

DEGRADAÇÃO DO CABELO HUMANO CAUSADO PELO USO DE ÁCIDO GLIOXÍLICO E EM ASSOCIAÇÃO COM OUTROS PROCESSOS QUÍMICOS

Ana Vivian P. Colenci^{1,*}, Amanda C. Silva¹, Paulo Vinicius N. Santos¹, , Thais F. Silva¹, Elson Longo², Valéria Longo³

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

²CDMF, Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais, Instituto de Química – Universidade Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Araraquara-SP

³Katléia Lab Ltda - Centro Avançado de Diagnóstico Capilar, São Carlos-SP

*anaparrelli@hotmail.com

RESUMO

O cabelo exerce um papel muito importante na vida das pessoas, relacionando principalmente a beleza e a auto estima. Deste modo, produtos de transformação química como alisamento, coloração e descoloração fazem parte da vida de muitas pessoas, sendo algumas vezes o seu uso de forma concomitantemente.

O século XXI observa uma busca crescente por beleza e as transformações químicas fazem parte dessa busca, com isso surgiram novos alisantes no mercado, tais como: a carbocisteína, o ácido glioxílico e o proibido formol.

O ácido glioxílico vem sendo muito utilizado como uma alternativa ao formol e tem a função de alisante semi permanente ou redutor de volume, porém os estudos científicos que abordam o mecanismo e ação do ácido glioxílico são bastante escassos e com pouco artigos científicos que evidenciem os impactos causados na fibra capilar por uso dessa substância.

Os alisantes contemporâneos tais como o ácido glioxílico estão gerando uma estrutura capilar com diferentes características químicas, físicas e estruturais e essas características finais a nível molecular/atômico ainda são pouco conhecidas e não mapeadas.

Este estudo propõe um mecanismo de ação do ácido glioxílico, assim como os efeitos de seu uso com sucessivas aplicações e também de forma concomitante com a coloração e descoloração na fibra capilar.

Assim, os impactos a longo prazo provocados pelo uso do ácido glioxílico geram uma crescente procura por produtos de reparação capilar, no entanto, só se pode formular produtos adequados para danos específicos conhecendo-se a natureza intrínseca desses danos. Esse conhecimento a nível molecular atômico pode ser investigado por meio de técnicas avançadas de caracterização.

Técnicas como espectroscopia de fluorescência, microscopia eletrônica de emissão de campo e resistência mecânica foram empregadas neste estudo para o melhor entendimento dos diversos tipos de danos causados nas fibras capilares pelo uso do ácido glioxílico e também seu uso em conjunto com o processo de coloração e descoloração à nível macro e microscópico. Com base nesses resultados foi proposto um mecanismo de ação do ácido glioxílico.

DEGRADATION OF HUMAN HAIR CAUSED BY THE USE GLYOXYLIC ACID AND IN ASSOCIATION WITH OTHER CHEMICAL PROCESSES.

ABSTRACT

The hairs have a important role in people's lives, especially relating to beauty and self esteem. Thus, chemical processing products such as straightening, coloring and discoloration are part of the lives of many people, and sometimes its used concomitantly.

The twenty-first century observe a growing demand for beauty and chemical transformations are part of this search, they appeared new smoothing on the market, such as: carbocysteine, glyoxylic acid and the forbidden formaldehyde.

The glyoxylic acid has been used as an alternative to formaldehyde and has semi permanent smoothing function or volume reducer, but scientific studies that address the mechanism and action of glyoxylic acid are scarce and no exist many scientific articles that demonstrate these impacts of hair fiber by use of this substance.

The contemporary straighteners such as glyoxylic acid are generating a capillary structure with different chemical, physical and structural characteristics and these final characteristics to molecular / atomic level are still largely unknown and unmapped.

This study proposes a glyoxylic acid action mechanism, and the effects of its use with successive applications and also concomitantly with staining and discoloration of the hair fiber.

Thus, the long term effects caused by the use of glyoxylic acid generates an increasing demand for products capillary repair, however, is only possible to formulate products suitable for specific damage knowing the intrinsic nature of such damage. This knowledge at the atomic molecular level can be investigated by means of advanced characterization techniques.

Techniques such as fluorescent spectroscopy, electron microscopy field emission and mechanical strength were employed in this study for the better understanding of the various types of damage caused to the hair fiber by the use of glyoxylic acid and also their use together with the process of coloration and discoloration at macro and microscopic level.

All these data will be analyzed in order to have a general vision of the end state of the capilar fiber after various types of processing practices.

1. INTRODUÇÃO

A busca pela beleza sempre foi uma preocupação constante na vida das pessoas, mesmo quando não eram disponíveis tecnologias e nem recursos que existem nos dias atuais.

Particularmente o mercado tem despendido uma atenção especial ao setor cosmético, pois esse segmento cresce a cada dia e tem trazido muito retorno financeiro. Hoje os investimentos são muitos, as pesquisas são inúmeras, e produtos com alta tecnologia embutida são cada vez mais procurados pelo mercado consumidor.

Em relação ao mercado mundial de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos o Brasil ocupa a terceira posição em consumo de cosméticos em geral e a segunda posição no consumo de produtos específicos para cabelos.¹

A busca por novas tecnologias de transformação capilar visa mudanças na aparência dos cabelos e as razões para que as pessoas busquem por produtos químicos que alisam os cabelos, incluem a procura pela beleza, aceitação social no meio em que vive, crescente auto estima e também a facilidade no gerenciamento dos fios.

Sucessivas aplicações de processos químicos e físicos nas fibras capilares resultam em cabelos com diferentes características químicas, físicas e estruturais, mas essas características finais a nível molecular/atômico ainda são desconhecidas e não mapeadas. Atualmente, existem inúmeros novos produtos alisantes de cabelos à base de Carbocisteína, Ácido Glioxílico e Formol, e também o bastante empregado a base de Tioglicolato de Amônio.

O ácido glioxílico vem sendo amplamente utilizado com a finalidade de redução de volume capilar e também como alisante semi permanente, sua vasta utilização é devido ser uma alternativa ao uso do formol, o qual é proibido por questões toxicológicas.

O mecanismo e ação do ácido glioxílico é ainda bastante escasso e não há muitos artigos científicos que evidenciem os impactos causados na fibra capilar por uso dessas substâncias e principalmente quais as consequências do uso prolongado dessa substância.

A fibra de cabelo é um polímero natural formada por uma estrutura fibrosa de proteínas que pertencem à família da queratina e é dividida em quatro principais estruturas: cutícula, córtex, complexo da membrana celular e medula (pode estar presente ou não na fibra capilar).²

A cutícula é a camada mais externa da fibra capilar, constitui cerca de 10% da fibra, formada por um material protéico e amorfo, é responsável pela proteção das células corticais. Ela também tem função de regular o egresso e ingresso de água. É translúcida e livre de pigmentação, os processos químicos e físicos podem induzir à quebra ou lixiviação dessa estrutura.^{3,4,5,6}

As camadas que formam a cutícula são: epicutícula, camada mais externa coberta por uma forte estrutura lipídica, camada A, estrutura resistente que contém alto teor de cistina, exocutícula, camada rica em cisteína e a endocutícula que possui baixo conteúdo de cistina.⁷

O córtex constitui cerca de 88 % da massa capilar, é responsável pelas propriedades físicas e mecânicas, bem como a estabilidade estrutural e resistência à tração. Parte intermediária da fibra, é formado por microfibrilas de queratina orientadas paralelamente ao eixo axial da fibra, sendo que mudanças nas propriedades mecânicas do cabelo são atribuídas a mudanças dessa estrutura. As microfibrilas contêm as microfibras que são formadas por uma hélice de queratina tridimensional cristalina, todo conjunto está incorporado em uma matriz amorfa que é rica em cistina. Uma pequena quantidade do total da massa de fibras pode ser atribuído aos pigmentos de melanina e lipídeos.^{2,6,8}

A melanina é produzida pelos melanócitos, células presentes no bulbo capilar. A melanina é classificada em dois tipos: a eumelanina, um pigmento marrom para preto escuro, e a feomelanina, um pigmento amarelo para o avermelhado. A cor natural do cabelo é consideravelmente diferente entre as raças. Várias cores de cabelo natural são geradas por causa das diferenças no teor de melanina e a razão de eumelanina e feomelanina.^{9,10}

O Complexo da membrana celular (CMC) constitui cerca de 2% da fibra e consiste em unir as cutículas e células corticais. O ácido 18-metil eicosanóico (18-MEA) é um dos componentes lipídicos mais importantes do CMC, formando uma região hidrofóbica.^{7,9}

A medula pode estar presente ou não na fibra capilar. Quando ela existe, geralmente compreende somente uma pequena porcentagem da massa capilar, podendo ser contínua ou fragmentada ao longo do eixo da fibra capilar e não ocorre em fibras finas.¹¹

A fibra capilar é um polímero que possui características físicas e químicas que podem ser facilmente modificadas, seja pelo comprimento, pela cor ou mesmo pela forma. Existe no mercado uma grande diversidade de produtos de transformação com finalidades diversas, entre eles, os alisantes, descolorantes e as colorações.¹²

Com o surgimento de novos processos químicos aliados a processos já existentes, criou-se uma estrutura capilar com constituição química e estrutural desconhecida.

Como dito anteriormente a fibra capilar é um polímero natural formado principalmente por queratina, uma proteína com um alto conteúdo de enxofre proveniente do aminoácido cistina. A alta incidência dessas ligações cruzadas, somada à sua susceptibilidade a oxidação ou a redução, é a chave para a maioria das modificações químicas do cabelo, que afetam as propriedades físicas e químicas da fibra capilar.¹²

Os tratamentos químicos como: alisamento, permanente, descoloração, coloração e as rotinas diárias capilares tais como: escovação, exposição ao calor (secador e chapinha) e a exposição à radiação ultravioleta (luz solar) conduzem a danos permanentes na fibra capilar.²⁵

Devido ao grande número de reações químicas que a fibra capilar é submetida, podem ocorrer diversos tipos de fragmentação da queratina, dos aminoácidos e outros constituintes com conseqüente formação de radicais e sub-produtos.¹¹

Atualmente os alisantes mais empregados são: Tioglicolato de amônio, carbocisteína, formol e o ácido glioxílico. Este trabalho se concentrou em investigar o estudo das fibras capilares submetidas às reações químicas com o ácido glioxílico.

Este ácido também é conhecido como ácido formilfórmico ou ácido oxoetanóico, é um composto orgânico formado por um aldeído e um ácido carboxílico. Vem sendo muito utilizado pela indústria cosmética em substituição ao formaldeído nas escovas progressivas, isto é, alisamento à base de formol.¹³

O ácido glioxílico é um composto bi-funcional e pertence ao grupo dos ácidos oxocarboxílicos possuindo em sua estrutura um aldeído e um ácido carboxílico. Além disso, possui ligação de hidrogênio intramolecular e isomerismo rotacional. Existem dois conformêros trans carbonila e dois cis carbonila, porém a conformação trans é mais estável, a forma T1 foi deduzida computacionalmente mais estável que a T2, como representado na Figura 1.¹⁴

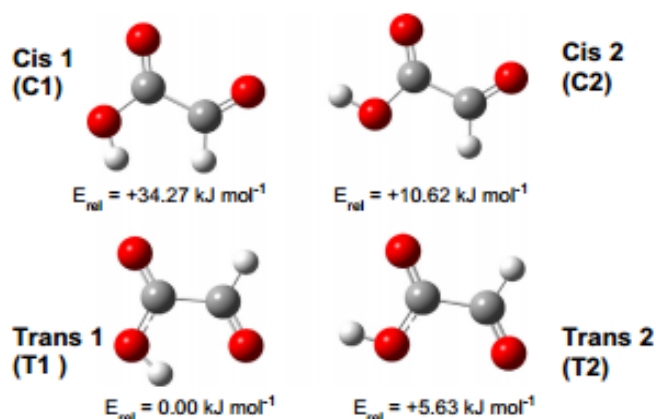


Figura 1: Os quatro conformêros estáveis de ácido glioxílico. As energias relativas são calculado teoricamente com B3LYP/aug-cc-pVTZ.¹⁴

O alisamento com o ácido glioxílico é considerado semi-permanente, pois o cabelo retorna ao seu formato natural após 5 a 10 lavagens. O processo de aplicação combina o uso de um procedimento mecânico e a alta temperatura.¹⁵

Taddei et al.¹⁶ afirmaram que o alisamento com ácido glioxílico provoca alguns rearranjos conformacionais que ocorre principalmente no interior da fibra capilar e não na cutícula, e que além disso, quando se aumenta o teor de ácido glioxílico aplicado nos cabelos, ocorre mudanças no aminoácido tirosina e nas ligações de hidrogênio, neste caso os resíduos de tirosina ficam mais expostos, provavelmente devido as interações entre as ligações de hidrogênio com o grupo COOH. O mesmo estudo afirma que, a conformação da ponte de hidrogênio foi afetada, porém não pode afirmar que ocorreu alguma clivagem da ligação S-S.¹⁶

Além do uso de alisante outras transformações são utilizadas envolvendo processos químicos de forma concomitante ou não, incluindo a descoloração e a coloração.

O processo de descoloração associada à reação de oxidação não só altera a melanina, como também destrói as ligações de dissulfeto no interior da queratina, o qual vai enfraquecendo a fibra capilar. Além disso a descoloração provoca um aumento na quantidade de ácido cistéico e assim das interações iônicas, os danos também ocorrem nas cutículas e torna os fios mais porosos. Após a descoloração o cabelo exibe uma textura diferenciada (mais

seco e um inchaço da fibra), quebra mais facilmente e pode ser mais suscetíveis à umidade. O ideal seria a quebra da melanina, mas sem que afetasse a estrutura da queratina.^{10,17,18}

O sistema de coloração pode ser dividido em três categorias baseado na durabilidade da cor nos fios de cabelo: temporária, semi-permanente e permanente. Este tipo de tintura pode clarear ou escurecer a cor natural dos cabelos. Pelo fato do corante ser permanente, ele permanece nos cabelos até o seu crescimento, ou seja, não é retirado com as lavagens. A cor resulta de uma reação de oxidação que ocorre no eixo do cabelo.¹

A coloração permanente é realizada com soluções alcalinas para permitir a penetração das substâncias através da cutícula. Há colorações com pH menores, estes são menos nocivos para o cabelo, porém a coloração resultante não é tão eficiente.¹⁹

Os efeitos nos cabelos coloridos são menos acentuados comparados com uma descoloração, porém quando se realiza várias aplicações de coloração, o cabelo já não tem a mesmas condições e características físico-químicas anteriores e torna-se mais danificado, adquirindo fios mais embaraçados, a sensação áspera e maior porosidade dos fios.²⁰

A associação do ácido glioxílico e o processo de coloração ou descoloração pode conduzir a danos irreparáveis na fibra, como estresse químico, danos estruturais e choque de pH. Essa associação é experimentada nos salões de forma empírica. Alguns, valem-se de teste do produto em pequenas mechas para investigação prévia da resistência da fibra ao tratamento proposto, no entanto, muitos clientes estão saindo dos salões com queda parcial ou total dos cabelos. Para a obtenção de bons resultados é essencial compreender o mecanismo do processo, a composição química e física da fibra capilar, a composição do produto e as técnicas utilizadas.

Assim, espectroscopia de fluorescência, microscopia eletrônica de emissão de campo e resistência mecânica foram empregadas neste estudo para o melhor entendimento dos diversos tipos de danos causados nas fibras capilares pelo uso do ácido glioxílico.

A espectroscopia de fluorescência é uma ferramenta útil para monitorar a saúde dos tecidos biológicos apresentando oportunidade de investigar acontecimentos à nível molecular, pois ele pode medir o nível do aminoácido triptofano (Trp), que é um representante da integridade da matriz amorfa onde se situa juntamente com a melanina. A emissão do Trp é muito influenciada pela quantidade de melanina presente nos fios.^{21,22}

Além disso, a determinação das propriedades mecânicas dos fios após os tratamentos químicos pode ser realizada por análise das curvas de resistência mecânica, sendo um método rápido e simples para correlacionar as alterações na elasticidade e propriedades de tração da fibra capilar, e a microscopia eletrônica de emissão de campo permite a observação da morfologia superficial da fibra capilar.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é compreender a morfologia, a composição química e as características da nova estrutura capilar após o consecutivo uso do ácido glioxílico e também após seu uso de forma concomitante com a coloração e descoloração. E assim, com o entendimento dos processos e dos danos causados na fibra capilar propor uma mecanismo de ação do ácido glioxílico.

Particularmente, há poucos trabalhos à respeito do uso do ácido glioxílico e suas consequências na fibra capilar, este estudo, portanto, busca o entendimento do mecanismo físico-químico e a nova estrutura química e morfológica no nível molecular decorrente do uso dessa substância.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram divididos em três partes: preparação das mechas de cabelo, aplicação dos processos químicos e a caracterização das mechas.

O estudo foi realizado em mechas de cabelo caucasiano castanho escuro ondulado virgem, a escolha é em virtude do cabelo caucasiano possuir uma grande variação na sua forma de secção transversal entre diferentes indivíduos.

3.1. Preparação das mechas

As aplicações do produto contendo o ácido glioxílico, coloração e descoloração foram realizadas uma única vez e com uma sequência de 3 aplicações, além das aplicações de

formas concomitantes, todos os procedimentos foram realizados em duplicata. Assim, foram preparadas 20 mechas de cabelo medindo 20 cm de comprimento e pesando 5 gramas cada uma.

Um procedimento padronizado de pré-limpeza foi realizado em todas as mechas utilizando 1 mL de uma solução 10% de Lauril Éter Sulfato de Sódio por um minuto seguido de enxágue em água corrente, esse processo foi realizado em duplicata. As mechas foram secas em ambiente padronizado a 55 ± 5 % de umidade relativa e 22 ± 2 °C, durante 24 horas antes das aplicações dos produtos.

As mechas foram separadas em grupos, denominados grupos controle e grupos com processos químicos. Os grupos controles compreendem o padrão virgem, padrão colorido e padrão descolorido, esses grupos foram denominados controle para efeito de comparação com as demais mechas.

A Tabela 1 representa todos os grupos avaliados.

Tabela 1: Grupos avaliados: controle e com processos químicos.

GRUPO	MECHA	ABREVIÇÃO
CONTROLE	Padrão virgem – ausência de tratamento químico	PV
	Padrão colorida - aplicação de coloração 3 vezes consecutivas	PC
	Padrão descolorida - aplicação de descoloração 3 vezes consecutivas	PD
PROCESSOS QUÍMICOS	1 aplicação de alisante com ácido glioxílico	1AG
	3 aplicações de alisante com ácido glioxílico	3AG
	3 aplicações de alisante com ácido glioxílico e 1 aplicação de coloração	3AG1C
	3 aplicações de alisante com ácido glioxílico e 3 aplicações de coloração	3AG3C
	3 aplicações de alisante com ácido glioxílico e 1 aplicação de descolorante	3AG1D
	3 aplicações de alisante com ácido glioxílico e 3 aplicações de descolorante	3AG3D
	3 aplicações de descolorante e 3 aplicações de alisante com ácido glioxílico	3D3AG

3.2. Procedimentos de aplicação dos processos químicos

As mechas forma alisadas e em seguida foram coloridas ou descoloridas, porém somente com a descoloração também foi realizado o inverso, ou seja, primeiro a mecha foi descolorida e em seguida alisada, com o objetivo de verificar se a inversão dos processos resultaria em alguma alteração significativa.

A aplicação do alisante contendo o ativo ácido glioxílico foi realizada conforme o protocolo do fabricante. Com a mecha limpa e totalmente seca foi aplicado 5 mL do produto comercial e espalhado por toda a mecha com auxílio de um pincel.

A mecha com o alisante permaneceu em repouso por 45 minutos em temperatura ambiente, transcorrido esse tempo de pausa, a mecha foi enxaguada por 1 minuto em água corrente e finalizada com água desmineralizada.

A mecha foi seca e escovada, e em seguida separada em mechas mais finas, com o auxílio de uma chapinha foi moldado o novo formato liso.

Finalizando esse processo, esperou a mecha esfriar e a enxaguou por 1 minuto em água corrente e a finalizou com água desmineralizada. A mecha foi seca à temperatura ambiente.

A coloração foi preparada conforme o protocolo do fabricante. Despejou todo o conteúdo da bisnaga que continha a coloração creme dentro do frasco aplicador da emulsão reveladora, o frasco foi fechado e agitado até obter uma emulsão homogênea, em seguida foi retirado do frasco 10 mL da emulsão preparada com auxílio de uma seringa e com um pincel a 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 acondicionada em estufa na temperatura de 36°C. Transcorrido o tempo, a mecha foi retirada da estufa e a deixou esfriar, em seguida foi enxaguada por 1 minuto em água corrente e posteriormente com água desmineralizada e seca à temperatura ambiente.

A descoloração foi preparada conforme o protocolo do fabricante. Em um recipiente de plástico adicionou o pó descolorante e aos poucos o oxidante H₂O₂ 30 volumes, com o auxílio de uma espátula de plástico misturou até formar um creme de consistência homogênea. Em seguida foi retirado 10 mL dessa mistura com auxílio de uma seringa e com um pincel espalhou esse creme por toda a mecha, a aplicação foi realizada imediatamente após a preparação.

A mecha foi embalada em um papel de alumínio e permaneceu por 30 minutos acondicionada em uma estufa na temperatura de 36°C. Transcorrido o tempo, a mecha foi retirada da estufa e a deixou esfriar, em seguida foi enxaguada por 1 minuto em água corrente e posteriormente com água desmineralizada e seca à temperatura ambiente.

3.3. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

3.3.1. Avaliação de triptofano por Espectroscopia de Fluorescência

Foi utilizado o espectrofotômetro de excitação e emissão Fluorolog - Jobin Yvan Horibe, modelo número FL3-12 com monocromador e lâmpada de xenônio.

A linha de excitação, para medida do triptofano, utilizada foi de 294 nm, a qual demonstrou ser a de maior intensidade na linha de emissão do triptofano ~340 nm.

As mechas foram posicionadas em uma porta-amostra sob o ângulo de 45° em relação à célula fotomultiplicadora. Foram realizadas 3 análises de espectroscopia de emissão para cada grupo composto por 20 mechas ($n_{\text{total}} = 60$, $n_{\text{independente}} = 3$).

3.3.2. Avaliação morfológica da superfície por Microscopia Eletrônica de Emissão de Campo (FEG).

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 retroespalhados para obtenção das imagens, permitindo assim, a visualização do processo de degradação da fibra do capilar.

3.3.3. Resistência Mecânica

Para esse ensaio foi utilizado o equipamento da EMIC modelo DL500 dotado de um dinamômetro com célula de carga de 20N.

Foram avaliados 15 fios, recolhidos ao acaso, de cada grupo. Cada fio foi preso à uma garra inferior e uma garra superior ligada a uma célula de carga de um dinamômetro na parte superior. Foram avaliados os 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 100mm/min. Todo o ensaio foi realizado em um ambiente climatizado (55 ± 5 % de umidade relativa e 22 ± 2 °C).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A linha de excitação empregada para as medições do triptofano foi de 294nm, o que provou ter a intensidade mais elevada de emissão em cerca de 340nm.²³

A Figura 2 apresenta os espectros de fluorescência das mechas do grupo controle e do grupo com processos químicos e a Tabela 1 mostra os valores médios da intensidade de fluorescência na linha de emissão do Trp (340nm), do grupo controle e do grupo com os processos químicos.

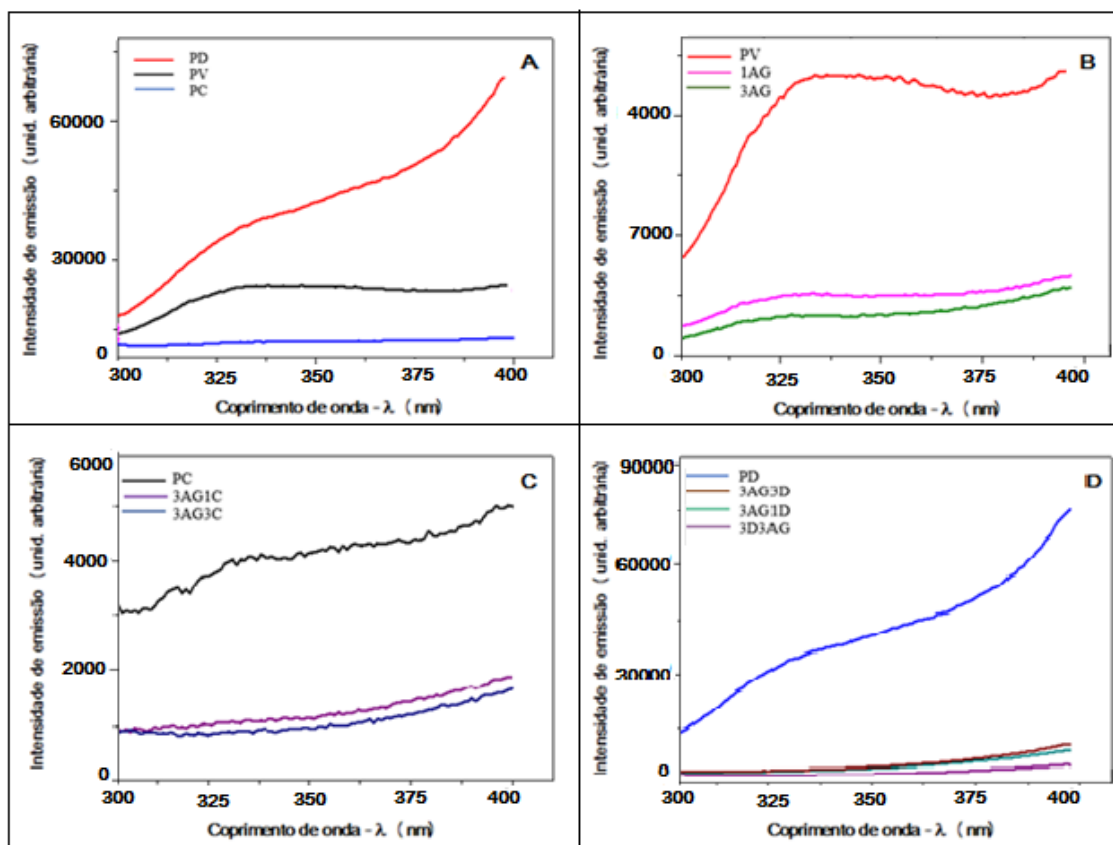


Figura 2. Espectros de fluorescência de Trp excitado a 294 nm na faixa de 300 a 400 nm; a) mechas do grupo controle; b) mechas com aplicações do ácido glicóxico; c) mechas com aplicações de ácido glicóxico e aplicações de coloração e; d) mechas com aplicações de ácido glicóxico e aplicações de descolorante.

Tabela 2: Valores médios da intensidade de fluorescência na linha de emissão do Trp (340nm), do grupo controle e do grupo com os processos químicos.

MECHAS	MÉDIAS DAS INTENSIDADES DE EMISSÃO (Unid. Arbitrária)
PADRÃO VIRGEM	17587
PADRÃO DESCOLORIDO	34.730
PADRÃO COLORIDO	4.119
1 AG	4028
3AG	2778
3AG3D	3275
3AG1D	3073
3D3AG	1614
3AG1C	1126
3AG3C	884

Na Figura 2a pode ser observado que a emissão de Trp diminui para a mecha colorida e aumenta para a mecha descolorida quando comparada à mecha virgem. Estudos baseados na emissão desse aminoácido mostram que sua emissão aumenta em cabelos descoloridos e apresentava bandas características centradas em 345 nm e 435 nm. A banda centrada em 435 nm é referente à emissão da quinurenina, um dos sub produtos da degradação do aminoácido Trp juntamente com os sub produtos da decomposição da melanina. Foi reportado anteriormente que produtos intermediários da melanina são formados durante o processo de descoloração por peróxido de hidrogênio e que são altamente fluorescente.^{24,25,26}

A Figura 2b mostra que a aplicação de ácido glicólico diminuiu significativamente a intensidade de emissão de Trp logo após uma única aplicação, e após três aplicações a intensidade foi praticamente a metade da intensidade com uma aplicação. Essa diminuição da intensidade de emissão do Trp com o uso do ácido glicólico afeta a matriz amorfa, local onde se situa o Trp, além disso a intensidade de fluorescência dos resíduos de triptofano são muito sensíveis ao ambiente químico na matriz protéica²³, e o ambiente químico neste caso é extremamente ácido (pH 1,5-2,0).

A Figuras 2c e 2d mostram que as mechas alisadas com o ácido glicólico e posteriormente coloridas foram as que obtiveram a maior redução do conteúdo do Trp, assim o alisante em conjunto com a coloração é extremamente incompatível para a matriz. A combinação de descoloração seguida de alisamento também mostrou-se danosa à matriz. No entanto, a combinação entre alisamento, seguido de descoloração, afeta pouco o conteúdo de Trp, ao contrário do esperado, pois ocorre em pH mais alto e ambiente mais oxidativo que o processo de coloração. Estudos mais profundos envolvendo a monitoração dos resíduos do Trp e espectroscopia Raman devem ser conduzidos para se entender esse processo. No entanto, é possível parte das ligações dissulfídicas quebradas durante o processo de redução não tenha sido refeitas, assim, a cisteína formada tem uma tendência a se recombinar com outros aminoácidos da cadeia peptídica ou se oxidar formando o ácido cistéico. No processo oxidativo com peróxido a cisteína pode ter se recombinado formando novamente a cistina, num processo similar ao que ocorre no alisamento com Tioglicolato.²⁴

A tensão de ruptura dos controles e após 1 e 3 aplicações de alisamento com o ácido glicólico, além dos processos de coloração e descoloração concomitantemente ao alisamento estão representada na Figura 3. A tensão de ruptura é uma medida macroscópica que representa de maneira direta o grau de integridade da queratina- α .²⁷

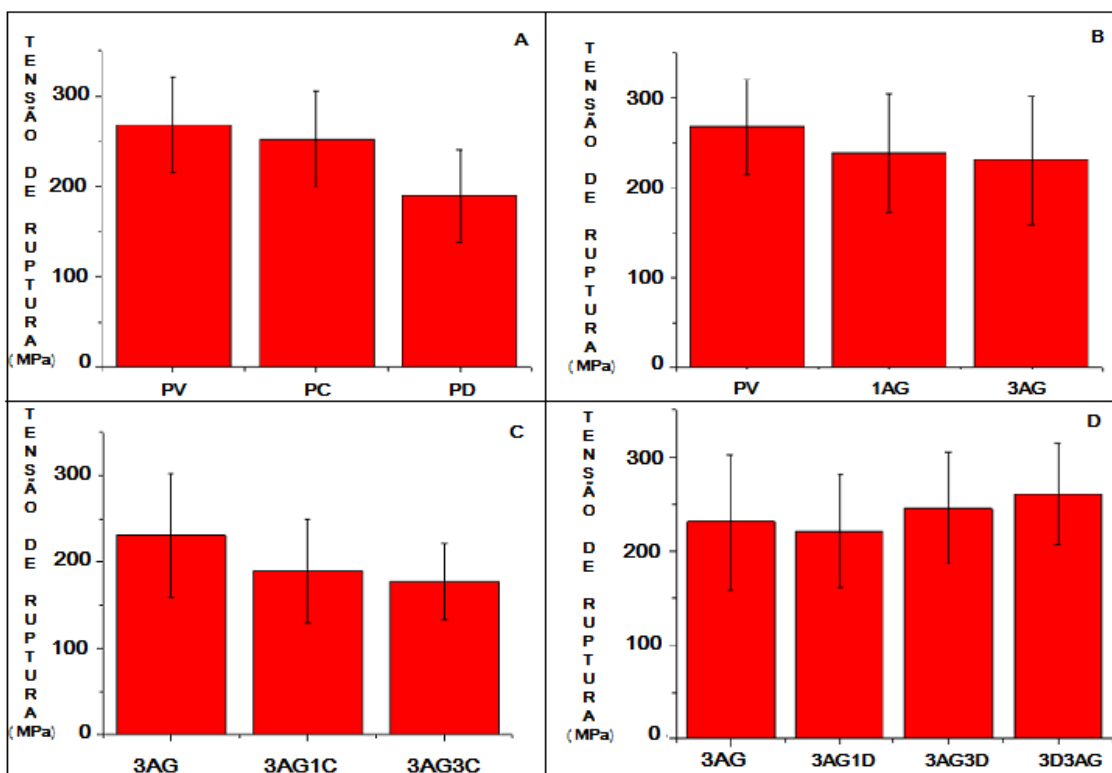


Figura 3. Tensão de ruptura de: a) mechas do grupo controle; b) mechas com aplicações do ácido glicólico; c) mechas com aplicações de ácido glicólico e aplicações de coloração e; d) mechas com aplicações de ácido glicólico e aplicações de descolorante; n=15.

Na Figura 3a é possível observar que o padrão virgem se apresentou significativamente mais resistente que o padrão descolorido enquanto que, em relação ao padrão colorido, essa diferença mostrou-se menos pronunciada. De fato, era esperado que o processo de despigmentação causasse mais danos à fibra capilar por ocorrer em pH mais alto com processo oxidativo intenso.

A Figura 3b mostra um decréscimo após a primeira aplicação do ácido glicóxico, e após a terceira aplicação do alisante o decréscimo foi mínimo, ficando praticamente igual a tensão quando se aplicou o alisante somente uma vez.

O gráfico da Figura 3c mostrou que o processo de coloração afeta muito pouco a resistência mecânica da fibra quando comparada à mecha alisada, mostrando que o processo de coloração após alisamento é danosa para a matriz, como discutido anteriormente, mas não é para a queratina.

Por fim, a Figura 3d mostra que logo após a primeira descoloração as propriedades mecânicas tem um pequeno decréscimo, mas à medida que se aumenta a descoloração ou se descolore anteriormente ao alisamento, há uma melhora nas propriedades mecânicas das fibras reforçando a hipótese discutida anteriormente que o processo oxidativo após a redução refaz parte das ligações dissulfídicas quebradas.

A consequência dessas reações é um aumento da cistina em comparação à fibra somente reduzida pelo alisamento. No entanto, trabalhos anteriores com espectroscopia Raman mostram que a ligação S-S passa a apresentar uma conformação diferente da original, isto é, passa de GGG para TGG.²²

A deformação específica dos controles e após 1 e 3 aplicações de alisamento com o ácido glicóxico, além dos processos de coloração e descoloração concomitantemente ao alisamento está representada na Figura 4.

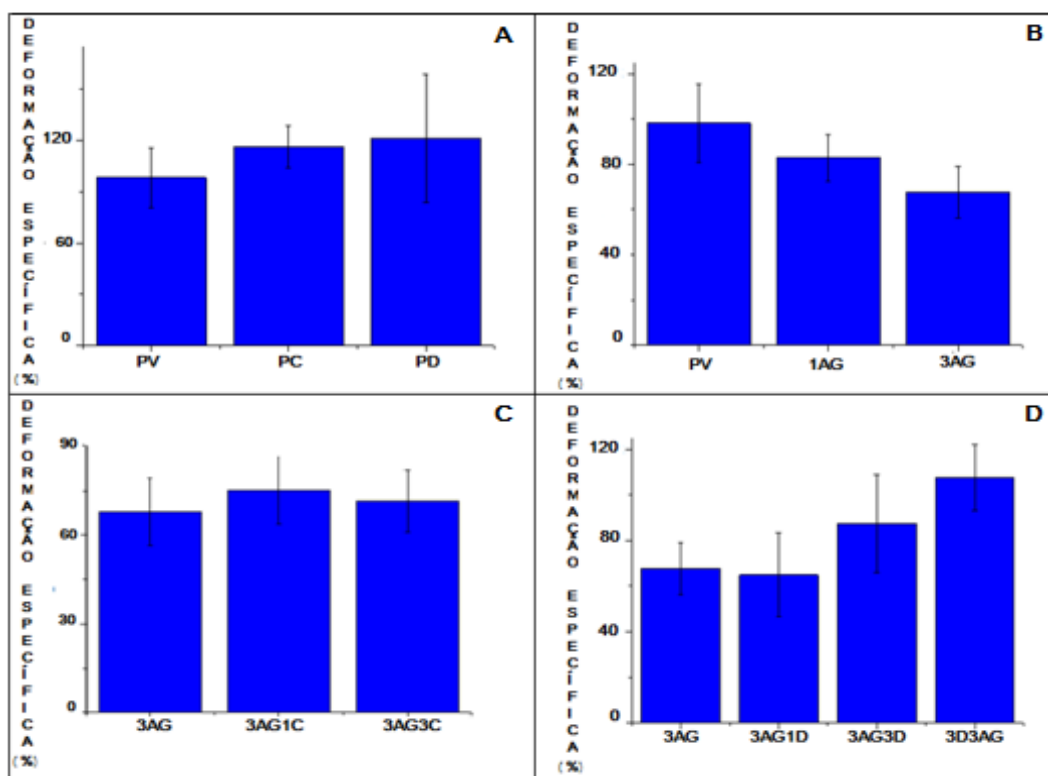


Figura 4. Deformação específica resultantes das medidas de resistência mecânica: a) mechas do grupo controle; b) mechas com aplicações de ácido glicóxico; c) mechas com aplicações de ácido glicóxico e aplicações de coloração e; d) mechas com aplicações de ácido glicóxico e aplicações de descolorante; n=15.

A Figura 4a mostra os gráficos de deformação específica, em porcentagem, apresentados pelas fibras capilares durante a tração mecânica. Observa-se que para as mechas PC e PD há um aumento da deformação específica. Esse fato é justificado pela diminuição de resistência mecânica na queratina- α que passa a deslizar mais facilmente. Além disso, o comprometimento das ligações dissulfídicas na matriz amorfa, fazem com que a conexão entre a matriz e os IF fique menor dando maior maleabilidade às fibras coloridas e descoloridas.

O gráfico da Figura 4b mostra que o alisamento deixa a fibra capilar menos elástica, no entanto, como discutido anteriormente na apresentação dos dados de Trp, a matriz é muito afetada pelo alisamento pelo ácido glicóxico. Assim, algum sub produto da reação com o ácido

glioxílico é formado na matriz causando seu endurecimento. Esse sub produto será discutido neste trabalho posteriormente na apresentação do mecanismo de ação do ácido glioxílico.

Na gráfico comparativo da Figura 4c observa-se que o processo com apenas uma coloração aumenta sutilmente a fluidez da fibra quando comparada ao alisamento sozinho, porém com aumento de aplicações de coloração a deformação específica tem uma pequena queda em porcentagem. Por fim na Figura 4d percebe-se que a descoloração aumenta a fluidez da fibra quando compara ao alisamento sozinho, possivelmente pela oxidação do sub produto formado pela reação do ácido glioxílico que diminui o efeito de enrijecimento da mesma.

A energia de ruptura, tenacidade, das mechas controles e após 1 e 3 aplicações de alisamento com o ácido glioxílico, além dos processos de coloração e descoloração concomitantemente ao alisamento está representada na Figura 5.

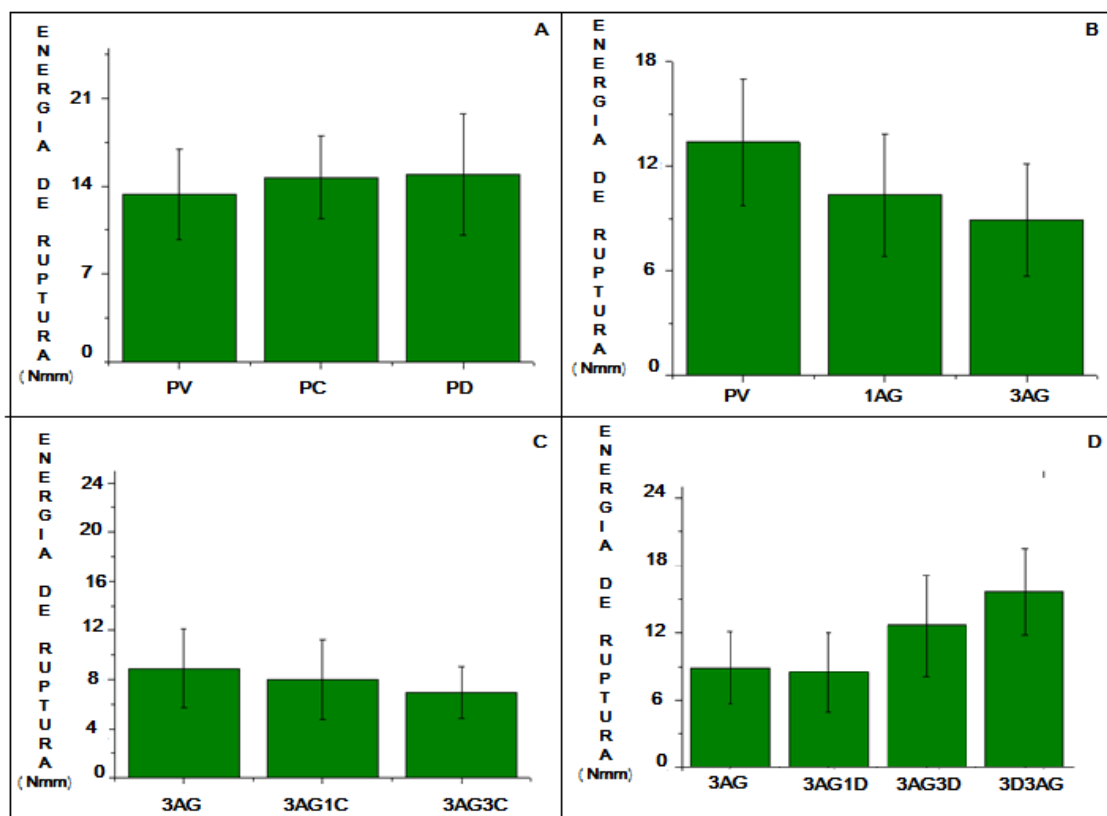


Figura 5. Energia de ruptura, tenacidade em Nmm: Tensão de ruptura de: a) mechas do grupo controle; b) mechas com aplicações do ácido glioxílico; c) mechas com aplicações de ácido glioxílico e aplicações de coloração e; d) mechas com aplicações de ácido glioxílico e aplicações de descolorante; n=15.

Na Figura 5a a diferença energética é ínfima entre os padrões coloridos e descoloridos e um pouco menor para a mecha virgem. Esse fato é consequência da maior resistência mecânica da mecha virgem (integridade da queratina) e sua menor fluência. A energia de ruptura é diminuída com o uso do ácido glioxílico e com o uso simultâneo da coloração, por um efeito simultâneo de perda da resistência mecânica com diminuição da elasticidade (Figuras 5b e 5c). Por outro lado, quando se alisa e descolore os cabelos a energia de ruptura aumenta pelo efeito conjunto de aumento de resistência mecânica dos IF e maior elasticidade da matriz.

As imagens de microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG) mostraram as mudanças da superfície das fibras do cabelo do grupo controle e dos grupos com os processos químicos. De acordo com a microscopia do grupo controle (Figura 6), o padrão virgem tem uma estrutura mais preservada comparada com os padrões coloridos e descoloridos, sendo que o padrão descolorido é o que possui a superfície com maior quantidade de danos como o deslocamento e elevação das cutículas, esses danos são esperados uma vez que, o processo de descoloração é quimicamente agressivo, fazendo uso de agentes oxidantes e redutores.

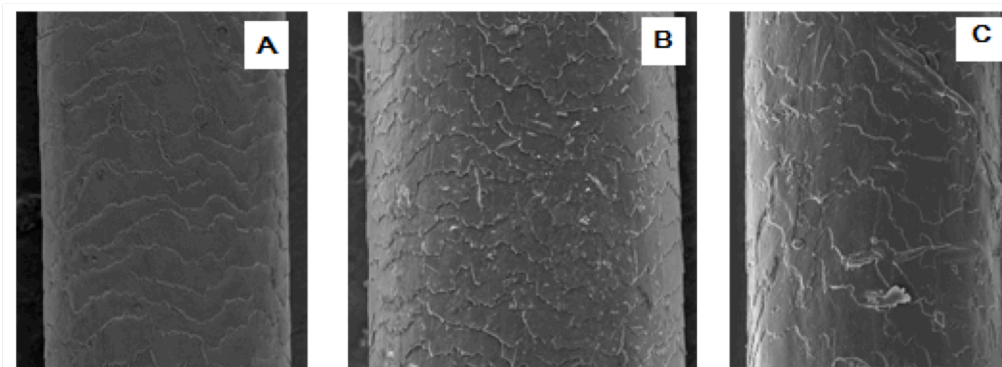


Figura 6. Imagens de microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG) com aumento de aproximadamente 2.000x: a) padrão virgem; b) padrão colorido e; c) padrão descolorido.

A Figura 7 mostra as imagens FEG da mecha padrão virgem e das mechas que sofreram o processo de alisamento com o ácido glioxílico com 1 aplicação e com 3 aplicações consecutivas. Após 1 aplicação do ácido glioxílico a fibra capilar sofre uma grande lixiviação em sua superfície e com a aplicação 3 vezes consecutivas do alisante observa-se uma lixiviação quase total da cutícula com exposição do córtex em algumas regiões.

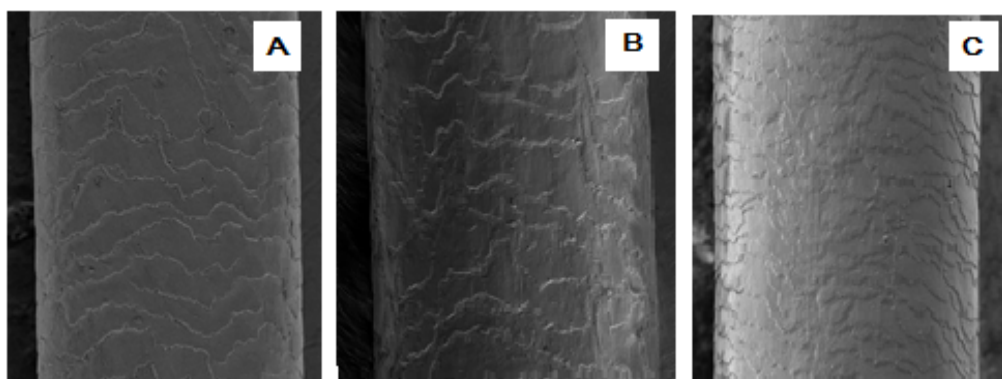


Figura 7: Imagens de microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG) com aumento de aproximadamente 2.000x: a) padrão virgem; b) 1 aplicação de ácido glioxílico e; c) 3 aplicações de ácido glioxílico.

A Figura 8 mostra as imagens de FEG da mecha padrão colorida e das mechas com 1 aplicação de ácido glioxílico e 1 aplicação de coloração e 3 aplicações de ácido glioxílico e 3 aplicações de coloração consecutivas.

O uso concomitantemente do ácido glioxílico e a coloração traz danos expressivos, principalmente com 3 aplicações do ácido glioxílico. Pode ser observado uma grande quantidade de cutículas descolocadas e levantadas, além de regiões com ausência de camadas cuticulares e exposição do córtex.

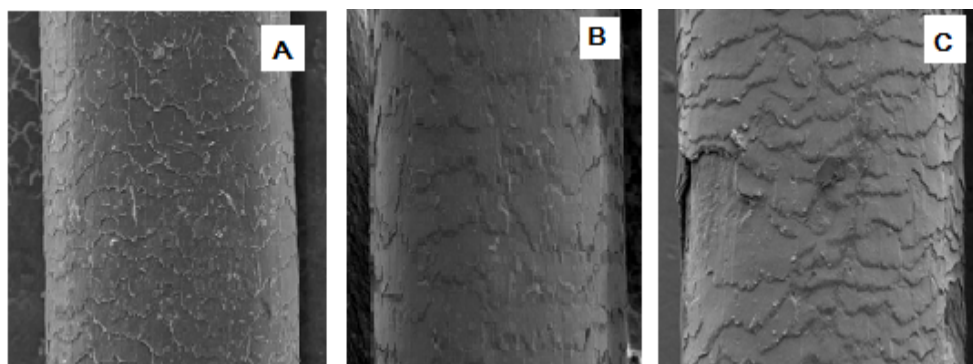


Figura 8: Imagens de microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG) com aumento de aproximadamente 2.000x: a) padrão colorido; b) 1 aplicação de ácido glioxílico e 1

aplicação de coloração e; c) 3 a aplicações de ácido glicóxico e 3 aplicações de coloração consecutivas.

A Figura 9 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de emissão de campo do da mecha padrão descolorida e das mechas com 1 aplicação de ácido glicóxico e 1 aplicação de descolorante e 3 aplicações de ácido glicóxico e 3 aplicações de descolorante consecutivas.

Observando as imagens da Figura 9 é possível verificar que quando se realiza 3 aplicações do ácido glicóxico e apenas uma aplicação do descolorante os danos na superfície são pequenos comparado com o padrão descolorido, porém quando se aumenta para 3 aplicações de descolorantes, ou mesmo quando se descolore 3 vezes consecutivas antes das aplicações do ácido glicóxico as cutículas sofrem severos danos, é possível verificar cutículas totalmente deslocadas e desprendidas, além disso, em algumas regiões da fibra capilar há a ausência de cutículas e exposição do córtex.

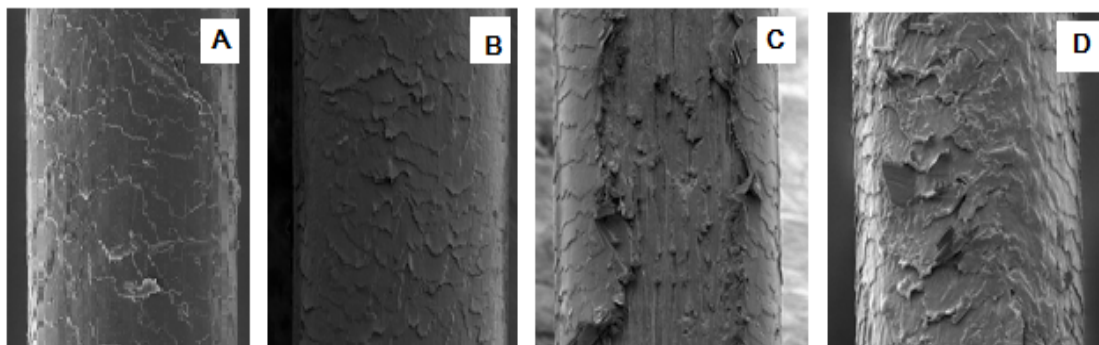


Figura 9: Imagens de microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG) com aumento de aproximadamente 2.000x: a) padrão descolorido; b) 3 aplicações de ácido glicóxico e 1 aplicação de descolorante; c) 3 aplicações de ácido glicóxico e 3 aplicações de descolorante e; d) 3 aplicações de descolorante e 3 aplicações de ácido glicóxico.

O mecanismo proposto de ação do ácido glicóxico está apresentado na Figura 10.

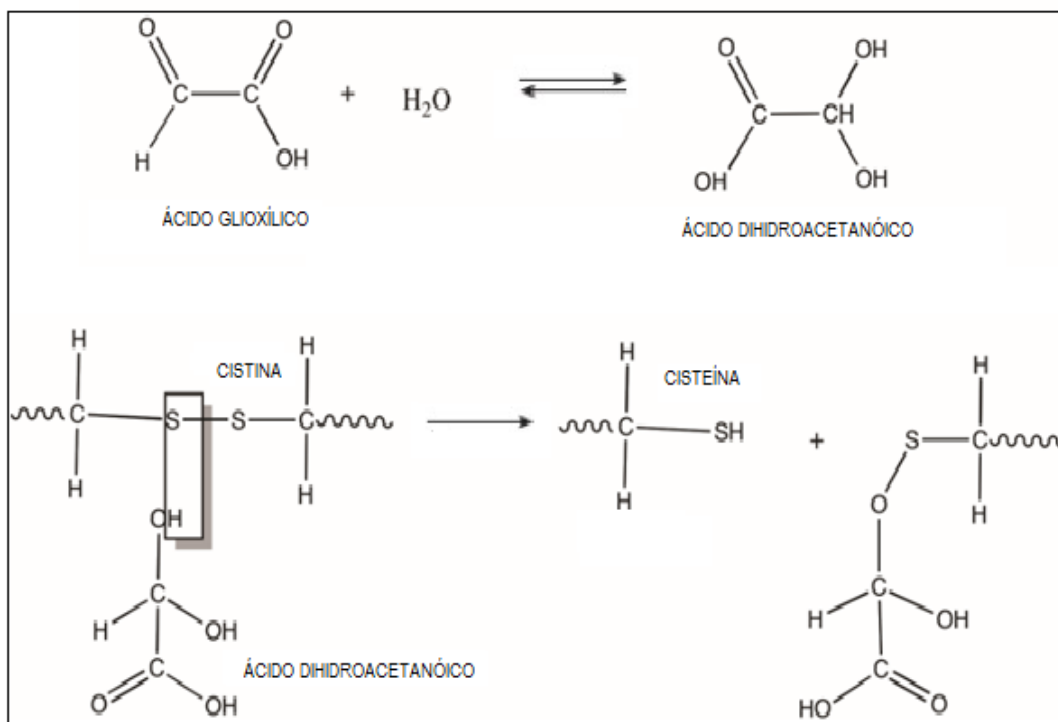


Figura 10: Mecanismo proposto para ação do ácido glicóxico na fibra capilar.

O ácido glicóxico em solução aquosa reage com água ocorrendo uma reação de adição, a água (nucleofílico) ataca o grupo carbonila do aldeído (eletrófilo) e forma um geminal diol (dois grupos funcionais OH no mesmo carbono) formando o ácido dihidracetanóico.²

Quando em contato com a fibra capilar essa molécula permeia pela dissolução ácida da cutícula proporcionada por um pH extremamente ácido (pH 1,5 – 2,5), e em seguida o ácido dihidroacetanóico se difunde para o interior da fibra capilar. O ácido reage com o aminoácido cistina através da clivagem simétrica da ponte de dissulfeto e resultando num grupo tiol (cisteína) e um radical do ácido dihidroacetanóico que fica preso ao radical da cistina. Acreditamos que ele é o causador do endurecimento da fibra. Por outro lado a cisteína formada, por ser instável pode reagir com outra cisteína formando a cistina novamente ou pode ser oxidada formando o ácido cistéico.

Acreditamos, por todos os resultados discutidos acima que o processo térmico é ineficiente e não tem a energia necessária para reformar as ligações dissulfídicas novamente.

5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos com a espectroscopia de fluorescência mostrou que o sistema de alisamento com o ácido glioxílico afeta a matriz amorfa, local onde se situa o Trp, além disso o ambiente químico também tem influência sobre o Trp, uma vez que o ambiente é extremamente ácido. Os cabelos alisados e descoloridos mostraram um aumento na emissão do Trp, fato decorrente da formação de sub produtos da degradação Trp e também degradação da melanina, os quais possuem emissão centrada em 345 nm e 435nm. Porém a maior degradação do Trp acontece quando se alisa os cabelos e os colorem, mostrando que, ambos os processos de forma concomitantes são totalmente incompatíveis com a matriz amorfa.

Com base na resistência mecânica a tensão de ruptura sobre pequena influência com o uso do ácido glioxílico sozinho ou em conjunto com a coloração, no caso concomitante com a descoloração houve uma melhora nas propriedades mecânicas das fibras capilares, indicando que o processo oxidativo após a redução refaz parte das ligações dissulfídicas.

As avaliações da deformação específica mostram que os cabelos alisados ficam menos elásticos, assim como mostrado nas caracterizações do Trp, a matriz amorfa é bastante afetada com o ácido glioxílico, portanto um subproduto da reação é formado na matriz causando o enrijecimento da fibra capilar após o alisamento. No caso da coloração em conjunto com o ácido glioxílico há um sutil melhora na fluidez e em contrapartida os cabelos alisados e descoloridos tornam-se mais elásticos, fato decorrente da diminuição da resistência mecânica da α -queratina que facilita o deslizamento. A energia de ruptura é diminuída com o uso do ácido glioxílico sozinho e de forma concomitante com a coloração, devido a perda da resistência mecânica e a consequente perda da elasticidade da fibra, porém quando se alisa e descolore os cabelos há um aumento na energia de ruptura decorrente da ação conjunta do aumento da resistência mecânica dos filamentos intermediários e maior elasticidade da matriz.

A análise da superfície da fibra capilar mostrou que os cabelos alisados com o ácido glioxílico mostram uma lixiviação das cutículas logo com uma aplicação do produto, sendo os danos proporcionalmente intensificados com o aumento da aplicação do ácido glioxílico nos cabelos. Quando se colore os cabelos em conjunto com o alisamento os danos são ainda mais intensificados, neste caso maiores quantidades de cutículas são desprendidas e deslocadas do seu lugar de origem e consequentemente há a exposição do córtex em algumas regiões. Porém, o processo químico que causa danos mais intensos à fibra capilar em associação com o ácido glioxílico é a descoloração, esse processo resulta em maiores quantidade de cutículas deslocadas, lixiviadas e desprendidas e o córtex fica exposto em várias regiões, tornando o cabelo extremamente fragilizado.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Disponível em: <https://www.abihpec.org.br/novo/wp-content/uploads/2015-PANORAMA-DO-SETOR-PORTUGUÊS-11ago2015.pdf>. Acessado em: 21/09/2015.
- 2 - Nogueira, A. C. S. Fotodegradação do cabelo: influência da pigmentação da fibra. Tese de Doutorado, Unicamp, Campinas-SP, 2008.
- 3 - Bolduc, C., Shapiro, J., Hair care products: waving, straightening, conditioning and coloring, Clinics in Dermatology, 19, 431–436, 2001.
- 4 - Moita, G.C. Propriedades físico-químicas de cabelo: avaliação de interações com corante e surfactantes, Dissertação de Mestrado, Unicamp, maio de 1989.
- 5 - Maxwell, J. M.; Huson, M. G. Scanning probe microscopy examination of the surface properties of keratin fibres, Micron, v. 36, p. 127-136, 2005.

- 6 - McMullen, R. L., Chen, S., Moore, D. J. Spectrofluorescence of skin and hair, *International Journal of Cosmetic Science*, 34, 246–25, 2012.
- 7 - Velasco, M. V. R., Dias, T. C. S., Freitas, A. Z., Vieira Junior, N. D., Pinto, C. A. S. O. Kanedo, 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, 153- 162, 2009.
- 8 - Kuzuhara, A. Analysis of structural change in keratin fibers resulting from chemical treatments using Raman spectroscopy, *Biopolymers*, 77, 335-344, 2005.
- 9 - Colenci, A.V.P. Efeito de uma formulação contendo o biopolímero quitosana sobre a fibra capilar. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, 2007.
- 10 - Kojima, T., Yamada, H., Isobe, M., Yamamoto, T., Takeuchi, M., Aoki, D., Matsushita, Y., Fukushima, K. Compositional changes of human hair melanin resulting from bleach treatment investigated by nanoscale secondary ion mass spectrometry. *Skin Research and Technology*, 0, 1–6, 2014.
- 11 - Robbins, C.R. *Chemical and Physical Behavior of Human Hair*, 4th ed, Springer- Verlag, New York, 2002.
- 12 - Longo, V. M., Monteiro, V. F., Pinheiro, A. S., Terci, Vasconcelos, J. S., Paskocimas, C.A., Leite, E.R., Longo, E., Varela, J. A. Charge density alterations in human hair fibers: na investigation using electrostatic force, 2001.
- 13 - Mannozi A, inventor; Kao Corporation, assignee. Process for semi-permanent straightening of curly, frizzy or wavy hair. United States patent US20120312317 A1, 2011.
- 14 - LUNDELL, J., OLBERT-MAJKUT, A. Isolated glyoxylic acid–water 1:1 complexes in low temperature argon matrices, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136 , 113–121, 2015.
- 15 - Wortmann, F. J., Springob, C., Sendelbach, G. Investigations of cosmetically treated human hair by differential scanning calorimetry in water, *Journal of Cosmetics Science*, 53, 219-228, 2002.
- 16 - Taddei, P. A., Boga, C. B., Micheletti, G., Ballarin, B. Vibrational study on the interactions between yak keratin fibres and glyoxylic acid, *J. Raman Spectrosc*, 46, 100–108, 2015.
- 17 - Pudney, P.D. A., Bonist, E. Y. M., Mutch, K. J., Nicholls, R., Rieley, H., Standfield, S. Confocal Raman Spectroscopy of Whole Hairs. *Society for Applied Spectroscopy*, v.67, n12, 1408-1416, 2013.
- 18 - Bolduc, C., Shapiro, J., Hair care products: waving, straightening, conditioning and coloring, *Clinics in Dermatology*, 19, 431–436, 2001.
- 19 - Bouillon, C., Wilkinson, J. *The science of hair care*, 2ª edição, Taylor & Francis Group, Estados Unidos, 2005.
- 20 - Jachowicz, J., McMullen, R. Tryptophan fluorescence in hair—Examination of contributing factors, *Journal of Cosmetics Science*, 62, 291–304, 2011.
- 21-McMullen, R. L., Chen, S. Spectrofluorescent characterization of changes in hair chemistry induced by environmental stresses, *International Journal of Cosmetic Science*, 62, 191-202, 2011.
- 22- Picon, F. C., Albarici, V., C., Terci, D., Terci, D., Longo, V., Longo, E., Pinheiro, A. S. Spectroscopic Analysis of Microstructure and Protein Degradation of Human Hair Caused by New Hair Straightening Systems, *IFSCC Magazine*, 3, 5-8, 2014.
- 23 - Longo, V.M., Pinheiro, S. A., Sambrano, J. R., Agnelli, J. A. M., Longo, E., Varela, J. A. Towards an insight on photodamage in hair fibre by UV-light: An experimental and theoretical study, *Internacional Journal of Cosmetics Science*, 35, 6, 539-545, 2013.
- 24 - J. Jachowicz, J., Locke, B., McMullen R. Spectroscopic analysis of photo and thermal degradation of hair, *XIII Congreso Latinoamericano e Ibérico de Químicos Cosméticos*, 227, 1997.
- 25 - R. Crippa R., Horak, V., Protá, G., Svoronos, P., Wolfram, L. "Chemistry of Melanins," in *The Alkaloids*, A. Brossi, Ed., Vol. 26, Chapter 6, 1989 (Academic Press, New York, 1989).
- 26 - Gallas, J. M., Fluorescence of Melanin, Ph.D. dissertation, University of Houston, Houston, TX, Dec. 1981.
- 27 - Robbins, C.R. *Chemical and Physical Behavior of Human Hair*, Third Edition, Springer-Verlag, 1994.
- 28 - França, S., A. Caracterização dos cabelos submetidos ao alisamento/relaxamento e posterior tingimento, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2014.

