

# ANÁLISE DAS MODIFICAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS CAUSADAS PELO CLORO EM FIBRAS CAPILARES VIRGENS E QUIMICAMENTE TRATADAS

**Bernardes, Leticia<sup>1\*</sup>**; Ferreira S.; Thaís<sup>2</sup>; Oliveira L., Ana <sup>3</sup>; Rosa, Ieda L.V<sup>3</sup> ; Moraes L., Valéria<sup>4</sup>; Longo, Elson<sup>5</sup>

<sup>1</sup>CDMF, Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais, Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos-SP

<sup>2</sup>CDMF, Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais, Instituto de Química – Universidade do Estado de São Paulo, UNESP, Araraquara-SP

<sup>3</sup>Kairós Lab Ltda - Centro Avançado de Diagnóstico Capilar, São Carlos-SP

[leticiabernardes0509@gmail.com](mailto:leticiabernardes0509@gmail.com)

## RESUMO

A busca dos brasileiros pela beleza e cuidados do cabelo é uma constante, tornando o mesmo o 2º o mercado consumidor no cenário mundial voltado para esta categoria. Além da função de embelezamento, o cabelo também tem função de isolamento térmico e proteção solar para o couro cabeludo. São infinitos tons disponíveis no mercado para alteração da coloração natural do cabelo, além de diversas outras alternativas para várias finalidades, como alisamento. Tão comum como a mudança das mechas, é o hábito de frequentar piscinas. Devido a essa grande quantidade de possibilidades de alteração dos fios, esse estudo visa mostrar os possíveis danos causados pela exposição ao cloro presente nas piscinas aos cabelos virgens, coloridos, descoloridos e alisados com ácido glicólico e tioglicolato de amônio, utilizando-se de três técnicas experimentais: espectroscopia de fluorescência, microscopia eletrônica de emissão de campo (FE-SEM) e resistência mecânica.

**Palavras-chave:** descoloração, coloração, alisamento, cloro.

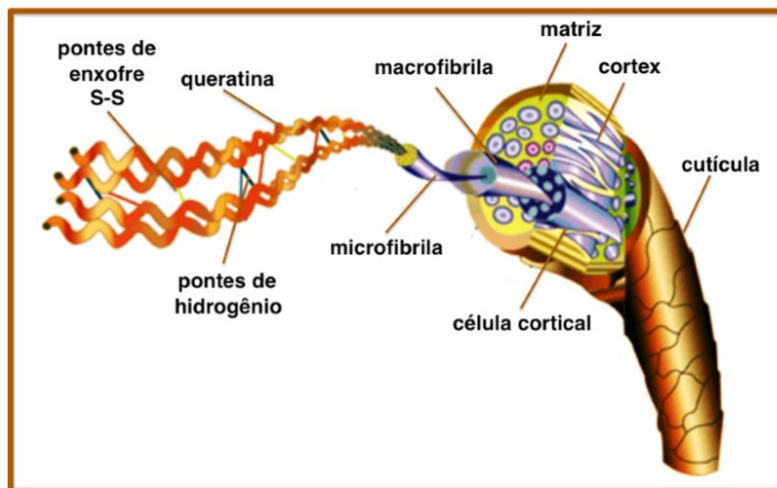
## INTRODUÇÃO

Atualmente, existem no Brasil 2.522 empresas operando no mercado de produtos de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosmético, sendo dessas 20 empresas de grande porte. Em relação ao mercado mundial, o Brasil ocupa a terceira posição, sendo o 1º mercado em desodorantes, fragrâncias e proteção solar; o 2º mercado produtos infantis, produtos masculinos, cabelos, banho e depilatório; 3º em maquiagem e o 6º em produtos para pele [1]. Tais informações evidenciam a importância dos cosméticos para os brasileiros e o destaque do mercado nacional voltado para categoria de cabelos.

Além da simples higienização dos cabelos, hoje é possível alterar sua coloração e o seu aspecto, em busca de cabelos mais atraentes e modernos. A forma, a cor e a aparência dos cabelos fazem parte da personalidade de cada indivíduo, sendo esta uma possível causa do investimento da indústria de cosmético em infinitas colorações e diferentes produtos para alisamentos, tentando atrair os mais variados públicos. Robbins [8], destaca que “o cabelo, além de ser um adorno, tem a função de proteger a cabeça dos raios solares, função realizada por meio da melanina presente nele, a qual é também responsável pela sua coloração”.

Tão elevado quanto o uso de cosméticos pelos brasileiros é o hábito de banhos de piscinas, o que pode ser explicado pelo fato de o Brasil possuir um clima quente praticamente o ano todo e também pela prática de exercícios físicos aquáticos, como natação e hidroginástica. Um dos efeitos relatados pelas pessoas que tomam banhos de piscina é o dano causado aos cabelos. Tal dano tem sido vinculado ao cloro [3] utilizado comumente como bactericida no tratamento das águas. Cabelos que passaram por processos químicos distintos ou até mesmo que não passaram por nenhum processo, respondem de formas diferentes à essa exposição ao cloro.

O cabelo é um polímero natural formado por uma estrutura fibra proteica que pertence à família da queratina. Macroscopicamente, o cabelo é composto por três regiões gerais: cutícula, córtex e medula (Figura 1). A cutícula possui a função de proteger o cabelo, formando uma barreira contra processos químicos e físicos. Quando a cutícula se degrada, perde seu poder protetor e a coesão interna do cabelo fica reduzida. O cabelo torna-se, então, extremamente fragilizado. O córtex é o componente majoritário da massa total da fibra capilar (88%), sendo responsável pelas propriedades mecânicas dos cabelos. O mesmo é constituído por células alongadas, orientadas em forma de fuso denominadas macrofibrilas, que são subdivididas em microfibrilas, que formam uma dupla hélice de queratina, e numa matriz amorfa que contém a maior concentração de cisteína da fibra capilar. Já o terceiro componente do cabelo, a medula, pode existir ou não na fibra, sendo encontrado mais frequentemente em fios de maior espessura. A sua função ainda é desconhecida. [4, 5, 6].



**Figura 1.** Representação da estrutura da fibra capilar

## OBJETIVO

Atualmente, existem pesquisas relatando os possíveis danos causados aos cabelos virgens, descoloridos e coloridos quando expostos ao Cl, como analisado por Pires-Oliveira [3], porém não existem estudos comparativos sobre os possíveis danos causados aos cabelos que foram alisados. Deste modo, este estudo propõe verificar e mensurar os possíveis danos causados aos cabelos virgens, coloridos, descoloridos e alisados com Tioglicolato de Amônia (TGA) e Ácido Glioxílico após um período de exposição ao cloro.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram divididos em quatro etapas: preparação das mechas, aplicação processo químico, imersão em cloro e caracterização das mechas.

Para a realização do experimento, utilizou-se dez amostras de cabelo caucasiano castanho escuro ondulado virgem de mesma origem. Duas delas permaneceram virgens e as outras passaram, em pares, por processos químicos: coloração, descoloração, alisamento com Ácido Glioxílico e alisamento com Tioglicolato de Amônio.

Ao fim, uma de cada um dos pares – totalizando 5 mechas – foi imergida ao cloro simulando a frequência de banhos de piscina.

Tabela I: Grupos avaliados e siglas

GRUPO DE AMOSTRA	SIGLAS
Virgem	V
Virgem com Cloro	V_Cl
Colorido	C
Colorido com Cloro	C_Cl
Descolorido	D
Descolorido com Cloro	D_Cl
Ácido Glioxílico	G
Ácido Glioxílico Cloro	G_Cl
Tioglicolato de Amônio	T
Tioglicolato de Amônio com Cloro	T_Cl

## **PREPARAÇÃO DAS MECHAS**

Todas as mechas foram previamente higienizadas utilizando 1ml de uma solução contendo 10% de um tensoativo aniônico (Lauril Éter Sulfato de Sódio) durante um minuto seguido de enxágue corrente e finalizado com água desmineralizada. As amostras passaram por um processo de secagem natural à 21°C.

### **Procedimentos de aplicação dos processos químicos**

- **Coloração**

A coloração foi preparada conforme as recomendações do fabricante do produto. Despejou-se todo o conteúdo da bisnaga que continha a coloração creme dentro do frasco aplicador da emulsão reveladora; o frasco foi fechado e agitado até se obter uma emulsão homogênea. Em seguida, foi retirado do frasco, com auxílio de uma seringa, 10 mL da emulsão preparada e, com um pincel, se espalhou por toda a mecha. A aplicação foi realizada imediatamente após a preparação.

A mecha foi embalada em papel alumínio e permaneceu por 35 minutos em estufa na temperatura de 36°C. Transcorrido o tempo, a mecha foi retirada da estufa, higienizada com solução contendo 10% de Lauril Éter Sulfato de Sódio durante um minuto, enxaguada em água corrente, posteriormente com água desmineralizada e teve secagem à temperatura ambiente.

Tal processo foi realizado três vezes sobre a mesma amostra.

- **Descoloração**

A descoloração foi preparada conforme as recomendações do fabricante do produto. Em um recipiente de plástico foi adicionado o pó descolorante e aos poucos o oxidante  $H_2O_2$  30 volumes. Com o auxílio de uma espátula de plástico, misturou-se até formar um creme. Em seguida, foi retirado 10 mL dessa mistura com auxílio de uma seringa e com um pincel espalhou-se esse creme por toda a mecha.

As mechas foram embaladas em um papel de alumínio e permaneceram durante 30 minutos em uma estufa na temperatura de 36°C. Transcorrido o tempo, as mechas foram retiradas da estufa, higienizadas com solução contendo 10% de Lauril Éter Sulfato de Sódio durante um minuto, enxaguadas em água corrente, posteriormente com água desmineralizada e teve secagem à temperatura ambiente.

Tal processo foi realizado apenas uma vez sobre a mesma amostra.

- **Ácido Glioxílico**

A aplicação do alisante contendo Ácido Glioxílico foi realizada conforme as recomendações do fabricante do produto. Com a mecha limpa e totalmente seca, foi aplicado 2 mL do produto e espalhado por toda a mecha com auxílio de um pincel.

As mechas foram secas e escovadas, e, logo em seguida, com o auxílio de uma chapinha, foi moldada em formato liso. Transcorrido 24h, as mechas foram higienizada com solução contendo 10% de Lauril Éter Sultado de Sódio durante um minuto, enxaguadas em água corrente, posteriormente com água desmineralizada e teve secagem à temperatura ambiente.

Tal processo foi realizado três vezes sobre a mesma amostra.

- **Tioglicolato de Amônio**

A aplicação do alisante contendo Tioglicolato de Amônio foi realizada conforme as recomendações do fabricante do produto. Com a mecha limpa e totalmente seca, foi aplicado 2 mL do produto e espalhado por toda a mecha com auxílio de um pincel.

As mechas com o alisante permaneceu em repouso por 15 minutos em temperatura ambiente. Transcorrido esse tempo de pausa, foram neutralizadas com um agente oxidante. Após esse processo, foram higienizada com solução contendo 10% de Lauril Éter Sultado de Sódio durante um minuto, enxaguadas em água corrente, posteriormente com água desmineralizada e teve secagem à temperatura ambiente.

Tal processo foi realizado três vezes sobre a mesma amostra.

- **Imersão ao Cloro**

A simulação de uma piscina foi realizada com um produto específico, o qual continha 40,8% de cloro. Foram utilizados 4 mg do produto para 1000 ml de água desmineralizada, conforme as recomendações do fabricante, totalizando 1,632 mg de Cloro por litro de água.

Com o objetivo de reproduzir a rotina de uma pessoa que frequenta piscina três vezes por semana durante uma hora e trinta minutos por dia ao longo de três meses, as mechas foram imersas na solução contendo cloro por um período de 54h corridas. Para manter a eficácia deste estudo, a solução foi renovada a cada 24h.

Ao fim deste período, as mechas foram higienizadas com solução contendo 10% de Lauril Éter Sultado de Sódio durante um minuto, enxaguadas em água corrente, posteriormente com água desmineralizada e tiveram secagem à temperatura ambiente.

## **EQUIPAMENTOS UTILIZADOS**

- **Avaliação de triptofano (Trp) por Espectroscopia de Fluorescência**

Utilizou-se o espectrofotômetro de excitação e emissão Fluorolog - Jobin Yvan Horibe, modelo número FL3-12 com monocromador e lâmpada de xenônio. A linha de excitação utilizada, para

medida do Trp, foi de 294 nm, que demonstrou ser a de maior intensidade na linha de emissão do Trp ~340 nm. As mechas foram inseridas em um porta-amostra sob o ângulo de 45° em relação à célula fotomultiplicadora. Foram realizadas 3 análises de espectroscopia de emissão para cada grupo.

- **Avaliação morfológica da superfície por Microscopia Eletrônica de Emissão de Campo (FE-SEM).**

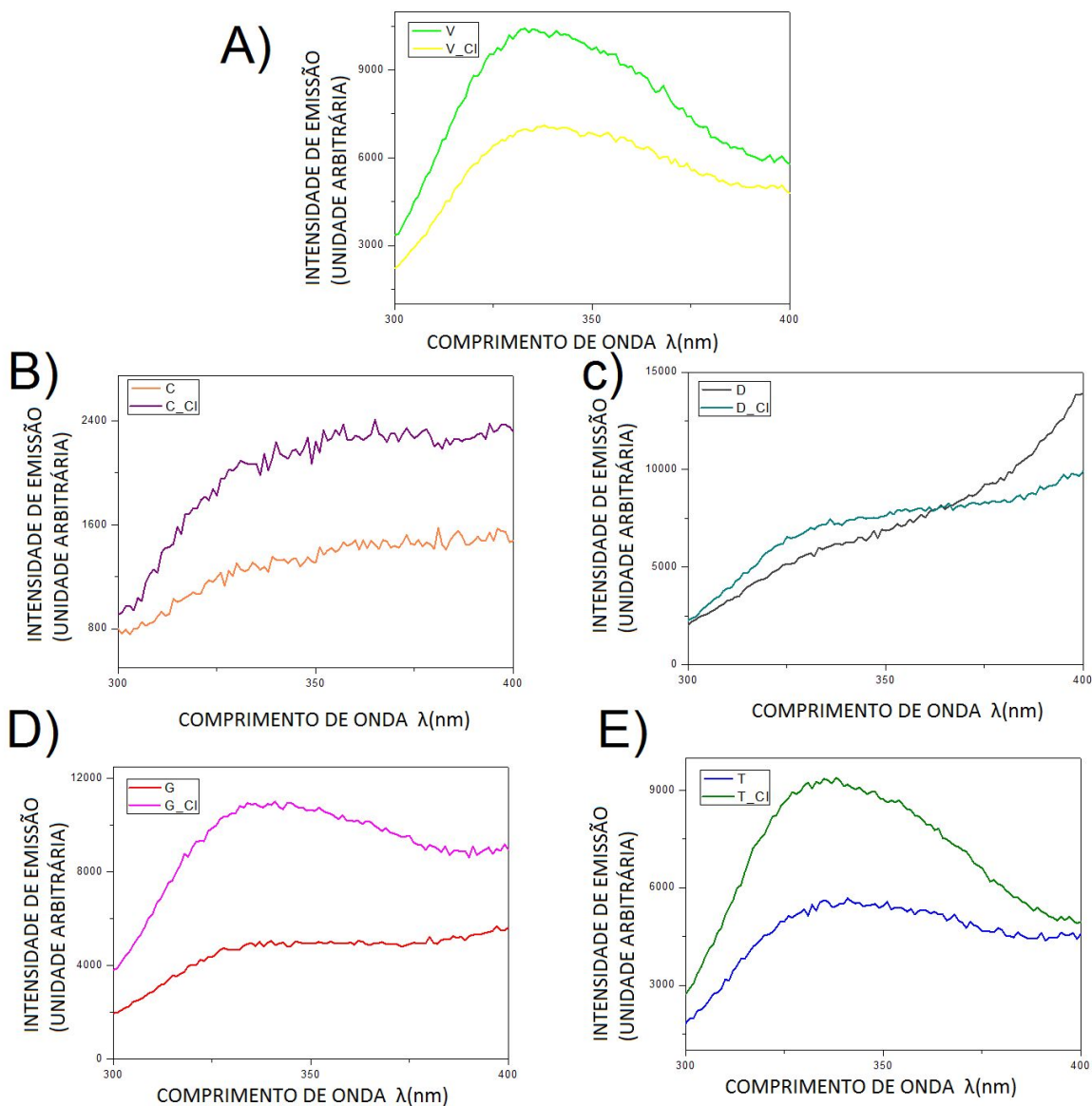
Todos os grupos foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Emissão de Campo (FEG), marca Zeiss e modelo Supra 35. Nesta técnica, foi analisada a superfície das fibras, utilizando-se elétrons retro espalhados para geração das imagens, permitindo, assim, a visualização do processo de degradação da fibra do capilar.

- **Resistência Mecânica**

Para tal ensaio foi utilizado o equipamento da EMIC modelo DL500 dotado de um dinamômetro com célula de carga de 10N. Foram avaliados 20 fios, recolhidos ao acaso, de cada grupo. Cada fio foi preso a uma garra inferior e uma garra superior ligada a uma célula de carga de um dinamômetro na parte superior. Foram avaliados os seguintes parâmetros: tensão de ruptura; alongamento; deformação específica; energia de ruptura e constante elástica. A célula de carga foi pré-carregada, e o aumento na carga foi medido utilizando as taxas de velocidade de tração de 100 mm/min. Todo o ensaio foi realizado em um ambiente climatizado com umidade controlada ( $55 \pm 5\%$  de umidade relativa e  $22 \pm 2$  °C).

## **1. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

A Figura 2 ilustra as curvas de emissão do Trp com excitação em 294 nm e emissão na faixa de 300 a 400 nm com máximo de emissão em 340 nm para os tratamentos estudados.

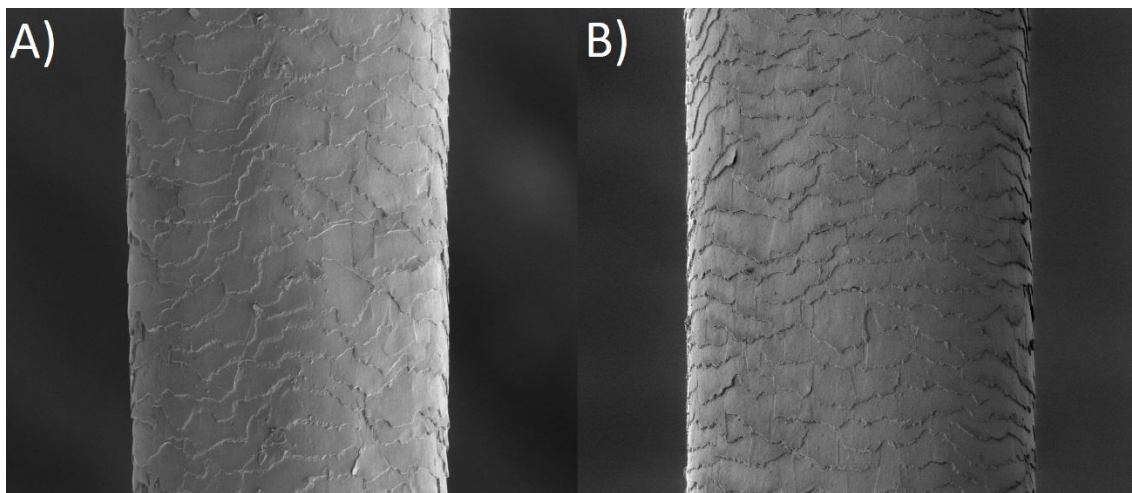


**Figura 2.** Emissão fluorescente do Trp excitado a 294 nm com emissão na faixa de 300 a 400 nm: a) virgem (V) e virgem com cloro (V\_Cl); b) colorido (C) e colorido com cloro (C\_Cl); c) descolorido (D) e descolorido com cloro (D\_Cl); d) ácido glicólico (G) e ácido glicólico com cloro (G\_Cl); e) tioglicolato de amônia (T) e tioglicolato de amônia com cloro (T\_Cl).

Observa-se que para todas as amostras quimicamente tratadas a emissão fluorescente de Trp, com máximo em 340 nm aumenta em relação à amostra padrão. Em contrapartida, na Figura 2A nota-se que a mecha virgem com cloro teve a emissão de triptofano muito reduzida, isto é, houve degradação do triptofano.

O Cl é um forte agente oxidante, significando que ele continua o processo de oxidação das estruturas internas das fibras capilares quimicamente tratadas, inclusive e particularmente da melanina. Jachowicz e McMullen observaram em seu trabalho que o espectro de emissão do Trp aumentava em cabelos descoloridos e apresentava bandas características centradas em 345 nm e 435 nm. Eles atribuíram a segunda banda (435 nm) à emissão da quinurenina, um dos subprodutos da degradação do Trp juntamente com os subprodutos da decomposição da melanina [7]. Os subprodutos da melanina são fluorescentes, deste modo é provável que um aparente aumento da fluorescência de Trp observados nas fibras capilares quimicamente tratadas decorra da superposição da fluorescência dos subprodutos da melanina oxidados pelo Cl. Esse efeito não é observado nas fibras virgens, pois elas não sofreram um ataque prévio de oxidação e de redução. Assim, o efeito oxidativo apenas revelou numa diminuição (degradação) do Trp. Estudos futuros devem ser conduzidos para se aprofundar nesse assunto, acompanhando os produtos de degradação do triptofano e da melanina.

Com a avaliação por FE-SEM é possível observar alterações superficiais causadas a fibra capilar após passarem ou não por um processo químico e serem expostas ao cloro. Na Figura 3, são exibidas as imagens das amostras virgem e virgem com cloro.

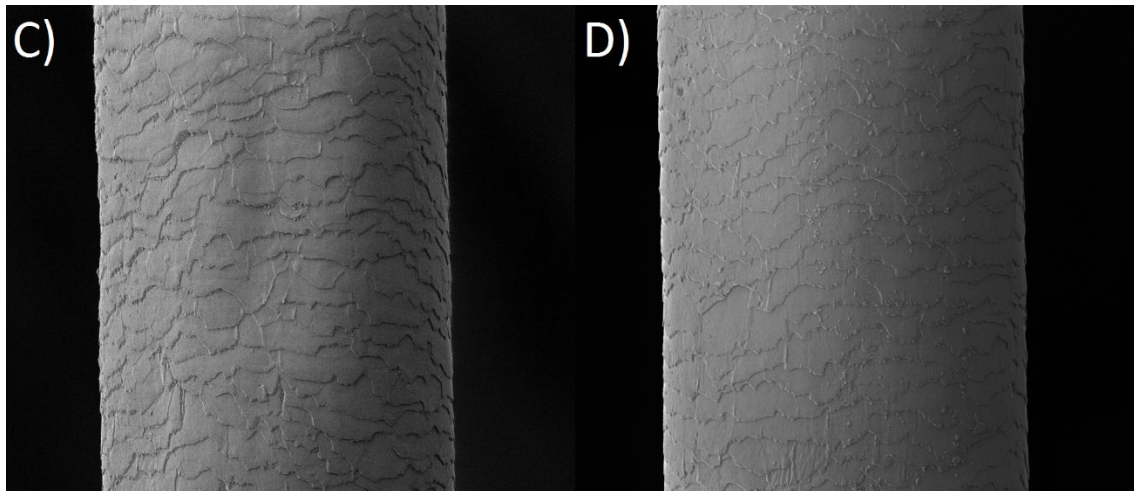


**Figura 3.** FE-SEM das mechas A) virgem e B) virgem com cloro.

É possível notar abertura das cutículas na Figura 3B em relação a amostra padrão que possui as cutículas alinhadas. Allworden [9] notou que a exposição de fibras capilares a altas concentrações de cloro causa a formação de sacos sobre a superfície do cabelo durante o tratamento. Os sacos formados é resultado da difusão da água de cloro em células da cutícula. A água com cloro degrada a proteína que está abaixo da epicutícula, produzindo polipeptídeos muito grandes para difundir para fora da membrana, ocorrendo a degradação da cutícula capilar. Relatou também que esse acontecimento durante a exposição causa o aumento do coeficiente de atrito da fibra capilar. A associação das informações fornecidas pode explicar a abertura das cutículas na Figura 3B.

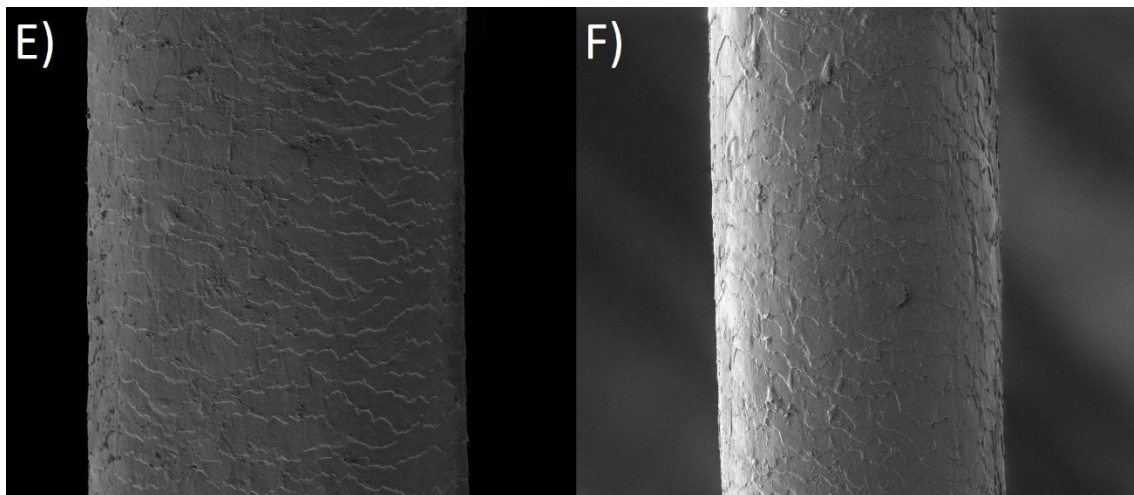


Na Figura 4, nota-se uma pequena lixiviação da amostra colorida com cloro, Figura 4D, em relação à amostra colorida padrão, figura 4C demonstrando que o ataque oxidativo do Cl é mais intenso em estruturas que já apresentam-se degradadas.



**Figura 4.** FE-SEM das mechas C) colorida e D) colorida com cloro.

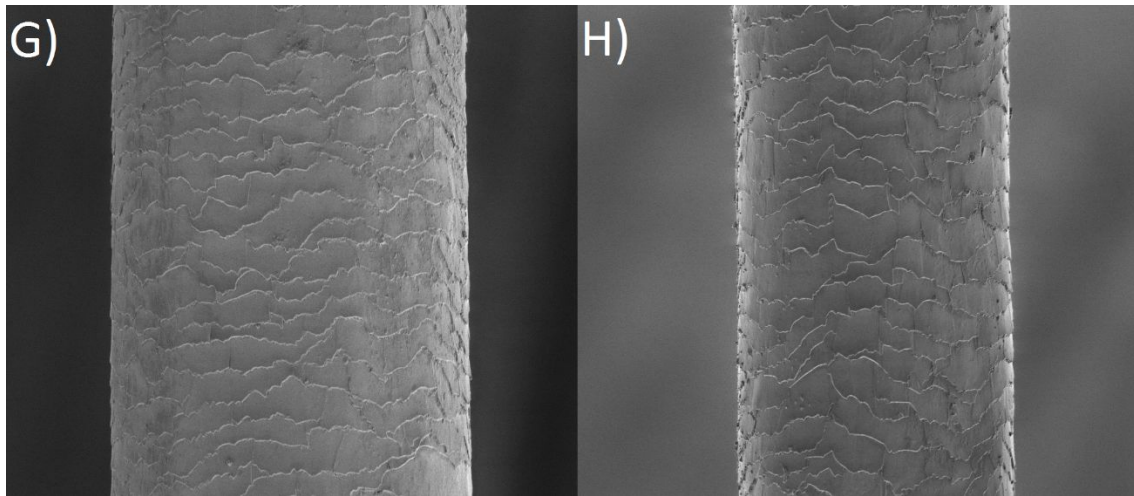
Na Figura 5, nota-se que, após a exposição ao cloro, a mecha descolorida apresentou algumas irregularidades que podem ser atribuídas a lixiviação e deslocamento da cutícula e/ou resquícios de algum produto utilizado.



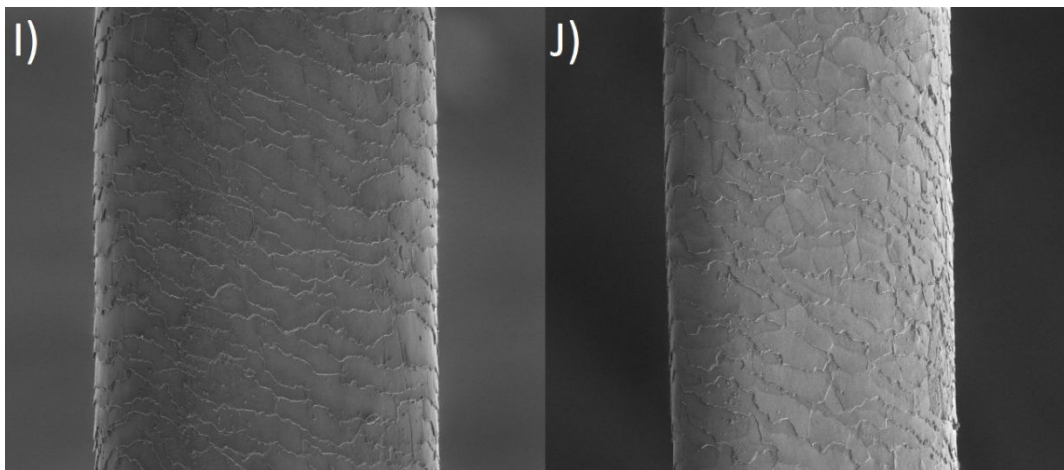
**Figura 5.** FE-SEM das mechas E) descolorida e F) descolorida com cloro.

Na Figura 6, nota-se pequena diferença da amostra padrão em relação à exposta ao cloro. O mesmo acontece com as amostras alisadas com Tioglicolato de Amônio (TGA), como pode-se observar na Figura 7. O processo de alisamento consiste primariamente na redução das pontes

dissulfeto e no caso do TGA posterior oxidação durante o processo de neutralização. Assim, percebe-se que nos processos fortemente oxidativos de coloração e descoloração, o efeito sobreposto de oxidação pelo Cl é mais intenso. Assim, os danos na superfície da fibra são maiores que nos processos de alisamento via redução. Comparativamente observa-se que no alisamento com TGA os danos superficiais das mechas tratadas com Cl são maiores em relação às mechas tratadas com o ácido glioxílico, fato decorrente do processo oxidativo de neutralização do alisamento com TGA.



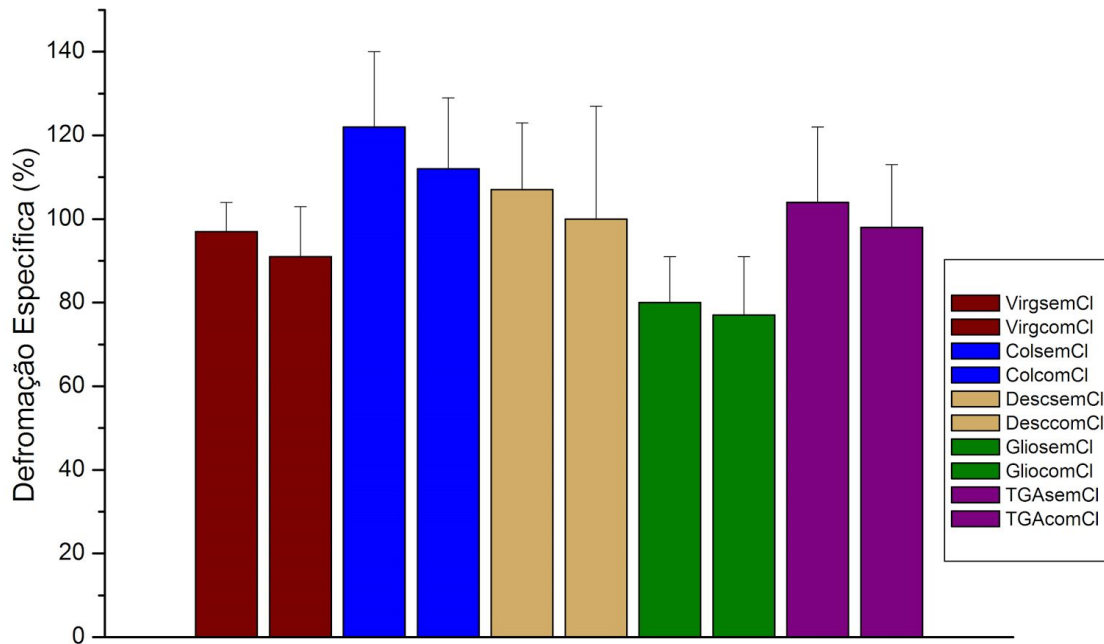
**Figura 6.** FE-SEM das mechas G) ácido glioxílico e H) ácido glioxílico com cloro.



**Figura 7.** FE-SEM das mechas I) tioglicolato de amônio e J) tioglicolato de amônio com cloro.

Na Figura 8, são mostrados gráficos da deformação específica, em porcentagem, apresentados

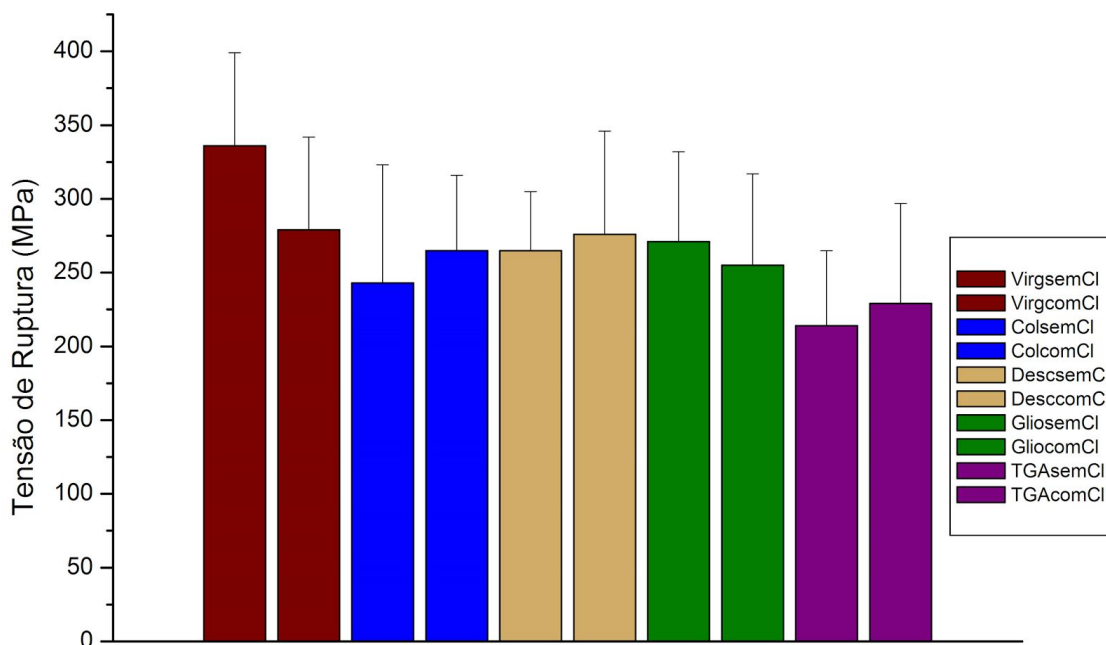
pelas fibras capilares durante a tração mecânica.



**Figura 8.** Deformação específica (%) das mechas A) virgem (V) e virgem com cloro (V\_Cl); B) colorido (C) e colorido com cloro (C\_Cl); C) descolorido (D) e descolorido com cloro (D\_Cl); D) ácido glioxílico (G) e ácido glioxílico com cloro (G\_Cl); E) tioglicolato de amônio (T) e tioglicolato de amônio com cloro (T\_Cl).

Pode-se observar que todas as amostras com cloro apresentaram deformação específica diminuída em relação as amostras padrões. Particularmente essa diminuição é maior nas mechas coloridas e descoloridas. Esse resultado evidencia que ocorre um aumento da rigidez da matriz amorfa que envolve as macrofibrilas devido ao ataque oxidativo evidenciado também nos resultados de emissão de Trp.

Na figura 9, são ilustradas a tensão de ruptura das fibras capilares tratadas e não tratadas com Cl.



**Figura 9.** Tensão de ruptura (mpa) das mechas A) virgem (V) e virgem com cloro (V\_Cl); B) colorido (C) e colorido com cloro (C\_Cl); C) descolorido (D) e descolorido com cloro (D\_Cl); D) ácido glioxílico (G) e ácido glioxílico com cloro (G\_Cl); E) tioglicolato de amônio (T) e tioglicolato de amônio com cloro (T\_Cl).

A tensão de ruptura é uma medida macroscópica que representa a integridade da alfa queratina, isto é, se a tensão de ruptura for 50% menor, a queratina também perdeu 50% de sua integridade [8,9]. As mechas que sofreram oxidação prévia, isto é, as mechas coloridas, descoloridas e alisadas com TGA tiveram sua resistência mecânica levemente aumentada. Em contrapartida, o grupo de amostra virgem e alisadas com ácido glioxílico (redução) apresentaram uma queda na resistência dos fios quando expostos ao cloro.

Pode-se presumir que, durante esse processo, a fibra tornou-se mais rígida, explicando o aumento da sua resistência de rompimento. Robbins cita que pesquisas realizadas por Wortmann e Kure associaram a rigidez do cabelo com processo de redução e reação de oxidação. Os pesquisadores propuseram que uma distribuição do módulo de elasticidade desde a superfície do cabelo até o centro da fibra e uma degradação controlada por difusão durante a redução pode enrijecer a fibra capilar. Tal pesquisa explicaria a rigidez da fibra capilar alisada com TGA, porém a mesma teoria não poderia explicar o que ocorre nas amostras coloridas e descoloridas, pois essas não passam pelo processo de redução [8].

## CONCLUSÃO

As amostras apresentaram comportamentos distintos de degradação quando expostas ao cloro. Curiosamente, a emissão de Trp, que está localizado na matriz amorfa, apresentou aumento para as amostras quimicamente tratadas, presume-se que Cl oxide os subprodutos da melanina, aumentando a fluorescência de Trp.

Microscopicamente, as amostras que sofreram oxidação durante os processos que antecedem a exposição ao Cl apresentaram maior degradação da cutícula devido ao ataque oxidativo do mesmo. Tal suposição é evidenciada para a amostra alisada com TGA que mostrou degradação cuticular mais severa do que a amostra alisada com ácido glicólico.

Associando os resultados obtidos na emissão de TRP e os dados obtidos na deformação específica, pode-se deduzir que, de alguma forma, o cloro afeta a matriz amorfa de todas as mechas, porém as amostras quimicamente tratadas mascaram essa degradação no processo de caracterização de fluorescência, como já citado acima.

Notoriamente, as amostras quimicamente tratadas que passaram pelo processo prévio de oxidação apresentam maior resistência de tensão de ruptura do que aquelas que não foram expostas ao cloro.

Embora esta pesquisa apresente resultados interessantes, deve-se destacar que a mesma possui caráter preliminar, tornando-se necessário que estudos futuros sejam refeitos para validação das informações aqui discutidas.

## AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à CNPq, FAPESP, Capes por todo auxílio. E minha orientadora, Dra Valéria, por todo conhecimento compartilhado para construção deste trabalho.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS, Panorama do setor 2015. Disponível em: <https://www.abihpec.org.br/novo/wp-content/uploads/2015-PANORAMA-DO-SETOR-PORTUGU%C3%8AS-11ago2015.pdf>. Acessado em: 10 dez 2015.

[2] POZEBON, Dirce; DRESSLER, Valderi L.; CURTIUS, Adilson J. **Análise de Cabelo**: Uma revisão dos procedimentos para a determinação de elementos traço e aplicações. p 2-5, 1999.

[3] PIRES-OLIVEIRA, Rafael; JOEKES, Ines. **Hair color damages caused by exposure to**

**chlorinated water in the presence of ultraviolet radiation.** 26th IFSCC International Congress, Buenos Aires, 2010.

[4] WAGNER, Rita de Cássia Comis. **A estrutura da medula e sua influência nas propriedades mecânicas e de cor do cabelo.** p 1-12, 2006.

[5] V. M. LONGO, A. DA SILVA PINHEIRO, J. R. SAMBRANO, J. A. M. AGNELLI, E. LONGO, J. A. VARELA. **Towards an insight on photodamage in hair fibre by UV-light: An experimental and theoretical study,** *International Journal of Cosmetic Science.* v. 35, p. 539–545, 2013.

[6] NOGUEIRA, Ana Carolina Santos. **Efeito da radiação ultravioleta na cor, na perda proteica e nas propriedades mecânicas o cabelo.** 2003. 59p. Dissertação (Mestrado em Química). UNICAMP, Campinas.

[7] JACHOWICZ, Janusz; McMULLEN, Roger L. **Tryptophan fluorescence in hair – Examination of contributing factors.** *J. Cosmet. Sci.*, 62, p 291–304, Jan, 2011

[8] ROBBINS, Clarence R. **Chemical and Physical Behavior of Humam Hair**, Fourth Edition, Springer Verlag, 2002.

[9] ROBBINS, C.R.; CRAWFORD, R.J. **Cuticle Damage and the tensile properties of humam hair.** *J. Soc. Cosmet. Chem.*, p 59-67, 1991.