

MUDANÇAS CAUSADAS EM CABELOS POR MEIO DO USO DE TINTURAS PERMANENTES.

Vanessa Zulueta Antonio[#] , 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)

va_cuca@yahoo.com.br

I - OBJETIVOS

O presente trabalho, utilizou técnicas de microscopia de força atômica (MFA) em conjunto com as técnicas de resistência mecânica e análise de cor; a fim de avaliar as mudanças ocorridas nas fibras capilares após o uso de tinturas, e qual a intensidade de degradação verificada após o uso contínuo da tintura permanente utilizada

II – INTRODUÇÃO

As tinturas denominadas permanentes agem no interior do fio do cabelo, através da amônia e de oxidantes. Agentes oxidantes como o peróxido de hidrogênio, abrem as cutículas da fibra capilar permitindo que os compostos corantes cheguem até o córtex, substituindo a cor natural pelo novo tom. Este tipo de coloração, cobre até cem por cento dos fios e apresenta longa duração [1,2].

Tinturas capilares permanentes, necessitam de agentes oxidantes da melanina. Esta, encontra-se no córtex capilar e é derivada de compostos poliméricos provindos do aminoácido tirosina. A eulamina, derivada de 5,6-dihidroxi-idole, fornece a coloração escura das fibras capilares. Os principais pigmentos utilizados em tinturas capilares são derivados de amino-fenóis e de nitro-fenil aminas. A tintura das fibras, ocorre preferencialmente em pH 9 a 10 , por solução de amônia ou alcanolaminas. A coloração é produzida pela reação entre o peróxido de hidrogênio com as aminas aromáticas e fenóis encontrados nos corantes, ocorrendo então, uma oxidação da melanina natural dos fios capilares [1,2].

Han *et al* [3], investigaram a difusão de tinturas semi-permanentes em fibras de cabelo, com ênfase no efeito do pH e na concentração do corante utilizado no banho de tingimento. Os

pesquisadores utilizaram a espectroscopia de UV para verificar a quantidade de corante que permaneceria ligado ao cabelo. Verificaram que o coeficiente de difusão das tinturas é independente da concentração do corante, mas sim, dependente do pH do banho. O pH 10 é o que promoveu maior difusão do corante nas fibras capilares.

Tanada *et al* [4] verificaram por meio de CG/MS a porcentagem de amino-fenóis referentes a oxidação de di-aminas utilizadas em tinturas capilares.

Uma das técnicas mais utilizadas no estudo de mudanças morfológicas das fibras de cabelo, é a microscopia de força atômica (MFA). A MFA permite observar imagens em escala nanométrica com ótima resolução de imagens que são produzidas sem necessidade de vácuo ou recobrimento com material condutivo. Além disso, a MFA produz imagens digitais em 3 dimensões. Através desta técnica foi possível quantificar mudanças na superfície capilar, tais como diferenças de rugosidade [5]. 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 [5,6].

Swift e Smith [6] verificaram descontinuidades nos degraus das cutículas, o que promove mudança de ângulo das células cuticulares, principalmente as mais próximas a raiz do cabelo. Foi observado que por AFM que a superfície capilar não é tão lisa quanto aparenta imagens por MEV.

A resistência mecânica, também é uma importante propriedade a ser estudada. Um fio de cabelo possui uma resistência a ruptura invejável quando comparada a outros materiais. Um fio, é capaz de suportar 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 [1,7,8].

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, extrai-se informações importantes como: módulo elástico (na região elástica da curva), flexibilidade ou resistência à fratura, além da plasticidade.

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 substanciais 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. A tensão é substancialmente constante, o que implica que a transformação $\alpha \leftrightarrow \beta$ ocorre em uma força de equilíbrio e representa termodinamicamente uma transição de primeira ordem [1,7,8].

Na região pós escoamento, a tensão crescente observada é atribuída a um aumento na energia necessária para que a transformação $\alpha \leftrightarrow \beta$ ocorra no seguimento que contém ligações de cistina. Após a total transformação $\alpha \leftrightarrow \beta$ a ruptura inicia-se na matriz.

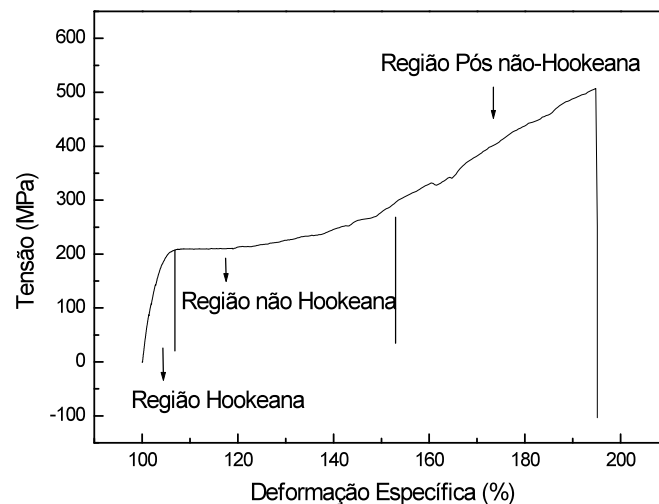


Figura 1 – Modelo de curva de resistência mecânica de fio de cabelo caucasiano.

As modificações na coloração das fibras capilares podem ser detectadas utilizando a técnica de espectroscopia colorimétrica. Normalmente, a mudança de perfil de cor é muito pequena após o tratamento com um produto que nossa visão não é capaz de diferenciar. O uso de equipamento de medidas de cor e brilho é capaz de identificar tais diferenças em cabelos com ou sem tratamento com um determinado produto. Brilho é um dos resultados mais esperados do tratamento capilar sendo este o resultado da luz refletida pela superfície do cabelo [9,10,11]. O emprego dos métodos de espalhamento de luz serve também para indicar a deposição do

pigmento aplicado sobre a fibra capilar, proporcionando meios de comparação entre as mechas submetidas ao tingimento e a mecha controle (fios naturais).

Um equipamento muito utilizado para medidas de diferentes tonalidades em pigmentos é o espectrofotômetro, onde uma luz branca é utilizada para irradiar a amostra. Os dados são fornecidos pelo sistema CIEL*a*b* [10], que mostra referências gerais sobre as cores de um certo material, onde L* representa o brilho; a* as tonalidades que varrem as cores de vermelho (+) ao verde (-), e b* que representa as tonalidades de amarelo (+) ao azul (-). O conjunto destas coordenadas representa a cor de um material que pode ser comparado a outros.

Scanavez *et al* [11] verificaram que tratamentos diários causam aumento das cavidades nas endocutículas, quebra e clivagem das células cuticulares e cavidades no cemento intermacrofibrilar, nos complexos de membranas celulares e ao redor dos grânulos de melanina no córtex. Os valores de DL* podem estar associados ao surgimento de novas cavidades; sendo que a diferença nos valores entre DE* e DL* corresponde às danificações ocorridas no córtex. O aparecimento dessas cavidades é responsável pelas mudanças de cor nos cabelos. A nível macroscópico, elas incluem mudanças de cor em relação ao brilho.

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 escuros e lisos. Preparou-se mechas com aproximadamente 2,0g e 30 cm de comprimento cada.

III.2 - Medidas de Diâmetro.

Foram realizadas 10 medidas de diâmetro a 2 cm no sentido raiz-ponta de cabelos caucasionos. As medidas foram realizadas utilizando microscópio LEICA mod. DMR, calibrado com régua de 2mm, com intervalo de 0,01 mm.

III.3 – Tratamento de tintura

Cada mecha foi submetida duas vezes ao processo de tintura utilizando uma tintura comercial de cor Acaju. O procedimento de aplicação seguiu instruções fornecidas pelo fabricante. Utilizou-se quantidade de tintura e revelador proporcional à massa de cabelos utilizada. Foram realizados os seguintes tratamentos: duas, cinco e dez aplicações da tintura. Posteriormente as mechas foram lavadas com água destilada e secadas com secador de cabelos à frio.

III.4 – Ensaio de Cor

As propriedades da amostra do cabelo foram medidas por espectrofotômetro modelo Gretag Macbeth Color- Eye 2180. O ângulo de incidência foi fixado em 10°. O espectro de reflectância foi determinado na região da luz visível (390 – 730). Os dados de reflectância foram convertidos em brilho e cor no sistema CIEL *a *b recomendado pelo CIE (Comissão Internationale de l’Eclairage) sob as condições padrões de iluminação D50. Neste método, L* é o eixo do brilho [preto (0) → branco (100)], b* é o eixo azul (-) → amarelo (+), e a* é o eixo verde (-)→ vermelho (+).

Utilizando- se este método, o valor ΔE (diferença de cor ou variação de tonalidade) pode ser medido, quando duas amostras são comparadas, conforme ilustra a Equação (1)

$$\Delta E^2 = \Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2 \quad (1)$$

III.5 - Ensaio de Resistência Mecânica

As condições de análise foram de umidade relativa ambiente de $47\% \pm 3$, mantida em sala fechada com ar condicionado e desumidificador com temperatura relativa de $24^{\circ}\text{C} \pm 3$.

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.

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

III.6 - Microscopia de Força Atômica (MFA)

Para obtenção de imagens de microscopia de força atômica (MFA) foi utilizado o equipamento da Digital Instruments ® modelo Nanoscope IIIa. 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

IV.1 Resistência Mecânica

Os resultados de Resistência Mecânica das fibras capilares submetidas à degradação por meio de tingimentos sucessivos, mostraram-se bastante eficientes. Os valores da Tabela 1 mostram os dados obtidos.

A diminuição do modo elástico foi observada principalmente após cinco e dez vezes de aplicações do produto; o que mostrou uma progressiva degradação das fibras. Esta ocorre preferencialmente nas ligações cruzadas da cistina, maior responsável pela resistência mecânica enfraquecida pela formação de cisteína.

O aumento na deformação de ruptura, com o aumento do número de tratamentos, é explicado pela perda de resistência da fibra. Assim, menos tensão é acumulada e a fibra deforma-se mais.

De uma maneira geral, as fibras apresentaram-se heterogêneas em relação ao diâmetro de cada fio submetido à análise. Essa heterogeneidade aumentou com o número de aplicações, pois quanto menor a área superficial da fibra, mais ela é atacada pela mesma quantidade de produto, quando comparada a uma fibra de maior área superficial. Como resultado da não homogeneidade dos fios, obteve-se um desvio padrão relativamente alto nas amostras analisadas. Por isso, tanto os valores calculados de tenacidade, quanto os valores obtidos de tensão máxima, não apresentaram mudança significativa comparando-se com os resultados da mecha controle. No momento, metodologia diferenciada já está sendo desenvolvida para o estudo em questão.

Tabela 1 – Dados referentes às propriedades mecânicas nas fibras capilares submetidas a tratamentos com tinturas.

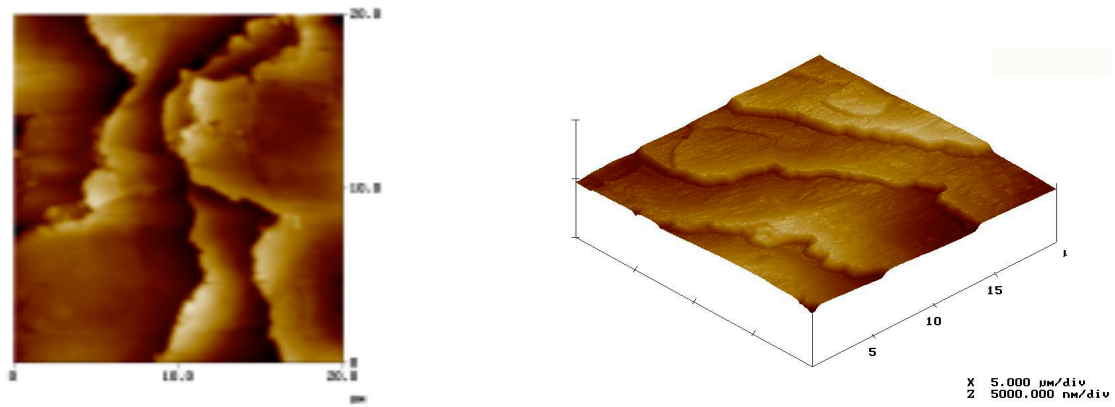
Tratamentos	Força Máxima(N)	Alongamento de Ruptura(%)	Módulo Elástico (MPa)	Tenacidade(N.mm)
Controle	0,73 ± 0,19	69,33 ± 18,18	5781 ± 1018	10,18 ± 0,44
Duas Aplicações	0,81 ± 0,15	84,47 ± 24,28	5480 ± 1180	13,77 ± 0,43
Cinco Aplicações	0,61 ± 0,15	81,66 ± 22,50	4730 ± 933,1	9,9 ± 0,47
Dez Aplicações	0,67 ± 0,15	81,41 ± 11,08	3966 ± 2105	10,86 ± 0,34

IV.2 Microscopia de Força Atômica (MFA)

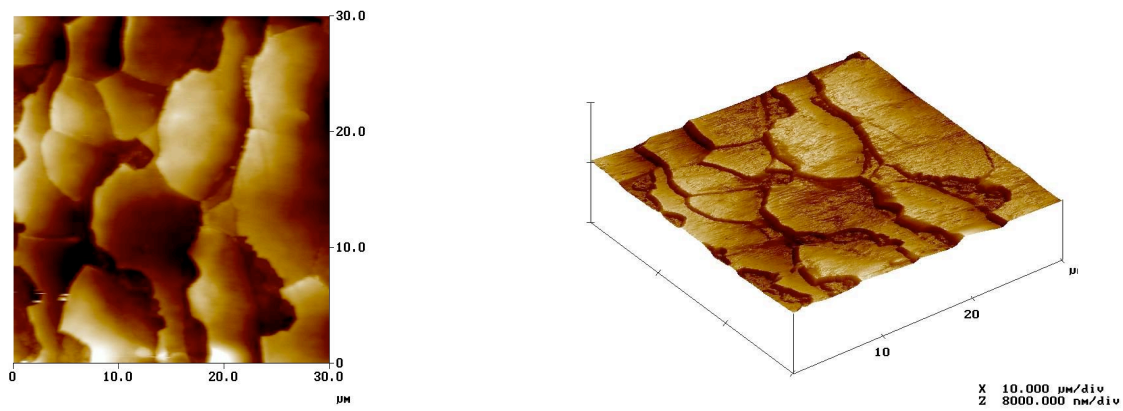
Na Figura 2, estão ilustradas as imagens de MFA de cabelos tingidos com aplicações crescentes. A Figura 2 (A), refere-se aos fios de cabelo sem tingimento, que apresentam cutículas não degradadas apresentando superfície com aspecto menos rugoso. Cabelos tingidos por duas vezes; representados na Figura 2(B), mostram uma pequena abertura cuticular, decorrente do início da degradação que o tingimento promove. Já na Figura 2(C), apresenta uma maior

degradação nas cutículas e conseqüentemente, um aspecto de maior rugosidade da superfície analisada. Já em fibras capilares tratadas submetidas a dez tratamentos com tintura, Figura 2 (D), verifica-se uma grande degradação da superfície cuticular pelo aumento do tempo de contato dos cabelos com a tinta oxidante.

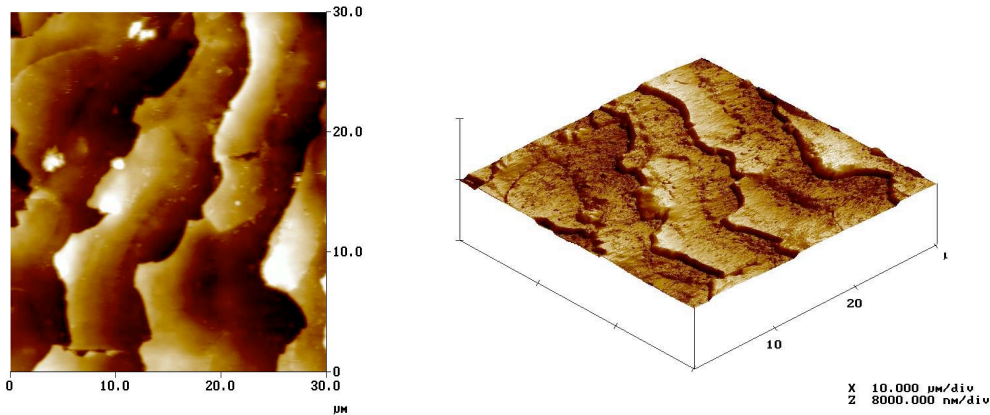
(A)



(B)



(C)



(D)

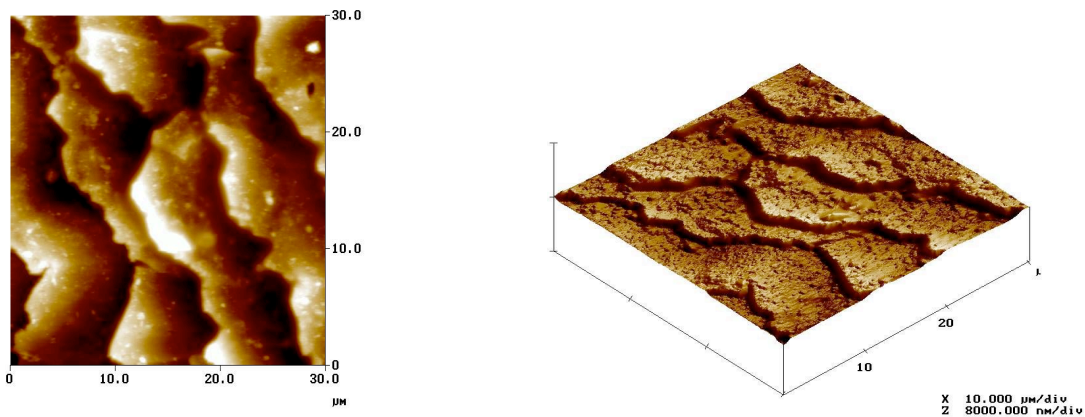


Figura 2 - Imagens de Microscopia de Força Atômica de cabelos submetidos a tingimentos crescentes. (A) Controle sem tintura, (B) Duas aplicações de tintura, (C) Cinco aplicações de tintura, (D) Dez aplicações de tintura.

Por intermédio da Tabela 2, observa-se os valores de rugosidade das superfícies capilares submetidos a crescentes aplicações de tintura permanente, obtidos por meio do software Nanoscope. Verifica-se que, os valores de rugosidade para cabelos submetidos a tratamentos com tintura se apresentam crescentes proporcionais ao número de aplicações da tintura permanente, indicando que o tratamento provocou degradações na estrutura capilar. O maior tempo de exposição das fibras na tintura oxidante promoveu um aumento na rugosidade superficial mas também indicando que toda estrutura da fibra foi danificada.

Tabela 2 – - Valores de Rugosidades obtidas pela microscopia de força atômica (MFA) para as fibras capilares submetidas a tratamentos com tinturas.

Tratamentos	Rugosidade (nm)
Controle	10,15 ± 2,08
Duas Aplicações	13,51 ± 3,23
Cinco Aplicações	19,53 ± 3,55
Dez Aplicações	28,53 ± 4,16

IV. 3 – Medidas Colorimétricas

Os dados obtidos de L^* , a^* e b^* estão representados na Tabela 3. Foram avaliados cabelos caucasianos submetidos a várias aplicações de tintura permanente.

Os valores de ΔE (a^* , b^* e E) representam a variação de cor em relação à amostra tomada como referência, aquela não tingida.

Os valores absolutos crescentes de a^* e b^* apresentados na Tabela 3, indicam uma maior tendência das mechas submetidas a aplicações crescentes de tintura, para coloração verde e azul, o que representa um aumento crescente da deposição dos pigmentos da tintura nos cabelos. Os dados obtidos de ΔE indicam que, um maior número de tingimentos levou a uma maior diferença de tonalidade em relação ao controle, não tingido. Esses resultados revelam que toda a estrutura da fibra apresenta-se degradada, representando estrutura mais danificada e rugosa.

Tabela 3 - Valores de L*, Da*, Db* e DE utilizando- se o Iluminante D50.

Tratamentos	L*	Da*	Db*	DE
Controle	28,62	0	0	0
Tintura 2x	26,36	-0,84	-1,58	2,88
Tintura 5x	26,27	-1,67	-2,14	3,59
Tintura 10x	26,71	-2,04	-2,36	3,72

Observa- se por meio da Figura 3 que cabelos com tingimentos sucessivos , apresentaram uma diminuição nos valores de brilho (L*) em relação aos cabelos controle não tingidos. Estes valores indicam que os pigmentos da tintura depositaram-se de forma crescente com o aumento do número de tingimentos. A diminuição dos valores de L* também podem estar relacionados com o aumento da degradação causada pelo uso sucessivo do agente oxidante peróxido de hidrogênio.

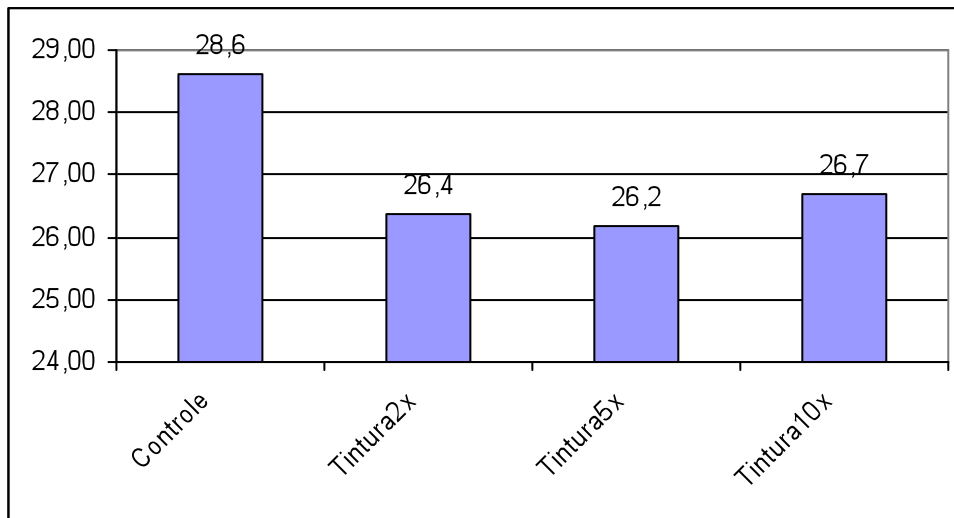


Figura 3 - Gráfico representativo dos valores de brilho das fibras capilares submetidas a diferentes tratamentos.

V – CONCLUSÕES

As análises de mudanças de tonalidade, de resistência mecânica e MFA realizadas fornecem informações de que o uso gradativo de tinturas promovem aumento na degradação dos fios, proporcionando mudanças crescentes na tonalidade, diminuindo a resistência dos fios à ruptura e aumentando a rugosidade superficial dos cabelos pela degradação das camadas de cutículas. A danificação da estrutura capilar também causa uma diminuição do brilho dos cabelos podendo ser relacionado ao aumento de rugosidade superficial provocada pela quebra, e degradação química causada pelo uso sucessivo de tinturas, observados por MFA.

VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ROBBINS, C. R., Chemical and Physical Behavior of Human Hair, SPRINGER-Verlag Ed., 3ª ed, 391p. 1994.
- [2] AHN, H. J., WON-SOON, L. An ultrastructural study of hair fiber damage and restoration following treatment with permanent hair dye. International Journal of Dermatology, v. 41, p.88-92 2002.
- [3] HAN, S.K., KAMATH, K.Y., WEIGMANN, H.D., Difusion of Semipermanent dyestuffs in human hair. Journal Society of Cosmetology Chemists. v. 36, p.1-16, 1985.
- [4] TANADA, N., KAUGERA,M.,HARA,K.,HIEDA,Y.,TAKAMOTO,M.,KASHIMURA,S., Demosnstration of oxidation dyes on human hair.,Forensic Science International, v.64 p.1-8, 1994.
- [5] 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. v. 48, p. 199-208 1997.

[6] SWIFT, J. A, SMITH, J.R. Atomic Force Microscopy of Human Hair. Scanning, 22, p. 310-318 2000.

[7] FEUGHELMAN, M., Mechanical Properties and Structure of α -Keratin Fibras, Sydney, UNSW Press, 1997.

[8] HEARLE, J.W.S., Textile Res. J., v. 39, p. 1109, 1969

[9] CZEPLUCH, W., HOHM, G., TOLKIEKN, K. Gloss of hair Surfaces: Problems of visual Evaluation and Possibilities for Goniphotometric Measurements of Treat Stands. Journal Society Cosmetology Chemistry, v.44 Nov/ Dec, p. 229-318, 1993

[10] CIE Commission Internationale d'Eclairage, Recommendations on uniform colour spaces, colour difference equations, psychometrics colour terms. Supplement n° 2 of CIE Publ. No. 15 (E1- 1.31) 1971, Bureau Central de la CIE, Paris, 1978.

[11] SCANAVEZ, C. SILVEIRA, M., JOEKES, I., Human Hair: Color changes caused by daily care damages on ultra- structure. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v.28, p. 39-52, 2002.

VII - AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as agências de financiamento: CNPq, CAPES, FINEP e FAPESP, que proporcionaram o desenvolvimento deste trabalho.