permanece ausente também na fase *telógena* (OLIVEIRA; ALMEIDA JUNIOR, 2003).

A pigmentação e o crescimento das fibras capilares são afetados por vários fatores intrínsecos, que incluem: condições metabólicas e estado nutricional, localização e distribuição no corpo, diferenças raciais e de gênero (na espécie), níveis hormonais, alterações genéticas e faixa etária (VAN NESTE; TOBIN, 2004).

5. TINTURAS CAPILARES

A coloração da fibra capilar é amplamente utilizada por mulheres e por número inferior de homens que buscam alterar a cor natural do cabelo, por inúmeras razões, como: tingir/camuflar os cabelos grisalhos, alinhar com a tendência de coloração de cabelo da moda e expressar a personalidade (HARRINSON; SINCLAIR, 2004; BOLDUC; SHAPIRO, 2001; GRAY, 2001).

As tinturas capilares são usualmente classificadas em temporárias, semi-permanentes e permanentes, de acordo com o tempo de permanência no cabelo (HARRINSON; SINCLAIR, 2004; BOLDUC; SHAPIRO, 2001; GRAY, 2001).

5.1. Tinturas temporárias

As tinturas temporárias são amplamente empregadas para promover efeitos especiais aos cabelos, como adicionar destaques de uma cor (reflexos), remover os tons amarelos dos cabelos grisalhos; e para cobrir pequena quantidade, aproximadamente 15% destes (HARRINSON; SINCLAIR, 2004; BOLDUC; SHAPIRO, 2001).

Grande variedade de cores de tinturas temporárias está disponível nos produtos de mercado, geralmente apresentadas na forma de géis, cremes fluidos, *mousses* e *sprays*.

O mecanismo de ação das tinturas temporárias envolve a coloração por deposição dos corantes (**Figura 7**) sobre a superfície da fibra capilar e que são, geralmente, removidos após a primeira lavagem. São seguras e raramente causam irritação cutânea ou dermatite de contato ao usuário (HARRINSON; SINCLAIR, 2004; PINHEIRO *et al.*, 2002; BOLDUC; SHAPIRO, 2001; BROWN, 1997).

Figura 7. Mecanismo de coloração temporária (PINHEIRO *et al.*, 2002).

Legenda: (A) molécula do corante possui um tamanho grande adsorvido a superfície cutícula da fibra capilar

As tinturas capilares temporárias podem ser classificadas em sintéticas ou naturais, de acordo com a origem dos corantes utilizados.

5.1.1. Tinturas naturais

As tinturas temporárias naturais da fibra capilar são de origem vegetal com materiais obtidos das plantas. São, geralmente, recomendadas aos usuários

sensibilizados pelas tinturas oxidativas, pois possuem baixo poder alergênico. Entretanto, existem dificuldades no desenvolvimento de formulações contendo extratos naturais, em função da baixa estabilidade das preparações, que compromete sua eficácia, pois são dependentes dos valores de pH e concentração de corantes e da condição de pigmentação pré-existente do cabelo. Adicionalmente, nenhuma tintura natural pode dar a cor diretamente, e somente a “*Henna*” parece ser apropriada para colorir cabelo (ABURJAI; NATSHEN, 2003).

Apesar das dificuldades mencionadas, alguns corantes naturais vêm sendo desenvolvidos com a finalidade de colorir os cabelos e, dentre estes, podemos destacar o composto sinérgico de coloração negra elaborado a partir da mistura de extratos vegetais das seguintes plantas *Juglans regia*, *Indigofera tinctoria*, *Terminalia chebula*, *Eclipta alba*, *Emblica officinalis*, *Indigofera tinctoria*, *Piper betle*, *Acacia sinuata*, *Lawsonia inermis*, *Trigonella foenum-graecum* e *Sapindus mukoross* (PALPU *et al.*, 2006).

O corante natural é composto pela mistura dos corantes extraídos: dos frutos da *Juglans regia* (20-30%), *Terminalia chebula* (2-4%), *Acacia sinuata* (5-10%), *Sapindus mukorossi* (2-5%), *Emblica officinalis* (10-15%), *Acacia catechu* (7-10%), são utilizados os extratos de folhas de *Indigofera tinctoria* (10-20%), *Eclipta alba* (10-15%), *Lawsonia inermis* (10-15%) e *Piper betle* (2-5%); e do extrato oleoso de *Trigonella foenum-graecum* (5-10%) (PALPU *et al.*, 2006).

Como exemplos de substâncias que podem ser classificadas como corantes naturais, temos: diferentes tipos de clorofila, os corantes do cartame (como o cartamina), os flavonoides (morina, apigenina, santal), as antocianinas (como apigeninidina), os carotenoides, os taninos (preferivelmente o lawsone) a juglona, a alizarina, a purpurina, o ácido carmínico, o ácido quermésico, a purpurogalina, o protocaldeído, o índigo, o isatino, a curcumina e o carmim cochonilha. Pode-se igualmente utilizar os extratos ou decoctos que contêm estes corantes naturais e também os extratos à base de “*Henna*” (L'ÓREAL, 2008)

A “*Henna*”, também conhecida como lawsone, é produzida pela extração *Lawsonia inermis*, ou o *lawsone* (2-hidroxi-1,4-naftoquinona), e apresenta coloração vermelha. A partir das flores da camomila é obtida a apigenina, flavonóide abundante no reino vegetal e fornece coloração amarela dourada. A

curcumina é um corante amarelo alaranjado obtido a partir do açafrão-da-terra e é responsável pela coloração amarela da erva. A coloração vermelha obtida do extrato do *Hibiscus sabdariffa* (Malvaceae), geralmente chamado sorrel vermelho, é decorrente da presença de antocianinas sendo a cianidina o principal composto (ABURJAI; NATSHEN, 2003).

5.1.2. Tinturas sintéticas

As tinturas sintéticas temporárias são formadas por corantes ácidos de caráter aniônico, hidrossolúveis, com massa molar elevada e a quantidade adequada de solvente na formulação permite a deposição homogênea do complexo colorido nos interstícios da cutícula e na superfície. A maior eficácia das formulações de tinturas sintéticas temporárias exige que se utilizem valores de pH entre 2,0 e 4,0 (LCW, 2008).

Pelo fato de serem formadas por moléculas de tamanho grande, não conseguem penetrar na cutícula, exceto quando esta tiver recebido um tratamento químico prévio, que a torna mais porosa, permitindo que a tintura penetre parcialmente (PINHEIRO *et al.*, 2002; WOLFRAM, 2001; BOLDUC; SHAPIRO, 2001; BROWN, 1997; ROBBINS, 1994).

5.2. Tinturas semi-permanentes

As tinturas semi-permanentes são compostas de substâncias sintéticas derivadas do petróleo, possuem baixa massa molar, e tem natureza catiônica ou ácida associada ou não aos derivados de nitroanilinas, nitrofenilenediaminas e nitroaminofenóis. Possuem uso doméstico pelos consumidores para realçar uma cor natural e modificar ou cobrir os cabelos grisalhos. Em função da massa molar reduzida, estas tinturas penetram na cutícula e, parcialmente, no córtex do cabelo e como resultado, a coloração resultante pode resistir de 5 a 10 lavagens (PINHEIRO *et al.*, 2002;; BROWN, 1997; ROBBINS, 1994; WILKINSON; MOORE, 1990). Seu mecanismo de ação é esquematizado na **Figura 8**.

Figura 8. Mecanismo de coloração semipermanente (PINHEIRO *et al.*, 2002). **Legenda:** (A) molécula do corante possui tamanho médio e penetra na cutícula e atinge o córtex, ficando depositado

Os corantes ácidos utilizados em tinturas semipermanentes são os mesmos mencionados nas tinturas sintéticas temporárias. Os de natureza catiônica, de carga positiva, possuem moléculas grandes, hidrossolúveis e possuem afinidade natural com o fio de cabelo. O corante ancora na superfície cuticular e ocorre penetração no córtex, nas áreas em que os cabelos estão danificados (LCW, 2008).

Os corantes da família das nitroanilinas têm caráter não-iônico e não são solúveis em água. Sua estrutura nitroaromática resulta em moléculas de tamanho pequeno, com poder de coloração elevado e de grande afinidade pela queratina do cabelo. Estes corantes permitem a criação de inúmeros tons com reflexos, além dos naturais (LCW, 2008).

A fim de assegurar a coloração homogênea entre o cabelo que cresce e o tingido, na mesma tintura são utilizados diversos pigmentos de coloração aproximada e de massas molares diferentes, permitindo que as moléculas

maiores se incorporem apenas nas pontas danificadas e não na raiz, enquanto que as pequenas se depositam na raiz, e se difundem livremente em direção a parte danificada (BROWN, 1997; ROBBINS, 1994; WILKINSON; MOORE, 1990).

Este processo de coloração não envolve qualquer reação oxidativa. A formulação da tintura semipermanente é misturada com uma solução alcalina, compatível para alcançar um pH entre 6,0 e 8,5 e que permite a difusão das moléculas para o córtex. A aplicação envolve o uso da tintura veiculada em um produto cosmético, como xampu, gel ou loção, e permanecendo em contato com o cabelo entre 20 e 40 minutos e a remoção do excesso por enxágüe (BROWN, 1997; ROBBINS, 1994; WILKINSON; MOORE, 1990).

5.3. Tinturas permanentes

As tinturas capilares permanentes são os produtos mais conhecidos e utilizados pelos consumidores, e podem ser classificadas em graduais e oxidativas (PINHEIRO *et al.*, 2002; WOLFRAM, 2001).

5.3.1. Tinturas graduais

Tinturas graduais são compostas por sais de chumbo, bismuto ou de prata, que interagem com os resíduos de cisteína pertencentes à queratina da estrutura da cutícula, formando sulfetos metálicos que se acumulam lentamente no córtex e na cutícula da haste capilar. O processo de coloração decorrente a ação das tinturas metálicas ocorre de maneira gradativa, do grisalho ao marrom amarelado e com seu uso contínuo pode-se obter a coloração castanho-preto. Estes produtos colorem o cabelo em apenas 5 minutos, mas não oferecem a mesma qualidade e longevidade da cor que aquela produzida pelas tinturas oxidativas. Um dos inconvenientes é que seu uso freqüente pode tornar o cabelo fragilizado (HARRINSON; SINCLAIR, 2004; PINHEIRO *et al.*, 2002; GRAY, 2001).

5.3.2. Tinturas oxidativas

Os corantes utilizados nas tinturas oxidativas são constituídos por moléculas da família dos fenóis muito reativas, como os aminofenóis, o resorcinol e derivados, que ao reagirem entre si em meio fortemente alcalino/oxidante dão origem aos polímeros coloridos (LCW, 2008).

As tinturas oxidativas diferem dos demais tipos por que são formadas por dois componentes, que são misturados antes do uso e geram a coloração por meio de reações químicas na superfície e no interior da fibra capilar (; PINHEIRO *et al.*, 2002; WOLFRAM, 2001).

O primeiro componente da tintura oxidativa é formada por intermediários primários, geralmente *p*-diaminas ou *p*-aminofenóis e de acopladores, que podem ser *m*-diaminas ou *m*-aminofenóis presentes nas formulações fortemente alcalinas que atuam na cutícula, intumescendo-as e permitindo a penetração das moléculas de tintura no córtex. O segundo componente envolve uma solução oxidante, usualmente de peróxido de hidrogênio, que oxida os corantes presentes no primeiro componente resultando em produtos coloridos que confere a coloração a fibra capilar (; PINHEIRO *et al.*, 2002; WOLFRAM, 2001; BROWN, 1997).

O peróxido de hidrogênio é empregado no sistema possui de 20 a 30 volumes e tem como finalidade oxidar os intermediários primários a *p*-benzoquinonas iminas/diiminas e catalisar a reação destes com os acopladores, que são relativamente estáveis ao peróxido de hidrogênio. Esta reação resulta em moléculas polinucleares de tamanho elevado que as impedem de sair do córtex do cabelo (**Figura 9**). Os intermediários primários resultam em produtos coloridos quando oxidados, enquanto que os acopladores não produzem cor significativa quando oxidados sozinhos, mas são utilizados para atingir a cor desejada (SHANSKY, 2007; PINHEIRO *et al.*, 2002; WOLFRAM, 2001; BROWN, 1997).

Figura 9. Mecanismo de coloração permanente (PINHEIRO *et al*, 2002). **Legenda:** O precursor (A) é um corante de massa molar reduzida reage com o acoplador (B), em condições alcalinas, desencadeando o processo de polimerização que aumenta a massa molar do composto formado e restringindo a migração do polímero colorido.

Conforme a representação esquemática da **Figura 10**, o processo de oxidação o qual confere coloração à fibra capilar é dividido em duas etapas. Primeira, o intermediário primário, que são substâncias de baixa massa molar, geralmente *p*-aminofenóis ou *p*-diaminas (I, X=O ou NH) é oxidado pelo peróxido de hidrogênio formando um composto imino reativo (*p*-benzoquinonas iminas ou diiminas) (II, X=O ou NH) em condições alcalinas o qual se acopla com um grupo nucleofílico (III, Y e Z=O ou NH), formando a difenilamina ou uma composto de coloração leuco (IV), que após etapas seguidas de oxidação formam um composto colorido indo (V). Entretanto, quando os corantes formados não se originam a partir de meta acopladores com substituintes aminos ou grupamentos funcionais hidroxilas, é necessária uma reação adicional para a formação de compostos trinucleares (VI) também conhecidos como base de Bradowski. Ao contrário, acopladores que têm um grupo de obstrução para um dos grupos funcionais, não reagem além do composto dinuclear brilhantemente colorida do indo (V) (COBERTT, 1973; BROWN; COBERTT, 1979; COBERTT, 1984; COBERTT, 1999).

Figura 10. Esquema representativo da formação da coloração de tinturas permanentes oxidativas (X, Y e Z pó de ser independentemente O ou NH) (COBERTT, 1999)

As tinturas oxidativas deverão permanecer em contato com as mechas de cabelo por 20 a 40 minutos. Após este tempo, estas deverão ser lavadas em água morna e secas. As tinturas capilares permanentes são comumente formuladas como solução, gel e principalmente emulsões (HARRINSON; SINCLAIR, 2004).

As diversas cores das tinturas são obtidas na prática, quando se combinam os diferentes acopladores em diversas proporções com as diferentes bases, adicionando um agente alcalinizante e sendo aplicado com peróxido de hidrogênio. Cada produto acoplado reage com a base, formando uma molécula colorida, podendo ser azul, verde, rosa, amarela, púrpura, conforme a sua natureza química (LCW, 2008). O **Quadro 1** apresenta um resumo das cores resultantes da combinação entre a base e o acoplador utilizado.

Quadro 1. Principais reações de acoplamento (LCW, 2008).

Acopladores	BASE	
	<i>p</i> -fenilenediamina (PPD)	<i>p</i> -aminofenol (PAP)
Resorcinol	amarelo esverdeado	amarelo
m-aminofenol	<i>Pink</i>	amarelo
4-amino-2-hidroxitolueno	violeta azulado	cobre
4-clororesorcinol	amarelo esverdeado	amarelo
Cloridrato de 2,4-diaminofenoletanol	Azul	violeta avermelhado

A tonalidade do cabelo obtido após o processo de coloração é classificada pela convenção comercial européia, conforme descrito **Quadro 2**.

Quadro 2. Descrição técnica de tonalidade de cabelo (convenção comercial européia) (LCW, 2008).

Níveis de tonalidade	Reflexos ou Nuances
1. Preto	0. depende da posição intensifica ou reduz
2. Castanho muito escuro	1. Cinza (azulado)
3. Castanho escuro	2. <i>Pink</i>
4. Castanho Médio ou Natural	3. Dourado (amarelado)
5. Castanho claro	4. Cobre (laranja)
6. Loiro escuro	5. Mahogany (laranja avermelhado)
7. Loiro médio ou Natural	6. Vermelho
8. Loiro Claro	7. Verde (mate)
9. Loiro Muito claro	
10. Loiro extra claro (albino)	

Muitos fatores podem influenciar na intensidade da coloração, como a proporção dos corantes e do peróxido de hidrogênio na tintura, além da temperatura de aplicação, do valor de pH da formulação, da diluição adequada e do tempo de contato com o cabelo (SHANSKY, 2007; WIS-SUREL, 1999).

Em estudo conduzido por Most-Schalck e Lemaire (2002), foi avaliada a cinética de degradação dos precursores de coloração das tinturas capilares oxidativas por meio das transformações ocorridas nas formulações sob influência: radiação ultravioleta, diferentes temperaturas, umidade e exposição ao oxigênio. Concluíram que para a obtenção de formulações de tinturas capilares oxidativas estáveis e eficazes, devem-se ter alguns cuidados, proporção de corantes

utilizados, controle da temperatura do processo, umidade reduzida e bom sistema antioxidante para a formulação.

6. DANOS CAUSADOS A FIBRA CAPILAR

A fibra capilar, quando exposta às condições adversas do meio ambiente, pode apresentar danos em sua estrutura e, conseqüentemente, alterações nas propriedades mecânicas e de superfície. Cabelos danificados apresentam-se opacos, ressecados, ásperos, frágeis e sem brilho. Dentre as causas, citam-se: radiações solares cuidados diários (escovação, lavagem e penteados) e tratamentos cosméticos (alisamentos, permanentes e tinturas entre outros) (ROBBINS, 2006a; 2006b; SWIFT, 1999b; TATE *et al*, 1993).

Durante o processo de coloração, as tinturas capilares proporcionam abertura demasiada das cutículas, visando otimizar a absorção dos corantes pelo córtex, e como consequência deste mecanismo, ocorre a diminuição da maciez, brilho, da penteabilidade, atributos necessários e indispensáveis em um cabelo saudável (PINHEIRO *et al.*, 2002).

Scanavez *et al.* (2003) realizaram um estudo no qual demonstraram a relação entre a mudança da cor do cabelo com os danos causados à ultraestrutura capilar. Os cabelos castanhos escuros virgens analisados passaram por processos de lavagem com solução de lauril sulfato de sódio 2% (p/v), enxaguados em água morna, penteados, secos com secador de cabelos e penteados novamente. Esta sequência de processos foi assumida como sendo os cuidados diários com os cabelos. O procedimento foi repetido por 5, 10, 15 e 20 vezes. Os resultados obtidos demonstraram que os danos da microestrutura relacionados ao aumento na quantidade de cavidades (córtex e/ou cutícula) conduziram à elevação da luminosidade da fibra capilar e a cor amarela obtida foi associada com a degradação da melanina. Os resultados obtidos puderam correlacionar a mudança da coloração com os danos causados à ultraestrutura.

Nogueira & Joekes (2004) avaliaram a mudança da cor do cabelo e a perda proteica causadas pela radiação ultravioleta A (UVA) e B (UVB). Foram utilizados cabelos castanhos escuros, vermelhos e loiros submetidos à radiação por

lâmpada de vapor de mercúrio (simular a luz solar) UVA (365nm, intensidade de 23,0W/m²) e UVB (313nm, intensidade de 7,0W/m²) por 56, 112, 168, 224 ou 448 horas. Os resultados demonstraram que a radiação UVB é a principal responsável pela perda proteica e a UVA pela mudança da cor dos cabelos, independentemente do tipo de cabelo.

NOGUEIRA *et al.* (2004b) compararam os efeitos da exposição solar e de tratamentos de clareamento capilar nas propriedades mecânicas de cabelos castanhos escuros virgens. Os resultados demonstraram que, tanto os danos oxidativos, causados pelo clareamento do cabelo, como a exposição à radiação influenciaram nas propriedades mecânicas de resistência à penteabilidade e à ruptura por tração. Entretanto, o cabelo que teve tratamento químico de clareamento apresentou mudança em suas propriedades mecânicas mais rapidamente do que aquele submetido à radiação solar.

Nogueira *et al.* (2004a) demonstraram que cabelos castanhos escuros virgens, após passarem por processo de coloração de formulações comerciais de tinturas capilares permanentes e lavados com xampu apropriado para cabelos tingidos, ou quando expostos a temperaturas elevadas (172°C) utilizadas no processo de alisamentos físicos tiveram alteração da coloração da fibra capilar.

7. ASPECTOS TOXICOLÓGICOS

O risco potencial do produto cosmético em condições normais ou razoavelmente previsíveis de uso deve ser avaliado por diferentes abordagens como: condições de uso (finalidade, modo de aplicação, tempo de contato, área e superfície de aplicação) e composição da formulação (concentração dos componentes, existência de restrições ou regulamentações específicas, características de permeação e penetração e dados toxicológicos) (BRASIL, 2004).

Uma estratégia para avaliação do risco e a segurança do uso tinturas capilares envolve a realização de ensaios de toxicidade aguda, subcrônica, irritação e sensibilização dérmica, absorção percutânea, genotoxicidade e carcinogenicidade para as formulações de tinturas e seus precursores sozinhos e/ou combinados (PLATZEK, 2007; NOHYNEK *et al.*, 2004).

Platzek (2007) conclui em seu trabalho que os mecanismos envolvidos no processo de coloração da fibra capilar são mais compreendidos na atualidade. Relatou muitos estudos para avaliar a genotoxicidade dos precursores das tinturas foram realizados e os resultados obtidos não foram conclusivos. Entretanto afirmou a necessidade de realização de estudo de genotoxicidade para a mistura de precursores e ressaltou a necessidade realização de estudos de sensibilização e irritação dérmica para as tinturas.

Helzlsouer *et al* (2007) realizaram uma revisão da literatura a respeito da correlação entre a carcinogenicidade e a utilização de tinturas capilares, entretanto apesar de alguns autores correlacionarem o uso de tinturas capilares os diversos tipos de cânceres, os resultados observados não foram consistentemente por meio dos estudos.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O mercado cosmético brasileiro está em franco crescimento, sendo a área destinada aos produtos capilares, corresponde a 24,9% do faturamento do mercado, sendo as tinturas capilares conjuntamente com os xampus os produtos mais vendidos (ABIHPEC, 2009).

O desenvolvimento de tinturas capilares oxidativas envolve o conhecimento de muitas áreas, incluindo a avaliação de segurança e eficácia, além da padronização de diversos fatores que podem influenciar a coloração da fibra capilar, como: proporção dos corantes e do peróxido de hidrogênio na tintura, temperatura de aplicação, valor de pH da formulação, diluição adequada e tempo de contato com o cabelo.

Cabe ao formulador desenvolver produtos que atendam de maneira ampla, segura e eficaz as necessidades dos consumidores.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

- ABURJAI, T.; NATSHEN, F.M. Plants used in cosmetics. **Phytotherapy Research**, v.17, n.6, p.987-1000, 2003.
- BERNARD, B.A. Hair biology: an update. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 24, n.1, p.13-16, 2002.
- BOLDUC, C.; SHAPIRO, J. Hair care products: waving, straightening, conditioning and coloring. **Clinics in Dermatology**, v.19, n.4, p.431-436, 2001.
- BRASIL. **Guia de avaliação de produtos cosméticos**. Brasília: ANVISA, 2004. 47p.
- BROWN, K.C. Hair coloring. In: JOHNSON, D.H. (Ed.) **Hair and Hair Care**. New York: Marcel Dekker, 1997. cap.7, p.191-216.
- BROWN, K.C.; CORBETT, J.F. The role of *meta* difunctional benzene derivatives in oxidative hair dyeing. II. Reaction with *p*-aminophenols. **Journal of Society of Cosmetic Chemists**, v.30, n.4, p.191-211, 1979.
- CHUA, S.L.; LEVELL, N. The art of hair coloring - a history. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v.52, n.3, supl.1, p.P35, 2005.
- COMUNIDADE EUROPÉIA. Diretiva do Conselho nº 768 de 27.9.1976. **Relativa à aproximação das legislações dos Estados-membros respeitantes aos produtos cosméticos**. Versão de 24 de Abril de 2008. Disponível em: <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:1976L0768:20080424:PT:PDF> Acessado em 17 de Setembro de 2009.
- CORBETT, J.F. An historical review of the use of dye precursors in the formulation of commercial oxidation hair dyes. **Dyes and Pigments**, v.41, n.2, p.127-136, 1999.
- CORBETT, J.F. Chemistry of hair colorant processes – science as an aid to formulation and development. **Journal of Society of Cosmetic Chemists**, v.35, n.5, p.297-310, 1984.
- CORBETT, J.F. The role of *meta* difunctional benzene derivatives in oxidative hair dyeing. I. Reaction with *p*-diamines. **Journal of Society of Cosmetic Chemists**, v.24, n.2, p.103-134, 1973.

* As referências bibliográficas estão de acordo com a norma NBR6023/2002, preconizada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

- DIAS, T.C.S.; 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.
- DIAS, T.C.S.; BABY, A.R.; KANEKO, T.M.; VELASCO, M.V.R. Relaxing/straightening of afro-ethnic hair: historical overview. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v.6, n.1, p.2-5, 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.
- GRAY, J. Hair care and hair care products. **Clinics in Dermatology**, v.19, n.2, p.227-236, 2001.
- HARRISON, S.; SINCLAIR, R. Hair colouring, permanent styling and hair structure. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v.2, n.3-4, p.180-185, 2004.
- HELZLSOUER, K.; ROLLINSON, D.; PINNEY, S. Overview of the epidemiology of hair dye exposure and incidence of neoplastic disease. **Toxicology Letters**, v.172 supplement. p. 31, 2007.
- L'OREAL. **Use of natural dyes for dying human hair**. Patente nº WO2008047055 (A2) publicada em 24 de abril de 2008 in: **European Patent Office** disponível em: <http://v3.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=WO&NR=2008047055&KC=&FT=E>.
- LA METTRIE, R.; SAINT-LEGER, D.; LOUSSOUARN, 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.
- Les Colorants Wackherr (LCW). **Tinturas capilares**. Encarte técnico. 2008.32 p.
- LIU, Y.; HONG, L.; WAKAMATSU, K.; ITO, S.; ADHYARU, B.; CHENG, C.; BOWERS, C.R.; SIMON, J.D. Comparison of structural and chemical properties of black and red human hair melanosomes. **Photochemistry and Photobiology**, v.81, n.1, p.135-144, 2005.
- LOUSSOUARN, G.; GARCEL, A.; LOZANO, I.; COLLAUDIN, C.; PORTER, C.; PANHARD, S.; SAINT-LEGER, D.; LA METTRIE, R. Worldwide diversity of hair curliness: a new method. **International Journal of Dermatology**, v.46, s.1, p.2-6, 2007.
- MOTZ-SCHALCK, L.; LEMAIRE, J. Photochemical and thermal modifications of permanent hair dyes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.147, n.2, p.225-231, 2002.

- NOGUEIRA, A.C.S.; JOEKES, I. Hair color changes damage caused by ultraviolet radiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v.74, n.1, p.109-117, 2004.
- NOGUEIRA, A.C.S.; NAKANO, A.K.; JOEKES, I. Impairment of hair mechanical properties by sun exposure and bleaching treatments. **Journal of Cosmetic Science**, v.55, n.6, p.533-537, 2004a.
- NOGUEIRA, A.C.S.; SCANAVEZ, C.; CARNELOS, C.; GASPARI, A.; JOEKES, I. Hair color changes caused by dyeing and thermal treatments. **Journal of Cosmetic Science**, v.55, n.5, p.437-447, 2004b.
- NOHYNEK, G.J.; FAUTZ, R.; BENECH-KIEFFER, F.; TOUTAIN, H. Toxicity and human health risk of hair dyes. **Food and Chemical Toxicology**, v.42, n.4, p.517-543, 2004.
- OHYAMA, M. Hair follicle bulge: A fascinating reservoir of epithelial stem cells. **Journal of Dermatological Science**, v.46, n.1, p.81-89, 2007.
- OLIVEIRA, I. O.; ALMEIDA JUNIOR, H.L. Conhecimentos atuais sobre a biologia dos melanócitos no folículo piloso humano. **Anais Brasileiros de Dermatologia**, v.78, n.3, p.331-343, 2003.
- PALPU, P.; MAHESH, P.; SHANKAR, D.B.; RANJAN, B.; VENKATESWARA, R.C. **Herbal black dye used in beautifying the hair and its applications.** Patente nº WO2006061847 (A1) publicada em 15 de maio de 2006 *in*: **European Patent Office** disponível em: <http://v3.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=WO&NR=2006061847A1&KC=A1&FT=D&date=20060615&DB=&locale=>
- PINHEIRO, A.S.; TERCI, D.; GONÇALVES, D.A.C.; PEREIRA, M.; OLIVEIRA, P.S.; ALENCASTRE, J.; MAIA, A.C.; MONTEIRO, V.; LONGO, E. Mecanismos de degradação da cor de cabelos tingidos: um novo modelo de proteção. **Cosmetins & Toiletries (Edição em Português)**, v.14, n.3, p.68-77, 2002.
- PLATZEK, T. Current safety concerns about oxidative hair dyes. **Toxicology Letters**, v.172, suplement. p. 32, 2007.
- ROBBINS, C. Hair breakage during combing. I. Pathways of breakage. **Journal of Cosmetic Science**, v.57, n.3, p.233-243, 2006a.
- ROBBINS, C. Hair breakage during combing. II. Impact loading and hair breakage. **Journal of Cosmetic Science**, v.57, n.3, p.245-257, 2006b.
- ROBBINS, C.; WEIGMANN, H.D.; RUETSCH, S.; KAMATH, Y. Failure of intercellular adhesion in hair fibers with regard to hair condition and strain conditions. **Journal of Cosmetic Science**, v.55, n.4, p.35-357, 2004.

- ROBBINS, C.R. Dyeing human hair. In: _____ **Chemical and physical behavior of human hair**. 3.ed. New York: Springer-Verlag, 1994. cap.6, p.233-262.
- SAMPAIO, S.A.P.; RIVITTI, E.A. **Dermatologia**. São Paulo: Artes Médicas, 1998. p.58.
- SCANAVEZ, C.; SILVEIRA, M.; JOEKES, I. Human hair: color changes caused by daily care damages on ultra-structure. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.28, n.1, p.39-52, 2003.
- SCHUELLER, R.; ROMANOWSKI, P. Inside the hair: in advanced hair biology model. **Cosmetics & Toiletries**, v.120, n.11, p.53-56, 2005.
- SHAKER, G.; van NESTE, D. Hair. In: BAREL, A.O.; PAYE, M.; MAIBACH, H.I. (Eds.). **Handbook of cosmetic science and technology**. New York: Marcel Dekker, 2001. cap.5, p.35-46.
- SHANSKY, A. A controllable progressive hair dye process. **Cosmetics & Toiletries**, v.122, n.3, p.67-72, 2007.
- STOICHKOV, K.; LE BRICON, T. Marqueurs biologiques actuels de progression du mélanome cutané. **Annales de Biologie Clinique**, v.58, n.2, p.157-165. 2000.
- SWIFT, J.A. Human hair cuticle: biologically conspired to the owner's advantage. **Journal of Cosmetic Science**, v.50, n.1, p.23-47, 1999a.
- SWIFT, J.A. The mechanics of fracture of human hair. **International Journal of Cosmetic Science**, v.21, n.3, p.227-239, 1999b.
- SWIFT, J.A.; SMITH, J.R. Microscopical investigations on the epicuticle of mammalian keratin fibers. **Journal of Microscopy**, v.204, n.3, p.203-211, 2001.
- TATE, M.L.; KAMATH, Y.K.; RUETSCH, S.B.; WEIGMANN, H.D. Quantification and prevention of hair damage. **Journal of Society of Cosmetic Chemists**, v.44, n.4, p.347-371, 1993.
- TOBIN, D.J. Human hair pigmentation – biological aspects. **International Journal of Cosmetic Science**, v.30, n.4, p.233-257, 2008.
- van NESTE, D.; TOBIN, D.J. Hair cycle and hair pigmentation: dynamic interactions and changes associated with aging. **Micron**, v.35, n.3, p.193-200, 2004.
- WAGNER, R.C.; KIYOHARA, P.K.; SILVEIRA, M.; JOEKES, I. Electron microscopic observation of human hair medulla. **Journal of Microscopy**, v.226, n.4, p.54-63, 2007.

WILKINSON, J.B.; MOORE, R.J. Colorantes del cabello. In: _____.
Cosmetología de Harry. Madrid: Ediciones Días de Santos, 1990. cap.27,
p.577-612.

WIS-SUREL, G.M. Some challenges in modern hair colour formulations.
International Journal of Cosmetic Science, v.21, n.4, p.327-340, 1999.

WOLFRAM, L.J. Hair cosmetics. In: BAREL, A.O.; PAYE, M.; MAIBACH, H.I.
(Eds.). **Handbook of cosmetic science and technology.** New York:
Marcel Dekker, 2001. cap.51, p.581-603.

ZAHN, H. Progress report on hair keratin research. **International Journal of
Cosmetic Science**, v.24, n.2, p.163-169, 2002.

Capítulo 2

PROPRIEDADES E METODOLOGIAS *IN VITRO* DE AVALIAÇÃO DA FIBRA CAPILAR

Resumo

O cabelo é uma fibra natural constituída de queratina, proteína que contém alto teor de enxofre proveniente do aminoácido cisteína que ao se unir formam a cistina. Sua estrutura é formada basicamente por cutícula, córtex e medula. Os atributos físicos do cabelo dependem, na maior parte, de sua geometria, espessura, distribuição do sebo das glândulas sebáceas, presença da melanina, dentre outros. As propriedades físicas e mecânicas estão relacionadas com as características do cabelo, como: elasticidade, lisura, volume, brilho, e definição de cachos, devido à aderência significativa das subcamadas da cutícula e ao controle do movimento (maleabilidade), assim como a facilidade do ato de pentear. Estas propriedades podem ser modificadas de forma positiva com o uso de produtos cosméticos contendo substâncias condicionadoras, pois podem reduzir a eletricidade, recobri-las e reduzir o atrito das fibras capilares, presentes nas formas cosméticas: xampu, creme-rinse, creme para pentear, reparador de pontas, banho de creme, dentre outros. As propriedades e os efeitos na fibra capilar dos produtos cosméticos e das substâncias incorporadas podem ser avaliados por diversos métodos, como: microscopia eletrônica de varredura e de força atômica; tomografia de coerência óptica (OCT); espectroscopia de RAMAN e de infravermelho; análise térmica; colorimetria; além da medição da resistência mecânica à penteabilidade; elasticidade; coloração e brilho.

Palavras-chave: fibra capilar, propriedades mecânicas e químicas, métodos de avaliação.

1. INTRODUÇÃO

Cada vez mais o consumidor está preocupado com sua aparência, seja por motivos estéticos ou de saúde. Ele espera que os produtos oferecidos no mercado atendam suas necessidades de maneira ampla e eficaz atendendo os “claims” oferecidos. A grande facilidade no acesso às informações fez com que este se tornasse mais consciente e exigisse comprovação dos benefícios aclamados nos rótulos dos produtos (NAKANO; ESCUDEIRO, 2001).

De 1996 até 2008, o crescimento no mercado cosmético brasileiro foi de R\$ 4,9 bilhões para R\$ 21,7 bilhões, representando um crescimento anual médio de 13,5%. Uma das áreas que tem ampliado muito está voltada para os produtos capilares, que correspondem a 24,9% do faturamento do mercado (ABIHPEC, 2009). Este comportamento deve-se ao fato do cabelo ser um componente importante da imagem do corpo, com importância psicológica e de inserção social fazendo parte da identidade do indivíduo. Em vista disso, os fabricantes necessitam cada vez mais, buscar novos benefícios e meios para sua comprovação e atender as expectativas dos consumidores.

2. ANATOMO-FISIOLOGIA DA FIBRA CAPILAR

O cabelo saudável, bonito e forte é universalmente desejado. Trata-se de uma fibra composta por células fusiformes, de composição complexa e contém, principalmente, α -queratina que, dependendo do tipo de cabelo, pode corresponder de 65 a 95% de sua massa. Esta proteína está disposta em cadeias polipeptídicas helicoidais e é formada por elevada proporção de cistina insolúvel, estabilizada física e quimicamente por ligações de dissulfeto, ligações de hidrogênio e hidrofóbicas, interações de van der Waals e salinas (SCHUELLER; ROMANOWSKI, 2005; BOLDUC; SHAPIRO, 2001; SWIFT, 1999; FEUGHELMAN, 1997).

Apresenta três estruturas principais: cutícula, córtex e medula, da parte externa para interna, respectivamente (SCHUELLER; ROMANOWSKI, 2005; BOLDUC; SHAPIRO, 2001; FEUGHELMAN, 1997). Estas camadas possuem diferenças de aspecto marcantes, de acordo com o grupo étnico ao qual o indivíduo corresponde que, conseqüentemente, se reflete nas propriedades da haste capilar (DIAS *et al.*, 2007).

A **Figura 1** ilustra um esquema da fibra capilar e das subunidades componentes do córtex e da cutícula.

A *cutícula* é constituída por material protéico e amorfo, se situa na porção mais externa da fibra capilar e é formada por células anucleadas e achatadas. Estas se apresentam translúcidas (despigmentadas) e queratinizadas, sendo responsáveis pela proteção das células corticais e regulação da entrada e saída de água na fibra, o que permite manter suas propriedades físicas (SCHUELLER; ROMANOWSKI, 2005; SHAKER; VAN NESTE, 2001; FEUGHELMAN, 1997).

Morfologicamente, a *cutícula* é constituída por 6 a 8 camadas de células sobrepostas na direção longitudinal da fibra e cada uma possui forma retangular com cerca de 30-500 μm de comprimento e 0,3 μm de espessura. De acordo com a sobreposição das células, apenas 1/6 das mesmas ficam expostas na superfície do cabelo, gerando aparência lisa que permite a reflexão da luz e limita a fricção entre as fibras, sendo responsáveis pelas propriedades de brilho e textura (SCHUELLER; ROMANOWSKI, 2005; HARRINSON; SINCLAIR, 2004; SHAKER; VAN NESTE, 2001; FEUGHELMAN, 1997).

Figura 1. Esquema representativo da fibra capilar e das subunidades componentes da cutícula e do córtex (ZAHN, 2002)

Conforme a representação esquemática da **Figura 2**, as células cuticulares possuem membrana externa fina, *epicutícula*, e duas camadas internas, *endocutícula* e *exocutícula*. A epicutícula apresenta 2,5-3,0 nm de espessura e recobre cada célula. Esta membrana contém proteínas (80%) e lipídeos (5%) e é quimicamente resistente aos álcalis, ácidos, enzimas e agentes redutores e oxidantes (SCHUELLER; ROMANOWSKI, 2005; ROBBINS *et al.*, 2004; SWIFT; SMITH, 2001; SWIFT, 1999).

Figura 2. Esquema representativo das subunidades componentes da cutícula (SWIFT; SMITH, 2001)

Abaixo da *epicutícula* temos uma camada de 0,1 μm de espessura com elevado teor de cistina, quimicamente resistente e hidrofóbica denominada camada **A**. A *exocutícula* localiza-se abaixo da camada **A** e compõe cerca de 2/3 da camada, possui elevada concentração de cistina (15%), com alto índice de ligações dissulfeto cruzadas, que são responsáveis pela sua natureza hidrofóbica. Devido à constituição química, a *epicutícula*, a camada **A** e a *exocutícula* funcionam como uma barreira à difusão de moléculas de massa molar elevada. A *endocutícula*, localizada na porção central da cutícula é composta por proteínas denominadas não-queratinosas, com elevado teor de aminoácidos ácidos e alcalinos e concentração de cistina reduzida (3%). Esta constituição e a ausência de reticulações lhe conferem caráter hidrofílico (WAGNER *et al.*, 2007; SCHUELLER; ROMANOWSKI, 2005; ROBBINS *et al.*, 2004; SWIFT; SMITH, 2001; SWIFT, 1999).

Na região onde as cutículas se sobrepõem, entre duas células cuticulares, encontra-se a membrana das células e um material cimentante que formam o complexo da membrana celular, denominando o CMC, com espessura constante (30nm). Este é formado por três camadas com espessuras diferenciada uma δ (150 Å), composta por proteínas e polissacarídeos, e duas β (50 Å de espessura cada) formadas por lipídeos,

sendo o ácido 18-metileicosanóico (18-MEA) o principal componente lipídico do cabelo e, por ter a capacidade de se ligar covalentemente à superfície externa da fibra, contribui para as propriedades de penteabilidade do cabelo nas condições úmida e seca. A camada δ está intercalada entre as duas camadas β (SCHUELLER; ROMANOWSKI, 2005; ROBBINS *et al.*, 2004; SWIFT; SMITH, 2001; SWIFT, 1999a).

O *córtex* é o maior constituinte da fibra capilar. As células corticais são subdivididas em macrofibrilas formadas por material interfilamentar amorfo, rico em enxofre e microfibrilas dispostas em α -hélice, constituídas por quatro protofibrilas, e estas por dois protofilamentos, que possuem dois dímeros de α -queratina como subunidades (SCHUELLER; ROMANOWSKI, 2005; ZAHN, 2002).

As macrofibrilas e a matriz interfilamentar são responsáveis pela forma das células do *córtex*. Dependendo da disposição e do arranjo espacial, essas células são classificadas em paracorticais ou ortocorticais (SCHUELLER; ROMANOWSKI, 2005; ZAHN, 2002).

A queratina presente nas microfibrilas determina as propriedades mecânicas da fibra, como resistência e elasticidade (SCHUELLER; ROMANOWSKI, 2005; ZAHN, 2002).

A *medula* se apresenta como camada fina cilíndrica localizada na parte interna central das fibras capilares espessas, sendo constituídas por células anucleadas. Pode estar presente ou ausente ao longo do comprimento do fio e sua função ainda não é um consenso entre os pesquisadores (SHAKER; VAN NESTE, 2001; FEUGHELMAN, 1997).

A *medula* é normalmente classificada em: ausente, fragmentada ou contínua, entretanto, estudos conduzidos por WAGNER *et al.* (2007), propõem uma nova classificação em medula espessa ou fina baseada nas propriedades ópticas, pois verificaram que a classificada como fragmentada é uma medula espessa intercalada com a fina análises realizadas indicou que a mesma era contínua e as vezes ausentes.

WAGNER *et al.* (2007) revelaram que a medula possui 3 subunidades: estrutura globular, material fibrilar não organizado e uma camada lisa de cobertura. Estas estruturas são conhecidas como vacúolos de ar presentes na camada

medular. O material da fibrilar é composto de microfibrilas como as células do córtex. A medula fina e a espessa são morfologicamente diferentes. A primeira apresenta um contraste mais elevado, relação bem definida com o córtex e dimensões menores. A segunda apresenta estruturas mais globulares, cavidades maiores e a organização gradual das células do lado interno ao externo.

3. PROPRIEDADES DA FIBRA CAPILAR

Entre principais propriedades da fibra capilar temos: resistência, elasticidade, diâmetro, dobra, cor e forma da secção transversal. Dependendo das características das linhas e da integridade morfológica dos componentes, mencionamos como propriedades cosméticas: brilho, penteabilidade, volume, maleabilidade e retenção de cachos (VELASCO *et al*, 2009; WORTMANN e SCHWAN-JONCZYK, 2006; DIAS, 2004).

3.1. Resistência mecânica

A resistência mecânica ou de ruptura da fibra capilar se deve a presença da estrutura da queratina, proteína predominante da fibra disposta em cadeias polipeptídicas helicoidais orientadas em sentido paralelo ao eixo longitudinal do fio de cabelo, do seu diâmetro; e das condições do córtex, afetado por tratamentos químicos como coloração e descoloração, produtos para cachear e ondular (permanentes), alisantes e relaxantes capilares, dentre outros (VELASCO *et al*, 2009; WOODRUFF, 2002).

A estrutura helicoidal da queratina é estabilizada por pontes de hidrogênio, ligações cruzadas com cistina, interações coulômbicas e hidrofóbicas. A integridade do córtex favorece a resistência mecânica da fibra capilar (VELASCO *et al*, 2009; ROBBINS; CRAWFORD, 1991).

3.2. Elasticidade

A fibra capilar, por possuir propriedades elásticas, apresenta alongação longitudinal ao seu comprimento quando submetida a uma força moderada, em

condições ambientais e no estado úmido. Após a interrupção desta força, o fio retorna à sua dimensão original (VELASCO *et al.*, 2009; WOODRUFF, 2002).

Ao se aplicar uma carga, a fibra capilar estica proporcionalmente a esta força e acarreta alongação de aproximadamente 2% de seu comprimento inicial (propriedade elástica). Em seguida, o cabelo distende rapidamente, cerca de 25 a 30% do comprimento, com o aumento moderado de carga (propriedade plástica). Mantendo-se o valor constante da força aplicada, as fibras esticam proporcionalmente à carga, até ocorrer à ruptura (WOODRUFF, 2002; VELASCO *et al.*, 2009).

De maneira similar à resistência mecânica, os tratamentos físicos e químicos que alteram a estrutura do córtex interferem nesta propriedade da fibra capilar.

Nogueira *et al.* (2004) compararam os efeitos da exposição solar e de tratamentos de clareamento capilar nas propriedades mecânicas de cabelos castanhos escuros virgens. Os resultados demonstraram que, tanto os danos oxidativos, causados pelo clareamento do cabelo, como a exposição à radiação influenciaram nas propriedades mecânicas de força para alongação e à ruptura por tração.

3.3. Fricção

Segundo Wortmann e Schwan-Joncyk (2006), a superfície da cutícula possui coeficiente de fricção considerável em função da disposição e orientação da cutícula, influenciado pelas condições ambientais, como a umidade que eleva o seu valor, pois ocasiona maior embaraçamento das fibras capilares.

Nas fibras não tratadas quimicamente, as camadas de células da cutícula apresentam-se intimamente unidas umas as outras facilitando o ato de pentear (WORTMANN; SCHWAN-JONCYK, 2006). Entretanto, os processos de relaxamentos químicos, descoloração e coloração influenciam no coeficiente de fricção elevando-o, pois alteram a estrutura da cutícula (DIAS *et al.*, 2008; NOGUEIRA *et al.*, 2004; SCANAVEZ *et al.*, 2003; TATE *et al.*, 1993).

3.4. Carga elétrica

Em condições de umidade relativa reduzida e após o ato de pentear ou escovar o cabelo, fato que promove maior atrito entre os fios, a fibra capilar adquire eletricidade estática (VELASCO *et al*, 2009; WORTMANN *et al*, 2006; ROBBINS, 2006a; 2006b).

Cargas elétricas geradas na superfície do cabelo são dissipadas com diferentes intensidades em função do estado das características superficiais da cutícula, como a disposição das escamas e o depósito de substâncias como substâncias condicionadoras; processos de relaxamentos químicos, descoloração e coloração influenciam no aumento da eletricidade estática; e presença de água na fibra capilar, onde, para o cabelo seco, ocorre tendência a valores de carga estática elevada (VELASCO *et al*, 2009; WORTMANN *et al*, 2006).

3.5. Brilho

É resultante da disposição estrutural das escamas da cutícula, principal responsável por este atributo. Sob o ponto de vista físico, o brilho está relacionado ao modo pelo qual o cabelo reflete e difunde a luz incidente (SCHUELLER; ROMANOWSKI, 2001).

Nos fios de cabelo não tratados quimicamente, as camadas das células que os recobrem (escamas da cutícula) apresentam-se intimamente unidas umas às outras, formando uma superfície plana e relativamente refletora de luz incidente, o que confere efeito visual de brilho (VELASCO *et al*., 2009; DIAS, 2004).

Dentre as características mencionadas, o cabelo também possui a capacidade de absorção de água. No estado líquido ou vapor e em ambientes com saturação de umidade, a fibra capilar pode absorver aproximadamente 30% de água em relação ao seu peso. Essa propriedade é influenciada pela umidade relativa do ambiente, temperatura, integridade da cutícula (ausência de porosidades), alterações no valor de pH e contato com determinados solventes que podem penetrar nos fios, atingindo o córtex, propiciando o rompimento das ligações do tipo ponte de hidrogênio, acarretando em modificações na dimensão (diâmetro e volume), nas propriedades mecânicas e de superfície da fibra capilar (SCHUELLER; ROMANOWSKI, 2001).

A elucidação destas propriedades permite compreender os mecanismos envolvidos nos métodos de avaliação da fibra capilar, visando obter medidas qualitativas e/ou quantitativas específicas para determinada característica (VELASCO *et al.*, 2009).

4. MÉTODOS DE AVALIAÇÃO *IN VITRO*

A avaliação da eficácia dos produtos capilares *in vitro* envolve a utilização de equipamentos de sensibilidade normalmente elevada. Estes testes geralmente são específicos e fornecem apenas a informação de um atributo por ensaio. (NAKANO; ESCUDEIRO, 2001).

Segundo Nakano e Escudeiro (2001) as vantagens destas técnicas comparadas às análises subjetivas são:

- Não necessita de um painel de voluntários;
- Alguns métodos são executados em curto espaço de tempo;
- Uso de mechas de cabelo específicas;
- Padronização do ensaio.

As principais técnicas empregadas para avaliação *in vitro* de fibras capilares são análises: de imagem, espectroscópicas, espectrofotométricas, térmicas, das propriedades mecânicas e de brilho.

4.1. Análise de imagem

4.1.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a obtenção de informações estruturais e química de diversas amostras. É capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 vezes) e resolução (entre 3nm e 20nm, dependendo do instrumento utilizado). Esta pode ser utilizada na avaliação de determinadas propriedades do fio de cabelo, como: aparência geral; deposição de partículas sobre a superfície e afinidade por substâncias incorporadas em produtos

de aplicação capilar; e alterações estruturais e morfológicas. Esta técnica possibilita a visualização de amostras com aparência opalescente a opaca, ampliações das imagens em várias dimensões e a determinação das medidas das partes que a compõem (VELASCO *et al*, 2009; TOMES *et al.*, 2007).

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento (TOMES *et al*, 2007).

As imagens formadas são tridimensionais, dando conhecimento das topografias da amostra, possuem um caráter virtual, pois a imagem visualizada no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons.

A imagem eletrônica da MEV é formada pela incidência de um feixe de elétrons de alta energia sob a superfície da amostra, sob condições de vácuo, a interação ocorrida, gera a reflexão de parte do feixe na forma de elétrons secundários (SE – *Secondary Electrons*) e retroespalhados (BSE – *Back Scattering Electrons*). Para que a amostra emita elétrons é necessário vaporizar sobre ela uma fina camada de metal pesado, por exemplo, ouro ou pó de carbono que aumenta sua capacidade de reflexão. A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de SE e BSE emitidos pelo material analisado. Ocorre também a emissão de raios-X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente (TOMES *et al*, 2007).

4.1.2. Microscopia de força atômica (MFA)

A microscopia de força atômica (MFA) permite a obtenção de ampla gama de informações, pois fornecem inúmeras possibilidades de obter imagens de diferentes tipos de amostras (LONGO *et al.*, 2006).

O princípio de funcionamento do MFA baseia-se na medida das deflexões durante a varredura da superfície de uma amostra por uma sonda composta por uma ponta piramidal (ponteira), de alguns micrometros de comprimento (100 a 200 μm), e, geralmente, com menos de vinte nanômetros de diâmetro, integrada em um

cantilever flexível, visando à criação de sua imagem. Estas deflexões são causadas pelas interações das Forças de Van der Waals, que agem entre a sonda e a amostra (BHUSHAN; CHEN, 2006; LONGO *et al.*, 2006; SESHAD; BHUSHAN, 2008).

A força entre a ponta e a superfície da amostra faz com que o *cantilever* se aproxime ou se afaste sendo a deflexão proporcional à força de interação. Na parte superior da haste existe um espelho que reflete a luz de um feixe de laser. Após a reflexão, este passa por uma lente e incide sobre um fotodetector (fotodiodo) de quatro quadrantes, que mede as variações de posição e de intensidade da luz produzidas pelas deflexões do *cantilever*, conforme a **Figura 3** (BHUSHAN; CHEN, 2006).

Figura 3. Diagrama esquemático do MFA (BHUSHAN; CHEN, 2006).

À medida que a ponteira varre a amostra, os diferentes tipos de características morfológicas encontradas sobre a superfície fazem com que a interação mude. As variações das interações são os fatores que provocam diferentes deflexões, podendo ser obtidas por diferentes fatores, por exemplo: dos materiais que compõem a amostra e a ponteira, da distância entre elas, da geometria da ponteira e de qualquer tipo de contaminação que houver sobre a superfície da amostra. Essas diferenças, captadas no detector, são armazenadas e processadas por um computador, que as transformam em imagens topográficas da

superfície bi e tridimensionais (BHUSHAN; CHEN, 2006; SESHADI; BHUSHAN, 2008).

A MFA, em função das características de facilidade de uso do equipamento; da metodologia envolvida que não necessita de um foco de luz ou de outra radiação incidindo sobre a fibra capilar; da sensibilidade e poder de resolução elevados, possibilita a geração de imagens de amostras biológicas, como o fio de cabelo, na ordem de grandeza de 1 a 2 nm, em condições ambientais normais (não exigindo vácuo) e disponibilizadas ou imersas em solução (VELASCO *et al.*, 2009; DIAS, 2004).

4.1.3. Tomografia por coerência óptica (OCT)

A Tomografia por Coerência Óptica (OCT) é uma técnica de diagnóstico por imagem capaz de produzir imagens seccionais internas, com resolução elevada das microestruturas provenientes de tecidos vivos. A técnica é baseada no registro dos padrões de interferência de uma fonte óptica de grande largura espectral, conferindo um comprimento de coerência curto, característica utilizada para obter elevada resolução espacial axial (VELASCO *et al.*, 2009; FREITAS *et al.*, 2008).

Estudo conduzido por Freitas *et al* (2008), realizou a aplicação da técnica de Tomografia por Coerência Óptica (OCT) para a obtenção de imagens tomográficas de fibras capilares *in vitro*, provenientes de cabelo afro-étnico padronizado (DeMeo Brothers®), visando a caracterização estrutural preliminar das principais regiões da fibra. As imagens tomográficas se apresentaram bem definidas, possuindo resolução suficiente para a identificação das estruturas da fibra capilar. As imagens foram obtidas em tempo real e, adicionalmente, a técnica possui a vantagem de se apresentar não-destrutiva e não-invasiva e de potencial aplicativo na área da Cosmetologia, pois permite avaliar uma mesma fibra durante todo o processo de tratamento, além de possibilitar a realização do ensaio *in vivo*.

4.2. Análise espectroscópica

Os métodos espectroscópicos baseiam-se na absorção e/ou emissão de radiação eletromagnética das moléculas, quando ocorre a movimentação de seus elétrons entre níveis energéticos.

4.2.1. Espectroscopia RAMAN

A espectroscopia RAMAN é uma técnica fotônica de alta resolução que proporciona, em poucos segundos, informações sobre qualquer material analisado, composto orgânico ou inorgânico permitindo assim sua identificação e caracterização estrutural (KUZUHARA; HORI, 2003).

Esta técnica é aplicada diretamente sobre a amostra analisada, não sendo necessário realizar uma preparação especial no material, e não ocorre alteração na superfície analisada (KUZUHARA; HORI, 2003).

A interação da luz monocromática incidente de determinada frequência com a matéria a ser analisada, ocasiona dispersão inelástica de uma pequena parte da luz, devido à interação da luz com a matéria, por ser uma característica intrínseca do material analisado que independe da frequência da luz incidente (KUZUHARA; HORI, 2003).

Kuzuhara (2006) investigou a influência de tratamentos de descoloração em fibras da queratina, avaliando a estrutura de secções transversais em várias profundidades do cabelo humano (preto e branco) descolorido, que foram analisados diretamente sem isolar a cutícula e o córtex, usando a espectroscopia de Raman. A intensidade do pico referente as ligações dissulfeto (S-S) que existe da região da cutícula ao centro da região do córtex de cabelo humano branco virgem foi diminuída. Quando avaliadas as ligações S-O a intensidade do pico em 1040 cm^{-1} , atribuídos ao ácido cistéico, aumentou após a aplicação do tratamento de descoloração e este fenômeno de maior presença para a cutícula quando comparado ao córtex. Além disso, a intensidade do pico referente às ligações dissulfeto (S-S) quando analisado da região da cutícula ao centro do córtex do cabelo preto virgem diminuiu notavelmente, enquanto para as ligações S-O ocorreu um aumento significativo comparado com o cabelo branco virgem após o tratamento de descoloração. Destas experiências, conclui-se que os grânulos de

melanina atuam como um acelerador da decomposição do agente de oxidante, conduzindo a um aumento do pico referente as ligações dissulfeto (-S-S) no cabelo preto comparou com o branco.

KUZUHARA e HORI (2003), a fim investigar o mecanismo de redução do ácido tioglicólico (ATG) nas fibras da queratina, prepararam amostras de secção transversal do cabelo humano branco tratado com o ATG. A reação heterogênea entre o ATG e as fibras da queratina, que envolvem a difusão do ATG no cabelo foi analisada em nível molecular da microespectrofotometria e espectroscopia de FT-Raman. A difusão do ATG no cabelo humano aumentou o tempo do tratamento e elevação do pH. A concentração relativa do ATG em pH 9,0 comparada aos picos referentes as ligações dissulfeto (S-S) eram menor em várias profundidades de amostras do cabelo analisada, indicando que a taxa da reação das quebras das ligações dissulfeto (S-S) era mais rápida do que a taxa da difusão de ATG no cabelo humano. O experimento realizado demonstrou que o ATG difundiu gradualmente além da região da cutícula, em direção ao interior da região do córtex, conforme ocorre a degradação das ligações dissulfetos.

4.2.2. Espectroscopia Infra-vermelho próximo

A espectroscopia de infravermelho (IV) é um tipo de análise que ocorre a absorção na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra (PADE; YANG, 2000)

A IV se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências vibracionais específicas, que correspondem aos níveis de energia da molécula, denominados neste caso de níveis vibracionais. Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e, eventualmente do acoplamento vibracional (PADE; YONG, 2000).

Pande e Yang (2000) avaliaram o potencial da NIR (espectroscopia do Infravermelho próximo) como uma técnica de análise ideal para avaliar índice de umidade relativo do cabelo *“in situ”* submetidos a tratamentos cosméticos, tais como: condicionamento e descoloração, permitindo a quantificação da absorção da

melanina na região de NIR, resultado da interferência das tinturas de cabelo de origem sintéticas. Com este experimento concluíram, que o NIR é um método viável na avaliação rápida do índice de umidade relativo do cabelo “*in situ*” pode ser executado na fibra capilar antes e após os processos cosméticos.

4.2.3. Métodos de avaliação da perda proteica de fibras capilares

A fibra capilar quando exposta aos tratamentos físicos ou, também, químicos pode apresentar danos em sua estrutura e, conseqüentemente, ocorre alteração na composição proteica. Esta pode ser avaliada, facilmente, pela determinação quantitativa de aminoácidos extraídos do fio de cabelo (SANDHU *et al.*, 1995; SANDHU; ROBBINS, 1993).

Muitos métodos espectrofotométricos, ao longo dos anos, têm sido propostos para a determinação de proteínas totais provenientes do cabelo, mas não existe uma metodologia considerada de uso universal para todos os meios. Os métodos mais utilizados e citados na literatura científica são: Lowry (DIAS *et al.*, 2008; SANDHU *et al.*, 1995; SANDHU; ROBBINS, 1993) e o de Bradford (SILVA *et al.*, 2004).

O método de Lowry se fundamenta na redução do reagente fosfomolibídico-fosfotungístico, denominado de reagente de Folin-Fenol, pela proteína tratada previamente com sulfato de cobre em meio alcalino. É o mais utilizado pelos pesquisadores, devido à sua simplicidade, precisão e sensibilidade.

Inicialmente, a proteína reage com íons cúprico em solução (valor de pH próximo a 10), 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. O mecanismo de ação envolve o complexo formado pelos íons cúpricos e aminoácidos, extraídos da fibra capilar, com redução a íons cuprosos. A formação deste último composto é seguida pela redução do reagente de Folin-Fenol, obtendo solução de coloração azul cuja leitura espectrofotométrica é realizada no comprimento de onda de 750 nm (PETERSON, 1977; LOWRY *et al.*, 1951).

Por meio desta técnica, quanto maior o valor da absorbância, maior a quantidade de proteínas extraídas do cabelo, refletindo seu dano (SANDHU *et al.*, 1995; SANDHU; ROBBINS, 1993).

O método de Bradford envolve a determinação de proteínas totais e utiliza o corante de "Coomassie brilliant blue" BG-250. Este método é baseado na interação entre o corante BG-250 e as macromoléculas de proteínas que contém aminoácidos de cadeias laterais básicas ou aromáticas. No valor de pH da reação, a interação entre a proteína de alta massa molar e o corante BG-250 provoca o deslocamento do equilíbrio do corante para a forma aniônica, que absorve intensamente em 595 nm (SILVA *et al.*, 2004; BRADFORD, 1976).

Lucarini e Kilikian (1999) realizaram trabalho no qual avaliaram comparativamente os métodos de Lowry e Bradford quanto ao nível de interferência de algumas substâncias usadas para a precipitação do glicoamilase pelo álcool etílico. O método de Bradford não apresentam nenhuma interferência, enquanto o de Lowry resultou em valores 20% superiores da concentração da proteína na presença do álcool etílico e do tampão Tris. Apesar destas interferências, o método de Lowry pode avaliar mais exatamente, o aumento da pureza durante o fracionamento, devido sua maior sensibilidade à proteínas e aos peptídeos de baixa massa molar (inferiores a 6 kDa).

4.2.4. Espectrofotometria de reflectância difusa

Este método fundamenta-se na correlação entre a energia de reflectância difusa e os coeficientes de absorção e dispersão de uma amostra. As alterações de cor são obtidas por meio de medidas de reflectância difusa realizadas em espectrofotômetro específico. O equipamento varre a faixa espectral de 360 a 740nm, sendo a iluminação difusa proveniente de uma lâmpada de xenônio. O equipamento varre a faixa espectral de 360 a 740 nm, sendo a iluminação difusa proveniente de uma lâmpada de xenônio. As condições de operação são: configuração **CRIIS** (**C**: calibração com cerâmica branca; **R**: reflectância; **I**: radiação ultravioleta inclusa; **I**: componente especular inclusa e **S**: abertura para pequenas

amostras), luz iluminante D65 e ângulo de observação de 10° (SCANAVEZ *et al.*, 2000).

Para o cálculo dos parâmetros de diferença de cor, o software do equipamento utiliza uma referência interna, sendo necessário que as medidas de reflectância difusa sejam realizadas inicialmente com as mechas controle. Utilizando a equação de cor CIELAB (Commission International on Illumination L^* , a^* , b^*), serão obtidos valores de parâmetros de cor (L^* , a^* , b^*) e de diferença de cor (SCANAVEZ *et al.*, 2000): ΔL^* - parâmetro de diferença de luminosidade, sendo positivo se mais claro e negativo se mais escuro. Δa^* - parâmetro de diferença de cor na coordenada vermelha-verde, sendo positivo se mais vermelho e negativo se mais verde. Δb^* - parâmetro de diferença de cor na coordenada amarelo-azul, sendo positivo se mais amarelo e negativo se mais azul.

Figura 4. Representação esquemática da quantificação de cor (SCANAVEZ *et al.*, 2000)

4.3. Análise térmica

As técnicas de análise térmica mais empregadas envolvem: análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória

diferencial (DSC). TG é uma técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. A DTA é uma técnica que consiste em medir a diferença de temperatura (DT) entre a substância e o material de referência, enquanto ambos estão sujeitos a um programa controlado de temperatura. A DSC é uma técnica em que se relaciona a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura (SILVA *et al.*, 2007).

MONTEIRO *et al.* (2006) realizaram pesquisa para avaliar as mudanças na desnaturação da queratina do cabelo humano submetida aos efeitos de tratamentos químicos diferentes por meio de análises de TG e de DSC. A descoloração do cabelo e a influência do cloro causaram mudanças nas temperaturas e nas entalpias da denaturação da queratina do cabelo. Os cabelos descoloridos e os mantidos em solução de cloro apresentaram, respectivamente uma entalpia mais baixa da denaturação e uma temperatura mais alta da denaturação comparadas à amostra do cabelo do controle. As análises do TG e do DSC determinaram o nível da degradação de fibras do cabelo após os tratamentos químicos. O MFA foi utilizado igualmente para caracterizar as alterações morfológicas nas superfícies da fibra do cabelo causadas pelos tratamentos da cloração e da descoloração.

WORTMANN *et al.* (2006) realizaram pesquisa na qual avaliaram a transição vítrea do cabelo humano e dependência do índice de água foram determinadas por meio da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). A relação entre os dados foi descrito pela equação do Fox, resultando para o cabelo humano uma temperatura de transição vítrea ($T_g = 144^{\circ}\text{C}$), que é substancialmente mais baixa que a obtida para as lãs (174°C). Este efeito foi atribuído presença de fração mais elevada de proteínas hidrofóbicas na matriz do cabelo humano, que atua como um plastificante interno. Aplicando a equação do Fox para o cabelo, assim como para a lã decorre que a água está distribuída de forma homogênea na α -queratina, apesar de sua estrutura morfológica, semicristalina complexa. Este cabelo se torna amorfo pela denaturação térmica. Os índice de água e T_g são reduzidos no cabelo no estado amorfo quando comparado ao virgem.

ÉHEN *et al.* (2005) realizaram estudo que avaliaram quatro aminoácidos e quatro amostras de diferentes tipos de cabelo, a fim de obter informações sobre a decomposição do cabelo humano, utilizando a combinação da termobalança acoplado a um espectro de massa (TG-MS) e a técnica de DSC. A estabilidade térmica das amostras investigadas dos aminoácidos foi diferente e foram identificados grupos funcionais idênticos (-NH₂, -COOH) e algumas unidades comuns da massa/carga. Entretanto, apesar de suas diferenças na composição química foram obtidos valores praticamente igual entre os diferentes grupos funcionais. Os resultados da investigação dos aminoácidos foram úteis, pois demonstraram que a fragmentação térmica das amostras do cabelo foi diferente entre os grupos funcionais.

BELLETTI *et al.* (2003) associaram a cromatografia a gás (CG) e a DSC para avaliar a hidratação da fibra capilar, que, também, foi avaliada pela análise sensorial. A DSC foi usada na determinação da força de ligação da água no cabelo, pela quantificação de energia exigida para retirá-la, e a CG para quantificar a água removida. A análise sensorial não se correlacionou com a técnica analítica proposta.

WORTMANN *et al.* (2002) investigaram por DSC, (no intervalo de 50 °C a 190°C), amostras de cabelos, cosmeticamente tratadas com descolorantes e permanente, apresentaram descrição sobre os danos provocados na estrutura capilar decorrente de tratamentos oxidativo e , apresentando, adicionalmente, 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.

4.4. Ensaios mecânicos

A resistência mecânica dos fios de cabelo pode ser avaliada por equipamentos adequados para medir as propriedades de resistência ou elasticidade da fibra capilar em função da tensão, força ou carga (VELASCO *et al.*, 2009; DIAS, 2004).

Ao se aplicar uma carga, a fibra capilar estica proporcionalmente a esta força, acarretando alongação de aproximadamente 2% de seu comprimento inicial (propriedade elástica). Em seguida, o cabelo distende rapidamente, cerca de 25 a 30% do comprimento, com o aumento moderado de carga (propriedade plástica).

Mantendo-se o valor constante da força aplicada, as fibras esticam proporcionalmente à carga, até ocorrer a ruptura (VELASCO *et al.*, 2009; DIAS, 2004).

Para avaliar esta característica é utilizado um equipamento denominado comercialmente de *Instron® Tensile Tester* ou *Dia-Stron®* MTT (dinamômetro modificado), ou Texturômetro, mechas de cabelo são fixadas em um suporte, orientadas da raiz à ponta. O aparelho aplica uma força ou carga até ocorrer o rompimento das fibras, sendo registrada por um *software*, convertendo as informações em um gráfico de carga em função do alongamento (DIAS *et al.*, 2008; JACHOWCIZ; SMEWING, 2007; ROMANOWSKI; SCHUELLER, 1999; RUETSCH; WEIGMANN, 1996).

Para a padronização dos ensaios mecânicos, determinadas condições são importantes de serem consideradas, a fim de otimizar a reprodutibilidade da metodologia, como: número de amostras elevado e preferencialmente da mesma origem, conduzindo a várias determinações; utilização de fibras capilares de comprimento reduzido (aproximadamente 5 cm) e próximas à raiz do cabelo e controle das condições ambientais (temperatura e umidade relativa) (VELASCO *et al.*, 2009).

4.4.1. Tração a ruptura

O diâmetro dos fios é medido com um micrômetro, utilizando-se a média de três diâmetros de três porções (raiz, mediana e ponta) do cabelo caucasiano padronizado.

O fio de cabelo é preso em garras pela parte superior e inferior. O equipamento ao ser acionado traciona a mecha analisada, por meio das garras localizadas na parte superior e inferior (DIAS *et al.*, 2008; JACHOWCIZ; SMEWING, 2007; ROMANOWSKI; SCHUELLER, 1999; RUETSCH; WEIGMANN, 1996).

4.4.2. Penteabilidade

Na avaliação da penteabilidade é utilizado um dinamômetro modificado ou um texturômetro, com dois pentes não metálicos colocados num suporte (DIAS *et al*, 2008; JACHOWCIZ; SMEWING, 2007; ROMANOWSKI; SCHUELLER, 1999).

A mecha testada é colocada na garra superior do equipamento (célula de carga entre 5,0 e 25,0 Kg). O equipamento ao ser acionado penteará a mecha analisada, por meio dos pentes que se localizam em suportes laterais. A velocidade com que os pentes pentearão as mechas deve ser padronizada. A força necessária para os pentes passarem pela mecha será medida pelo equipamento por meio do Software, que efetuará os cálculos da resistência a penteabilidade (DIAS *et al*, 2008; JACHOWCIZ; SMEWING, 2007; ROMANOWSKI; SCHUELLER, 1999).

4.5. Avaliação do brilho

A avaliação instrumental do brilho das fibras capilares propicia resultados consistentes, em condições controladas de análise e reprodutíveis, reduzindo a variabilidade dos ensaios subjetivos.

4.5.1. Gloss meter

Esta característica é avaliada por um equipamento que gera emissão de luz e possui um fotorreceptor. A luz é emitida sobre a superfície da amostra, em um ângulo de incidência específico, e o fotorreceptor detecta o feixe de reflexão de luz no ângulo correspondente, detectados e convertidos pelo equipamento em um valor especular de brilho, obtendo a intensidade de reflexão (VELASCO *et al*, 2009; SCHUELLER; ROMANOWSKI, 2001; DIAS, 2004).

Como o *Gloss Meter* foi desenvolvido para a avaliação do brilho de superfícies planas e o cabelo apresenta formato cilíndrico a elíptico, sua aplicação é limitada pois a fibra capilar reflete a luz em ângulos diferentes, reduzindo a capacidade do equipamento de detectar porções maiores de luz refletida (SCHUELLER; ROMANOWSKI, 2001).

4.5.2. Goniofotômetro

O Goniofotômetro, também denominado de Fotogoniômetro, é capaz de gerar resultados, referentes ao brilho da fibra capilar, por meio de detectores flexíveis, movimentados em direção à área onde se encontra a amostra, captando a intensidade de reflexão da luz incidente nos fios de cabelo em ângulos diversos (VELASCO *et al*, 2009; SCHUELLER & ROMANOWSKI, 2001; DIAS, 2004).

Devido à flexibilidade do detector referente à intensidade de luz refletida, este equipamento propicia informações mais abrangentes sobre o brilho do cabelo (SCHUELLER & ROMANOWSKI, 2001).

A cor e o tipo de cabelo (liso, ondulado ou extremamente encaracolado), a dispersão ou o espalhamento da luz e o grau de alinhamento da emissão da radiação luminosa são fatores considerados relevantes na obtenção das medidas do brilho do cabelo (SCHUELLER; ROMANOWSKI, 2001).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A fibra capilar possui propriedades diversas e as metodologias de análise existentes são complementares, pois, geralmente, são aplicadas para estudar uma única característica. Portanto, o emprego de várias metodologias propicia determinações de variáveis múltiplas, isto é, a elucidação de maior número de propriedades da fibra capilar, permitindo obter resultados mais abrangentes quanto aos atributos do cabelo avaliados pela aplicação de produtos cosméticos.

A metodologia de avaliação da fibra capilar deve ser selecionada em função da propriedade ou característica a ser analisada, como por exemplo, análise sensorial realizada, determinação do brilho, da resistência à ruptura, da elasticidade e da integridade da topografia do fio e do córtex, entre outras; das conveniências do tipo de equipamento (disponibilidade, custo inicial ou de manutenção, por exemplo) e da sensibilidade, reprodutibilidade e facilidade de emprego da metodologia analítica.

Normalmente, o conjunto de informações deve ser avaliado para obter respostas conclusivas da avaliação.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

- ABIHPEC – Associação Brasileira das Indústrias de Higiene Pessoal e Cosméticos. Panorama do Mercado Brasileiro 2008. Disponível em: http://www.abihpec.org.br/dadosdomercado_dados_mercado.php. Acesso em: 10 maio 2009.
- BELLETTI, K.M.S.; FERERMAN, I.H.; MENDES, T.R.O.; PIACEKESKI, A.D.; MONTEIRO, V.F.; CARREÑO, N.V.; VALENTINI, A.; LEITE, E.R.; LONGO, E. Evaluation of hair fiber hydration by differential scanning calorimetry, gas chromatography and sensory analysis. **Journal of Cosmetic Science**, v.54, p.527-535, 2003.
- BHUSHAN, B.; CHEN, N. AFM studies of environmental effects on nanomechanical properties and cellular structure of human hair. **Ultramicroscopy**, v.106, n.xx, p.755–764, 2006.
- BOLDUC, C.; SHAPIRO, J. Hair care products: waving, straightening, conditioning and coloring. **Clinics in Dermatology**, v.19, n.4, p.431-436, 2001.
- BRADFORD, M.M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. **Analytical Biochemistry**, v.72, n.2, p.248-254, 1976.
- DIAS, T.C.S. **Análise da ação condicionadora de substâncias cosméticas adicionadas em alisantes capilar à base de tioglicolato de amônio**. São Paulo, 2004. 120p. Dissertação de mestrado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas de São Paulo – USP.
- DIAS, T.C.S.; 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.
- DIAS, T.C.S.; BABY, A.R.; KANEKO, T.M.; VELASCO, M.V.R. Relaxing/straightening of afro-ethnic hair: historical overview. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v.6, n.1, p.2-5, 2007.
- ÉHÉN, Z.; NOVÁK, C.; SZTATISZ, J.; BENE, O. Thermal characterization of hair using TG-MS combined thermoanalytical technique. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.78, n.3, p.427-440, 2004.
- 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.

* As referências bibliográficas estão de acordo com a norma NBR6023/2002, preconizada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

- FREITAS, A.Z.; BABY, A.R.; MATHOR, M.B.; VIEIRA JUNIOR, N.D.; BEDIN, V.; VELASCO, M.V.R. Tomografia por coerência óptica (OCT) aplicada à Cosmetologia: caracterização estrutural preliminar de fibras. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE COSMETOLOGIA, 22, São Paulo, 2008. **Anais**. São Paulo: Associação Brasileira de Cosmetologia, 2008. 1 CR-ROM.
- HARRISON, S.; SINCLAIR, R. Hair colouring, permanent styling and hair structure. **of Cosmetic Dermatology**, v.2, n.3-4, p.180-185, 2004.
- JACHOWCIZ, J.; SMEWING, J. Análise da textura para justificar publicidade de produtos para cabelo. **Cosmetics & Toiletries (Edição em Português)**, v.19, n.3, p.120-126, 2007.
- KUZUHARA, A. Analysis of structural changes in bleached keratin fibers (black and white human hair) using Raman spectroscopy. **Biopolymers**, v.81, p.506-514, 2006.
- KUZUHARA, A.; HORI, T. Reduction mechanism of tioglycolic acid on keratin fibers using microspectrophotometry and FT-Raman spectroscopy. **Polymer**, v.44, p.7963-7970, 2003.
- LONGO, V.M.; MONTEIRO, V.F.; PINHEIRO, A.S.; TERCI, D.; VASCONCELOS, J.S.; PASKOCIMAS, C.A.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A. Charge density alterations in human hair fibers: an investigation using electrostatic force microscopy. **International Journal of Cosmetic Science**, v.28, n.1, p.95-101, 2006.
- LOWRY, O.H.; ROSEBROUGH, N.J.; FARR, L.; RANDALL, R.J. Protein measurement with Folin Phenol reagent. **Journal of Biological Chemistry**, v.193, n. 2, p.265-275, 1951.
- LUCARINI, A.C.; KILIKIAN, B.V. Comparative study of Lowry and Bradford methods: interfering substances. **Biotechnology Techniques**, v.13, n.1, p.149-154, 1999.
- MONTEIRO, V.F.; MACIEL, A.P.; LONGO, E. Thermal analysis of caucasian human hair. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.79, n.3, p.289-293, 2005.
- NAKANO, A.K.; ESCUDEIRO, C.C. Brilho em cabelos: *in vitro* vs. *in vivo*, existe correlação? In: CONGRESSO BRASILEIRO DE COSMETOLOGIA, 16, São Paulo, 2001. **Anais**. São Paulo: Associação Brasileira de Cosmetologia, 2001. 1 CR-ROM.
- PANDE, C.M.; YANG, B. Near-infrared spectroscopy: Applications in hair research. **International Journal of Cosmetic Science**, v.51, n.3, p.183-192, 2000.

- PETERSON, G.L. A simplification of the protein assay method of Lowry *et al.* wich is more generally applicable. **Analytical Biochemistry**, v.83, n.3, p.346-356, 1977.
- 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. 49-58, 1991.
- ROBBINS, C.; WEIGMANN, H.D.; RUETSCH, S.; KAMATH, Y. Failure of intercellular adhesion in hair fibers with regard to hair condition and strain conditions. **Journal of Cosmetic Science**, v.55, n.4, p.35-357, 2004.
- ROMANOWSKI, P.; SCHUELLER, R. Tress testing procedures. **Cosmetics & Toiletries**, v.114, n.11, p.47-52, 1999.
- RUETSCH, S.B.; WEIGMANN, H.D. Mechanism of tensile stress release in the keratin fiber cuticle: I. **Journal of Society of Cosmetic Chemists**, v.47, n.1, p.13-26,1996.
- SANDHU, S.S.; RAMACHANDRAN, R.; ROBBINS, C.R. 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.R. 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.2, p.163-175, 1993.
- SCANAVEZ, C.; ZOEGA, M.; BARBOSA, A.; JOEKES, I. Measurement of hair luster by diffuse reflectance spectrophotometry. **Journal of Cosmetic Science**, v.51, n.2, p.289–302, 2000.
- SCHUELLER, R.; ROMANOWSKI, P. Inside the hair: in advanced hair biology model. **Cosmetics & Toiletries**, v.120, n.11, p.53-56, 2005.
- SESHAD, 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.xx, p.3585-3597, 2008.
- SHAKER, G.; van NESTE, D. Hair. In: BAREL, A.O.; PAYE, M.; MAIBACH, H.I. (Eds.). **Handbook of cosmetic science and technology**. New York: Marcel Dekker, 2001. cap.5, p.35-46.
- 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.
- SWIFT, J.A. Human hair cuticle: biologically conspired to the owner's advantage. **Journal of Cosmetic Science**, v. 50, n.1, p.23-47, 1999.

- SWIFT, J.A.; SMITH, J.R. Microscopical investigations on the epicuticle of mammalian keratin fibers. **Journal of Microscopy**, v.204, n.3, p.203-211, 2001.
- TOMES, C.; JONES, J.T.; CARR, C.M.; JONES, D. Three-dimensional imaging and analysis of the surface of hair fibers using scanning electron microscopy. **International Journal of Cosmetic Science**, v.29, n.3, p.293-299, 2007.
- VELASCO, M.V.R.; DIAS, T.C.S.; FREITAS, A.Z.; VIEIRA JUNIOR, N.D.; PINTO, C.A.S.O.; KANEKO, T.M.; BABY, A.R. Hair fiber characteristics and methods to evaluate hair physical and mechanical properties. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v.45, n.1, p.153-162, 2009.
- WAGNER, R.C.; KIYOHARA, P.K.; SILVEIRA, M.; JOEKES, I. Electron microscopic observation of human hair medulla. **Journal of Microscopy**, v.226, n.4, p.54-63, 2007.
- WOODRUFF, J. Aumento da resistência mecânica dos cabelos. **Cosmetics & Toiletries (Edição em Português)**, v.14, n.5, p.62-64, 1998.
- WORTMANN, F.J.; SCHWAN-JONCYK, A. Investigating hair properties relevant for hair 'handle'. Part I: hair diameter, bending and frictional properties. **International Journal of Cosmetic Science**, v.28, n.1, p.61-68, 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, p.219-228, 2002.
- WORTMANN, F.J.; STAPELS, M.; ELLIOTT, R.; CHANDRA, L. The effect of water on the glass transition of human hair. **Biopolymers**, v.81, p.371-375, 2006.
- ZAHN, H. Progress report on hair keratin research. **International Journal of Cosmetic Science**, v.24, n.2, p.163-169, 2002.

Capítulo 3

**AVALIAÇÃO COMPARATIVA DA PERDA PROTEICA DA FIBRA
CAPILAR SUMETIDA À TINTURA CAPILAR OXIDATIVA**

Resumo

A fibra capilar quando exposta aos tratamentos físicos ou, também, químicos pode apresentar danos em sua estrutura e, conseqüentemente, ocorre alteração na composição proteica. Esta pode ser avaliada facilmente pela determinação quantitativa de aminoácidos extraídos do fio de cabelo. O método de Lowry, geralmente, é o mais utilizado. Para assegurar os valores obtidos, nesta pesquisa foram avaliadas as mechas de cabelo caucasiano de coloração castanho claro submetidas a tintura oxidativa de coloração loiro claro que foi validado quanto a diversos parâmetros, *sensibilidade, especificidade, precisão, exatidão, recuperação do padrão e limites de detecção e quantificação*. Os resultados experimentais demonstraram que os resultados obtidos do processo de validação confirmou as seguintes características: *sensibilidade*, de acordo com os valores adequados para linearidade para albumina padrão, na escala de concentração entre 10 e 100,0 µg/mL ($r^2=0,992$); *especificidade* para a determinação de proteínas totais expressas como albumina (método espectrofotométrico a 750,0 nm); *precisão* de 4,90%; e *exatidão* de 99,54%; valor de *recuperação do padrão* de 95,3%; *limites de detecção* de 3,75µg/mL) e *quantificação* de 12,75µg/mL. Considerando os ensaios realizados, as tinturas oxidativas loiro claro geram mais danos a fibra capilar que castanho claro para o cabelo caucasiano loiro claro, castanho claro, grisalho e preto. A aditivação de tinturas capilares oxidativas de coloração loiro claro com agentes condicionadores proporcionam maior proteção à fibra capilar, pois reduziram a perda proteica das mechas de cabelo caucasiano de coloração castanho claro analisadas, quando compara com a tintura oxidativa de coloração loiro claro não aditivada, com os seguintes resultados: de 378,7µg/g para 254,0µg/g de cabelo com **PA1** (*silanetriol (and) panthenol*); de 345,5µg/g com **PA2** (*PEG-12 dimethicone*); e para 364,7µg/g de cabelo com **PA3** (*hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose*).

Palavras-chave: tintura capilar, danos da fibra capilar, perda proteica, validação, método de Lowry.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Anatomia e fisiologia capilar

A fibra capilar pode ser dividida em duas partes: *raiz* e *haste*. A *haste* é a porção que se projeta da superfície da pele, enquanto a raiz está inserida na pele. A raiz provém de uma invaginação tubular da epiderme conhecida como *folículo piloso* (BERNARD, 2002).

Os cabelos humanos apresentam cerca de 65-95% do seu peso em proteínas, além de 32% de água, pigmentos lipídicos e outros componentes. Dessa forma, pode-se dizer que, quimicamente, cerca de 80% dos cabelos humanos são formados por queratina, proteína com alto grau de enxofre, proveniente do aminoácido cistina, o que a distingue dentre outras proteínas. A queratina fornece aos cabelos força, flexibilidade, durabilidade e funcionalidade (VELASCO *et al.*, 2009).

A *haste* da fibra capilar é a responsável por conferir brilho, corpo e textura ao cabelo. Apresenta três estruturas principais: cutícula, córtex e medula, da parte externa para interna, respectivamente (SCHUELLER & ROMANOWSKI, 2005). Estas camadas possuem diferenças de aspecto marcantes, de acordo com o grupo étnico ao qual o indivíduo corresponde que, conseqüentemente, se reflete nas propriedades da *haste* capilar (DIAS *et al*, 2007).

1.2 Danos causados a fibra capilar

A fibra capilar, quando exposta às condições adversas do meio ambiente, pode sofrer danos em sua estrutura e, conseqüentemente, alterações nas suas propriedades mecânicas e de superfície. Cabelos danificados apresentam-se opacos, ressecados, ásperos, frágeis e sem brilho. Dentre as causas, têm-se: radiações solares cuidados diários (escovação, lavagem e penteados) e tratamentos cosméticos (alisamentos, permanentes e tinturas entre outros) (SWIFT, 1999).

Durante o processo de coloração, as tinturas capilares proporcionam abertura demasiada das cutículas, visando otimizar a absorção dos corantes pelo córtex, e como conseqüência deste mecanismo, ocorre a diminuição da maciez, brilho, da

penteabilidade, atributos necessários e indispensáveis em um cabelo saudável (PINHEIRO *et al*, 2002).

1.3 Métodos de avaliação da perda proteica de fibras capilares

A fibra capilar quando exposta aos tratamentos físicos ou, também, químicos pode apresentar danos em sua estrutura e, conseqüentemente, ocorre alteração na composição proteica. Esta pode ser avaliada, facilmente, pela determinação quantitativa de aminoácidos extraídos do fio de cabelo (SANDHU *et al.*, 1995; SANDHU & ROBBINS, 1993).

Muitos métodos espectrofotométricos, ao longo dos anos, têm sido propostos para a determinação de proteínas totais provenientes do cabelo, mas não existe uma metodologia considerada de uso universal para todos os meios. Os métodos mais utilizados e citados na literatura científica são: Lowry (DIAS *et al.*, 2008; SANDHU *et al.*, 1995; SANDHU & ROBBINS, 1993), o de Bradford (SILVA *et al.*, 2004) e Kjeldahl (VILLA *et al.*, 2008).

O método de Lowry se fundamenta na redução do reagente fosfomolibídico-fosfotungístico, denominado de reagente de Folin-Fenol, pela proteína tratada previamente com sulfato de cobre em meio alcalino. É o mais utilizado pelos pesquisadores, devido à sua simplicidade, precisão e sensibilidade.

Inicialmente, a proteína reage com íons cúprico em solução (valor de pH próximo a 10), 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. O mecanismo de ação envolve o complexo formado pelos íons cúpricos e aminoácidos, extraídos da fibra capilar, com redução a íons cuprosos. A formação deste último composto é seguida pela redução do reagente de Folin-Fenol, obtendo solução de coloração azul cuja leitura espectrofotométrica é realizada no comprimento de onda de 750 nm (PETERSON, 1977; LOWRY *et al.*, 1951).

Por meio desta técnica, quanto maior o valor da absorbância, maior a quantidade de proteínas extraídas do cabelo, refletindo seu dano (SANDHU *et al.*, 1995; SANDHU & ROBBINS, 1993).

O método de Bradford envolve a determinação de proteínas totais e utiliza o corante de "Coomassie brilliant blue" BG-250. Este método é baseado na interação entre o corante BG-250 e as macromoléculas de proteínas que contêm aminoácidos de cadeias laterais básicas ou aromáticas. No valor de pH da reação, a interação entre a proteína de alta massa molar e o corante BG-250 provoca o deslocamento do equilíbrio do corante para a forma aniônica, que absorve intensamente em 595 nm (SILVA *et al.*, 2004; BRADFORD, 1976).

Lucarini & Kilikian (1999) realizaram trabalho no qual avaliaram comparativamente os métodos de Lowry e Bradford quanto ao nível de interferência de algumas substâncias usadas para a precipitação do glicoamilase pelo álcool etílico. O método de Bradford não apresentam nenhuma interferência, enquanto o de Lowry resultou em valores 20% superiores da concentração da proteína na presença do álcool etílico e do tampão Tris. Apesar destas interferências, o método de Lowry pode avaliar mais exatamente, o aumento da pureza durante o fracionamento, devido sua maior sensibilidade à proteínas e aos peptídeos de baixa massa molar (inferiores a 6 kDa).

O método de Kjeldhal é uma técnica de determinação de proteínas totais expressas em porcentagem de nitrogênio (%N) O procedimento do método baseia-se no aquecimento da amostra com ácido sulfúrico para sua digestão até que o carbono e hidrogênio sejam totalmente oxidados. O nitrogênio da proteína é reduzido e transformado em sulfato de amônio. Adiciona-se NaOH concentrado e aquece-se para a liberação da amônia para solução de ácido bórico de volume conhecido, formando borato de amônio. O borato de amônio formado é dosado com uma solução padronizada de ácido clorídrico (VILLA *et al.*, 2008).

1.4 Validação de métodos analíticos

O controle de qualidade de medicamentos e cosméticos se destaca pelo número e diversidade de técnicas analíticas. Número este que cresce com o desenvolvimento de novos produtos, para os quais, freqüentemente, é necessário o uso de técnicas distintas. Outro ponto importante é que, independentemente da

originalidade do método analítico empregado no controle, todos devem ser previamente validados a fim de assegurar a qualidade analítica (GIL & BATISTA FILHO, 2005).

Dados analíticos não confiáveis podem conduzir a decisões desastrosas e a prejuízos financeiros irreparáveis. Para garantir que um novo método analítico forneça informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, deve ocorrer uma avaliação do mesmo, denominada *validação*, envolvendo um processo contínuo que começa no planejamento da estratégia analítica e continua ao longo de todo o seu desenvolvimento e transferência da metodologia (RIBANI *et al.*, 2004).

Define-se a validação de um métodos analíticos como o “*processo pelo qual é estabelecido, por estudos de laboratório, que as características executadas do método satisfazem os requisitos para as aplicações analíticas praticadas*” (USP, 2008; BRASIL, 2003; FDA, 2001; ICH Q2B, 1996).

Para assegurar a harmonização mundial do processo de validação em 1996 foi elaborado um *Guia para Validação de Métodos Analíticos e Bioanalíticos* por um grupo de trabalho formado por experientes profissionais do Setor de Qualidade das principais Indústrias Farmacêuticas da União Européia (UE), Estados Unidos da América (EUA) e do Japão, que faziam parte da *International Conference on Harmonization of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use* (ICH) que criaram normas para as diretrizes a serem adotadas no processo de validação (ICH Q2B, 1996).

No Brasil e em outros países, existem órgãos que normatizam as diretrizes a serem adotadas no processo de validação, por exemplo, nos Estados Unidos existe o *Food and Drug Administration* (FDA) órgão ligado ao Departamento de Saúde e Serviços Humanos, enquanto no Brasil existe Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) órgão ligado ao Ministério da Saúde (BRASIL, 2003; FDA, 2001).

A *United States Pharmacopeia* na Seção de Ensaio Gerais apresenta recomendações para a validação de métodos analíticos de compêndio. Esta seção de ensaios não diferencia entre métodos cromatográficos e não cromatográficos (USP, 2008; BARROS, 2002).

1.4.1 Características de desempenho

Para um método analítico ser considerado validado deve demonstrar bom desempenho nos seguintes parâmetros: seletividade, linearidade, precisão, limite de detecção (sensibilidade), limite de quantificação, exatidão e robustez (USP, 2008; BRASIL, 2003; FDA, 2001; ICH Q2B, 1996). Para assegurar que os resultados obtidos dos parâmetros anteriores sejam confiáveis é necessário que toda a instrumentação seja previamente calibrada, como vidrarias e balança e os analistas devem ser qualificados (VALENTINI *et al.*, 2007).

1.4.1.1 Especificidade

A especificidade ou a seletividade é a capacidade que um método possui de avaliar um composto em presença de outros componentes como: impurezas, produtos de degradação e componentes da matriz. Esta característica deve ser assegurada, pois caso contrário, poderá comprometer os outros parâmetros como: a linearidade, a exatidão e a precisão. A seletividade avalia a concordância entre a substância padrão e a amostra a ser analisada. Pode ser determinada pela comparação dos resultados obtidos de amostras contaminadas e quantidades apropriadas de impurezas e amostras não contaminadas, para demonstrar que o resultado do teste não é afetado (USP, 2008; BRASIL, 2003; FDA, 2001; ICH Q2B, 1996).

1.4.1.2 Linearidade

A linearidade reflete a capacidade de um método demonstrar que os resultados obtidos são coerentes, sendo diretamente proporcionais as concentrações da substância a ser analisada dentro dos limites de variação (USP, 2008; BRASIL, 2003; FDA, 2001; ICH Q2B, 1996). Para a determinação da linearidade é necessário que se obtenha uma curva analítica, a fim de se calcular a regressão linear (GIL & BATISTA FILHO, 2005).

Essa relação matemática é expressa na forma de uma equação da reta, chamada curva analítica. Para a construção desta curva analítica recomenda-se que seja determinada pela análise de, no mínimo 5 concentrações diferentes, para

determinação quantitativa do analito em matérias-primas ou em produtos farmacêuticos (USP, 2008; BRASIL, 2003: FDA, 2001; ICH Q2B, 1996).

A regressão linear envolve a estimativa dos coeficientes de uma curva analítica a partir de um conjunto de medições experimentais e pode ser efetuada usando métodos matemáticos apropriados para obter a equação da reta que permite o cálculo do coeficiente de correlação, tendo como critério o valor mínimo de 0,99. Quanto menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais, menor será a incerteza dos coeficientes de regressão estimados. Ainda deve ser determinado o desvio padrão relativo tendo como critério mínimo de aceitação o valor máximo de 5,0% (USP, 2008; BRASIL, 2003: FDA, 2001; ICH Q2B, 1996).

1.4.1.3 Precisão

A precisão é o grau de concordância entre os resultados de cada teste quando aplicado repetidamente a várias amostragens de uma mesma amostra. A partir dos valores obtidos, são calculados a média e o Desvio Padrão (DP), determinando-se o Coeficiente de Variação (CV) expresso em termos de percentagem de uma série de medidas (VALENTINI *et al.*, 2007).

Uma alternativa simples para melhorar a precisão envolve o aumento do número de replicatas. A precisão deve ser considerada mediante três níveis: repetibilidade, precisão intermediária e reprodutibilidade (USP, 2008; BRASIL, 2003: FDA, 2001; ICH Q2B, 1996).

1.4.1.3.1 Reprodutibilidade (Intra-dia)

A repetibilidade é realizada por meio dos valores encontrados dentro de um período de tempo reduzido, realizados em um mesmo laboratório e com o mesmo analista. É representada pela concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método (USP, 2008; BRASIL, 2003: FDA, 2001; ICH Q2B, 1996).

1.4.1.3.2 Precisão intermediária (Inter-dia)

A precisão intermediária é a relação entre os resultados adquiridos no mesmo laboratório, mas em dias diferentes, analistas diferentes e/ou equipamentos

diferentes. Esta relação demonstra as variabilidades dos resultados em um único laboratório (GIL; BATISTA FILHO, 2005; RIBANI *et al.*, 2004).

1.4.1.3.3 Reprodutibilidade

A reprodutibilidade representa o grau de concordância entre os resultados obtidos de uma mesma amostra, executada em laboratórios diferentes, analistas diferentes, equipamentos diferentes. Este método colabora para a padronização de procedimentos analíticos que serão incluídos em Farmacopéias (GIL; BATISTA FILHO, 2005; RIBANI *et al.*, 2004).

1.4.1.4 Exatidão

A exatidão é a proximidade dos valores por ele obtidos no experimento com os valores verdadeiros. Para validar um método quanto a este parâmetro deve-se utilizar concentrações conhecidas de um padrão de referência para a comparação com os valores obtidos da amostra. A exatidão está relacionada com: seletividade, linearidade do método, validade dos padrões utilizados e calibração da instrumentação analítica. O resultado deve ser o mais próximo de 100% (USP, 2008; GIL; BATISTA FILHO, 2005; RIBANI *et al.*, 2004; BRASIL, 2003; FDA, 2001; ICH Q2B, 1996).

1.4.1.5 Sensibilidade

A sensibilidade é determinada a partir do limite de detecção (LD) e do limite de quantificação (LQ). O LD compreende a menor quantidade da substância analisada em uma amostra a ser detectada, porém não necessariamente quantificada, sob as condições experimentais estabelecidas. O limite de detecção é estabelecido por soluções de concentrações conhecidas e decrescentes do analito que são analisadas até o menor nível detectável (USP, 2008; BRASIL, 2003; FDA, 2001; ICH Q2B, 1996).

O LQ se aplica a ensaios de doseamento e é a menor contração que pode ser determinada quantitativamente pelo método, apresentando valores aceitáveis para precisão e exatidão (USP, 2008; BRASIL, 2003; FDA, 2001; ICH Q2B, 1996).

1.4.1.6 Robustez

A robustez verifica a capacidade de um método analítico resistir a pequenas variações dos parâmetros avaliados. Não devendo ser afetado por irregularidades sutis e em geral de difícil controle. Os fatores que devem ser controlados por precaução em uma análise espectrofotométrica, por exemplo, são: variação de pH da solução, temperatura e de solventes de diferentes fabricantes (USP, 2008; BRASIL, 2003; FDA, 2001; ICH Q2B, 1996).

1.4.2 Elementos requeridos na validação

Para se determinar quais os testes que devem ser realizados durante a validação, os métodos analíticos são divididos em 4 categorias (**Quadro 1**). Para cada categoria é exigido um conjunto de testes (**Quadro 2**) (USP, 2008; BRASIL, 2003).

Quadro 1. Classificação dos métodos analíticos (USP, 2008; BRASIL, 2003)

Categorias	Finalidade do método
I	Quantificação de princípios ativos em produtos farmacêuticos ou matérias primas
II	Determinação de impurezas e produtos de degradação em produtos farmacêuticos e matérias-primas
III	Para <i>performance</i> (dissolução, liberação do ativo)
IV	Teste de identificação

Quadro 2. Elementos requeridos para a validação conforme a categoria do método analítico (USP, 2008; BRASIL, 2005).

Parâmetros de desempenho	Categoria				
	I	II		III	IV
		Quantificação	Testes limites		
Exatidão	Sim	Sim			Não
Precisão	Sim	Sim	Não	Sim	Não
Especificidade	Sim	Sim	Sim		Sim
Limite de detecção	Não	Sim	Sim		Não
Limite de quantificação	Não	Sim	Não		Não
Linearidade	Sim	Sim	Não		Não
Robustez	Sim	Sim			Não

Um processo de validação bem definido e documentado fornece evidência objetiva de que o sistema e o método são adequados ao uso pretendido. Para cada caso, há a necessidade de resultados experimentais evidentes que garantam a funcionalidade do método, bem como, do tratamento analítico adequado, dos resultados e da definição dos critérios de aceitação.

2. OBJETIVOS

Esta pesquisa objetiva validar e quantificar perda proteica oriunda das mechas de cabelo caucasiano de coloração loiro claro, castanho claro, preto e grisalho submetido ao tratamento de tinturas oxidativas de coloração castanho claro e loiro claro aditivada ou não por agentes condicionadores.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

3.1.1 Reagentes

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

- Carbonato de sódio, Cinética;
- Dodecil sulfato de sódio, Synth;
- Hidróxido de sódio, Synth;
- Reagente de Folin- Cioucalteau 2N, Cinética;
- Sulfato de cobre, Cinética;
- Tartarato de sódio e potássio, Cinética.

3.1.2 Substância química de referência

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

3.1.3 Matérias-primas/ Nomenclatura INCI

- 2,4-diaminofenoxietanol HCl / *2,4-Diaminophenoxietanol* (COVASTYLE® 2-4 DAPE da LCW do Brasil Ltda.)

- 4-Amino-2-hidroxitolueno / *4-Amino-2-aminotoluene* (Covastyle® AHT da LCW do Brasil Ltda.)
- Ácido eritórlico / *Erythorbic acid* (Covastyle® A e B da LCW do Brasil Ltda.)
- Ácido etileno diamino tetrassódico / *EDTA Na₄* (Covastyle® ED da LCW do Brasil Ltda.)
- Água oxigenada cremosa a 20 volumes/ *Hydrogen peroxide* (LBS®)
- Álcool cetosteárilico (e) fosfato de decila (e) fosfato decílico (10 OE) / *Cetearyl alcohol (and) dycetil phosphate (and) Ceteth-10 phosphate* (Crodafos® CES da Croda do Brasil Ltda.)
- Álcool cetosteárilico / *Cetearyl alcohol* (Pharmacist Manip. de Med. Ltda.)
- Associação de fenoxietanol, metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, butilparabeno e isobutilparabeno / *Phenoxyethanol (and) methylparaben (and) ethylparaben (and) butylparaben (and) propylparaben (and) isobutylparaben* (Phenova® da Croda do Brasil Ltda.)
- Butil hidroxi tolueno / *BHT* (Galena Química Farmacêutica Ltda.)
- Hidróxido de amônio P.A. / *Ammonium hydroxide* (Labsynth produtos para laboratórios Ltda.)
- *m*-Aminofenol / *m-Aminophenol* (COVASTYLE® MAP da LCW do Brasil Ltda.)
- Metabissulfito de sódio / *Sodium metabisulfite* (Covastyle® MBS da LCW do Brasil Ltda.)
- *p*-Aminofenol / *p-Aminophenol* (Covastyle® PAP da LCW do Brasil Ltda.)
- PEG-12 dimeticona / *PEG-12 dimethicone* (DC® 193C da Dow Corning® do Brasil Ltda.)
- *p*-Fenilenodiamino / *p-Phenilenodiamine* (COVASTYLE® LP-PPD da LCW do Brasil Ltda.)
- Propilenoglicol / *Propylene glycol* (Henrifarma Prod. Quim. e Farm. Ltda.)
- Proteínas hidrolisadas do trigo e do leite e lactose / *Hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose* (Natpro® HMS da LCW do Brasil Ltda.)
- Resorcinol / *Resorcinol* (Covastyle® RCN da LCW do Brasil Ltda.)
- Silanetriol (e) pantenol / *Silanetriol (and) panthenol* (Hydrasil® da Ion química® Ltda.)
- *t*-Butilhidroquinona / *t-Butyl hydroquinone* (Covastyle® TBQ da LCW do Brasil Ltda.)

- Triglicérides dos ácidos cáprico e caprílico / *Caprylic (and) Capric Triglycerides* (Crodamol[®] GTCC da Croda do Brasil Ltda.)

3.1.4 Equipamentos e acessórios

- Balança analítica – Sartorius[®], modelo BL210S
- Balança semi analítica - Marte[®], modelo AS2000C (precisão 0,01 g)
- Banho de água quente Ultrasonic Clean[®], modelo 1600^a Unique
- Bisnagas metálicas revestidas de epóxi e com a capacidade de 60,0 g.
- Condicionamento de ar Springer[®], modelo 1214/CE
- Cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico
- Espectrofotômetro UV-visível - Beckman[®], modelo DU 640
- Luvas de procedimentos de Polivinila
- Manta de aquecimento Quimis[®], modelo USC-1600A
- Medidor de temperatura e umidade relativa do ar Hygro-Thermometer[®]
- Mini shaker IKA[®], modelo MS1
- Mixer Philips[®], modelo RI312
- Papel de filtro qualitativo CELAB[®] com 11,0 cm de diâmetro e 80,0g/m² de gramatura
- Pincel de cerdas macias
- Termômetro Incoterm[®], modelo 5021

3.1.5 Formulações

Inicialmente, para o preparo das tinturas oxidativas, foi feita uma formulação base para ambas as tinturas. A **Tabela 1** apresenta a descrição da composição qualitativa e quantitativa em porcentagem peso-peso da formulação base para as tinturas oxidativas.

Tabela 1. Composição quali e quantitativa %(p/p) da formulação base para tinturas oxidativas

Componentes		Composição
Nome químico	Nomenclatura INCI	% (p/p)
FASE OLEOSA		
Álcool cetoestearílico	<i>Cetearyl alcohol</i>	9,0
Álcool cetoestearílico (e) fosfato de decila (e) fosfato decílico (10 OE)	<i>Cetearyl alcohol (and) dycetil phosphate (and) Ceteth-10 phosphate</i>	4,0
Triglicérides dos ácidos cáprico e caprílico	<i>Caprylic (and) Capric Triglycerides</i>	3,0
Butil hidroxi tolueno	<i>BHT</i>	0,2
FASE AQUOSA		
Sistema conservante	<i>Phenoxyethanol (and) methylparaben (and) ethylparaben (and) butylparaben (and) propylparaben (and) isobutylparaben</i>	0,5
Propilenoglicol	<i>Propylene glycol</i>	3,0
Água destilada q.s.p.	<i>Aqua</i>	100,0

Foram preparados 200,0 g da formulação base para as tinturas oxidativas, o conservante foi adicionado apenas para garantir a qualidade microbiológica durante o transporte da formulação para o Laboratório da Les Colorant Wackherr (LCW), onde foram adicionados os corantes e os demais componentes da formulação

Tabela 2.

Foram escolhidas formulações de tinturas oxidativas de coloração loiro claro e castanho claro, na forma cosmética emulsão, para realização do estudo, preparadas conforme formulário interno da empresa Les Colorant Wackherr (LCW®). A **Tabela 2** apresenta a descrição da composição qualitativa e quantitativa em porcentagem peso-peso das formulações das tinturas oxidativas loiro claro e castanho claro.

Tabela 2. Composição quali e quantitativa %(p/p) da formulação de tinturas oxidativas loiro claro e castanho claro

Componentes		TLC	TCC
Nome químico	Nomenclatura INCI	Composição % (p/p)	Composição % (p/p)
Formulação base para tinturas oxidativas	--	70,00	70,00
<i>p</i> -aminofenol	<i>p-aminophenol</i>	0,10	-
4-amino-2-hidroxitolueno	<i>4-amino-2-aminotoluene</i>	0,06	-
Resorcinol	<i>Resorcinol</i>	0,05	1,60
Metabissulfito de sódio	<i>Sodium metabisulfite</i>	0,50	0,50
Ácido etileno diamino tetrassódico	<i>EDTA NA₄</i>	1,00	1,00
<i>t</i> -butilhidroquinona	<i>t-butyl hydroquinone</i>	0,20	0,20
Ácido eritóbico	<i>Erythorbic acid</i>	0,30	0,50
<i>m</i> -aminofenol	<i>m-aminophenol</i>	-	0,30
<i>p</i> -fenilenodiamino	<i>p-phenylenediamine</i>	-	0,70
2,4-diaminofenoxietanol	<i>2,4-diaminophenoxietanol</i>	-	0,01
Hidróxido de amônio	<i>Ammonium hydroxide</i>	12,00	10,50
Água destilada q.s.p.	<i>Aqua</i>	100,00	100,00

Legenda: TLC: tintura oxidativa de coloração loiro claro TCC: tintura oxidativa de coloração castanho claro (--) não adicionado

Foram preparados 200,0 g da formulação de tintura oxidativa de cada coloração.

A partir dos resultados obtidos, escolheu-se a formulação e o tipo de cabelo não-grisalho que apresentou os maiores danos de perda proteica para dar continuidade aos experimentos, pois as mulheres utilizam as tinturas capilares cada vez mais precocemente e por longo tempo, até o aparecimento dos cabelos grisalhos.

Os agentes condicionadores foram adicionados na quantidade de 3,0%(p/p) em relação a tintura oxidativa de coloração loiro claro. Essa quantidade foi escolhida tendo em vista, os valores médios das indicações dos fabricantes de matérias-primas. As formulações formadas passam a ser denominadas de tinturas oxidativas com agentes condicionadores. Os agentes condicionadores utilizados estão listados a seguir, na **Tabela 3**.

Tabela 3. Agentes condicionadores utilizados na tintura oxidativa de coloração loiro claro, incorporados a 3,0%(p/p) (ION QUIMICA, 2007; DOW CORNING, 2008; LCW, 2008b)

Nome químico	Nomenclatura <i>INCI</i>	Nome comercial
Silanetriol e pantenol	<i>silanetriol (and) panthenol</i>	Hydrasil®
Dimeticona copoliol	<i>PEG-12 dimethicone</i>	DC 193C®
Proteínas hidrolisadas da seda (e) leite (e) lactose	<i>hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose</i>	Natpro HMS®

3.1.6 Mechas de cabelo

- Mechas de cabelo caucasiano loiro claro, castanho claro, grisalho e preto com 1,0 g e 10,0 cm de comprimento, cedidas pela LCW®.
- Mechas de cabelo caucasiano castanho claro com 2,0 g, 20,0 cm de comprimento e 2,5 cm de largura, adquiridas junto a Bella Hair® empresa especializada em venda de cabelos.

3.2 Métodos

3.2.1 Tinturas oxidativas

A formulação base foi preparada no Laboratório de Cosmetologia da Faculdade Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo e foi utilizada no preparo das formulações de tinturas oxidativas de coloração loiro claro e castanho

claro procedimento realizado no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da empresa Les Colorant Wackherr (LCW[®]).

3.2.1.1 Preparo da formulação base

As duas fases (aquosa e oleosa) foram aquecidas a $70,0 \pm 5,0$ °C, em manta de aquecimento (Quimis[®]), sendo a fase oleosa vertida sobre a aquosa de forma lenta e constante, sob agitação mecânica, com *mixer* (Philips[®]), mantida por cerca de 3 minutos, até formação de uma emulsão de aparência homogênea.

A formulação-base para o preparo das tinturas oxidativas correspondeu a 70% na composição da tintura final, que continha, ainda, hidróxido de amônio e os corantes necessários para obtenção da coloração desejada e completou com água destilada.

3.2.1.2 Preparo das tinturas oxidativas loiro claro e castanho claro

A incorporação do hidróxido de amônio e dos corantes na formulação base para tinturas oxidativas foi realizada no laboratório da empresa Les Colorants Wackherr, cujo formulário interno serviu de base para o preparo das tinturas na coloração selecionada (LCW, 2008a).

No preparo, a formulação-base correspondeu à **Fase 1** e os demais componentes, exceto o hidróxido de amônio, correspondem à **Fase 2** da preparação final. Ambas foram aquecidas até $70,0 \pm 5,0$ °C, em banho de água quente (Ultrasonic Clean[®]), sendo a **Fase 2** vertida sobre a **Fase 1**, de forma lenta e constante, sob agitação mecânica, com *mixer* (Philips[®]), por cerca de 3 minutos, mantida até a formação de uma emulsão de aparência homogênea. A esta preparação foi adicionada o hidróxido de amônio, sob agitação mecânica constante, com auxílio de *mixer* (Philips[®]), por cerca de 2 minutos, até completa homogeneização. As formulações foram em seguida acondicionadas em bisnagas metálicas, revestidas de epóxi, de capacidade 60,0g com auxílio de espátula plástico, lacradas e armazenadas ao abrigo da luz e rotulado (LCW, 2008a).

3.2.1.3 Incorporação dos ativos na tintura oxidativa de coloração loiro claro

A adição dos princípios-ativos condicionadores na concentração de 3,0%(p/p) (*silanetriol (and) panthenol, PEG-12 dimethicone, hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose*) foi realizada no Laboratório de Cosmetologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo.

Estes foram adicionados a formulação de tintura oxidativa de coloração loiro claro, pois esta gerou mais danos proteicos a fibra capilar, no momento da aplicação aos cabelos, a fim de evitar possíveis interações na estabilidade destas substâncias considerando o elevado pH da formulação, e assim, interferir na eficácia do processo de coloração e na avaliação da real atividade condicionadora. Esse procedimento foi adotado porque o(s) agente(s) condicionador(es) que apresentasse(m) resultados adequado(s) ao estudo, poderia(m) ser adicionado(s) ao(s) produto(s) comercial(is) pelo próprio usuário, visando o melhor condicionamento do cabelo, procedimento que poderia ser extrapolado aos produtos disponíveis no mercado.

Os agentes condicionadores foram pesados em balança granatária, 0,30 g do agente condicionador e 9,70 g da tintura oxidativa de coloração loiro claro, em béquer de vidro. A mistura foi homogeneizada manualmente por 1 minuto, utilizando espátula de plástico.

3.2.2 Preparo das mechas de cabelo

Foram preparadas mechas de cabelo caucasiano castanho claro com massa aproximada de 2,0 g, 20,0 cm de comprimento e com 2,5 cm de largura.

3.2.2.1 Lavagem das mechas

A fim de eliminar o sebo natural e resíduos, de produtos cosméticos, poeiras, sujeiras e microrganismos do cabelo, as mechas foram molhadas por 30 segundos com água morna a $37,0 \pm 5,0$ °C. Aplicaram-se 5,0g de solução de tensoativo (lauril sulfato de sódio) a 15% (p/v) por 30 segundos. Realizaram-se movimentos suaves entre os dedos polegar e médio, da raiz à ponta, assegurando que o movimento foi executado uniformemente por toda extensão da mecha. O tensoativo agiu por 30

segundos, em cada mecha que permaneceu em repouso. Enxaguou-se a mecha por 1 minuto com água destilada corrente a $37,0 \pm 5,0$ °C, sob vazão de 240 mL/min. Removeu-se o excesso de água passando a mecha 3 vezes entre os dedos (indicador e mediano). Foi retirado o excesso de água das mechas com auxílio de papel absorvente macio, sendo secas posteriormente à temperatura ambiente ($21,0 \pm 1,0$ °C), em um ambiente com umidade relativa de 60% ($\pm 5\%$ UR), por uma noite (DIAS, 2004 modificado).

3.2.2.2 Aplicação das tinturas

Todos os procedimentos foram realizados usando luvas e após o cabelo ser molhado com água destilada. Em um vidro de relógio de 20 cm de diâmetro pesou-se 1,5 g da tintura e 1,5 g de água oxigenada (peróxido de hidrogênio) cremosa a 20 volumes. Homogeneizou-se com auxílio de pincel de cerdas macias. Aplicou-se a tintura anteriormente preparada utilizando o mesmo na mecha de cabelo seco. Finalizada a aplicação da tintura, as mechas permaneceram em contato por 40 minutos. (NOGUEIRA *et al*, 2004 modificado). Após este tempo, as mesmas foram enxaguadas conforme descrito no item **3.2.2.1**.

Para atender um dos objetivos do trabalho, avaliar a influência dos agentes condicionadores nos danos causados por tinturas oxidativas aditivadas ou não, foi necessário escolher o tipo de tintura e cabelo que apresentaram maior dano para a partir destes resultados incorporar os princípios-ativos condicionadores.

A aplicação das tinturas nos diferentes tipos de cabelo seguiu a sequência descrita na **Figura 1**, enquanto as tinturas oxidativas de coloração loiro claro aditivadas ou não com agentes condicionadores foram aplicadas apenas as mechas de cabelo de coloração castanho claro.

Figura 1. Esquema de aplicação das tinturas oxidativas nos diferentes tipos de cabelo

Legenda – **TLC:** tintura oxidativa de coloração loiro claro; **TCC:** tintura oxidativa de coloração castanho claro; **CLC:** cabelo de coloração loiro claro; **CCC:** cabelo de coloração castanho claro; **CG:** cabelo de coloração grisalho; **CP:** cabelo de coloração preta

3.2.3 Preparo de reagentes

3.2.3.1 Solução aquosa de sulfato de cobre a 0,1%(p/v); tártaro de sódio e potássio a 0,2%(p/v) e carbonato de sódio a 10%(p/v)

Pesaram-se exatamente, em balança analítica, cerca de 25,0mg de sulfato de cobre, 50,0mg de tartarato de sódio e potássio; e 2,50g carbonato de sódio. Dissolveram-se os solutos previamente pesados em béquer de 50,0mL com cerca de 20 mL de água destilada. Transferiu-se para balão volumétrico de 50,0 mL, completou-se o volume do balão volumétrico com água destilada e homogeneizou-se.

3.2.3.2 Solução aquosa de hidróxido de sódio a 0,8N

Pesaram-se exatamente, em balança analítica, cerca de 1,60g de hidróxido de sódio. Dissolveram-se os solutos previamente pesados em um béquer de 50,0mL com cerca de 20 mL de água destilada. Transferiu-se para balão volumétrico de 50,0 mL, completou-se o volume do balão volumétrico com água destilada e homogeneizou-se.

3.2.3.3 Solução aquosa de dodecilsulfato de sódio a 10%(p/v)

Pesaram-se exatamente, em balança analítica, cerca de 2,50g dodecilsulfato de sódio. Dissolveram-se os solutos previamente pesados em um béquer de 50,0mL com cerca de 20 mL de água destilada. Transferiu-se para balão volumétrico de 50,0

mL, completou-se o volume do balão volumétrico com água destilada e homogeneizou-se.

3.2.3.4 Reagente A

Misturaram-se em balão volumétrico (100,0 mL): 25,0 mL de uma solução contendo 0,1% p/v de sulfato de cobre; 0,2% p/v de tartarato de sódio e potássio e 10% p/v carbonato de sódio, com o mesmo volume de uma solução de hidróxido de sódio 0,8 N e da solução de dodecilsulfato de sódio 10% p/v. Completou-se o volume com água destilada e homogeneizou-se (PETERSON, 1977; DIAS *et al.*, 2008).

3.2.3.5 Reagente B

Transferiram-se 8,4 mL do reagente de Folin-Fenol Ciocalteau, diluiu-se com água destilada para 50,0mL em balão volumétrico e homogeneizar (PETERSON, 1977; DIAS *et al.*, 2008).

3.2.3.6 Solução padrão de albumina

Pesaram-se exatamente, em balança analítica, cerca de 50,0mg de albumina bovina (fração V) padrão de referência secundário (T= 96,1%) e transferiu-se para balão volumétrico de 50,0 mL. Diluiu-se com água destilada, completando o volume com mesmo solvente e homogeneizou-se, obtendo uma solução-estoque de concentração de 1,0 mg/mL. A partir desta preparação foram realizadas diluições em balões volumétricos de 100,0 mL, originando soluções de concentrações: 10,0; 20,0; 40,0; 60,0; 80,0 e 100,0 µg/mL de albumina padrão de referência secundário, utilizadas para a construção da curva analítica, conforme descrição no item **3.2.5**.

3.2.4 Avaliação da perda proteica expresso em albumina

Para a realização da determinação quantitativa da perda protéica do cabelo pesaram-se exatamente cerca de 100,0mg de cabelo e dispersou-se em 15,0 mL de água destilada em erlenmeyer de 250 mL. Submeteu-se a amostra ao banho de ultrassom, por 40 minutos (SILVA *et al.*, 2004 modificado).

Após o procedimento de extração de proteínas, peptídeos e aminoácidos, as suspensões obtidas foram filtradas em papel de filtro qualitativo e uma alíquota de 2,0 mL do filtrado de cada amostra foi retirada e submetida ao ensaio de quantificação protéica, conforme descrito no item **3.2.5**.

Com os resultados obtidos das leituras de absorbâncias e utilizando-se a equação da curva analítica foram determinadas as concentrações de proteína (expressa em albumina) $\mu\text{g/g}$ de cabelo, provenientes das mechas aplicadas das formulações.

3.2.5 Método de Lowry *et al* modificado por Peterson

O método envolve a transferência de 2,0 mL de cada uma das diluições da solução-estoque de albumina padrão para tubos de ensaio (item **3.2.3.6**). Adicionaram-se 2,0 mL do reagente **A**, agitou-se por 15 segundos a 1000 rotações por minuto (rpm) com *minishaker* e aguardou-se 10 minutos para o processamento da reação (repouso). Adicionou-se 1,0 mL do reagente **B**, agitou-se por 15 segundos de forma similar e aguardaram-se por 30 minutos, ao abrigo da luz, para o processamento completo da reação (PETERSON, 1977 modificado).

Após o término da reação de complexação, as soluções foram submetidas à leitura espectrofotométrica a 750,0 nm (PETERSON, 1977), em réplicas de seis para cada diluição descrita no item **3.2.3.6**. O solvente empregado como branco na leitura foi água destilada.

3.2.6 Validação do método

3.2.6.1 Linearidade do método e curva analítica

Foi construída a curva analítica segundo a média das leituras das absorbâncias, em função das concentrações ($\mu\text{g/mL}$) da albumina padrão de referência secundário. O cálculo da equação de reta da curva analítica foi realizado por regressão linear por meio do método dos mínimos quadrados e calculado o coeficiente de correlação linear (BRASIL, 2003).

3.2.6.2 Precisão

A precisão foi expressa como desvio padrão relativo (DPR) ou coeficiente de variação (CV%), segundo a **Equação 1**:

$$DPR = \frac{DP}{CMD} \times 100 \text{ (Equação 1)}$$

Equação 1. Precisão. Na qual: **DPR** é o desvio padrão relativo; **DPa** é o desvio padrão médio obtido por meio da curva analítica e **CMD** é a concentração média determinada.

Para determinar a precisão da metodologia, foram utilizadas 6 amostras de cabelo não tratados, após serem submetidos ao ensaio **3.2.4**. A partir das suspensões obtidas, realizou-se o ensaio de quantificação protéica, em réplicas de 6 conforme descrito no item **3.2.5**.

3.2.6.3 Exatidão e recuperação do padrão

A exatidão de um método analítico foi expressa pela relação entre a concentração média determinada experimentalmente e a teórica correspondente, segundo a **Equação 1** (BRASIL, 2003), descrita a seguir:

$$E(\%) = \frac{CME}{CMT} \times 100 \text{ (Equação 2)}$$

Equação 2. Exatidão. Na qual: **E(%)** é a exatidão em porcentagem; **CME** é a concentração média determinada experimentalmente **CMT** é a concentração média teórica.

A exatidão do método foi determinada, a partir de 6 (seis) determinações contemplando o intervalo de linearidade do método, com 6 (seis) réplicas cada, totalizando 36 leituras. Este estudo utilizou material biológico (mecha de cabelo) e, por este motivo, foi utilizada entre as diversas metodologias conhecidas, o método de adição de padrão, empregando-se concentrações conhecidas de padrão de albumina 20,0 µg/mL adicionadas as amostras. Realizaram-se as análises conforme, descrito no item **3.2.5**.

3.2.6.4 Limites de detecção e quantificação

O limite de detecção estimado foi calculado segundo a **Equação 3** (BRASIL, 2003), descrita a seguir:

$$LD = \frac{DPax3}{CA} \text{ (Equação 3)}$$

Equação 3. *Limite de detecção estimado.* Na qual: **LD** é o limite de detecção; **DPa** é o desvio padrão médio obtido por meio da curva analítica e **CA** é o coeficiente angular da equação da reta.

O limite de quantificação estimado foi calculado segundo a **Equação 4** (BRASIL, 2003), descrita a seguir:

$$LQ = \frac{DPax10}{CA} \text{ (Equação 4)}$$

Equação 4. *Limite de quantificação estimado.* Na qual: **LQ** é o limite de detecção; **DPa** é o desvio padrão médio obtido por meio da curva analítica e **CA** é o coeficiente angular da equação da reta.

3.2.6.5 Pesquisa de interferentes

A especificidade e a pesquisa de interferente foi realizada com as suspensões obtidas no item 3.2.2.1 e 3.2.2.2 nas seguintes condições: mechas de cabelos após aplicação da formulação-base, mechas de cabelo após aplicação das formulações desenvolvidas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Linearidade e curva analítica

A partir de uma solução padrão secundário de albumina de concentração de 100,0 µg/mL foi realizada uma varredura na região da radiação visível (400-800 nm), obtendo-se a **Figura 2**.

Figura 2. Varredura na região da radiação visível (400 a 800 nm) de uma solução de albumina padrão secundário a 100,0 $\mu\text{g/mL}$

Analisando a **Figura 2**, pode-se concluir que o pico de absorção da solução de albumina padrão a 100,0 $\mu\text{g/mL}$, ocorreu em 750,0 nm conforme resultados obtidos por LOWRY *et al.* (1951) e PETERSON (1977).

As **Tabelas 4 a 8** apresentam os valores de absorbância em 750,0 nm das soluções-estoques para a obtenção das curvas analíticas e os respectivos valores calculados de concentração em $\mu\text{g/mL}$.

Os limites de detecção e de quantificação estimados foram calculados utilizando os dados dos valores do coeficiente angular e do intercepto com o eixo y correspondentes as equações das curvas analíticas obtidas a partir dos resultados de absorbância em 750,0 nm, apresentados nas **Tabelas 4 a 8**. Os valores do coeficiente angular e de correlação linear e do intercepto com o eixo y correspondentes, conforme mencionado na **Tabela 9** e a **Figura 3** apresenta a curva analítica média obtida pelos valores desta última tabela e a Equação de reta (**Equação 5**).

Tabela 4. Resultados das absorvâncias (Abs) a 750,0 nm para a construção da curva analítica **A** para albumina padrão secundário (pureza= 96,1%) e as concentração obtidas pela equação da reta **A**

Conc. album. (µg/mL)	Abs1	Conc 1 (µg/mL)	Abs2	Conc 2 (µg/mL)	Abs3	Conc 3 (µg/mL)	Abs4	Conc 4 (µg/mL)	Abs5	Conc 5 (µg/mL)	Abs6	Conc 6 (µg/mL)	Abs ± DP	Conc ± DP (µg/mL)
10,0	0,0762	8,75	0,0752	8,33	0,0759	8,63	0,0744	8,00	0,0741	7,88	0,0726	7,25	0,0747±0,0013	8,14±0,55
20,0	0,1012	19,17	0,1016	19,33	0,1026	19,75	0,1017	19,38	0,1070	21,58	0,0974	17,58	0,1019±0,0031	19,47±1,28
40,0	0,1572	42,50	0,1462	37,92	0,1558	41,92	0,1585	43,04	0,1468	38,17	0,1486	38,92	0,1522±0,0056	40,41±2,33
60,0	0,2066	63,08	0,2019	61,13	0,1990	59,92	0,1950	58,25	0,1968	59,00	0,1973	59,21	0,1994±0,0042	60,10±1,76
80,0	0,2500	81,17	0,2512	81,67	0,2540	82,83	0,2547	83,13	0,2512	81,67	0,2548	83,17	0,2527±0,0021	82,27±0,87
100,0	0,2759	91,96	0,2773	92,54	0,2757	91,88	0,2883	97,13	0,2892	97,50	0,2903	97,96	0,2828±0,0072	94,83±2,98

Legenda: **Conc.** = concentração; **album.** = albumina; **Abs** = absorvância; **DP** = desvio padrão

Tabela 5. Resultados das absorvâncias a 750,0 nm para a construção da curva analítica **B** para albumina padrão secundário (pureza= 96,1%) e as concentração obtidas pela equação da reta **B**

Conc. album. (µg/mL)	Abs1	Conc 1 (µg/mL)	Abs2	Conc 2 (µg/mL)	Abs3	Conc 3 (µg/mL)	Abs4	Conc 4 (µg/mL)	Abs5	Conc 5 (µg/mL)	Abs6	Conc 6 (µg/mL)	Abs ± DP	Conc ± DP (µg/mL)
10,0	0,060	8,26	0,060	8,41	0,061	8,85	0,063	9,26	0,064	9,63	0,063	9,57	0,0618±0,0016	8,99±0,58
20,0	0,100	23,11	0,099	22,81	0,092	20,15	0,094	20,89	0,094	20,81	0,094	20,81	0,0954±0,0033	21,43±1,21
40,0	0,149	41,44	0,145	39,89	0,149	41,33	0,148	41,07	0,147	40,44	0,148	41,04	0,1479±0,0016	40,87±0,59
60,0	0,204	61,78	0,209	63,41	0,201	60,48	0,209	63,52	0,209	63,52	0,209	63,67	0,2069±0,0035	62,72±1,71
80,0	0,250	78,67	0,251	79,15	0,251	79,00	0,257	81,41	0,260	82,33	0,255	80,44	0,2540±0,0040	80,16±1,48
100,0	0,299	96,81	0,291	93,85	0,297	96,04	0,311	101,11	0,312	101,67	0,312	101,74	0,3036±0,0092	98,53±3,40

Legenda: **Conc.** = concentração; **album.** = albumina; **Abs** = absorvância; **DP** = desvio padrão

Tabela 6. Resultados das absorvâncias a 750,0 nm para a construção da curva analítica **C** para albumina padrão secundário (pureza= 96,1%) e as concentração obtidas pela equação da reta **C**

Conc. album. (µg/mL)	Abs1	Conc 1 (µg/mL)	Abs2	Conc 2 (µg/mL)	Abs3	Conc 3 (µg/mL)	Abs4	Conc 4 (µg/mL)	Abs5	Conc 5 (µg/mL)	Abs6	Conc 6 (µg/mL)	Abs ± DP	Conc ± DP (µg/mL)
10,0	0,0626	9,50	0,0628	9,58	0,0623	9,38	0,0623	9,38	0,0631	9,69	0,0618	9,19	0,0625±0,0005	9,45±0,17
20,0	0,0962	22,42	0,0983	23,23	0,091	20,42	0,0976	22,96	0,0981	23,15	0,0958	22,27	0,0962±0,0027	22,41±1,05
40,0	0,1432	40,50	0,146	41,58	0,1476	42,19	0,1437	40,69	0,142	40,04	0,1425	40,23	0,1442±0,0022	40,87±0,84
60,0	0,1926	59,50	0,1978	61,50	0,1978	61,50	0,1968	61,12	0,1935	59,85	0,1955	60,62	0,1957±0,0022	60,68±0,85
80,0	0,2461	80,08	0,2427	78,77	0,2525	82,54	0,2493	81,31	0,2566	84,12	0,2524	82,50	0,2499±0,0050	81,55±1,92
100,0	0,2806	93,35	0,2805	93,31	0,2916	97,58	0,2906	97,19	0,2851	95,08	0,2907	97,23	0,2865±0,0052	95,62±1,98

Legenda: **Conc.** = concentração; **album.** = albumina; **Abs** = absorvância; **DP** = desvio padrão

Tabela 7. Resultados das absorvâncias a 750,0 nm para a construção da curva analítica **D** para albumina padrão secundário (pureza= 96,1%) e as concentração obtidas pela equação da reta **D**

Conc. album. (µg/mL)	Abs1	Conc 1 (µg/mL)	Abs2	Conc 2 (µg/mL)	Abs3	Conc 3 (µg/mL)	Abs4	Conc 4 (µg/mL)	Abs5	Conc 5 (µg/mL)	Abs6	Conc 6 (µg/mL)	Abs ± DP	Conc ± DP (µg/mL)
10,0	0,0745	9,82	0,075	9,97	0,0734	9,48	0,0737	9,58	0,0717	8,97	0,0714	8,88	0,0733±0,0015	9,44±0,44
20,0	0,1012	17,91	0,0965	16,48	0,0976	16,82	0,0995	17,39	0,1089	20,24	0,1076	19,85	0,1019±0,0052	18,11±1,57
40,0	0,1957	46,55	0,1887	44,42	0,1853	43,39	0,1888	44,45	0,1915	45,27	0,1978	47,18	0,1913±0,0047	45,21±1,42
60,0	0,2484	62,52	0,2536	64,09	0,2537	64,12	0,2439	61,15	0,2461	61,82	0,2448	61,42	0,2484±0,0043	62,52±1,31
80,0	0,2939	76,30	0,2958	76,88	0,2978	77,48	0,3097	81,09	0,293	76,03	0,29	75,12	0,2967±0,0069	77,15±2,08
100,0	0,3598	96,27	0,3638	97,48	0,3656	98,03	0,3589	96,00	0,3573	95,52	0,3589	96,00	0,3607±0,0032	96,55±0,98

Legenda: **Conc.** = concentração; **album.** = albumina; **Abs** = absorvância; **DP** = desvio padrão

Tabela 8. Resultados das absorvâncias a 750,0 nm para a construção da curva analítica **E** para albumina padrão secundário (pureza= 96,1%) e as concentração obtidas pela equação da reta **E**

Conc. album. (µg/mL)	Abs1	Conc 1 (µg/mL)	Abs2	Conc 2 (µg/mL)	Abs3	Conc 3 (µg/mL)	Abs4	Conc 4 (µg/mL)	Abs5	Conc 5 (µg/mL)	Abs6	Conc 6 (µg/mL)	Abs ± DP	Conc ± DP (µg/mL)
10,0	0,0658	9,06	0,0652	8,97	0,0659	8,77	0,0661	9,00	0,0677	9,06	0,0661	9,58	0,0658±0,0008	9,07±0,27
20,0	0,0965	17,55	0,0997	18,87	0,0944	19,90	0,0937	18,19	0,0969	17,97	0,0956	19,00	0,0965±0,0026	18,58±0,85
40,0	0,1603	39,29	0,1605	39,45	0,1793	39,52	0,1768	45,58	0,1719	44,77	0,1681	43,19	0,1603±0,0090	41,96±2,89
60,0	0,2355	56,77	0,2254	63,71	0,2076	60,45	0,2227	54,71	0,2252	59,58	0,2217	60,39	0,2355±0,0098	59,26±3,14
80,0	0,3022	86,74	0,2953	85,23	0,2919	83,00	0,2916	81,90	0,2918	81,81	0,2966	81,87	0,3022±0,0065	83,42±2,08
100,0	0,3408	94,68	0,3397	97,68	0,3408	97,32	0,3397	97,68	0,3411	97,32	0,3373	97,77	0,3408±0,0046	97,07±1,19

Legenda: **Conc.** = concentração; **album.** = albumina; **Abs** = absorvância; **DP** = desvio padrão

Tabela 9. Dados obtidos a partir do conjunto de réplicas para construção da curva analítica média

CURVA ANALÍTICA	IC	Y	Equação da reta	R ²
A	0,0025	-0,0457	y= 0,0025x-0,0457	0,992
B	0,0027	-0,0375	y= 0,0027x-0,0375	0,992
C	0,0026	-0,0379	y= 0,0026x-0,0379	0,996
D	0,0033	-0,0421	y= 0,0033x-0,0421	0,989
E	0,0031	-0,0380	y= 0,0031x-0,0380	0,993
Média±DP	0,0028±0,0003	-0,0402±0,0035	y= 0,0028x-0,0402	0,992±0,002

Legenda: **IC** = coeficiente angular e **y**= intercepto com o eixo y obtidos a partir das equações da reta das curvas analíticas **R²** = coeficiente de correlação linear; **A,B,C,D,E** réplicas da curva analítica

Figura 2. Curva analítica média para albumina padrão secundário (T= 96,1%) a 750,0 nm.

Equação 5. $y = 0,0028x + 0,0402$ com $R^2 = 0,992$

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).

O método espectrofotométrico forneceu uma curva linear dos valores da absorbância medidos em 750,0 nm contra concentrações de albumina padrão que variava entre 10,0 e 100,0 µg/mL em água destilada, confirmando dados da literatura obtidos por DIAS (2004).

O valor do coeficiente de correlação linear R^2 de 0,992 está de acordo com o critério de aceitação da legislação brasileira que exige valor de $R^2 \geq 0,99$ (BRASIL, 2003).

4.2 Precisão e exatidão

A faixa de aplicação do método analítico é validada verificando se o método fornece precisão, exatidão e linearidade aceitáveis, quando aplicado a amostras contendo analito nos extremos da faixa e dentro da mesma.

Os resultados da avaliação da precisão e da exatidão do método de Lowry modificado por Peterson para a quantificação de proteínas extraídas de mechas de cabelo caucasiano castanho claro estão apresentados na **Tabela 10**.

Tabela 10. Avaliação da precisão e da exatidão do método de Lowry modificado por Peterson para a quantificação de proteínas extraídas de mechas de cabelo caucasiano castanho claro.

Amostra		Absorvância ($\lambda = 750$ nm)	Concentração de proteína ($\mu\text{g/mL}$)	Precisão (%)	Exatidão (%)
Padrão		0,0932	20,00		
A1	1	0,0947	19,57		
	2	0,0951	19,71		
	3	0,0983	20,85		
	4	0,0952	19,75		
	5	0,0924	18,75		
	6	0,0993	21,21		
A2	1	0,0993	21,21		
	2	0,0964	20,17		
	3	0,0946	19,53		
	4	0,0993	21,21		
	5	0,0969	20,35		
	6	0,0973	20,50		
A3	1	0,0941	19,35		
	2	0,0982	20,82		
	3	0,0934	19,10		
	4	0,0954	19,82		
	5	0,0959	20,00		
	6	0,0962	20,10		
A4	1	0,0922	18,67	4,90	99,54
	2	0,0912	18,32		
	3	0,0913	18,35		
	4	0,0989	21,07		
	5	0,0921	18,64		
	6	0,0998	21,39		
A5	1	0,0996	21,32		
	2	0,0934	19,10		
	3	0,0932	19,03		
	4	0,0994	21,25		
	5	0,0949	19,64		
	6	0,0961	20,07		
A6	1	0,0935	19,14		
	2	0,0971	20,42		
	3	0,0944	19,46		
	4	0,0995	21,28		
	5	0,0935	19,14		
	6	0,0910	18,25		
M $\pm$ DP		0,0956 $\pm$ 0,0027	19,90 $\pm$ 0,97		

Legenda: A1 a A6 são amostras de 100,0mg de cabelo caucasiano e 1 a 6 são réplicas internas nas amostras M: média; DP: desvio padrão.

Segundo Valentini *et al.* (2007) a exatidão e a precisão são importantes atributos da validação da metodologia analítica. O primeiro deles pressupõe que não

existem erros sistemáticos inerentes ao processo, enquanto que o segundo reflete a dispersão dos vários resultados individuais do doseamento em relação ao valor médio estando ou não próximo do valor verdadeiro.

A resposta obtida foi considerada adequada, pois obteve precisão de 4,90% e exatidão de 99,54%

4.3 Recuperação de padrão

Na realização do teste de recuperação de padrão foram utilizados 100,0mg de cabelo caucasiano, submetido ao ensaio de avaliação de perda proteica expressa em albumina, da qual retirou-se 1,0mL da suspensão obtida adicionou-se 1,0 mL da solução padrão de concentração de 20,0 µg/mL e prosseguiu a análise conforme o método de Lowry modificado por Peterson. Os resultados estão apresentados na **Tabela 11**.

Tabela 11. Avaliação da recuperação de padrão secundário de albumina bovina (T=96,1%)

Amostra		Absorbância ($\lambda = 750,0$ nm)	Concentração de proteína (µg/mL)	Exatidão (%)
Padrão (20 µg/mL)		0,0932	20,00	
A	1	0,0996	21,32	106,60
	2	0,0934	19,10	95,53
	3	0,0932	19,03	95,17
½ P + ½ A	1	0,0964	20,66	103,30
	2	0,0965	20,21	101,07
	3	0,0933	19,07	95,35

Legenda: A amostra de 100,0mg de cabelo caucasiano P amostra padrão de 20,0 µg/mL; 1,2,3 são réplicas

A resposta obtida foi considerada adequada, pois apresentou exatidão superior a 95,0% quando comparado aos valores de padrão sem a amostra. Este resultado demonstra também que a modificação de incorporação do padrão a suspensão obtida após a amostra submetida ao ensaio de avaliação de perda proteica foi bem sucedida, pois em estudo anterior realizado por Dias (2004) verificou que a adição do padrão, este não era recuperado com boa exatidão, devido à propriedade das proteínas de adsorver as fibras capilares contribuindo ao condicionamento e proteção dos cabelos.

4.4 Sensibilidade

A partir dos resultados apresentados na **Tabela 9** pode-se calcular o Limite de Detecção e o de Quantificação, respectivamente, 3,75 µg/mL e 12,75 µg/mL de albumina. Considerou-se no limite de detecção que, nas leituras inferiores, o aparelho não fez distinção entre ruído e analito. O LQ está relacionado a menor quantidade de um composto presente em uma amostra que pode ser determinado com precisão e exatidão aceitáveis sob condições experimentais declaradas (BRASIL, 2003).

4.5 Pesquisa de interferentes

Outra característica da validação da metodologia analítica é a especificidade ou seletividade. Este atributo é definido como sendo a capacidade de medir exata e especificamente o princípio-ativo na presença de outros constituintes da amostra (USP, 2008). Na pesquisa de interferentes foram avaliadas águas de lavagem com e sem lauril sulfato de sódio aplicadas as mechas virgens e as águas de lavagem, após a aplicação das tinturas, os resultados estão apresentados na **Tabela 12**.

Tabela 12. Resultados de absorbância a 750,0 nm da pesquisa de interferentes, empregando o método de Lowry modificado por Peterson

Mechas de cabelo	Tratamento	Absorbância
Mechas sem tratamento	Umedecimento	-0,0623
		-0,0698
		-0,0987
	Água de lavagem com LSS	-0,0476
		-0,0489
		-,0,0467
Mechas após coloração	Água de lavagem	0,0065
		0,0059
		0,0062

Legenda - LSS: lauril sulfato de sódio

Esses resultados demonstraram que as formulações não interferiram no método de quantificação de perda protéica, pois os valores de absorbância estiveram abaixo do encontrados para os limites de quantificação e detecção.

4.6 Influência do tipo de tinturas oxidativas na perda proteica de diferentes tipos de cabelos caucasianos

Para atender um dos objetivos do trabalho, avaliar a influência dos agentes condicionadores nos danos causados por tinturas oxidativas aditivadas ou não, foi necessário escolher o tipo de tintura e cabelo que apresentaram maior dano para a partir destes resultados incorporar os princípios-ativos condicionadores.

A **Tabela 13** e a **Figura 4** trazem os resultados das médias de perda protéica de diferentes tipos de cabelos caucasianos, após tratamento por diferentes tipos de coloração de tinturas oxidativas.

Tabela 13. Média das perdas protéicas dos diferentes tipos de cabelo caucasiano após tratamento por diferentes tipos de coloração de tinturas oxidativas

Tratamento (Tintura oxidativa)	Perda protéica ($\mu\text{g/g}$ cabelo) / tipo de cabelo analisado			
	Grisalho	Castanho claro	Preto	Loiro Claro
Loiro claro	2580,0 ^a	1350,0 ^b	1310,0 ^b	990,0 ^c
Castanho claro	1925,0 ^A	765,0 ^B	425,0 ^C	360,0 ^D

O teste *t de Student* comparou as médias obtidas. Resultados classificados com diferentes letras apresentam diferença estatística significante, para $\alpha=5\%$, $p \leq 0,05$, $n=6$.

Figura 4. Perda proteica de mechas de diferentes tipos de cabelo caucasiano tratados com tinturas oxidativa loiro claro ou castanho claro. Resultados classificados com diferentes letras apresentam diferença estatística significante, para $\alpha=5\%$; $p \leq 0,05$, $n=6$.

De acordo com os resultados apresentados, a tintura permanente loiro claro causou mais danos à cutícula em todas as amostras do cabelo caucasiano em comparação com a castanha claro, devido à maior proporção de hidróxido de amônio 12,0 e 10,5%, respectivamente.

Segundo Gray (2001), o cabelo grisalho é muito mais poroso do que o cabelo não-grisalho. Isto significa que absorve a cor mais facilmente, mas esta pode ser igualmente removida, além disso, a presença da maior porosidade refletirá maior perda proteica após os tratamentos conforme pode-se visualizar na **Figura 4**. A partir dos dados obtidos escolheu-se a formulação de tintura capilar loiro claro para dar continuidade ao estudo de avaliação da influência de um princípio-ativo condicionador na redução da perda proteica na situação mais extrema de dano capilar. O tipo de cabelo não-grisalho (castanho claro) apresentou os maiores danos de perda proteica e serviu para dar continuidade aos experimentos, pelo fato das mulheres utilizarem tinturas capilares cada vez mais jovens e por longo tempo até o aparecimento dos cabelos grisalhos.

4.7 Influência dos agentes condicionadores na perda proteica de cabelo caucasiano tratados com tinturas oxidativa loiro claro

A **Figura 5** traz os resultados das médias de perda proteica de cabelos caucasianos tratados com tinturas oxidativa loiro claro aditivadas ou não por agentes condicionadores.

Figura 5. Perda proteica de mechas de cabelo caucasiano castanho claro submetido ou não tratamento com tinturas oxidativa loiro claro, aditivada ou não de agentes condicionadores

Legenda: **Controle:** cabelo virgem; **TB:** tintura oxidativa de coloração loiro claro; **PA1:** tintura oxidativa de coloração loiro claro *aditivada com silanetriol (and) panthenol*; **PA2:** tintura oxidativa de coloração loiro claro *aditivada com PEG-12 dimethicone*; **PA3:** tintura oxidativa de coloração loiro claro *aditivada com hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose*. Resultados classificados com diferentes letras apresentam diferença estatística significante, para $\alpha=5\%$; $p\leq 0,05$, $n=6$.

Durante o processo de coloração, as tinturas capilares proporcionam abertura demasiada das cutículas, visando otimizar a absorção dos corantes pelo córtex, e como consequência deste mecanismo, ocorre a diminuição da maciez, brilho, da penteabilidade, atributos necessários e indispensáveis em um cabelo saudável (PINHEIRO *et al*, 2002).

Considerando os resultados apresentados na **Figura 5**, as preparações que apresentaram menor perda protéica expressa em albumina bovina em mechas de cabelos caucasianos castanho claro tratadas com tintura permanente oxidativa loiro claro com e sem princípios-ativos condicionadores, foram em ordem crescente de perda proteica: cabelo virgem ($36,8\mu\text{g}$ de proteína expressa em albumina/g de cabelo)^a < *silanetriol (and) panthenol* ($254,0\mu\text{g}$ de proteína expressa em albumina/g de cabelo)^b < *PEG-12 dimethicone* ($345,5\mu\text{g}$ de proteína expressa em albumina/g de cabelo)^c < *hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose* ($364,7\mu\text{g}$ de proteína expressa em albumina/g de cabelo)^d < tintura oxidativa loiro claro ($378,7\mu\text{g}$ de proteína expressa em albumina/g de cabelo)^d. Resultados classificados com diferentes letras apresentam diferença estatística significante, para $\alpha=5\%$, $p\leq 0,05$, $n=6$.

A utilização de agentes condicionadores reduziu a perda protéica, esta ação foi relacionada ao mecanismo de ação dos agentes condicionadores **PA1** (*silanetriol (and) panthenol*) e **PA2** (*PEG-12 dimethicone*) que agem por adsorção a fibra capilar, devido as suas características hidrofóbicas e reduzem as forças intermoleculares e a tensão superficial conduzindo a formação de uma película hidrofóbica na cutícula. Exceto quando utilizado o **PA3** (*hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose*) que possui um resultado sem diferença estatística quando, comparado a utilização da tintura oxidativa loiro claro (**TB**), este fato pode estar relacionado ao fato deste princípio-ativo ser formado por proteínas hidrolisadas de alta massa molar aderidas a cutícula sendo retiradas com o processo de avaliação da perda proteica.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados experimentais demonstraram que os parâmetros analíticos e o processo de validação foram precisos, exatos, e sensíveis de acordo com os valores adequados para linearidade para albumina padrão na escala de concentração entre 10 e 100,0 µg/mL ($r^2=0,992$), com especificidade para a determinação de proteínas totais expressas como albumina em 750,0 nm com precisão de 4,90% e exatidão de (99,54%) recuperação (95,3%), limites de detecção (3,75µg/mL) e quantificação (12,75µg/mL).

Considerando os ensaios de realizados as tinturas oxidativas loiro claro geram mais danos a fibra capilar que castanho claro para cabelos caucasianos loiro claro, castanho claro, grisalho e preto.

A aditivação de tinturas capilares oxidativas de coloração loiro claro com agentes condicionadores proporcionam proteção a fibra capilar, pois reduziram a perda proteica das mechas de cabelo caucasiano de coloração castanho claro analisadas quando compara a tintura oxidativa de coloração loiro claro não aditivada de 378,7µg/ g de cabelo para 254,0µg/ g de cabelo com **PA1** (*silanetriol (and) panthenol*); 345,5µg/ g de cabelo com **PA2** (*PEG-12 dimethicone*) e para 364,7µg/g de cabelo com **PA3** (*hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose*).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

- BARROS, C.B. Validação de métodos analíticos. **Biológico**, v.64, n.2, pp.175-177, 2002.
- BERNARD, B.A. Hair biology: an update. **International Journal of Cosmetic Science**, v.24, n.1, p.13-16, 2002.
- BRADFORD, M.M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. **Analytical Biochemistry**, v.72, n.2, 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 2003. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 20 abr. 2008.
- DIAS, T.C.S. **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.
- DIAS, T.C.S.; BABY, A.R.; KANEKO, T.M.; VELASCO, M.V.R. Relaxing/straightening of afro-ethnic hair: historical overview. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v.6, n.1, p.2-5, 2007.
- DIAS, T.C.S.; 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.
- DOW CORNING. **Ficha técnica do fluido DC 193C**, 2008. 2p.
- FDA's Draft Guidance for Industry. Analytical Procedures and Methods Validation, 2001.
- GIL, E.C.; BATISTA FILHO, R.O.P. Validação de Processos. In: GIL, E.C.; ORLANDO, R.M.; MATIAS, R.; SERRANO, S.H.P. **Controle físico-químico de qualidade de medicamentos**. Campo Grande: UNIDERP, 2005. cap. 3, p.43-54.
- GRAY, J. Hair care and hair care products. **Clinics in Dermatology**, v.19, n.2, p.227-236, 2001.

* As referências bibliográficas estão de acordo com a norma NBR6023/2002, preconizada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

- INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONIZATION.** Q2B validation of Analytical Procedures: methodology, section VIII, Washington DC, 1996.
- IONQUÍMICA. **Ficha técnica Hydra-Sil**, 2008. 6p.
- Les Colorants Wackherr (LCW). **Tinturas capilares**. Encarte técnico. 2008a.
- Les Colorants Wackherr (LCW). **Ficha técnica Natpro HMS**, 2008b. 3p.
- LOWRY, O.H.; ROSEBROUGH, N.J.; FARR, L.; RANDALL, R.J. Protein measurement with Folin Phenol reagent. **Journal Biological Chemistry**, v.193, n.1, p.265-275, 1951.
- LUCARINI, A.C.; KILIKIAN, B.V. Comparative study of Lowry and Bradford methods: interfering substances. **Biotechnology Techniques**, v.13, n.1, p.149-154, 1999.
- PETERSON, G.L. A simplification of the protein assay method of Lowry *et al.* wich is more generally applicable. **Analytical Biochemistry**, v.83, n.8, p.346-356, 1977.
- PINHEIRO, A.S.; TERCI, D.; GONÇALVES, D.A.C.; PEREIRA, M.; OLIVEIRA, P.S.; ALENCASTRE, J.; MAIA, A.C.; MONTEIRO, V.; LONGO, E. Mecanismos de degradação da cor de cabelos tingidos: um novo modelo de proteção. **Cosmetic & Toiletries (Edição em Português)**, v.14, n.3, p.68-77, 2002.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, C.F.S.; MELO, L.F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v.27, n.5, p.771-780, 2004.
- SANDHU, S.S.; RAMACHANDRAN, R.; ROBBINS, C.R. 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.R. 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.
- SCHUELLER, R.; ROMANOWSKI, P. Inside the hair: in advanced hair biology model. **Cosmetic and Toiletries**, v.120, n.11, p.53-56, 2005.
- SILVA, A.L.S.; NUNES, A.S.; GESZTESI, J.L. Protein loss quantification of abraded virgin and abraded bleached hair according to Bradford assay. **Journal of Society of Cosmetic Chemists**, v.55, suppl. 1., p. S175-S179, 2004.
- SWIFT, J.A. The mechanics of fracture of human hair. **International Journal of Cosmetic Science**, v.21, n.3, p.227-239, 1999.

THE UNITED STATES PHARMACOPEIA. 30. Ed. Pharmacopeial Convention: Rockville, 2008. p.2256-2261.

VALENTINI, S.R.; SOMMER, W.A.; MATIOLI, G. Validação de métodos analíticos. **Arquivos do Mudi**, v.11, n.2, p.26-31, 2007.

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

VILLA, A.L.V.; SANTOS, J.A.; PEREIRA S.M.N.; SANTOS, E.P. Avaliação de perda protéica em cabelos étnicos pelo método *Kjeldahl*. **Cosmetic & Toiletries (Edição em Português)**, v.20, n.4, p.60-63, 2008.

Capítulo 4

AVALIAÇÃO DO DANO A HASTE CAPILAR OCASIONADO POR TINTURA OXIDATIVA ADITIVADA OU NÃO DE SUBSTÂNCIAS CONDICIONADORAS

Resumo

A fibra capilar quando exposta aos tratamentos físicos ou, também químicos, pode apresentar danos em sua estrutura e, conseqüentemente, ocorre alteração em suas propriedades mecânicas, de superfície e de cor. Mechas de cabelo caucasiano de coloração castanho claro foram submetidas ao processo de coloração com tintura oxidativa de coloração loiro claro aditivadas ou não de agentes condicionadores. Considerando os ensaios realizados, a aditivação da tintura capilar oxidativa de coloração loiro claro com agentes condicionadores **PA1** (*silanetriol (and) panthenol*), **PA2** (*PEG-12 dimethicone*) e **PA3** (*hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose*) melhoram significativamente as propriedades de resistência à penteabilidade tanto a seco como a úmido e houve a tendência de maior resistência de tração à ruptura nas mechas analisadas. Na avaliação de retenção de cor das mechas de cabelo pode-se concluir que a **PA3** não interferiu nos parâmetros colorimétricos analisados, sendo os resultados estatisticamente iguais a **TB** (tintura oxidativa de coloração loiro claro); o processo de lavagem das mechas capilares interferiu nos parâmetros das coordenadas de cor Da^* e Db^* . Após a realização dos ensaios de análise térmica pode-se concluir que os agentes condicionadores não interferiram nos resultados das curvas termogravimétricas. Entretanto, nas análises de DSC os princípios-ativos **PA1** e **PA2** inibiram a presença da degradação das fibras capilares entre 170,0 e 270,0°C, caracterizando maior proteção térmica à fibra capilar.

Palavras-chave: tintura capilar, danos da fibra capilar, penteabilidade, tração à ruptura, análise térmica, agentes condicionadores

1. INTRODUÇÃO

1.1. Fibra capilar

A fibra capilar pode ser dividida em duas partes: *raiz* e *haste*. A *haste* é a porção que se projeta da superfície da pele, enquanto a raiz está inserida na pele. A raiz provém de uma invaginação tubular da epiderme conhecida como *folículo piloso* (BERNARD, 2002).

Os cabelos humanos apresentam cerca de 65-95% do seu peso em proteínas, além de 32% de água, pigmentos lipídicos e outros componentes. Dessa forma, pode-se dizer que, quimicamente, cerca de 80% dos cabelos humanos são formados por queratina, proteína com alto grau de enxofre, proveniente do aminoácido cistina, as ligações formadas entre estes aminoácidos são responsáveis pela forma do cabelo. A queratina fornece aos cabelos força, flexibilidade, durabilidade e funcionalidade (VELASCO *et al.*, 2009).

A *haste* da fibra capilar é a responsável por conferir brilho, corpo e textura ao cabelo. Apresenta três estruturas principais: cutícula, córtex e medula, da parte externa para interna, respectivamente (SCHUELLER & ROMANOWSKI, 2005). Estas camadas possuem diferenças de aspecto marcantes, de acordo com o grupo étnico ao qual o indivíduo corresponde que, conseqüentemente, se reflete nas propriedades da *haste* capilar (DIAS *et al.*, 2007).

1.2. Tinturas capilares oxidativas

1.2.1. Características

A coloração da fibra capilar é amplamente utilizada por mulheres e por número inferior de homens que buscam alterar a cor natural do cabelo, por inúmeras razões, como: tingir/camuflar os cabelos grisalhos, alinhar com a tendência de coloração de cabelo da moda e expressar a personalidade (SHANSKY, 2007; HARRINSON e SINCLAIR, 2004).

As tinturas capilares são usualmente classificadas em temporárias, semipermanentes e permanentes, de acordo com o tempo de permanência no cabelo (SHANSKY, 2007; HARRINSON e SINCLAIR, 2004).

As tinturas capilares oxidativas permanentes compreendem os produtos mais conhecidos e utilizados pelos consumidores sendo constituídas por moléculas muito reativas que, ao reagirem entre si em meio fortemente alcalino/oxidante (peróxido de hidrogênio), originam polímeros coloridos (PINHEIRO *et al.*, 2002).

Muitos fatores podem influenciar na intensidade da coloração, como a proporção dos corantes e do peróxido de hidrogênio na tintura, além da temperatura de aplicação, valor de pH da formulação, diluição adequada e tempo de contato com o cabelo (SHANSKY, 2007; WIS-SUREL, 1999).

1.2.2. Danos causados

A fibra capilar, quando exposta às condições adversas do meio ambiente, pode apresentar danos em sua estrutura e, conseqüentemente, alterações nas suas propriedades mecânicas e de superfície. Cabelos danificados apresentam-se opacos, ressecados, ásperos, frágeis e sem brilho. Dentre as causas, têm-se: radiações solares, cuidados diários (escovação, lavagem e penteados) e tratamentos cosméticos (alisamentos, permanentes e tinturas entre outros) (ROBBINS, 2006a; 2006b; SWIFT, 1999; TATE *et al.*, 1993).

Durante o processo de coloração, as tinturas capilares proporcionam abertura demasiada das cutículas, visando otimizar a absorção dos corantes pelo córtex, e como consequência deste mecanismo, ocorre a diminuição da maciez, brilho, da penteabilidade, atributos necessários e indispensáveis em um cabelo saudável (PINHEIRO *et al.*, 2002).

Scanavez *et al.* (2003) realizaram um estudo no qual demonstraram a relação entre a mudança da cor do cabelo com os danos causados a ultra estrutura capilar. Os cabelos castanhos escuros virgens analisados passaram por processos de lavagem com solução de lauril sulfato de sódio 2% (p/v) por 2 minutos, enxaguados com água morna 40°C por 1 minuto, penteados molhados

por 12 vezes usando um pente de propileno, secos com secador de cabelos de 1300 Watts de potência e penteados novamente por 12 vezes. Esta seqüência de processos foi assumida como sendo os cuidados diários com os cabelos. O procedimento foi repetido por 5, 10, 15 e 20 vezes. Os resultados obtidos demonstram que a realização da sequência completa do tratamento diário danifica as cutículas, pois geram aumento das cavidades na endocutícula, rompendo e destacando as cutículas externas, até que as extremidades se rompam. Estes danos foram caracterizados corretamente pelas técnicas microscópicas, TEM e SEM. Para o cabelo castanho escuro a principal mudança da cor está no parâmetro luminosidade, os danos no córtex demonstraram a degradação da melanina, pois gerou um aumento da tonalidade amarela. Os resultados obtidos puderam correlacionar a mudança da coloração com os danos causados a ultra-estruturas. A redução na luminosidade é associado com o aumento na quantidade de cavidades (cutícula e/ou córtex); enquanto o amarelar das fibras capilares está associado com a degradação da melanina.

Nogueira & Joeques (2004) avaliaram a mudança da cor do cabelo e à perda protéica causadas pela radiação ultravioleta A (UVA), ultravioleta B (UVB). Foram utilizados cabelos castanhos escuros, vermelhos e loiros submetidos a radiação por lâmpada de vapor de mercúrio (simular a luz solar) UVA (365nm, intensidade de 23,0W/m²) e UVB (313nm, intensidade de 7,0W/m²) por 56, 112, 168, 224 ou 448 horas. Os resultados demonstraram que a radiação UVB é a principal responsável pela perda protéica e a UVA pela mudança da cor dos cabelos, independentemente do tipo de cabelo. As mudanças da cor dependem do tipo do cabelo, sendo mais pronunciadas para cabelos coloridos. Embora iluminar cada tipo de cabelo seja o efeito principal da radiação, observaram variações significativas em todos os parâmetros da cor após exposição ao sol e a irradiação da lâmpada. A resistência a foto oxidação dos cabelos claros e escuros parece não ser relacionada ao tipo da melanina.

Nogueira *et al.* (2004b) compararam os efeitos da exposição solar e de tratamentos de clareamento capilar nas propriedades mecânicas de cabelos castanhos escuros virgens. Os resultados demonstraram que, tanto os danos oxidativos, causados pelo clareamento do cabelo, como a exposição à radiação

influenciaram nas propriedades mecânicas de força para alongação e à ruptura por tração. As mudanças nas curvas de tração-deformação aparecem apenas após dois ciclos de descoloração indicando que a oxidação química causa uma degradação mais rápida do córtex do que a oxidação fotoquímica. Observaram também que as maiores mudanças nas propriedades mecânicas do cabelo são relacionadas principalmente à radiação solar na faixa de UVB.

Nogueira *et al.* (2004a) demonstraram que cabelos castanhos escuros virgens foram tratados com tinturas capilares permanentes (contendo peróxido de hidrogênio e amônia) ou com tinturas tonalizantes (baixa concentração de peróxido de hidrogênio e livre de amônia) de colorações loiro, preta e vermelha. Após o tempo de aplicação foram lavadas com água morna e secos em temperatura ambiente, em seguida foi determinado os valores dos parâmetros de cor: diferença de luminosidade (DL^*), da coordenadas vermelho-verde (Da^*) e amarelo-azul (Db^*), cada amostra foi submetida a 6 lavagens com xampu comercial indicado para cabelos tingidos, ao término de cada lavagem as mechas foram secas em temperatura ambiente e determinados novamente os valores dos parâmetros de cor. Para a avaliação do efeito da modificação da cor após a utilização da “prancha quente” esta foi aplicada as mechas de cabelo a temperatura de 172°C por 15 segundos e resfriadas por 10 segundos, este procedimento foi repetido por 4 vezes, também avaliou a influência da utilização do silicone *Cyclopentasiloxane (and) dimethiconol* no pré-tratamento das mechas e em seguida foram determinados os valores dos parâmetros de cor. O último experimento realizado foi avaliar o efeito do secador a 62°C em mechas de cabelo após 10 minutos de exposição, este ciclo foi repetido por 5 vezes com intervalo de 20 minutos entre cada. Como resultados obtiveram que a mudança significativa da coloração das fibras capilares ocorre unicamente quando exposto há altas temperatura durante o alisamento físico, e que a utilização do silicone no pré-tratamento a prancha quente protege a fibra de alterações de sua coloração. Entretanto os processos de lavagem e de secagem com secador de cabelo levam a redução da tonalidade da coloração dos cabelos, mas sem ter valores estatisticamente diferentes.

1.3. Substâncias condicionadoras

Uma maneira de reduzir os danos causados pelas tinturas capilares oxidativas envolve a utilização de agentes condicionantes que reduzem a força de fricção e facilitam a penteabilidade, mantendo o cabelo em estado de condicionamento ideal. Para que isto ocorra é necessário que os agentes condicionadores se depositem sobre os cabelos ou que sejam absorvidos por eles, influenciada pelo valor pH do agente condicionador, pela massa molar e pelo ponto isoelétrico do cabelo (DIAS *et al.*, 2008).

1.3.1. Mecanismo de ação dos agentes condicionadores

1.3.1.1. Aminoácidos, peptídeos e proteínas hidrolisadas

As proteínas hidrolisadas contêm grande quantidade aminoácidos livres, que contribuem ao condicionamento e proteção dos cabelos. As propriedades das proteínas hidrolisadas estão relacionadas a capacidade de penetração das moléculas dos aminoácidos livres e o estado das fibras capilares (OSHIMURA, 2008).

Os aminoácidos são caracterizados pela baixa massa molar e alta hidrofiliabilidade (modulada pelo tipo dos grupamentos presentes), sendo a difusão considerada o principal mecanismo de ação desta classe, entretanto as fibras capilares virgens possuem característica hidrofóbica agindo desta forma como barreira para o processo de difusão. Cabelos danificados têm maior afinidade pelos aminoácidos que os cabelos virgens, devido a redução da característica hidrofóbica. Adicionalmente, o aumento de grupos iônicos nos cabelos danificados também contribui para a alta afinidade (OSHIMURA, 2008; REICH *et al.*, 2009).

Os aminoácidos podem desencadear a estabilização das ligações dissulfetos que reduzem a abertura cutícula, conferindo ao cabelo maleabilidade

(REICH *et al.*, 2009). Como exemplo, temos: aminoácidos do leite, da seda, entre outros e as proteínas hidrolisadas.

1.3.1.2. Tensoativos catiônicos

Tensoativos catiônicos na forma de compostos quaternários de amônio (*quats*) são os agentes de condicionadores mais amplamente utilizados nos produtos comerciais. Entre as razões para esta popularidade são sua eficácia, versatilidade, disponibilidade, e baixo custo. Os exemplos importantes destes *quats* incluem o *stearalkonium chloride*, *cetrimonium chloride* e *dicetyldimonium chloride* (REICH *et al.*, 2009).

Devido à presença em sua composição substâncias com características catiônicas conferem substantividade à fibra capilar, pois se ligam aos sítios negativos presentes, reduzindo a abertura da cutícula. O tratamento com estes *quats* conduz, a um revestimento hidrofóbico na fibra que tornam o cabelo mais macio e mais fácil pentear. Entretanto essas propriedades dependem do grau de hidrofobicidade da porção lipofílica do tensoativo, assim aumentar o comprimento da cadeia aumenta o depósito à fibra capilar. Enquanto a hidrofobicidade é aumentada com o número de grupamentos *quats* presentes (REICH *et al.*, 2009). Os *quats* anteriormente citados não são incorporados as formulações de xampus devido a incompatibilidade com os tensoativos aniônicos.

1.3.1.3. Agentes lipofílicos

Adsorção do agente condicionante por suas características hidrofóbicas, conferindo lubrificação, redução das forças intermoleculares, baixa tensão superficial, insolubilidade na água. Estas propriedades permitem aos silicones espalharem-se facilmente na superfície do cabelo, desse modo dando forma a uma película hidrofóbica que forneça a facilidade do penteado e dão uma sensação lisa, macia ao cabelo (DIAS, 2004; REICH *et al.*, 2009).

As substâncias condicionadoras desta classe agem por intermédio de ligações hidrofóbicas de van der Waals as quais reduzem o efeito de “frizz” da fibra

capilar, pois lubrificam o fio, como exemplos: fluidos de silicone, óleos e manteigas vegetais.

Há, entretanto um grande número formulações em que os fluidos do silicone não podem ser usados, inerentes a grande porção lipofílica da molécula. Há muitos polímeros de silicone que oferecem atributos funcionais tanto em sistemas aquosos e oleosos que permanecem pela maior parte não sendo utilizado. As classes de compostos são sabidas, mas a seleção dos produtos menos conhecido pode fornecer os benefícios não oferecidos pelos produtos melhor-compreendidos (O'LENICK e O'LENICK, 2005).

A modificação do tamanho da cadeia alquílica e a da parcela silicone oferecem uma maior escala de trabalho para a aplicação dos silicones nas formulações. Três classes de compostos que oferecem esta maior facilidade aos formuladores são compostos de *PEG/PPG dimethicone*, *alkyl dimethicone* e *alkyl PEG/PPG dimethicone* (O'LENICK e O'LENICK, 2005).

1.3.1.4. Polímeros catiônicos

Os polímeros catiônicos possuem ação condicionadora, reduzindo as cargas eletrostáticas e melhorando a penteabilidade a seco. Exemplos de polímeros (poliquatérnios) desta classe são: *polyquaternium-10*, um polímero de hidroxietilcelulose quaternizado; *polyquaternium-7*, um copolímero de cloreto de dialildimetilamônio e acrilamida; *polyquaternium-11*, um copolímero de vinilpirrolidona e dimetilaminoetil metacrilato quaternizado com dimetil sulfato; *polyquaternium-16*, um copolímero de vinilpirrolidona e vinil imidazolol e *polyquaternium-6*, um homopolímero de cloreto de dialildimetilamônio (MARTINY, 2002; LOCHHEAD e HUISINGA, 2005; REICH *et al.*, 2009).

Em virtude da natureza catiônica os polímeros desta classe possuem substantividade ao cabelo. A eficácia condicionadora está relacionada a estrutura do polímero, quanto maior a cadeia polimérica maior a hidrofobicidade e a formação do filme protetor. Genericamente estes componentes se depositam no cabelo inversamente proporcional a densidade de carga catiônica presente. As

formulações que contêm estes materiais para evitar o efeito “*build up*” em consequência do acúmulo com uso contínuo (REICH *et al.*, 2009).

2. OBJETIVOS

Avaliar por diferentes metodologias (tração à ruptura; penteabilidade a seco e úmido; retenção de cor e análise térmica) os danos causados as fibras capilares por formulações de tinturas capilares oxidativas incorporadas de diferentes agentes condicionantes, após a aplicação em mechas de cabelo caucasiano.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

3.1.1. Matérias-primas/ Nomenclatura INCI

- 2,4-diaminofenoxietanol HCl / *2,4-Diaminophenoxietanol* (COVASTYLE® 2-4 DAPE da LCW do Brasil Ltda.)
- 4-Amino-2-hidroxitolueno / *4-Amino-2-aminotoluene* (Covastyle® AHT da LCW do Brasil Ltda.)
- Ácido eritórbito / *Erythorbic acid* (Covastyle® A e B da LCW do Brasil Ltda.)
- Ácido etileno diamino tetrassódico / *EDTA Na₄* (Covastyle® ED da LCW do Brasil Ltda.)
- Água oxigenada cremosa a 20 volumes/ *Hydrogen peroxide* (LBS®)
- Álcool cetosteárilico (e) fosfato de decila (e) fosfato decílico (10 OE) / *Cetearyl alcohol (and) dycetil phosphate (and) Ceteth-10 phosphate* (Crodafos® CES da Croda do Brasil Ltda.)
- Álcool cetosteárilico / *Cetearyl alcohol* (Pharmacist Manip. de Med. Ltda.)
- Associação de fenoxietanol, metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, butilparabeno e isobutilparabeno / *Phenoxyethanol (and) methylparaben (and)*

ethylparaben (and) butylparaben (and) propylparaben (and) isobutylparaben (Phenova[®] da Croda do Brasil Ltda.)

- Butil hidroxi tolueno / *BHT* (Galena Química Farmacêutica Ltda.)
- Hidróxido de amônio P.A. / *Ammonium hydroxide* (Labsynth produtos para laboratórios Ltda.)
- *m*-Aminofenol / *m-Aminophenol* (COVASTYLE[®] MAP da LCW do Brasil Ltda.)
- Metabissulfito de sódio / *Sodium metabisulfite* (Covastyle[®] MBS da LCW do Brasil Ltda.)
- *p*-Aminofenol / *p-Aminophenol* (Covastyle[®] PAP da LCW do Brasil Ltda.)
- PEG-12 dimeticone / *PEG-12 dimethicone* (DC[®] 193C da Dow Corning[®] do Brasil Ltda.)
- *p*-Fenilenodiamino / *p-Phenilenodiamine* (COVASTYLE[®] LP-PPD da LCW do Brasil Ltda.)
- Propilenoglicol / *Propylene glycol* (Henrifarma Prod. Quim. e Farm. Ltda.)
- Proteínas hidrolisadas do trigo e do leite e lactose / *Hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose* (Natpro[®] HMS da LCW do Brasil Ltda.)
- Resorcinol / *Resorcinol* (Covastyle[®] RCN da LCW do Brasil Ltda.)
- Silanetriol (e) pantenol / *Silanetriol (and) panthenol* (Hydrasil[®] da Ion química[®] Ltda.)
- *t*-Butilhidroquinona / *t-Butyl hydroquinone* (Covastyle[®] TBQ da LCW do Brasil Ltda.)
- Triglicérides dos ácidos cáprico e caprílico / *Caprylic (and) Capric Triglycerides* (Crodamol[®] GTCC da Croda do Brasil Ltda.)

3.1.2. Equipamentos e acessórios

- Balança analítica – Sartorius[®] modelo BL210S (precisão 0,0001 g)
- Balança semi analítica - Marte[®] modelo AS2000C (precisão 0,01 g)
- Banho de água quente Ultrasonic Clean[®] 1600^a Unique
- Bisnaga metálica revestida
- Cadinho de platina
- Cápsula de alumínio
- Célula calorimétrica Shimadzu[®] modelo DSC 60

- Colorímetro de reflectância Hunter® Labs Miniscan XE plus (CIELAB - Universal Software v. 4.01)
- Condicionamento de ar Springer® 1214/CE
- Dia-stron® modelo MTT175 Miniature® Tensile Tester (UvWin® PC Software)
- Espátula de plástico
- Luvas de procedimentos
- Manta de aquecimento Quimis® modelo USC-1600A
- Medidor de temperatura e umidade relativa do ar Hygro-Thermometer®
- Micrômetro Mitutoyo®
- Mixer Philips® modelo RI312
- Pincel de cerdas macias
- Termobalança Shimadzu® modelo TGA 60
- Termômetro Incoterm® ref. 5021
- Texturômetro Analyser® modelo TAXT2 (Stable Micro Systems® Texture Expert Exceed)

3.1.3. Mechas de cabelo

- Mechas de cabelo caucasiano castanho claro com 2,0 g, 20,0 cm de comprimento e 2,5 cm de largura, adquiridas junto a Bella Hair®, empresa especializada em venda de cabelos.

3.1.4. Formulações

Inicialmente, para o preparo das tinturas oxidativas, foi feita uma formulação base para ambas as tinturas. A **Tabela 1** apresenta a descrição da composição qualitativa e quantitativa em porcentagem peso/peso da formulação base para as tinturas oxidativas.

A forma cosmética emulsão foi escolhida para o desenvolvimento das formulações de tinturas capilares oxidativas, por ser a forma de apresentação mais encontrada no mercado.

Tabela 1. Composição quali e quantitativa %(p/p) da formulação base para tinturas oxidativas

Componentes		Composição
Nome químico	Nomenclatura INCI	% (p/p)
FASE OLEOSA		
Álcool cetoestearílico	<i>Cetearyl alcohol</i>	9,0
Álcool cetoestearílico (e) fosfato de decila (e) fosfato decílico (10 OE)	<i>Cetearyl alcohol (and) dycetyl phosphate (and) Ceteth-10 phosphate</i>	4,0
Triglicérides dos ácidos cáprico e caprílico	<i>Caprylic (and) Capric Triglycerides</i>	3,0
Butil hidroxi toluene	<i>BHT</i>	0,2
FASE AQUOSA		
Sistema conservante	<i>Phenoxyethanol (and) methylparaben (and) ethylparaben (and) butylparaben (and) propylparaben (and) isobutylparaben</i>	0,5
Propilenoglicol	<i>Propylene glycol</i>	3,0
Água destilada q.s.p.	<i>Aqua</i>	100,0

Foram preparados 200,0 g da formulação base para as tinturas oxidativas loiro claro. O conservante foi adicionado apenas para garantir a qualidade microbiológica durante o transporte da formulação para o Laboratório da Les Colorant Wackherr (LCW), onde foram adicionados os corantes e os demais componentes da formulação **Tabela 2**.

A partir desta formulação base foram adicionadas a mistura de corantes, amônia e água, formando a tintura oxidativa de coloração loiro claro, procedimento realizado na empresa Les Colorant Wackherr (LCW[®]) **Tabela 2**.

Tabela 2. Composição quali e quantitativa %(p/p) da formulação de tinturas oxidativas loiro claro

Componentes		Composição %
Nome químico	Nomenclatura INCI	(p/p)
Formulação base para tinturas oxidativas	--	70,00
<i>p</i> -aminofenol	<i>p-aminophenol</i>	0,10
4-amino-2-hidroxitolueno	<i>4-amino-2-aminotoluene</i>	0,06
Resorcinol	<i>Resorcinol</i>	0,05
Metabissulfito de sódio	<i>Sodium metabisulfite</i>	0,50
Ácido etileno diamino tetrassódico	<i>EDTA NA₄</i>	1,00
<i>t</i> -butilhidroquinona	<i>t-butyl hydroquinone</i>	0,20
Ácido eritórbico	<i>Erythorbic acid</i>	0,30
Hidróxido de amônio	<i>Ammonium hydroxide</i>	12,00
Água destilada q.s.p.	<i>Aqua</i>	100,00

Legenda - (--) não disponível.

Foram preparados 200,0 g da formulação de tintura oxidativa na coloração loiro claro.

Os agentes condicionadores (**Tabela 3**) foram adicionados na tintura oxidativa de coloração loiro claro na proporção de 3,0%(p/p). Essa quantidade foi

escolhida tendo em vista, os valores médios das indicações dos fabricantes de matérias-primas. As formulações formadas passam a ser denominadas de tinturas oxidativas com agentes condicionadores (ION QUIMICA, 2007; DOW CORNING, 2008; LCW, 2008b).

Tabela 3. Agentes condicionadores utilizados na tintura oxidativa de coloração loiro claro, incorporados a 3,0%(p/p) (ION QUIMICA, 2007; DOW CORNING, 2008; LCW, 2008b).

Nome químico	Nomenclatura <i>INCI</i>	Nome comercial
Silanetriol e pantenol	<i>silanetriol (and) panthenol</i>	Hydrasil®
Dimeticone copoliol	<i>PEG-12 dimethicone</i>	DC 193C®
Proteínas hidrolisadas da seda (e) leite (e) lactose	<i>hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose</i>	Natpro HMS®

3.2. Métodos

3.2.1. Preparo das tinturas oxidativas

A formulação-base foi preparada no Laboratório de Cosmetologia da Faculdade Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo, enquanto a preparação da formulação de tintura oxidativa de coloração loiro claro foi realizada no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da empresa Les Colorant Wackherr (LCW®).

3.2.1.1. Preparo da formulação base

As duas fases foram aquecidas a $70,0 \pm 5,0$ °C, em manta de aquecimento (Quimis®), sendo a fase oleosa vertida sobre a aquosa de forma lenta e constante, sob agitação mecânica, com *mixer* (Philips®), mantida por cerca de 3 minutos, até formação de uma emulsão homogênea.

A formulação-base para tinturas oxidativas correspondeu a 70% na composição da tintura final, que continha, ainda, hidróxido de amônio e os corantes necessários para obtenção da coloração desejada.

3.2.1.2. Preparo da tintura oxidativa loiro claro

No preparo, a formulação-base correspondeu à **Fase 1** e os demais componentes, exceto o hidróxido de amônio, correspondem à **Fase 2** da preparação final. Ambas foram aquecidas até $70,0 \pm 5,0$ °C, em banho de água quente (Ultrasonic Clean[®]), sendo a **Fase 2** vertida sobre a **Fase 1**, de forma lenta e constante, sob agitação mecânica, com *mixer* (Philips[®]), por cerca de 3 minutos, mantida até a formação de uma emulsão homogênea. A esta preparação foi adicionada a amônia, sob agitação mecânica constante, com auxílio de *mixer* (Philips[®]), por cerca de 2 minutos, até completa homogeneização. As formulações foram em seguida acondicionadas em bisnagas metálicas, revestidas de epóxi, de capacidade 60,0g com auxílio de espátula plástico, lacradas e armazenadas ao abrigo da luz e rotulado (LCW, 2008a).

3.2.1.3. Incorporação dos princípios-ativos

A adição dos princípios-ativos condicionadores na concentração de 3,0%(p/p) (*silanetriol (and) panthenol, PEG-12 dimethicone, hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose*) foi realizada no Laboratório de Cosmetologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo.

Estes foram adicionados a tintura oxidativa de coloração loiro claro no momento da aplicação aos cabelos, a fim de evitar possíveis interações na estabilidade da substância condicionadora considerando o pH elevado da formulação, e assim, interferir na eficácia do processo de coloração. Esse procedimento foi adotado porque o(s) agente(s) condicionador(es) que apresentasse(m) resultados adequado(s) ao estudo, poderia(m) ser adicionado(s) ao(s) produto(s) comercial(is) pelo próprio usuário, visando o melhor condicionamento do cabelo.

Foram pesados em balança granatária, 0,30 g do agente condicionador e 9,70 g da tintura oxidativa de coloração loiro claro, em béquer de vidro. A mistura foi homogeneizada manualmente por 1 minuto, utilizando espátula de plástico.

3.2.2. Preparo das mechas de cabelo

Foram preparadas mechas de cabelo caucasiano castanho claro com 2,0 g, 20,0 cm de comprimento e 2,5 cm de largura.

3.2.2.1. Lavagem das mechas

A fim de eliminar o sebo natural e a história prévia do cabelo, as mechas foram molhadas por 30 segundos com água morna a $37,0 \pm 5,0$ °C. Aplicaram-se 5,0g de solução de tensoativo (lauril sulfato de sódio) a 15% (p/v) por 30 segundos. Realizaram-se movimentos suaves entre os dedos polegar e médio, da raiz à ponta, assegurando que o movimento foi executado uniformemente por toda extensão da mecha. O tensoativo agiu por 30 segundos, em cada mecha que permaneceu em repouso. Enxaguou-se a mecha por 1 minuto com água destilada corrente a $37,0 \pm 5,0$ °C, sob vazão de 240 mL/min. Removeu-se o excesso de água passando a mecha 3 vezes entre os dedos (indicador e mediano). Foi retirado o excesso de água das mechas com auxílio de papel absorvente macio, sendo secas posteriormente à temperatura ambiente ($21,0 \pm 1,0$ °C), em um ambiente com umidade relativa de 60% ($\pm 5\%$ UR), por uma noite (DIAS, 2004 modificado).

3.2.2.2. Aplicação das tinturas nas mechas

Todos os procedimentos foram realizados usando luvas e após o cabelo ser molhado com água destilada. Em um vidro de relógio de 20 cm de diâmetro pesou-se 1,5 g da tintura e 1,5 g de água oxigenada cremosa a 20 volumes. Homogeneizou-se com auxílio de pincel de cerdas macias. Aplicou-se a tintura anteriormente preparada (contendo ou não agente condicionador) utilizando o mesmo na mecha de cabelo seco. Finalizada a aplicação da tintura, as mechas permaneceram em contato por 40 minutos. (NOGUEIRA *et al*, 2004 modificado). Após este tempo, as mesmas foram enxaguadas conforme descrito no item **3.2.2.1.**

3.2.3. Avaliação da resistência à penteabilidade

Para a realização do teste de penteabilidade foi utilizado um dinamômetro (Dia-stron[®] modelo MTT175 Miniature[®] Tensile Tester), com dois pentes não metálicos colocados num suporte.

3.2.3.1. Avaliação da resistência à penteabilidade a seco

A mecha testada foi colocada na garra superior do equipamento (célula de carga 5,0 kg). O equipamento ao ser acionado penteou a mecha analisada, por meio dos pentes que se localizam em suportes laterais (5 determinações). A separação entre o pente e a garra superior deve ser 30 milímetros (mm) e o comprimento da mecha deve ser aproximadamente 200 milímetros. A velocidade das garras durante a mensuração foi de 400 mm/mim (DIAS *et al.*, 2008 modificado).

Os resultados do trabalho necessário para os pentes passarem pela mecha foram medidos por meio do Software do equipamento (UvWin[®] PC Software) (DIAS *et al.*, 2008 modificado).

Foram preparados conjuntos com 3 mechas para serem analisadas, em cada tratamento, seguindo seguinte esquema:

- Mechas de cabelo virgem;
- Mechas tratadas apenas com tintura capilar oxidativa de coloração loiro claro;
- Mechas tratadas com cada tintura capilares oxidativas aditivada com *Silanetriol (and) panthenol*;
- Mechas tratadas com cada tintura capilares oxidativas aditivada com *PEG-12 dimethicone*;
- Mechas tratadas com cada tintura capilares oxidativas aditivada com *Hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose*.

3.2.3.2. Avaliação da resistência à penteabilidade a úmido

Para a realização do teste de resistência à penteabilidade a úmido as mechas foram umidificadas por 30 segundos com água destilada corrente a $37,0 \pm 5,0$ °C, sob vazão de 240 mL/min. Removeu-se o excesso de água passando a mecha 3 vezes entre os dedos (indicador e mediano).

Repetiram-se os procedimentos para o teste da resistência a penteabilidade a seco conforme descrito no item **3.2.3.1**.

3.2.4. Avaliação da resistência a tração à ruptura

Separaram-se amostras de cada mecha de cabelo caucasiano castanho padronizado, com 5,0 cm de comprimento, medido com régua milimétrica, com e sem tratamento com tinturas oxidativas associadas ou não de agentes condicionadores, constituídas de 20 fibras cada. Estas foram separadas, identificadas e medidas em seu diâmetro, por meio do uso de um Micrômetro Mitutoyo®, em três posições distintas (10,0 mm da raiz, porção mediana e 10,0 mm da ponta) de todas as fibras analisadas. A média dos três diâmetros obtidos foi utilizada no cálculo da área das fibras.

O cálculo do diâmetro médio das fibras, assim como seu comprimento padronizado em 5,0 cm, permitiu-nos calcular a área de cada fibra capilar segundo a **Equação 1** e, com os dados da força necessária para rompê-las, calcular a tração à ruptura.

$$\text{Equação 1. } \textit{Área total do cabelo} = 2.\pi.r.h + 2.\pi.r^2$$

Legenda - $\pi = pi = 3,14$; r = raio da fibra capilar; h = comprimento da fibra capilar

Para a determinação da tração à ruptura das fibras capilares foi utilizado um Texturômetro Analyser® modelo TAXT2, operando com velocidade de tração das garras de 300 mm/min, distância para teste de 40,0 mm, carga de 25,0 kg e sensibilidade de 0,49 N. Cada fibra capilar foi presa em garras pela parte superior e inferior do equipamento, que tracionam o fio analisado.

Mediante a ruptura das fibras, quando tensionadas conforme os parâmetros descritos acima, mede-se a força máxima exercida em N.

Os resultados foram analisados pelo programa de computação do equipamento (Stable Micro Systems® Texture Expert Exceed) (DIAS *et al.*, 2008 modificado).

A partir dos resultados obtidos utilizou-se a **Equação 2** para o cálculo da tração à ruptura.

$$\text{Equação 2. } \frac{F \text{ (N)}}{A \text{ (mm}^2\text{)}}$$

Legenda: *F= Força em Newton para a ruptura da fibra A= Área em mm² da fibra capilar calculada pela Equação 1*

As amostras utilizadas foram as mesmas do item resistência a penteabilidade **3.2.3.1**.

3.2.5. Avaliação da colorimetria e brilho das fibras capilares

As alterações de cor foram obtidas por meio de medidas de reflectância difusa realizadas em espectrofotômetro específico. O equipamento varre a faixa espectral de 360 a 740 nm, sendo a iluminação difusa proveniente de uma lâmpada de xenônio. As condições de operação são: configuração **CRIIS** (**C**: calibração com cerâmica branca; **R**: reflectância; **I**: radiação ultravioleta inclusa; **I**: componente especular inclusa e **S**: abertura para pequenas amostras), iluminante D65 e ângulo de observação de 10° (SCANAVEZ *et al.*, 2000).

As medidas foram realizadas no meio de cada mecha, sendo obtidas quintuplicadas de medida girando-se a mecha na porta-amostras do equipamento (SCANAVEZ *et al.*, 2000).

As amostras utilizadas foram as mesmas do item resistência a penteabilidade **3.2.3.1** e repetida as análises após 5 e 10 lavagens realizadas uma por dia conforme descrito no item **3.2.2.1** a fim de avaliar e a influência dos agentes condicionadores na retenção de cor nas fibras capilares.

Para o cálculo dos parâmetros de diferença de cor, o software do equipamento utiliza uma referência interna, sendo necessário que as medidas de reflectância difusa sejam realizadas inicialmente com as mechas controle.

Utilizando a equação de cor CIELAB (Commission International on Illumination L^* , a^* , b^*), serão obtidos valores de parâmetros de cor (L^* , a^* , b^*) e de diferença de cor (SCANAVEZ *et al.*, 2000): DL^* - parâmetro de diferença de luminosidade, sendo positivo se mais claro e negativo se mais escuro. Da^* - parâmetro de diferença de cor na coordenada vermelha-verde, sendo positivo se mais vermelho e negativo se mais verde. Db^* - parâmetro de diferença de cor na coordenada amarelo-azul, sendo positivo se mais amarelo e negativo se mais azul.

3.2.6. Análise térmica das fibras capilares

3.2.6.1. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

Para a realização do estudo termoanalítico de TG e DTG foi utilizado cadinho de platina contendo massa de amostra em torno de 15,0 mg em uma termobalança, a faixa de temperatura utilizada foi entre 25 e 800 °C, com atmosfera dinâmica de ar (50 mL.min^{-1}) com uma razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ (MONTEIRO *et al.*, 2005 adaptado).

As amostras utilizadas foram as mesmas do item resistência a penteabilidade **3.2.3.1.**

3.2.6.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para a realização das curvas de DSC foram utilizadas cápsulas de alumínio parcialmente fechadas, contendo aproximadamente 2,0 mg de amostra em uma célula calorimétrica, a faixa de temperatura utilizada foi entre 25 e 550 °C, com atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL.min^{-1}) e com uma razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ (CAO, 1999 adaptado).

As amostras utilizadas foram as mesmas do item resistência a penteabilidade **3.2.3.1.**

3.2.6.3. Tratamento estatístico

Os dados foram submetidos à análise de homogeneidade de variâncias pelo teste de Hartley. Com relação às medidas de tração à ruptura e penteabilidade a seco e a úmido foram realizadas análises de variâncias (ANOVA *one-way*), para verificar diferenças estatísticas significativas entre as amostras, e, em seguida, foi utilizado o teste de comparação de médias de Tukey, para localizar as diferenças encontradas, quando convenientes. Enquanto para as medidas de variação de luminosidade e das coordenadas de cores azul-amarelo e vermelho-verde, realizaram-se análises de variâncias (ANOVA *two-way*), para verificar diferenças estatísticas significativas entre as amostras tratadas, tendo como fonte de variação tipos de tratamentos e quantidade de lavagens, e, em seguida, foi utilizado o teste de comparação de médias de Tukey, para localizar as diferenças encontradas. Valores de $p < 0,05$ foram considerados significativos. Para todas as análises estatísticas foi utilizado o *Software Statistica 5.0*.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante o processo de coloração, as tinturas capilares proporcionam abertura demasiada da cutícula, visando otimizar a absorção dos corantes pelo córtex, e como consequência deste mecanismo, ocorre a diminuição da maciez, do brilho e da penteabilidade, atributos necessários e indispensáveis em um cabelo saudável (PINHEIRO *et al.*, 2002).

Uma maneira de minimizar os danos causados pelas tinturas capilares oxidativas envolve a utilização de agentes condicionantes que reduzem a força de fricção e facilitam a penteabilidade, mantendo o cabelo em estado de condicionamento ideal (DIAS *et al.*, 2008).

Os agentes condicionadores podem agir tanto na superfície do fio quanto na profundidade do córtex, devido à facilidade de se ligarem nos pontos agredidos da cutícula e do córtex. As ligações e as interações dos componentes dos cosméticos com a queratina são influenciadas pela carga elétrica do agente condicionador, tamanho da molécula, ponto isoelétrico do fio e pelos ingredientes previamente aderidos à cutícula (ABRAHAM *et al.*, 2009).

As proteínas hidrolisadas como: *Hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose* ligam-se à fibra por terem muitos pontos iônicos e sítios de ligações polares, dependendo da massa molar (MM) das substâncias, sendo que as de valor elevado atuam mais na cutícula, enquanto as de menor MM penetram até as camadas mais internas do fio (GRAY, 2001).

Os derivados de silício como os silicones e o silanetriol possuem grande potencial de afinidade por adsorção formando um filme (GRAY, 2001).

4.1. Avaliação da resistência à penteabilidade

A penteabilidade pode ser definida como a percepção subjetiva da dificuldade ou da facilidade com que o cabelo pode ser penteado. Isso está diretamente relacionado às forças que se opõem à ação de pentear o cabelo. Esse é um importante atributo, na avaliação do condicionamento do cabelo, pois na percepção do consumidor, a melhora da penteabilidade reflete no melhor estado de condicionamento do cabelo (VELASCO *et al.*, 2009; WORTMANN; SCHWAN-JONCYK, 2006; DIAS, 2004).

Os resultados do trabalho (J) necessários para realização do teste de penteabilidade a seco e a úmido das mechas de cabelos caucasianos castanho claro, virgem e submetidos à aplicação das tinturas oxidativas aditivadas ou não por agentes condicionadores estão apresentados na **Tabela 4** e ilustrados na **Figura 1**.

Tabela 4. Trabalho necessário (Joules) obtidos no teste de penteabilidade (média de 15 leituras) a seco e a úmido das mechas de cabelo caucasiano castanho claro, submetidas ou não ao tratamento com tinturas oxidativas aditivadas de agentes condicionadores

Análises	Amostras/ Trabalho (10^{-3} J)									
	<i>Cabelo virgem</i>		<i>TB</i>		<i>TB + PA1</i>		<i>TB + PA2</i>		<i>TB + PA3</i>	
	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido	Seco	Úmido
1	4,09	11,6	28,8	41,7	10,80	34,6	5,55	30,0	11,4	16,8
2	3,92	11,7	25,0	36,5	9,13	36,8	7,77	20,8	6,54	24,4
3	4,77	9,46	33,8	33,8	7,00	24,7	4,08	27,3	7,03	19,0
4	5,03	12,0	20,5	28,7	7,03	22,8	7,28	25,8	9,93	14,2
5	2,69	11,3	27,6	26,0	10,20	21,8	5,10	37,7	6,39	17,3
6	4,09	10,6	28,8	37,7	11,00	30,6	6,05	30,0	10,4	17,8
7	3,92	11,2	26,0	36,5	8,83	31,8	7,77	23,8	6,54	22,4
8	4,57	10,46	30,8	34,8	7,10	24,7	4,58	26,3	7,53	19,0
9	5,13	12,0	22,5	29,7	7,13	23,8	7,28	26,8	9,93	15,2
10	2,89	11,3	27,6	28,0	10,10	26,8	5,60	34,7	6,89	17,3
11	4,09	11,4	28,8	39,7	10,60	31,6	5,55	30,0	10,2	17,8
12	3,92	11,4	26,0	36,5	8,53	33,8	7,17	27,8	6,94	21,4
13	4,17	9,66	29,8	34,8	7,60	24,7	4,38	27,3	7,43	19,0
14	5,03	12,0	24,5	28,7	7,23	23,8	6,98	25,8	9,73	16,2
15	3,69	11,8	27,6	27,0	10,20	26,8	5,10	30,7	6,99	17,3
M ± DP	4,10±0,91	11,2±1,01	27,1±4,9	33,34±6,23	8,82±1,75	28,2±7,02	5,95±1,54	28,3±6,21	8,25±2,26	18,3±3,82

Legenda: TB: tintura oxidativa de coloração loiro claro; PA1: Silanetriol (and) panthenol; PA2: PEG-12 dimethicone; PA3: hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose

Figura 1. Trabalho necessário (J) para pentear a seco e a úmido as mechas de cabelo caucasiano analisadas **Legenda:** **CV:** cabelo virgem; **TB:** tintura oxidativa de coloração loiro claro; **PA1:** tintura oxidativa de coloração loiro claro *aditivada com silanetriol (and) panthenol*; **PA2:** tintura oxidativa de coloração loiro claro *aditivada com PEG-12 dimethicone*; **PA3:** tintura oxidativa de coloração loiro claro *aditivada com hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose*. Resultados classificados com diferentes letras apresentam diferença estatística significativa, para $\alpha=5\%$; $p \leq 0,05$, $n=15$.

Com relação aos resultados de penteabilidade a seco e a úmido, conforme se pode visualizar na **Figura 1**, a aplicação da tintura oxidativa de coloração loiro claro (**TB**) resultou aumento do trabalho necessário para a realização do teste em ambas as situações quando comparado ao cabelo virgem (**CV**), o inverso foi observado quanto comparado os resultados das tinturas oxidativas de coloração loiro claro aditivadas (**PA1** a **PA3**) com agentes condicionadores com a não aditivada (**TB**). Essa observação foi confirmada pela análise estatística.

Para o teste de penteabilidade a seco, a ANOVA *one-way* encontrou $F(4; 70)=350$, com $p < 0,00$. O teste Tukey identificou diferenças estatisticamente significativas entre os cabelos virgens (**CV**) e os tratados com a tintura oxidativa de coloração loiro claro não aditivada (**TB**) ($p < 0,00$); e com os tratados com a tintura oxidativa de coloração loiro claro aditivada com o princípio-ativo *silanetriol (and) panthenol* (**PA1**) ($p < 0,00$), *hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose* (**PA3**) ($p < 0,00$), entre os cabelos tratados com **TB** e **PA1** ($p < 0,00$),

PA2 ($p<0,00$) e **PA3** ($p<0,00$). E entre os cabelos tratados com **PA2** e **PA1** ($p<0,01$), e com **PA3**. Este comportamento não foi observado quando comparou-se com *PEG-12 Dimethicone* (**PA2**) ($p=0,07$), e quando comparados **PA1** e **PA3** ($p=0,92$).

Para o teste de penteabilidade a úmido, a ANOVA *one-way* encontrou $F(4; 70)=81$, $p < 0,00$. O teste Tukey identificou diferenças entre **CV** e **TB** ($p<0,00$), **PA1** ($p<0,00$), **PA2** ($p<0,00$), e **PA3** ($p<0,00$). E entre **TB** e **PA1** ($p<0,00$), e também com **PA2** ($p<0,00$), e com **PA3** ($p<0,00$). E também entre os cabelos tratados com **PA3** e **PA1** ($p<0,01$), e com **PA2** ($p<0,01$). Entretanto não apresentou diferença estatisticamente significativa quando comparados **PA1** e **PA2** ($p=0,99$).

4.1.1. Síntese dos resultados e discussão

Analisando a **Figura 1**, os resultados em ordem crescente de trabalho realizado (J) para realizar a penteabilidade a seco, foram: **CV** ($4,13 \times 10^{-3} \text{J}$)^a das tratadas com **PA2** ($6,01 \times 10^{-3} \text{J}$)^a **PA3** ($8,26 \times 10^{-3} \text{J}$)^b **PA1** ($8,83 \times 10^{-3} \text{J}$)^b e por último, **TB** ($27,21 \times 10^{-3} \text{J}$)^c. A mesma resposta para penteabilidade a úmido, foram: **CV** ($11,19 \times 10^{-3} \text{J}$)^a seguida das mechas tratadas com **PA3** ($18,34 \times 10^{-3} \text{J}$)^b **PA1** ($27,94 \times 10^{-3} \text{J}$)^c **PA2** ($28,32 \times 10^{-3} \text{J}$)^c e **TB** ($33,34 \times 10^{-3} \text{J}$)^d, resultados classificados com diferentes letras apresentam diferença estatística significante, para $\alpha = 5$, $p<0,05$. Quanto maior o valor do trabalho realizado mais danificada está à cutícula.

Segundo Wortmann & Schwan-Joncyk (2006), a superfície da cutícula possui coeficiente de fricção considerável em função da disposição e orientação da cutícula, influenciado pelas condições ambientais, como a umidade que eleva o seu valor, pois ocasiona maior embaraçamento das fibras capilares. Esta verificação justifica os resultados obtidos ao comparar os valores de trabalho realizado no teste de penteabilidade a seco e a úmido, em todas as amostras conforme se pode observar na **Figura 1**.

Nas fibras não tratadas quimicamente, as camadas de células da cutícula apresentam-se intimamente unidas umas as outras facilitando o ato de pentear

(WORTMANN & SCHWAN-JONCYK, 2006). Entretanto, os processos de relaxamentos químicos, descoloração e coloração influenciam no coeficiente de fricção elevando-o, pois alteram a estrutura da cutícula (DIAS *et al.*, 2008; NOGUEIRA *et al.*, 2004b; SCANAVEZ *et al.*, 2003; TATE *et al.*, 1993).

Os valores do trabalho realizado para **TB** foram maiores que os do **CV** para o teste de penteabilidade tanto a seco como a úmido, conforme visualizado na **Figura 1**, estes resultados corroboram com os demonstrado por Robbins e Crawford (1991) e por Tate *et al.* (1993) que tratamentos oxidativos ocasionam danos a cutícula e influenciam negativamente nas propriedades mecânicas de penteabilidade e de tensão-deformação a seco e a úmido dos cabelos.

A **Tabela 2** apresenta os resultados de redução de trabalho em porcentagem das amostras tratadas com tinturas oxidativas de coloração loiro claro aditivadas comparativamente a não aditivada. Para este cálculo foi considerado o trabalho realizado para **TB** como 100% e então foi calculado os valores de redução em (%) dos princípios-ativos.

Figura 2. Influência dos agentes condicionadores na redução do trabalho realizado (%) para o teste de penteabilidade a seco e úmido quando comparado as mechas tratadas com tintura oxidativa de coloração loiro claro **Legenda:** **PA1:** tintura oxidativa de coloração loiro claro aditivada com *silanetriol* (and) *panthenol*; **PA2:** tintura oxidativa de coloração loiro claro aditivada com *PEG-12 dimethicone*; **PA3:** tintura oxidativa de coloração loiro claro aditivada com *hydrolysed silk* (and) *hydrolysed milk protein* (and) *lactose*

Comparando os resultados de redução de trabalho realizado (%), das tinturas oxidativas de coloração loiro claro aditivadas (**PA1** a **PA3**) frente a (**TB**) no teste de penteabilidade a seco e a úmido apresentados na **Figura 2**, em ordem crescente para o teste de penteabilidade a seco foram o **PA1** (67,5%) seguido de **PA3** (69,6%) e por último **PA2** (77,9%); enquanto para a penteabilidade a úmido tivemos em ordem crescente: **PA2** (15,1%), **PA1** (16,2%) e **PA3** (45,0%), estes resultados confirmaram a ação positiva dos agentes condicionadores em relação à tintura oxidativa de coloração loiro claro, em ambas as condições, penteabilidade a úmido e a seco, fato esperado pelo mecanismo de ação que desempenham na cutícula e que confirmam a técnica de preparo de incorporação de substâncias condicionadoras, previamente ao seu uso, na tintura oxidativa de coloração loiro claro.

Estes resultados dos agentes condicionadores corroboram com os obtidos por Dias *et al.* (2008) que observaram a eficácia dos condicionadores *Lauryl PEG/ PPG-18/ 18 methicone; cyclopentasiloxane (and) PEG-12 dimethicone; jojoba oil e aqua (and) cystine bis-PG propyl silanetriol* proteção da propriedade de superfície (penteabilidade a seco) das fibras capilares afroétnicos tratadas com alisantes químicos a base de tioglicolato de sódio.

4.2. Avaliação da resistência a tração à ruptura

Ao se aplicar uma carga, a fibra capilar estica proporcionalmente a esta força e acarreta alongação de aproximadamente 2% de seu comprimento inicial (propriedade elástica). Em seguida, o cabelo distende rapidamente, cerca de 25 a 30% do comprimento, com o aumento moderado de carga (propriedade plástica). Mantendo-se o valor constante da força aplicada, as fibras esticam proporcionalmente à carga, até ocorrer à ruptura (WOODRUFF, 2002; VELASCO *et al.*, 2009).

Na padronização dos ensaios mecânicos, determinadas condições são importantes de serem consideradas, a fim de otimizar a reprodutibilidade da metodologia, como: número de amostras elevado e, preferencialmente, da mesma

origem, o que resulta em várias determinações; utilização de fibras capilares de comprimento reduzido (aproximadamente 5 cm) e fragmento próximo à raiz do cabelo e controle das condições ambientais (temperatura e umidade relativa) (VELASCO *et al.*, 2009).

As **Tabelas 5 a 9** apresentam os resultados obtidos no ensaio de tração à ruptura de cada amostra de cabelo caucasiano com e sem tratamento com as tinturas da coloração loiro claro, aditivadas ou não de agentes condicionadores, apresentando a força necessária para ruptura das fibras capilares, diâmetro médio das três porções das fibras e sua área média e a tração à ruptura calculada.

Tabela 5. Tração à ruptura das fibras capilares da mecha de cabelo caucasiano castanho virgem

Amostra	Força (N)	Diâmetro médio (mm)	Área (mm²)	Tração (N/mm²)
CV 1	0,69	0,059	9,268	0,075
CV 2	1,58	0,078	12,256	0,129
CV 3	0,61	0,059	9,268	0,066
CV 4	0,65	0,049	7,697	0,084
CV 5	0,85	0,056	8,797	0,097
CV 6	1,00	0,047	7,382	0,136
CV 7	1,41	0,066	10,369	0,136
CV 8	1,21	0,047	7,382	0,164
CV 9	1,29	0,070	10,998	0,117
CV 10	1,08	0,052	8,168	0,132
CV 11	0,69	0,059	9,268	0,075
CV 12	1,58	0,078	12,256	0,129
CV 13	0,61	0,059	9,268	0,066
CV 14	0,65	0,049	7,697	0,084
CV 15	0,85	0,056	8,797	0,097
CV 16	1,00	0,047	7,382	0,136
CV 17	1,41	0,066	10,369	0,136
CV 18	1,21	0,047	7,382	0,164
CV 19	1,29	0,070	10,998	0,117
CV 20	1,08	0,052	8,168	0,132
M ± DP	1,036±0,327	0,058±0,010	9,159±1,590	0,113±0,031

Legenda: CV: cabelo virgem **M**: média **DP**: desvio padrão

Tabela 6. Tração à ruptura das fibras capilares da mecha de cabelo caucasiano submetidos ao tratamento da tintura oxidativa de coloração loiro claro

Amostra	Força (N)	Diâmetro médio (mm)	Área (mm²)	Tração (N/mm²)
TB 1	1,23	0,069	10,840	0,113
TB 2	1,11	0,081	12,727	0,087
TB 3	1,07	0,068	10,683	0,101
TB 4	1,15	0,069	10,840	0,106
TB 5	1,15	0,065	10,212	0,113
TB 6	0,86	0,050	7,854	0,110
TB 7	0,85	0,053	8,325	0,102
TB 8	0,90	0,058	9,111	0,099
TB 9	0,95	0,055	8,640	0,110
TB 10	1,61	0,085	13,356	0,121
TB 11	1,23	0,069	10,840	0,113
TB 12	1,11	0,081	12,727	0,087
TB 13	1,07	0,068	10,683	0,101
TB 14	1,15	0,069	10,840	0,106
TB 15	1,15	0,065	10,212	0,113
TB 16	0,86	0,050	7,854	0,110
TB 17	0,85	0,053	8,325	0,102
TB 18	0,90	0,058	9,111	0,099
TB 19	0,95	0,055	8,640	0,110
TB 20	1,61	0,085	13,356	0,121
M ± DP	1,09±0,222	0,065±0,011	10,259±1,777	0,106±0,009

Legenda: *TB*: Tintura oxidativa base de coloração loiro claro *M*: média *DP*: desvio padrão

Tabela 7. Tração à ruptura das fibras capilares da mecha de cabelo caucasiano submetidos ao tratamento da tintura oxidativa de coloração loiro claro aditivada com o *Silanetriol (and) panthenol*

Amostra	Força (N)	Diâmetro médio (mm)	Área (mm ²)	Tração (N/mm ²)
A 1	0,54	0,050	7,854	0,069
A 2	1,49	0,060	9,426	0,158
A 3	0,94	0,070	10,998	0,086
A 4	0,89	0,050	7,854	0,114
A 5	1,07	0,056	8,797	0,121
A 6	1,65	0,080	12,570	0,131
A 7	1,24	0,056	8,797	0,141
A 8	1,56	0,058	9,111	0,171
A 9	1,21	0,061	9,583	0,126
A 10	1,66	0,070	10,998	0,150
A 11	0,54	0,050	7,854	0,069
A 12	1,49	0,060	9,426	0,158
A 13	0,94	0,070	10,998	0,086
A 14	0,89	0,050	7,854	0,114
A 15	1,07	0,056	8,797	0,121
A 16	1,65	0,080	12,570	0,131
A 17	1,24	0,056	8,797	0,141
A 18	1,56	0,058	9,111	0,171
A 19	1,21	0,061	9,583	0,126
A 20	1,66	0,070	10,998	0,150
M ± DP	1,22±0,360	0,060±0,009	9,599±1,465	0,127±0,031

Legenda: **A:** tintura oxidativa de coloração loiro claro aditivada com *Silanetriol (and) panthenol*

M: média **DP:** desvio padrão

Tabela 8. Tração à ruptura das fibras capilares da mecha de cabelo caucasiano submetidos ao tratamento da tintura oxidativa de coloração loiro claro aditivada com *PEG-12 dimethicone*

Amostra	Força (N)	Diâmetro médio (mm)	Área (mm ²)	Tração (N/mm ²)
B 1	1,54	0,079	12,413	0,124
B 2	0,86	0,058	9,111	0,094
B 3	0,92	0,064	10,054	0,092
B 4	1,10	0,061	9,583	0,114
B 5	1,08	0,062	9,740	0,111
B 6	1,24	0,055	8,640	0,143
B 7	1,01	0,061	9,583	0,106
B 8	1,12	0,057	8,954	0,126
B 9	0,96	0,061	9,583	0,101
B 10	2,10	0,051	8,011	0,262
B 11	1,54	0,079	12,413	0,124
B 12	0,86	0,058	9,111	0,094
B 13	0,92	0,064	10,054	0,092
B 14	1,10	0,061	9,583	0,114
B 15	1,08	0,062	9,740	0,111
B 16	1,24	0,055	8,640	0,143
B 17	1,01	0,061	9,583	0,146
B 18	1,12	0,057	8,954	0,126
B 19	0,96	0,061	9,583	0,101
B 20	2,10	0,051	8,011	0,222
M ± DP	1,19±0,360	0,060±0,007	9,567±1,135	0,127±0,048

Legenda: *B*: tintura oxidativa base de coloração loiro claro aditivada com *PEG-12 dimethicone*

M: média *DP*: desvio padrão

Tabela 9. Tração à ruptura das fibras capilares da mecha de cabelo caucasiano submetidos ao tratamento da tintura oxidativa de coloração loiro claro aditivada com *Hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose*

Amostra	Força (N)	Diâmetro médio (mm)	Área (mm ²)	Tração (N/mm ²)
C 1	1,30	0,057	8,954	0,145
C 2	1,33	0,078	12,256	0,109
C 3	0,88	0,056	8,797	0,100
C 4	1,54	0,057	8,954	0,172
C 5	1,25	0,067	10,526	0,119
C 6	0,85	0,049	7,697	0,110
C 7	0,87	0,052	8,168	0,107
C 8	1,36	0,077	12,098	0,113
C 9	1,45	0,072	11,312	0,128
C 10	1,31	0,067	10,526	0,124
C 11	1,30	0,057	8,954	0,145
C 12	1,33	0,078	12,256	0,109
C 13	0,88	0,056	8,797	0,100
C 14	1,54	0,057	8,954	0,172
C 15	1,25	0,067	10,526	0,119
C 16	0,85	0,049	7,697	0,110
C 17	0,87	0,052	8,168	0,107
C 18	1,36	0,077	12,098	0,113
C 19	1,45	0,072	11,312	0,128
C 20	1,31	0,067	10,526	0,124
M ± DP	1,22±0,246	0,060±0,010	9,929±1,590	0,123±0,021

Legenda: **C:** tintura oxidativa base de coloração loiro claro aditivada com *Hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose* **M:** média **DP:** desvio padrão

A partir dos resultados apresentados nas **Tabelas 5 a 9**, foi construído o gráfico comparativo entre as médias da tração à ruptura das amostras de cabelo caucasiano analisadas com e sem tratamento com as tinturas da coloração loiro claro, aditivadas ou não de agentes condicionadores, apresentado na **Figura 3**.

Figura 3. Gráfico comparativo entre as médias de tração à ruptura das amostras de cabelo caucasiano com e sem tratamento com as tinturas da coloração loiro claro, aditivadas ou não de agentes condicionadores **Legenda - CV:** cabelo virgem; **TB:** tintura oxidativa de coloração loiro claro; **PA1:** tintura oxidativa de coloração loiro claro *aditivada com silanetriol (and) panthenol*; **PA2:** tintura oxidativa de coloração loiro claro *aditivada com PEG-12 dimethicone*; **PA3:** tintura oxidativa de coloração loiro claro *aditivada com hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose*. Resultados classificados com diferentes letras apresentam diferença estatística significativa, para $\alpha=5\%$; $p \leq 0,05$, $n=20$.

Com relação aos resultados de tração à ruptura, conforme se pode visualizar na **Figura 3**, a aplicação de **TB** conduziu à redução da tração à ruptura quando comparado a **CV**, comportamento inverso quando compararam-se os resultados da tinturas oxidativa de coloração loiro claro aditivada com agentes condicionadores com a não aditivada. Os agentes condicionadores auxiliaram na proteção da fibra capilar com aumento da tração à ruptura (N/mm²) comportamento esperado pela ação destas substâncias. Essa observação não foi confirmada pela análise estatística. Para de tração à ruptura, a ANOVA *one-way* encontrou $F(4; 95)=1,95$, $p = 0,11$.

4.2.1. Síntese dos resultados e discussão

Analisando a **Figura 3** os resultados encontrados em ordem crescente de tração à ruptura (N/mm²), foram para as: mechas tratadas com **TB** ($106,0 \times 10^{-3}$ N/mm²)^a, **CV** ($117,0 \times 10^{-3}$ N/mm²)^a, tratadas com **PA3** ($123,0 \times 10^{-3}$ N/mm²)^a e, por último, **PA1** ($127,0 \times 10^{-3}$ N/mm²)^a e **PA2** ($127,0 \times 10^{-3}$ N/mm²)^a. Os resultados

classificados com diferentes letras apresentaram diferença estatística significativa, para $\alpha = 5\%$, $p < 0,05$. Quanto menor for o valor da tração à ruptura mais danificada está o córtex.

Estes resultados corroboram com aqueles obtidos por Robbins & Crawford (1991) realizaram estudo sobre a influência dos processos oxidativos na propriedade de tensão à ruptura (a seco e a úmido) e na integridade da cutícula de cabelos caucasianos de coloração castanha escuro. Os resultados obtidos demonstraram que apesar do elevado dano causado a cutícula, estes não interferiram nas propriedades de tensão do cabelo humano.

Estes resultados corroboram com os obtidos por Dias *et al.* (2008) que observaram a eficácia dos agentes condicionadores *Lauryl PEG/ PPG-18/ 18 methicone; cyclopentasiloxane (and) PEG-12 dimethicone; jojoba oil e aqua (and) cystine bis-PG propyl silanetriol* na proteção da fibra capilar da propriedade mecânica (tração à ruptura) das fibras capilares afroétnicos tratadas com alisantes químicos a base de tioglicolato de sódio com e sem estes agentes.

4.3. Avaliação da retenção de cor

Na **Tabela 10** estão apresentados os valores médios das triplicatas da avaliação da retenção das amostras de mechas de cabelo caucasiano tratadas com as tinturas da coloração loiro claro, aditivadas ou não com agentes condicionadores após uma, cinco e dez lavagens.

Tabela 10. Variações de cor das amostras de mechas de cabelo caucasiano tratadas com as tinturas da coloração loiro claro, aditivadas ou não de agentes condicionadores após uma, cinco e dez lavagens.

Tratamento	LAVAGEM								
	1ª			5ª			10ª		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
	M ± DP	M ± DP	M ± DP	M ± DP	M ± DP	M ± DP	M ± DP	M ± DP	M ± DP
CV	31,311±0,638	0,604±0,265	1,861±0,148	-	-	-	-	-	-
TB	20,712±0,805	5,866±0,316	5,719±0,322	19,892±0,282	5,461±0,111	4,753±0,331	19,906±0,335	5,094±0,298	4,424±0,445
TB + PA1	20,201±0,093	5,242±0,512	5,079±0,698	20,093±0,410	5,292±0,520	4,580±0,590	19,488±0,273	4,566±0,090	3,879±0,217
TB + PA2	20,299±1,242	4,896±0,074	4,309±0,303	19,386±0,333	4,331±0,072	3,874±0,292	18,554±0,788	3,830±0,249	3,174±0,216
TB + PA3	20,757±0,657	5,404±0,992	5,390±0,166	19,777±0,726	5,236±0,113	4,671±0,260	19,740±0,146	4,926±1,141	4,367±0,344

Legenda – CV: cabelo virgem; **TB:** tintura oxidativa de coloração loiro claro; **PA1:** *Silanetriol (and) panthenol*; **PA2:** *PEG-12 dimethicone*; **PA3:** *hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose*; **M:** média (n=15); **DP:** desvio padrão; **(-)** não realizado; **L*:** diferença de luminosidade; **a*:** diferença de cor na coordenada vermelha-verde; **b*:** diferença de cor na coordenada amarela-azul

A partir dos resultados obtidos apresentados na **Tabela 10**, foram construídos gráficos comparativos entre as variações dos parâmetros de diferença de luminosidade (DL^*), de diferença de cor na coordenadas vermelha-verde (Da^*) e amarelo-azul (Db^*) das mechas de cabelo caucasiano tratadas com as tinturas da coloração loiro claro, aditivadas ou não de agentes condicionadores após uma, cinco e dez lavagens, respectivamente, nas **Figura 4, 5 e 6**.

Figura 4. Valores do parâmetro luminosidade (DL^*) das mechas de cabelo caucasiano tratadas com as tinturas da coloração loiro claro, aditivadas ou não de agentes condicionadores após uma, cinco e dez lavagens. **Legenda:** **TB:** tintura oxidativa de coloração loiro claro; **PA1:** tintura oxidativa de coloração loiro claro aditivada com silanetriol (and) panthenol; **PA2:** tintura oxidativa de coloração loiro claro aditivada com PEG-12 dimethicone; **PA3:** tintura oxidativa de coloração loiro claro aditivada com hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose. Resultados classificados com diferentes letras apresentam diferença estatística significativa, para $\alpha=5\%$; $p\leq 0,05$, $n=15$.

Com relação aos resultados do parâmetro diferença de luminosidade (DL^*), conforme se pode visualizar na **Figura 4**, a aditivação de **TB** pelos agentes condicionadores proporcionou redução na intensidade da luminosidade na primeira lavagem, exceto quando comparado a **PA3**, e o processo de lavagem reduz os valores para ambos os tratamentos. Partes destes resultados foram confirmadas pela análise estatística.

Para o teste colorimetria, ao avaliar o parâmetro diferença de luminosidade (DL*), o teste ANOVA *two-way* encontrou as respostas: o efeito do tratamento $F(3; 32)=5,45$, com $p < 0,00$; e efeito lavagem $F(2; 64)=95,02$, com $p < 0,00$ e para a interação destes dois $F(6; 64)=7,17$, $p < 0,00$.

Quando analisado exclusivamente o efeito das lavagens, o teste Tukey identificou diferenças estatisticamente significativas entre as mechas tratadas com **TB** após a 1ª e 5ª lavagem ($p<0,00$), entre os valores após a 1ª e 10ª lavagem ($p<0,00$), entretanto, não houve diferença estatisticamente significativa entre os valores após 5ª e 10ª lavagem ($p=1,00$). A mesma avaliação foi feita para as mechas tratadas com **PA1** após a 1ª e 10ª lavagem ($p<0,00$), após 5ª e 10ª lavagem ($p=0,01$), mas não ocorreu esta resposta após a 1ª e 5ª lavagem ($p=0,99$). No mesmo raciocínio, para as mechas tratadas com **PA2** entre os valores após a 1ª e 5ª lavagem ($p<0,00$), após a 1ª e 10ª lavagem ($p<0,00$), e após 5ª e 10ª lavagem ($p<0,00$). Para as mechas tratadas com **PA3**, após a 1ª e 5ª lavagem ($p<0,00$), entre os valores após a 1ª e 10ª lavagem ($p<0,00$), entretanto, não houve diferença estatisticamente significativa entre os valores após 5ª e 10ª lavagem ($p=0,99$).

Quando analisado exclusivamente a influência dos agentes condicionadores frente à redução dos valores do parâmetro (DL*), após o mesmo número de lavagens. Temos os resultados descritos a seguir:

O teste Tukey identificou diferenças após a 1ª lavagem apenas entre as mechas tratadas com **PA1** e **PA3** ($p<0,03$), entretanto não apresentou diferença estatisticamente significativa entre **TB** e **PA1** ($p=0,07$), **PA2** ($p=0,29$), e **PA3** ($p=1,00$). Também não apresentou diferença significativa entre as mechas tratadas com **PA2** e **PA1** ($p=0,99$) e com **PA3** ($p=0,16$).

O teste Tukey identificou diferenças após a 5ª lavagem apenas entre as mechas tratadas com **PA1** e **PA2** ($p<0,00$), entretanto não apresentou diferença significativa entre as mechas tratadas com **TB** e **PA1** ($p=0,98$), e com **PA2** ($p=0,08$), e também com **PA3** ($p=1,00$). Também não apresentou diferença significativa entre as mechas tratadas com **PA 3** e **PA1** ($p=0,89$) e com **PA2** ($p=0,17$).

O teste Tukey identificou diferenças após a 10ª lavagem apenas entre as mechas tratadas com **PA2** e **TB** ($p<0,00$), **PA1** ($p<0,00$), e **PA3** ($p<0,00$), entretanto

não apresentou diferença estatisticamente significativa entre as mechas tratadas com a **TB** e **PA1** ($p=0,27$), e com **PA3** ($p=0,99$). Entre **PA3** e **PA1** ($p=0,90$).

Figura 5. Valores do parâmetro diferença de cor na coordenada vermelho-verde (Da^*) das mechas de cabelo caucasiano tratadas com as tinturas da coloração loiro claro, aditivadas ou não de agentes condicionadores após uma, cinco e dez lavagens. **Legenda:** **TB:** tintura oxidativa de coloração loiro claro; **PA1:** tintura oxidativa de coloração loiro claro aditivada com *silanetriol* (and) *panthenol*; **PA2:** tintura oxidativa de coloração loiro claro aditivada com *PEG-12 dimethicone*; **PA3:** tintura oxidativa de coloração loiro claro aditivada com *hydrolysed silk* (and) *hydrolysed milk protein* (and) *lactose*. Resultados classificados com diferentes letras apresentam diferença estatística significante, para $\alpha=5\%$; $p \leq 0,05$, $n=15$.

Com relação aos resultados do parâmetro diferença de cor na coordenada vermelho-verde (Da^*), conforme visualizado na **Figura 5**, que a aditivação de **TB** pelos agentes condicionadores conduziu redução da intensidade da coloração vermelha na primeira lavagem e este processo de lavagem reduziu os valores de cor para ambos os tratamentos **TB** e **PA1** a **PA3**. Partes dessas observações foram confirmadas pela análise estatística.

Para o teste colorimetria ao avaliar o parâmetro diferença de cor na coordenada vermelho-verde (Da^*), o teste ANOVA *two-way* encontrou para o efeito do tratamento $F(3; 32)=61,05$, com $p < 0,00$, enquanto para o efeito lavagem $F(2; 64)=86,00$, com $p < 0,00$ e para a interação destes $F(6; 64)=3,96$, com $p < 0,00$.

Quando analisado exclusivamente o efeito das lavagens, o teste Tukey identificou diferenças estatisticamente significativa entre as mechas tratadas com **TB** entre os valores após a 1ª e 10ª lavagem ($p<0,00$), entretanto não houve diferença significativa entre os valores após a 1ª e 5ª lavagem ($p=0,05$) e após 5ª e 10ª lavagem ($p=0,12$). Também houve diferença estatisticamente significativa para as mechas tratadas com **PA1** entre os valores após a 1ª e 10ª lavagem ($p<0,00$), entre após 5ª e 10ª lavagem ($p=0,00$), entretanto não houve diferença significativa após a 1ª e 5ª lavagem ($p=1,00$). Foi observada diferença estatisticamente significativa para as mechas tratadas com **PA2** entre os valores após a 1ª e 5ª lavagem ($p<0,00$), após a 1ª e 10ª lavagem ($p<0,00$), e após 5ª e 10ª lavagem ($p<0,00$). Foi observada resposta similar Para as mechas tratadas com **PA3** após a 1ª e 5ª lavagem ($p<0,00$), a 1ª e 10ª lavagem ($p<0,00$), entretanto não houve diferença estatisticamente significativa entre a 5ª e 10ª lavagem ($p=0,98$).

Quando analisado exclusivamente a influência dos agentes condicionadores frente à redução dos valores do parâmetro diferença de cor na coordenada vermelho-verde (Da^*), após o mesmo número de lavagens, temos o descrito a seguir:

O teste Tukey identificou diferença estatisticamente significativa após a 1ª lavagem entre as mechas tratadas com **TB** e **PA1** ($p<0,00$) e com **PA2** ($p<0,00$), entretanto não ocorreu esta resposta frente **PA3** ($p=1,00$). Houve diferença entre as mechas tratadas com **PA3** e **PA1** ($p=0,00$) e com **PA2** ($p=0,00$). Não ocorreu diferença estatisticamente significativa entre as mechas tratadas com **PA2** e **PA1** ($p=0,17$).

O mesmo identificou diferenças após a 5ª lavagem entre as mechas tratadas com **TB** e **PA2** ($p<0,00$), entretanto não apresentou diferença significativa frente **PA3** ($p=0,99$) e **PA1** ($p=0,95$). Houve diferença entre as mechas tratadas com **PA2** e **PA1** ($p=0,00$) e com **PA3** ($p=0,00$). Não apresentou diferença estatisticamente significativa entre as mechas tratadas com **PA3** e **PA1** ($p=0,99$).

Ocorreu diferença após a 10ª lavagem entre as mechas tratadas com **TB** e **PA1** ($p<0,00$) e **PA2** ($p<0,00$), entretanto não apresentou diferença estatisticamente significativa frente a **PA3** ($p=0,99$). Houve diferença entre as mechas tratadas com tinta **PA3** e **PA1** ($p=0,00$) e com **PA2** ($p=0,00$). Também apresentou diferença significativa entre as mechas tratadas com **PA2** e **PA1** ($p=0,00$).

Figura 6. Valores do parâmetro diferença de cor na coordenada amarelo-azul (Db^*) das mechas de cabelo caucasiano tratadas com as tinturas da coloração loiro claro, aditivadas ou não de agentes condicionadores após uma, cinco e dez lavagens. **Legenda:** **TB:** tintura oxidativa de coloração loiro claro; **PA1:** tintura oxidativa de coloração loiro claro *aditivada com silanetriol (and) panthenol*; **PA2:** tintura oxidativa de coloração loiro claro *aditivada com PEG-12 dimethicone*; **PA3:** tintura oxidativa de coloração loiro claro *aditivada com hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose*. Resultados classificados com diferentes letras apresentam diferença estatística significativa, para $\alpha=5\%$; $p \leq 0,05$, $n=15$.

Com relação aos resultados do parâmetro diferença de cor na coordenada amarelo-azul (Db^*), conforme se pode visualizar na **Figura 6**, a aditivação de **TB** pelos agentes condicionadores conduziu a redução da intensidade da coloração amarelo na primeira lavagem, o processo de lavagem reduziu os valores para ambos os tratamentos (**TB**) e (**PA1-PA3**). Partes destas observações foram confirmadas pela análise estatística.

Para o teste colorimetria, ao avaliar o parâmetro diferença de cor na coordenada amarelo-azul (Db^*), o teste ANOVA *two-way* encontrou para o efeito do tratamento $F(3; 32)=32,39$, com $p < 0,00$, enquanto para o efeito lavagem $F(2; 64)=144,73$, com $p < 0,00$ e para a interação destes $F(6; 64)=2,82$, com $p < 0,01$.

Quando analisado exclusivamente o efeito das lavagens, o teste Tukey identificou diferença estatisticamente significativa entre as mechas tratadas com **TB** entre a 1ª e a 5ª ($p < 0,00$), e a 1ª e a 10ª lavagem ($p < 0,00$), entretanto não se

observou esta resposta após a 5ª e 10ª lavagem ($p=0,39$). Para as mechas tratadas com **PA1** houve diferença estatisticamente significativa entre os valores após a 1ª e 5ª lavagem ($p<0,03$), 1ª e 10ª lavagem ($p=0,00$), e 5ª e 10ª lavagem ($p=0,00$). Para as mechas tratadas com **PA2** entre os valores após a 1ª e 10ª lavagem ($p<0,00$), a 5ª e 10ª lavagem ($p<0,00$), entretanto não houve diferença significativa entre os valores após 1ª e 5ª lavagem ($p=0,07$). Para as mechas tratadas com **PA3**, houve diferença estatisticamente significativa após a 1ª e 5ª lavagem ($p<0,00$), a 1ª e 10ª lavagem ($p<0,00$), entretanto não houve diferença significativa entre 5ª e 10ª lavagem ($p=0,91$).

Quando analisada, exclusivamente a influência dos agentes condicionadores frente à redução dos valores do parâmetro diferença de cor na coordenada amarelo-azul (Db^*), após o mesmo número de lavagens, temos as seguintes considerações:

O teste Tukey identificou diferença estatisticamente significativa após a 1ª lavagem entre as mechas tratadas com **TB** e **PA1** ($p<0,00$) e com **PA2** ($p<0,00$), entretanto não apresentou esta resposta frente às **PA3** ($p=0,39$). Houve também diferença estatisticamente significativa entre as mechas tratadas com tintura **PA2** e **PA1** ($p=0,00$) e com **PA3** ($p=0,00$) e não apresentou diferença significativa entre **PA3** e **PA1** ($p=0,47$).

O mesmo identificou diferença após a 5ª lavagem entre as mechas tratadas com **TB** e **PA2** ($p<0,00$), entretanto não apresentou este comportamento frente a **PA3** ($p=0,99$) e a **PA1** ($p=0,99$). Ocorreu diferença entre as mechas tratadas com **PA2** e **PA1** ($p<0,00$) e com **PA3** ($p<0,00$) e não apresentou diferença significativa entre as mechas tratadas com **PA3** e **PA1** ($p=0,99$).

O teste Tukey identificou diferenças após a 10ª lavagem entre as mechas tratadas com **TB** e **PA1** ($p<0,00$) e **PA2** ($p<0,00$), entretanto não ocorreu diferença significativa frente **PA3** ($p=1,00$). Entretanto apresentou diferença estatisticamente significativa entre as mechas tratadas com **PA3** e **PA1** ($p<0,00$) e com **PA2** ($p<0,00$). E entre as mechas tratadas com **PA2** e **PA1** ($p<0,00$).

4.3.1. Síntese dos resultados e discussão

Analizando exclusivamente a influência dos agentes condicionadores frente à redução dos valores do parâmetro (DL*), após o mesmo número de lavagens conforme a **Figura 4** os resultados em ordem decrescente após **1ª lavagem** foram: para as mechas as tratadas com **PA3** (20,75)^a, **TB** (20,71)^{a,b}, **PA2** (20,29)^{a,b} e **PA1** (20,20)^b. Para a **5ª lavagem** foram: **PA2** (20,09)^a, **TB** (19,89)^{a,b}, **PA3** (19,84)^{a,b} e **PA1** (19,38)^b. Os resultados em ordem decrescente após a **10ª lavagem** foram: **TB** (19,90)^a, **PA3** (19,74)^a, **PA1** (19,48)^a e **PA2** (18,55)^b. Os resultados classificados com diferentes letras apresentam diferença estatisticamente significativa, para $\alpha=5\%$, $p<0,05$.

A redução dos valores do parâmetro diferença de cor na coordenada vermelho-verde (Da*), após o mesmo número de lavagens conforme a **Figura 5** os resultados em ordem decrescente após **1ª lavagem** foram: **PA3** (5,87)^a, **TB** (5,86)^a, **PA1** (5,24)^b e **PA2** (4,89)^b. Após a **5ª lavagem** foram: **TB** (5,46)^a, **PA3** (5,38)^{a,b}, **PA1** (5,29)^b e **PA2** (4,33)^c. Os resultados em ordem decrescente após a **10ª lavagem** foram: **TB** (5,24)^a, **PA3** (5,23)^a, **PA1** (4,56)^b e **PA2** (3,83)^c, resultados classificados com diferentes letras apresentam diferença estatisticamente significativa, para $\alpha=5\%$, $p<0,05$.

A redução dos valores do parâmetro diferença de cor na coordenada amarelo-azul (Db*), após o mesmo número de lavagens conforme apresentado na **Figura 6**, os resultados em ordem decrescente após **1ª lavagem** foram: para as mechas as tratadas com **TB** (5,71)^a, **PA3** (5,39)^{a,b}, **PA1** (5,07)^b e **PA2** (4,30)^c. Os resultados em ordem decrescente após a **5ª lavagem** foram: para as mechas as tratadas com **TB** (4,75)^a, **PA3** (4,67)^a, **PA1** (4,60)^a e **PA2** (3,87)^b. Os resultados em ordem decrescente após a **10ª lavagem** foram: para as mechas as tratadas com **PA3** (4,46)^a seguidas de **TB** (4,42)^a seguidas de **PA1** (3,87)^b e por último de **PA2** (3,17)^c, resultados classificados com diferentes letras apresentam diferença estatisticamente significativa, para $\alpha=5\%$, $p<0,05$.

Os resultados de alterações de cor mostram que, a aditivação de **TB** pelos agentes condicionadores **PA1** e **PA2**, altera o processo de coloração proporciona uma variação na cor do cabelo.

As mechas tratadas pelo **PA1** apresentaram redução estatisticamente significativa dos valores do parâmetro (DL^*) comparando-se com a **TB** após a 1ª e 5ª lavagem, refletindo a redução da luminosidade do cabelo, entretanto esta resposta não foi observada após a 10ª lavagem, refletindo na estabilização desta característica entre todas as amostras. Também apresentou redução significativa dos valores dos parâmetros (Da^*) e (Db^*) comparando-se com a **TB** desde após a 1ª lavagem, refletindo na redução da tonalidade avermelhada (Da^*) e amarelada (Db^*) desenvolvidas pelo processo de coloração.

As mechas tratadas com o **PA2** apresentaram a redução estatisticamente significativa dos valores do parâmetro (DL^*) comparando-se com a **TB** apenas após a 10ª lavagem, refletindo na redução da luminosidade do cabelo. Também ocorreu esta resposta nos valores dos parâmetros (Da^*) e (Db^*) comparando-se com a **TB**, entretanto, observado desde a 1ª lavagem, refletindo na redução da tonalidade avermelhada (Da^*) e amarelada (Db^*) desenvolvidas pelo processo de coloração.

Estas variações podem estar relacionadas ao mecanismo de ação dos agentes condicionadores **PA1** (*Silanetriol (and) panthenol*) e **PA2** (*PEG-12 dimethicone*) que agem por adsorção a fibra capilar, devido as suas características hidrofóbicas e reduzem as forças intermoleculares e a tensão superficial conduzindo a formação de uma película hidrofóbica na cutícula durante o processo de coloração interferindo na difusão dos corantes para o interior da fibra capilar (DIAS, 2004; REICH *et al.*, 2009).

O princípio-ativo incorporado na formulação **PA3** (*hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose*) não interferiu em nenhum dos parâmetros analisados (DL^* ; Da^* e Db^*) mantendo os valores estatisticamente iguais aos da **TB**.

Analizando exclusivamente a influência do número de lavagens frente a redução dos valores do parâmetro (DL^*), dentro do mesmo tipo de tratamento conforme a **Figura 4** os resultados para as mechas tratadas com **TB** claro foram: após 1ª ($20,71^a$), 5ª ($19,89^b$) e da 10ª ($19,90^b$) lavagens. Enquanto para as tratadas com **PA1** 1ª ($20,20^a$), da 5ª ($20,09^a$) e da 10ª ($19,49^b$) lavagens. As respostas com **PA2** 1ª ($20,29^a$), da 5ª ($19,38^b$) e da 10ª ($18,55^c$) lavagens. Para as tratadas com **PA3** 1ª ($20,75^a$), da 5ª ($19,84^b$) e da 10ª ($19,74^b$) lavagens. Os resultados

classificados com diferentes letras apresentam diferença estatisticamente significativa, para $\alpha = 5\%$, $p < 0,05$.

A redução dos valores do parâmetro diferença de cor na coordenada vermelho-verde (Da^*), dentro do mesmo tipo de tratamento conforme a **Figura 5** os resultados para **TB** foram: 1ª (5,86)^a, da 5ª (5,46)^{a,b} e da 10ª (5,09)^b lavagens. Enquanto para as tratadas com **PA1** foram: 1ª (5,24)^a, da 5ª (5,29)^a e da 10ª (4,56)^b lavagens. Para as tratadas com **PA2** 1ª (4,89)^a, da 5ª (4,33)^b e da 10ª (3,83)^c lavagens. As tratadas com **PA3** foram: 1ª (5,84)^a, da 5ª (5,38)^b e da 10ª (5,23)^b lavagens. Os resultados classificados com diferentes letras apresentam diferença estatisticamente significativa, para $\alpha = 5\%$, $p < 0,05$.

A redução dos valores do parâmetro diferença de cor na coordenada amarelo-azul (Db^*), dentro do mesmo tipo de tratamento conforme a **Figura 6** os resultados para as mechas tratadas com **TB** foram: após 1ª (5,71)^a, 5ª (4,75)^b e da 10ª (4,42)^b lavagens. Enquanto para as tratadas com **PA1** foram: após 1ª (5,07)^a, da 5ª (4,60)^b e da 10ª (3,87)^b lavagens. Para as tratadas com **PA2** foram: após 1ª (4,30)^a, da 5ª (3,87)^{a,b} e da 10ª (3,17)^b lavagens. E para as tratadas com **PA3** foram: 1ª (5,39)^a, 5ª (4,67)^b e da 10ª (4,46)^c lavagens. Os resultados classificados com diferentes letras apresentam diferença estatisticamente significativa, para $\alpha = 5\%$, $p < 0,05$.

Ao avaliar as mudanças dos valores dos parâmetros de luminosidade (DL^*), coordenadas de cor vermelho-verde (Da^*) e amarelo-azul (Db^*) intragrupo verificou-se que em (DL^*) a **TB**, **PA2** e **PA3** tiveram o mesmo comportamento de redução significativa de luminosidade após 5 lavagens e houve a manutenção desta até a 10ª lavagem, enquanto **PA1** promoveu redução estatisticamente significativa da luminosidade apenas após a 10ª lavagem. Ao avaliar (Da^*) verificou-se que **TB** e **PA1** tiveram o mesmo comportamento de redução da tonalidade avermelhada apenas após a 10ª lavagem, enquanto que **PA2** e **PA3** tiveram o mesmo comportamento após 5 lavagens e manutenção desta até a 10ª lavagem para **PA2**. Ao avaliar (Db^*) verificou-se que **TB**, **PA1** e **PA2** tiveram o mesmo comportamento de redução significativa de luminosidade após 5 lavagens e manutenção até a 10ª, enquanto que para **PA3** esta resposta foi obtida após a 5ª e 10ª lavagem.

Estes resultados corroboram com Scanavez *et al.* (2003), que demonstraram que cuidados diários com os cabelos castanhos escuros virgens como os ciclos de lavagem com dispersão de lauril sulfato de sódio a 2%(p/v) por 2 minutos,

enxaguados com água morna 40°C conduziram a alterações nas propriedades de cor da fibra capilar.

4.4. Análise térmica

As **Figuras 7 a 11** apresentam as curva termogravimétricas obtidas sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) e uma razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, das amostras de cabelo caucasiano analisadas com e sem tratamento com as tinturas da coloração loiro claro, aditivadas ou não de agentes condicionadores.

Figura 7. Curvas TG/DTG obtidas a $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL.min^{-1}) da amostra cabelo virgem

Figura 8. Curvas TG/DTG obtidas a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de ar ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) da amostra cabelo submetido a tintura oxidativa base coloração loiro claro

Figura 9. Curvas TG/DTG obtidas a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de ar ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) da amostra cabelo submetido a tintura oxidativa base coloração loiro claro aditivada com *silanetriol* (and) *panthenol*

Figura 10. Curvas TG/DTG obtidas a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de ar ($50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$) da amostra cabelo submetido a tintura oxidativa base coloração loiro claro aditivada com *PEG-12 Dimethicone*

Figura 11. Curvas TG/DTG obtidas a $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ e sob atmosfera dinâmica de ar ($50\text{ mL}.\text{min}^{-1}$) da amostra cabelo submetido a tintura oxidativa base coloração loiro claro aditivada com *hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose*

A partir da análise das Curvas Termogravimétricas apresentadas nas **Figuras 7 a 11** foi construída a **Tabela 11** que apresenta os resultados de perda de massa e as temperaturas do pico de cada evento, com atmosfera dinâmica de ar (50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, para as amostras de cabelo caucasiano analisadas com e sem tratamento com as tinturas da coloração loiro claro, aditivadas ou não de agentes condicionadores.

Tabela 11. Temperatura de pico (°C) e a perda de massa (%) de cada evento ocorrido durante a realização das curvas termogravimétricas com atmosfera dinâmica de ar (50 mL min⁻¹) e uma razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹

Amostra	massa (mg)	1º Evento		2º Evento		3º Evento		4º Evento	
		Perda de massa(%)	T pico(°C)	Perda de massa(%)	T pico(°C)	Perda de massa(%)	T pico(°C)	Perda de massa(%)	T pico(°C)
CV	15,221	-11,675	62,73	-41,482	307,60	-31,358	587,24	-12,319	644,33
TB	14,726	-12,896	61,43	-43,540	293,80	-35,889	564,51	-7,701	620,86
PA1	15,569	-14,786	63,80	-43,625	292,75	-30,169	567,58	-12,506	601,73
PA2	13,540	-12,939	56,52	-43,493	307,01	-27,489	586,82	-16,052	644,86
PA3	15,745	-13,820	59,37	-42,121	290,65	-31,316	552,14	-11,521	609,82

Legenda - CV: Cabelo virgem; **TB:** tintura oxidativa de coloração loiro claro; **PA1:** silanetriol (and) panthenol; **PA2:** PEG-12 dimethicone; **PA3:** hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose

As análises de TG, DTG e DSC determinaram o nível de degradação de fibras capilares após o tratamento químico. O primeiro evento determinado pelas curvas termogravimétricas (**Tabela 11**) é referente a perda de água presente na fibra capilar, com resultados de perda de massa entre 11,6 e 14,7% (p/p), próximos aos encontrados por Barba *et al.* (2009) de 14,97 e 14,69% (p/p) para cabelos virgens e descoloridos, respectivamente. O segundo evento de perda de massa foi relacionado à denaturação da proteína capilar (queratina), conduzindo a desestruturação com degradação orgânica das macro e microfibrilas e da matriz do córtex capilar entre 292 e 307°C, o terceiro e o quarto eventos foram relacionados à completa degradação e carbonização das cadeias de queratina (MONTEIRO; LONGO, 2005).

As **Figuras 12 a 16** trazem as curvas de DSC obtidas com atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL min⁻¹) e razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Figura 12. Curva de DSC obtidas com atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL min⁻¹) e uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ da amostra cabelo virgem

Figura 13. Curva de DSC obtidas com atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL min^{-1}) e uma razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ da amostra cabelo submetido a tintura oxidativa base coloração loiro claro

Figura 14. Curva de DSC obtidas com atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL min^{-1}) e uma razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ da amostra cabelo submetido a tintura oxidativa base coloração loiro claro aditivada com *silanetriol* (and) *panthenol*

Figura 15. Curva de DSC obtidas com atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL min^{-1}) e uma razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ da amostra cabelo submetido a tintura oxidativa base coloração loiro claro aditivada com *PEG-12 dimethicone*

Figura 16. Curva de DSC obtidas com atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL min^{-1}) e uma razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ da amostra cabelo submetido a tintura oxidativa base coloração loiro claro aditivada com *hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose*

A partir da análise das curvas de DSC apresentadas nas **Figuras 12 a 16** foi construída a **Tabela 12** que apresenta os resultados de variação de energia de entalpia e as temperaturas de pico de cada evento ocorrido, durante a realização da curvas de DSC obtidas com atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL min^{-1}) e uma razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, para as amostras de cabelo caucasiano analisadas com e sem tratamento com as tinturas da coloração loiro claro, aditivadas ou não de agentes condicionadores.

Figura 17. Curvas de DSC obtidas com atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL min^{-1}) e uma razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ da amostra cabelo submetido aos diferentes tratamentos

Legenda - CV: cabelo virgem; **TB:** tintura oxidativa de coloração loiro claro; **PA1:** *Silanetriol (and) panthenol*; **PA2:** *PEG-12 dimethicone*; **PA3:** *Hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose*

Tabela 12. Temperaturas de pico (°C) e variação de energia de entalpia ΔH (J/g) de cada evento ocorrido durante a realização da curva de DSC obtidas com atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL min⁻¹) e uma razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Amostra	Massa (mg)	1º Evento		2º Evento		3º Evento		4º Evento		5º Evento	
		ΔH (J/g)	$T_{pico}(C^{\circ})$	ΔH (J/g)	$T_{pico}(C^{\circ})$	ΔH (J/g)	$T_{pico}(C^{\circ})$	ΔH (J/g)	$T_{pico}(C^{\circ})$	ΔH (J/g)	$T_{pico}(C^{\circ})$
CV	2,340	- 287,38	52,97	34,28	171,95	-71,29	252,13	-18,24	312,17	339,10	412,92
TB	1,870	-267,78	53,93	27,64	173,65	-39,41	252,47	-39,72	297,86	243,12	415,54
PA1	1,660	-146,35	52,44	40,23	171,19	---	---	-139,34	277,13	268,36	416,40
PA2	2,100	-155,40	51,84	32,05	165,75	---	---	-163,73	272,10	363,10	425,94
PA3	2,070	- 220,64	48,14	40,28	172,94	-66,97	256,93	-8,98	344,90	352,74	412,69

Legenda - CV: Cabelo virgem; **TB:** tintura oxidativa de coloração loiro claro; **PA1:** Silanetriol (and) panthenol; **PA2:** PEG-12 dimethicone; **PA3:** Hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose **ΔH (J/g):** variação de energia de entalpia; **$T_{pico}(C^{\circ})$:** temperatura de pico de cada evento

O primeiro evento decorrente das curvas de DSC (**Tabela 12**) registrou a energia necessária para o rompimento das ligações da água no cabelo e sua liberação para o ambiente (BELLETTI *et al.*, 2003). O segundo evento foi relacionado ao ponto de transição vítrea do cabelo, que a queratina semicristalina torna-se amorfa devido a denaturação térmica (WORTMANN *et al.*, 2006). Nos terceiro e quarto eventos ocorreu a desestruturação da matriz do córtex capilar e, a partir do quinto evento, ocorre a degradação completa das proteínas de queratina.

Apesar dos agentes condicionadores proporcionem melhora nas propriedades de penteabilidade e de tração à ruptura das mechas de cabelo analisados, não interferiram nos resultados de das curvas termogravimétricas, entretanto os princípios-ativos **PA1** (*silanetriol (and) panthenol*) e **PA2** (*PEG-12 dimethicone*) inibiram a presença do terceiro evento (**Tabela 12** e na **Figura 17**), entre 170,0 e 270,0°C, caracterizando proteção térmica aos cabelos. No entanto, a energia necessária para a ocorrência do quarto evento foi muito inferior quando comparada às demais amostras analisadas.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com resultados obtidos nas condições deste estudo pode-se concluir que:

- a. A ação das tinturas capilares não pode ser avaliada por um único método, pois a fibra capilar possui propriedades diversas e as metodologias de análise existentes são complementares, pois, geralmente, são aplicadas para estudar uma única característica. Portanto, o emprego de várias metodologias propicia determinações de variáveis múltiplas, isto é, a elucidação de maior número de propriedades da fibra capilar, permitindo obter resultados mais abrangentes quanto aos atributos do cabelo avaliados pela aplicação de produtos;
- b. Considerando os ensaios realizados, a aditivação de tinturas capilares oxidativas de coloração loiro claro com agentes condicionadores **PA1** (*silanetriol (and) panthenol*), **PA2** (*PEG-12 dimethicone*) e **PA3** (*hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose*) melhoram significativamente as propriedades de resistência a penteabilidade tanto a seco como a úmido e tendência de maior resistência de tração à ruptura nas mechas analisadas;
- c. Na avaliação de retenção de cor das mechas de cabelo analisadas pode-se concluir que a **PA3** (*hydrolysed silk (and) hydrolysed milk protein (and) lactose*) não interferiu nos parâmetros colorimétricos analisados, sendo os resultados estatisticamente iguais a **TB** (tintura oxidativa de coloração loiro claro); o processo de lavagem das mechas capilares interferiu nos parâmetros das coordenadas de cor Da^* e Db^* ;
- d. Após a realização dos ensaios de análise térmica pode-se concluir que os agentes condicionadores não interferiram nos resultados das curvas termogravimétricas. Entretanto, nas análises de DSC os princípios-ativos **PA1** (*Silanetriol (and) panthenol*) e **PA2** (*PEG-12 dimethicone*) inibiram a presença da degradação das fibras capilares entre 170,0 e 270,0°C, caracterizando maior proteção térmica à fibra capilar.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

- ABRAHAM, L.S.; MOREIRA, A.M.; MOURA, L.H.; GAVAZONNI, M.R.F.; ADDOR, F.A.S. Tratamentos estéticos e cuidados dos cabelos: uma visão médica (parte 2). **Surgical & Cosmetic Dermatology**, v.1, n.4, p.178-185, 2009.
- BARBA, C.; MÉNDEZ, S.; MARTÍ, M.; CODERCH, P.L. Water content of hair and nails. **Termochimica Acta**, v. xx, n.xx, p. xx, 2009 (no prelo).
- BELLETTI, K.M.S.; FERERMAN, I.H.; MENDES, T.R.O.; PIACEKESKI, A.D.; MONTEIRO, V.F.; CARREÑO, N.V.; VALENTINI, A.; LEITE, E.R.; LONGO, E. Evaluation of hair fiber hydration by differential scanning calorimetry, gas chromatography and sensory analysis. **Journal of Cosmetic Science**, v.54, p.527-535, 2003.
- BOLDUC, C.; SHAPIRO, J. Hair care products: waving, straightening, conditioning and coloring. **Clinics in Dermatology**, v.19, n.4, p.431-436, 2001.
- CAO, J. Melting study of the α -form crystallites in human hair keratin by DSC. **Termochimica Acta**, v. 335, n.1, p. 5-9, 1999.
- CORBETT, J.F. An historical review of the use of dye precursors in the formulation of commercial oxidation hair dyes. **Dyes and Pigments**, v.41, n.2, p.127-136, 1999.
- DIAS, T.C.S.; 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 Cosmetics Dermatology**, v.7, n.2, p.120-126, 2008.
- DIAS, T.C.S.; BABY, A.R.; KANEKO, T.M.; VELASCO, M.V.R. Relaxing/straightening of afro-ethnic hair: historical overview. **Journal of Cosmetics Dermatology**, v.6, n.1, p.2-5, 2007.
- DOW CORNING. **Ficha técnica do fluido DC 193C**, 2008. 2p.
- GRAY, J. Hair care and hair care products. **Clinics in Dermatology**, v.19, n.2, p.227-236, 2001.
- HARRISON, S.; SINCLAIR, R. Hair colouring, permanent styling and hair structure. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v.2, n.3-4, p.180-185, 2004.
- IONQUÍMICA. **Ficha técnica Hydra-Sil**, 2008. 6p.

* As referências bibliográficas estão de acordo com a norma NBR6023/2002, preconizada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

- JACHOWCIZ, J.; SMEWING, J. Análise da textura para justificar publicidade de produtos para cabelo. **Cosmetics & Toiletries (Edição em Português)**, v.19, n.3, p.120-126, 2007.
- Les Colorants Wackherr (LCW). **Tinturas capilares**. Encarte técnico. 2008a.
- Les Colorants Wackherr (LCW). **Ficha técnica Natpro HMS**, 2008b. 3p.
- LOCHHEAD, R.Y.; HUISINGA, L.R. Advanced in polymers for hair styling. **Cosmetic and Toiletries**, v. 120, n.5, p.59-68, 2005.
- MARTINY, S. Acetylenicpolymers for hair styling products. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 24, n.1, p. 125-132, 2002.
- MONTEIRO, V.F.; MACIEL, A.P.; LONGO, E. Thermal analysis of caucasian human hair. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.79, n.3, p.289–293, 2005.
- MOTZ-SCHALCK, L.; LEMAIRE, J. Photochemical and thermal modifications of permanent hair dyes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.147, n.2, p.225-231, 2002.
- NOGUEIRA, A.C.S.; NAKANO, A.K.; JOEKES, I. Impairment of hair mechanical properties by sun exposure and bleaching treatments. **Journal of Cosmetic Science**, v.55, n.6, p.533-537, 2004a.
- NOGUEIRA, A.C.S.; SCANAVEZ, C.; CARNELOS, C.; GASPARI, A.; JOEKES, I. Hair color changes caused by dyeing and thermal treatments. **Journal of Cosmetic Science**, v.55, n.5, p.437-447, 2004b.
- O'LENICK, A.J.; O'LENICK, T.G. Silicone compound – new formulation possibilities. **Cosmetic and Toiletries**, v. 120, n.4, p.95,98,102, 2005.
- OSHIMURA, E. Hair and amino acids. **Cosmetic and Toiletries**, v. 123, n.5, p.61-68, 2008.
- PINHEIRO, A.S.; TERCI, D.; GONÇALVES, D.A.C.; PEREIRA, M.; OLIVEIRA, P.S.; ALENCASTRE, J.; MAIA, A.C. MONTEIRO, V.; LONGO, E. Mecanismos de degradação da cor de cabelos tingidos: um novo modelo de proteção. **Cosmetic & Toiletries (Edição em Português)**,v. 14, n. 3, p. 68-77, 2002.
- REICH, C.; SU, D.; KOZUBAL,C.; LIU,Z. Hair Conditioners. In: BAREL, A.O.; PAYE, M.; MAIBACH, H.I. (Eds.). **Handbook of cosmetic science and technology**. Third edition. New York: Marcel Dekker, 2009. cap.67, p. 687-704.

- ROBBINS, C.; WEIGMANN, H.D.; RUETSCH, S.; KAMATH, Y. Failure of intercellular adhesion in hair fibers with regard to hair condition and strain conditions. **Journal of Cosmetic Science**. v. 55, n. 4, p. 351-357, 2004.
- 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. 49-58, 1991.
- ROMANOWSKI, P.; SCHUELLER, R. Tress testing procedures. **Cosmetic and Toiletries**., v. 114, n.11, p.47-52, 1999.
- RUETSCH, S.B.; WEIGMANN, H.-D. Mechanism of tensile stress release in the keratin fiber cuticle: I. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, v.47, n.1,p. 13-26, 1996.
- SCHUELLER, R.; ROMANOWSKI, P. Evaluating shine on hair. **Cosmetic and Toiletries**. v. 116, n. 12, p. 47-52, 2001.
- SCHUELLER, R.; ROMANOWSKI, P. Inside the hair: in advanced hair biology model. **Cosmetic and Toiletries**. v.120, n. 11, p.53, 54, 56, 2005.
- SHANSKY, A. A controllable progressive hair dye process. **Cosmetic and Toiletries**. v.122, n. 3, p.67-70, 72, 2007.
- TATE, M.L.; KAMATH, Y.K.; RUETSCH,S.B.; WEIGMANN, H.D. Quantification and prevention of hair damage. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, v. 44, n. 4, p. 347-371, 1993.
- 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.
- WIS-SUREL, G.M. Some challenges in modern hair colors formulations. **International Journal of Cosmetic Science**, v.21, n.4, p.327-340, 1999.
- WOODRUFF, J. Aumento da resistência mecânica dos cabelos. **Cosmetic & Toiletries (Edição em Português)**, v.14, n.5, p.62-64, 2002.
- WORTMANN, F.J.; SCHWAN- JONCYK, A. Investigating hair properties relevant for hair 'handle'. Part I: hair diameter, bending and frictional properties. **International Journal of Cosmetic Science** v. 28, n.1., p. 61-68, 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, p.219-228, 2002.

WORTMANN, F.J.; STAPELS, M.; ELLIOTT, R.; CHANDRA, L. The effect of water on the glass transition of human hair. **Biopolymers**, v. 81, p. 371–375, 2006.