

CARACTERIZAÇÃO DO ACÚMULO DE DANOS CAUSADOS POR ALISAMENTO COM TIOGLICOLATO DE AMÔNIO, TINTURA E DESCOLORAÇÃO.

Thais F. Silva^{1*}, Ana V. P. Colenci¹, Amanda C. Silva¹, Paulo V. N. Santos¹, Elson Longo², Valéria M. 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 do Estado de São Paulo, UNESP, Araraquara-SP

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

*thsferreirasilva@gmail.com

Palavras-chave: fibra capilar, tioglicolato de amônio, tintura, descoloração, caracterização, acúmulo de danos.

RESUMO

A fibra capilar pertence a um grupo de proteínas denominadas α -queratinas e é composta por três estruturas principais de funções distintas: a cutícula, o córtex e o complexo da membrana celular.

Há alguns anos o uso de produtos cosméticos para alterar a cor e o formato dos cabelos ocorre com elevada frequência. Nesse cenário, o tioglicolato de amônio se destaca como princípio ativo alisante, pois popularizou-se desde 1940 e tem seu uso permitido pelo órgão de vigilância sanitária brasileiro (ANVISA).

Juntamente com os produtos de alisamento, muitas consumidoras também utilizam tintura ou descoloração que, indubitavelmente, causam danos acumulativos ainda pouco estudados e conhecidos pela comunidade científica cosmética.

Neste trabalho estudou-se as alterações físico-químicas decorrentes de alisamento com tioglicolato de amônio em conjunto com a degradação promovida pelo uso de coloração e descoloração. As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de Microscopia eletrônica de emissão de campo (FE-SEM), Espectroscopia de Fluorescência e Resistência Mecânica. As alterações físico-químicas da fibra capilar foram devidamente relacionadas com a intensidade de emissão do aminoácido triptofano (Trp), estado de conservação das cutículas e propriedades mecânicas.

BACKLOG DAMAGE CHARACTERIZATION CAUSED BY STRAIGHTENING WITH AMMONIUM THIOLYCOLATE, DYEING AND BLEACHING.

ABSTRACT

The hair fiber belongs to a protein group denominated α -keratin and it is constituted by three main structures with different functions: cuticles, cortex and intercellular cement (CMC).

The use of cosmetics in order to change hair color and shape occurs with high frequency for many years. In this scenario, ammonium thioglycolate stands out as straightening active principle, since it has become popular in 1940 and it's allowed by Brazilian Sanitary Vigilance entity (ANVISA).

Together with straightening products, many consumers also use dye or bleaching treatments that undoubtedly cause cumulative damage that are still unknown by cosmetic scientific community.

The present work investigated the chemical and physical changes resulting backlog damage from straightening with ammonium thioglycolate with simultaneous use of dyeing and bleaching. The tresses were characterized by electron microscopy field emission (FE-SEM), fluorescence spectroscopy and mechanical resistance techniques. The chemical and physical changes of the hair fiber were related to the emission intensity of the amino acid tryptophan (Trp), state of preservation of the cuticles and mechanical properties.

Keywords: hair fiber, ammonium thioglycolate, bleaching, characterization, backlog damage

1. INTRODUÇÃO

A fibra capilar, apesar de possuir uma estrutura fundamentalmente complexa, é classificada como um tecido morto do grupo de proteínas α -queratina, uma vez que possui alto teor de ligações dissulfeto (S-S) provenientes da interação entre dois resíduos de aminoácidos cisteína que estão organizados em uma estrutura α -hélice, e é constituída por duas estruturas morfológicas principais, representadas abaixo na Figura 1. O córtex representa em torno de 88% da massa total da fibra, composto por subestruturas chamadas de macrofibrilas, que são compostas por microfibrilas incorporadas em espiral com diâmetro de até $0,4\mu\text{m}$ e compostas por uma dupla hélice de α -queratina. O conjunto é chamado de estrutura cristalina, onde se encontra a matriz amorfa formada por grânulos e melanina. A cutícula, por sua vez, representa em torno de 2% da massa total da fibra capilar, e é o conjunto de células proteicas amorfas dispostas entre cinco e dez camadas ao longo de todo o comprimento do fio.¹

A estrutura que unifica o córtex e a cutícula é conhecida como complexo da membrana celular e possui uma propriedade aglutinante resistente à álcalis e agentes redutores. Micrografias eletrônicas mostraram que este complexo é constituído de duas camadas lipídicas: as camadas β que envolvem uma camada proteica e a camada δ que é formada durante o processo de queratinização e composta em sua maior parte por proteína rica em aminoácidos polares que lhe conferem caráter hidrofílico.^{1,2}

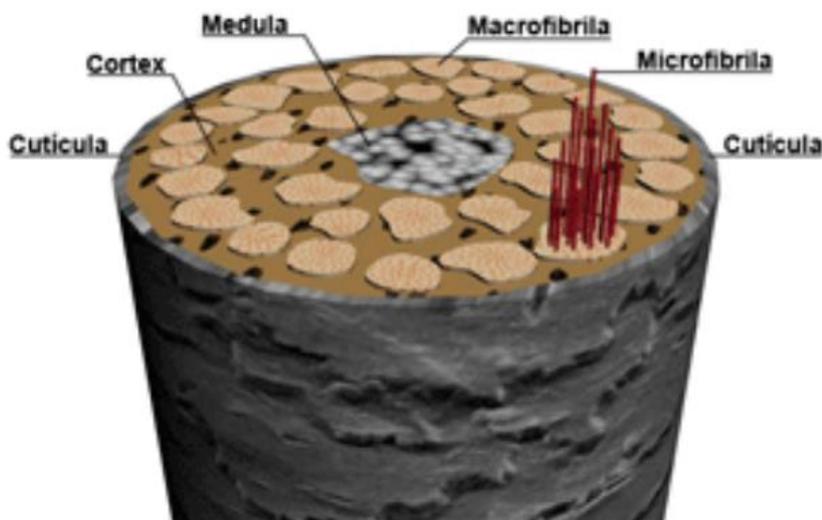


Figura 1. Estrutura geral da fibra capilar: cutícula, córtex e medula (arquivos de fotos do CDMF)

Pode-se citar como funções mais importantes atribuídas a cada uma delas a proteção das estruturas internas e regulação do fluxo de água pela cutícula enquanto que as macrofibrilas de queratina do córtex são responsáveis pelas propriedades mecânicas do fio e também abrigam os grânulos de melanina, pigmento responsável pela foto-proteção da fibra.^{1,2}

O tioglicolato de amônio (TGA), Figura 2, é um sal de amônio básico de pH entre 9 e 10, derivado do ácido tioglicólico e é amplamente utilizado como princípio ativo para alisantes, apesar de ter sido inicialmente popularizado na década de 1930 como agente ondulatório, nas chamadas permanentes. A patente oficial data de 16 de junho de 1941, por E. McDonough, nos Estados Unidos (DRAELOS, 2000).¹⁻³

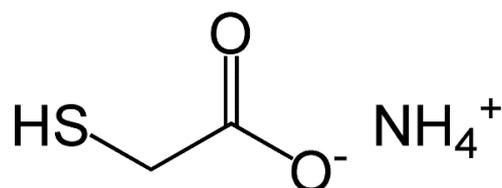


Figura 2. Estrutura do Tioglicolato de amônio, formado pelo ácido tioglicólico na presença de sais de amônio.

Considerando sua propriedade de agente redutor, o alisamento ocorre pela sucessão de três eventos importantes: redução e quebra simétrica das ligações dissulfeto da cistina, modelagem e, por fim, a etapa de

neutralização que é imprescindível, pois consiste na aplicação de um agente oxidante, comumente peróxido de hidrogênio, capaz de reconstituir, mas não integralmente as ligações anteriormente rompidas.^{1,2}

Atualmente é permitido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e considerado um alisante relativamente seguro, brando e causador de menor danos à fibra do que os alisantes cujos princípios ativos são hidróxidos, que tem pH entre 12 e 13.⁴

Apesar disso, vários fatores delineiam um problema relativo ao seu uso sucessivo, entre os quais pode-se citar possíveis reações alérgicas na pele e couro cabeludo, a diminuição da resistência mecânica do fio, aumento da porosidade, perda de massa e danos na cutícula que são causadores das notórias perdas de brilho e maciez.^{4,5}

A fibra capilar caucasiana é composta por uma gama de aminoácidos que estão dispostos na Tabela I e elementos traços essenciais e tóxicos, em casos de intoxicação do organismo. Nesse cenário, o aminoácido triptofano (Trp) se caracteriza como um marcador interno molecular da integridade da matriz amorfa, pois é um cromóforo que absorve na região ultravioleta resultando em um fenômeno quantificável de fluorescência que, oportunamente, flutua de acordo com modificações físico-químicas da estrutura capilar.^{1,4}

Tabela I. Composição de aminoácidos média encontrada na fibra capilar caucasiana completa e na cutícula. (NOGUEIRA, 2008)

Aminoácido	Quantidade residual (%)	
	Cabelo	Cutícula
Ácido cistéico	0,34	0,88
Ácido aspártico	5,77	3,09
Treonina	7,45	4,41
Serina	11,52	16,89
Ácido glutâmico	12,95	9,25
Prolina	6,80	6,46
Glicina	6,11	9,74
Alanina	4,62	5,66
Valina	4,98	6,87
Meia-cistina	16,73	20,02
Metionina	0,21	0,48
Isoleucina	2,54	20,30
Leucina	6,49	4,62
Tirosina	2,14	1,70
Fenilalanina	1,65	1,21
Lisina	2,49	3,31
Histidina	0,71	0,45
Arginina	6,51	2,74
Triptofano*	1,00	-

Apesar da indústria cosmética ter amplo interesse nos processos de oxidação e redução que são capazes de promover o alisamento e ondulação utilizando-se o TGA e de mecanismos já terem sido anteriormente propostos, pode-se ressaltar que ainda não são bem conhecidos alguns aspectos referentes ao acúmulo de danos causados pela assiduidade dos processos e pela concomitância de processos de alisamento, tintura e descoloração.

2. OBJETIVOS

Tendo em vista uma contribuição científico-social, este trabalho tem por objetivo mapear o efeito acumulativo dos procedimentos de alisamento, pigmentação e descoloração da fibra capilar de modo a fomentar o entendimento sobre o mecanismo de ação e modificações morfológicas ocasionadas pelo uso conjunto desses tratamentos químicos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos com amostras de cabelo virgem caucasiano, cacheado e castanho escuro foram divididos em três partes: preparo das mechas de cabelo, aplicação dos processos químicos e a caracterização.

Tal escolha é justificada em virtude de o cabelo caucasiano possuir uma grande variação na forma da secção transversal entre diferentes indivíduos, o que torna o estudo representativo. As aplicações do

alisante contendo tioglicolato de amônio como princípio ativo foram realizados de uma a três vezes, bem como com os processos de descoloração e coloração, em diferentes mechas para verificar o efeito acumulativo dos danos causados às amostras de fibra capilar.

3.1. Preparo das mechas

Preparou-se vinte mechas de cabelo com 20cm de comprimento 5g cada. Todas foram submetidas a um processo padronizado de pré-limpeza de modo a garantir a ausência de resíduos como poeira, sebo natural e microrganismos. Procedeu-se utilizando 1mL de uma solução 10% de Lauril Éter Sulfato de Sódio por um minuto seguido de enxágue em água corrente, em duplicata. As mechas foram secas em um ambiente padronizado a $55\pm 5\%$ de umidade relativa e $22\pm 2^\circ\text{C}$, durante 24h antes dos ensaios de tratamento químico.

As mechas foram separadas em grupos, denominados Grupo Padrões e Grupo Amostras. O grupo padrão compreende o padrão virgem, padrão colorido e padrão descolorido, pois foram usados para comparar as propriedades com o grupo Amostras, em que as mechas foram tratadas quimicamente. Todas as amostras de ambos os grupos foram igualmente pré-tratadas, em duplicata.

A Tabela 1 representa os grupos avaliados.

Tabela 1. Grupo de amostras avaliadas.

MECHA	SIGLA
Padrão virgem – livre de qualquer tratamento químico	PV
Padrão colorido - aplicação de coloração 3 vezes consecutivas	PC
Padrão descolorido - aplicação de descoloração 3 vezes consecutivas	PD
1 aplicação de TGA	1TGA
3 aplicações de TGA	3TGA
3 aplicações de TGA e 1 aplicação de coloração	3TGA1C
3 aplicações de TGA e 3 aplicações de coloração	3TGA3C
3 aplicações de TGA e 1 aplicação de descolorante	3TGA1D
3 aplicações de TGA e 3 aplicações de descolorante	3TGA3D
3 aplicações de descolorante e 2 aplicações de TGA	3D3TGA

Padrões

Amostras

3.2. Tratamentos químicos

As mechas foram primeiramente alisadas para, em seguida, serem coloridas ou descoloridas. Além disso, fez-se também um procedimento no qual submeteu-se a fibra capilar primeiramente à descoloração e, em seguida, ao processo de alisamento com a intenção de averiguar se a ordem de realização desses procedimentos resultaria em alterações físico-químicas e morfológicas significativas.

3.2.1. Tioglicolato de amônio (TGA)

A aplicação do alisante contendo o princípio ativo tioglicolato de amônio foi realizada de acordo com o protocolo do fabricante. Inicialmente, aplicou-se uniformemente 10mL do produto comercial com auxílio de

um pincel de cerdas macias e aguardou-se 45 minutos em temperatura ambiente para as mechas ainda virgens e 30 minutos para as mechas previamente descoloridas.

Transcorrido o repouso, massageou-se o cabelo até que ficasse com aparência lisa. Enxaguou-se por 1 minuto em água corrente e, em seguida, com água desmineralizada. Então a mecha foi escovada e devidamente alinhada com auxílio de uma prancha modeladora.

Deixou-se em repouso durante tempo necessário para a mecha esfriar para então proceder a etapa de neutralização, em que se aplicou uniformemente, com auxílio de um pincel, 20mL do agente oxidante comercializado juntamente com o produto alisante, que após 15 minutos de repouso, foi retirado em água corrente e lavado com água desmineralizada. Retirou-se o excesso de água e as mechas foram secas em temperatura ambiente ($22\pm 2^{\circ}\text{C}$) por 24h.

3.2.2. Coloração

A coloração foi preparada de acordo com o protocolo do fabricante.

Despejou-se todo o conteúdo da bisnaga que continha a coloração em creme dentro do frasco aplicador da emulsão reveladora que foi devidamente fechado agitado até obter uma mistura homogênea. Imediatamente em seguida, com auxílio de uma seringa e um pincel limpo, espalhou-se 10mL da emulsão preparada por toda a mecha que foi envolvida em papel alumínio e permaneceu por 35 minutos em repouso acondicionada em estufa à 36°C .

Transcorrido o tempo, a mecha foi retirada da estufa e, depois de fria, enxaguou-se por 1 minuto em água corrente e, por fim água desmineralizada. Aguardou-se secar em temperatura ambiente.

3.2.3. Descoloração

A descoloração foi preparada de acordo com o protocolo do fabricante.

Em um recipiente de plástico adicionou o pó descolorante e, aos poucos, acrescentou-se o oxidante peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30 volumes. Com auxílio de uma espátula de plástico homogeneizou-se a mistura.

Então, com uma seringa, retirou-se 10mL do creme preparado e com um pincel limpo espalhou-se uniformemente por toda a mecha. Novamente, a aplicação foi realizada imediatamente após a preparo.

A mecha foi envolvida em um papel de alumínio e permaneceu por 30 minutos acondicionada em estufa à 36°C . Transcorrido o tempo, retirou-se da estufa e aguardou-se o resfriamento para, em seguida, enxaguar por 1 minuto em água corrente e, posteriormente, com água desmineralizada. Aguardou-se secar em temperatura ambiente.

3.3. Equipamentos utilizados

3.3.3. Espectroscopia de Fluorescência

Utilizou-se um espectrofotômetro de excitação e emissão Fluorolog - Jobin Yvan Horibe, modelo FL3-12 com monocromador e lâmpada de xenônio. A linha de excitação (absorção) utilizada para medida do triptofano foi 294nm, uma vez que demonstrou ser o comprimento de onda de maior intensidade de emissão do triptofano, em 340nm.

As mechas foram posicionadas em uma porta amostra sob o ângulo de 45° em relação à célula fotomultiplicadora.

Foram realizadas análises de espectroscopia de emissão em triplicata para cada grupo composto por 20 mechas. ($n_{\text{total}} = 60$, $n_{\text{independente}} = 3$).

3.3.4. 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 analisou-se a superfície das fibras utilizando-se elétrons retro espalhados para obtenção das imagens, permitindo assim a visualização do processo de degradação da fibra do capilar.

Vale ressaltar que para proceder essa caracterização de modo eficaz, efetuou-se um tratamento prévio na fibra capilar no qual recobriu-se a matéria orgânica com ouro, 24h antes de realizar o ensaio, de modo a garantir que não sofreriam carbonização devido ao alto conteúdo energético a que seriam submetidas.

3.3.5. Resistência mecânica

Esse ensaio foi realizado em um equipamento da EMIC, modelo DL500 dotado de um dinamômetro com célula de carga de 10N. Foram avaliados 30 fios de cada mecha, recolhidos randomicamente, em uma garra pneumática com velocidade de tração constante de 100mm.min⁻¹.

Os fios foram rompidos à temperatura de 22±2°C e foram avaliados os parâmetros: tensão de ruptura, alongamento, deformação específica, energia de ruptura e constante elástica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização indicativa da degradação causada na fibra capilar pela radiação UV e tratamentos químicos, por meio da fluorescência do Trp já havia sido descrita anteriormente como sendo eficiente.⁶⁻⁸

Ainda que esse aminoácido tenha ampla faixa de absorção no espectro (320nm a 500nm) as análises foram realizadas observando as intensidades relativas a 340nm de modo a maximizar o sinal e minimizar a influência dos subprodutos da decomposição fotoquímica do Trp.

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. 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 McMullen 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 quinurenina, um dos subprodutos da degradação do Trp juntamente com os subprodutos da decomposição da melanina.⁶ 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.^{9,10}

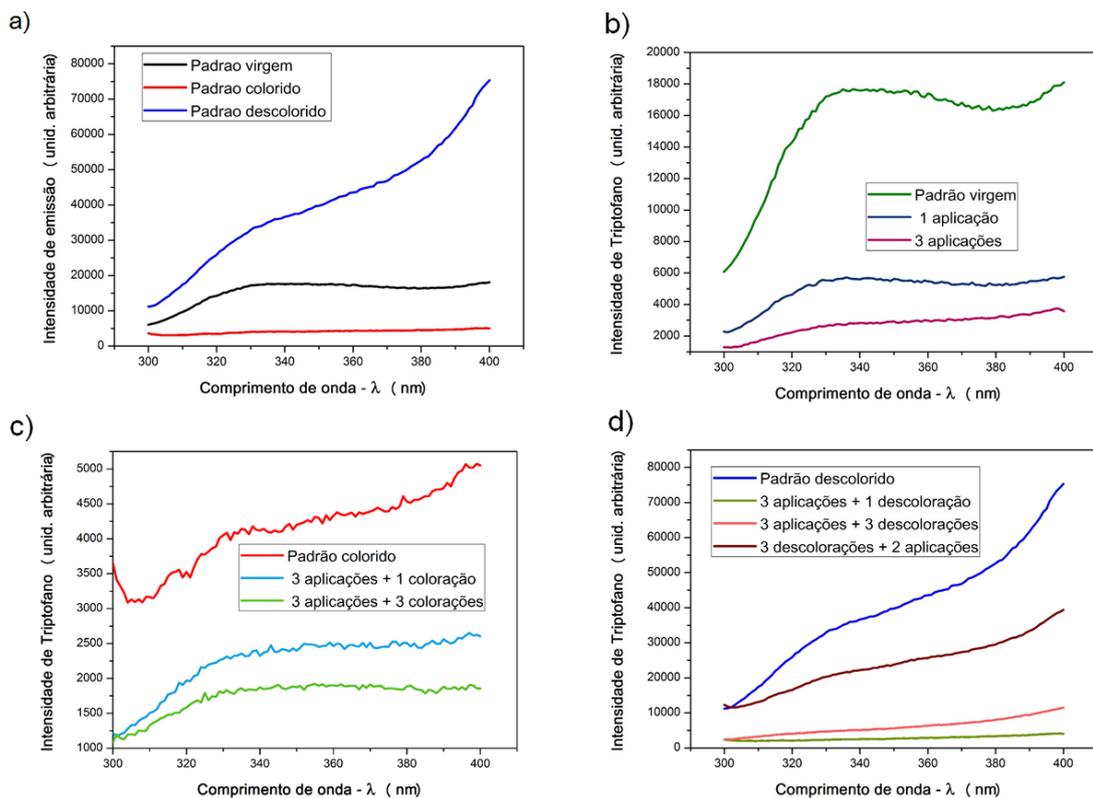


Figura 3. Espectro comparativo de fluorescência do Trp excitado com comprimento de onda de 294nm a) Mechas de controle b) Mechas alisadas com TGA uma e três vezes c) Mechas alisadas e posteriormente coloridas d) Mechas alisadas e posteriormente descoloridas e descoloridas e posteriormente alisadas.

A faixa de emissão estudada nesse trabalho foi até 400nm, mas de acordo com o trabalho de Jachowicz e McMullen, ocorre claramente a formação de um máximo de emissão após este comprimento de onda.⁶

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 melanina.

Na Figura 3b nota-se que procedimentos sucessivos de alisamento da fibra capilar promoveram degradação de Trp, o que demonstra que os danos são irreversíveis na matriz amorfa onde se situa o Trp.

Segundo o modelo sugerido por Suzuta et al. 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 TGA.¹¹

Na Figura 3c fica nítida a queda da fluorescência da espécie em questão quando o cabelo sofreu alisamento prévio. Apesar disso, a reincidência da coloração causa efeitos danosos diminutos à fibra capilar.

Por último a Figura 3d mostra que a aplicação do TGA seguida de descoloração degrada totalmente o Trp. 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. É importante ressaltar que a mecha que sofreu alisamento após os ensaios de despigmentação sofreu deterioração acentuada em que as mechas derreteram. Por esta razão que não se procedeu o ensaio de alisamento completo.

A Tabela II mostra as intensidades medidas de fótons de emissão no comprimento de onda de 340nm. Observando-se a tabela é nítido que as aplicações de TGA são causadoras da queda mais significativa de intensidade de Trp.

Tabela II. Intensidade de Trp no comprimento de onda 340nm expressa em unidades arbitrárias

Sigla	Intensidade Trp $\lambda = 340\text{nm}$
PV	17587
PC	4119
PD	36645
1TGA	5599
3TGA	2829
3TGA1C	2322
3TGA3C	1871
3TGA1D	2524
3TGA3D	5043
3D2TGA	22184

A avaliação por FE-SEM apresentou-se bastante eficiente para avaliação do grau dos danos causados pelos tratamentos químicos e modificações morfológicas superficiais.

A figura 4 ilustra a morfologia das fibras capilares utilizadas como padrão. Na Figura 4a nota-se que a cutícula está notoriamente mais íntegra e alinhada comparada aos padrões submetidos à coloração e descoloração. Na Figura 4b as cutículas foram intensamente degradadas, inclusive com exposição do córtex,

devido à maior agressividade do processo oxidativo do fio em elevado pH. Na Figura 4c é possível observar a lixiviação e abertura das cutículas, num processo menos intenso que o anterior.

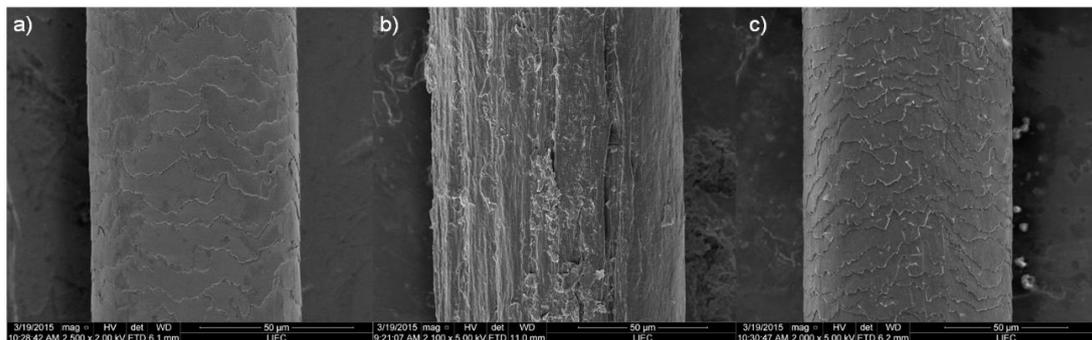


Figura 4. FE-SEM do grupo padrão comparativo em que a) padrão virgem; b) padrão descolorido; e c) padrão colorido.

Na figura 5 nota-se que aplicações subsequentes de TGA causam lixiviação intensa das camadas de cutícula.

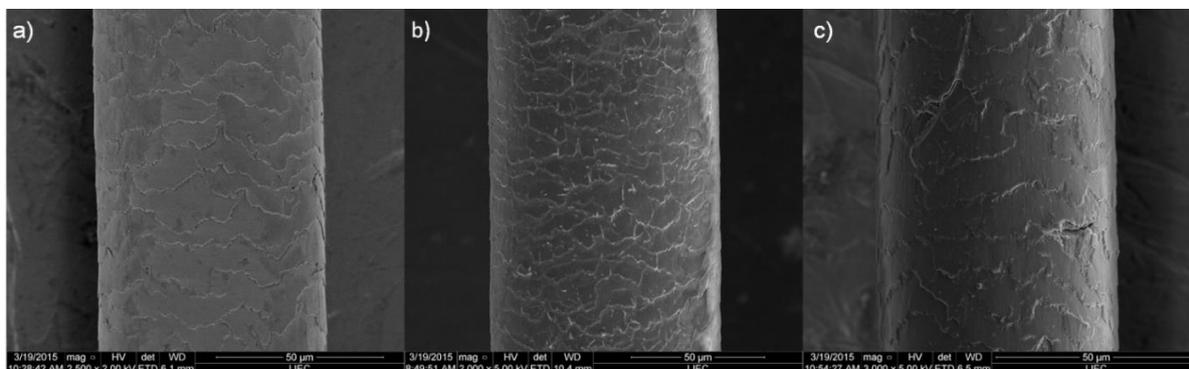


Figura 5. FE-SEM das mechas a) padrão virgem; b) submetida à 1 aplicação de TGA e c) submetida à 3 aplicações de TGA.

Na Figura 6 em que são mostradas as imagens referentes ao processo de coloração é possível notar o aumento do desgaste e lixiviação das cutículas.

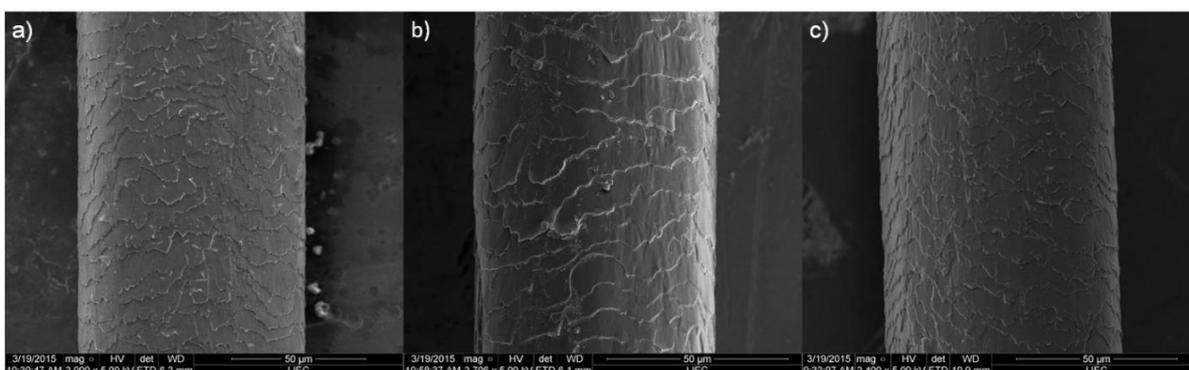


Figura 6. FE-SEM das mechas: a) padrão colorido b) 3 aplicações de TGA e 1 coloração e c) 3 aplicações de TGA e 3 colorações.

A Figura 7 forneceu resultados importantes relativos à ordem de realização dos tratamentos químicos. De fato, realizar a descoloração do fio antes do alisamento apresentou-se incompatível, pois provocou danos graves à fibra, inclusive com exposição e deterioração visível do córtex. Em d) é possível constatar erosões e craquelamento nas camadas de cutícula. Macroscopicamente, isso resulta em fios com características estéticas insatisfatórias.

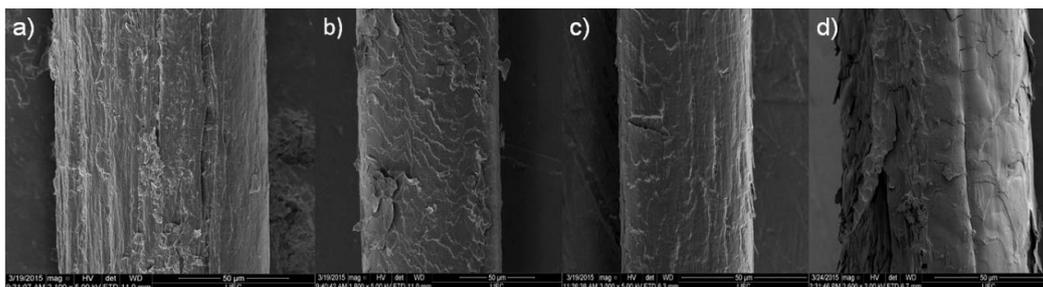


Figura 7. FE-SEM das mechas a) padrão descolorido b) 3 aplicações de TGA e 1 descoloração c) 3 aplicações de TGA e 3 descolorações e d) 3 descolorações de TGA e 3 aplicações.

Os ensaios de resistência mecânica foram realizados de modo a averiguar as alterações causadas nas propriedades mecânicas da fibra capilar e, dessa forma, avaliar o potencial agressivo do TGA em uso concomitante com outros processos químicos. A tensão de ruptura é uma medida macroscópica que representa de maneira direta o grau de integridade da α -queratina, isto é, se a tensão de ruptura for 50% menor, a queratina também perdeu 50% de sua integridade.^{12,13}

Na Tabela III são mostrados os resultados de tensão de ruptura, deformação específica e energia de ruptura.

Tabela III. Parâmetros do ensaio de resistência mecânica da fibra capilar.

Tratamento químico	Tensão de ruptura (MPa)	Deformação específica (%)	Energia de ruptura (N.mm)
PC	251,950	116,150	14,675
PD	189,350	120,950	14,925
PV	267,900	98,150	13,365
1TGA	246,050	95,475	13,065
3TGA	190,300	93,560	11,010
3TGA1C	175,550	105,475	11,575
3TGA3C	189,550	103,715	12,480
3TGA1D	138,050	104,460	8,753
3TGA3D	133,900	57,895	5,487
3D2TGA	122,190	8,528	0,471

Na Figura 8 avaliou-se o parâmetro tensão de ruptura. Na Figura 8a 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 sob processo oxidativo intenso.

Na Figura 8b é possível mencionar uma ruptura antecipada dos fios submetidos a três etapas de alisamento com TGA em relação ao padrão virgem. A diminuição após a primeira aplicação não foi considerada estatisticamente expressiva. Apesar disso, esse resultado indica que a queratina também foi danificada durante o processo e não só as ligações dissulfídicas entre a IF e a matriz citadas anteriormente.

O gráfico da Figura 8c, por sua vez, mostra que ocorre queda da tensão de ruptura da fibra, independentemente da frequência dos processos de coloração. No entanto, no processo de descoloração (Figura 8d) a tensão de ruptura da fibra cai cerca de 50% quando comparada à mecha com três alisamentos por TGA (Tabela III), significando que houve comprometimento de mais de 50% da queratina. O efeito é similar quando se procede a descoloração antes do alisamento.

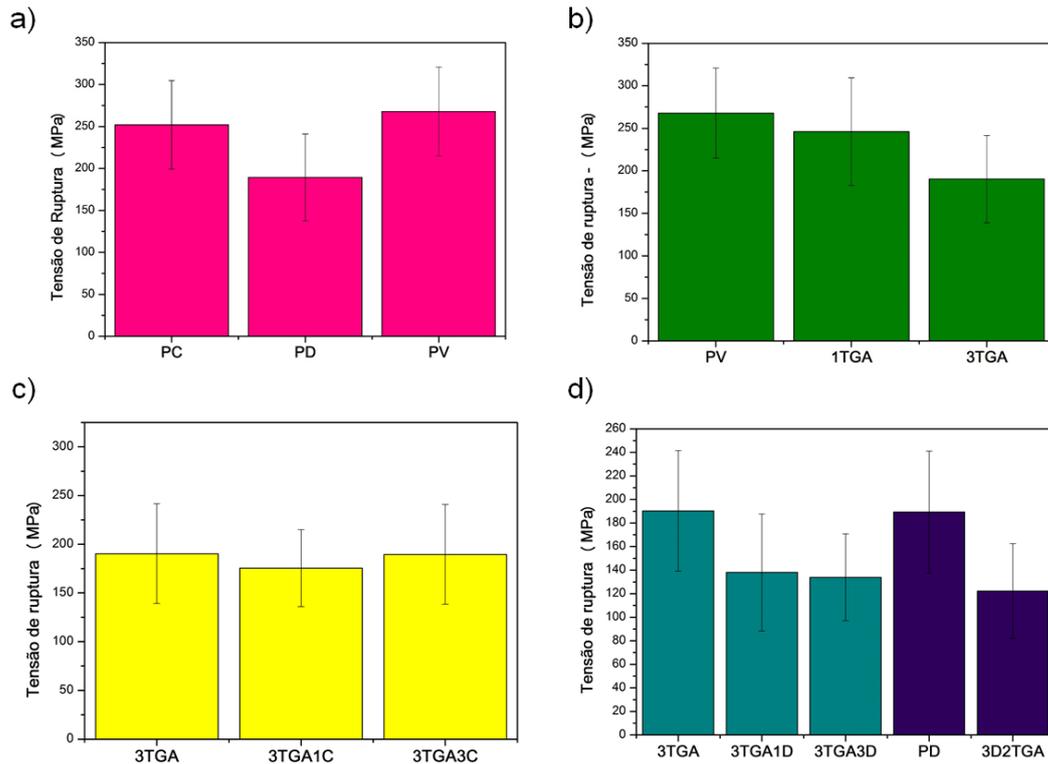
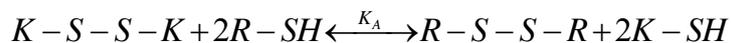


Figura 8. Tensão de ruptura da fibra capilar para a) mechas controle b) mechas somente alisadas c) mechas alisadas e coloridas d) mechas alisadas e descoloridas.

A Figura 9a mostra os gráficos de deformação específica, em porcentagem, apresentados pelas fibras capilares durante a tração mecânica. Observa-se na Figura 9a 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 9b mostra que o processo de redução pelo TGA seguido de oxidação não influencia a deformação específica. Esse resultado leva a suposição que as ligações dissulfídicas quebradas durante a redução são refeitas após a oxidação na interação IF e matriz, mas não na queratina como discutido acima.

A reação envolvendo esse processo já é bem conhecida na literatura. ¹²



Observa-se o mesmo efeito nas Figuras 9c quando comparadas à mecha alisada por três vezes e, novamente, na Figura 9d para as fibras alisadas e depois descoloridas. O processo contrário, por sua vez, é totalmente danoso e a fibra capilar perde todas as suas propriedades mecânicas, inclusive a maleabilidade da α -queratina, indicando que tanto a IF quanto a matriz estão intensamente degradadas.

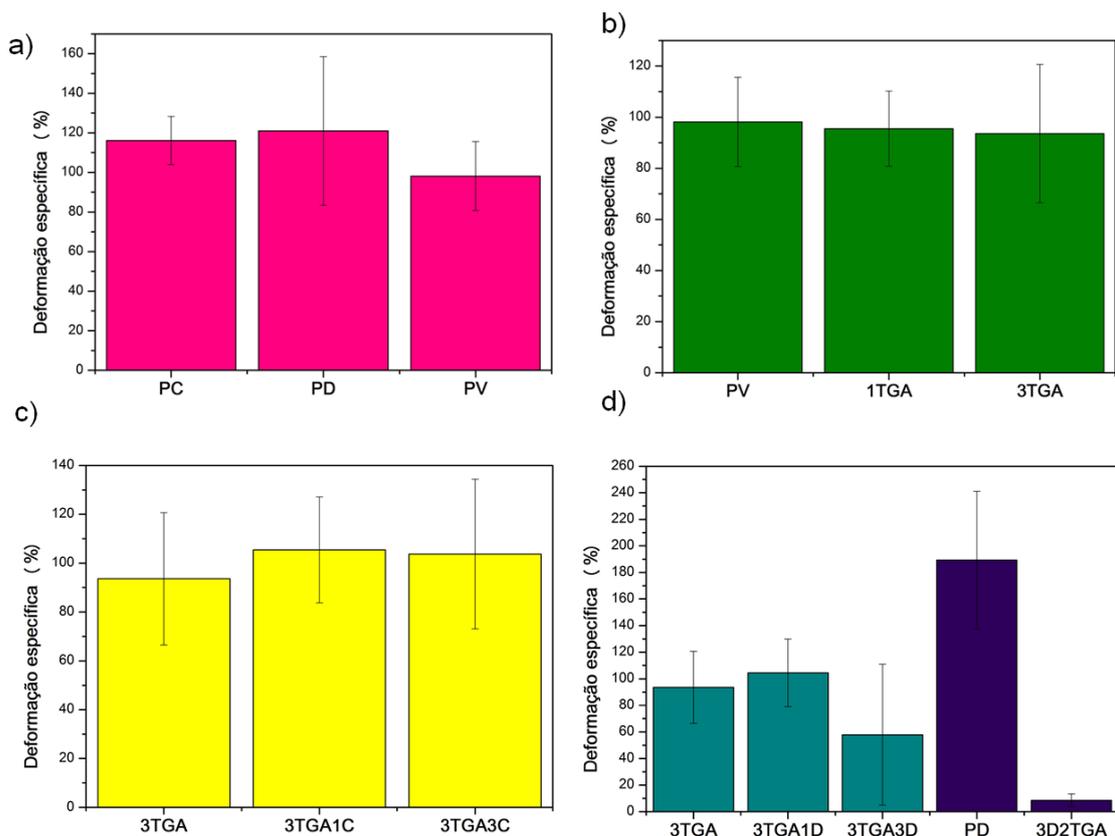


Figura 9. Deformação específica (%) da fibra capilar para: a) mechas de controle; b) mechas somente alisadas; c) mechas alisadas e coloridas d) mechas alisadas e descoloridas.

Na Figura 10 são mostradas as energias necessárias para promover a ruptura dos fios, parâmetro conhecido como tenacidade. Na Figura 10a 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 10b observa-se que o acúmulo de aplicações de TGA provoca a diminuição da energia necessária para a ruptura, uma vez que o fio se torna mais frágil. Na Figura 10c a aplicação de coloração em fios previamente alisados com TGA torna necessária menor energia para promover a ruptura, devido a maior fluência. Observa-se uma pequena flutuação para os fios coloridos em triplicata que pode ser atribuída à variabilidade dos fios após os tratamentos. Em d) as energias necessárias decaem significativamente demonstrando a menor resistência ao estresse mecânico observada pelos outros parâmetros, citados anteriormente.

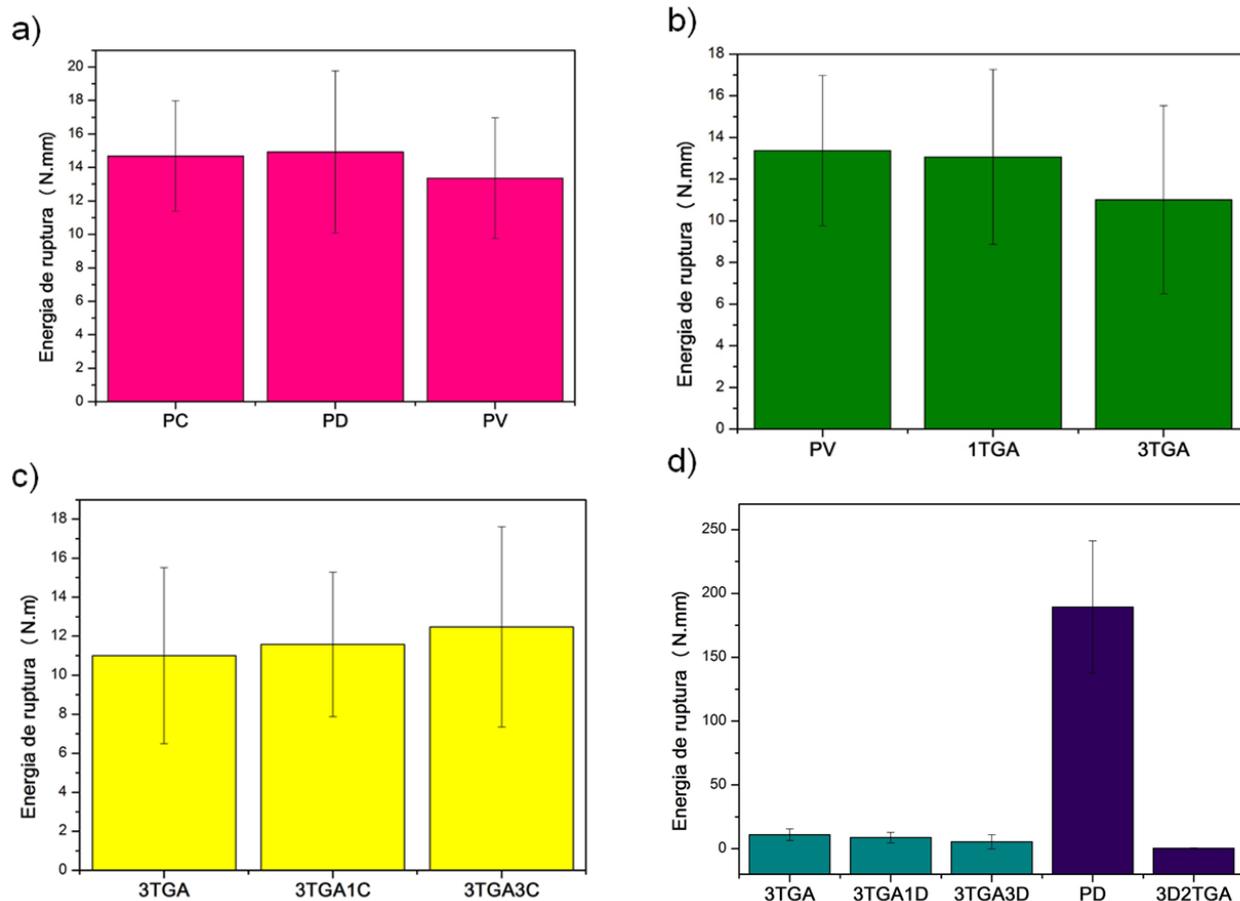


Figura 10. Energia necessária para promover o rompimento do fio em da fibra capilar (tenacidade) em a) amostras de controle b) amostras somente alisadas c) amostras alisadas e coloridas d) amostras alisadas e descoloridas.

5. CONCLUSÕES

Todas as amostras de cabelo sofreram danificação após o processo de alisamento utilizando TGA. Notoriamente, foram revelados danos irreparáveis à matriz na qual se situa o Trp e a desintegração da estrutura da queratina em todas as amostras.

Em maiores proporções, os cabelos descoloridos antes e depois do alisamento apresentaram cutículas abertas e lixiviadas, alterações significativas das propriedades mecânicas e aumento expressivo da fluorescência do Trp, devido à influência no fenômeno de emissão nos comprimentos de ondas estudados causada pelos subprodutos de degradação deste aminoácido e do pigmento melanina.

Os cabelos submetidos à coloração apresentaram comportamento peculiar diante das caracterizações realizadas. Assim como o processo de despigmentação, a pigmentação da fibra capilar ocorre sob pH elevado com posterior processo oxidativo. No entanto, foram observados comportamentos bastante distintos entre as fibras capilares, fato que deve fomentar estudos aprofundados a respeito da degradação causada pelo processo de pigmentação.

É válido ressaltar ainda que os resultados possuem caráter preliminar que não podem ser generalizados para a variedade de fibras capilares existentes, uma vez que foram obtidos a partir de fibras capilares do tipo caucasiano de uma mesma amostra de cabelo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 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.
- 2 WAGNER, Rita de Cássia Comis. A estrutura da medula e sua influência nas propriedades mecânicas e de cor do cabelo. 2006. 84p. Tese (Doutorado em Química). UNICAMP, Campinas.
- 3 VARELA, Antonio Edson Martins. Um estudo sobre os princípios ativos dos produtos para alisamento e relaxamento de cabelos oferecidos atualmente no mercado brasileiro. 2007. 21p. Universidade do Vale do Itajaí, Balneário do Camboriú.
- 4 NOGUEIRA, Ana Carolina Santos. Fotodegradação do cabelo: influência da pigmentação da fibra. 2008. 99p. Tese (Doutorado em Química). UNICAMP, Campinas.
- 5 DRAELOS, Z.D. The biology of hair care. *Dermatologic clinics*. v.18, n4, 2000.
- 6 JACHOWICZ, Janusz; McMULLEN, Roger L. Tryptophan fluorescence in hair – Examination of contributing factors. **J. Cosmet. Sci.**, 62, p 291–304, Jan, 2011.
- 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 PICON, F.C.; ALBARICI, V.C.; Albarici, TERCI, Diogo; TERCI, Douglas; LONGO, V.; LONGO, E.; PINHEIRO, A.S. Spectroscopic Analysis of Microstructure and Protein Degradation on of Human Hair Caused by New Hair Straightening Systems, **IFSCC Magazine**, 3, 2014.
- 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 Humam Hair*, Third Edition, Springer Verlag, 1994.
- 13 ROBBINS, C.R.; CRAWFORD, R.J. Cuticle Damage and the tensile properties of humam hair. **J. Soc. Cosmet. Chem**, p 59-67, 1991.