

MODIFICAÇÕES CAUSADAS POR POLÍMEROS COSMÉTICOS EM FIBRAS CAPILARES.

Mileni Angolini[#], Valéria F. Monteiro, Valéria Longo, Carlos A. Paskocimas, Elson Longo.

LIEC - DQ - Universidade Federal de São Carlos – UFSCar

C. P. 676 – São Carlos (16 – 260-8214, 261-5215)

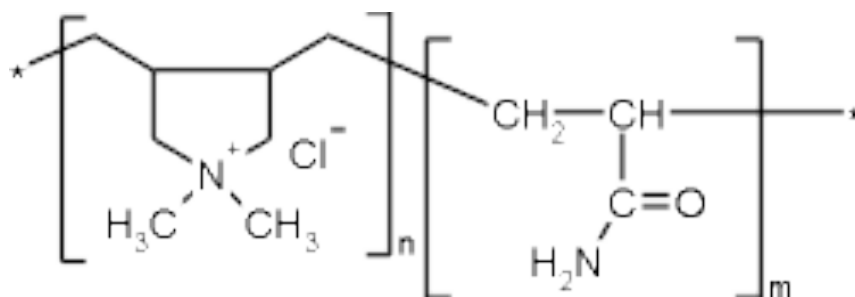
[#]mileni@liec.ufscar.br

I - OBJETIVOS

Neste trabalho, diferentes concentrações de um copolímero adicionado a formulações capilares foram avaliadas por meio de técnicas de penteabilidade, resistência mecânica e microscopia de força atômica.

II - INTRODUÇÃO

Formulações cosméticas contendo polímeros são largamente utilizadas, principalmente para cabelos danificados. Os poliquatérnios são compatíveis com a maioria dos tensoativos, principalmente os aniônicos. Um dos principais polímeros utilizados para condicionamento de cabelos é o copolímero cloreto de acrilamida e dialil dimetil amônio (DADMAC). Este copolímero é utilizado em diferentes proporções de seus polímeros formadores, acrilamida e cloreto de dialil dimetil amônio. A proporção mais estudada atualmente em formulações para cabelos é a de acrilamida ($n = 75$) e cloreto de dialil dimetil amônio ($m = 25$), Fig. 1 [1].



Onde: $n = 75$, $m = 25$.

Figura 1 – Ilustração do copolímero cloreto de acrilamida e dialil dimetil amônio.

É descrito na literatura que o copolímero DADMAC aplicado em formulações cosméticas para cabelo fornecem um decréscimo na eletricidade estática dos fios, aumento de brilho e diminuição da resistência à penteabilidade a úmido [1].

Análises de eficácia desses produtos vêm sendo descritas na literatura [2]. Jachowicz e McMullen verificaram mudanças nas propriedades mecânicas das fibras de cabelo quando tratadas com diferentes polímeros [2, 3]. A resistência mecânica de fios de cabelo é uma importante propriedade a ser estudada, pois um fio de cabelo possui uma resistência a ruptura invejável quando comparada a outros materiais. Um fio de cabelo suporta de 50 a 100 gramas de peso antes de romper. Esta resistência deve-se à conformação das cadeias polipeptídicas da proteína queratina que constitui cerca de 90% da estrutura capilar [3, 4].

A aplicação de uma tensão, em um ensaio de tração simples, resulta em uma deformação específica e em uma curva típica de tensão-deformação. Dessa curva, se extrai informações importantes como: módulo elástico (na região elástica da curva), flexibilidade ou resistência à fratura e plasticidade [4, 5].

Em um ensaio de tração simples, em fibras de cabelos, a curva típica resultante está ilustrada na Fig.1 A região "hookeana" inicial, até 2% de deformação específica, é atribuída à modificações em ângulos e espaços de ligações sem substancial modificações da estrutura. A segunda região chamada de região de escoamento, não é um fenômeno plástico, como ocorre com a maioria dos polímeros, pois há uma completa recuperação da fibra até uma extensão de aproximadamente 30%. Em deformações maiores que essa existe apenas uma pequena perda na recuperação do comprimento inicial da fibra. Nessa região,

ocorre transformação da fase helicoidal α para a fase estendida β nas microfibrilas. Na região pós escoamento, a tensão crescente observada é atribuída a um aumento na energia necessária para que a transformação $\alpha \leftrightarrow \beta$ ocorra na microfibrila que contém ligações de cistina [5].

Sob o aspecto de umidade, quanto mais água é absorvida, menor é a resistência mecânica da fibra. Assim, o módulo elástico diminui cerca de 2,5X se comparado à fibra com 0% de umidade. No entanto, maiores estudos deveriam ser realizados para verificar-se os efeitos da umidade com relação às propriedades mecânicas [5]. A hidratação por sua vez melhora as propriedades mecânicas da fibra, acredita-se que até um determinado ponto a concentração de água na fibra é benéfica.

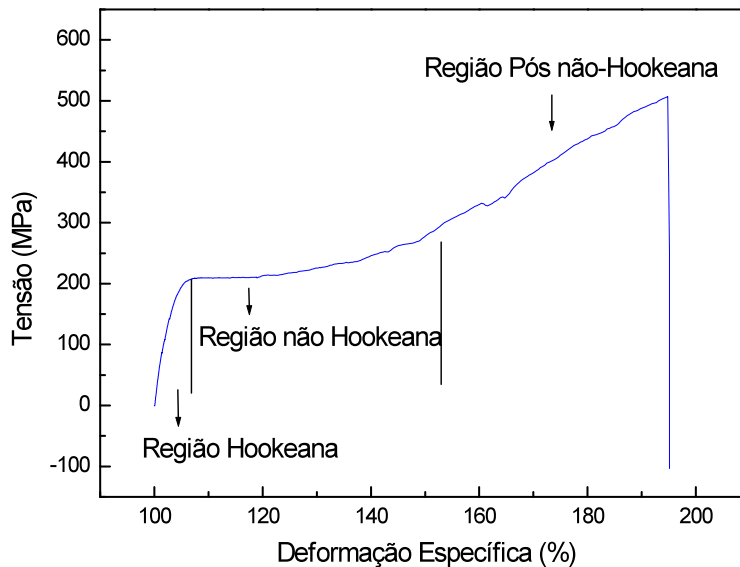


Figura 2 – Modelo de curva de resistência mecânica de fio de cabelo caucasiano.

Outra técnica de análise de mudanças em fibras de cabelo muito utilizada é a análise por microscopia de força atômica. Há várias formas de forças aplicadas na amostra. Os mais utilizados são o modo contato e não contato. No modo contato a agulha entra em contato direto com a amostra permitindo quantificação das propriedades de superfície do material analisado. No modo não contato as imagens são obtidas por oscilações intermitentes da agulha na amostra em períodos preestabelecidos [6, 7].

Smith [6] verificou detalhes da estrutura da superfície capilar não antes observada utilizando-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Tal como a observação de planificações falsas em relação ao eixo do cabelo. As bordas das cutículas tinham aparência mais serrilhada do que observada anteriormente por MEV.

You and Yu [7] obtiveram valores de rugosidade de superfície de fibras capilares submetidas a diferentes valores de pH em tampões e após diferentes tempos. Verificaram que a umidade aumenta com o aumento dos valores de pH das soluções tampão.

III - MATERIAIS E MÉTODOS

III.1 - Mechas de cabelo

As mechas de cabelos utilizadas foram adquiridas junto à De Meo Brothers N.Y. USA. Foram utilizados cabelos caucasianos, castanhos e lisos, com 250 mm de comprimento.

III.2 - Medidas de Diâmetro.

Foram realizadas 20 medidas de diâmetro a 2 cm no sentido raiz-ponta de cabelos orientais, caucasianos e afro. As medidas foram realizadas utilizando microscópio LEICA mod. DMR, calibrado com régua de 2mm, com intervalo de 0,01 mm.

III.3 – Copolímero utilizado.

Para o preparo das formulações foi utilizado o copolímero cloreto de acrilamida e dialil dimetil amônio (DADMAC), que possui peso molecular entre 100.000 e 200.000, com concentração de 40% de ativo, fornecido por Ciba Specialty Chemicals®. A formulação contendo 0,5% do produto contém 0,2% do copolímero e a formulação com 3,0% do produto contém 1,2% do copolímero.

III.4 – Formulações dos xampus utilizados

Tabela 1 – Formulações dos xampus utilizados.

Componentes	Base (%)	0,5% de produto (%)	3,0% de produto (%)
Lauril éter sulfato de sódio	20	20	20
Cocoamidopropil betaína	5	5	5
Glydant plus liquid (conservante)	0,1	0,1	0,1
DADMAC	-	0,5	3,0
Cloreto de sódio	3,5	3,5	3,5
Água qsp	100	100	100

III.5 - Ensaio de Resistência Mecânica

Todas as mechas foram inicialmente lavadas com lauril éter sulfato de sódio 10% para limpeza dos cabelos. Foram preparadas mechas com aproximadamente 1,5g cada para análise. As mechas possuíam comprimento de 25 cm. Para cada tratamento foram utilizados 80 fios.

As condições de análise foram de umidade relativa ambiente de $50\% \pm 3$, mantida em sala fechada com ar condicionado e desumidificador com temperatura relativa de $25^{\circ}\text{C} \pm 3$.

O equipamento da EMIC® dotado de dinamômetro com célula de carga de 2 Kgf acoplada a uma garra pneumática na parte superior e na parte inferior foi montada uma outra garra pneumática. Cada fio de cabelo foi preso e esticado em cada uma das extremidades pelas garras.

A célula de carga foi zerada, e o aumento na carga foi medido com o estiramento de cada fio preso por meio de garras numa velocidade de 10mm/min. Os fios foram presos a aproximadamente 2 cm no fio no sentido raiz- ponta e com distância entre as garras a 2 cm para garra pneumática

III. 6 - Ensaio de Penteabilidade

O equipamento da EMIC dotado de dinamômetro com célula de carga de 10N onde foi acoplado um sistema contendo um pente de plástico de 4 dentes/20 mm. Esta área foi utilizada para os ensaios. A célula de carga foi zerada, e o aumento na carga foi medida como se a mecha fosse transpassada por meio do pente e na velocidade de 200 mm/min. Três sucessivas medidas foram obtidas, a partir da coleta de dados das três mechas avaliadas para cada tratamento.

III.7 - Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica foi realizada utilizando o equipamento da Digital Instruments ® modelo Nanoscope IIIa. As fibras capilares foram aderidas ao porta-amostras com uma fita dupla face para análise, não havendo necessidade de recobrimento com material condutivo. As imagens foram obtidas pelo modo contato, utilizando-se agulhas de nitreto de silício com constante de força de $0,036 \text{ Nm}^{-1}$. As imagens foram obtidas com comprimento de varredura de 30 μm , sendo posteriormente tratadas com auxílio do software Nanoscope®.

IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 – Penteabilidade

Por intermédio da Figura 1 observa-se as áreas referentes à energia necessária para paralelização das fibras de cabelo submetidas a tratamentos com diferentes concentrações do copolímero DADMAC. Verifica-se que cabelos tratados com concentrações crescentes do copolímero apresentaram diminuição na resistência à penteabilidade, o que indica que o copolímero modificou a superfície capilar, diminuindo o atrito entre as fibras e entre o pente.

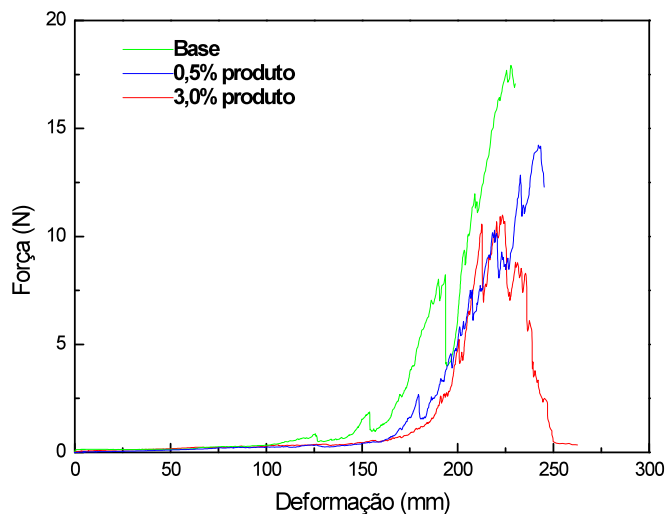


Figura 3 – Curvas de energia de resistência à penteabilidade de cabelos submetidos a diferentes tratamentos.

IV.2 - Resistência Mecânica:

A adição crescente do copolímero cloreto de acrilamida e dialil dimetil (DADMAC) amônio mostra um aumento na resistência mecânica da fibra capilar, o que é demonstrado pela tensão máxima e pelo módulo elástico, como é mostrado por meio da Tabela 1. Esse fato deve-se a uma provável maior hidratação da fibra, na qual se formam pontes de hidrogênio, que elevam a resistência mecânica da mesma. Outros fatores que confirmam essa hipótese são os valores de alongamento na ruptura. Há uma diminuição em relação à base atribuída a uma maior concentração de tensão em certas regiões em que o número de ligações é maior.

A amostra com 0,5% de produto obteve menor extensão quando comparada a que contém 3,0%, demonstrando que a deposição crescente de polímero na fibra começa a contribuir na plasticidade da mesma, formando um compósito fibra-polímero. Outra hipótese para maior deformação seria que o polímero estivesse penetrando no córtex capilar.

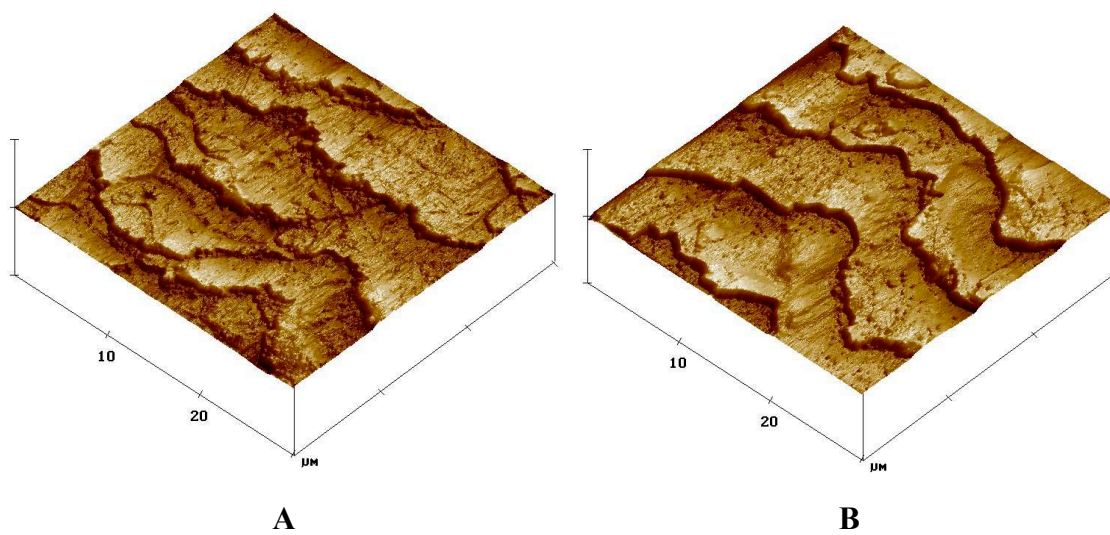
Os valores de tenacidade demonstram que o copolímero DADMAC aumenta a flexibilidade das fibras de cabelo.

Tabela 2 – Valores de propriedades mecânicas de cabelos submetidos a diferentes tratamentos.

Amostra	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo (MPa)	Tenacidade (N.mm)
Base	349,6 ± 77,35	81,54 ± 29,44	3661,0 ± 658,2	11,18 ± 0,51
0,5% de produto	422,9 ± 90,09	73,89 ± 26,12	4680,0 ± 542,8	12,18 ± 0,47
3,0% de produto	452,6 ± 95,58	80,62 ± 21,94	5826,0 ± 718,3	14,34 ± 0,44

IV.3 – Microscopia de Força Atômica

Na Figura 2 estão representadas as imagens de MFA de cabelos tratados com diferentes formulações. Por intermédio da Figura 2 A, para cabelos tratados apenas com a formulação base, observa-se que a superfície cuticular apresenta-se mais homogênea e menos rugosa quando comparada às imagens 2B a 2D, referentes a cabelos tratados com formulações contendo copolímero. Cabelos tratados com concentrações crescentes do copolímero apresentam aspecto de maior rugosidade superficial, com aparência de depósitos entre as camadas cuticulares (Fig. 2B a 2D).



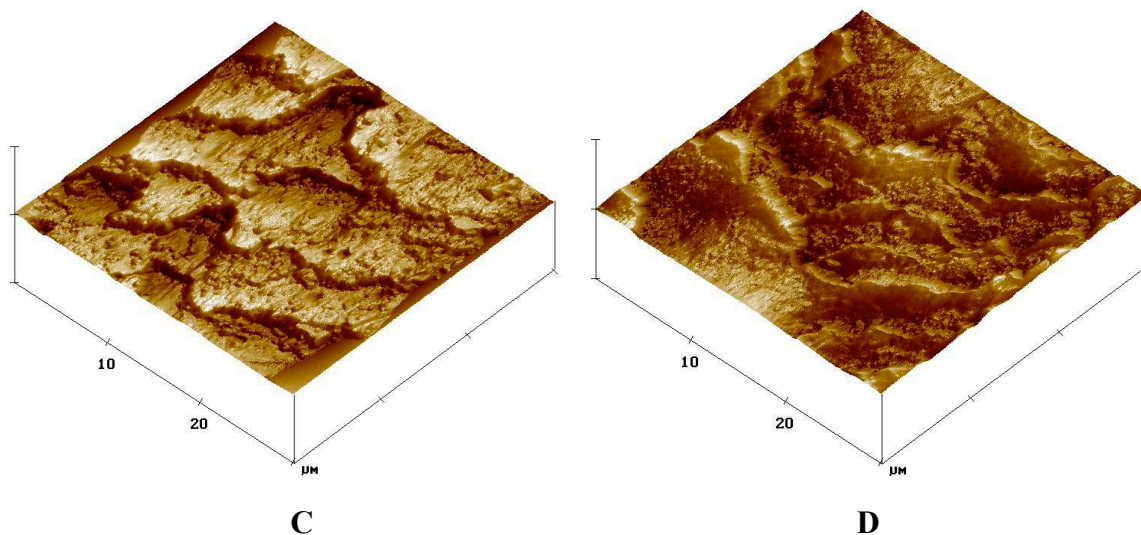


Figura 4- Microscopia de força atômica de superfície de cabelos:

- A** – Cabelo submetido a tratamento com formulação base;
- B** – Cabelo submetido a tratamento com formulação contendo 0,5% de produto;
- C** – Cabelo submetido a tratamneto com formulação contendo 3,0% de produto;
- D** – Cabelo submetido a tratamento com formulação contendo 3,0% de produto.

Os valores de rugosidade de superfícies de cabelos submetidos a tratamentos com formulações contendo ou não DADMAC são mostrados na Tabela 4. Verifica-se um aumento da rugosidade em cabelos tratados com formulações com concentrações crescentes do copolímero DADMAC. Esses valores sugerem que o copolímero deposita-se de forma crescente na superfície cuticular comparativamente a maiores concentrações do copolímero presente nas formulações testadas.

Tabela 3 – Valores de rugosidade de superfícies capilares submetidas a diferentes tratamentos.

Amostra	Rugosidade (nm)
Base	19,74 ± 5,52
0,5% de produto	25,34 ± 6,69
3,0% de produto	29,49 ± 7,62

V – CONCLUSÕES

As análises de resistência mecânica evidenciam que o copolímero DADMAC aumenta a resistência mecânica das fibras proporcionalmente à concentração crescente do ativo utilizado na formulação.

Também os valores de penteabilidade sugerem que o copolímero adsorve-se à superfície capilar facilitando o desemaranhamento dos fios. Estes dados estão de acordo com os resultados obtidos por MFA. As imagens coletadas por MFA indicam que ocorreu depósito do material polimérico sobre a superfície do cabelo, confirmadas pelos valores de rugosidade superficial das fibras obtidos pelo software Nanoscope. Verificou-se que o uso de concentrações crescentes do copolímero aumentava a rugosidade superficial das fibras, sugerindo que o produto deposita-se cumulativamente na superfície, modificando suas propriedades, facilitando a penteabilidade e melhorando as propriedades mecânicas da fibra.

VI - REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) Site Ciba Specialty Chemicals: www.cibasc.com , consultado em 19/02/2004.

- (2) JACHOWICZ, J., Mc.MULLEN, R., Mechanical analysis of elasticity and flexibility of virgin and polymer-treated hair fiber assemblies., *Journal Cosmetic Science*, **53**, 345-361, 2002
- (3) - ROBBINS, C. R., Chemical and Physical Behavior of Human Hair, SPRINGER-Verlag Ed., 3^a ed, 391p. 1994.
- (4) WOODRUFF, J., Aumento da Resistência Mecânica dos Cabelos. *Cosmetics & Toiletries* v. 14, set-out, p. 62-64, 2002.
- (5) HEARLE, J.W.S., A critical review of structural mechanics of wool and hair fibres. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 27, p. 123-138, 2000.
- (6) SMITH, J.R., Use of Atomic Force Microscopy for High-Resolution Non-Invasive Structural Studies of Human Hair., *Journal of the Society of Cosmetic Chemists.*, **48**, 199-208, 1997.
- (7) YOU, H., YU, L., Atomic Force Microscopy as a tool for study of human hair, *Scanning*, **19**, 431-437, 1997.