

MAPEAMENTO DA DEGRADAÇÃO DA FIBRA CAPILAR MEDIANTE O USO DE FORMALDEÍDO E OUTRAS INTERVENÇÕES QUÍMICAS

Paulo Vinicius N. Santos^{1,*}, Ana Vivian P. Colenci¹, Amanda C. Silva¹, 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

*paulovnds@gmail.com

RESUMO

A preocupação com a beleza sempre foi um traço marcante do ser humano. Com o decorrer dos séculos, a valorização da estética só tem aumentado, tornando a indústria cosmética um empreendimento em expansão. Atualmente o Brasil ocupa o segundo lugar como maior consumidor mundial de produtos capilares. Processos químicos para alisamento, coloração e descoloração são amplamente utilizados, assim como a forma concomitante desses processos. Dessa forma, a fibra capilar resultante tem uma estrutura interna e externa modificada e não totalmente definida.

O formol, que possui a finalidade de alisar os cabelos e foi proibido de ser utilizado pela vigilância sanitária brasileiro (ANVISA)¹, mas ainda é amplamente utilizado, pois apresenta baixo custo, alta performance e rapidez no seu processo de utilização. Sua aplicação gera um falso aspecto de um fibra capilar saudável e já levou muitas usuárias à morte.

Este trabalho descreve a análise do processo de alisamento em conjunto com a degradação sofrida pela fibra capilar após o uso do formaldeído. As mechas foram caracterizadas por diferentes técnicas experimentais como: microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG-SEM), Espectroscopia de Fluorescência e Resistência Mecânica. Pôde-se observar alterações morfológicas na estrutura da fibra capilar, nas quantidades do aminoácido triptofano (Trp) e na resistência mecânica das fibras tratadas quimicamente. Mediante os resultados obtidos um mecanismo de ação do formaldeído na fibra capilar foi proposto.

Mapping of hair fiber deterioration due the use of formaldehyde and other chemical interventions

ABSTRACT

Concern about the beauty has always been a strong feature of human beings. Over the centuries, the appreciation of aesthetics has only increased and cosmetic industries are a growing market. Brazil currently ranks second as world's largest consumer of hair products. Chemical processes for smoothing, dyeing and bleaching are widely used, as well as those processes concurrently. Thus, the resultant hair fiber has a modified internal and external structure, not fully defined.

Formaldehyde, which has the purpose of straightening the hair, is now forbidden by Anvisa¹, brazilian agency of sanitary surveillance, but is still widely used because it has a low cost, high performance and speed in its usage. Its application creates a false appearance of a healthy hair fiber and has led many users to death.

This paper describes the analysis of the smoothing process in conjunction with the degradation suffered by the hair fiber after the use of formaldehyde. The samples were characterized by different experimental techniques: field emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM), fluorescence spectroscopy and mechanical resistance. It can be observed morphological changes in the structure, in the amounts of the tryptophan (Trp) amino acid and in the mechanical strength of the hair fiber chemically treated. In the light of the results a mechanism of formaldehyde action in the hair fiber was proposed.

1. INTRODUÇÃO

O tema beleza sempre esteve presente na vida das pessoas. A busca pelo “belo” acontece há séculos, mesmo quando ainda não tínhamos qualquer tecnologia ou recurso disponível para tal, evidenciada historicamente por grandes filósofos como Kant e Platão². Diante desse cenário, o mercado tem respondido muito bem ao setor cosmético, com grande procura pelos produtos, gerando um alto retorno financeiro do setor.

Cada vez mais pesquisas e investimentos são feitos na área, e ao mesmo tempo também maior é a exigência do consumidor, que busca produtos mais aperfeiçoados tecnologicamente. No mercado mundial de “Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos”³, o Brasil é o 3 país que mais consome cosméticos, sendo o segundo colocado quando se trata especificamente de produtos destinados ao cabelo. A procura por novas tecnologias de transformação capilar, principalmente produtos químicos para alisamento, tem aumentado muito devido ao desejo de mudanças na aparência. No caso dos produtos para alisamento, esse desejo parte não só pela beleza em si, mas também pela maior aceitabilidade social e maior facilidade no manejo dos fios. A aplicação frequente de processos químicos e físicos nas fibras capilares culminam em cabelos com características físicas, químicas e estruturais distintas.

A fibra capilar é um biopolímero complexo pertencente ao seguimento da alfa-queratina que apresenta 3 grandes divisões principais: cutícula, córtex e medula (Figura 1).

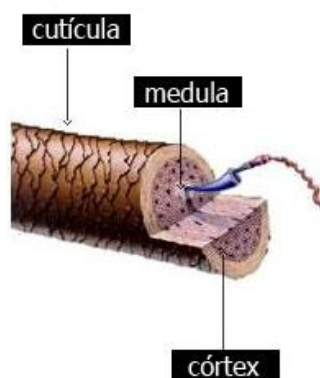


Figura 1. Macro divisão da fibra capilar: cutícula, córtex e medula

A cutícula é a camada externa da fibra capilar (5-10 estruturas), constitui cerca de 10% da fibra, formada por um material proteico e amorfo, é responsável pela proteção das células corticais. Ela também tem função de regular o egresso e ingresso de água. Não possui pigmentação e é translúcida, os processos de interações químicas e físicas podem induzir à quebra ou lixiviação dessa estrutura.

O córtex é responsável por 88% da massa da fibra, possui propriedades mecânicas relacionadas a resistência porção intermediária da fibra, é formado por microfibrilas de queratina orientadas paralelamente ao eixo axial da fibra⁴. Assim, as mudanças nas propriedades mecânicas do cabelo são atribuídas a modificações dessa estrutura. Contêm as microfibras que são formadas por uma dupla hélice de queratina tridimensional cristalina, toda estrutura está dentro de 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.

A medula pode ou não existir na fibra capilar. Quando presente, geralmente compreende somente uma pequena porcentagem da massa capilar, podendo ser contínua ou fragmentada ao longo do eixo da fibra capilar.

O formaldeído é um gás produzido mundialmente, em grande escala, a partir do metanol. Em sua forma líquida (misturado à água e álcool) é chamado de formalina ou formol – solução aquosa: 37 a 50% de formaldeído e 6-15% de álcool que tem função de estabilizante (Figura 2). No Brasil, os salões de beleza têm utilizado extensivamente o formol como alisante capilar nas denominadas escovas progressivas, um processo que é repetido inúmeras vezes. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa)¹ proibiu o seu uso com essa função, mas a técnica continua sendo utilizada por profissionais de beleza. Acredita-se que o formaldeído vem sendo adicionado aos cabelos a critério de cada aplicador.

A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (INCA)⁵ classifica a ocupação dessa substância no grupo 2A, onde os produtos químicos a que são expostos durante o trabalho são classificados como prováveis cancerígenos (IARC, 1993). Para agravar ainda mais sabe-se também que não há utilização de equipamentos de proteção individual ou coletiva durante as seções de aplicação.

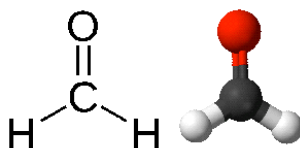


Figura 2. Representação do formol 2D e 3D

Segundo Masanobu Kawanishi ⁶, o formol é naturalmente encontrado no corpo humano, é solúvel em água e é rapidamente absorvido no trato respiratório, gastrointestinal e metabolizado, porém, em pequenas quantidades. Assim, apresenta uma genotoxicidade, ou seja, causa lesões no DNA que possuem uma certa reversibilidade se em baixa quantidade. A problemática ocorre quando faz-se uso do formol como alisador, pois a quantidade necessária para alisar é maior que a suportada para o processo reversível. Logo o formol pode alterar a base do DNA de forma permanente, gerando assim um fio eternamente danificado quando de forma branda ou até mesmo a necrose do tecido capilar e bulbo podendo, em casos mais graves, tornar-se um cancerígeno.

1. OBJETIVO

Este trabalho visou compreender e mapear a morfologia e a degradação sofrida pela fibra capilar mediante o seu uso concomitante com o processo químico de alisamento e coloração e descoloração. Buscando entrelaçar o conhecimento científico com a real qualidade da fibra não somente levando em conta o aspecto visual. Com base nos resultados físico-químicos obtidos formulou-se um possível mecanismo de ação do formaldeído na fibra capilar.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para realização da pesquisa os experimentos foram divididos em três partes: preparação das mechas de cabelo, aplicação dos processos químicos e a caracterização das

mechas. Realizado em mechas de cabelo caucasiano castanho escuro ondulado virgem, pelo fato do cabelo caucasiano possuir uma grande variação na sua forma de secção transversal entre diferentes indivíduos.

3.1. Preparação das mechas

Foram preparadas 20 mechas de cabelo medindo 20 cm de comprimento e pesando 5 gramas cada uma. Em seguida foram feitas as aplicações do produto contendo o formol, coloração e descoloração, para isso foram realizadas em dois blocos ,aplicações de uma única vez e com uma sequência de 3 aplicações, além das aplicações de formas concomitantes, todos os procedimentos foram realizados em duplicata. 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 temperatura ambiente(22 ± 2) °C e umidade relativa padronizado a (55 ± 5)% durante 24 horas antes das aplicações dos produtos.

Assim para maior clareza as mechas foram divididas em 2 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 analisados: controle e com processos químicos.

Grupos	MECHA	SIGLA
Controle	Padrão Virgem- não possui tratamento químico	PV
	Padrão Colorida - aplicação de coloração 3 vezes consecutivas	PC
	Padrão Descolorida - aplicação de descoloração 3 vezes consecutivas	PD
PROCESSOS	1 aplicação de alisante com formol	1F
	3 aplicação de alisante com formol	3F
QUÍMICOS	3 aplicação de alisante com formol e 1 aplicação de coloração	3F1C
	3 aplicação de alisante com formol e 3 aplicação de coloração	3F3C
	3 aplicação de alisante com formol e 1 aplicação de descolorante	3F1D
	3 aplicação de alisante com formol e 3 aplicação de descolorante	3F3D
	3 aplicações de descolorante e 3 aplicação de alisante com formol	3D3F

3.2. Procedimentos de aplicação dos processos químicos

Nesta etapa as amostras 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, para fins de verificação de alteração significativa na degradação do fio.

Seguindo as indicações dos especialistas que comumente aplicam o alisante contendo formol,sua aplicação ocorreu com a mecha limpa e totalmente seca sendo um total de 5mL do produto espalhado com a ajuda de um pincel .Posteriormente a mecha com o alisante foi escovada e seca utilizando um secador em seguida com a ajuda de uma chapinha os fios foram modelados para ficarem lisos. 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.

3.2.1 Coloração

Despejou todo o conteúdo da bisnaga que continha a coloração creme dentro do frasco aplicador da emulsão reveladora, conforme o protocolo do fabricante, 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.

Em seguida foi embalada em papel alumínio, onde permaneceu por 35 minutos em uma estufa na temperatura de 36°C. Passado o tempo, a mecha foi retirada da estufa e quando atingiu novamente a temperatura ambiente foi enxaguada por 1 minuto com água desmineralizada e seca à temperatura ambiente.

3.2.2 Descoloração

Utilizando um recipiente plástico colocou-se o pó descolorante e aos poucos o oxidante H₂O₂ 30 volumes, assim foi misturado até formar um creme homogêneo. Posteriormente foi retirado 10 mL dessa mistura com a ajuda de uma seringa e com um pincel espalhou esse creme por toda a mecha, a aplicação foi realizada imediatamente após a preparação, seguindo as indicações do fabricante.

Colocada em papel alumínio 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 (Trp), 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. Em seguida foram realizadas 3 análises de espectroscopia de emissão para cada grupo composto por 20 mechas, assim $n_{\text{total}} = 60$ sendo $n_{\text{independente}} = 3$.

3.3.2. Caracterização morfológica da superfície por Microscopia Eletrônica de Varredura 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. Assim buscou-se observar e analisar através da técnica 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

Nesta etapa 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.

Para os ensaios foram utilizados o equipamento da EMIC modelo DL500 que possui um dinamômetro com célula de carga de 20N.

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, aferindo ter a intensidade maior de emissão em cerca de 340nm.

A Figura 3 ilustra as curvas de emissão do Trp com excitação em 294nm e emissão na faixa de 300 a 400nm com máximo em 340nm para os tratamentos estudados e em seguida a Tabela 2 mostra os valores médios de intensidade de emissão fluorescente do Trp centrados em 340nm.

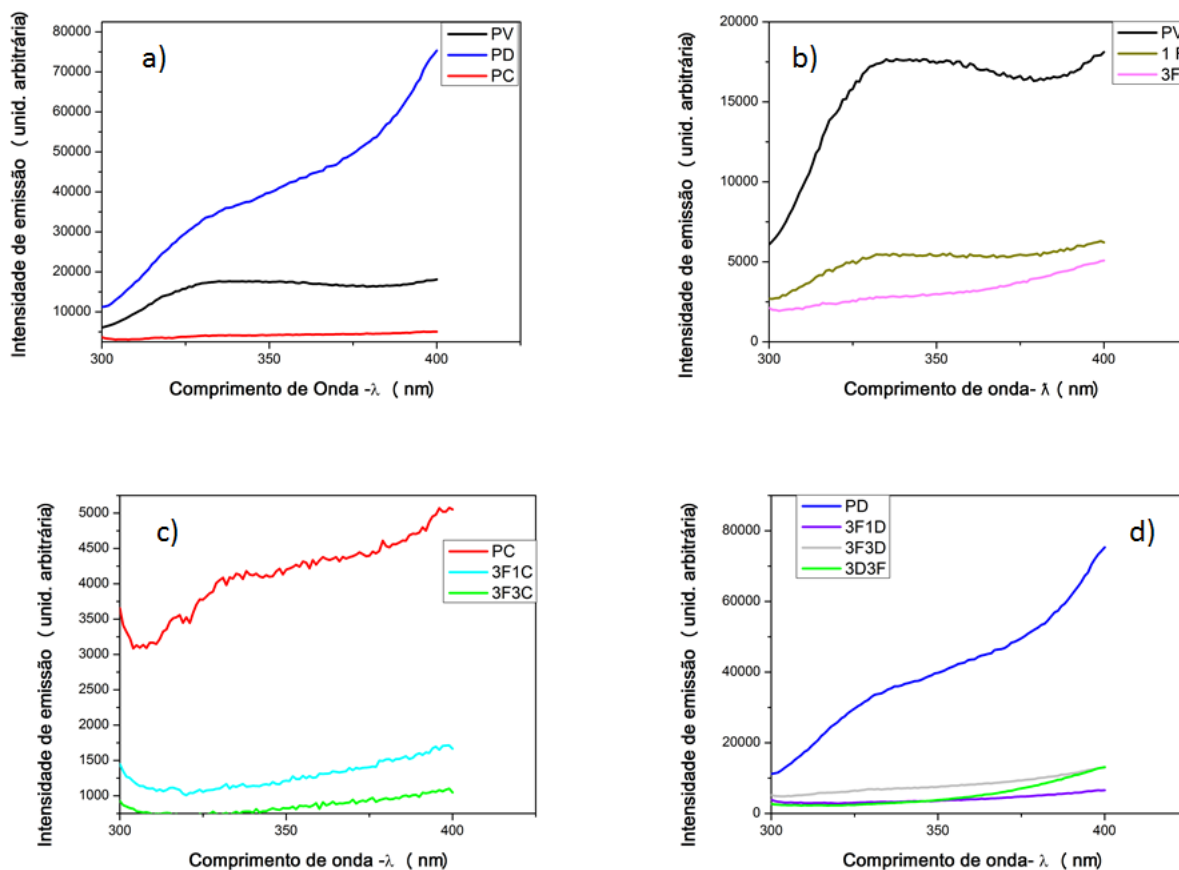


Figura 3. Espectros de fluorescência de Trp excitado a 294 nm na faixa de 300 a 400 nm; a) mechas padrões, PV - padrão virgem, PD - padrão descolorido, PC - padrão colorido; b) PV comparado com o uso de formol, 1 vez (1F) e 3 vezes (3F); c) mechas utilizando formol e aplicações de coloração e; d) mechas com aplicações de formol e aplicações de descolorante.

Tabela 2: Valores médios da intensidade de emissão do aminoácido triptofano em uma faixa específica (340nm), do grupo controle e do grupo com os processos químicos.

MECHAS	MÉDIAS DAS INTENSIDADES DE EMISSÃO [$\lambda=340\text{nm}$] (Unid. Arbitrária)
Padrão Virgem	17587
Padrão Colorida	4119
Padrão Descolorida	36644
1F	5464
3F	2835
3F1C	1141
3F3C	761
3F1D	3342
3F3D	7155
3D3F	3176

Na Figura 3a observa-se que a emissão fluorescente de Trp, com máximo em 340nm, diminui para a mecha colorida e aumenta para a mecha descolorida quando comparada à mecha virgem.

Jachowicz e McMullen⁶ observaram em seu trabalho que o espectro de emissão do Trp aumentava em cabelos descoloridos e apresentava bandas características centradas em 345nm e 435nm. Ele atribuiu a segunda banda (435nm) à emissão da *Kyrurenina*, um dos subprodutos da degradação do Trp juntamente com os subprodutos da decomposição da melanina. Em estudos anteriores havia sido reportado que produtos intermediários da melanina são formados durante o processo de descoloração por peróxido de hidrogênio e que são altamente fluorescentes.^{7,8,9} A faixa de emissão estudada nesse trabalho foi até 400nm, mas de acordo com o trabalho de Jachowicz e McMullen⁶, ocorre claramente a formação de um máximo de emissão após este comprimento de onda.

Por outro lado, a mecha colorida teve a emissão de Trp bastante reduzida. Assim como no processo de descoloração, a coloração acontece em pH alto seguido de um processo oxidativo. No entanto, esse processo é menos intenso quando comparado ao processo de descoloração. Além disso, pode-se presumir que, de alguma forma, a coloração previne a formação dos subprodutos provenientes da degradação do Trp e da melanina e/ou forma algum tipo de ligação com eles que cause a inibição do fenômeno de emissão do Trp. Apesar disso, estudos futuros devem ser conduzidos para se aprofundar nesse assunto, acompanhando os produtos de degradação do Trp e da melanina¹⁰.

Continuadamente a Figura 3b apresenta redução quando comparado o padrão com 1 aplicação e continua caindo com 3 aplicações de formol. A drástica redução observada é consequência da degradação do Trp o que indica degradação da matriz amorfa pelo formaldeído.

Segundo o modelo sugerido por Suzuta et al.¹¹ existem 5 tipos de ligações de dissulfeto da cistina. As ligações nos filamentos intermediários (IF) da queratina, entre os IF, entre os IF e os glóbulos da matriz amorfa, entre os glóbulos da matriz e também dentro dos glóbulos. Quando ocorrem os processos de mudança química dentro da fibra capilar deve-se considerar a difusividade do agente modificador para dentro da fibra e também a acessibilidade das moléculas. No caso das ligações dissulfeto da cistina as mais acessíveis são as que estão entre os IF e os glóbulos da matriz, seguidos das ligações entre os glóbulos da matriz. Assim, é natural que a matriz seja mais atacada durante o processo de redução da cistina no alisamento com o formaldeído. É também importante ressaltar que por ser um gás com uma molécula pequena a taxa de difusividade do formaldeído na fibra é bastante alto. Assim, fica evidente que sua reatividade também é alta pois com apenas uma aplicação do mesmo a intensidade de Trp cai cerca de 70% (Tabela 2).

Na Figura 3c fica nítida a queda da fluorescência da espécie colorida quando o cabelo sofreu alisamento prévio. A reincidência da coloração causa efeitos ainda mais danosos à fibra capilar.

Por último a Figura 3d mostra que a aplicação do formaldeído seguido de descoloração também diminui o Trp, porém seu efeito é menos drástico. Além disso, o comportamento fluorescente resultante dos subprodutos da oxidação do Trp e melanina também desaparecem, sugerindo que o processo redutor seguido de oxidação inibe esse fenômeno. Por fim, observou-se diferença significativa entre o alisamento com posterior descoloração e a descoloração com posterior alisamento. Isso porque, no primeiro caso, ocorre primeiramente redução e depois a oxidação, enquanto que, ao descolorir primeiro, ocorre oxidação e, posteriormente, redução.

A tensão de ruptura vista na Figura 4 é observada levando-se em conta a utilização do formol juntamente com coloração e descoloração. A tensão de ruptura é uma medida macroscópica que representa a integridade da α -queratina, isto é, se a tensão de ruptura for 50% menor, a queratina também perdeu 50% de sua integridade.^{12,13}

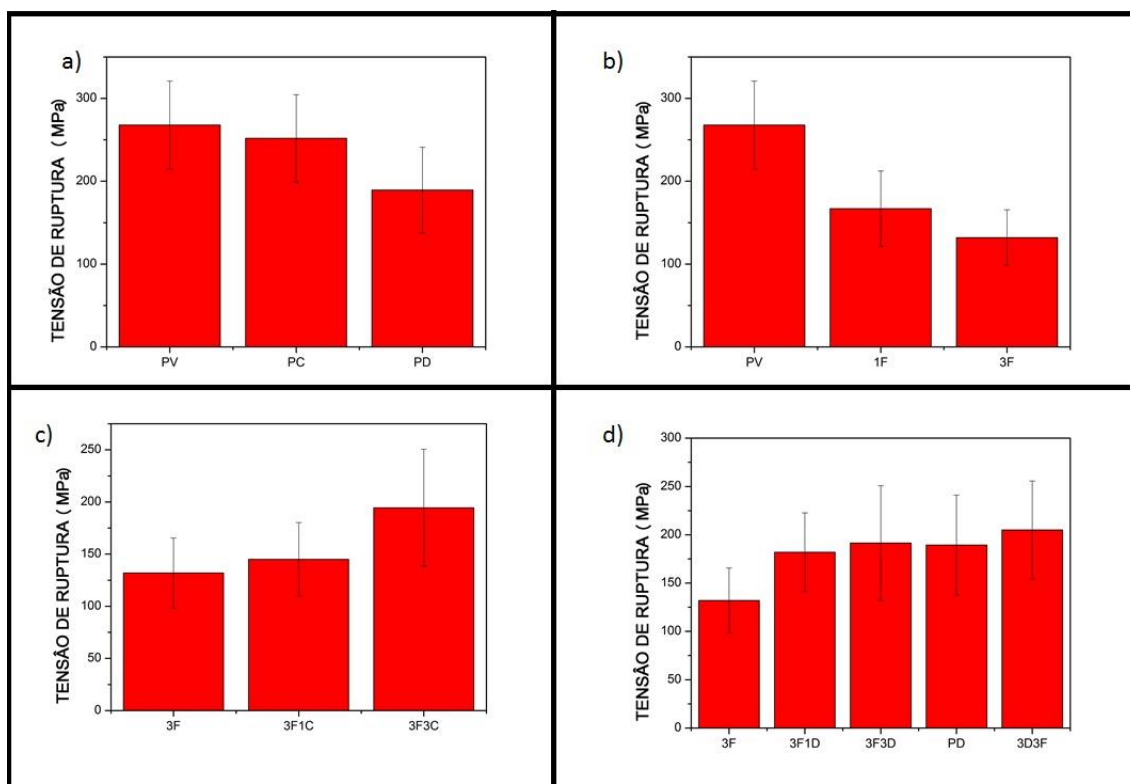


Figura 4. Tensão de ruptura de: a) amostra grupo controle; b) amostras com aplicações do formol; c) amostras com aplicações de formol e aplicações de coloração e; d) amostras com aplicações de formol e aplicações de descolorante.

As oscilações nos valores apresentados nas figuras são por diferentes conformações da estrutura hierárquica da fibra capilar. Na Figura 3a notoriamente observa-se que o padrão virgem se apresentou significativamente mais resistente que as mechas descoloridas, porém a diferença entre a mecha colorida foi pequena. Esse resultado mostra que a coloração atua principalmente na matriz amorfa e não na queratina.

A Figura 4b mostra um decréscimo significativo da tensão de ruptura da fibra após a primeira aplicação do formaldeído. Após a terceira aplicação do alisante o decréscimo é ainda maior, chegando a aproximadamente 50% fato que indica uma perda de 50% da estrutura da queratina.

O gráfico da Figura 4c e 4d mostraram que o processo de coloração e descoloração afetam muito a resistência mecânica da fibra quando comparada à mecha alisada, fazendo com que o valor de tensão de ruptura aumentasse. Assim, o processo de oxidação por meio da coloração ou descoloração após o processo redutivo pelo uso do formaldeído claramente refaz ligações químicas da queratina. A natureza dessas ligações precisam ser melhor investigadas por técnicas espectroscópicas ou estruturais adequadas. No entanto, um mecanismo de ação do formaldeído na fibra será apresentado ao longo desse trabalho.

A deformação específica, em porcentagem, das mechas controles e após aplicações de alisamento com o formol, além dos processos de coloração e descoloração concomitantemente ao alisamento estão representados na Figura 5.

Observa-se na Figura 5a que para as mechas PC e PD há um aumento da deformação específica. Esse fato é justificado pela diminuição de resistência mecânica na α -queratina que passa a deslizar mais facilmente. Além disso, o comprometimento das ligações dissulfídicas na matriz amorfa, discutidas acima, fazem com que a conexão entre a matriz e os IF fique menor dando maior maleabilidade às fibras coloridas e descoloridas. A Figura 5b mostra que o processo de redução pelo formaldeído diminui significativamente a deformação específica da fibra. Esse fato indica um endurecimento da mesma. As mechas coloridas e descoloridas após o uso do formaldeído Figuras 5c e 5d seguem o mesmo comportamento. Esse fato é observado macroscopicamente pela perda da maleabilidade da fibra.

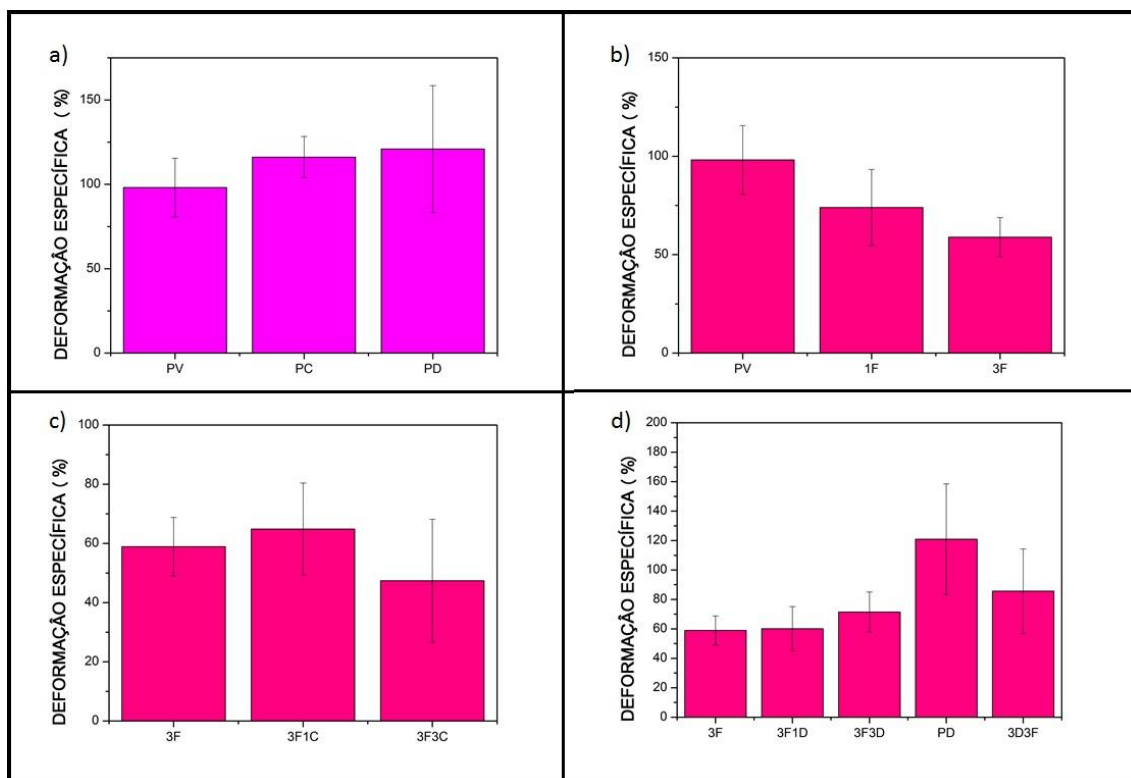


Figura 5. Deformação específica : a) amostras do grupo controle; b) amostras com aplicações de formol; c) amostras com aplicações de formol e aplicações de coloração e; d) amostras com aplicações de formol e aplicações de decolorante.

Na Figura 6 são mostradas as energias necessárias para promover a ruptura dos fios, parâmetro conhecido como tenacidade. Na Figura 6a 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, cuja queratina encontra-se mais íntegra do que nas demais mechas, e de sua menor fluência.

Na Figura 6b observa-se uma redução acentuada da tenacidade da fibra após o processo de alisamento. Esse efeito é causado pela diminuição da resistência da fibra causada na queratina e concomitante diminuição da deformação específica causada pelo endurecimento da fibra.

No caso das mechas coloridas e descoloridas após o alisamento pelo formaldeído a tenacidade aumenta devido principalmente à melhoria da resistência mecânica da fibra.

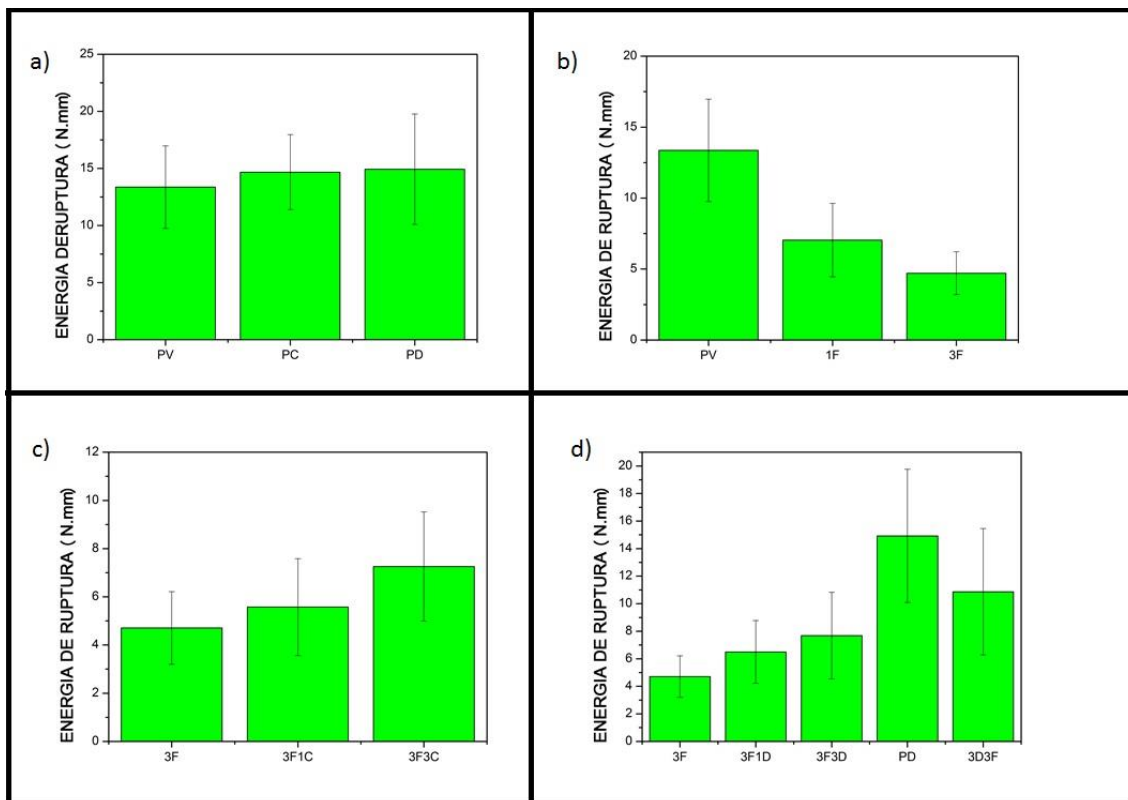


Figura 6. Energia de ruptura: a) amostras do grupo controle; b) amostras com aplicações do formol; c) amostras com aplicações de formol e aplicações de coloração e; d) amostras com aplicações de formol e aplicações de descolorante.

Para que esses efeitos fossem melhor entendidos propusemos nesse trabalho um mecanismo de ação do formaldeído na fibra capilar apresentados nas Figuras 7 e 8 a seguir.

Para se entender todo o processo primeiramente apresentaremos o mecanismo de formação do poliactal, um polímero comercial, obtido a partir do formaldeído.

O poliactal é um polímero de engenharia obtido a partir do aldeído fórmico. É um material rígido e muito resistente, principalmente, à baixa absorção de umidade, a excelente usinabilidade e um bom polimento. É um plástico altamente cristalino, que mantém suas propriedades mesmo quando imerso em água quente^{14,15,16}.

O formaldeído pode ser polimerizado segundo o mecanismo proposto da Figura 7. Os polímeros lineares com grau de polimerização em torno de 50 e com grupo terminal hidroxila, são obtidos a partir de uma solução aquosa de formaldeído, posteriormente aquecida.

MECANISMO DE FORMAÇÃO DO POLIACETAL

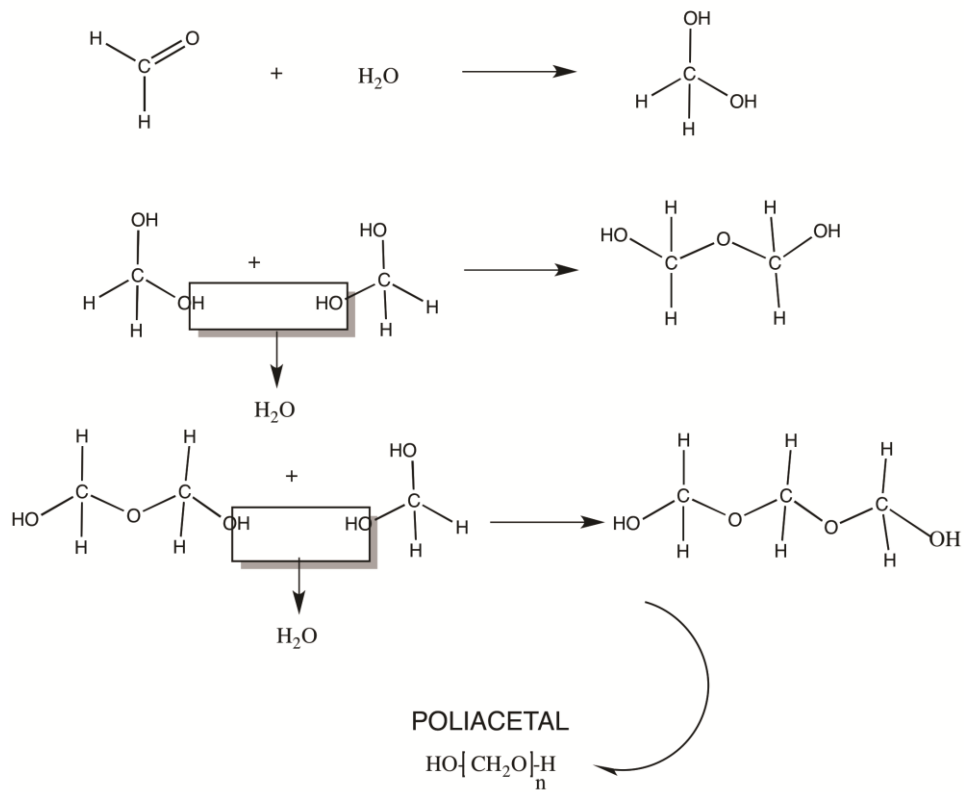


Figura 7. Formação do poliactal a partir do formaldeído.

É bastante razoável que a reação acima ocorra dentro da fibra capilar, pois os precursores são os mesmos. Assim, o mecanismo proposto de ação do formaldeído na fibra capilar segue na Figura 8.

MECANISMO DE AÇÃO DO FORMOLALDEÍDO

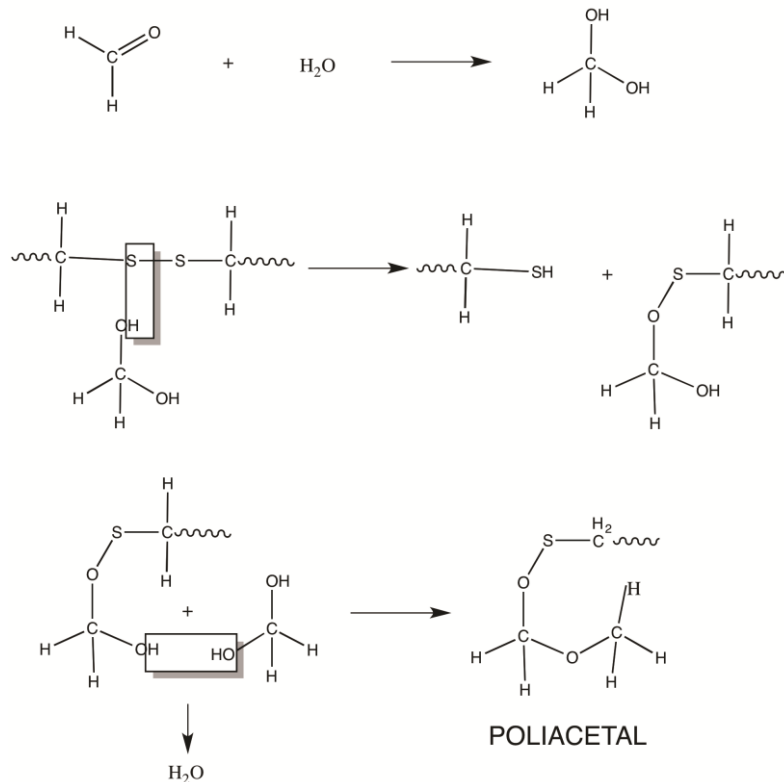


Figura 8. Mecanismo de ação do formaldeído na fibra capilar.

A água interage com o grupo carbonila do aldeído e forma um geminal diol (dois grupos funcionais OH) em uma reação de adição. Esse grupo continua reagindo após entrada na fibra capilar, reduzindo a ligação de enxofre da cistina. A reação de formação do poliactal começa com a formação de outro geminal diol e subsequente processo de polimerização. A formação desse polímero só é possível devido a presença de alta temperatura proporcionada pelo uso da prancha térmica, que potencializa a saída de água do processo e fornece energia para que a polimerização ocorra.

Dessa forma, a fibra alisada com formaldeído adquire muitas das propriedades do poliactal. Entre elas a maior dureza, brilho (devido às suas propriedades ópticas de brilho) e resistência à umidade. Essa última é extremamente danosa à fibra a médio, longo prazo. A fibra capilar faz trocas de umidade constantes com o ambiente. A perda dessa propriedade faz que a fibra se resseque muito e quebre com o tempo devido à sua maior dureza e menor tenacidade. A consequência é uma fibra extremamente seca, quebradiça e com pouca possibilidade de interação com produtos de tratamento devido ao polímero estável formado em seu interior.

As imagens geradas pelo FE-SEM (microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo) revelam as alterações superficiais das fibras capilares quando comparadas as amostras virgem e as que passaram por processos químicos. Analisando a superfície da fibra presente no grupo do grupo controle (Figura 9), o padrão virgem tem uma estrutura mais preservada comparada com os padrões coloridos que apresentam um leve dano e as amostras descoloridas onde os danos causados já são mais drásticos.

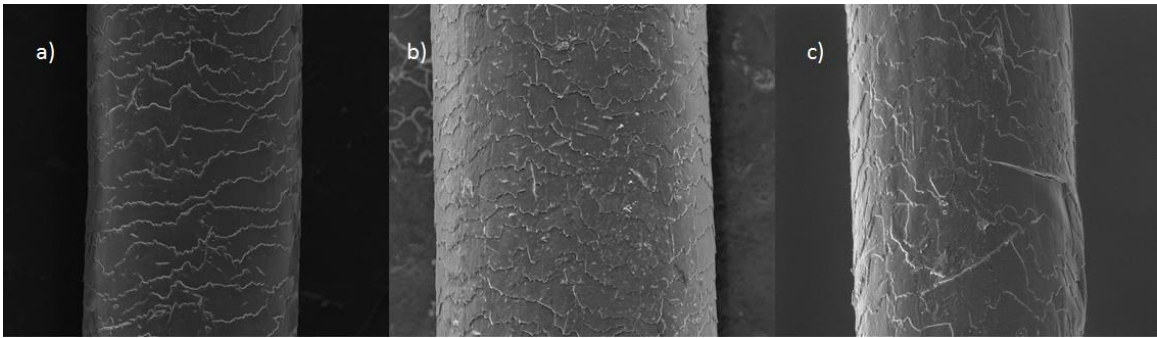


Figura 9. FE_SEM da: a) amostra padrão virgem; b) amostra padrão colorido e; c) amostra padrão descolorido.

A Figura 10 apresenta as imagens FEG das amostras padrão virgem e das mechas que sofreram o processo de alisamento com o formaldeído de uma a três aplicações consecutivas. As imagens revelam que a cutícula é lixiviada nesse processo devido principalmente ao baixo pH.

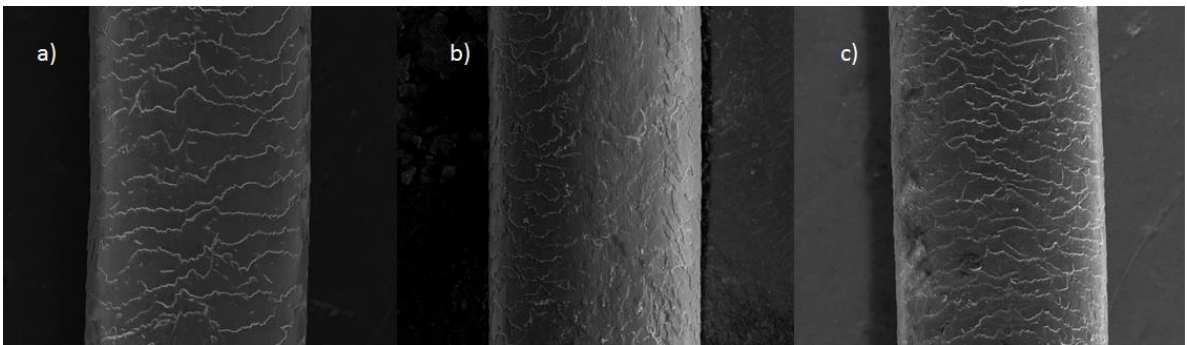


Figura 10. FE-SEM da: a) amostra padrão virgem; b) 1 aplicação de Formol e; c) 3 aplicações de Formol.

A Figura 11 ilustra o uso concomitantemente do formol e a coloração traz diversos danos, principalmente com 3 aplicações do formol. Pode ser observado uma grande quantidade de cutículas descolocadas e levantadas, além de regiões com ausência de camadas cuticulares e exposição do córtex.

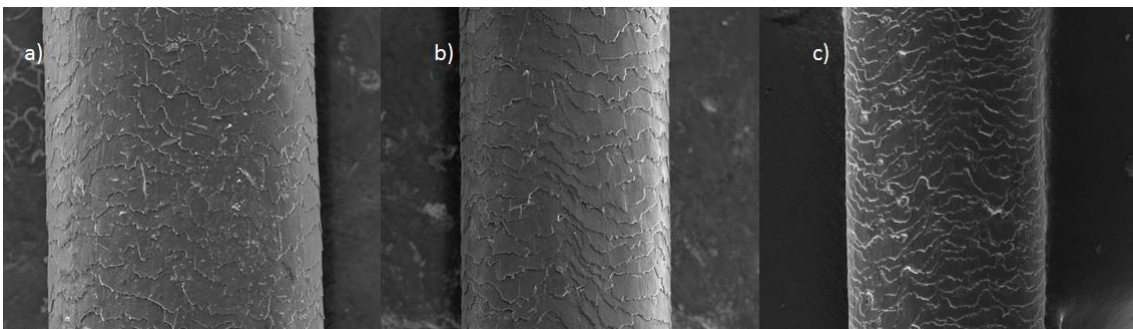


Figura 11. FE-SEM da: a) padrão colorido; b) 1 aplicação de formol e 1 aplicação de coloração e; c) 3 a aplicações de formol e 3 aplicações de coloração consecutivas.

Visualizando as imagens da Figura 12 é possível identificar que quando se realiza 3 aplicações do formol 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 as cutículas sofrem danos como lixiviação acarretando no descolamentos de suas posições.

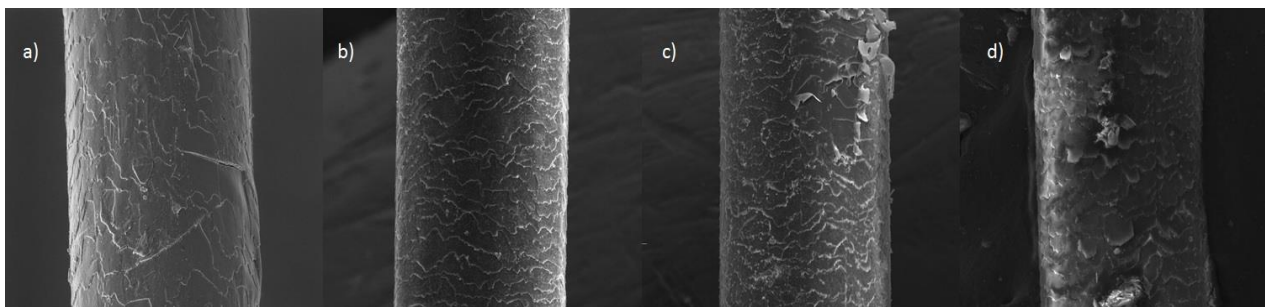


Figura 12. FE-SEM da: a) padrão descolorido; b) 3 aplicações de formol e 1 aplicação de descolorante; c) 3 aplicações de formol e 3 aplicações de descolorante e; d) 3 aplicações de descolorante e 3 aplicações de formol.

5. CONCLUSÃO

O formaldeído utilizado para fins de alisamento da fibra capilar, além de ser cancerígeno e poder alterar a base do DNA, adquire muitas das propriedades do poliacetal, um polímero comercial. Entre elas a maior dureza, brilho (devido às suas propriedades ópticas de brilho) e resistência à umidade. Essa última é extremamente danosa à fibra a médio, longo prazo, pois a perda dessa propriedade faz que a fibra se resseque muito e quebre com o tempo devido à sua maior dureza e menor tenacidade. A consequência é uma fibra extremamente seca, quebradiça e com pouca possibilidade de interação com produtos de tratamento devido ao polímero estável formado em seu interior.

Além disso, o formaldeído gera danos à matriz amorfa onde está presente o Trp evidenciado pela caracterização de fluorescência a degradação do Trp aumenta quando o processo de alisamento é associado com ao de coloração e mais brando quando as mechas são descoloridas.

Outra propriedade importante observada foi à resistência mecânica, que analisada à luz dos mecanismos propostos de interação e formação do poliacetal na fibra, mostram principalmente uma perda de resistência mecânica devido ao processo redutor do formaldeído e um aumento da dureza da fibra devido à formação do poliacetal.

A análise de morfologia realizada por meio de FE-SEM mostra que a superfície da fibra capilar que apresenta uma lixiviação devido ao uso de formaldeído com baixo pH e menor degradação cuticular quando usado concomitantemente com a coloração do que a descoloração.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/cosmeticos/material/Folder_%20Alisantes_Formol.pdf Acessado em: 15/12/2015.
- ² Beleza segundo kant e platão. Disponível em: <http://www.filosofiacapital.org/ojs-2.1.1/index.php/filosofiacapital/article/view/70/61> Acessado em: 07/10/2015.
- ³ Brazil Beauty News.com, Mercado brasileiro de cosméticos cresceu de 11% em 2014. Disponível em: <http://www.brazilbeautynews.com/mercado-brasileiro-de-cosmeticos-cresceu-de-11-em,630> Acessado em: 23/11/2015.
- ⁴ COLENCI, A.V.P. Efeito de uma formulação contendo o iopolímero quitosana sobre a fibra capilar caucasiana, Dissertação de mestrado, USP, 2007.
- ⁵ Estudos sobre câncer e o formol. Disponível em: http://www1.inca.gov.br/conteudo_view.asp?ID=795 acessado em: 05/01/2016

- ⁶ Masanobu Kawanishi , Tomonari Matsuda and Takashi. Genotoxicity of formaldehyde: molecular basis of DNA damage and mutation. *Front. Environ. Sci.*, 16 September 2014
- ⁷ LONGO, V. M.; PINHEIRO, A. da Silva; 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, *International Journal of Cosmetic Science*. v. 35, p. 539–545, 2013
- ⁸ JACHOWICZ, Janusz; McMULLEN, Roger L. Tryptophan fluorescence in hair – Examination of contributing factors. *J. Cosmet. Sci.*, 62, p 291–304, Jan, 2011.
- ⁹ CRIPPA, R.; HORAK, V.; PROTA, G.; SVORONOS, P.; WOLFRAM, L. “Chemistry of Melanins,” in *The Alkaloids*, A, Brossi Ed., Vol. 26, Chapter 6 (Academic Press, New York, 1989).
- ¹⁰ GALLAS, J. M. *Fluorescence of Melanin*, Ph.D. dissertation, University of Houston, Houston, TX, Dec. 1981.
- ¹¹ SUZUTA, K.; OGAWA, S.; TAKEDA, Y.; KANEYAMA, K. Intermolecular disulfide cross-linked structural change induced by permanent wave treatment of human hair with thioglycolic acid. *J. Cosmet. Sci.*, 63, p.177–196, 2012.
- ¹² ROBBINS, Clarence R. *Chemical and Physical Behavior of Human Hair*, Third Edition, Springer Verlag, 1994.
- ¹³ ROBBINS, C.R.; CRAWFORD, R.J. Cuticle Damage and the tensile properties of human hair. *J. Soc. Cosmet. Chem*, p 59-67, 1991.
- ¹⁴ SILVA, Alexandro Macedo; ANNUNCIATO, Caroline Azzi; BENEDUZZI, Julia Carolina Navarro; FARIA, Luciane Gomes; FERRARINI, Márcio. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE FORMALDEÍDO EM ESCOVAS PROGRESSIVAS
- ¹⁵ C. Boga, P. Taddei , G. Micheletti, F. Ascari, B. Ballarin, M. Morigi and S. Galli. Formaldehyde replacement with glyoxylic acid in semipermanent hair straightening: a new and multidisciplinary investigation
- ¹⁶ POZEBON, Dirce et al. ANÁLISE DO CABELO: UMA REVISÃO DOS PROCEDIMENTOS PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO E APLICAÇÕES. Disponível em: . Acesso em: 18 fev. 1999.