

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

Este exemplar corresponde a rubrica final da Tese defendida por Ana Marta Fernandes Tucci e aprovada pela comissão julgadora.

Joekes
Campinas, 17 de outubro de 1989

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE CABELO:
DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DE
ALTERAÇÕES ESTRUTURAIS INDUZIDAS POR
IRRADIAÇÃO.

ANA MARTA FERNANDES TUCCI
TESE DE MESTRADO

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Inés Joekes

Marco/1989

" Não basta ensinar ao homem uma especialidade. Porque se tornará assim uma máquina utilizável e não uma personalidade. É necessário que adquira um sentimento, um senso prático daquilo que vale a pena ser empreendido, daquilo que é belo, do que é moralmente correto. "

Albert Einstein

Aos meus pais Wilson e Anna Maria
e aos meus irmãos Júnior e Ana Márcia.

"Homenagem"

A José Antônio Fernandes, tio Zézito, pela presença constante em todos os momentos importantes, pelo apoio e incentivo em meus estudos e principalmente pelo carinho que me dedicou.

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

à Inés pela orientação, pelas sugestões e críticas sem as quais a realização deste trabalho seria impossível e, sobretudo, pela amizade que possibilitou um convívio agradável e um grande enriquecimento pessoal.

ao Senhor Kenji Hata pelo fornecimento das amostras e auxílio nos estágios iniciais deste trabalho.

à Prof^a. Dr^a. Íris Torriani pelas sugestões dadas no exame de qualificação, pela obtenção dos diagramas de raios-X e discussões sempre construtivas.

à Ana Carolina da S. Ramalho pelo auxílio na obtenção dos diagramas de raios-X.

à Prof^a. Dr^a. Yara M.S. de Lucca pela disponibilidade e ensinamentos em morfologia dos pêlos.

ao Prof. Áureo T. Yamada, Prof.Dr. José Vassalo, Prof^a. Dr^a. Urara Kawazoe, Prof. João B.F.Andrade Filho, pela permissão do uso dos aparelhos, que possibilitaram as determinações de diâmetro.

ao Prof. Dr. Marco Aurélio de Paoli por ceder a sala onde foram realizadas as irradiações e a máquina universal de ensaios.

à Prof^ª. Dr^ª. Teresa D.Z. Atvars e ao Prof. Edivaldo Sabatini pelos espectros de emissão da lâmpada à vapor de mercúrio.

ao Prof. Dr. Roy E. Bruns pelos ensinamentos e discussões em quimiometria.

ao amigo Paulo Sérgio de Souza pelo auxílio na manipulação dos programas computacionais.

ao amigo Francisco M.S. Garrido pelo programa que permitiu o cálculo das áreas sob as curvas.

a amiga Rosa C.D. Peres pelo desenho do esquema da garra.

aos funcionários do I.Q. (em especial aos da Secretaria de pós-graduação, Sr. Walter, Cássia, Célia, Helena e Rosemary).

ao Celso e Raimundo pela datilografia.

ao Laurindo pela confecção da Tese e a Eliana pelos desenhos.

a todos os amigos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

e em especial a Adriana, Ana Maria, Ivo, Luiz (Limeira), Maria Helena, Osvaldinho, Paulinho, Richard, Sirney, Soraya e Zuca pela amizade, pelo carinho e respeito, pela convivência maravilhosa dentro e fora da Unicamp.

ÍNDICE

Resumo

Abstract

página

Capítulo I - Introdução

1

I	- Introdução.....	1
I.1.	- Composição química das queratinas.....	2
I.2.	- Estrutura das queratinas.....	5
I.3.	- Morfologia do cabelo humano.....	7
I.3.1.	- A haste do cabelo.....	7
I.3.1.1.	- Cutícula.....	8
I.3.1.2.	- Medula.....	10
I.3.1.3.	- Córtex.....	10
I.4.	- Pigmentação dos cabelos.....	14
I.4.1.	- Descoloração dos cabelos.....	14
I.5.	- Tipos e formas dos cabelos.....	16
I.6.	- Sistema queratina - água.....	18
I.7.	- Radiação ultravioleta e queratinas.....	19
I.7.1.	- A luz ultravioleta.....	19
I.7.2.	- Efeito da radiação ultravioleta nas queratinas.....	20
I.7.3.	- Absorvedores químicos da radiação ultravioleta.....	28
I.8.	- Propriedades mecânicas de tensão-deformação das fibras de queratina.....	29
I.8.1.	- Influência da velocidade de estiramento nas curvas tensão-deformação.....	35
I.8.2.	- Influência da umidade nas curvas tensão-deformação.....	35

I.8.3.	- Influência da temperatura nas curvas tensão-deformação.....	37
I.8.4.	- Influência de variações dimensionais das fibras nas curvas tensão-deformação.....	40
I.8.5.	- Alterações nas curvas tensão-deformação provocadas por reações químicas e intemperismo.....	41
I.8.6.	- Relação entre estrutura e propriedades mecânicas de tensão-deformação.....	46
I.9.	- Difração de raios-X.....	50
I.9.1.	- Fundamentos da técnica.....	50
I.9.2.	- Propriedades dos raios-x.....	51
I.9.3.	- Difração de raios-X por macromoléculas fibrosas.....	53
I.10.	- Quimiometria.....	59
I.11.	- Objetivos.....	64

Capítulo II - Parte Experimental	65
----------------------------------	----

II.1.	- Materiais e Reagentes.....	65
II.2.	- Aparelhos.....	66
II.3.	- Soluções.....	67
II.3.1.	- Gelatina.....	67
II.3.2.	- Solução de polivinilpirrolidona.....	67
II.4.	- Procedimentos.....	67
II.4.1.	- Determinação da área da secção transversal dos cabelos.....	68
II.4.2.	- Curvas força-deformação.....	70
II.4.3.	- Irradiações com luz ultravioleta.....	71

II.4.3.1.- Espectro de emissão da lâmpada a vapor de mercúrio.....	72
II.4.4. - Impregnação de cabelo loiro com filtro químico.....	76
II.4.5. - Diagramas de raios-X.....	76
II.4.5.1.- Distância das reflexões nos diagramas de raios-X.....	77

Capítulo III - Resultados 78

III.1. - Determinação da área da secção transversal dos cabelos.....	78
III.2. - Propriedades mecânicas de tensão-deformação.....	87
III.3. - Diagramas de raios-X.....	97
III.4. - Quimiometria.....	101
- Gráficos e Figuras.....	115

Capítulo IV - Discussão 154

IV.1. - Determinação da área da secção transversal dos cabelos.....	154
IV.2. - Irradiação com luz ultravioleta.....	158
IV.3. - Propriedades mecânicas de tensão-deformação.....	161
IV.4. - Diagramas de raios-X.....	170
IV.4.1. - Relação entre os resultados obtidos com as curvas força-deformação e os dados de raios-X.....	173
IV.5. - Quimiometria.....	174
IV.6. - Perspectivas.....	179

Capítulo V - Conclusões

180

V.1.	- Determinação da área da secção transversal dos cabelos.....	180
V.2.	- Irradiação com luz ultravioleta.....	180
V.3.	- Propriedades mecânicas de tensão-deformação.....	181
V.4.	- Diagramas de raios-X.....	182
V.5.	- Quimiometria.....	183

Capítulo VI - Referências

184

- Apêndice A	198
- Apêndice B	198

Símbolos e Abreviações

- U.V. - ultravioleta
- PVP - polivinilpirrolidona
- CP - componentes principais
- ESR - espectroscopia de ressonância spin-eletrônica
- E_f - energia do fóton
- h - constante de Planck
- λ - comprimento de onda
- N - número de Avogadro
- c - velocidade da luz
- C - cabelo Castanho
- L - cabelo Loiro
- D - cabelo Descolorido
- d_M - diâmetro maior
- d_m - diâmetro menor
- s - desvio padrão da média
- r - raio
- σ - variância da população
- μ - média da população
- \bar{x} - média da amostra
- n - número de determinações ou número de objetos.
- sp - desvio padrão ponderado
- tF - teste F
- t - teste t
- ν - graus de liberdade
- TRUP - tensão de ruptura
- T15% - tensão a 15% de deformação

T30% - tensão a 30% de deformação
F - força
A - área
 ϵ - deformação
Lf - comprimento final do corpo de prova
Lo - comprimento inicial do corpo de prova
E - módulo elástico
 θ - ângulo de Bragg
d - distância periódica na estrutura
Z - distância filme-amostra
X - distância entre as reflexões
l 15% - largura a 15% da altura
l 85% - largura a 85% da altura
a - altura
So - desvio padrão residual
B - deformação no final da região hookeana
C - deformação no final da região de reconstituição
WF - peso de Fisher
Wv - peso da variância
M - matriz
i - variável

RESUMO

Estudos físico-químicos de cabelos são escassos, apesar de sua relevância face ao intenso desenvolvimento de produtos farmacêuticos e cosméticos. Em se tratando de fibras naturais, estes materiais são inerentemente pouco reprodutíveis requerendo, para seu estudo, aparelhagens específicas e o desenvolvimento de metodologia. Este trabalho descreve a metodologia desenvolvida para a avaliação de modificações estruturais, a aparelhagem apropriada para obtenção de dados significativos e as formas estatísticas de análise dos resultados.

Utilizou-se cabelo padrão castanho, loiro e descolorido.

A área da secção transversal dos fios foi determinada por microscopia óptica a partir de cortes feitos com o material incluído em gelatina congelada. Os valores médios encontrados foram $(0,97 \pm 0,22) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$ (castanho); $(4,85 \pm 1,07) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$ (loiro) e $(1,16 \pm 0,22) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$ (descolorido).

Curvas força-deformação de cabelos foram obtidas em máquina universal de ensaios. Garras, construídas em PVC, permitiram a realização de testes com os fios individuais. As curvas força-deformação de cabelos expostos à luz ultravioleta (250-400 nm), demonstraram perda de resistência e extensibilidade quando comparadas às do cabelo não irradiado. A tensão média de ruptura diminuiu em até 35% com o aumento do tempo de irradiação. Os resultados foram analisados estatisticamente pelo método de reconhecimento de padrões, que indicou a existência de um limiar de tempo de irradiação a partir do qual ocorre degradação. Esta degradação e o valor de tempo do limiar dependem do tipo de cabelo.

Alterações estruturais em fibras poliméricas podem ser observadas através de diagramas de raios-X. Obtivemos diagramas de cabelo antes e após exposição à luz ultravioleta. Detectou-se a ocorrência de variações nas distâncias de separação das cadeias polipeptídicas, dependentes do tipo de cabelo e do período de irradiação.

Abstract

Although relevant for the development of pharmaceutical and cosmetic products, Physico Chemical studies on human hair are limited. This is related to the inherent low reproducibility of natural fiber properties and to the need of specific instrumentation and methodology. This work describes methodology developed for the analysis of structural modifications in human hair, as well as apparatus and statistical methods of data analysis.

In the studies, standard brown, blond and bleached hair were used.

The cross-sectional area of single fibers was measured by optical microscopy by using thin sections of hair in frozen gelatin.

The average areas found were $(0.97 \pm 0.22) \times 10^{-9} \text{ m}^2$ (brown hair); $(4.85 \pm 1.07) \times 10^{-9} \text{ m}^2$ (blond hair) and $(1.16 \pm 0.22) \times 10^{-9} \text{ m}^2$ (bleached hair).

Load - elongation data of single fibers were obtained in an universal tester machine, using specially designed PVC clamps. Data obtained from UV (250-400 nm) irradiated fibers showed a marked decrease in strenght and extensibility; for instance: an average 35% decrease in the breaking load was observed after 120h irradiation. Results obtained were statistically analysed, via pattern recognition methodology, the existence of a threshold time for the degradation onset is attested, as well as the dependence of the degradation process on the type of hair.

Structural modifications after UV exposure were observed through X-ray difraction diagrams. Significant changes in the polipeptide chain separation distance appear, which depend on the type of hair and irradiation time.

I - Introdução

O cabelo humano é um tipo de queratina, uma fibra natural composta por cadeias polipeptídicas.

A característica das queratinas que as distingue de outras proteínas é o alto teor de enxofre proveniente do aminoácido cistina. Entre outros, podem ser citados os seguintes tipos de queratina: cabelo, lã, pena de pássaros e pêlos dos animais (1,2).

O estudo das propriedades das queratinas iniciou-se devido ao interesse da indústria têxtil na lã. Este material é submetido a uma variedade de condições antes, durante e após o processamento industrial. A qualidade do produto manufaturado depende essencialmente destas condições. Assim, tornou-se necessário conhecer o comportamento mecânico, químico e físico das fibras quando expostas a intemperismo e tratamentos químicos, além de estudos sobre a influência da nutrição dos animais nos aminoácidos e conseqüentemente na composição proteica. Durante este período, testes com cabelo foram realizados para fins comparativos por também se tratar de uma forma de queratina. Com o avanço da indústria farmacêutica e cosmética, estudos específicos tornaram-se relevantes. No entanto, a literatura a esse respeito é restrita.

Embora o interesse pelas queratinas tenha surgido há muitos anos, a estrutura altamente complexa e o grande número de componentes e subcomponentes morfológicos, dos quais a composição proteica individual e função não são definidas, causam ainda grandes controvérsias.

As lacunas existentes a níveis morfológicos e estruturais

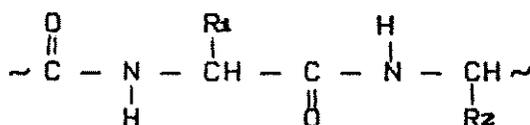
impedem a análise exata das propriedades mecânicas. Uma série de modelos tenta relacionar essas propriedades com a estrutura sem, entretanto, resultados definitivos.

As queratinas não se regeneram. Uma vez deterioradas não há como restaurar sua estrutura, nem mesmo através de tratamentos químicos. Devido a isto, há grande interesse no estudo de medidas preventivas e métodos de análise que possam quantificar a extensão de danos nas fibras. No caso particular de cabelo, a estrutura pode ser alterada por meios mecânicos (escovar, pentear, secar); por meios químicos ("shampoos", tinturas, permanentes e descolorações); e por ação de intemperismo (águas do mar e piscina, vento, sol - principalmente a porção U. V. da radiação).

Como existem diferenças morfológicas e na composição química entre os diversos tipos de queratina e entre as fibras de um mesmo tipo, os resultados obtidos com uma das espécies não podem ser generalizados dificultando o conhecimento e o entendimento dos fatores que influenciam e degradam este material.

I.1. - Composição Química das Queratinas

As queratinas, como outras proteínas, são formadas pela condensação de aminoácidos. São copolímeros, nos quais as unidades monoméricas são os α -L-aminoácidos naturais, e possuem fórmula geral:



R₁ e R₂ representam os resíduos dos aminoácidos posicionados

lateralmente na cadeia principal (1,2).

As queratinas são substâncias complexas, resistentes a ataques químicos e enzimáticos. Esta resistência está associada à função protetora que exercem nos vertebrados superiores. É, em parte, devido à estrutura morfológica que permite a seus componentes serem complementares quanto a inércia química e, em parte, devido às pontes de enxofre que formam redes tridimensionais e estabilizam as fibras (2).

A análise dos aminoácidos constituintes é feita pela clivagem das ligações C-N utilizando-se álcalis, ácidos e enzimas. Vários métodos de ataque e análise dos aminoácidos estão descritos na literatura. Destas análises conclui-se que as queratinas são substâncias heterogêneas contendo dois grupos principais de proteínas: as de baixo teor de enxofre (50-60% da massa da fibra) e as de alto teor (20-30% da massa da fibra) (1,2,4,5).

As cadeias polipeptídicas contêm no mínimo 18 tipos de aminoácidos, entretanto, as proporções relativas variam com o tipo e a origem das fibras (1,6). No cabelo humano são encontrados cerca de 18 aminoácidos. A tabela I.1 contém os resultados das análises apresentados por Horiuchi (7). Outros dados quantitativos podem ser encontrados nas referências 2,4,5 e 8. As variações na composição química são devidas à forma de ataque, ao método de análise e à fonte da fibra.

O cabelo, como outras queratinas, é heterogêneo em composição química ao longo das fibras. Análises feitas em partes próximas à raiz e próximas à ponta das fibras indicam diferenças significativas no

teor de alguns aminoácidos. Estas diferenças são atribuídas à ação de intemperismo e outros fatores que afetam a composição proteica (5,8).

Tabela I.1.1. - Conteúdo de Aminoácido no Cabelo Humano (?).

Aminoácido	Teor (%)
Glicina	4,1 - 4,2
Alanina	2,8
Leucina	11,1 - 13,1
Isoleucina	11,1 - 13,1
Fenilalanina	2,4 - 3,6
Prolina	4,3 - 9,6
Serina	7,4 - 10,6
Treonina	7,0 - 8,5
Tirosina	2,2 - 3,0
Ácido Aspártico	3,9 - 7,7
Ácido Glutâmico	13,6 - 14,2
Arginina	8,9 - 10,8
Lisina	1,9 - 3,1
Histidina	0,6 - 1,2
Triptofano	0,4 - 1,3
Cistina	16,6 - 18,0
Metionina	0,7 - 1,0
Cisteína	0,5 - 0,8

A análise dos aminoácidos componentes do cabelo humano, comparada à das demais queratinas fibrosas, apresenta menos alanina, leucina, tirosina, fenilalanina, ácido aspártico e glutâmico, lisina e

arginina e mais cistina e citrulina (4,5).

I.2. - Estrutura das Queratinas

De modo geral, as fibras possuem alto grau de regularidade na estrutura tridimensional, com as cadeias poliméricas orientadas no sentido do eixo. Em fibras naturais, ocorrem regiões onde as cadeias polipeptídicas são altamente orientadas e regiões onde o grau de orientação é mínimo (6).

A estrutura primária de uma proteína é determinada pela composição e seqüência completa dos aminoácidos. Devido às condições drásticas, necessárias para a solubilização das queratinas, sua estrutura primária é desconhecida (3,6,9). A conformação estrutural (estrutura secundária) é função da seqüência de aminoácidos. Nas queratinas ocorrem dois tipos de conformações denominadas α e β . A estrutura β contém cadeias estendidas em um arranjo de lâminas pregueadas enquanto a α é helicoidal. Estas estruturas são estabilizadas principalmente pela formação de pontes de hidrogênio entre as cadeias polipeptídicas. A estrutura α é mais elástica e menos resistente que a estrutura β (9,9).

Nas queratinas os diaminoácidos, ácidos dicarboxílicos e cistina são responsáveis pela formação de pontes de hidrogênio, interações coulômbicas (pontes salinas) e pontes de enxofre. Estas interações entre as cadeias laterais (resíduos dos aminoácidos formadores da cadeia principal) determinam a estrutura terciária da proteína. Ligações hidrofóbicas, isto é, interações entre cadeias originadas pela presença de água são encontradas em fibras de queratina completamente intumescidas (9,9,10).

A estrutura quaternária é a associação de várias subunidades (cadeias polipeptídicas individuais) para formar a molécula.

Microscopia eletrônica e difração de raios-X são as principais técnicas utilizadas para elucidação da estrutura secundária e quaternária.

Os estudos com microscopia eletrônica evidenciam a presença de estruturas fibrilares alinhadas na direção do eixo da fibra e embutidas em um material menos organizado. Estas estruturas fibrilares são denominadas microfibrilas e têm forma de bastão. A densidade e o empacotamento das microfibrilas variam com o tipo de célula cortical (ver I.3.1.3) e também com as espécies de queratina (1,2).

Fraser e outros (41) observaram, através de microscopia eletrônica, a existência de subunidades nas microfibrilas, as denominadas protofibrilas.

As subunidades das microfibrilas (protofibrilas) são confirmadas através de técnicas de degradação ultra-sônica e difração de raios-X.

A degradação ultra-sônica das protofibrilas revela que estas se desdobram em unidades menores, consideradas como sendo as cadeias polipeptídicas individuais, em forma de α -hélice (4,2).

Os estudos estruturais utilizando raios-x estão descritos na seção I.9.

I.3. - Morfologia do Cabelo Humano

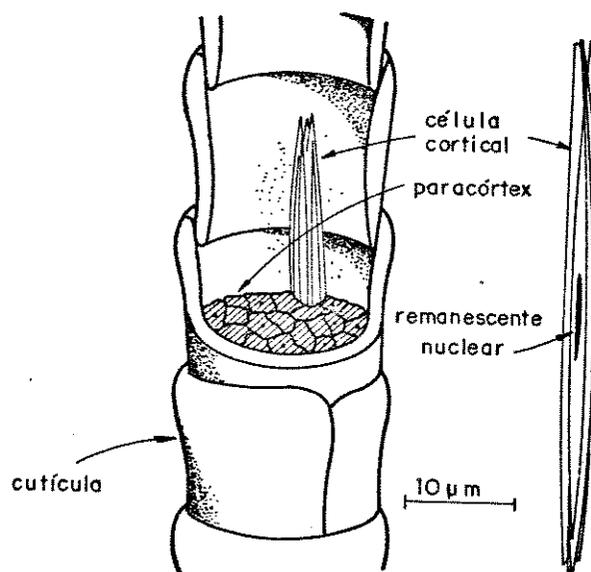


Figura 1.1 - Representação esquemática de um fio de cabelo mostrando os componentes morfológicos cutícula e córtex (6).

I.3.1. - A Haste do Cabelo

A haste do cabelo é um cilindro de tecido morto composto principalmente por cutícula, córtex e medula (figura 1.1) (4,12).

I.3.1.1. - Cutícula

A cutícula é a parte externa do cabelo. É a unidade morfológica responsável pela proteção das células corticais. Determina

as propriedades superficiais da fibra e é a principal barreira à penetração de agentes químicos. Permanece intacta somente alguns milímetros próximos ao couro cabeludo. Sua deterioração é causada por ação mecânica associada a cosméticos e intemperismo. A remoção total da cutícula causa as chamadas "pontas duplas" e expõe parte das células corticais (13,14).

É constituída por material proteico e amorfo. Quando comparada às demais partes da fibra, contém maior quantidade dos aminoácidos prolina, ácido cisteico, cisteína, valina, serina e glicina e menor quantidade de metionina, ácido aspártico, fenilalanina, arginina, tirosina, ácido glutâmico, isoleucina, leucina e treonina (2,15).

Morfologicamente a cutícula é constituída por 6 a 10 camadas sobrepostas na direção longitudinal da fibra. Individualmente, cada célula possui forma retangular com cerca de $30 \times 40 \mu\text{m}$ e espessura de $0,33 \mu\text{m}$. Devido ao modo como estas células se sobrepõem somente 1/6 das mesmas fica exposto na superfície do cabelo.

As células cuticulares possuem uma fina membrana externa, a epicutícula, e duas camadas internas, a endocutícula e a exocutícula.

A epicutícula com 2,5-3,0 nm de espessura recobre cada célula. Esta membrana contém proteínas (80%) e lipídeos (5%). É quimicamente resistente a álcalis, ácidos, enzimas, agentes redutores e oxidantes (2,16).

A exocutícula fica abaixo da epicutícula e compõe cerca de 2/3 da célula. Sua parte superior é uma camada com $0,1 \mu\text{m}$ de espessura denominada camada "A". Esta camada é quimicamente resistente e hidrofóbica. Hunter e Garcia (17), Bradbury (2) e Robbins (18) consideram que a camada "A" contém o maior teor de cistina da cutícula, enquanto, Swift e Bews (19,20) e Swift (21) não

detectaram este aminoácido em suas análises. Embora a presença de cistina na camada "A" seja motivo de controvérsias, há consenso no fato de que a exocutícula como um todo contém alto teor de enxofre. (2,21,23).

A endocutícula não é queratinizada, contém baixo teor de enxofre, é hidrofílica e facilmente atacada por enzimas. A parte inferior da endocutícula é uma camada denominada camada interna com alto teor de cistina. (2,16,22,23).

Na região onde duas células cuticulares se sobrepõem, entre a epicutícula de uma das células e a camada interna da outra, existe uma substância cimentante. As membranas e o material adesivo formam a membrana complexa da célula com aproximadamente 28 nm de espessura. A membrana complexa é formada por diferentes subcamadas. A banda- δ com 18 nm de espessura é composta por proteínas e polissacarídeos. As duas camadas β , com 2,5 nm de espessura cada uma, são formadas por lipídeos. Estas duas camadas β são intercaladas pela camada- δ (15). A membrana complexa é atacada por enzimas, mas resistente a álcalis e agentes redutores. (16).

I.3.1.2. - Medula

Em cabelo humano a medula, se presente, compõe somente uma pequena fração de sua massa. Pode ser contínua ou fragmentada ao longo do eixo da fibra e não ocorre em fibras finas (18,24).

Contrastando com a estrutura densa e compacta das células da cutícula e do córtex, a medula é de textura aberta. Possui grande número de vacúolos que são resultantes da síntese de quantidade inadequada de proteínas para preencher as cavidades das células.

As proteínas da medula têm baixo conteúdo de cistina, arginina, tirosina, valina, glicina, prolina, serina e treonina. São compostas principalmente por citrulina, ácido glutâmico, leucina e lisina(2).

I.3.1.3 - Córtex

O córtex forma o interior da fibra e compõe cerca de 70% da massa do cabelo. Consiste de células queratinizadas em forma de fuso com cerca de 1 a 6 μm de espessura e 100 μm de comprimento. As células corticais estão paralelamente orientadas na direção longitudinal da fibra e possuem estrutura muito compacta (figura 1.2 (a)) (2,4,18).

Na lã, e em algumas queratinas, são encontrados dois tipos de células, as paracorticais e as ortocorticais. Quando comparadas, estas células apresentam diferenças em composição química e propriedades físicas (4,18). As células do paracórtex possuem maior conteúdo de enxofre (aproximadamente o dobro). Sendo mais queratinizadas, são mais compactas, menos penetráveis por líquidos em geral, têm arranjo mais regular da estrutura microfibrila-matriz. Possuem maior quantidade de matriz e portanto intumescem mais em pH neutro. São menos reativas quimicamente porém mais atacadas por agentes oxidantes. O cabelo humano parece conter somente células paracorticais (2,6,17,18,28). Swift (25,26) descreve a existência de uma pequena quantidade de células ortocorticais no cabelo.

O córtex é formado por estruturas fibrilares, denominadas macrofibrilas, remanescentes nucleares, grânulos de pigmento, material intermacrofibrilar e matriz.

Os remanescentes nucleares são pequenas cavidades alongadas

próximas ao centro das células.

Os grânulos de pigmento são partículas ovais com $0,8-1,2 \mu\text{m}$ de comprimento e $0,3-0,4 \mu\text{m}$ de espessura e estão dispersos nas células do córtex. São higroscópicos e contêm proteínas (29,31).

Os macrofilamentos, estruturas fibrilares em forma de fuso, têm cerca de $0,5 \mu\text{m}$ de diâmetro e cerca de $15 \mu\text{m}$ de comprimento. Constituem a maior porção das células do córtex. Entre as macrofibrilas está o material intermacrofibrilar, que em células paracorticais é encontrado em pequena quantidade ocasionando fusão das macrofibrilas em unidades maiores. Cada macrofibrila possui subcomponentes fibrilares denominados microfibrilas embutidas em um material menos organizado, a matriz (1,2,10,18).

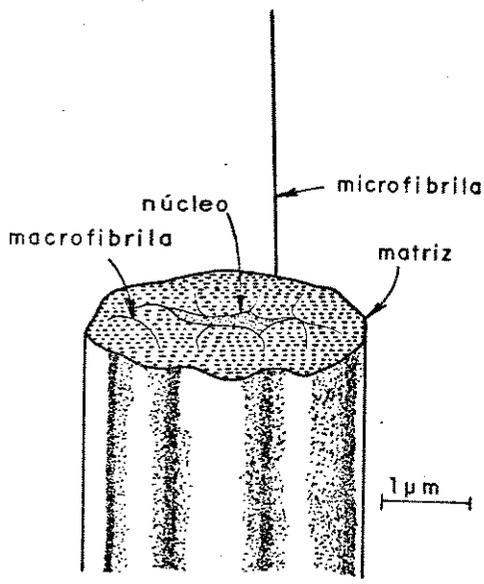
Pouco é conhecido a respeito da estrutura da matriz. Consiste de moléculas globulares com cerca de $2,0 \text{ nm}$ de diâmetro, possui o maior conteúdo de enxofre da fibra e é amorfa. As pontes de enxofre nas proteínas da matriz são formadas intracadeias. Embora a quantidade de matriz varie com o tipo de queratina e com o tipo de célula cortical, a razão matriz-microfilamentos é maior que $1,0$ em cabelo humano. As proteínas com alto teor de enxofre são provenientes da matriz. Além destas, possui também alto conteúdo de glicina e tirosina. Proteínas com enxofre e glicina têm poucos sítios hidrofílicos o que contradiz a absorção de água encontrada neste componente da fibra. Uma possível explicação é que a matriz consista de água mais proteína. As proteínas formam glóbulos e a água forma um envelope, uma rede contínua de pontes de hidrogênio com as proteínas atuando como um "enchimento" dentro desta rede. As moléculas de água interagem entre si e com a superfície dos glóbulos (2,4,10,11,19).

Os microfilamentos são estruturas altamente organizadas em empacotamento hexagonal. Têm aproximadamente $7,0 \text{ nm}$ de diâmetro. A

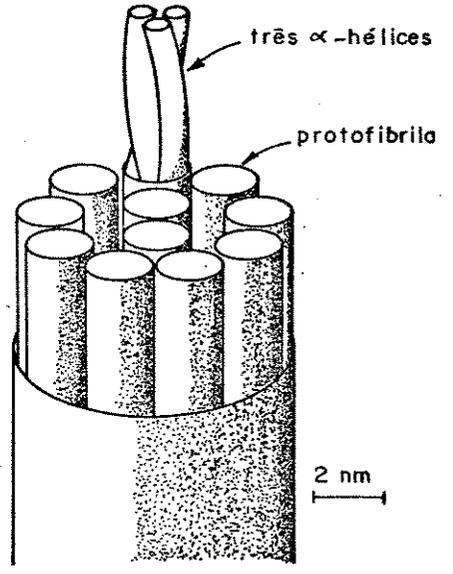
distância centro a centro das microfibrilas é cerca de 10 nm. Análises de raios-x evidenciam a ocorrência, ao longo do comprimento das microfibrilas, de resíduos de tirosina a intervalos regulares de 34 Å, de cistina a intervalos de 25 Å e de resíduos de lisina a intervalos de 39 Å. Cada microfibrila é composta por 9 a 11 protofibrilas (figura 1.2.(b)) (2,10).

Cada protofibrila tem cerca de 2,0 nm de diâmetro e cerca de 1-2 µm de comprimento. Possuem duas ou três cadeias polipeptídicas α-helicoidais, com 1,0 nm de diâmetro incluindo as cadeias laterais (resíduos de aminoácidos). A organização exata das protofibrilas dentro das microfibrilas não está definida (figura 1.2 (c)) (1-3,18,23).

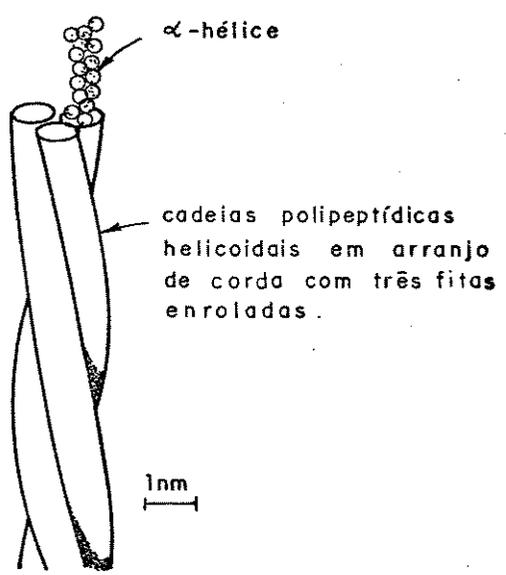
A análise dos aminoácidos do córtex é muito semelhante à da fibra como um todo. A única diferença é a ausência de citrulina encontrada na medula e em menor proporção na cutícula. Os microfilamentos são constituídos principalmente por proteínas de baixo teor de enxofre. Os remanescentes nucleares e o material intermacrofibrilar contêm pouca cistina, serina e tirosina e grande quantidade de ácido aspártico, metionina, lisina e histidina, (2).



Célula Cortical (a)



Microfibrila (b)



Protofibrila (c)

Figura 1.2 - Representação esquemática dos componentes do córtex: (a) célula cortical; (b) microfibrila; (c) protofibrila.

I.4. - Pigmentação dos Cabelos

A cor dos cabelos é controlada geneticamente. É produzida por partículas (grânulos) de pigmento formadas nos melanócitos e então transferidas para as células do córtex (matriz) e medula.

Os melanócitos produzem uma série de pigmentos com diferentes estrutura e composição química. Variando-se a natureza do pigmento, a quantidade e o modo de distribuição no cabelo, uma larga faixa de cores pode ser produzida. A cor do cabelo humano resulta principalmente de dois tipos de melanina, a eumelanina (preta) e a feomelanina (vermelha) (32).

Clay e outros (33) e, mais tarde, Robbins e Kelly (3) sugeriram uma relação entre a cor dos cabelos e o conteúdo de cistina dos mesmos. Quanto maior o teor deste aminoácido mais escuros seriam os cabelos.

I.4.1. - Descoloração dos Cabelos

O propósito primário deste tipo de tratamento cosmético é o esmaecimento ou a completa retirada da cor dos cabelos. O processo de descoloração está diretamente relacionado com a estrutura e reatividade dos pigmentos. Apesar disto, os tratamentos de oxidação utilizados são drásticos e provocam, além do ataque aos grânulos de melanina, reações laterais nos aminoácidos componentes das cadeias polipeptídicas.

Dentre os processos químicos que podem ser utilizados para a descoloração, produtos com peróxido de hidrogênio e sais de persulfato são os mais usados em cabelos (34). A concentração do reagente, o

tempo de contato com o cabelo e o pH da solução influenciam no grau de descoloração e nos efeitos degradativos causados à estrutura (29).

Embora o uso deste reagente (H_2O_2) não mude a aparência superficial das células cuticulares, o cabelo torna-se mais poroso e menos brilhante (35,36). Há um aumento na hidrofiliabilidade da superfície e molhabilidade. Ocorrem também alterações na constante de difusão, capacidade de absorção, solubilidade e no grau de intumescimento (37,38).

O processo de descoloração da melanina envolve duas etapas, a solubilização do pigmento e a descoloração da melanina solubilizada. Como os pigmentos encontrados no cabelo não são estruturalmente iguais, diferentes mecanismos estão envolvidos no processo (29,30).

Nas células corticais o colapso dos grânulos de melanina ocasiona o aparecimento de buracos no interior da fibra.

A principal reação lateral é a quebra das ligações dissulfeto com formação de ácido cisteico. No processo de descoloração por peróxido, em meio alcalino, o ânion perhidroxi (HO_2^-) é a espécie reativa que ataca estas ligações. É uma clivagem oxidativa controlada por difusão. À medida que o conteúdo de cistina diminui, aumenta a concentração do ácido. Outros intermediários podem estar envolvidos no processo, no entanto, o ácido cisteico é a única espécie estável neste meio reacional (34,39,40).

Além do rompimento das ligações S-S, os efeitos combinados de meio oxidante e pH tornam susceptíveis as pontes de hidrogênio, pontes salinas e os grupos amida e carboxílico das cadeias polipeptídicas. Os outros aminoácidos que podem reagir e a proporção da reação são dependentes das condições e do processo utilizado. (6,40-42).

I.5. - Tipos e Formas dos Cabelos

O tipo e a forma dos cabelos são controlados geneticamente e variam com as raças. Ocorrem também diferenças entre cabelos de um mesmo couro cabeludo e ao longo do comprimento de uma fibra (18,43,44).

As três maiores raças da população da Terra apresentam de modo geral, as seguintes características:

1. Raça Caucosóide (formada por ancestrais europeus) - possuem cabelos finos com diâmetro variando entre 29 e 96 μm . A secção transversal é levemente elíptica. A cor varia de castanho a castanho escuro com forma lisa ou ondulada.

2. Raça Negróide (raças negras da África, Melanésia e Papua) - possuem cabelos com diâmetro entre 46 e 120 μm com secção transversal oval ou elíptica. São cabelos castanho escuro ou preto com curvatura ondulada ou crespa.

3. Raça Mongolóide (chineses, mongóis, índios americanos e esquimós) - a curvatura dos cabelos é lisa ou levemente ondulada com secção transversal redonda ou pouco oval. A cor varia do castanho escuro ao preto. Esta raça se divide em duas classes uma com diâmetro entre 36 e 125 μm e a outra com diâmetro entre 55 e 119 μm .

Destas raças, a negróide apresenta cabelos com secção transversal tendo maior tendência à geometria elíptica e os mongóis possuem os cabelos mais circulares (18).

Yin e outros (43) observaram que as fibras mais finas são menos onduladas quando comparadas às de diâmetro maior em um mesmo couro cabeludo.

Arnaud e Boré (31) encontraram diferenças na forma geométrica dos grânulos de pigmento entre os cabelos de diferentes raças.

A composição proteica dos cabelos também se altera com as raças havendo diferenças nas características e propriedades que dependem da estrutura. Ocorrem diferenças nas propriedades mecânicas, na solubilidade e na capacidade de absorção de corantes. (21,45).

Condições de nutrição influenciam a composição proteica. Crewther e outros (4) descrevem as mudanças nas características da lã decorrentes de dietas ricas no conteúdo de certos aminoácidos e deficientes no conteúdo de outros. Robbins e Kelly (5) encontraram que no homem a má nutrição provoca diminuição no teor de cistina, arginina e metionina. No homem, deficiências nutricionais provocam, ainda, diminuição no diâmetro das fibras, perda de pigmentação, brilho, força-mecânica, comprimento e número de fios (12).

As propriedades físicas, químicas e mecânicas do cabelo humano são dependentes da idade das pessoas. O cabelo de crianças é mais solúvel que o de adultos. Naruse e Fujita (47) observaram que o diâmetro das fibras é máximo por volta dos quinze anos e então diminui gradualmente com o avanço da idade. Entretanto, Cottington e outros (44) não encontraram diferenças significativas no diâmetro do cabelo de pessoas com idades entre 20-40 anos. As propriedades mecânicas de tensão-deformação indicam melhores características internas da fibra até cerca de quinze anos de idade (23,24,47,48).

I.6. - Sistema Queratina-Água

A capacidade de absorção de água de uma fibra é reflexão direta de sua estrutura química. De modo geral, as fibras são anisotrópicas, isto é, o intumescimento radial é muito maior que o longitudinal (6).

A água é uma molécula polar e, como parte da estabilidade das fibras de queratina é devida a ligações hidrogênio e interações coulômbicas, a absorção de água influencia a estrutura, as propriedades físicas e mecânicas (1). A água combina com as queratinas através de três tipos de ligações: 1. Água de hidratação, absorvida entre 0-15% de umidade relativa. Estas moléculas se ligam diretamente a sítios hidrofílicos das cadeias polipeptídicas (grupos ácidos das cadeias laterais do ácido glutâmico e ácido aspártico) em uma camada monomolecular; 2. Água ligada através de pontes de hidrogênio às ligações peptídicas (por exemplo aos grupos C=O). é absorvida entre 15-75% de umidade relativa; 3. Entre 75 e 80% de umidade relativa ocorre absorção multimolecular, isto é, as moléculas de água se associam a outras já ligadas à estrutura da queratina. Há diminuição da energia de ligação e formação de uma rede de pontes de hidrogênio (1,23).

À saturação, o cabelo absorve cerca de 30% de seu peso. A matriz possui maior capacidade de absorção que as microfibrilas. Isto causa um intumescimento radial de cerca de 16% e de 1,2% na direção longitudinal. O pequeno intumescimento longitudinal é explicado pela presença das α -hélices nas microfibrilas. A estabilidade destas estruturas é pouco afetada pela umidade (1,10).

A figura 1.3 mostra a isoterma de absorção de vapor d'água para o cabelo. O equilíbrio na absorção é determinado pela umidade relativa. O conteúdo de água na fibra é diferente durante os processos de absorção e dessorção numa mesma umidade relativa.

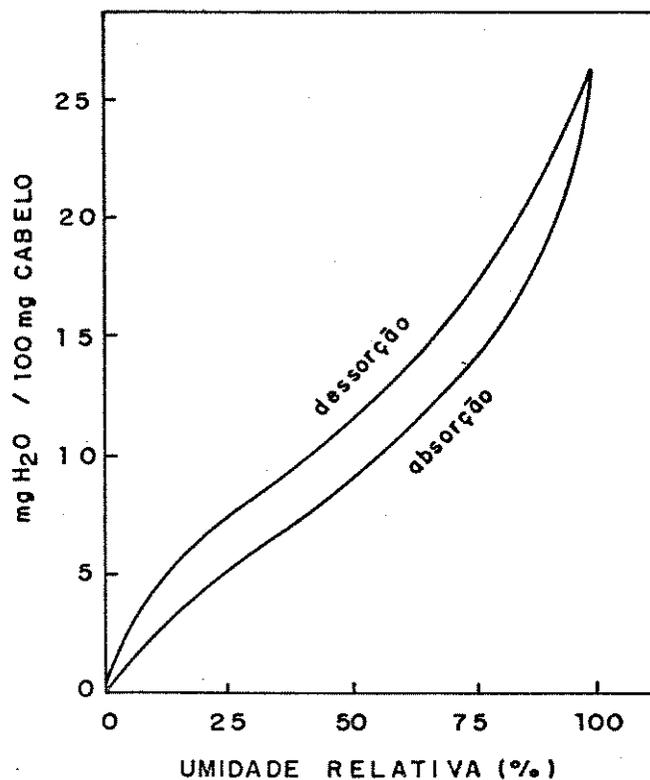


Figura 1.3 - Isotherma de absorção / dessorção de água de cabelo humano (29).

I.7. - Radiação Ultravioleta e Queratinas

I.7.1. A Luz Ultravioleta

A região U.V. inclui os comprimentos de onda de 200 a 400 nm. Embora o sol emita radiação em todos os comprimentos de onda, a atmosfera da Terra filtra os comprimentos abaixo de 290 nm. O espectro da radiação solar que chega à Terra varia com a estação do ano e com a

localização geográfica.

A energia do fóton é inversamente proporcional ao comprimento de onda. Assim, da radiação solar que chega à superfície, a região ultravioleta é a mais energética e é, portanto, a que mais provoca deterioração nos materiais.

Quando luz é absorvida por uma molécula, ou um grupo absorvedor, a energia do fóton é transmitida para a molécula que passa a um estado excitado. Para voltar ao estado fundamental, a energia absorvida é emitida em forma de luz (fosforescência ou fluorescência) ou é transformada em calor. Somente uma pequena fração de moléculas se degradará, assim mesmo é necessário que a quantidade de energia absorvida seja maior que a energia das ligações.

A energia dos fótons na região U.V. é suficiente para romper ligações químicas. A quantidade de luz absorvida por uma molécula e a natureza das reações químicas dependem da sua estrutura molecular.

Os estudos de fotodegradação em polímeros são realizados utilizando como fonte de luz U.V. lâmpadas que emitem nesta região. Vários tipos de lâmpadas são encontrados, com picos de emissão máxima em diferentes regiões. Normalmente estas lâmpadas são utilizadas juntamente com filtros para determinados comprimentos de onda (49).

1.7.2. - Efeito da Radiação Ultravioleta nas Queratinas

A interação da luz U.V. com aminoácidos e proteínas é conhecida e estudada (50-52).

Sabe-se, há muito tempo (1890), que a lã decompõe-se quando exposta a luz solar (4). A degradação da lã quando submetida à radiação solar e à luz U.V. tem sido estudada sob muitos aspectos como

mudanças na composição química, aminoácidos que sofrem degradação, tipos de radicais formados, alterações nas propriedades químicas, físicas e mecânicas.

Como as queratinas são formadas por tecido morto não ocorre regeneração nas fibras deterioradas. Os efeitos causados pela radiação U.V. na estrutura são acumulativos e se associam a outros fatores que contribuem e aceleram as modificações estruturais.

O primeiro sinal de alteração das queratinas expostas à luz solar ou à radiação ultravioleta é o aparecimento de uma coloração amarela. Esta alteração na cor tem sido atribuída à degradação de vários aminoácidos: tirosina (Lundgren 1956), triptofano (Graham e Statham 1956), prolina (Hildebrand e Kersten 1959) e cistina (Lennox 1960). Inglis e Lennox realizaram a análise completa dos aminoácidos após a exposição de lã à luz U.V. proveniente de várias fontes. Não encontraram relação quantitativa entre o aparecimento da cor e a destruição de um aminoácido particular. Somente tirosina e triptofano degradam com todas as fontes de luz U.V. Estes mesmos autores observaram que a intensidade da cor amarela aumenta com a diminuição do comprimento de onda da luz. Este fato é acompanhado por um decréscimo no conteúdo de cistina, triptofano e, em menor proporção, de metionina. Ocorre também um aumento na quantidade de ácido cisteico que está relacionado à destruição de cistina (4).

A fotodegradação dos aminoácidos tirosina, triptofano, cistina e de proteínas que não os contêm foi estudada por Asquith, Hirst e Rivett (53). Os resultados indicam que o aparecimento da cor amarela na fotodegradação de tirosina e triptofano em solução, depende da presença de oxigênio molecular. O aminoácido cistina e proteínas que o contêm não mostram a mesma dependência. A fotodegradação das proteínas é sempre acompanhada por um decréscimo de cistina, tirosina,

triptofano, fenilalanina e histidina. As soluções de proteínas que não contêm estes aminoácidos não se tornam amareladas após irradiação. Entretanto, estes autores chegam às mesmas conclusões de Inglis e Lennox sobre o fato de não haver relação entre o aparecimento da cor amarela e degradação de um só aminoácido.

Enquanto a região ultravioleta do espectro provoca o aparecimento da cor amarela na lã, a região visível produz fotodescoloração, sendo o efeito máximo encontrado na região do azul à aproximadamente 450 nm. Quando a lã é exposta à radiação mista o amarelamento e a descoloração ocorrem simultaneamente. O prevalescimento de um ou outro é, em parte, determinado pelas energias relativas das duas regiões (54). A fotodescoloração é, entretanto, um fenômeno temporário e a fotooxidação torna-se mais importante quando a irradiação é prolongada (55).

Em condições secas a radiação U.V., incluindo a faixa abaixo de 300 nm, causa o aparecimento de uma cor verde-amarelada na lã. Esta cor é atribuída a radicais livres nos resíduos de cistina (cistil). Estes radicais podem ser detectados por meio de espectroscopia de ressonância spin-eletrônica (ESR) (54).

Considerações sobre as mudanças na estrutura eletrônica da lã que causam fluorescência e fosforescência foram feitas por Lennox e outros (54). Os resíduos de triptofanil são os principais responsáveis pelo máximo de emissão fluorescente em lã exposta à radiação U.V.. A presença de outros aminoácidos influencia a fluorescência nos resíduos de triptofanil. Assim, resíduos de tirosinil transferem a energia absorvida para o triptofanil, enquanto o resíduos de cistil exercem o efeito de bloqueio ("queching") na fluorescência. A manifestação de fluorescência pela lã indica que as moléculas passam de um estado fundamental singlete para um estado excitado singlete pela absorção de

radiação U.V.

A fosforescência da lã, após exposições à luz U.V., produz evidência da ocorrência de um cruzamento intersistema. As moléculas passam de um estado excitado singlete para um estado excitado triplete e emitem energia na forma de luz visível para voltar ao estado fundamental. O comprimento de onda máximo, na curva de emissão fosforescente, sofre uma pequena alteração com a variação do comprimento de onda da radiação excitante. Isto sugere que mais de um tipo de molécula está contribuindo para a luminescência. Estudos no estado triplete excitado da lã, utilizando ESR, mostram que parte significativa da fosforescência origina dos resíduos de triptofanil (54).

Leaver (55) estudou as propriedades de luminescência e o fotoamarelamento da lã natural e descolorida com peróxido de hidrogênio. Utilizou separadamente três regiões do espectro ultravioleta: 290-320, 320-390 nm e um simulador de condições solares (340-360 nm). Seus resultados indicam que, na faixa de 290-320 nm, os comprimentos de onda próximos a 320 nm causam o maior efeito de deterioração. A intensidade da emissão fluorescente em lã descolorida é 40% maior nesta faixa, não havendo, entretanto, alteração na forma do espectro ou na região de máxima absorção. É observada também uma alta correlação entre a intensidade da fluorescência e a velocidade de amarelamento das fibras. Como a fluorescência está associada aos resíduos de triptofanil é provável que um estado excitado do triptofano seja responsável pelo início do processo de fotoamarelamento que se origina por irradiações na faixa de 290-320 nm. A maior sensibilidade da lã tratada com peróxido é atribuída a um aumento no número de centros fotoativos pela oxidação da fibra.

Radiação na faixa de 320-390 nm não é absorvida por aminoácidos aromáticos e portanto causa menos degradação, no entanto, é a faixa de radiação mais abundante na luz solar tendo efeitos fotooxidativos. Quando o fotoamarelamento da lã descolorida é comparado com o da lã natural, nesta faixa de comprimento de onda, os efeitos da descoloração no fotoamarelamento são evidentes.

A velocidade de fotoamarelamento da lã na região 340-360 nm é duas vezes maior quando a lã é tratada com peróxido de hidrogênio. Este aumento na velocidade é similar ao acréscimo na intensidade de fosforescência, isto sugere que espécies fosforescentes não indentificadas podem ser os iniciadores da fotooxidação nesta região do espectro.

As variações no fotoamarelamento, a diferentes comprimentos de onda, indicam a ocorrência simultânea de processos fotooxidativos diferentes.

Outra consequência da fotoexcitação da lã é a formação de radicais livres por perda de elétrons e ruptura de ligações. Estes radicais apresentam espectros de ESR característicos e similares aos espectros de compostos contendo enxofre e irradiados. São provenientes dos resíduos de cistina. Mudanças na intensidade da radiação altera os radicais livres presentes. Este fato pode ser explicado, em parte, pela formação de diferentes produtos a diferentes comprimentos de onda (54,56).

Os radicais livres formados após irradiação são instáveis na presença de ar, oxigênio puro e vapor de água (56,57).

Holt e Milligan (58) relacionaram a velocidade de fotodegradação com a temperatura. A fotodegradação ocorre duas vezes mais rápida a 75° que a 45°C.

Portanto, triptofano, tirosina e cistina são os resíduos de

aminoácidos mais susceptíveis à irradiação, e evidências sugerem que triptofano é o principal responsável pelo aparecimento da cor amarela.

A influência da radiação ultravioleta na lã foi também estudada através da absorção de corantes ácidos e pela maior solubilidade em soluções de uréia/bissulfito (45,49).

Embora o cabelo humano e a lã sejam fibras de queratina e estejam relacionados química e estruturalmente, ocorrem diferenças a níveis morfológicos e moleculares. Cabelo humano possui a cutícula mais espessa, maior número de reticulações (células paracorticais), maior diâmetro e mais pigmentação. Estas diferenças resultam em mudanças na quantidade de radiação absorvida e na reatividade, o que impede uma correlação direta com os dados obtidos para a lã.

Poucos estudos estão descritos na literatura sobre a influência da radiação ultravioleta nos cabelos.

Robbins (40) descreveu a mudança na capacidade de absorção de corante ácido ("Orange II") por cabelos expostos à ação de intemperismo. Partes das fibras próximas à raiz e próximas à ponta foram analisadas. A capacidade de absorção do corante é menor na ponta da fibra indicando diminuição no número de sítios básicos. Provavelmente ocorre degradação fotoquímica dos aminoácidos dibásicos arginina, lisina e histidina. Robbins e Kelly (5) analisaram os aminoácidos presentes nestas partes da fibra. Detectaram diferenças significativas no teor de cistina, ácido cisteico, tirosina, lisina e histidina.

Como na lã, o estágio inicial da degradação em cabelo é a alteração na cor. A cor do cabelo castanho torna-se esmaecida e a do cabelo loiro amarelada. A mudança de cor no cabelo castanho é explicada em termos de uma descoloração fotooxidativa da melanina. O fotoamarelamento do cabelo loiro é semelhante ao que ocorre na lã e é

atribuído à fotodegradação principalmente de triptofano e também de tirosina e cistina (32,61).

O cabelo castanho é mais resistente à ação da radiação U.V. ou da luz solar, provavelmente devido à sua intensa pigmentação. A melanina protege as fibras nos estágios iniciais da degradação. Sua alta capacidade de absorção pode ser explicada em termos de um extenso sistema de grupos carbonil conjugados e de duplas ligações. A melanina absorve grande parte da radiação e imobiliza muitos radicais livres formados impedindo que se transportem para a matriz. A degradação da matriz e da melanina são processos independentes envolvendo diferentes seqüências de reações, presumivelmente via mecanismos de radicais livres (61).

A análise do conteúdo de cistina nos dois tipos de cabelo (castanho e loiro) indica um menor decréscimo no teor deste aminoácido no cabelo castanho. Como na lã, a destruição das ligações dissulfeto é indicada pelo baixo teor de cistina e o alto conteúdo de ácido cisteico. A extensão da degradação causada pela radiação é dependente da presença de água (32,61).

Wolfram e Albrecht (32) estudaram a fotodescoloração do cabelo em termos de reatividade da eumelanina e feomelanina utilizando medidas de cor (reflectância). As alterações na cor do cabelo castanho são diferentes das que ocorrem no cabelo vermelho (ruivo). A feomelanina é mais estável à fotodescoloração que a eumelanina.

Horiuchi (?) descreve de forma geral os efeitos causados pela radiação no cabelo. A radiação solar e a luz ultravioleta diminuem a capacidade de absorção de cobre. A solubilidade das fibras em solução de uréia/bissulfito aumenta como no caso da lã.

Os efeitos de intemperismo e da luz ultravioleta na superfície do cabelo (cutícula) foram também estudados.

Robbins e Bahl (42) utilizaram espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA) para verificar mudanças químicas nas fibras até uma profundidade de 2,0-3,0 nm. Os resultados obtidos indicam um menor teor de S^{II} e um maior conteúdo de S^{VI} em regiões próximas à ponta das fibras. Estes resultados indicam alterações químicas na superfície das fibras devido à radiação U.V.

Kamath e outros (37) estudaram os efeitos de intemperismo através das propriedades superficiais da fibra. A hidrofiliabilidade da superfície é maior em partes próximas à ponta do que em partes próximas à raiz.

Hunter e Garcia (47) usando microscopia eletrônica verificaram que, após irradiação, as células cuticulares se rompem expondo as camadas mais internas e ocorre também o aparecimento de estrias na superfície.

I.7.3. - Absorvedores Químicos da Radiação Ultravioleta

Absorvedores de radiação ultravioleta são muito utilizados como aditivos em materiais poliméricos para prevenir a fotodegradação causada por luz solar ou luz U.V. artificial. Os absorvedores agem ou como filtros, absorvendo a maior parte da radiação e impedindo a penetração no polímero, ou interagindo com o polímero fotoexcitado de modo que a energia de excitação seja transferida para o aditivo. No último caso o aditivo não absorve luz U.V. Os principais aditivos utilizados em polímeros são os derivados de 2-hidroxibenzofenona, 2(2H-benzotriazol-2-il)fenol; fenilésteres e derivados do ácido cinâmico substituído (49).

Em fibras naturais, como as queratinas, os absorvedores devem

ser impregnados na superfície. Milligan e Tucker (63) utilizaram misturas de tiuréia/formaldeído ou resinas para a proteção da fotodegradação da lã. Este método previne o fotoamarelamento, no entanto, o efeito de proteção diminui quando a lã é lavada.

Tucker (64) utilizou tioglicolato que sensibiliza a lã para a fotodescoloração e protege contra os efeitos posteriores de fotoamarelamento.

Evans e Waters (65) realizaram experiências com (2'-benzotriazolil)-p-cresol incorporado a polímeros e então impregnados na superfície da fibra. O nível de fotoproteção depende do polímero utilizado e da concentração do absorvedor. A maior proteção foi encontrada com co-poli (cloreto de vinila) (acetato) parcialmente hidrolisado. Aumento na concentração do absorvedor aumenta a proteção.

Holt e Milligan (58) avaliaram o grau de proteção da lã tratada com 2-hidroxi-5-metoxibenzofenona-2'-sulfonato de potássio. A resistência à fotodegradação da lã tratada é maior.

Embora os absorvedores de U.V. tenham sido testados com lã, a eficiência na fotoproteção é muito estudada considerando-se tratamentos aos quais a lã é submetida durante o processamento industrial. Estes processos não são aplicados ao cabelo de modo geral.

Absorvedores de luz U.V. utilizados como filtro para proteção da pele são disponíveis comercialmente. Estes filtros podem conter compostos orgânicos que absorvem, preferencialmente, em uma região do espectro U.V. ou misturas de compostos que protegem a pele em toda a faixa de radiação presente na superfície da Terra. Vários compostos orgânicos são encontrados para utilização em cosméticos (66).

Não foi encontrada nenhuma referência sobre a utilização de compostos absorvedores da radiação U.V. para a proteção dos cabelos.

I.8 - Propriedades Mecânicas de Tensão-Deformação das Fibras de Queratina

As propriedades mecânicas de fibras poliméricas são muito estudadas. Estas propriedades descrevem a resposta a cargas deformativas que induzem tração, compressão, torção e flexão, sendo avaliadas sob condições padronizadas de umidade e temperatura e sob condições específicas de aplicação de carga (6).

As curvas força-deformação possuem formatos característicos dependentes da natureza do polímero e fornecem informações sobre a resistência do material, elasticidade, extensibilidade, rigidez, dureza e resiliência. Mudanças na estrutura ou composição química geralmente são detectáveis através das propriedades de tensão-deformação (3,6).

A curva tensão-deformação de uma fibra ideal é mostrada na figura 1.4. A partir desta curva podem ser obtidas informações dos parâmetros acima citados. A resistência de uma fibra mede sua capacidade em opor-se à carga; é expressa em termos de tensão requerida para produzir a ruptura. A extensibilidade descreve a deformação produzida pela aplicação de uma certa tensão, sendo qualitativamente definida pelo aumento no comprimento da fibra quando sujeita à tensão que causa a ruptura. A elasticidade é uma medida da capacidade de retorno às suas dimensões originais após haver se deformado; é qualitativamente expressa pela tensão ou tenacidade no ponto de escoamento. A rigidez descreve a resistência da fibra à deformação; é medida pela rigidez elástica que é a razão entre a tensão e a deformação do ponto de escoamento. A rigidez elástica é a inclinação da região hookeana da curva tensão-deformação. Nesta região a tensão e a deformação são diretamente proporcionais. A rigidez

elástica é equivalente ao módulo elástico ou módulo de Young. Resiliência é a capacidade para absorver trabalho ou energia mecânica elástica sem sofrer deformação permanente (plástica). Esta propriedade está relacionada com a área subentendida pela região hookeana da curva e pode ser considerada como a energia da deformação elástica. Rigorosamente, resiliência é definida como a razão entre a energia necessária para retornar às condições iniciais e a energia de deformação. É obtida através de experimentos cíclicos feitos para um certo valor de carga ou extensão. A dureza pode ser qualitativamente designada pelo trabalho requerido para romper a fibra e é avaliada através da área total sob a curva tensão-deformação.

Quando uma fibra ideal é deformada na região hookeana, após a remoção da carga, ela retorna a seu comprimento inicial comportando-se como um corpo elástico. Se a fibra é submetida a uma força que provoca uma tensão superior ao valor de B (na figura 1.4), após a remoção da força não haverá retorno ao comprimento original. Neste caso, ocorre uma deformação permanente. Esta deformação não é totalmente mantida e o processo de retorno pode ser dividido em duas etapas. A primeira ocorre imediatamente após a remoção da carga, a segunda é dividida em uma retração dependente do tempo e uma deformação permanente. Este último componente é uma manifestação de plasticidade ou fluxo plástico induzido por tensão interna.

Em fibras reais, o comportamento mecânico é melhor caracterizado pelas deformações simultâneas plástica e elástica. Materiais com este tipo de comportamento são denominados viscoelásticos. A figura 1.5 mostra algumas curvas tensão-deformação de fibras têxteis.

Devido à forma geométrica das fibras, as curvas força-deformação são obtidas sob tensão uniaxial; sendo comum nestes

casos usar a área da secção transversal inicial da fibra para a normalização das curvas. Em geral não se considera a diminuição da área durante a extensão nos cálculos realizados, de onde as verdadeiras curvas tensão-deformação não são obtidas (6).

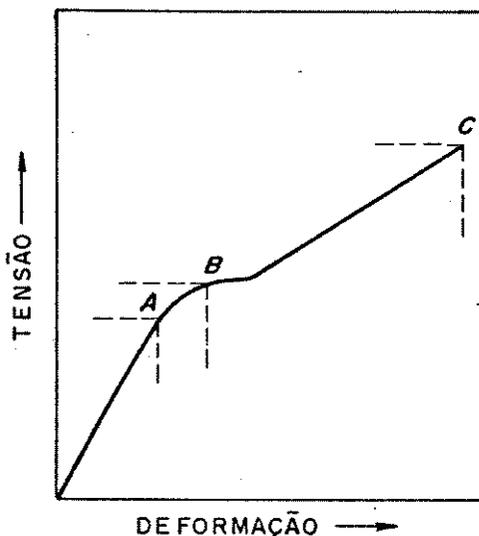


Figura 1.4 - Curva tensão-deformação de uma fibra têxtil ideal. (A) limite de proporcionalidade; (B) ponto de escoamento; (C) ponto de ruptura (6).

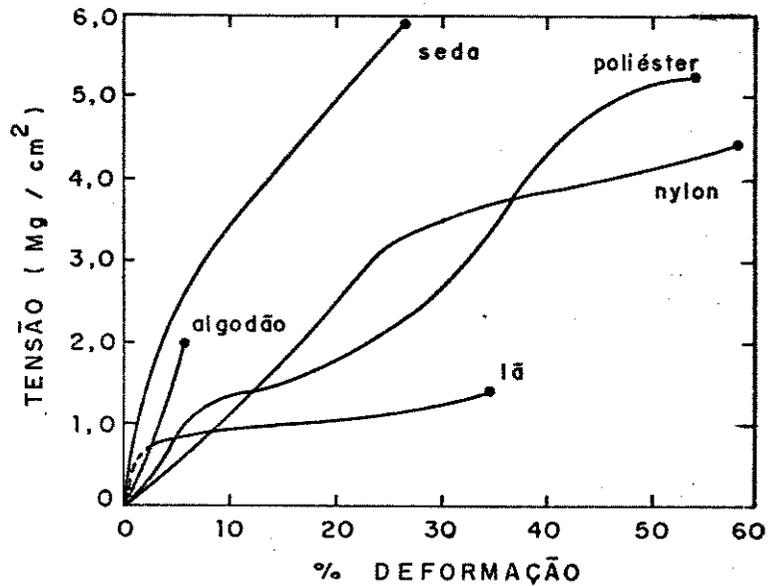


Figura 1.5 - Exemplos de curvas tensão-deformação de fibras têxteis (4).

As propriedades mecânicas das fibras de queratina refletem sua complexa estrutura. Grande parte dos estudos realizados estão relacionados com estas propriedades. As propriedades mecânicas da lã, submetidas a vários processos químicos, estão descritas na literatura (4,67-71). Estes estudos visam o conhecimento das mudanças nas propriedades decorrentes do processo de industrialização. As alterações provenientes destes tratamentos são utilizadas para elucidação de quais componentes morfológicos e estruturais estão correlacionados com o tipo de resposta obtida nos ensaios.

Os estudos com cabelo através de propriedades mecânicas envolvem principalmente as alterações causadas por descolorações, tingimentos, permanentes, efeitos de produtos cosméticos ("shampoos"),

pH e como prevenir as danificações causadas por estes agentes. Estes trabalhos estão diretamente relacionados com a indústria farmacêutica e cosmética (90,72-77).

As curvas tensão-deformação de cabelo humano apresentam três regiões características (figura.1.6). A região hookeana se estende de 0 a 2% de deformação (A-B). O zero de deformação é considerado no ponto de intersecção entre a inclinação da região hookeana e a linha de zero de tensão (ponto B na figura 1.6). A curva é linear até aproximadamente 1% de extensão, e desvios da linearidade são muito pequenos até 2% de deformação (4). A razão tensão-deformação (inclinação da região) fornece o valor do módulo elástico ou módulo de Young (4,10,23).

Entre 2 e 25-30% de extensão, a deformação aumenta rapidamente enquanto a tensão permanece pouco alterada. Esta é a segunda parte da curva denominada região de reconstituição (B-C). A deformação até 25-30% é reversível. Após repouso da fibra em água por uma noite ou durante uma hora a 52°C, as características originais são novamente encontradas.

Após 30% de extensão a fibra enrijece novamente com a deformação originando a região pós-reconstituição (C-D). A ruptura das fibras ocorre principalmente nesta região (ponto E na figura.1.6).

Para lã, em água e com a área de secção transversal uniforme, a razão entre as inclinações das regiões é $10^2 : 10^0 : 10^1$ (4,23).

As propriedades de tensão-deformação são influenciadas principalmente pela temperatura, umidade relativa, velocidade dos ensaios e fatores intrínsecos à fibra como, por exemplo, a área da secção transversal, estrutura e composição proteica (4,70).

As respostas obtidas com os ensaios mecânicos variam entre os diferentes tipos de queratina, entretanto a forma geral das curvas

tensão-deformação e os fatores que as influenciam são os mesmos.

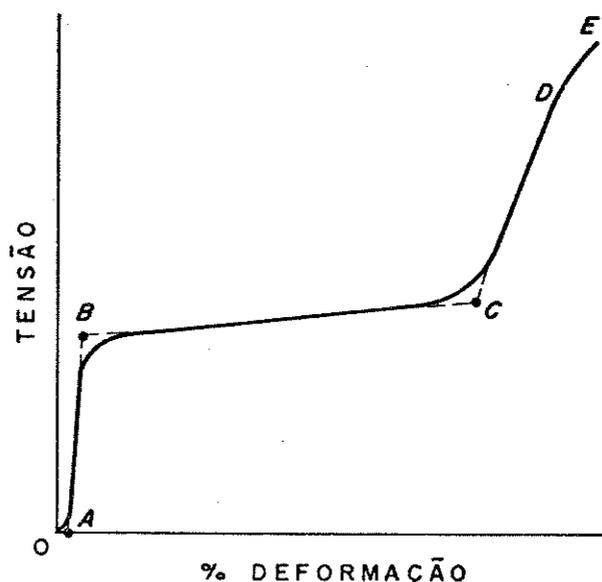


Figura 1.6 - Curva tensão-deformação típica de fibra de queratina. (A-B) região hookeana; (B-C) região de reconstituição; (C-D) região pós-reconstituição; (E) ponto de ruptura (1).

I.8.1. - Influência da Velocidade de Estiramento nas Curvas Tensão-Deformação

A velocidade de estiramento altera a inclinação das regiões das curvas tensão-deformação. Para a lã, o módulo elástico varia linearmente com o logaritmo desta velocidade na faixa de 10^{-2} a 10^2 %/min (1,4,79). A inclinação da terceira região aumenta cerca de 25% com velocidade entre 5-500 %/min. (1,90). A porcentagem de deformação no final da região de reconstituição diminui com o aumento da

velocidade dos testes (1,67).

I.8.2. - Influência da Umidade nas Curvas Tensão-Deformação

Com o aumento da umidade relativa, as fibras absorvem maior quantidade de água. Como parte da estabilidade da estrutura das fibras é gerada por pontes de hidrogênio, o aumento no conteúdo de umidade ocasiona uma diminuição na tensão necessária para uma certa deformação. Ocorre, também, alteração na inclinação das regiões das curvas força-deformação.

A variação no valor do módulo elástico como função da umidade relativa está apresentada na figura.1.7.

A tensão no final da região hookeana (ponto B-figura.1.6) diminui linearmente com o aumento da umidade (exceto para valores muito próximos a 0% de umidade), no entanto, a porcentagem de deformação é independente da umidade relativa (figura.1.7) (1,46).

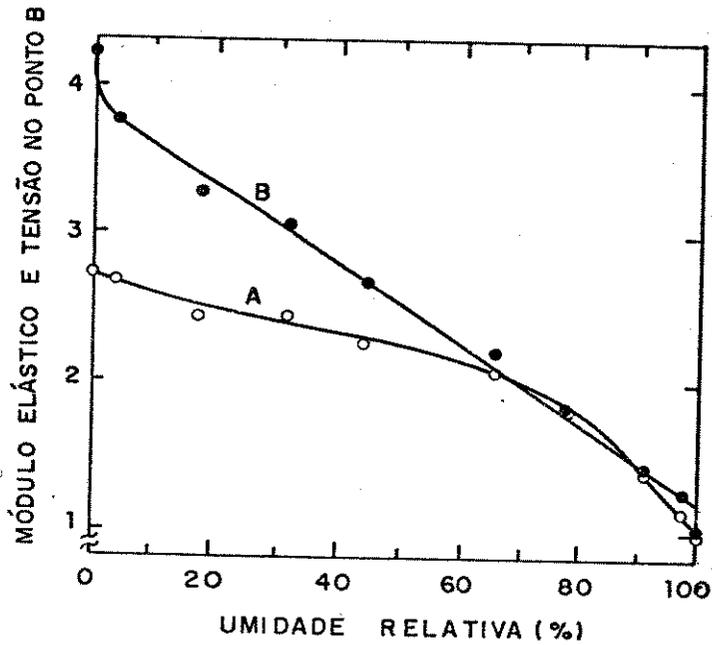


Figura 1.7 - Modificação nas propriedades mecânicas da lã em função da umidade. Alteração na região hookeana da curva tensão-deformação. (A) módulo elástico; (B) tensão no final da região hookeana. Valores relativos aos obtidos à 100% de umidade relativa.

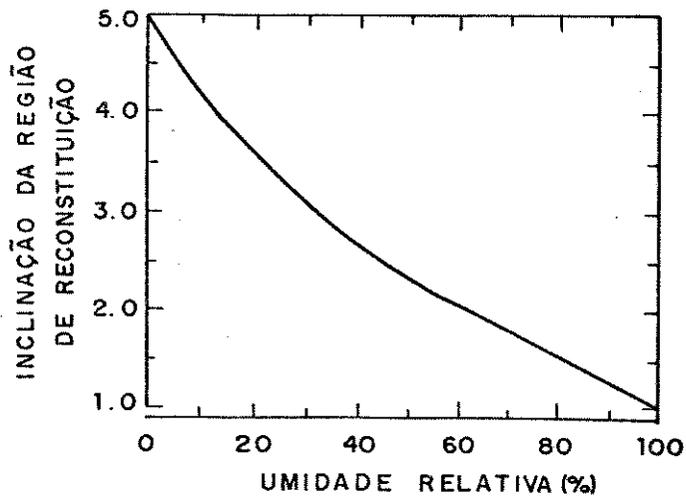


Figura 1.8 - Alteração na inclinação da região de reconstituição em função da umidade relativa. Valores relativos aos obtidos para a lã completamente intumescida (1).

A mudança na inclinação da região de reconstituição é linear até aproximadamente 30-40% de umidade relativa (figura.1.8) e a porcentagem de deformação no final desta região (ponto C - figura 1.6) aumenta com o aumento da umidade.

A região pós-reconstituição é a menos afetada por variação na umidade relativa. Em toda a faixa de 0-100% , a mudança máxima na inclinação é de 15%. A tensão de ruptura diminui e a porcentagem de deformação à ruptura aumenta (1,46).

I.8.3. - Influência da Temperatura nas Curvas Tensão-Deformação

Mudanças na temperatura causam efeitos similares aos observados com a variação de umidade nas curvas tensão-deformação.

Para lã, o módulo elástico diminui linearmente com o aumento da temperatura, tendo em 100°C, cerca de 75% do valor obtido à 20°C (figura 1.9). A partir desta temperatura, o módulo de uma fibra de lã em água diminui rapidamente. A cerca de 130°C a região hookeana desaparece e a fibra comporta-se mecanicamente como um elastômero. Esta transição foi interpretada por Feughelman e Mitchell (91) como a fusão da estrutura α -cristalina estabilizante da fibra. Para fibras secas e em vácuo, a transição ocorre na faixa de 200-220°C (ponto médio à 218°C). A porcentagem de deformação no final da região hookeana não sofre alteração com a temperatura, entretanto, o valor da tensão diminui à medida que a temperatura aumenta.

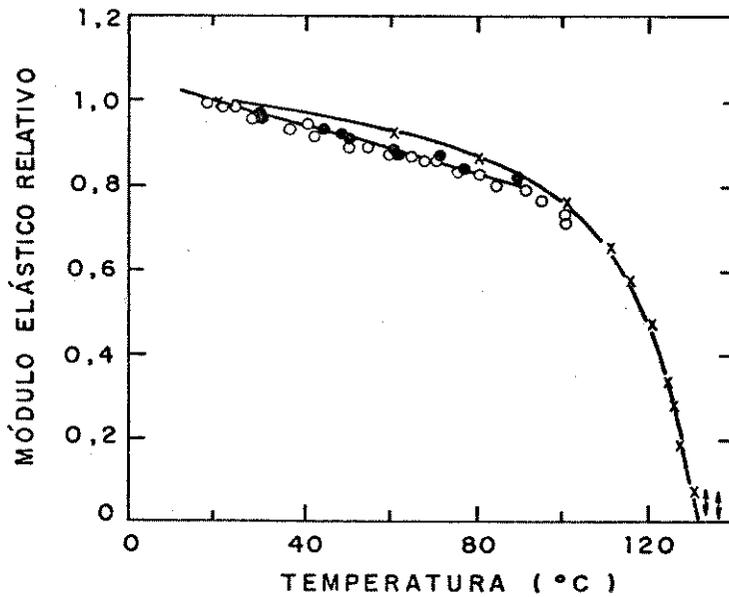


Figura 1.9 - Modificação no módulo elástico de lã em função da temperatura. (-o-) intumescida; (-●-) seca; (x) módulo elástico relativo a fibras intumescidas (1).

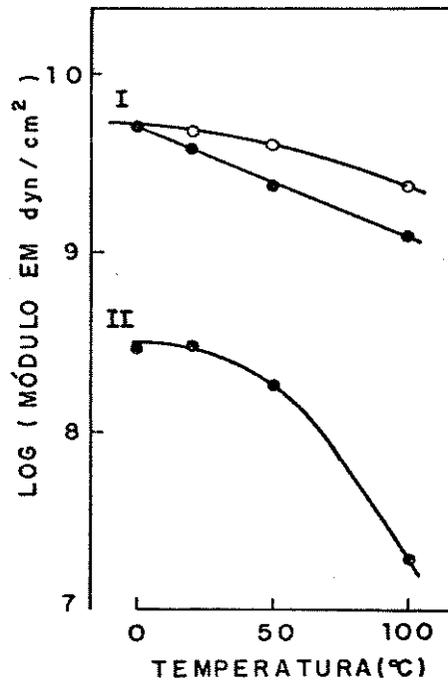


Figura 1.10 - Modificação na inclinação das regiões de reconstituição (I) e pós-reconstituição (II) em função da temperatura. (-●-) velocidade de estiramento 5 %/min; (-o-) velocidade de estiramento 500 %/min. (80).

A figura 1.10 mostra a variação nas inclinações das regiões de reconstituição e pós-reconstituição com a temperatura. A inclinação da região pós-reconstituição é grandemente influenciada, diminuindo quando a temperatura aumenta (80).

A porcentagem de deformação no ponto C (figura 1.6) permanece constante até cerca de 50-60°C e então aumenta com o aumento da temperatura (figura 1.11) (1,82).

Ciferri (89) apresenta curvas tensão-deformação, de lã, obtidas à várias temperaturas. A partir de aproximadamente 75°C as curvas, de fibras em água, não possuem inflexão nítida entre as duas últimas regiões (figura 1.12).

Para lã, a tensão de ruptura diminui com o aumento da temperatura, enquanto a porcentagem de deformação aumenta (4).

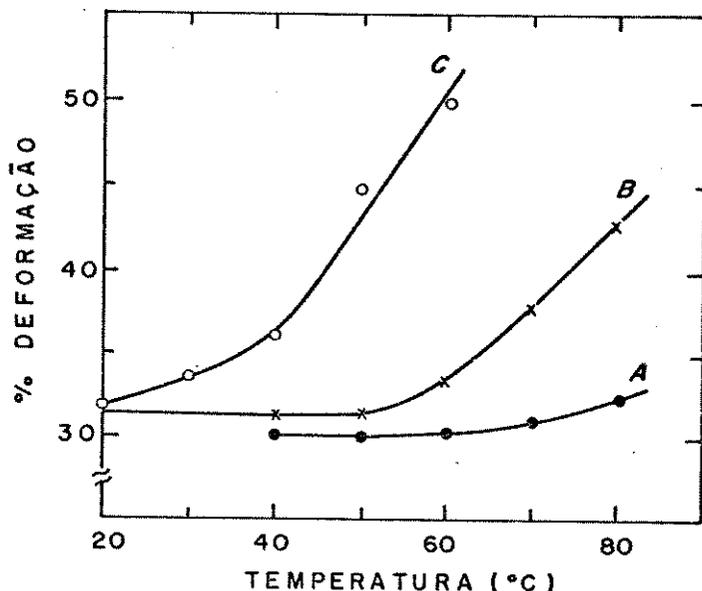


Figura 1.11 - Porcentagem de deformação no ponto de intersecção entre as regiões de reconstituição e pós-reconstituição em função da temperatura. Curvas de lã em água. (A) e (B) fibras não modificadas tracionadas à velocidade de 6 g/min e 0,5 g/min respectivamente; (C) fibra exposta à radiação ultravioleta (82).

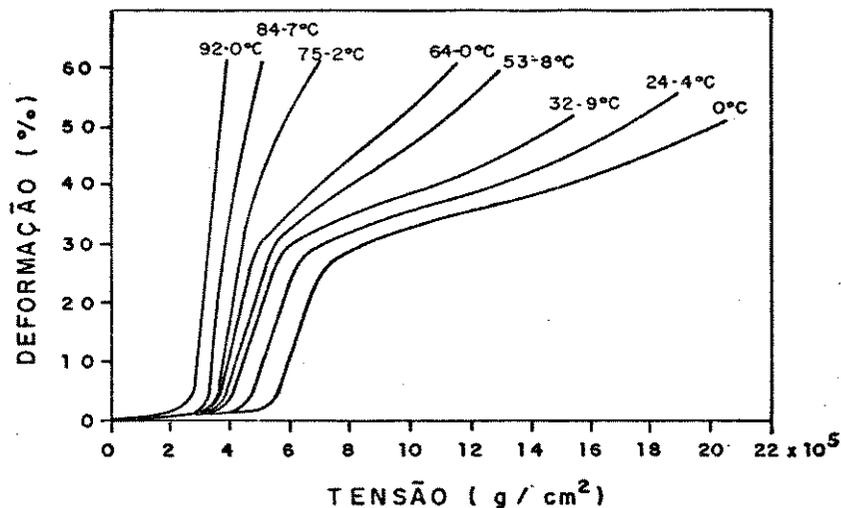


Figura 1.12 - Curvas tensão-deformação de lã, em água, à várias temperaturas (83).

I.8.4 - Influência de Variações Dimensionais das Fibras nas Curvas Tensão-Deformação

As curvas força-deformação são função da área da secção transversal. Conseqüentemente, alterações no diâmetro das fibras influenciam a resposta obtida nas regiões das curvas. A inclinação da região de reconstituição é a mais afetada por variações dimensionais.

Robbins e Scott (84,85) relacionaram a inclinação da região hookeana com a densidade linear do cabelo. Neste caso, a inclinação aumenta com o aumento da densidade a 60% de umidade relativa. Entretanto, Yin e outros (49) afirmam que o módulo elástico do cabelo é independente do diâmetro.

A inclinação da região de reconstituição varia de fibra para fibra. Estas alterações têm sido atribuídas a variações na área da secção transversal. Collins e Chaikin (86) mostram que alterações na área ao longo do comprimento das fibras provocam o aparecimento de diferentes inclinações na segunda região das curvas força-deformação

de lã. Os mesmos autores comprovaram que a inclinação desta região é proporcional ao valor da área e também está relacionada com a estrutura interna das fibras (86,87). A influência da estrutura na inclinação desta região é também evidenciada por Ellison e Zeronian (71). Parthasarathy e outros (88) demonstram, entretanto, que a inclinação da segunda região é correlacionada somente com o diâmetro em fibras de lã puras (sem medula, sem alterações estruturais).

Yin e outros (43) afirmam que o diâmetro influencia a deformação das fibras. A resistência à deformação longitudinal varia com o quadrado do diâmetro.

I.8.5. - Alterações nas Curvas Tensão-Deformação Provocadas por Reações Químicas e Intemperismo

Feughelman e Watts (88) estudaram o comportamento mecânico da lã após reações com ninidrina e com formaldeído. Quando submetida a ninidrina, a capacidade de absorção de água das fibras, a altas umidades relativas, diminui. A ninidrina aumenta a viscosidade interna por redução no conteúdo da água, que facilita o movimento das cadeias polipeptídicas e cadeias laterais. As fibras comportam-se mecanicamente em água como se estivessem em umidade reduzida. O formato da curva tensão-deformação não se altera. A reação com formaldeído aumenta o número de reticulações e diminui o intumescimento das fibras em ácido fórmico. O tratamento modifica as ligações entre as cadeias polipeptídicas sem qualquer mudança no conteúdo de água já existente na fibra. O principal efeito das reticulações na curva tensão-deformação é a redução do limite da região de reconstituição em cerca de 10%. Nos dois casos, o trabalho

para deformar a fibra a 30% aumenta.

Watt e Moris (66) compararam as propriedades da lã reticulada com benzoquinona e com formaldeído. Os dois reagentes diminuem o intumescimento em ácido fórmico e isto é atribuído à formação de reticulações adicionais nas fibras. Os resultados obtidos com formaldeído são iguais aos encontrados por Feughelman e Watt (68). O tratamento com benzoquinona produz alterações similares às encontradas com ninidrina (68), isto é, a forma geral da curva não se altera, no entanto, há um aumento na tensão necessária para produzir a mesma deformação de fibras naturais. A diminuição no intumescimento sugere que as reticulações, formadas por formaldeído e benzoquinona, ocorrem na matriz. Entretanto, a reação com benzoquinona não limita a extensibilidade das fibras. Os autores sugerem que o comportamento diferente entre os dois reagentes é devido ao tamanho das moléculas. Sendo menores, as moléculas de formaldeído podem penetrar em regiões inacessíveis para a benzoquinona. Assim, baseados nos resultados, concluem que formaldeído forma reticulações associadas com as microfibrilas e matriz, enquanto benzoquinona forma reticulações associadas somente com a matriz que tem pouco efeito na extensão das microfibrilas.

Crewther (67) estudou as propriedades de tensão-deformação de várias espécies de queratina após reações de redução e alquilação. A redução no número de ligações dissulfeto diminui a tensão nos pontos de transição entre as regiões da curva tensão-deformação (pontos B e C-figura 1.6); a tensão de ruptura diminui e ocorre um aumento na porcentagem de deformação à ruptura e no ponto de intersecção entre a segunda e a terceira região (ponto C-figura 1.6). A inclinação das regiões de reconstituição e pós - reconstituição diminui. Em seu trabalho, Crewther utiliza cabelo para comparação com lã. O

resultado obtido com as curvas tensão-deformação, após as reações, estão reproduzidos na figura 1.13. Pode ser notado que a inclinação da região pós-reconstituição diminui muito. As estruturas que são estendidas na região hookeana da curva produzem negligenciável resistência ao estiramento quando todas as ligações dissulfeto são removidas da fibra. Este comportamento sugere que as partes da fibra estendidas nesta região são enrijecidas por este tipo de ligação.

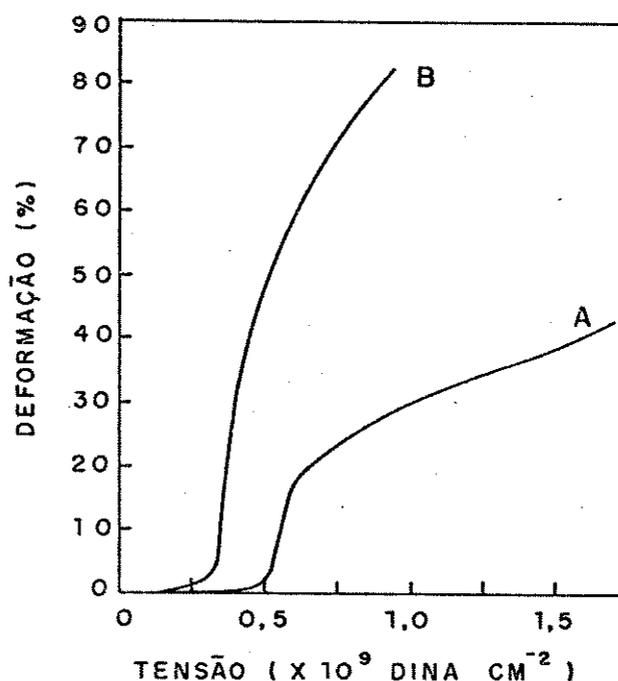


Figura 1.13 - Curvas tensão-deformação de cabelo. (A) não tratado, (B) reduzido (menor número de ligações dissulfeto) (67).

Feughelman e Reis (69) estudaram as modificações nas curvas tensão-deformação de lã, cujos animais foram submetidos a dietas com diferentes teores de aminoácidos. Não obtiveram diferenças significativas na inclinação das regiões hookeana e pós-reconstituição

e na tensão a 15% de deformação. A única diferença significativa foi encontrada para a diferença entre as tensões nos pontos B e C (figura.1.6). Para fibras com alto teor de enxofre este valor é 60% maior. Comparando estes resultados com os obtidos através de tratamentos químicos e sabendo que o aumento no teor de enxofre das fibras, devido à nutrição, ocorre somente nas proteínas associadas à matriz, concluíram que as propriedades mecânicas longitudinais em água estão associadas principalmente a componentes ligados às α -hélices (microfibrilas).

Haly e Feughelman (69) estudaram a ação da luz U.V. na supercontração da lã em solução de brometo de lítio. Fibras submetidas à radiação apresentam o fenômeno de supercontração mais rapidamente. A supercontração em LiBr permanece quando comprimentos de onda abaixo de 290 nm são eliminados, mas as fibras são irradiadas por maiores períodos de tempo. Não observaram alterações nas propriedades de tensão-deformação das fibras irradiadas.

Haly e Feughelman (70) verificaram o efeito da radiação U.V. na supercontração e na deformação permanente da lã. Os resultados para supercontração concordam com os apresentados anteriormente (69). A radiação ultravioleta provoca um aumento na velocidade com que a deformação permanente é alcançada em água em ebulição.

O'Connell e Walden (71) avaliaram os efeitos da radiação U.V. na lã através de propriedades de tensão-deformação. O índice a 30% (razão entre a tensão a 30% de deformação de fibras irradiadas e a tensão a 30% de deformação de fibras naturais) diminui exponencialmente com o aumento do tempo de irradiação, num período de 0-24 horas. Não encontraram nenhuma influência da umidade nas danificações causadas pela radiação U.V.

Edman e Marti (72) estudaram as propriedades de cabelo

descolorido com peróxido de hidrogênio. A porcentagem de deformação à ruptura é maior após o tratamento. Este fato é atribuído ao maior intumescimento da fibra, o que causa ruptura em maior número de pontes de hidrogênio. O índice a 20% de deformação diminui cerca de 21% após 2 horas de descoloração.

Deem e Rieger (77) relacionaram o trabalho necessário para estender e relaxar cabelo a 20%. Utilizaram tratamentos com peróxido de hidrogênio entre outros reagentes. A relação entre o trabalho necessário para a extensão e relaxação é denominado razão de histerese. No cabelo descolorido submetido a vários processos repetitivos, a razão de histerese é independente do número de tratamentos, mas o valor absoluto do trabalho a 20% de deformação diminui com o aumento do número de descolorações.

Beyak e outros (93) verificaram a mudança na tensão a 15% de deformação de cabelo descolorido. Estes autores não relatam quais os tipos de tratamentos utilizados, entretanto, concluem que alguns destes provocam alterações significativas na tensão a 15% de deformação. Os mesmos autores (94) estudaram os efeitos da radiação U.V. solar e artificial em cabelos através da tensão a 15% de deformação. Eles observaram alterações significativas neste parâmetro atribuídas a mudanças estruturais devidas à irradiação. Concluem também, que os danos causados pela irradiação são independentes do comprimento de onda da luz U.V., mas dependem da quantidade total de radiação absorvida.

Wolfram e outros (29) estudaram o efeito da descoloração com peróxido de hidrogênio nas propriedades mecânicas de cabelos secos e intumescidos. A descoloração causa diminuição da tensão de ruptura e aumento na porcentagem de deformação à ruptura das fibras intumescidas. Para fibras secas não ocorrem alterações significativas

na tensão de ruptura e a porcentagem de deformação à ruptura é pouco afetada. Estes resultados foram interpretados considerando que as ligações dissulfeto contribuem muito para a estabilidade das queratinas (no caso cabelo) intumescidas, enquanto para fibras secas a resistência depende do comprimento da cadeia principal e das pontes de hidrogênio intercadeias.

Tolgyesi (21) cita uma diminuição progressiva na resistência do cabelo com o aumento do tempo de exposição à luz U.V. O cabelo loiro deteriora mais que o castanho e cabelos descoloridos ou com permanentes sofrem maiores danos que os cabelos naturais.

I.8.6. - Relação Entre Estrutura e Propriedades Mecânicas de Tensão-Deformação

A mudança nas curvas tensão-deformação de queratinas submetidas a tratamentos químicos é indicação de que as propriedades mecânicas de tensão-deformação dependem da estrutura e composição química das fibras.

Estas propriedades são essencialmente dependentes da estrutura interna, isto é, das células corticais. Embora haja controvérsias na literatura sobre quais e como os componentes do córtex atuam nestes testes, há consenso no fato de que a cutícula e a medula têm participação negligenciável nas propriedades longitudinais. (70,10). Recentemente tem sido sugerido que a membrana complexa das células (ver I.3.1.1) influencia nestas propriedades, no entanto, não há literatura disponível a esse respeito (95,96).

Vários modelos foram desenvolvidos procurando relacionar as propriedades mecânicas e a estrutura das queratinas. Alguns modelos

consideram a existência de, no mínimo, três fases mecânicas das quais ao menos duas estão em série ao longo do eixo da fibra (97-101).

O modelo de Feughelman e Haly (97,98) é uma modificação do modelo de série de zonas. Neste caso as microfibrilas contêm dois tipos de zonas, x e y, ambas contendo α -hélices, mas com diferente estabilidade mecânica. As α -hélices nas zonas x são desenroladas até 30% de deformação (região de reconstituição). Nas zonas y, as α -hélices são desenroladas na região pós-reconstituição. A abertura da zona x é reversível e ocorre sem ruptura de ligações covalentes, enquanto a irreversibilidade do processo nas zonas y indica quebra de ligações.

Feughelman (102) propôs um modelo de duas fases. Uma fase impenetrável por água e composta por bastões cilíndricos orientados paralelamente ao eixo da fibra. Estes bastões estão embutidos em uma fase penetrável pela água (matriz). A matriz é mecanicamente plastificada e enfraquecida pela água enquanto não ocorrem alterações mecânicas nos bastões cilíndricos. Sob tensões longitudinais, as duas fases atuam em paralelo, e são igualmente deformadas.

Chapman (103) criou um modelo baseado no de duas fases (Feughelman (102)). Assume um arranjo paralelo das microfibrilas cristalinas embutidas na matriz menos organizada, mas neste modelo as microfibrilas estão mecanicamente conectadas à matriz ou à parte dela por ligações covalentes. O sistema microfibrila - matriz consiste de um grande número de unidades em série. Cada unidade é uma pequena porção entre duas ligações covalentes. As regiões das curvas tensão-deformação são explicadas pela abertura progressiva das α -hélices nas microfibrilas e pelo enrijecimento causado à estrutura devido às ligações covalentes entre matriz e microfibrilas (terceira região da curva).

O modelo de Crewther (67) é semelhante ao de Chapman. Aqui as microfibrilas são enrijecidas por ligações secundárias e unidas à matriz por numerosas ligações dissulfeto. As regiões das curvas são explicadas como no caso anterior.

Feughelman (104) critica seu próprio modelo de série de zonas através de medidas torsionais. Em 1979 (105) sugere um novo modelo onde as ramificações das microfibrilas formam ligações entre as microfibrilas. Estas ramificações contêm quase toda a fração não helicoidal de cistina nas microfibrilas. As microfibrilas estão unidas a intervalos regulares de 10 nm por estas ligações. A região pós-reconstituição depende da deformação das ligações formadas pelas ramificações entre as microfibrilas. Em 1980, Feughelman e Danilatos (106) sugerem que a matriz não participa das propriedades mecânicas e que a oposição à extensão na região pós-reconstituição surge nas microfibrilas ou em componentes intimamente conectados a elas. Durante a extensão a matriz sofre uma transformação do estado gel para o sol.

Embora cada um destes modelos postule tipos e locais diferentes de ligações, participação somente das microfibrilas ou participação simultânea das microfibrilas e matriz para explicar as regiões das curvas, todos consideram que durante o estiramento ocorre a transformação α - β queratina.

Estudos com difração de raios-X, acompanhando as deformações, indicam a transformação gradual da estrutura α -helicoidal para a estrutura menos organizada da forma β .

Em termos gerais, as regiões das curvas tensão-deformação podem ser explicadas através desta transformação. A região hookeana representa a deformação das ligações na estrutura α até que seja atingida tensão suficiente para iniciar a transformação α - β . Na região de reconstituição há um gradual decréscimo da forma α acompanhado de

um aumento da forma β . A energia da transição α - β é responsável pela resistência ao estiramento; as cadeias polipeptídicas desenrolam-se sem resistência. A região pós-reconstituição é o principal motivo de controvérsias. Nesta parte da curva ocorre também a transformação α - β queratina, no entanto, o aumento de tensão com a deformação e a irreversibilidade do processo levam à conclusão de que ligações químicas estão sendo tensionadas e quebradas. Após 70-80% de extensão a estrutura está totalmente na forma β (1,18,23).

Todos os estudos relacionando propriedades de tensão-deformação e estrutura são desenvolvidos utilizando lã, no entanto, as considerações e conclusões gerais obtidas podem ser usadas para outros tipos de queratina fibrosa.

I.9. - Difração de Raios-X.

I.9.1. - Fundamentos da Técnica

Difração de raios-x é um fenômeno de espalhamento causado por uma estrutura periódica. Pode ser representado como uma "reflexão" por planos sucessivos de átomos no cristal. Os raios-x que incidem a um ângulo θ são refletidos a um ângulo θ . Devido à interferência entre as ondas espalhadas por um conjunto de planos sucessivos, a reflexão ocorre somente quando uma onda espalhada por um plano de um conjunto é um número inteiro de comprimentos de onda da onda espalhada pelo próximo plano do mesmo conjunto. Esta condição é encontrada quando a equação de Bragg é satisfeita ($n\lambda = 2d\text{sen}\theta$) (Figura 1.14).

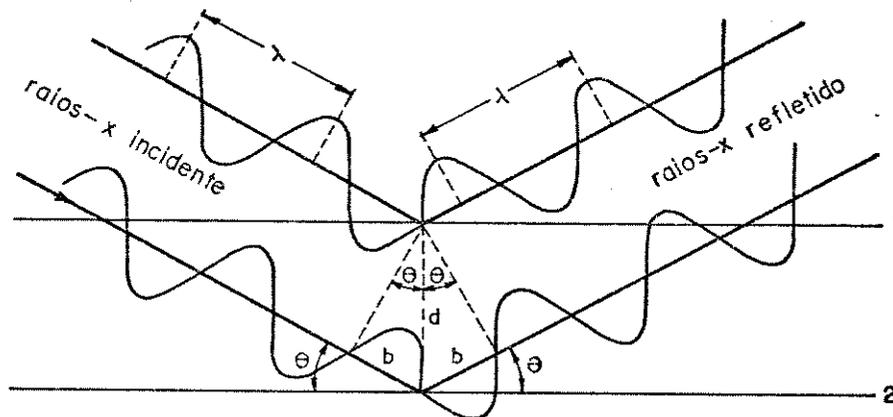


Figura 1.14 - Representação esquemática de dois planos cristalinos mostrando os raios-X incidente e refletido (107).

Quando um cristal é colocado sobre um feixe de raios-x somente alguns planos estão em posição de reflexão. Para obter reflexões de outros planos é necessário rodar (inclinat) o cristal.

Para qualquer comprimento de onda dos raios-x, existe um limite inferior para os espaçamentos entre os planos que fornecem espectros observáveis. Como o valor máximo de $\text{sen } \theta$ é 1, d_{min} é dado por:

$$d_{\text{min}} = \frac{n\lambda}{2 \text{ sen } \theta_{\text{max}}} = \frac{\lambda}{2} \quad (1.1)$$

d_{min} - distância mínima

λ - comprimento de onda

θ - ângulo de Bragg (108).

I.9.2. - Propriedades dos Raios-X

Os raios-x, utilizados em estudos de difração, são gerados quando elétrons com alta energia incidem sobre um alvo metálico. Os alvos mais usuais são de ferro, cobre e molibdênio.

A suficiente voltagem no tubo de raios-x, o feixe apresenta um espectro como o mostrado na figura 1.15. O espectro consiste de duas partes, um contínuo e um espectro característico superposto contendo duas linhas ($K\alpha$ e $K\beta$). A linha $K\alpha$ é um dublete ($K\alpha_1$ e $K\alpha_2$) separado por uma diferença tão pequena de comprimento de onda que somente é resolvido a grandes valores de 2θ .

Para obtenção somente da radiação $K\alpha$, o feixe de raios-x é filtrado. O filtro absorvedor apropriado reduz a intensidade da linha $K\beta$ a um nível negligenciável, enquanto altera pouco a linha $K\alpha$. A escolha do filtro é feita considerando-se a descontinuidade na curva de absorção de uma dada substância. A absorção de raios-x por uma substância aumenta rapidamente com o aumento do comprimento de onda, exceto por uma pronunciada descontinuidade (figura 1.16). Considerando-se a figura 1.16, comprimentos de onda abaixo de $0,689 \text{ \AA}$ possuem energia suficiente para remover um elétron da camada K e são altamente absorvidos neste processo. Comprimentos de onda maiores que $0,689 \text{ \AA}$ são menos absorvidos por não possuírem energia suficiente para remover elétrons da camada K. O melhor filtro para um feixe de raios-x possui a descontinuidade da curva de absorção entre os comprimentos de onda $K\alpha$ e $K\beta$.

O filtro de níquel é o mais usado para radiação obtida com cobre (407).

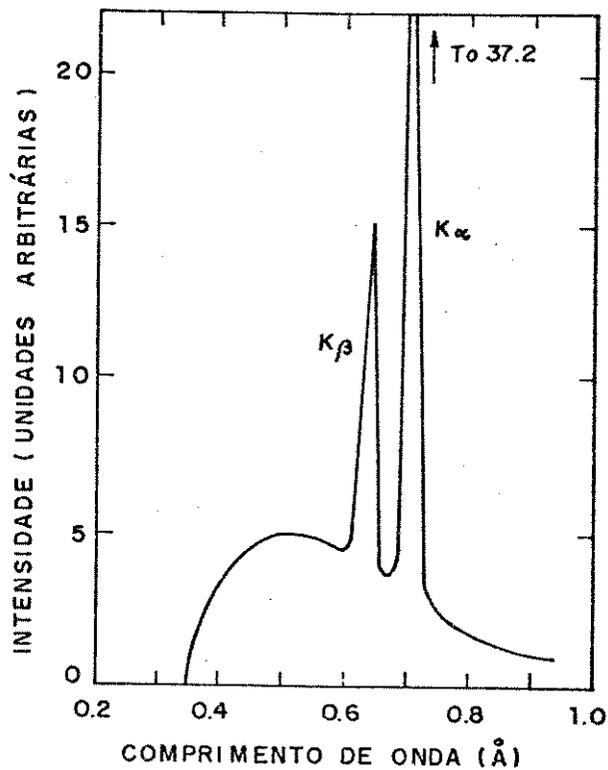


Figura 1.15 - Curva de intensidade dos raios-X emitidos por um alvo de molibdênio operado a 35 KVp (107).

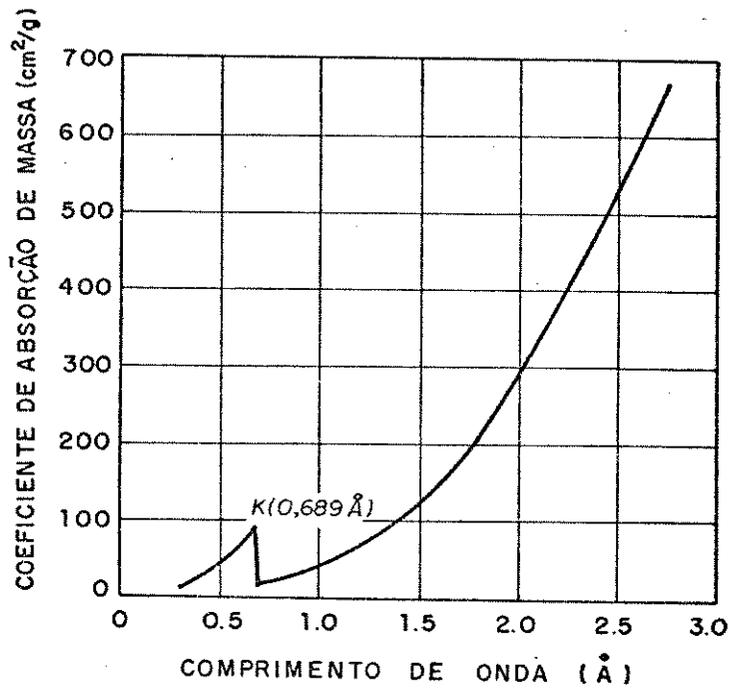


Figura 1.16 - Coeficiente de absorção de raios-X do zircônio como função do comprimento de onda (107).

I.9.3. - Difração de Raios-x por Macromoléculas Fibrosas

Em geral, fibras biológicas poliméricas são semicristalinas. Consistem de cristalitos parcialmente orientados com seu maior eixo paralelo ao eixo da fibra. Esses cristalitos estão cercados por regiões de baixa cristalinidade da mesma substância ou de substância diferente. Dependendo do grau de orientação da fibra, o espectro de difração apresentará anéis, arcos ou manchas (9,109).

Muitas fibras naturais mostram modelos de difração semelhantes aos obtidos com cristais inclinados a certos ângulos. No caso das fibras, nenhuma rotação é necessária, desde que todas as posições estão inerentemente presentes na fibra. Comparada às reflexões de um cristal inclinado, o modelo de reflexão de uma fibra é mais difuso e tem forma de arco. Este efeito de difração surge devido às propriedades dos cristalitos componentes da fibra, isto é, sua pequena dimensão, à presença de imperfeições no retículo cristalino e desvios da orientação ideal. Assim, as fibras possuem freqüentemente uma larga faixa de orientação ao redor do eixo, gerando reflexões meridionais quando o feixe de raios-x está perpendicular ao eixo da fibra (107).

Portanto, a desorientação ao redor do eixo da fibra produz reflexões de conjuntos de planos que não estariam, em princípio, em posição de refletir. O tamanho dos cristalitos causa efeito de alargamento no máximo de difração (9).

As queratinas, como cabelo e lã, em seu estado natural, possuem cadeias polipeptídicas em forma de α -hélice.

Nos diagramas de raios-x aparecem no meridiano reflexões correspondentes à distância de repetição dos aminoácidos e no equador as reflexões correspondem à distância entre as cadeias

polipeptídicas (109).

As reflexões características da α -queratina ocorrem a 5,16 Å e 1,48 Å no meridiano e à aproximadamente 9,4 Å no equador. A β -queratina apresenta reflexões em 3,33 Å no meridiano e a 4,65 Å e 9,4 Å no equador (em 0% de umidade relativa). As reflexões no equador são consideradas como uma única em 9,8 Å em condições de umidade ambiente.

Astbury e Street (110), Alexander e Earland (111), Happey e MacArthur (112) e Farrant e Rees (113) realizaram estudos sobre as queratinas utilizando difração de raios-x. Seus objetivos envolviam a mudança nos diagramas após o estiramento das fibras e os modelos de difração obtidos após tratamentos químicos e solubilização das proteínas.

Os primeiros trabalhos relacionando as reflexões dos diagramas e a estrutura das queratinas são devidos a Crick (114,115) e Pauling e Corey (116). A principal dificuldade é explicar as reflexões meridionais que não ocorreriam para uma α -hélice simples. Os modelos propostos por estes autores sugerem a estrutura de cordas de α -hélices, as denominadas cordas enroladas ("coiled coils"). Crick propôs estruturas de uma corda com duas ou três fitas enroladas, enquanto Pauling e Corey propuseram uma estrutura onde duas cordas de 3 fitas se enrolariam a uma única fita formando uma corda com 7 fitas.

Outro tipo de estrutura proposta por Parry (117,118) consiste de uma única cadeia α -helicoidal na qual as cadeias laterais interagem para formar uma hélice secundária. Parry (119) idealizou um modelo combinando as características do seu modelo anterior e o modelo de uma corda com duas fitas. Neste caso, uma corda com duas fitas segmentadas, contendo uma distribuição axial de resíduos repetitivos, se empacotaria para formar uma "corda maior" de α -hélice.

A estrutura proposta por Pauling é menos provável devido ao diâmetro que seria necessário. Após correções do espalhamento devido à matriz, o modelo de uma corda com duas fitas é provável (2). Entretanto, a estrutura mais aceita é a de uma corda com duas fitas enroladas e segmentadas.

Fraser e MacRae (120), a partir da área da secção transversal das microfibrilas, supõem que cada uma pode acomodar um máximo de quinze cordas com 3 fitas ou sete cordas com sete fitas.

Como o diâmetro de duas ou três fitas enroladas é cerca de 2,0 nm, as cordas enroladas propostas nos modelos correspondem às protofibrilas, observadas também através de microscopia eletrônica.

A estrutura de cordas enroladas pressupõe uma série de reflexões meridionais da ordem de 10,33 Å (120). Esta periodicidade é produzida pela projecção axial da unidade assimétrica contendo sete resíduos de aminoácidos. As reflexões a 5,16 Å e a 1,48 Å seriam de segunda e sétima ordem em relação à de 10,33 Å. A reflexão em 5,16 Å corresponde a 3,5 resíduos axiais por volta da α -hélice e a reflexão a 1,48 Å é atribuída a projecção axial de um resíduo de aminoácido.

A reflexão equatorial centrada em cerca de 9,4 Å consiste de uma série de máximos, a aproximadamente 12,2; 11,2; 10,4; 9,2 e 7,8 Å. Fraser e outros (121) demonstraram que a posição do envelope destas reflexões é determinada pelo raio do círculo no qual as α -hélices estão localizadas na protofibrila, isto é, relaciona-se à separação das hélices na corda protofibrilar. A posição dos máximos depende das dimensões das microfibrilas, especialmente, o círculo no qual o centro das cordas protofibrilares estão arranjadas.

A estrutura da β -queratina apresenta menos problemas. O arranjo parece ser de uma célula monoclinica com dimensões planares: $a=9,57$ Å ("backbone direction") e $b=6,68$ Å (eixo da fibra). A célula

unitária possui dois resíduos de aminoácidos na direção do eixo b, assim, a reflexão em 3,33 Å representa a repetição de um resíduo de aminoácido na direção da fibra, enquanto o espaçamento "backbone" em 4,6 Å indica que a célula unitária contém duas cadeias polipeptídicas. A estrutura possui um arranjo misto com cadeias paralelas e antiparalelas. Este tipo de arranjo pode ocorrer de uma estrutura essencialmente antiparalela com uma ocasional reversão na direção da cadeia molecular (1).

A tabelas I.1.2., I.1.3., contêm as principais reflexões da α e β queratina (9).

Tabela I.1.2. - Principais reflexões da α -queratina.

Reflexão	Distância (Å)	Intensidade
Equatorial	27	forte
	9,8	muito forte
	3,5	muito fraca
Meridional (1 ^a camada)	10,3	muito fraca
	5,1	muito forte
	3,9	forte
	3,4	fraca-média
	3,0	média-forte
	2,5	fraca-média
	1,48	média-forte
1 ^a camada (não meridional)	4,5	fraca
2 ^a camada (não meridional)	4,1	média
3 ^a camada (não meridional)	3,0	fraca

Tabela I.1.3. - Principais Reflexões de β -queratina obtidas por estiramento de α -queratina (9).

Reflexão	Distância (Å)	Intensidade
Equatorial	9,7	forte
	4,65	muito forte
	2,4	fraca
Meridional (2 ^a camada)	3,33	forte
Meridional (3 ^a camada)	2,2	fraca
1 ^a camada (não meridional)	4,7	média
	3,75	forte
	2,2	muito fraca
2 ^a camada (não meridional)	2,7	fraca
3 ^a camada (não meridional)	2,0	fraca

O modelo de difração de raios-x em baixo ângulo fornece informações sobre periodicidades maiores da estrutura. No meridiano aparece uma série de reflexões que é submúltipla da reflexão em 198 Å. A reflexão em 198 Å surge da periodicidade química na direção da fibra, é devida a seqüência de aminoácidos na cadeia molecular. Tratamentos químicos alteram a intensidade de algumas destas reflexões. A reflexão de terceira ordem em 66 Å é sempre evidente, as de quarta e oitava ordem, situadas em 49 e 25 Å, são mais proeminentes após reações com metais pesados tais como, por exemplo, prata. A de sexta ordem em 33 Å é muito forte quando a queratina é tratada com iodo. A reflexão em aproximadamente 100 Å (segunda ordem) está ausente em fibras secas, aparece após reação com mercúrio ou após

intumescimento.

As reflexões no equador estão relacionadas com a direção perpendicular ao eixo da fibra. Ocorrem principalmente em 77, 41 e 26 Å. São atribuídas ao empacotamento de cilindros com um diâmetro de cerca de 7,0 nm em uma matriz amorfa. A interpretação destas reflexões confirma o conceito de matriz-microfibrila. Das três reflexões, o espaçamento em 77 Å é determinado principalmente pela função de interferência devido ao arranjo do empacotamento das microfibrilas na célula cortical. Se o empacotamento fosse regularmente hexagonal, distância centro-centro entre as microfibrilas seria 89 Å. As outras duas reflexões dependem principalmente das dimensões laterais da microfibrila (1,9,120,121).

O mecanismo molecular envolvido na transformação α - β queratina é motivo de controvérsias. Se as α -hélices nas microfibrilas são os componentes organizados das fibras não estiradas, a conversão de cordas de α -hélices em lâminas pregueadas (β -queratina) não pode ocorrer diretamente. As reflexões nos diagramas de raios-x da β -queratina sugerem que um certo número de protofibrilas deve desenrolar-se durante a transformação e se reformarem como β cristalitos. Entretanto, as dificuldades estereoquímicas envolvidas nesta operação são consideráveis e não foram resolvidas (1,19,122).

I.10. - Quimiometria

Quimiometria é a parte da química que utiliza métodos matemáticos e estatísticos para definir ou selecionar as condições ótimas de medidas e experiências; e permitir a obtenção do máximo

número de informações a partir da análise de dados químicos (123,124).

Entre os procedimentos utilizados está o reconhecimento de padrões. Este método pode ser aplicado na análise de dados multivariados através de programas desenvolvidos para microcomputadores.

O reconhecimento de padrões divide-se em duas fases. Na primeira, um conjunto de treinamento (definição no apêndice A) é utilizado para desenvolver regras matemáticas. A informação obtida sobre as classes e as variáveis é então empregada para designar os objetos às respectivas classes baseando-se em seus dados. Na segunda fase, estas regras são usadas para prever as classes desconhecidas de objetos pertencentes a um conjunto teste. Portanto, tem-se o reconhecimento de padrões quando se dispõe de um conjunto de treinamento e o objetivo principal é desenvolver uma regra que classifique estes pontos corretamente e, então, aplicar a mesma regra para classificação de pontos desconhecidos (Aprendizagem Supervisionada) (123).

Para aplicação da técnica de reconhecimento de padrões, os dados químicos são arranjados em forma de uma matriz (M). Cada objeto ou amostra (n) de um conjunto de dados é descrito por um conjunto de propriedades ou características representadas pelas variáveis ($i=1, 2, 3, \dots, k, \dots, p$); os objetos são dispostos em linhas e as variáveis em colunas. Assim, cada linha contém todos os valores das variáveis para um objeto, enquanto cada coluna fornece o valor de uma variável para todas as amostras.

Geometricamente cada objeto pode ser representado por um ponto no espaço. As coordenadas deste ponto são determinadas pelas variáveis. Então, o objeto n corresponde a um ponto $(x_{n1}, x_{n2}, \dots, x_{np})$

num espaço p -dimensional (figura 1.17). Quanto mais próximos estejam dois pontos no espaço p -dimensional mais semelhantes serão as amostras relativas a esses pontos (123,125).

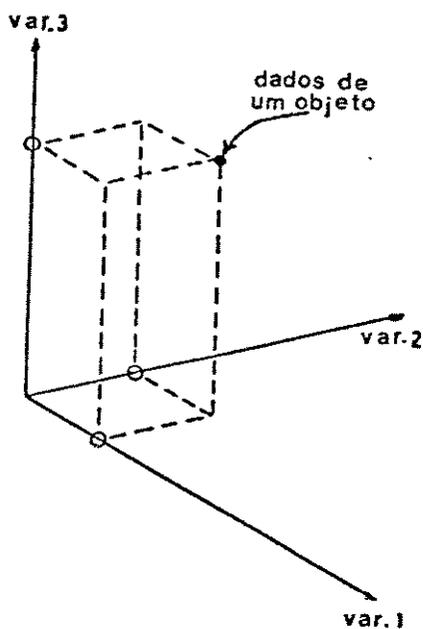


Figura 1.17 - Representação de um objeto num espaço tridimensional. As coordenadas do ponto são determinadas pelas variáveis (125).

Um dos métodos que tem despertado maior interesse no reconhecimento de padrões é o SIMCA. SIMCA é a sigla para "Soft Independent Modelling by Class Analogy". Este método baseia-se na análise de componentes principais. Assume que todas as classes do conjunto de treinamento estão contidas dentro de estruturas matemáticas, envelopes, no espaço p . O modelo de envelope para uma classe é construído de tal forma que cada objeto dentro do envelope é considerado um membro normal da classe e os objetos fora dos mesmos

são considerados pontos deslocados ("outliers"). Estes "outliers" podem ser dados resultantes de erros experimentais ou membros de categorias não definidas (126).

Os envelopes do método SIMCA são construídos utilizando-se o modelo de análise de componentes principais. (PCA—"Principal Component Analysis") (Apêndice B). O modelo de componentes principais permite a redução das dimensões do espaço formado pelas variáveis (125). O SIMCA classifica as amostras de acordo com a suas similaridades com este modelo. Em geral, utiliza-se um método com A componentes que pode ser representado por uma hipercaixa no espaço p (129). A representação geométrica utilizada pelo método SIMCA pode ser melhor visualizada considerando-se:

1. Um modelo com zero componentes, obtido quando medidas multivariadas são repetidas em um mesmo objeto. Os valores obtidos para uma variável diferem entre si apenas pelo erro experimental. Geometricamente, isto é representado por uma hiperesfera de raio S_0 . (S_0 é o desvio padrão residual) (figura 1.18).

2. Se o mesmo modelo de 1. for aplicado a objetos similares mas não idênticos, aparecerão erros de modelagem além dos erros de medida. Tem-se, então, um modelo com 1 componente, que pode ser representado por um hipercilindro no espaço p (figura 1.18). O eixo deste cilindro corresponde ao componente principal, e é o eixo de maior variância. O raio do cilindro é dado pelo desvio padrão residual.

3. Para dados com estrutura mais complexa um modelo com dois componentes pode ser usado, e seria representado por uma caixa no espaço, cujo comprimento e largura são determinados pelo desvio padrão dos pontos ao longo dos dois componentes principais e a profundidade é duas vezes o desvio padrão residual (figura 1.18) (129).

O eixo do primeiro componente contém a maior parte da

variância das amostras, sendo a restante atribuída aos outros componentes. Quanto maior o número de componentes principais utilizados maior a porcentagem de variância considerada. No entanto, quando se aumenta o número de componentes, a quantidade de dados explicada pelo modelo aumenta. O número ideal de componentes principais a ser utilizado é determinado pelo programa CROSS VALIDATION (125).

Os dados do conjunto de treinamento são utilizados para determinar o modelo de cada categoria. Os modelos das categorias são independentes e o número de componentes principais pode variar de uma categoria para outra dependendo da complexidade dos dados (125).

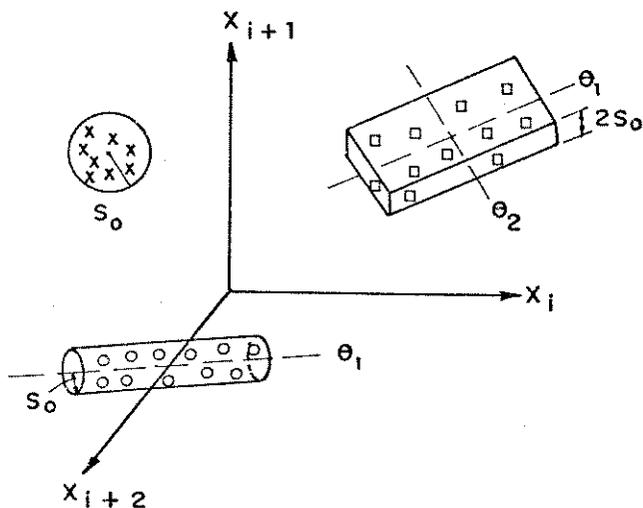


Figura 1.18 - Representação geométrica dos modelos de zero (hiperesfera), um (hipercilindro) e dois (hipercaixa) componentes utilizados na classificação SIMCA (123).

I.11. - Objetivos

Embora seja conhecido há muito tempo que a radiação ultravioleta altera a estrutura das queratinas, poucas referências estão disponíveis na literatura sobre a sua influência nos cabelos e como esta deterioração pode ser quantificada.

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento e adaptação de metodologia que permita quantificar a extensão dos danos causados pela radiação U.V. na estrutura dos cabelos.

Pretende-se avaliar o grau de deterioração de três tipos de cabelo: castanho, loiro e descolorido, utilizando-se as propriedades mecânicas de tensão-deformação e difração de raios-x.

II - Parte Experimental

II.1 - Materiais e Reagentes

- Éter Etílico - pa. - Merck, Aldrich
- Álcool Etílico - pa. - Merck
- Gelatina - 30 MESH USSS - Leiner - Brasil
- Polivinilpirrolidona (PVP) - pa. - PM ~ 44000 - BHD Chemical Ltda.
- Glicerina - pa. - Grupo Química
- Sílica-Gel - Reagen
- Revelador para Raio-X Dental - Kodak
- Fixador para Raio-X Dental - Kodak
- Filme para Raio-X - Sakura
- Esmalte comercial
- Protetor solar para luz ultravioleta - fator 8 - comercial
- Lâmina para microscopia óptica - Perfecta
- Laminula para microscopia óptica - Deckglaser - Superior
- Lâmpada a vapor de mercúrio Philips HPL - N 125
- Cabelos dos tipos:
 - Castanho - padrão - com aproximadamente 25 cm de comprimento - De Meo Brothers Inc.
 - Loiro - padrão - com aproximadamente 25 cm de comprimento - De Meo Brothers Inc.
 - Descolorido - padrão - com aproximadamente 15 cm de comprimento - De Meo Brothers Inc.

Os cabelos utilizados foram importados pela Johnson & Johnson de De Meo Brothers Inc. e são considerados padrão. São cabelos oriundos de um mesmo couro cabeludo, de pessoas européias. Não são transmitidas informações sobre como são obtidos e/ou cuidados. (condições de higiene, nutrição e outras).

Os cabelos castanho e loiro possuem garantia de nenhum tratamento prévio de permanentes, descolorações ou tingimentos. O cabelo descolorido é fornecido com o tratamento de descoloração, não sendo indicado o tipo e/ou o processo utilizado para este fim.

Os comprimentos de 25, 25 e 15 cm dos cabelos castanho, loiro e descolorido respectivamente, são valores aproximados, isto é, os fios não são uniformes em extensão

II.2 - Aparelhos

- Microscópio óptico Zeiss equipado com ocular graduada Zeiss.
- Criótomo Cryo-Cut - American Optical Company
- Máquina Universal de Ensaio - EMIC - MEM 200
- Gerador de Raios-X - Rigaku
- Fotomultiplicadora - EMI GZ 56 B
- Monocromador - Jarrel ASK - 82405
- Nanoamperímetro Keithley Instruments - 610 C
- Fonte de Tensão para fotomultiplicadora - rr Products For Research Inc. - S502 - High Voltage Supply
- Microdensitômetro - Rigaku
- Micrômetro - Mitutoyo - (0-25)(0,001 mm)

II.3 - Soluções

II.3.1 - Gelatina

A solução de gelatina 5% (peso/volume) é preparada por solubilização em água destilada a 40°C sob agitação mecânica. Utiliza-se esta solução imediatamente após o preparo.

II.3.2 - Solução de Polivinilpirrolidona (PVP)

Prepara-se esta solução pela adição de 20 ml de água destilada a 10g de polivinilpirrolidona. O tempo necessário para solubilização é de 5 dias. À solução de PVP adiciona-se 2 ml de glicerina.

II.4 - Procedimentos

Os cabelos utilizados são previamente extraídos em Soxhlet com 170 ml de éter etílico durante 8 horas. Após a extração são lavados e mantidos em água destilada por cerca de 14 horas, secos a temperatura ambiente, estocados em placas de Petri mantidas em dessecador com sílica-gel.

A extração com éter etílico remove o sebo natural e possíveis resíduos de "shampoos" ou outros produtos impregnados no cabelo.

Dentre os solventes que poderiam ser utilizados, a escolha do éter etílico provém do fato de que este não altera as fibras de cabelo

mesmo sob extração a quente (11).

II.4.1 - Determinação da Área da Seccão Transversal dos Cabelos

Realizou-se medidas de diâmetro em seccões transversais de cabelos castanho, loiro e descolorido com 25, 25 e 15 cm de comprimento inicial respectivamente. Os diâmetros maior e menor são determinados utilizando-se um microscópio óptico equipado com ocular graduada num aumento total de 320 vezes. A ocular é previamente calibrada com lâmina milimetrada no aumento utilizado para as determinações.

Obteve-se os diâmetros em cinco pontos ao longo do comprimento de 50 fios de cada um dos tipos de cabelo (figura 2.1). Os fios são amarrados com cabelo de modo a se ter um feixe uniforme. Corta-se este feixe em cinco partes iguais ao longo do comprimento, sendo cada uma destas partes incluídas na solução de gelatina. Toma-se o cuidado de eliminar todas as bolhas de ar formadas. A gelatina é mantida à temperatura ambiente até adquirir consistência e então colocada a -20°C por no mínimo 4 horas. Os blocos, desenhados mecanicamente, são divididos em três partes iguais. Utiliza-se a parte central para os cortes, que são feitos em criótomo equipado com lâmina de aço e operando a -20°C . São obtidos no mínimo cinco cortes com $5\ \mu\text{m}$ de espessura. Recolhe-se o material cortado sobre lâmina de vidro para microscopia óptica. Entre lâmina e lamínula utiliza-se a solução de polivinilpirrolidona. A vedação é feita com esmalte comum.

Os diâmetros são medidos no período máximo de 24 horas após o corte.

A degradação das lâminas é controlada por 72 horas através de observação visual das seções transversais e repetição das medidas de diâmetro.

Nos testes em que é utilizado o diâmetro individual das fibras este é obtido com micrômetro numa única determinação.

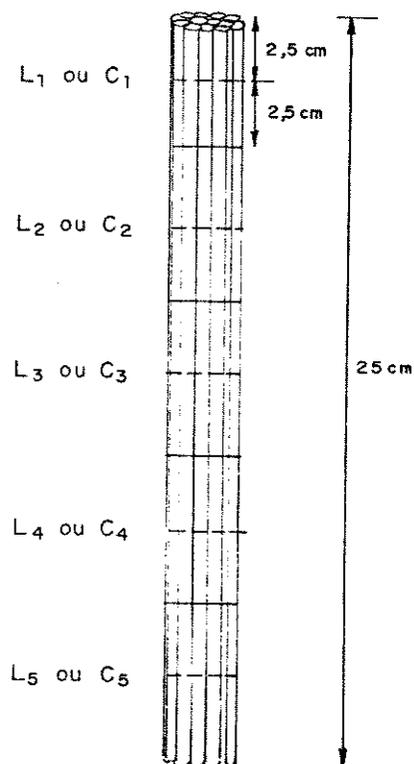


Figura 2.1 - Representação esquemática de cabelos castanho ou loiro indicando as seções de corte. Mantendo-se as devidas proporções o mesmo é válido para o cabelo descolorido com 15 cm de comprimento inicial. (L) Cabelo loiro, (C) Cabelo castanho. --- corte fino, — divisão para inclusão em gelatina.

II.4.2.- Curvas Força-Deformação

Obteve-se as curvas força-deformação em máquina universal de ensaios acoplada a um registrador gráfico ECB. A calibração do registrador é verificada quanto à velocidade do papel e fundo de escala.

As garras construídas em PVC e adaptadas ao aparelho, permitiram a realização de testes com fios individuais (figura 2.2).

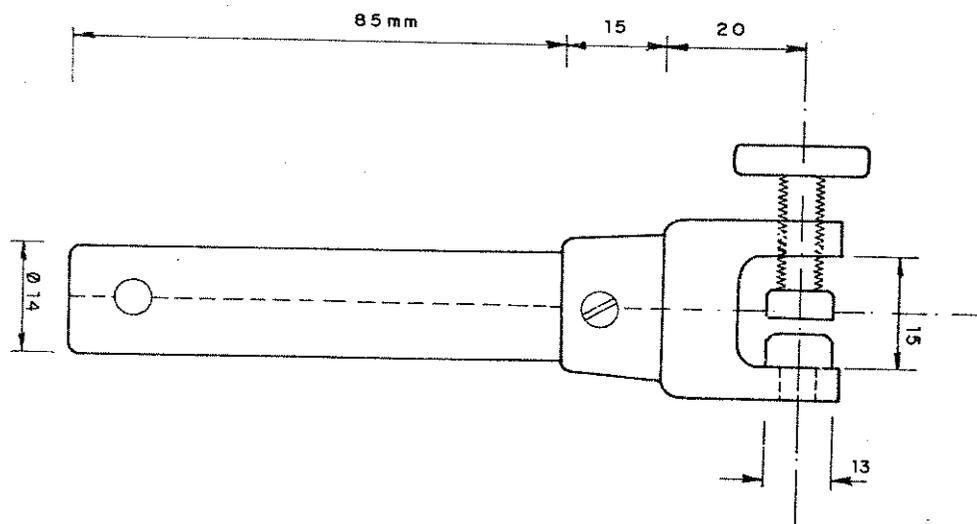


Figura 2.2 - Esquema da garra construída em PVC para realização de ensaios mecânicos com fios individuais.

Utiliza-se célula de carga de 20 N, velocidade de tração de 10 mm/min, temperatura ambiente $(25 \pm 2)^{\circ}\text{C}$, corpos de prova com $(50,0 \pm 10,0)$ mm de comprimento inicial e umidade relativa mantida em 100%.

Para controle da umidade, os cabelos são colocados em água

destilada por, no mínimo, 5 horas antes dos ensaios, presos às garras e novamente molhados.

Obteve-se as curvas força-deformação de cabelos castanho, loiro e descolorido com e sem exposição à luz ultravioleta. Para cada grupo de amostra são realizadas 15 determinações.

O tempo necessário para os ensaios mecânicos é observado.

II.4.3. - Irradiações com Luz Ultravioleta

A fonte de luz ultravioleta é uma lâmpada a vapor de mercúrio sob alta pressão, da qual retira-se a camisa externa.

Cerca de 20 fios de cabelos com (10 ± 1) cm de comprimento são presos com fita adesiva um ao lado do outro numa extensão de 10 cm e então expostos à radiação ultravioleta a 7,0 cm de distância da fonte.

Para a irradiação do cabelo castanho utiliza-se as seguintes partes do fio: 15 cm a partir da raiz ou 10 cm a partir da ponta, e para o descolorido 10 cm a partir da raiz. O cabelo loiro não tem restrição quanto a parte a ser exposta (ver tabela III.1.4.).

Os tempos de exposição são de 24 a 120 horas para os cabelos castanho e loiro; e de 24 a 72 horas para o descolorido.

Utiliza-se o mesmo procedimento para a irradiação de cabelo loiro previamente impregnado com filtro químico para luz ultravioleta e para as exposições com a fonte envolvida por filtro de vidro pyrex com 2,0 mm de espessura.

Os cabelos irradiados são submetidos à tração como descrito em II.4.2. Os ensaios são realizados no máximo 24 horas após o término da irradiação.

II.4.3.1.- Espectro de Emissão da Lâmpada a Vapor de Mercúrio

Para obtenção do espectro de emissão da lâmpada a vapor de mercúrio sem a camisa externa, usa-se um monocromador de 0.5 m com grade holográfica de 1800 g/mm, faixa espectral de 180 a 800 nm acoplado a: uma fotomultiplicadora operando com tensão de 1095 V e um registrador gráfico Hewlett-Packard modelo 7100 BM.

Na figura 2.3 está o espectro de emissão da fonte de luz ultravioleta cuja emissão máxima é encontrada em 370,0 nm. Os demais comprimentos de onda nos quais ocorrem picos de emissão e a energia do fóton nestes comprimentos de onda estão contidos na tabela II.2.1. A energia do fóton em determinado comprimento de onda é dada por:

$$E_f = \frac{h \cdot c \cdot N}{\lambda} \quad (2.1)$$

Onde h- constante de Planck

c- velocidade da luz

λ - comprimento de onda

N- número de Avogadro

O espectro de emissão da fonte de luz U.V. protegida com uma camisa de vidro pyrex está apresentado na figura 2.4. O vidro filtra os comprimentos de onda abaixo de 290,0 nm.

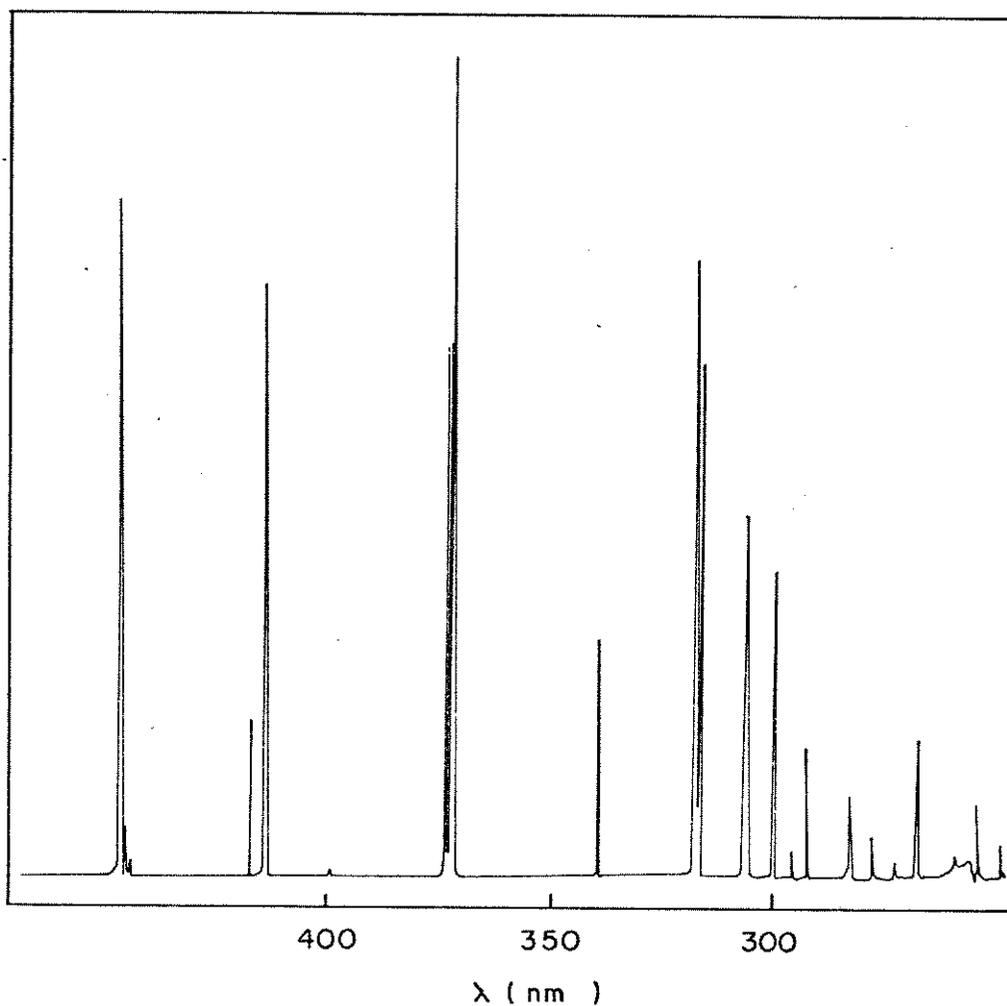


Figura 2.3 - Espectro de emissão da lâmpada a vapor de mercúrio Philips HPL N 125 sem a camisa externa.

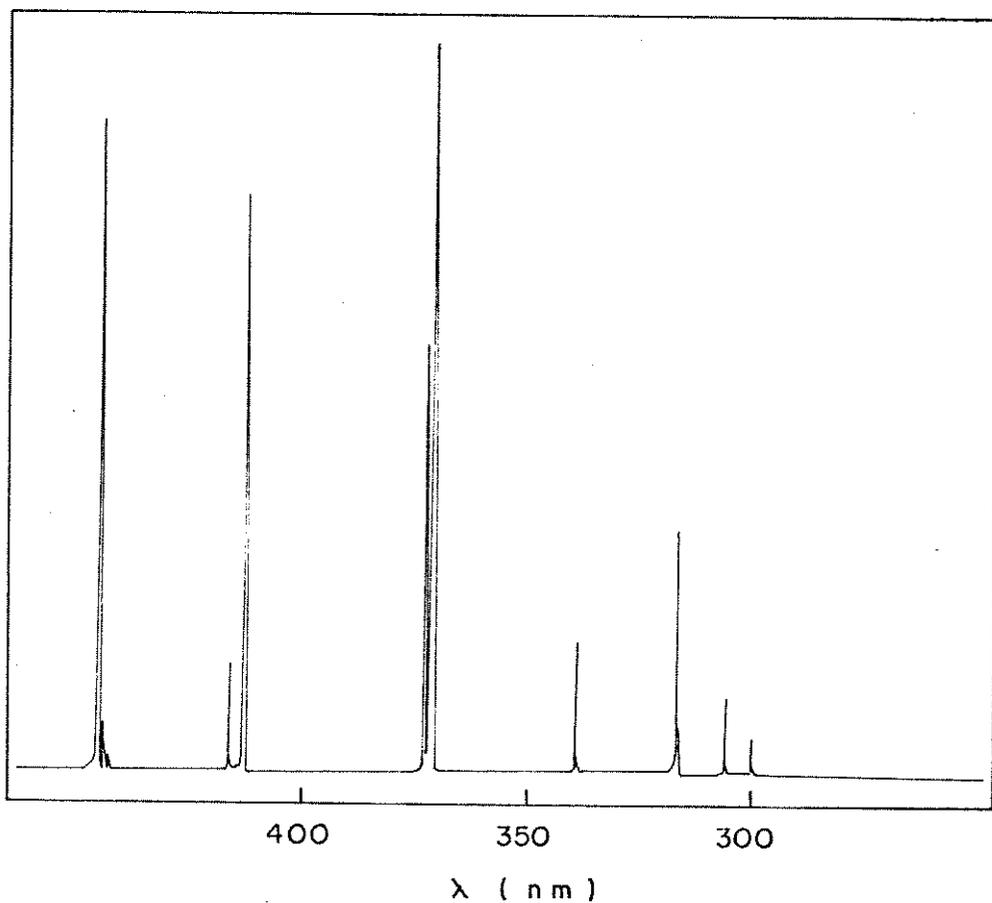


Figura 2.4 - Espectro de emissão da lâmpada a vapor de mercúrio Philips HPL N 125 protegida por filtro de vidro pyrex.

Tabela II.2.1 - Energia do fóton, calculada a partir da equação (2.1), nos picos de emissão da lâmpada a vapor de mercúrio utilizada como fonte de luz U.V.

λ (nm)	Ef (kJ)
255,6	469,9
267,8	448,5
272,8	440,2
278,3	431,4
283,3	423,8
291,7	411,7
300,0	400,4
305,6	392,9
317,2	378,6
338,9	354,4
370,0	324,7
372,2	322,6
411,7	291,6

II.4.4.- Impregnação do Cabelo Loiro com Filtro Químico

O cabelo loiro é colocado em contato com o protetor comercial para o ultravioleta solar, fator 8, em placa de Petri. O excesso de filtro é retirado mecanicamente com uma bagueta de vidro.

O cabelo impreganado é exposto à luz ultravioleta conforme descrito em II.4.3. Após a irradiação remove-se o filtro superficial pela imersão dos fios em álcool etílico e lavagens com água destilada.

As curvas força - deformação são obtidas como descrito em II.4.2.

II.4.5.- Diagramas de Raios-X

Obteve-se os diagramas de raios-X em um gerador com tubo de cobre. Utiliza-se o método Laue por transmissão, radiação $Cu_{K\alpha}$ filtrada com níquel. O aparelho opera em 15 mA e 30 KV.

As amostras de cabelo, (30 ± 5) fios, são colocadas em suporte para fibras e mantidas perpendicularmente aos raios-X durante 6 horas a 3,5 cm de distância do filme. Obteve-se os diagramas de cabelos castanho, loiro e descolorido sem e com exposição à luz ultravioleta (condições e períodos de radiação descrito em II.4.3.).

Os filmes sensibilizados durante a exposição dos cabelos aos raios-X são revelados pela imersão consecutiva, durante 5 minutos, em: revelador, água, fixador. Após a revelação são lavados com água corrente e secos à temperatura ambiente.

II.4.5.1. - Distância das Reflexões nos Diagramas de Raios-X

As curvas, que permitem os cálculos das distâncias das reflexões nos diagramas de raios-X, são obtidas com um microdensitômetro acoplado a um registrador gráfico. A velocidade de varredura utilizada é 1 mm/min e a abertura da lente 10 mm.

III - Resultados

III.1. Determinação da Área da Seccão Transversal dos Cabelos

As propriedades longitudinais das fibras de queratina são função da área da seccão transversal.

Em geral, a seccão transversal é elíptica. No entanto, ocorrem variações com as raças (dimensionais e na forma geométrica da seccão transversal), entre os fios de um mesmo couro cabeludo e em um mesmo fio a diversas distâncias da raiz. Devido a estas variabilidades inerentes, para se obter a área da seccão transversal são necessárias medidas de diâmetro em vários pontos na extensão dos fios.

Entre as técnicas para determinação de diâmetro descritas na literatura, estão: o método da densidade linear, o método vibrascópio, a difração de Laser, o método da centrífuga (43,127,128). Com estes métodos obtém-se o diâmetro médio a partir do qual a área a 60-65% de umidade relativa é calculada assumindo-se geometria circular. Nenhuma destas técnicas permite a obtenção da área individual dos fios completamente intumescidos a partir da geometria elíptica.

Desenvolveu-se um método para obtenção da área da seccão transversal adaptando-se uma técnica histológica de corte descrita na seccão II.4.1.

Na preparação das amostras para os cortes utiliza-se gelatina como material de suporte. Entre os materiais disponíveis, gelatina é o mais apropriado por não comprimir os fios durante o processo de reticulação e por não penetrar no interior dos mesmos, pois suas

macromoléculas são maiores que os poros do cabelo (29). Sua utilização é também conveniente para obtenção dos diâmetros das fibras completamente intumescidas, pois estas permanecem em contato com a água.

A estabilidade do corte é monitorada através de uma lâmina tomada como controle. Medidas das seções transversais nela contidas não apresentaram variações significativas entre 0 e 72h após a preparação da lâmina.

As áreas são determinadas a partir de medidas do diâmetro maior e menor realizadas em microscópio óptico. Assim, o método possibilita a determinação da área com geometria elíptica e 100% de umidade, pois o cabelo alcança equilíbrio de intumescimento com água em 15 minutos à temperatura ambiente (129).

Desde que as dimensões do cabelo variam, os cortes são realizados a diferentes alturas de um feixe de cabelos (figura 2.1).

A figura 3.1 contém micrografias dos cortes finos obtidos de cabelos castanho e descolorido. Note-se que a seção transversal dos fios é próxima a uma elipse com baixa excentricidade; aparece a medula em alguns fios; grânulos de pigmento (melanina) são observáveis no cabelo castanho.

Os diâmetros médios (40 determinações em cada ponto) obtidos nos locais assinalados na figura 2.1 estão apresentados na tabela III.1.1.

Tabela III.1.1. - Diâmetro maior e menor das secções transversais de cabelo. Média de 40 determinações efetuadas com microscópio.

Tipo de Cabelo	$(\bar{d}_M \pm s) 10^{-5} \text{ m}$	$(\bar{d}_m \pm s) 10^{-5} \text{ m}$
C1	4,0 ± 0,7	3,1 ± 0,5
C2	3,9 ± 0,7	2,9 ± 0,5
C3	4,2 ± 0,8	3,0 ± 0,5
C4	4,2 ± 0,7	2,8 ± 0,6
C5	4,2 ± 0,7	2,9 ± 0,4
L1	9,6 ± 1,5	6,4 ± 1,1
L2	9,4 ± 1,6	6,6 ± 1,0
L3	9,5 ± 1,4	6,5 ± 1,0
L4	9,4 ± 1,6	6,4 ± 1,0
L5	9,5 ± 1,5	6,6 ± 0,9
D1	4,5 ± 0,6	3,2 ± 0,4
D2	4,5 ± 0,7	3,3 ± 0,5
D3	4,6 ± 0,6	3,1 ± 0,4
D4	4,7 ± 0,7	3,1 ± 0,4
D5	4,6 ± 0,7	3,1 ± 0,5

C, L e D - cortes dos cabelos castanho, loiro e descolorido, respectivamente (ver figura 2.1)

\bar{d}_M - média do diâmetro maior.

\bar{d}_m - média do diâmetro menor.

s - desvio padrão da média.

As figuras 3.2 (A), 3.2 (B) e 3.2 (C) indicam a dispersão dos diâmetros em relação ao valor médio. Esta dispersão provém da variabilidade natural dos cabelos. Nos gráficos de dM vs dm estão representados os pontos individuais a partir dos quais o diâmetro médio (200 determinações) dos três tipos de cabelo é obtido (tabela III.1.2)).

Tabela III.1.2. - Diâmetro médio das secções transversais dos três tipos de cabelo estudados. Resultados obtidos de 200 determinações ao longo do comprimento dos fios.

Tipo de Cabelo	$(\bar{dM} \pm s)10^{-5}m$	$(\bar{dm} \pm s)10^{-5}m$	\bar{dM}/\bar{dm}
Castanho	$4,1 \pm 0,7$	$3,0 \pm 0,5$	1,37
Loiro	$9,5 \pm 1,5$	$6,5 \pm 1,0$	1,46
Descolorido	$4,6 \pm 0,7$	$3,2 \pm 0,4$	1,44

A razão \bar{dM}/\bar{dm} fornece uma indicação da excentricidade da elipse. A secção transversal é tanto mais elíptica quanto maior for o valor desta razão.

A área das secções transversais é calculada a partir dos valores apresentados na tabela III.1.2. assumindo-se geometria elíptica. Os resultados estão na tabela III.1.3. (Para fins comparativos estão incluídas as áreas calculadas para a geometria circular).

Tabela III.1.3. - Área da secção transversal dos tipos de cabelo estudados. Cálculos para as geometrias elíptica e circular.

Tipo de Cabelo	Área Elipse (10^{-9} m^2)	Área Circulo (10^{-9} m^2)
Castanho	(0,97 ± 0,22)	(0,99 ± 0,23)
Loiro	(4,85 ± 1,07)	(5,03 ± 1,16)
Descolorido	(1,16 ± 0,22)	(1,19 ± 0,26)

$$\text{Área da elipse} = \pi \frac{\bar{dM} \cdot \bar{dm}}{4} \quad (3.2.1)$$

$$\text{Área do círculo} = \pi \cdot r^2 \quad r = \frac{\bar{dM} + \bar{dm}}{4} \quad (3.2.2)$$

dM - diâmetro maior

dm - diâmetro menor

r - raio

A tabela III.1.3. mostra que dos tipos de cabelo estudados, o loiro possui a maior área. Embora a observação visual dos cortes mostre que as secções transversais dos cabelos são elípticas, os valores das áreas calculadas para as geometrias circular e elíptica são semelhantes, em decorrência da baixa excentricidade das elipses.

Numa primeira observação, os resultados apresentados na tabela III.1.1. não mostram grandes variações dimensionais ao longo dos fios. Esta variação pode ser melhor avaliada pela aplicação de testes estatísticos. Para tanto, três considerações tornam-se

necessárias, 1. as amostras são selecionadas ao acaso; 2. a população original das amostras tem distribuição normal; 3. a variância das populações comparadas é idêntica. Admitiu-se que as duas primeiras considerações são válidas. A terceira é verificada através do teste F aplicado na forma de hipótese nula. Assim,

Hipótese nula: $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$

Alternativa: $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$

onde σ^2 = variância da população

A hipótese nula propõe igualdade nas variâncias das populações originais. A alternativa propõe desigualdade.

Considerando-se que as amostras testadas são representativas da população original, a variância (σ^2) e a média (μ) da população podem ser substituídas pela variância (s^2) e média (\bar{x}) da amostra.

Então:

$$tF = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (3.3)$$

onde s^2 = variância da amostra e $s_1^2 > s_2^2$

Quando $t_F < t_F$ tabelado, as variâncias das populações são iguais.

Sendo a hipótese nula, no teste acima, verdadeira, testa-se a igualdade das médias pela aplicação do teste t.

Hipótese nula: $\mu_1 = \mu_2$

Alternativa: $\mu_1 \neq \mu_2$

μ - média da variável na população.

Assim,

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{sp \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (3.4)$$

$$sp^2 = \frac{(n_1-1) s_1^2 + (n_2-1) s^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

\bar{x} - média da variável na amostra

n - número de determinações

sp - desvio padrão ponderado

s - desvio padrão da média

Quando $t < t$ tabelado, as médias das populações são iguais. Os valores tabelados para t_F e t são:

t_F (para $\alpha = 0,050$) = 1,74	$\nu_1 = 40$	$\nu_2 = \infty$
t (para $\alpha = 0,025$) = 2,00	$\nu = 60$	
t (para $\alpha = 0,025$) = 1,98	$\nu = 120$	

ν - graus de liberdade (190).

Os resultados da aplicação dos testes F e t na comparação dos diâmetros médios, ao longo do comprimento dos fios, (ver tabela III.1.1.) estão apresentados na tabela III.1.4.

A tabela mostra que os cabelos castanho, loiro e descolorido não apresentam variações dimensionais significativas a pequenos intervalos do comprimento.

No comprimento total, o cabelo loiro é o único completamente uniforme. Os cabelos castanho e descolorido apresentam variações dimensionais significativas a partir de 15 cm e 9 cm da raiz respectivamente (ver figura 2.1. e tabela III.1.4.- comparação dos diâmetros determinados nos pontos C_2 e C_5 ; C_2 e C_4 (castanho); D_2 e D_4 (descolorido)).

Os mesmos testes estatísticos foram aplicados para comparar o diâmetro dos cabelos castanho e descolorido. Os resultados dos testes F e t indicaram que estes tipos de cabelo possuem diâmetros médios diferentes dentro de 95% de confiança. Como o cabelo loiro possui diâmetro visivelmente diferente dos outros, as dimensões dos três tipos de cabelo são diferentes.

Tabela III.1.4. - Valores obtidos para t_F e t na comparação dos diâmetros ao longo do comprimento dos fios de cabelo (resultados obtidos com os dados sem aproximação).

Tipo de Cabelo	\bar{d}_M		\bar{d}_m	
	t_F	t	t_F	t
C1 e C1	1,16	0,37	1,38	0,18
C2 e C3	1,47	0,35	1,04	0,96
C3 e C4	1,47	0	1,37	1,75
C4 e C5	1,09	0	1,71	0,91
C1 e C3	1,27	0,16	1,32	0,88
C1 e C4	1,16	1,30	1,04	0,23
C1 e C5	1,06	1,27	1,65	1,85
C2 e C5	1,09	1,98*	1,20	0
C2 e C4	1,00	2,29*	1,43	0,88
C3 e C5	1,34	0	1,25	1,00
D1 e D2	1,13	0,69	1,59	0,69
D2 e D3	1,30	0	1,51	1,02
D3 e D4	1,30	0,71	1,11	0
D4 e D5	1,09	0,65	1,26	0
D1 e D3	1,14	0,73	1,05	1,16
D1 e D4	1,13	1,37	1,16	1,13
D1 e D5	1,23	1,34	1,47	1,06
D2 e D4	1,00	0,67	1,37	2,00*
D2 e D5	1,09	0	1,09	1,90
D3 e D5	1,41	0	1,00	0
L1 e L2	0,89	0,58	1,21	0,85
L2 e L3	1,31	0,30	1,00	0,45
L3 e L4	1,14	0,30	1,00	0,45
L4 e L5	1,14	0,30	1,23	0,94
L1 e L3	1,15	0,31	1,21	0,10
L1 e L4	1,14	0,58	1,21	0
L1 e L5	1,00	0,30	1,49	0,89
L2 e L4	1,00	0	1,00	0,89
L2 e L5	1,14	0,29	1,23	0
L3 e L5	1,15	0	1,23	0,47

Onde: * há diferença entre as médias.

C, L e D correspondem aos cabelos castanho, loiro e descolorido respectivamente.

1, 2, 3, 4 e 5 correspondem aos pontos onde os diâmetros foram medidos a partir da raiz (figura 2.1).

III.2. - Propriedades Mecânicas de Tensão-Deformação

As propriedades mecânicas das fibras de queratina são função das células corticais, podendo, portanto, serem empregadas para avaliar alterações da estrutura interna. Embora estas propriedades sejam conhecidas e estudadas não existem normas técnicas para ensaios em cabelo. Além disto, vários fatores influenciam a resposta dos testes mecânicos e não há consenso na literatura sobre as condições a serem utilizadas.

Desenvolveu-se metodologia estabelecendo-se condições para a realização de testes mecânicos de força-deformação em cabelo.

As garras construídas em PVC possibilitaram testar as fibras individualmente (figura 2.2). O comprimento inicial dos corpos de prova (50 mm) é obtido a partir das determinações da área da secção transversal dos fios. Com este comprimento não ocorrem variações significativas na área (tabela III.1.4.).

O problema de controle da umidade relativa é contornado mantendo-se as fibras em água antes dos ensaios e utilizando-se velocidade de estiramento de 20 %/min . Nesta velocidade os testes são realizados em cerca de 2,5 min, garantindo a permanência da umidade em 100% ou muito próxima a 100%.

As curvas força-deformação são obtidas como descrito na secção II.4.2. Registrou-se curvas de cabelos castanho, loiro e descolorido. Exemplo destas curvas são mostrados na figura 3.3. Pode-se observar que o cabelo castanho é o mais resistente. O tratamento de descoloração tem como consequência a diminuição da resistência e extensibilidade do cabelo. Os valores médios de tensão de ruptura e demais parâmetros obtidos das curvas força-deformação estão apresentados juntamente com os resultados dos testes feitos em

cabelos submetidos à luz ultravioleta.

Cabelos castanho, loiro e descolorido são submetidos à luz U.V. como descrito em II.4.3.

Comparando-se visualmente os cabelos não irradiados com os cabelos expostos à luz ultravioleta observou-se que os três tipos mudam de cor após as irradiações. A cor dos cabelos loiro e descolorido torna-se mais amarela (tendência ao dourado), enquanto a cor marrom do cabelo castanho torna-se esmaecida (tendência ao vermelho). Esta alteração de cor é bastante acentuada nos cabelos loiro e descolorido, sendo perceptível após 24h de exposição. Já no cabelo castanho a mudança é evidente somente após 72h de irradiação.

As curvas força-deformação dos cabelos irradiados são obtidas como descrito na seção (II.4.2.). Uma das etapas deste procedimento consiste em manter as fibras em água para completo intumescimento. Nota-se que o cabelo castanho, após períodos de irradiação de 96 e 120h, libera compostos com o odor característico de enxofre quando colocados na água. O mesmo fato não ocorre para os cabelos loiro e descolorido.

Nas figuras 3.4, 3.5 e 3.6 estão exemplos de curvas força-deformação de cabelos expostos à luz U.V. Verifica-se uma diminuição da tensão e porcentagem de deformação à ruptura com o aumento do tempo de irradiação. A inclinação das regiões presentes nas curvas força-deformação também se modifica.

Nas figuras 3.7 (A) a 3.7 (F) estão as curvas força-deformação do cabelo loiro com e sem exposição à irradiação. São apresentadas 15 curvas para cada um dos períodos de irradiação. Para a obtenção de curvas bem definidas, as condições do registrador são regularmente alteradas, de modo que as curvas mostradas não pertencem a uma única seqüência de determinações. Para melhor visualização são

escolhidas a aquelas com mesmo fundo de escala e aproximadamente a mesma velocidade do papel no registro.

Através destas curvas pode-se verificar a variação na força de ruptura e na porcentagem de deformação à ruptura numa mesma seqüência de determinações. Nota-se, também, que a região de reconstituição apresenta mais de uma inclinação.

As curvas força-deformação do cabelo loiro, após 96h de irradiação, não possuem uma definição nítida entre a segunda e a terceira região (figuras 3.7 (E) e 3.7 (F)). O mesmo não ocorre com o cabelo castanho (tabelas III.2.1. e III.2.2.).

As tabelas III.2.1., III.2.2. e III.2.3. contêm os valores médios dos parâmetros obtidos com as curvas força-deformação dos cabelos castanho, loiro e descolorido sem e com exposição à luz U.V.

O valor da tensão, à determinada porcentagem de deformação ou a tensão à ruptura, pode ser encontrado por:

$$T = \frac{E}{A} \quad (3.5)$$

T - tensão

F - força

(141)

A - área da secção transversal inicial dos corpos de prova

A percentagem de deformação é calculada através de:

$$\% \epsilon = \frac{L_f - L_0}{L_0} \times 100 \quad (3.6.)$$

ϵ - deformação

L_f - comprimento final do corpo de prova

L_0 - comprimento inicial do corpo de prova

O zero de deformação é considerado no ponto de intersecção da região hookeana com a linha de zero de força.

O módulo elástico ou módulo de Young é obtido pela inclinação da região hookeana. É dado por:

$$E = \frac{T}{\epsilon} \quad (3.7.)$$

E - módulo elástico

T - tensão no final da região hookeana

ϵ - deformação no final da região hookeana (141)

Os pontos B e C correspondem respectivamente ao final das regiões hookeana e de reconstituição. São obtidos pela intersecção das inclinações da região hookena com região de reconstituição (B) e região de reconstituição com região pós-reconstituição (C) (figura 1.6.).

Tabela III.2.1. - Parâmetros obtidos com as curvas força-deformação de cabelo castanho. Valores médios de 15 determinações.

UV h	T 15% 10^8 N m^{-2}	T 30% 10^8 N m^{-2}	T RUP 10^8 N m^{-2}	E 10^{10} Nm^{-2}	ϵ %	B %	C %
0	3,65±1,04	5,01±1,41	7,56±2,73	1,15±0,30	38,7±4,1	2,0±0,4	25,4±2,8
24	2,86±0,65	4,12±1,07	5,95±1,49	0,79±0,18	37,2±3,4	1,8±0,3	25,3±1,2
48	2,84±0,59	4,06±0,94	5,79±1,69	0,80±0,27	38,1±5,2	2,1±0,4	25,8±2,3
72	2,75±0,51	3,79±0,77	5,24±1,54	0,64±0,20	36,7±4,7	2,0±0,3	25,1±2,6
96	2,90±0,56	3,98±0,76	5,30±1,12	0,77±0,16	36,2±3,6	1,7±0,2	26,1±2,6
120	2,33±0,41	3,34±0,63	4,83±1,28	0,68±0,17	36,4±7,1	1,8±0,4	25,1±1,8

Tabela III.2.2. - Parâmetros obtidos com as curvas força-deformação de cabelo loiro. Valores médios de 15 determinações.

UV h	T 15% 10^8 N m^{-2}	T 30% 10^8 N m^{-2}	T RUP 10^8 N m^{-2}	E 10^9 N m^{-2}	ϵ %	B %	C %
0	0,64±0,10	0,83±0,14	1,26±0,27	1,44±0,26	47,2±3,5	2,2±0,5	31,2±2,3
24	0,53±0,11	0,76±0,18	1,17±0,34	1,28±0,42	4,44±6,7	2,6±0,8	31,0±3,4
48	0,58±0,16	0,76±0,22	1,03±0,31	1,25±0,56	42,1±4,1	2,3±1,1	29,7±2,8
72	0,54±0,12	0,76±0,18	1,10±0,29	1,53±0,31	43,5±3,9	2,1±0,3	28,4±2,1
96	0,43±0,14	0,61±0,19	0,77±0,28	1,00±0,30	39,4±5,5	1,9±0,6	
120	0,46±0,08	0,64±0,15	0,81±0,27	1,14±0,33	36,5±4,7	2,1±0,9	

Tabela III.2.3. - Parâmetros obtidos com as curvas força-deformação de cabelo descolorido. Valores médios de 15 determinações.

U.V. (h)	T RUP (10^8 Nm^{-2})	E (10^9 Nm^{-2})	ϵ (%)	B (%)
0	(2,19 ± 0,81)	(3,47 ± 1,61)	(23,6 ± 9,7)	(1,5 ± 0,9)
24	(1,96 ± 0,58)	(2,10 ± 1,31)	(17,5 ± 4,1)	(1,3 ± 0,5)
48	(1,63 ± 0,47)	(1,62 ± 0,98)	(19,6 ± 7,4)	(1,5 ± 0,7)
72	(1,55 ± 0,62)	-	(8,9 ± 6,5)	-

T 15% - tensão a 15% de deformação

T 30% - tensão a 30% de deformação

T RUP - tensão de ruptura

E - módulo elástico

ϵ - deformação à ruptura

B - deformação no final da região hookeana

C - deformação no final da região de reconstituição

As tensões médias de ruptura dos cabelos castanho e loiro diminuem cerca de 36% após 120h de irradiação. O cabelo loiro tem maior perda de extensibilidade (23%) que o cabelo castanho (6%). O módulo elástico diminui cerca de 21% no cabelo loiro e 41% no cabelo castanho. As tensões a 15 e 30% também diminuem. A porcentagem de deformação no final da região hookeana (B) não é afetada pela luz U.V. permanecendo em aproximadamente 2% nos cabelos castanho e loiro. A porcentagem de deformação no final da região de reconstituição é praticamente constante no cabelo castanho, no entanto, para o cabelo loiro após 96h de irradiação, o ponto C não pode ser obtido devido a

não definição entre as duas últimas regiões das curvas (tabelas III.2.1. e III.2.2.).

O tempo limite para irradiação do cabelo descolorido é 48h. Os resultados apresentados com 72h de exposição são obtidos testando-se um número maior de fios e considerando-se as quinze determinações viáveis. Com 72h de irradiação, o cabelo descolorido torna-se quebradiço, dificultando a sua fixação às garras ou rompendo imediatamente quando se iniciam os ensaios mecânicos. A perda de resistência do cabelo descolorido é de 16,9% após 48 h de irradiação. Como a porcentagem média de deformação é de 17% após 24h sob luz U.V., as tensões a 15 e 30% de deformação não são obtidas para este tipo de cabelo.

Para melhor visualização os parâmetros: tensão de ruptura, porcentagem de deformação à ruptura e módulo elástico vs tempo de irradiação são colocados em gráficos (figuras 3.8 a 3.10.; tabelas III.2.1., III.2.2. e III.2.3.). Observando-se estas figuras verifica-se a tendência à diminuição da resistência dos cabelos quando submetidos à luz U.V., à diminuição na extensibilidade e às alterações no valor do módulo elástico.

Com a finalidade de observar se os desvios nas tensões poderiam ser alterados caso fosse considerada a área individual do fio, ao invés da área média da seção transversal, realiza-se um conjunto de determinações de tensão-deformação com o cabelo loiro. Neste caso, a área da seção transversal de cada fio é obtida a partir de medidas de diâmetro feitas com um micrômetro. Considera-se que as seções transversais possuem geometria circular. As exposições à luz U.V. e as curvas força-deformação são obtidas como descrito nas seções II.4.3. e II.4.2. Os parâmetros obtidos destas curvas são numericamente diferentes daqueles apresentados na tabela III.2.2.

devido à diferença no valor da área da secção transversal.

Tabela III 2.4. - Parâmetros obtidos com as curvas força-deformação de cabelo loiro, com medida individual de área da secção transversal. Valores médios de 15 determinações.

U.V. (h)	T 15% (10^8 Nm^{-2})	T 30% (10^8 Nm^{-2})	T RUP (10^8 Nm^{-2})	E (10^9 Nm^{-2})
0	(1,14±0,22)	(1,53±0,28)	(2,31±0,38)	(2,93±0,71)
24	(1,04±0,09)	(1,43±0,14)	(2,11±0,33)	(2,55±0,52)
48	(0,95±0,14)	(1,29±0,18)	(1,93±0,27)	(2,33±0,48)
72	(1,20±0,21)	(1,56±0,25)	(2,05±0,31)	(3,00±0,81)
96	(1,13±0,19)	(1,52±0,23)	(1,95±0,33)	(2,78±0,67)
120	(1,07±0,26)	(1,56±0,33)	(1,70±0,33)	(2,64±0,66)

Os dados da tabela III.2.4. mostram que os desvios diminuem quando se considera a secção transversal individual dos fios. Este resultado é indicativo de que a radiação U.V. não afeta da mesma forma fios com área de secção transversal diferente. Observou-se que fios mais finos possuem maior resistência.

O cabelo loiro mantido sob luz U.V., protegida pelo vidro pyrex, não mostra alteração perceptível da cor quando exposto por períodos inferiores a 72h. A mudança na cor é visualmente detectada após 96h de irradiação.

Obteve-se as curvas força-deformação nas condições citadas em II.4.2., os resultados estão na tabela III.2.5. e figura 3.11.

Tabela III.2.5. - Parâmetros obtidos com as curvas força-deformação de cabelo loiro mantido sob luz U.V.com a fonte protegida por filtro de vidro pyrex. Valores médios de 15 determinações.

UV h	T 15% 10^8 N m^{-2}	T 30% 10^8 N m^{-2}	T RUP 10^8 N m^{-2}	E 10^9 N m^{-2}	ϵ %	B %	C %
0	0,64±0,10	0,83±0,14	1,26±0,27	1,44±0,26	47,2±3,5	2,2±0,5	31,2±2,3
24	0,63±0,15	0,87±0,20	1,29±0,26	1,44±0,43	44,9±5,1	2,4±0,2	29,7±2,2
48	0,63±0,16	0,86±0,22	1,21±0,27	1,45±0,48	44,1±5,5	2,3±0,4	30,6±2,0
72	0,74±0,25	0,95±0,33	1,22±0,46	1,63±0,43	39,1±7,9	1,9±0,5	27,1±1,8
96	0,81±0,24	1,09±0,35	1,33±0,45	1,86±0,69	37,5±4,0	2,0±0,5	29,2±2,8
120	0,68±0,16	0,91±0,22	1,15±0,48	1,57±0,48	37,0±5,9	2,1±0,6	26,1±2,4

Os dados da tabela III.2.5.e figura 3.11. indicam que os danos causados à estrutura são diferentes quando são filtrados os comprimentos de onda mais energéticos da luz U.V. A porcentagem de deformação no final da região hookeana permanece inalterada, no entanto, a porcentagem de deformação no final da região de reconstituição diminui aproximadamente 16% (ponto C - figuras 1.6.). Quando comparado ao cabelo irradiado, sem proteção do filtro de vidro pyrex (tabela III.2.2.), nota-se que com 96 e 120h de irradiação ainda há definição entre as duas últimas regiões da curva (ponto C - figura 1.6.). A perda de extensibilidade é da mesma ordem que aquela do cabelo irradiado sem o filtro. O valor médio do módulo elástico das tensões a 15 e 30% de deformação permanece constante até 48h de exposição, após este período ocorre um aumento de cerca de 9% no módulo e na tensão a 30% de deformação. A tensão a 15% aumenta

aproximadamente 6%.

Absorvedores químicos de luz U.V. são utilizados como filtro para proteção da pele, em produtos cosméticos. Testou-se a eficiência de um destes produtos comerciais em cabelo loiro. Os cabelos são impregnados com protetor solar e irradiados como o descrito nas seções II.4.4. e II.4.3..

Observou-se que o protetor solar degrada-se após as irradiações (cor marrom), no entanto não ocorre alteração na cor do cabelo exposto por períodos inferiores a 72h.

Os resultados dos ensaios mecânicos são mostrados na tabela III.2.6. e figura 3.12.

A tensão média de ruptura, a tensão média a 15% de deformação e o módulo elástico diminuem respectivamente em 29, 16 e 17%. A porcentagem de deformação no final da região hookeana permanece inalterada.

Tabela III.2.6. - Parâmetros obtidos com as curvas força-deformação de cabelo loiro protegido por filtro químico durante a irradiação. Valores médios de 15 determinações.

UV h	T15% 10^8 N m^{-2}	T30% 10^8 N m^{-2}	TRUP 10^8 N m^{-2}	E 10^9 N m^{-2}	ϵ %	B %	C %
0	$0,64 \pm 0,10$	$0,83 \pm 0,14$	$1,26 \pm 0,27$	$1,44 \pm 0,26$	$47,2 \pm 3,5$	$2,2 \pm 0,50$	$31,2 \pm 2,3$
24	$0,61 \pm 0,12$	$0,82 \pm 0,12$	$1,31 \pm 0,27$	$1,55 \pm 0,42$	$46,9 \pm 3,7$	$2,4 \pm 0,6$	$31,5 \pm 2,2,8$
48	$0,68 \pm 0,19$	$0,90 \pm 0,24$	$1,24 \pm 0,40$	$1,51 \pm 0,38$	$41,9 \pm 6,0$	$2,2 \pm 0,6$	$29,7 \pm 1,9$
72	$0,58 \pm 0,16$	-	$0,86 \pm 0,38$	$1,50 \pm 0,42$	$32,5 \pm 7,1$	$1,7 \pm 0,3$	-
96	$0,54 \pm 0,15$	-	$0,87 \pm 0,33$	$1,25 \pm 0,23$	$31,1 \pm 8,3$	$2,0 \pm 0,6$	-
120	$0,54 \pm 0,17$	-	$0,89 \pm 0,48$	$1,19 \pm 0,34$	$28,6 \pm 10,4$	$2,1 \pm 0,6$	-

III.3 - Diagramas de Raios-X.

Alterações estruturais em fibras poliméricas podem ser verificadas através de difração de raios-x. Utilizou-se diagramas de raios-x para observar mudanças induzidas por luz ultravioleta nos cabelos. Para tanto, usou-se o método Laue por transmissão, radiação $\text{CuK}\alpha$ (filtrada com níquel).

Um exemplo de diagrama de raios-x de cabelo castanho, é apresentado na figura 3.13.

Para obtenção das distâncias periódicas da estrutura, a partir dos diagramas de raios - x, utiliza - se a equação de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.8.)$$

λ - comprimento de onda dos raios-x (1,548 Å)

θ - ângulo de Bragg

d - distância periódica na estrutura (Å).

O ângulo θ foi calculado por:

$$\text{tg } 2\theta = \frac{X}{2Z} \quad (3.9)$$

Z - distância filme-amostra

X - distância entre as reflexões no diagrama

Como a estrutura dos cabelos consiste de regiões cristalinas e regiões de baixa cristalinidade, os diagramas apresentam reflexões difusas. O valor da distância entre as reflexões no diagrama (X) é encontrado a partir dos gráficos registrados em microdensitômetro. As

medidas são feitas considerando-se a distância entre os dois pontos de intensidade máxima nas reflexões.

Os valores das distâncias periódicas na estrutura, correspondentes às reflexões equatorial e meridional nos diagramas, estão apresentados na tabela III.3.1.

Tabela III.3.1. - Distância de separação entre as cadeias polipeptídicas na α - hélice (d_1) e intervalo de repetição dos aminoácidos na cadeia polipeptídica (d_2) dos três tipos de cabelo, com e sem exposição ao ultravioleta. Resultados obtidos a partir das equações (3.8.) e (3.9.).

Tempo de Irradiação (h)	Castanho		Loiro		Descolorido	
	d_1 (Å)	d_2 (Å)	d_1 (Å)	d_2 (Å)	d_1 (Å)	d_2 (Å)
0	8,81	4,64	8,41	4,68	8,41	4,47
24	8,31	4,72	7,99	4,64	8,50	4,73
48	7,77	4,58	8,10	4,72	7,99	4,53
72	8,10	4,67	8,28	4,64	8,28	4,48
96	8,41	4,66	8,67	4,73	-	-
120	8,25	4,62	8,81	4,63	-	-

Os resultados da tabela III.3.1. estão colocados em gráficos nas figuras 3.14 a 3.16.

Nas figuras 3.17 a 3.19 está apresentado o lado direito dos registros obtidos no microdensitômetro para reflexão equatorial (manchas) dos cabelos castanho, loiro e descolorido, com e sem exposição à luz ultravioleta. A região assinalada na curva 6,

apresentada na figura 3.17., é um exemplo da parte da curva correspondente à reflexão equatorial (mancha). As figuras 3.20 a 3.22 são os gráficos correspondentes à reflexão meridional dos três tipos de cabelo. Devido a fatores experimentais, os gráficos não são simétricos e as comparações foram realizadas considerando-se somente um lado das curvas. Os pontos assinalados nas figuras correspondem aos locais de intensidade máxima das reflexões.

As áreas sob as curvas das reflexões equatoriais (figuras 3.17. a 3.19.) são calculadas com um programa para microcomputador. Os resultados estão apresentados na tabela III.3.2.

Tabela III.3.2. - Área sob as curvas das reflexões equatoriais. Valor médio de 3 determinações (ver figura 3.17.).

Tempo de Irradiação	Área (10^{-4} m^2)		
	Castanho	Loiro	Descolorido
0	(4,58 ± 0,02)	(4,54 ± 0,03)	(3,61 ± 0,04)
24	(4,20 ± 0,03)	(3,38 ± 0,01)	(3,10 ± 0,08)
48	(3,40 ± 0,03)	(3,48 ± 0,02)	(3,16 ± 0,03)
72	(6,47 ± 0,07)	(4,71 ± 0,06)	(4,20 ± 0,02)
96	(3,36 ± 0,06)	(3,50 ± 0,03)	-
120	(6,59 ± 0,04)	(7,12 ± 0,02)	-

A área sob as curvas das reflexões meridionais (figuras 3.40 a 3.42.) são obtidas pela largura à meia altura de picos assimétricos dadas por:

$$A = \frac{(l_{15} + l_{85}) \times a}{2} \quad (3.10)$$

A- área

l_{15} - largura a 15% da altura

l_{85} - largura a 85% da altura

a- altura total (121)

Tabela III.3.3. - Área sob as curvas das reflexões meridionais obtidas a partir da equação 3.10. (ver figura 3.20.).

Tempo de Irradiação (h)	Área (10^{-4} m^2)		
	Castanho	Loiro	Descolorido
0	1,53	1,40	2,48
24	1,54	0,74	1,16
48	1,88	2,56	0,59
72	1,75	0,86	1,96
96	1,68	0,53	-
120	2,30	2,28	-

III.4. Quimiometria

Os resultados obtidos das experiências de tensão-deformação apresentam grande dispersão (figuras 3.8. a 3.12.), o que, em primeira análise, impede sua correta interpretação. A aplicação de métodos quimiométricos a estes permite uma análise estatística que, por considerar os desvios, a interação entre as variáveis e a separação em categorias (que é, em princípio, imposta pelos períodos de irradiação aos quais os cabelos são submetidos) torna a sua interpretação mais rigorosa.

Os dados das curvas força-deformação, considerados como tendo distribuição normal, são divididos em 6 categorias correspondentes respectivamente a 0,24,48,72,96 e 120h de exposição à radiação U.V. Cada uma destas categorias contém 15 objetos (15 fios de cabelo testados em cada período de irradiação). Os parâmetros: tensão a 15% de deformação, tensão a 30% de deformação, tensão de ruptura, porcentagem de deformação à ruptura e módulo elástico, são utilizados como variáveis. Desta forma, cada amostra (objeto) é representada por um ponto em um espaço com 5 dimensões. Todos os objetos são agrupados em uma matriz com dimensão 90 x 5.

Para análise dos parâmetros obtidos com as curvas força-deformação, através do método de reconhecimento de padrões, utiliza-se o programa ARTHUR (SCAL, WEIGHT, VARVAR, SIMCA E CORREL) e o programa SIMCA 3B (CLOAD, CPRIN, CLASSI).

O programa SCAL é um método de pré-processamento e faz o autoescalamento dos dados. O autoescalamento possibilita que cada variável receba o mesmo peso estatístico inicial nos cálculos. Para tanto, é feita uma transformação das variáveis de modo que o valor médio e a variância sejam iguais a zero e um respectivamente. Este

tipo de escalonamento assegura que a influência relativa das variáveis sobre os cálculos seja independente da unidade destas variáveis sem, entretanto, destruir sua informação de discriminação (123,132).

O programa WEIGHT determina a importância individual (peso) de cada variável na discriminação entre cada par de categoria. Duas funções de peso são calculadas pelo programa: peso de Fischer e o peso da variância. Quanto maior for o valor destes pesos, maior o poder discriminatório da variável entre as categorias. Isto significa que, quanto mais separado estiver o valor da variável para as duas categorias, mais importante é esta variável para discriminar os objetos destas classes (123,132).

As tabelas III.4.1., III.4.2., III.4.3. e III.4.4. contêm os resultados obtidos com o programa WEIGHT, aplicado aos dados autoescalonados (SCAL) com 90 objetos no conjunto de treinamento. Estão apresentados os resultados da comparação entre o cabelo não irradiado (categoria 1) com o cabelo submetido à luz U.V. durante 24,48,72,96 e 120h correspondendo às categorias 2,3,4,5 e 6.

Tabela III.4.1. - Peso de Fischer e peso da variância encontrados através do programa WEIGHT, aplicado aos parâmetros obtidos com as curvas força-deformação do cabelo castanho.

i	Categoria x Categoria									
	1 x 2		1 x 3		1 x 4		1 x 5		1 x 6	
	⁻² WF 10	Wv	⁻² WF 10	Wv	⁻² WF10	Wv	⁻² WF10	Wv	⁻² WF10	Wv
T15%	2,736	1,440	3,045	1,489	4,033	1,648	2,640	1,424	9,021	2,479
T30%	1,669	1,268	2,090	1,336	3,830	1,616	2,753	1,442	7,758	2,247
TRUP	1,791	1,288	2,021	1,325	3,649	1,586	3,928	1,631	5,478	1,880
% ε	0,541	1,087	0,051	1,008	0,643	1,103	1,348	1,217	5,097	1,082
E	6,954	2,118	5,016	1,806	13,36	3,147	8,533	2,317	12,09	2,943

Tabela III.4.2. - Peso de Fisher e peso da variância encontrados através do programa WEIGHT, aplicado aos parâmetros obtidos com as curvas força-deformação do cabelo loiro.

i	Categoria x Categoria									
	1 x 2		1 x 3		1 x 4		1 x 5		1 x 6	
	⁻³ WF 10	Wv	⁻³ WF 10	Wv	⁻³ WF10	Wv	⁻² WF10	Wv	⁻² WF10	Wv
T15%	35,15	1,565	6,899	1,111	22,17	1,356	11,20	2,800	12,14	2,951
T30%	5,201	1,084	4,648	1,075	5,186	1,083	6,077	1,977	5,768	1,927
TRUP	3,152	1,051	21,06	1,339	11,40	1,183	10,42	2,675	8,873	2,428
% ε	9,009	1,145	59,49	1,956	34,12	1,548	9,530	2,532	21,94	4,525
E	6,942	1,112	6,009	1,097	3,107	1,050	8,153	2,310	3,436	1,552

Tabela III.4.3. - Peso de Fischer e peso da variância encontrados através do programa WEIGHT, aplicado aos parâmetros obtidos com as curvas força-deformação do cabelo loiro com área calculada a partir de medidas individuais de diâmetro.

i	Categoria x Categoria									
	1 x 2		1 x 3		1 x 4		1 x 5		1 x 6	
	WF 10^{-2}	Wv	WF 10^{-2}	Wv	WF 10^{-3}	Wv	WF 10^{-3}	Wv	WF 10^2	Wv
T15%	1,323	1,213	3,502	1,563	2,448	1,039	0,0775	1,001	0,2650	1,047
T30%	0,6419	1,103	3,259	1,524	0,4991	1,008	0,0144	1,000	0,1461	1,023
TRUP	1,055	1,170	4,500	1,723	19,64	1,316	35,20	1,566	9,921	2,595
% ϵ	1,288	1,207	0,3858	1,062	48,99	1,787	98,17	2,578	22,14	4,558
E	1,227	1,197	3,294	1,529	0,2509	1,004	1,614	1,026	0,5867	1,094

WF - peso de Fisher

Wv - peso da variância

T15% - tensão a 15% de deformação

T30% - tensão a 30% de deformação

% ϵ - porcentagem de deformação à ruptura

E - módulo elástico

i - variável

Tabela III.4.4 - Peso de Fisher e peso da variância encontrados através do programa WEIGHT, aplicado aos parâmetros obtidos com as curvas força-deformação do cabelo loiro irradiado com a fonte de luz U.V. protegida por vidro pyrex.

i	Categoria x Categoria									
	1 x 2		1 x 3		1 x 4		1 x 5		1 x 6	
	WF 10^{-4}	Wv	WF 10^{-3}	Wv	WF 10^{-2}	Wv	WF 10^{-2}	Wv	WF 10^{-2}	Wv
T15%	1,267	1,002	0,08424	1,001	0,9032	1,145	3,032	1,487	0,4036	1,065
T30%	19,58	1,031	1,226	1,020	0,8425	1,135	3,283	1,528	0,6642	1,107
TRUP	3,135	1,005	0,9636	1,015	0,04319	1,007	0,1064	1,017	0,4967	1,080
% e	88,36	1,142	15,00	1,241	20,51	4,296	22,02	4,539	14,72	3,366
E	0,01060	1,000	0,01436	1,000	0,9845	1,158	2,121	1,341	0,4152	1,067

As variáveis, com maior poder de discriminação entre o cabelo não irradiado e o cabelo submetido à luz U.V. por diferentes períodos, são colocadas em gráficos utilizando-se o programa VARVAR (a partir dos dados originais). Exemplos destes gráficos estão apresentados nas figuras de 3.23. à 3.28. A separação em "clusters" é observada após 72h para o cabelo castanho e após 96h para os dois conjuntos do cabelo loiro. Para o cabelo loiro irradiado com a fonte envolvida por uma camisa de vidro pyrex, a separação ocorre após 72h de exposição à radiação.

O programa CORREL é empregado para se obter a correlação entre as variáveis, isto é, para se ter uma medida da associação entre duas variáveis (492). A tabela III.4.5. contém os resultados obtidos quando este programa é aplicado aos dados autoescalonados (SCAL) com

90 objetos no conjunto de treinamento.

Tabela III.4.5.- Correlação entre as variáveis obtida pela aplicação do programa CORREL.

Variável x Variável	Cabelo			
	Castanho	Loiro	Loiro (área individual)	Loiro (radiação filtrada)
T15% x 30%	0,970	0,933	0,973	0,981
T15% x TRUP	0,876	0,851	0,667	0,861
T30% x TRUP	0,894	0,933	0,701	0,885
T15% x % ε	0,257	0,349	-0,236	-0,277
T30% x % ε	0,271	0,388	-0,243	-0,279
TRUP x % ε	0,544	0,642	0,474	0,135
T15% x E	0,743	0,596	0,689	0,717
T30% x E	0,736	0,583	0,676	0,716
TRUP x E	0,741	0,512	0,486	0,577
%ε x E	0,175	0,103	-0,193	-0,278

O programa SIMCA é aplicado aos dados autoescalados (SCAL) com 90 objetos no conjunto de treinamento. Este programa permite a obtenção da porcentagem de objetos classificados corretamente.

A tabela III.4.6. contém os resultados obtidos após aplicação do SIMCA (ARTHUR) utilizando-se "cross validation".

Tabela III.4.6. - Porcentagem de objetos classificados corretamente. Resultados obtidos com o SIMCA (ARTHUR) aplicado a todas as categorias conjuntamente.

	Cabelo			
	Castanho	Loiro	Loiro 1	Loiro 2
Número de CP por categoria	2,3,3,3,2,3	2,2,2,2,2,3	2,3,3,2,2,2	2,2,3,2,2,3
% classificação correta	30	29	30	44

CP - componente principal

loiro 1 - medida individual de área

loiro 2 - radiação filtrada por vidro pyrex

O método SIMCA contido no programa SIMCA-3B é também aplicado aos parâmetros obtidos com as curvas força-deformação. A diferença entre o SIMCA-ARTHUR e o SIMCA-SIMCA-3B é que o último delimita o hipervolume formado a partir dos componentes principais.

Do programa SIMCA-3B são utilizados: CLOAD, CPRIN e CLASSI. O programa CLOAD tem função semelhante ao SCAL. Os resultados obtidos com CPRIN permitem a obtenção do número de componentes principais a ser utilizado. O programa CLASSI classifica as amostras de acordo com sua semelhança ao modelo criado. No caso, o modelo é construído para o cabelo não irradiado (categoria 1) e os objetos pertencentes às outras categorias são comparados ao modelo.

A tabela III.4.7. mostra a porcentagem de classificação encontrada para cada categoria com a aplicação do programa CLASSI. Os

valores numéricos correspondem a porcentagem de objetos que pertencem ao modelo, isto é, a porcentagem de objetos que não difere do cabelo não irradiado.

Tabela III.4.7. Porcentagem de classificação para cada uma das categorias. Resultados obtidos com o CLASSI.

Cabelo	CP	% de Pontos Pertencentes ao Modelo					
		1	2	3	4	5	6
Castanho	2	87	87	80	73	60	67
Loiro	1	93	47	47	60	40	33
Loiro (Área Individual)	1	93	87	100	73	47	13
Loiro (radiação filtrada)	1	93	80	60	7	7	13

CP - número de componentes principais por categoria

1,2,3,4,5 e 6 - categorias correspondentes aos períodos de irradiação de 0, 24, 48, 72, 96 e 120h.

O cabelo descolorido e o cabelo loiro tratado com filtro químico não possuem os valores de todas as variáveis consideradas nos casos anteriores. Assim, são utilizadas somente aquelas onde são encontrados valores numéricos diferentes de zero, para todos os objetos em todas as categorias.

Para o cabelo descolorido são consideradas três variáveis: tensão de ruptura, porcentagem de deformação à ruptura e o módulo elástico. São analisados os parâmetros obtidos com as curvas força-deformação do cabelo não irradiado (categoria 1) e do cabelo

submetido à radiação por 24 e 48h (categorias 2 e 3). Então, a matriz de dados do cabelo descolorido tem dimensão de 45 x 3.

Para o cabelo loiro tratado com filtro químico são consideradas as variáveis: tensão a 15% de deformação, tensão de ruptura, porcentagem de deformação à ruptura e módulo elástico. Os dados estão divididos em 6 categorias correspondentes aos períodos de irradiação de 0,24,48,72,96 e 120h. A matriz de dados tem dimensão 90 x 4.

Para análise dos parâmetros obtidos das curvas força-deformação dos cabelos descolorido e loiro tratado com filtro químico, são utilizados os mesmos programas anteriormente descritos.

As tabelas III.4.8. e III. 4.9. contêm os resultados obtidos com o programa WEIGHT, aplicado aos dados autoescalonados (SCAL) com o número total de objetos no conjunto de treinamento. Estão apresentados os resultados da comparação do cabelo não irradiado com o cabelo submetido à luz U.V.

Tabela III.4.8. - Peso de Fisher e peso da variância encontrados através do programa WEIGHT, aplicado aos parâmetros obtidos com as curvas força-deformação do cabelo descolorido.

Variável	Categoria x Categoria			
	1 x 2		1 x 3	
	WF 10^{-2}	Wv	WF 10^{-2}	Wv
TRUP	0,3712	1,060	2,401	1,386
% ϵ	2,262	1,364	0,7235	1,116
E	2,971	1,477	5,078	1,816

Tabela III.4.9. - Peso de Fisher e peso da variância encontrados através do programa WEIGHT, aplicado aos parâmetros obtidos com as curvas força-deformação do cabelo loiro tratado com filtro químico.

i	Categoria x Categoria									
	1 x 2		1 x 3		1 x 4		1 x 5		1 x 6	
	WF 10^{-2}	Wv	WF 10^{-2}	Wv	WF 10^{-2}	Wv	WF 10^{-2}	Wv	WF 10^{-2}	Wv
T15%	1,940	1,031	3,292	1,053	0,6726	1,108	1,742	1,280	0,04845	1,008
TRUP	1,057	1,017	0,07837	1,001	4,980	1,800	5,568	1,895	2,984	1,480
% ϵ	0,2289	1,004	39,44	1,634	23,37	4,757	21,47	4,451	19,23	4,091
E	3,233	1,052	1,821	1,029	0,09443	1,015	1,892	1,304	2,213	1,356

As variáveis com maior poder de discriminação entre o cabelo não irradiado e o cabelo submetido à radiação, são colocadas em gráficos utilizando-se o programa VARVAR (a partir dos dados originais). Não é observada nenhuma separação das amostras em "clusters" com o cabelo descolorido. O cabelo loiro tratado com filtro químico apresenta separação após 72h de irradiação.

A tabela III.4.10. mostra os resultados da aplicação do CORREL aos dados autoescalados (SCAL) com todos os objetos no conjunto de treinamento, para os cabelos descolorido e loiro tratado com filtro químico.

Tabela III.4.10.- Correlação entre as variáveis. Resultados obtidos através do CORREL.

Variável x Variável	Cabelo	
	Descolorido	Loiro (Filtro Químico)
T15% x TRUP	-	0,777
T15% x % ϵ	-	0,374
T15% x E	-	0,593
TRUP x % ϵ	0,485	0,737
TRUP x E	0,761	0,707
% ϵ x E	0,315	0,407

T15% - tensão a 15% de deformação

TRUP - tensão de ruptura

% ϵ - porcentagem de deformação à ruptura

E - módulo elástico

A tabela III.4.11. contém os resultados da aplicação do programa SIMCA (ARTHUR) aos dados autoescalados (SCAL) com todos os objetos no conjunto de treinamento, utilizando "cross validation".

Tabela III.4.11.—Porcentagem de objetos classificados corretamente. Resultados obtidos com o SIMCA (ARTHUR) aplicado a todas as categorias conjuntamente.

	Cabelo	
	Descolorido	Loiro (filtro químico)
Número de CP		
Por Categoria	1,1,1	2,2,2,2,2,2
% Classificação		
Correta	51	40

CP - componente principal

A tabela III.4.12. mostra os resultados da aplicação do programa CLASSI aos dados dos cabelos descolorido e loiro tratado com filtro químico. Nos dois casos, o modelo é construído para o cabelo não irradiado.

Tabela III.4.12. - Porcentagem de classificação para cada uma das categorias. Resultados obtidos com o CLASSI.

Cabelo	Número de CP	% de Pontos Pertencentes ao Modelo					
		1	2	3	4	5	6
Descolorido	2	80	87	93	-	-	-
Loiro (com Filtro)	1	73	80	47	13	20	13

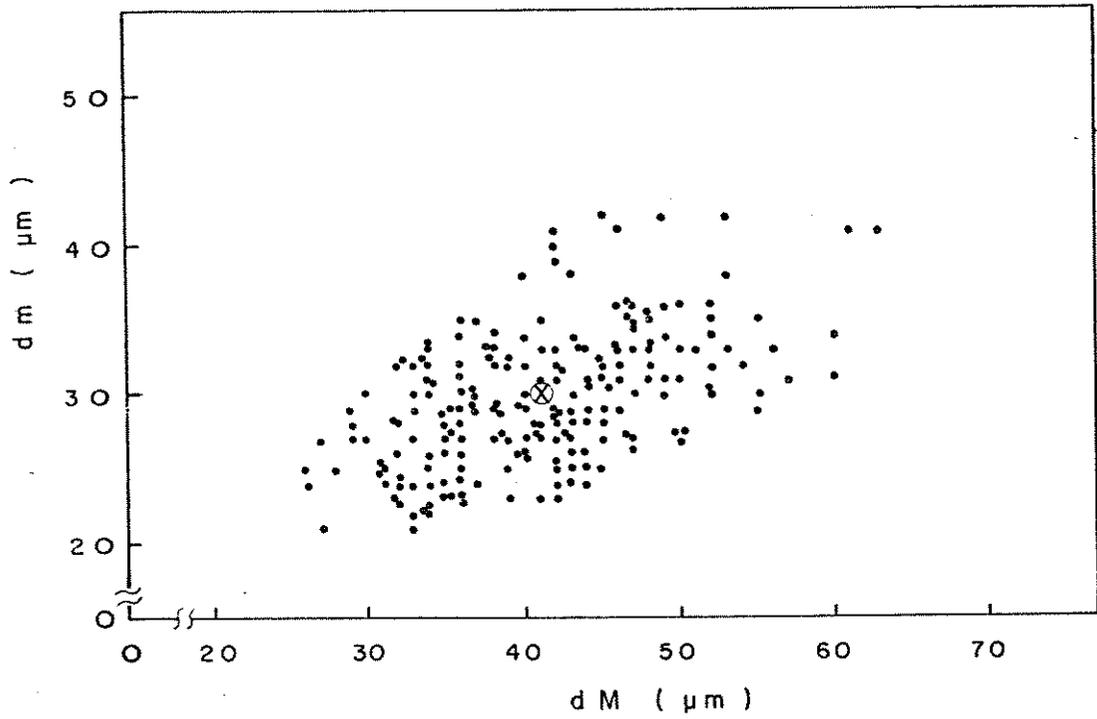
A

B

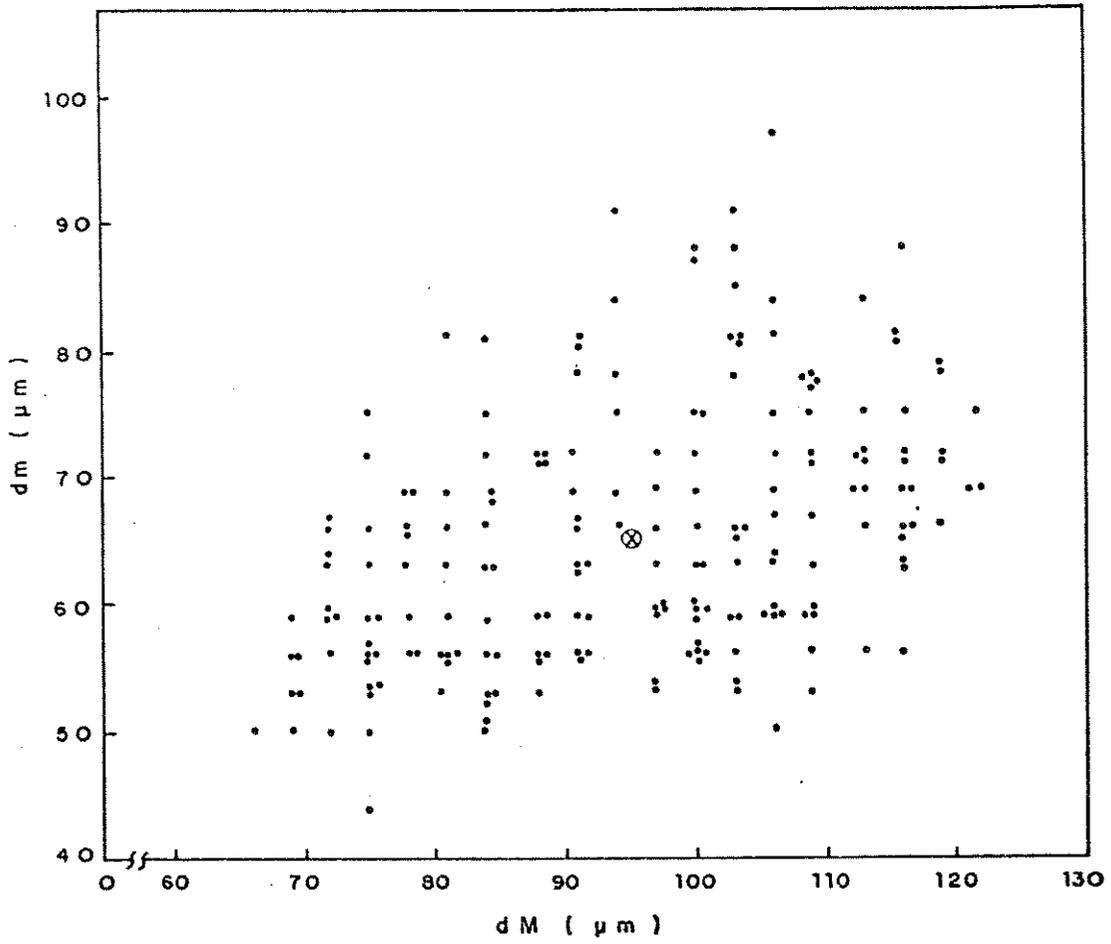
C

D

Figura 3.1 - Micrografias dos cortes finos realizados em cabelo. (A) corte em cabelo castanho, aumento de 640 vezes; (B) parte do corte em cabelo castanho, aumento 1600 vezes; (C) parte do corte em cabelo descolorido, aumento 1600 vezes; (D) parte de seccões transversais de cabelo pigmentado (castanho) e de cabelo sem pigmento (natural), aumento 4000 vezes.



A



B

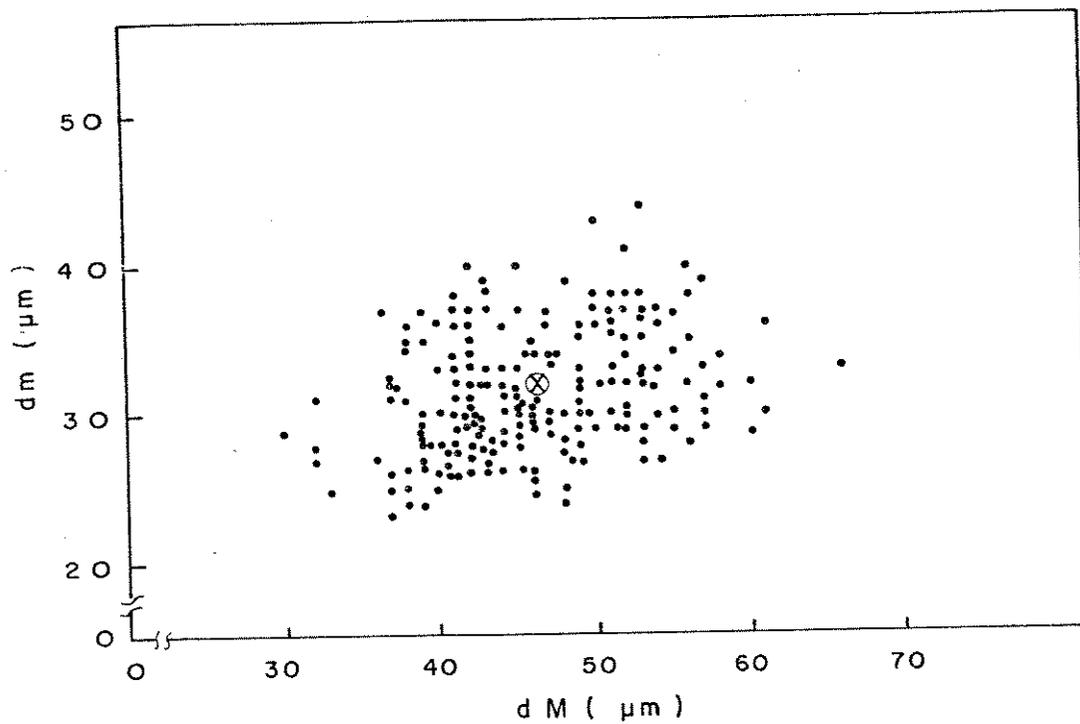


Figura 3.2 - Diagrama de fase dos diâmetros maior e menor dos cabelos: castanho (A), loiro (B) e descolorido (C). O gráfico fornece uma indicação da dispersão dos pontos em relação ao valor médio.

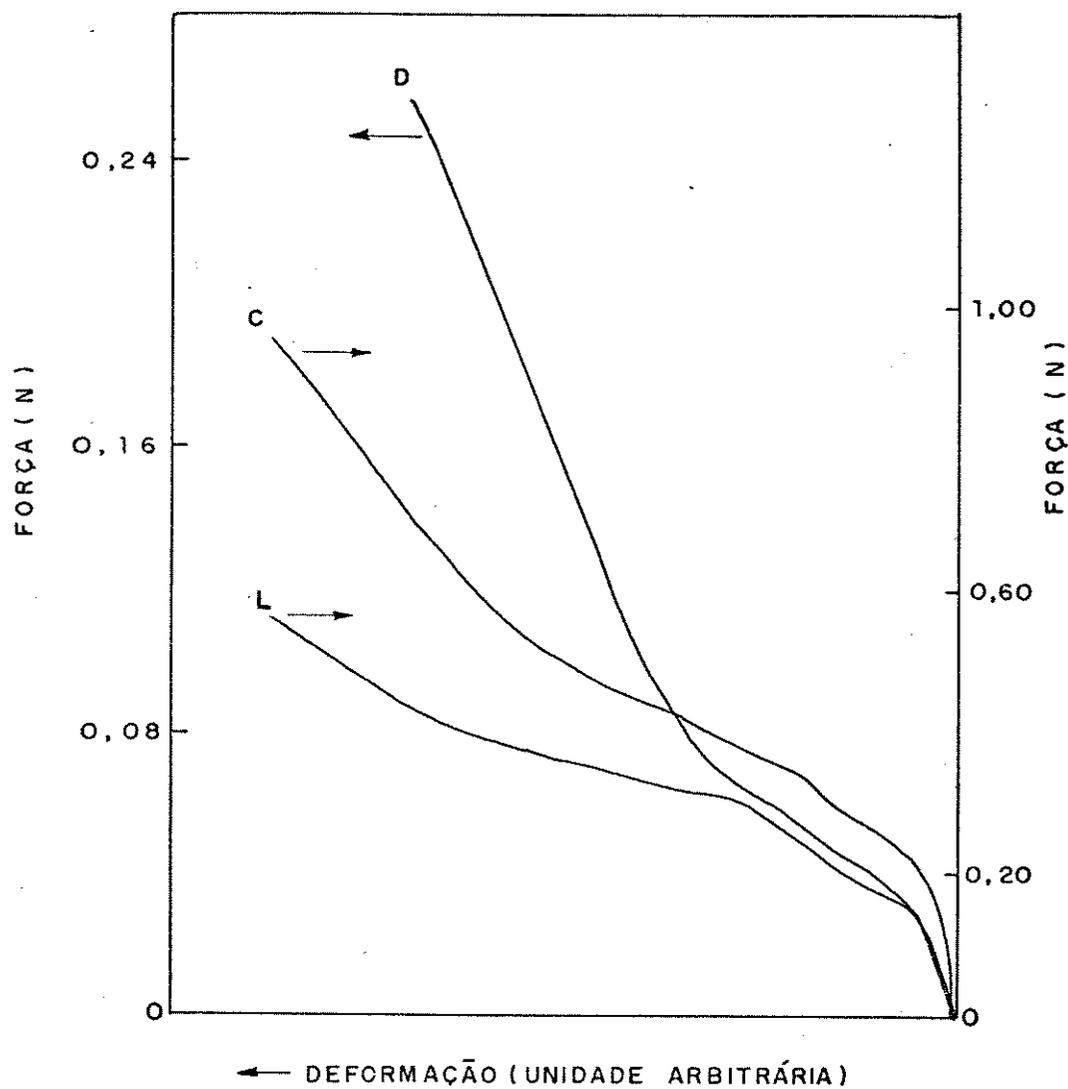


Figura 3.3 - Exemplos de curvas força-deformação de cabelo.
 (C) Castanho (força de ruptura 0,92N, deformação à ruptura 40,0%); (L) Loiro (força de ruptura 0,56N, deformação à ruptura 44,6%); (D) Descolorido (força de ruptura 0,26N, deformação à ruptura 17,5%).

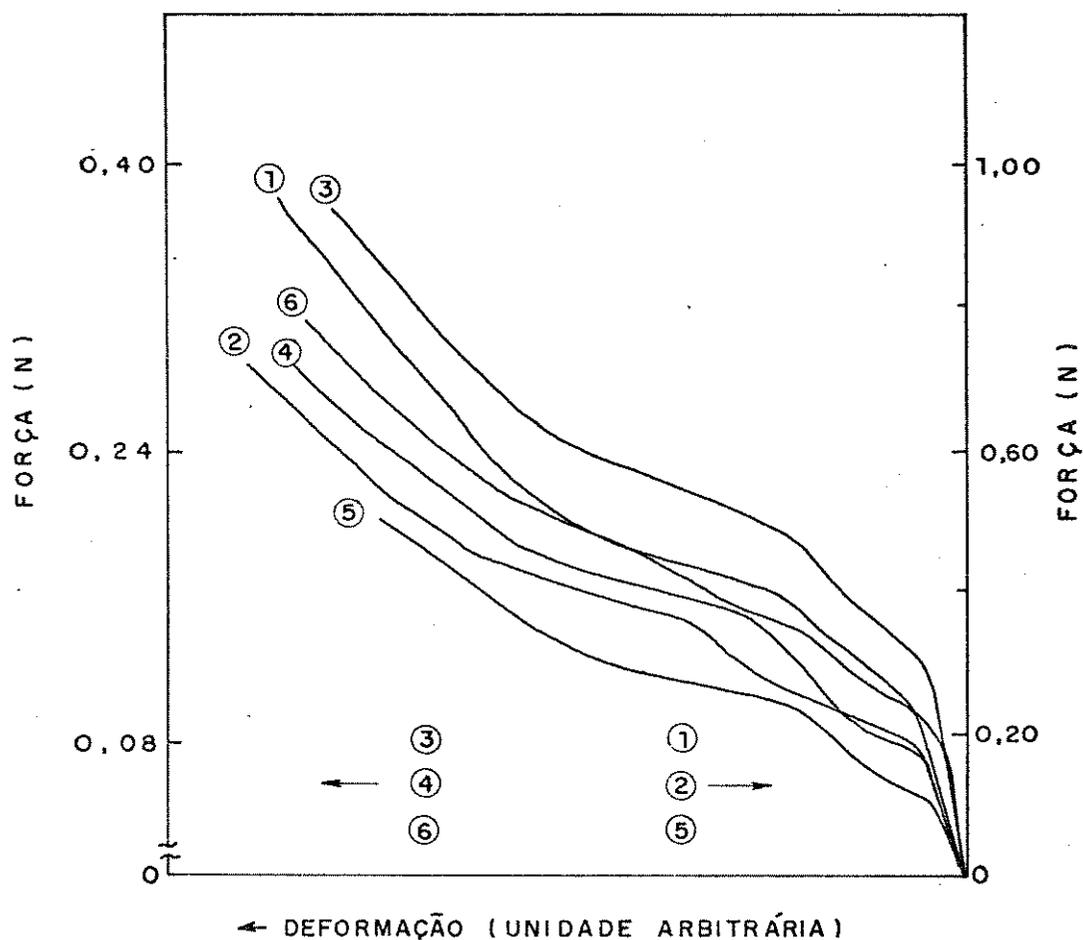


Figura 3.4 - Exemplos de curvas força-deformação de cabelo castanho. (1) sem exposição à luz U.V. (força de ruptura 0,92N, deformação à ruptura 40,0%); (2) exposto por 24h à luz U.V. (força de ruptura 0,72N, deformação à ruptura 38,5%); (3) exposto por 48h à luz U.V. (força de ruptura 0,38N, deformação à ruptura 34,7%); (4) exposto por 72h à luz U.V. (força de ruptura 0,29N, deformação à ruptura 36,8%); (5) exposto por 96h à luz U.V. (força de ruptura 0,42N, deformação à ruptura 34,0%); (6) exposto por 120h à luz U.V. (força de ruptura 0,32N, deformação à ruptura 36,1%).

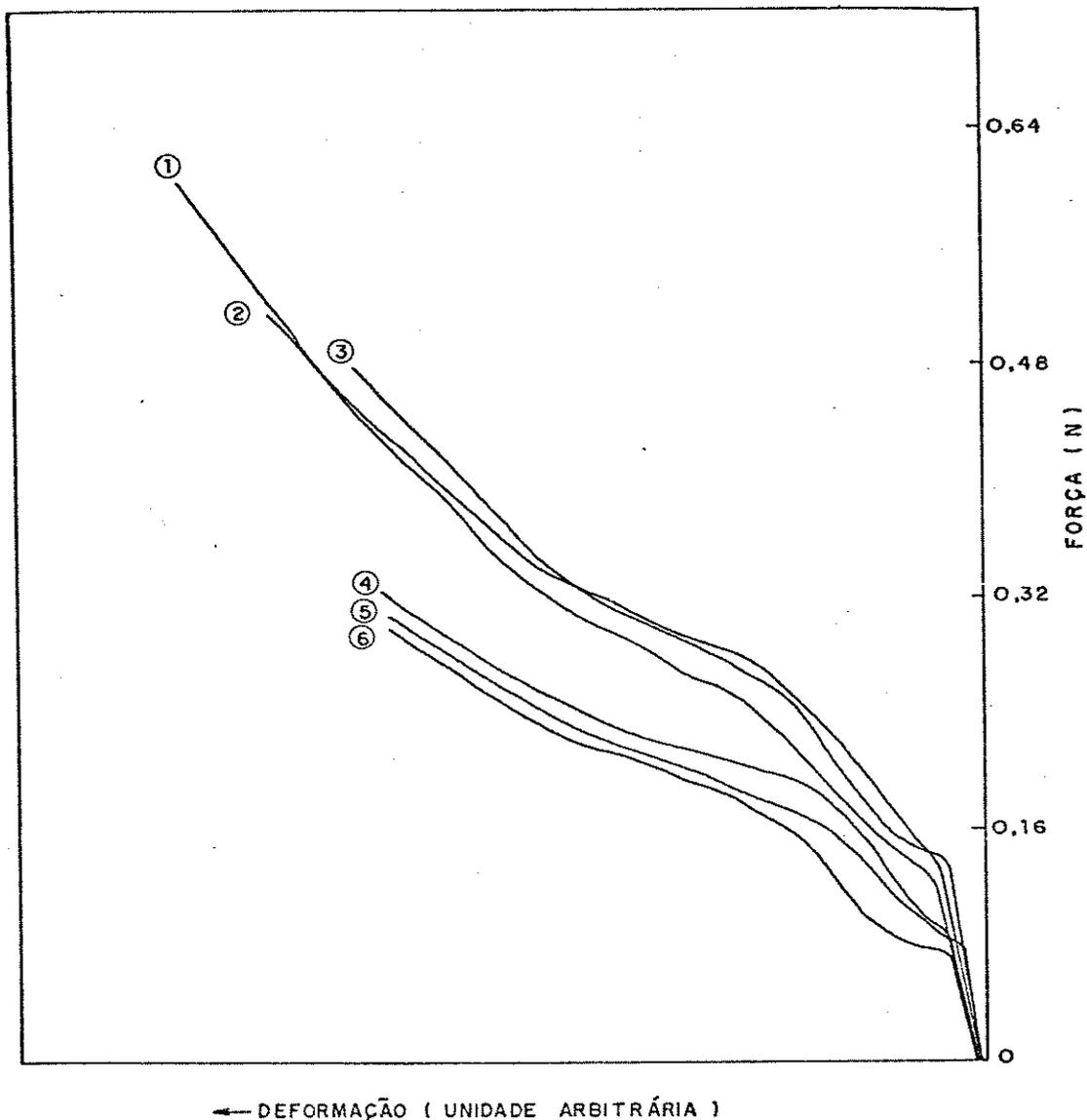


Figura 3.5 - Exemplos de curvas força-deformação de cabelo loiro. (1) sem exposição à luz U.V. (força de ruptura 0,61N, deformação à ruptura 46,0%), (2) exposto por 24h à luz U.V. (força de ruptura 0,51N, deformação à ruptura 46,0%); (3) exposto por 48h à luz U.V. (força de ruptura 0,47N, deformação à ruptura 40,7%); (4) exposto por 72h à luz U.V. (força de ruptura 0,32N, deformação à ruptura 39,1%); (5) exposto por 96h à luz U.V. (força de ruptura 0,30N, deformação à ruptura 38,2%); (6) exposto por 120h à luz U.V. (força de ruptura 0,29N, deformação à ruptura 38,3%).

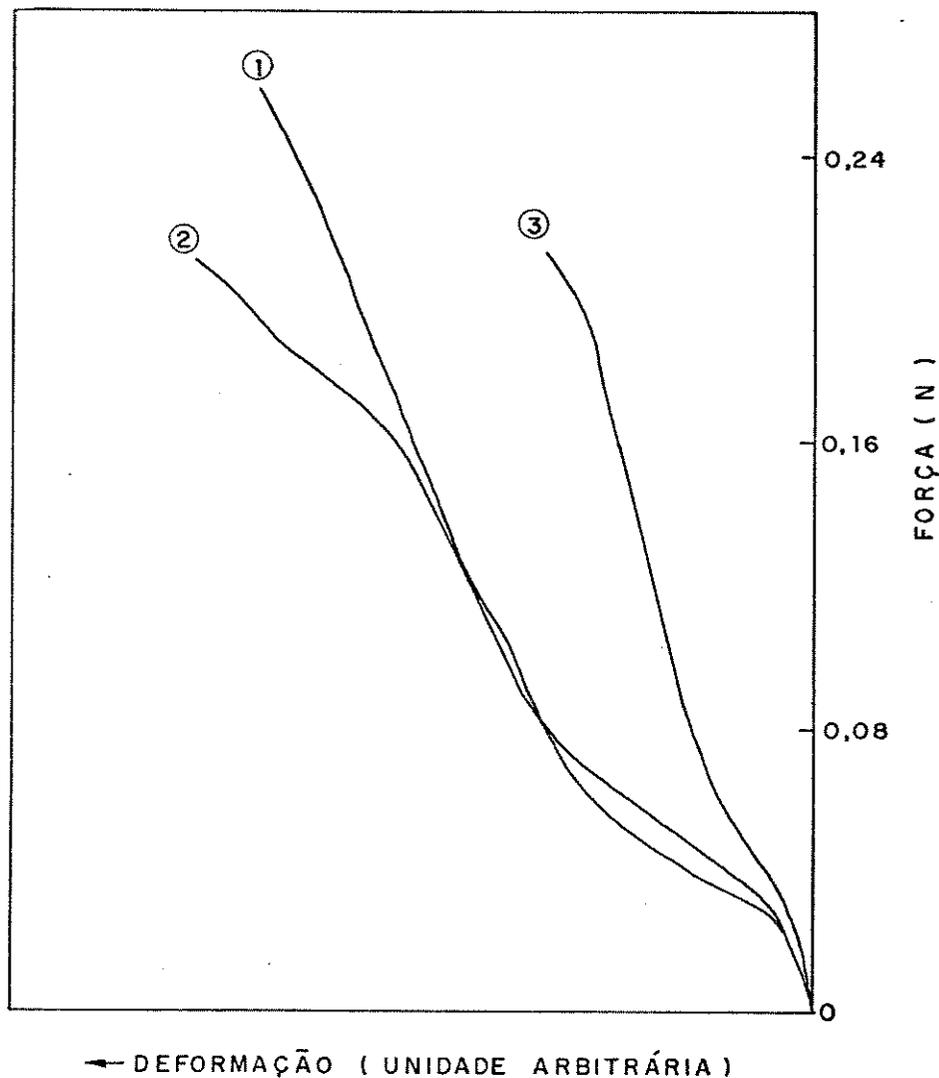
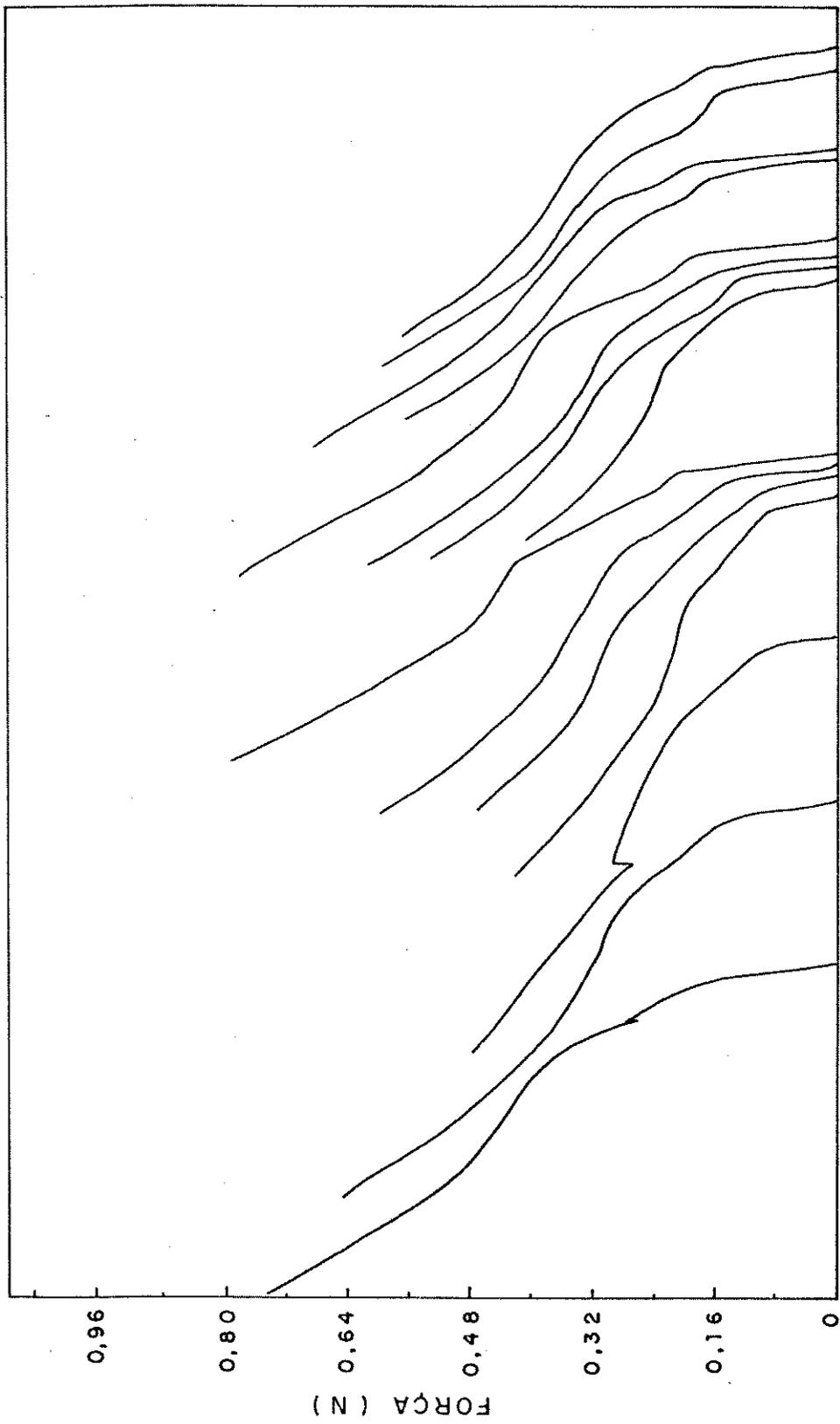
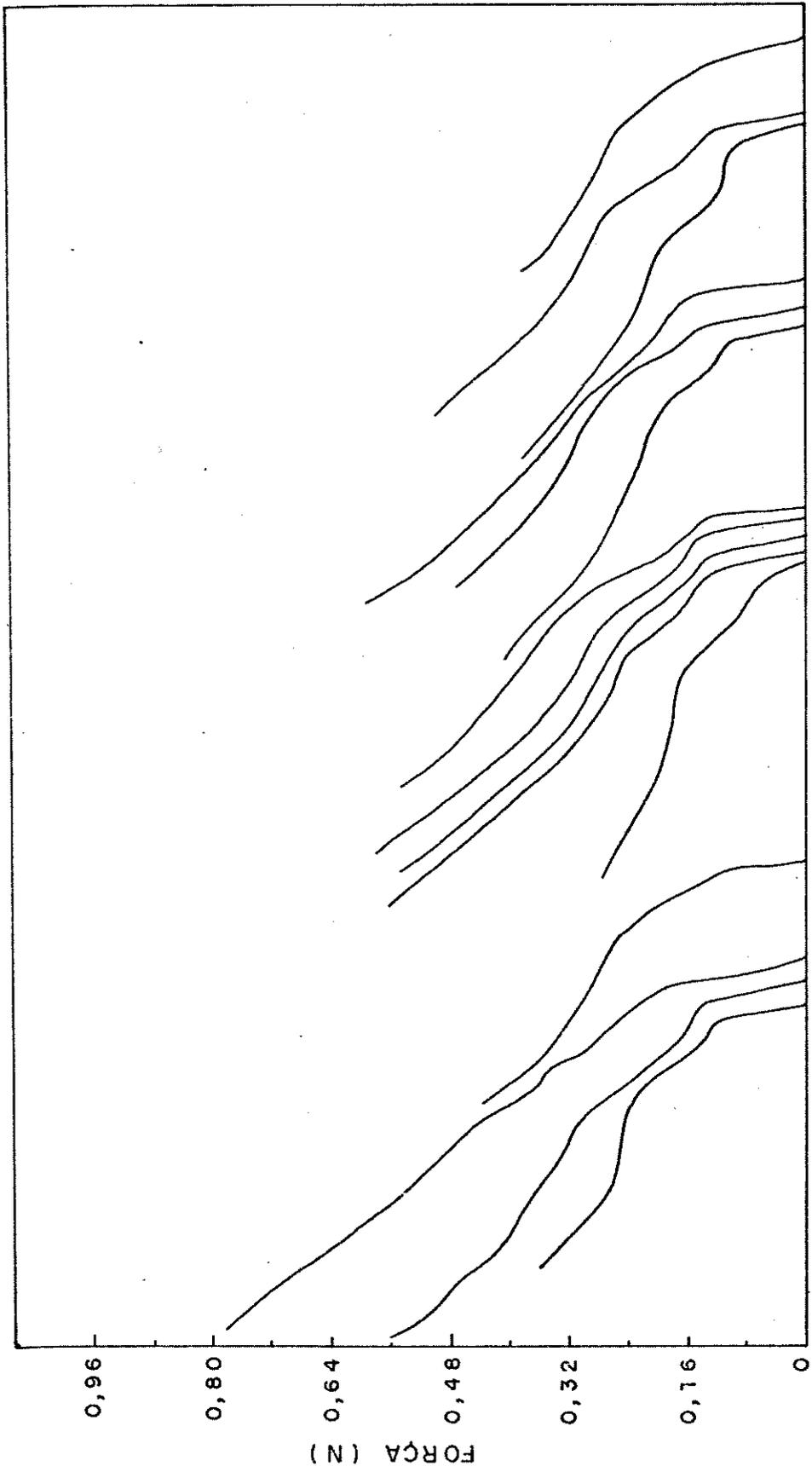


Figura 3.6 - Exemplos de curvas força-deformação de cabelo descolorido. (1) sem exposição à luz U.V. (força de ruptura 0,26N, deformação à ruptura 17,5%); (2) exposto por 24h à luz U.V. (força de ruptura 0,21N, deformação à ruptura 20,0%); (3) exposto por 48h à luz U.V. (força de ruptura 0,21N, deformação à ruptura 12,2%).



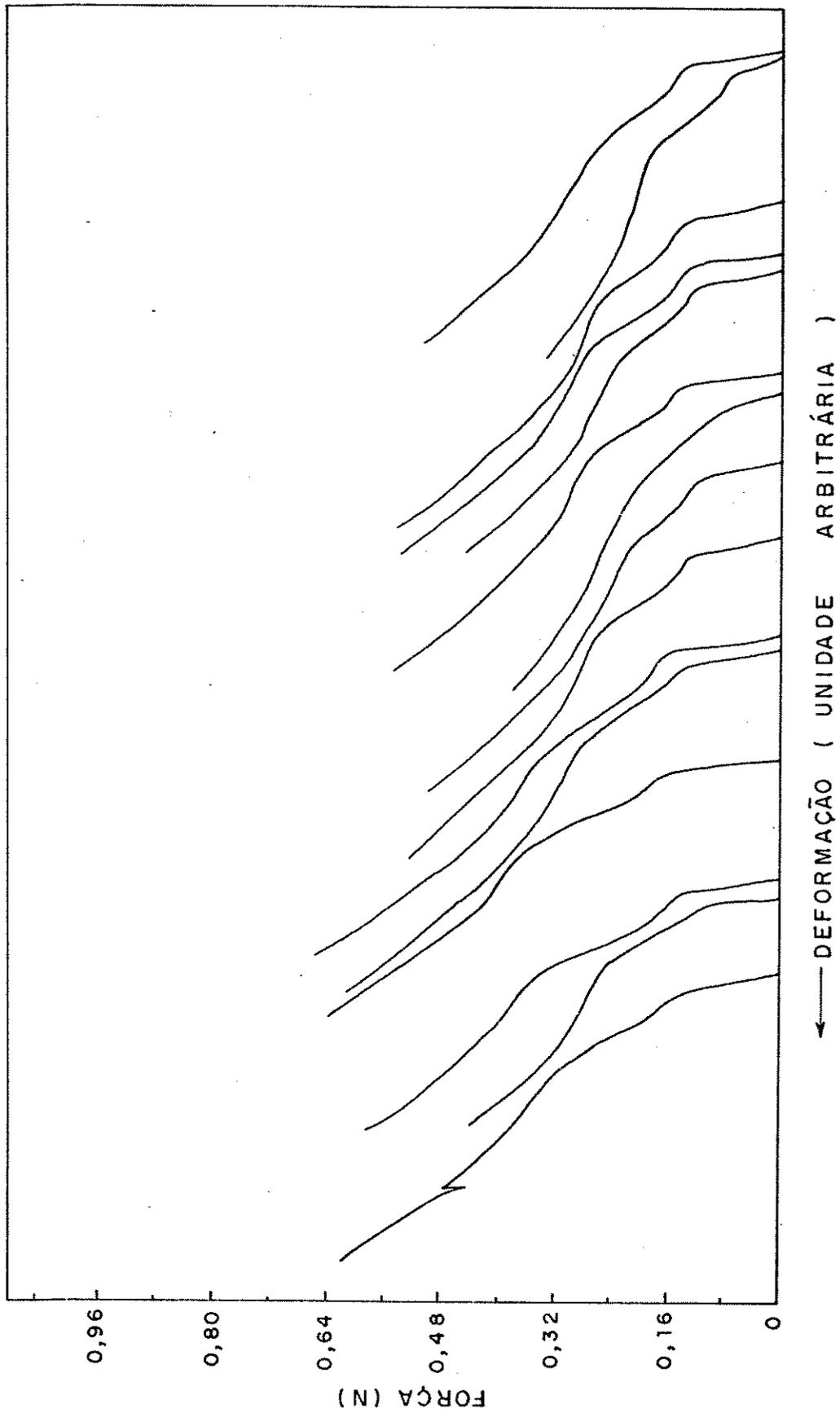
— DEFORMAÇÃO (UNIDADE ARBITRÁRIA)

A

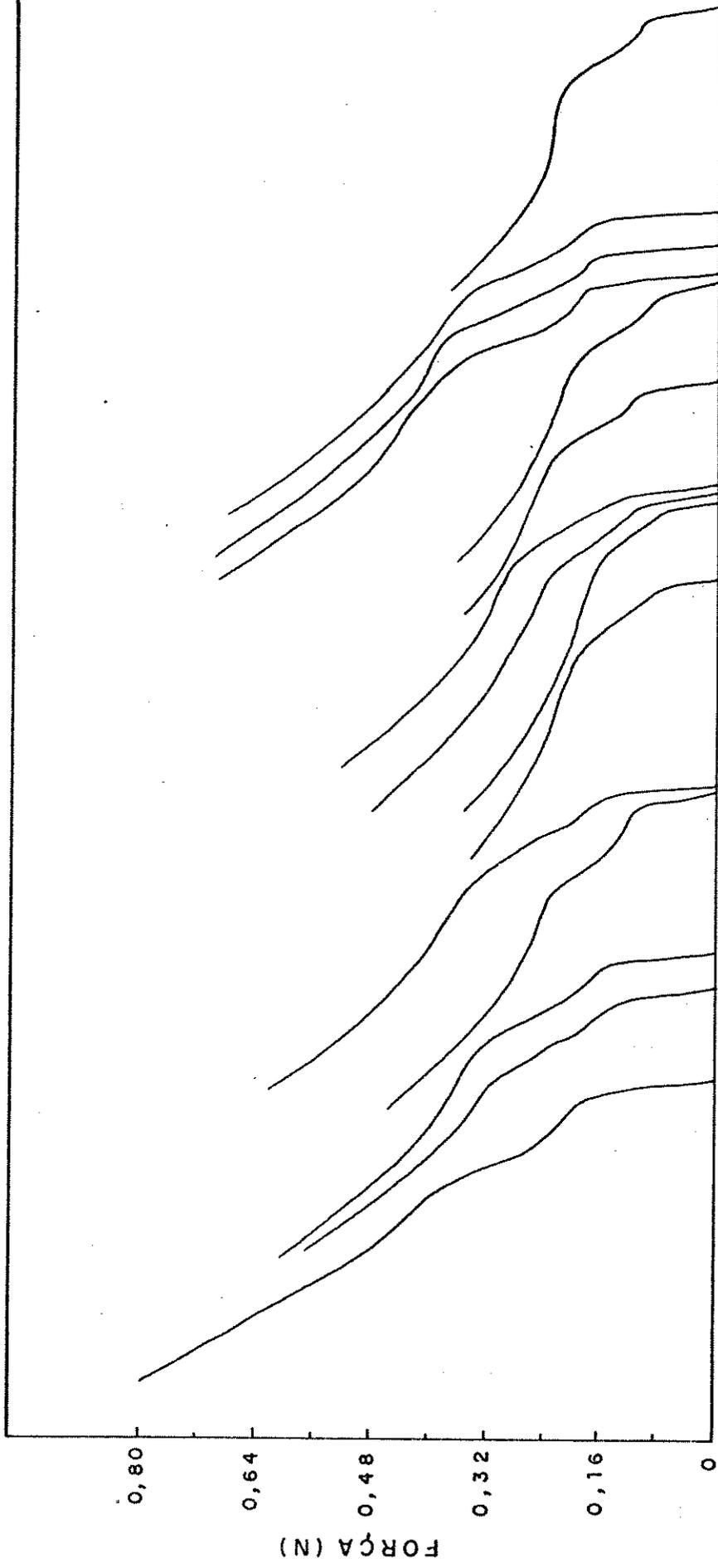


DEFORMAÇÃO (UNIDADE ARBITRÁRIA)

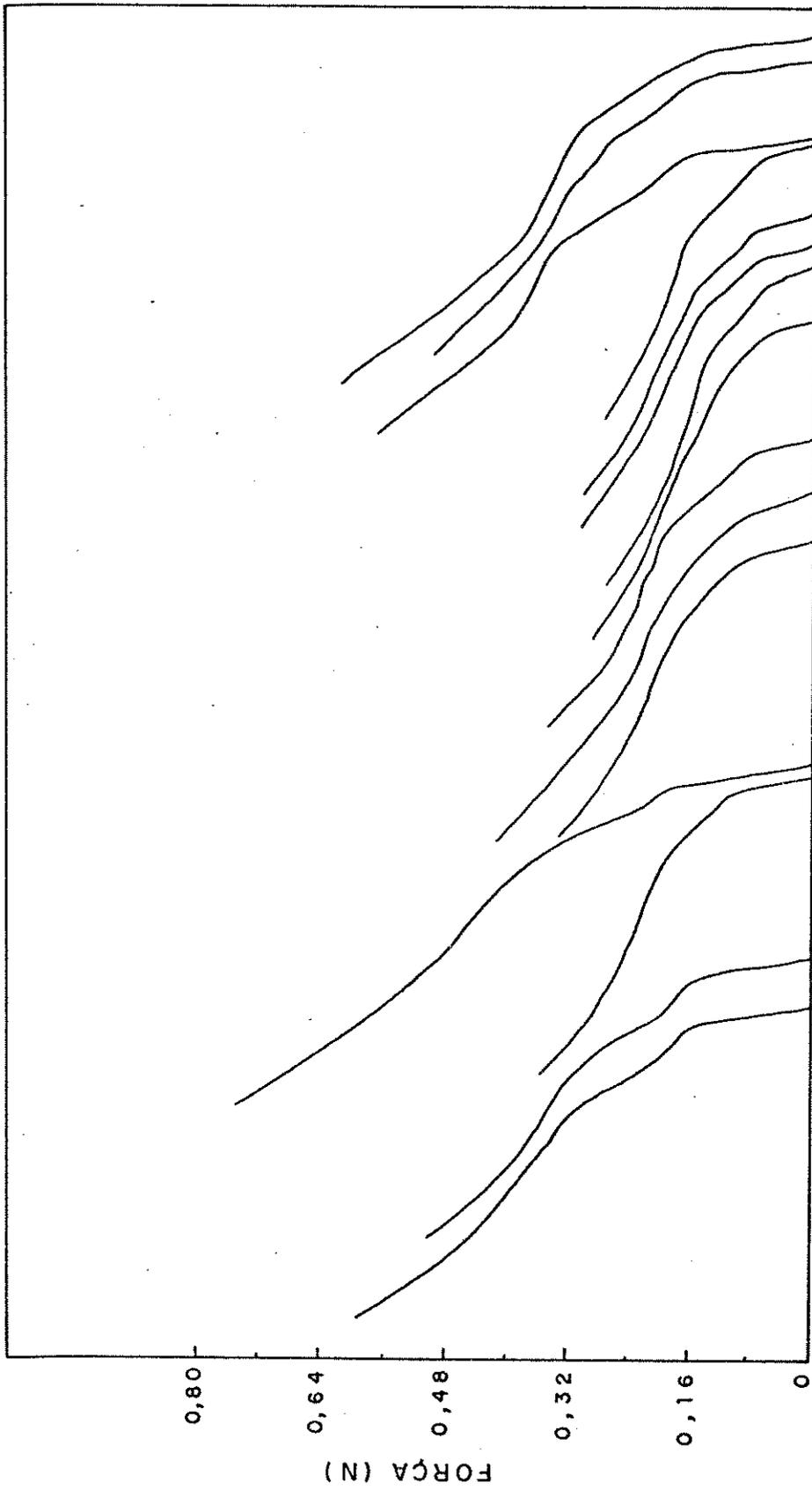
B



C

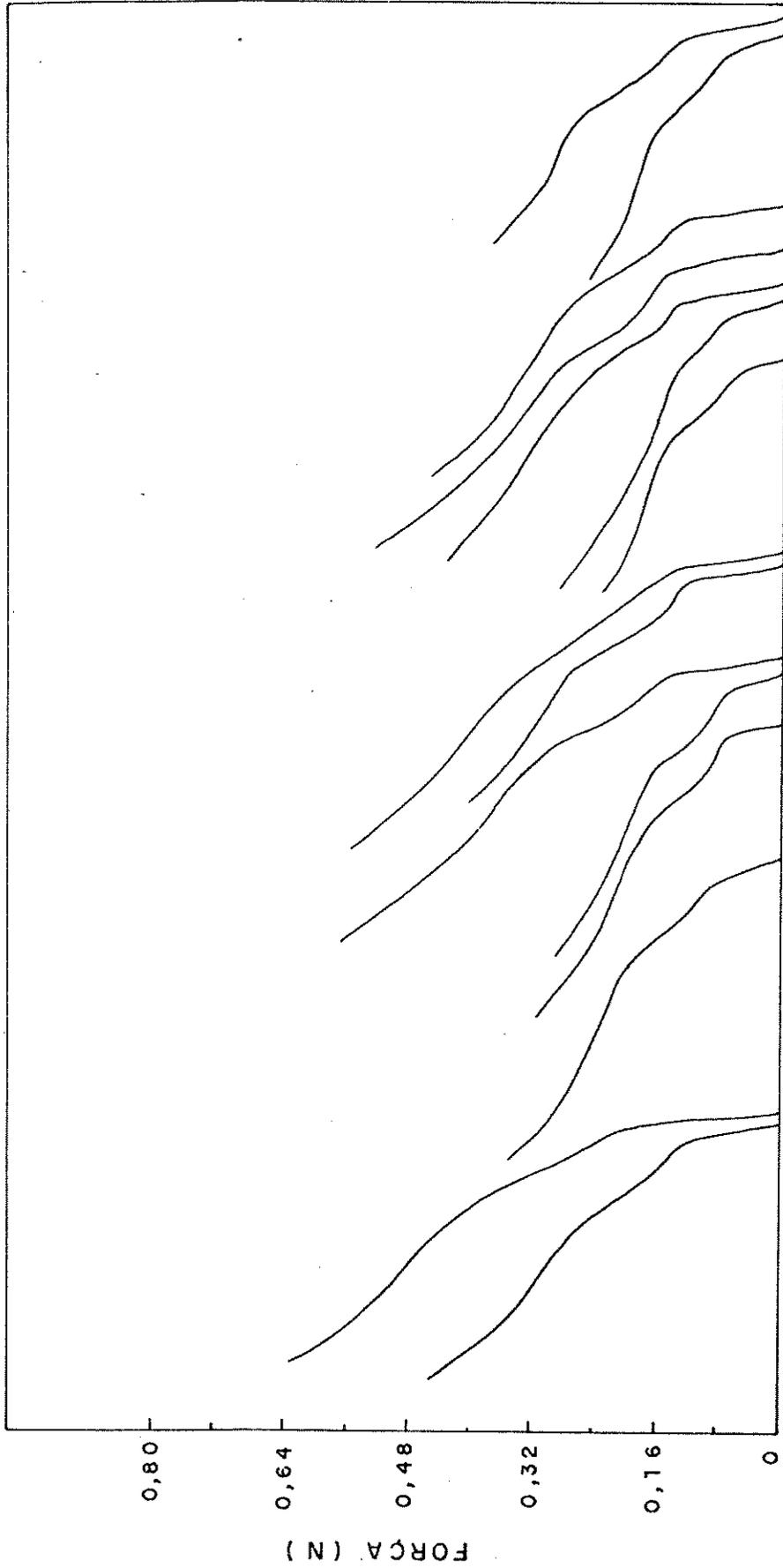


— DEFORMAÇÃO (UNIDADE ARBITRÁRIA)



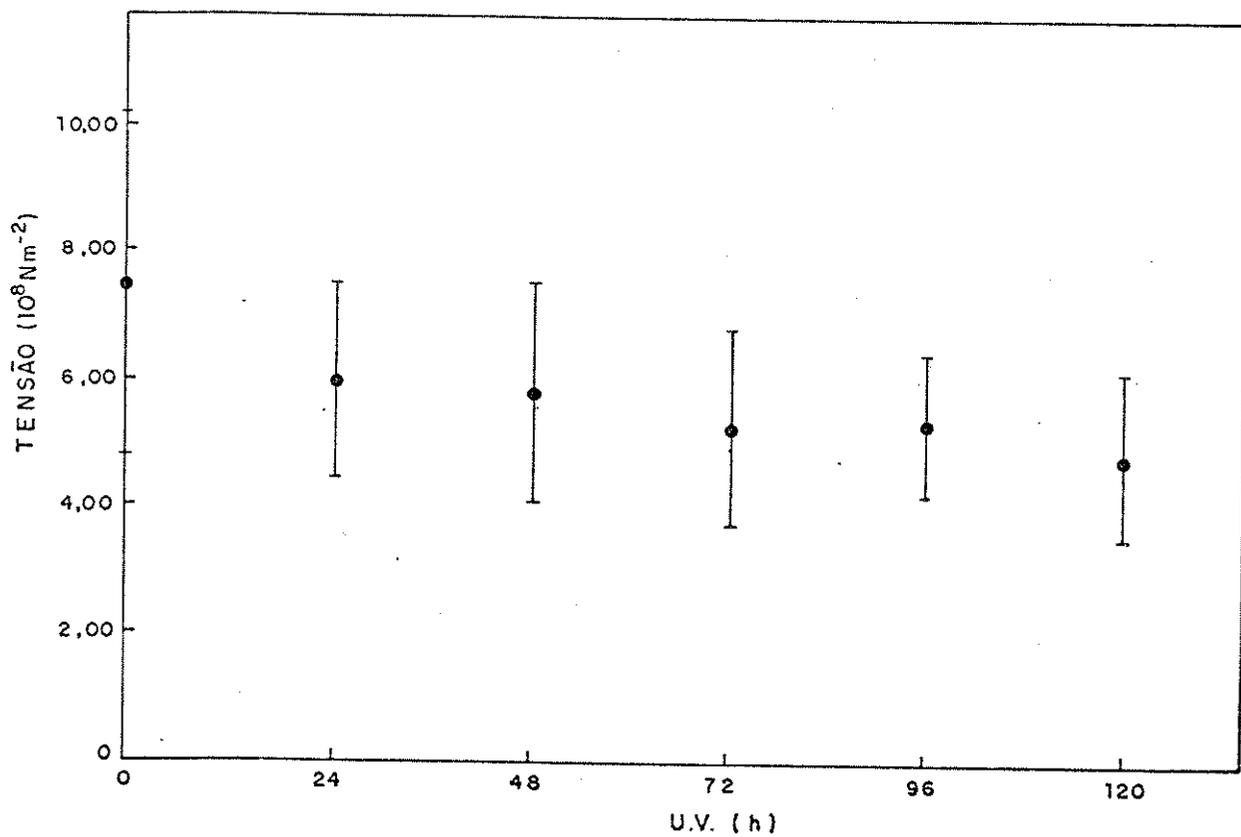
← DEFORMAÇÃO (UNIDADE ARBITRÁRIA)

E

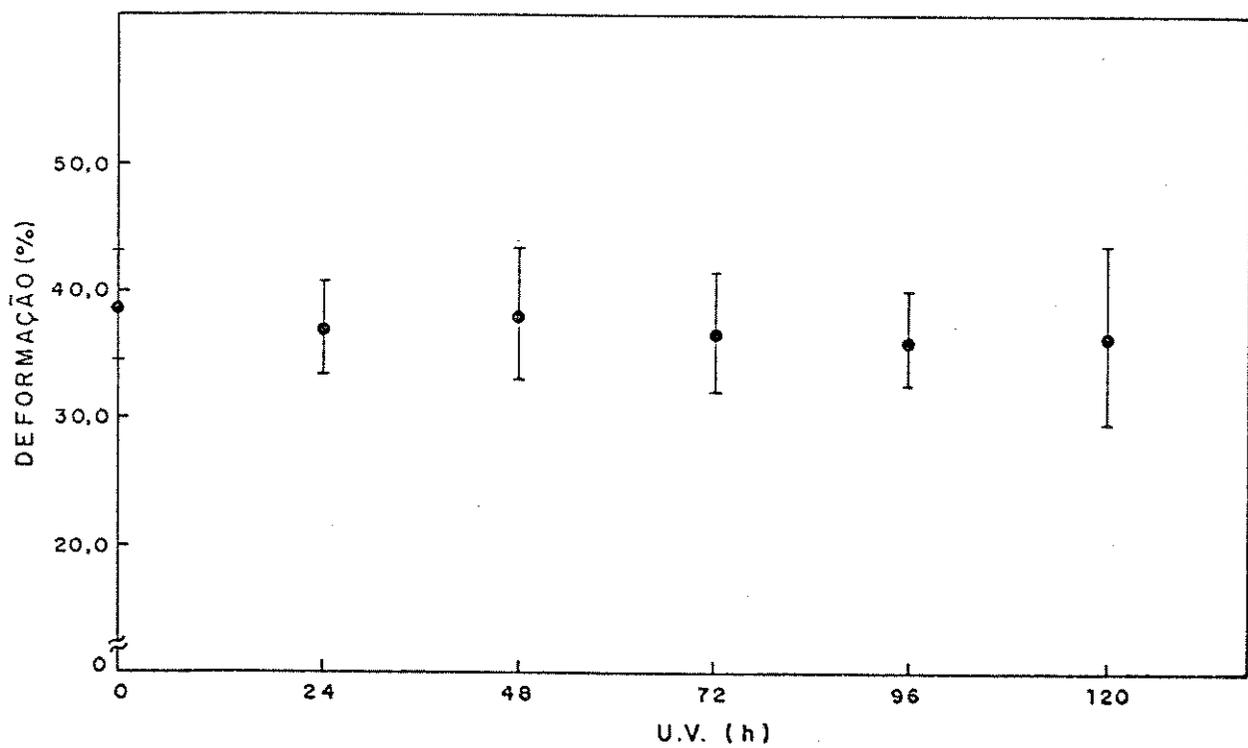


← DEFORMAÇÃO (UNIDADE ARBITRÁRIA)

Figura 3.7 - Sequência de curvas força-deformação de cabelo loiro. (A) sem exposição à luz U.V.; (B) exposto por 24h à luz U.V.; (C) exposto por 48h à luz U.V.; (D) exposto por 72h à luz U.V.; (E) exposto por 96h à luz U.V.; (F) exposto por 120h à luz U.V.



A



B

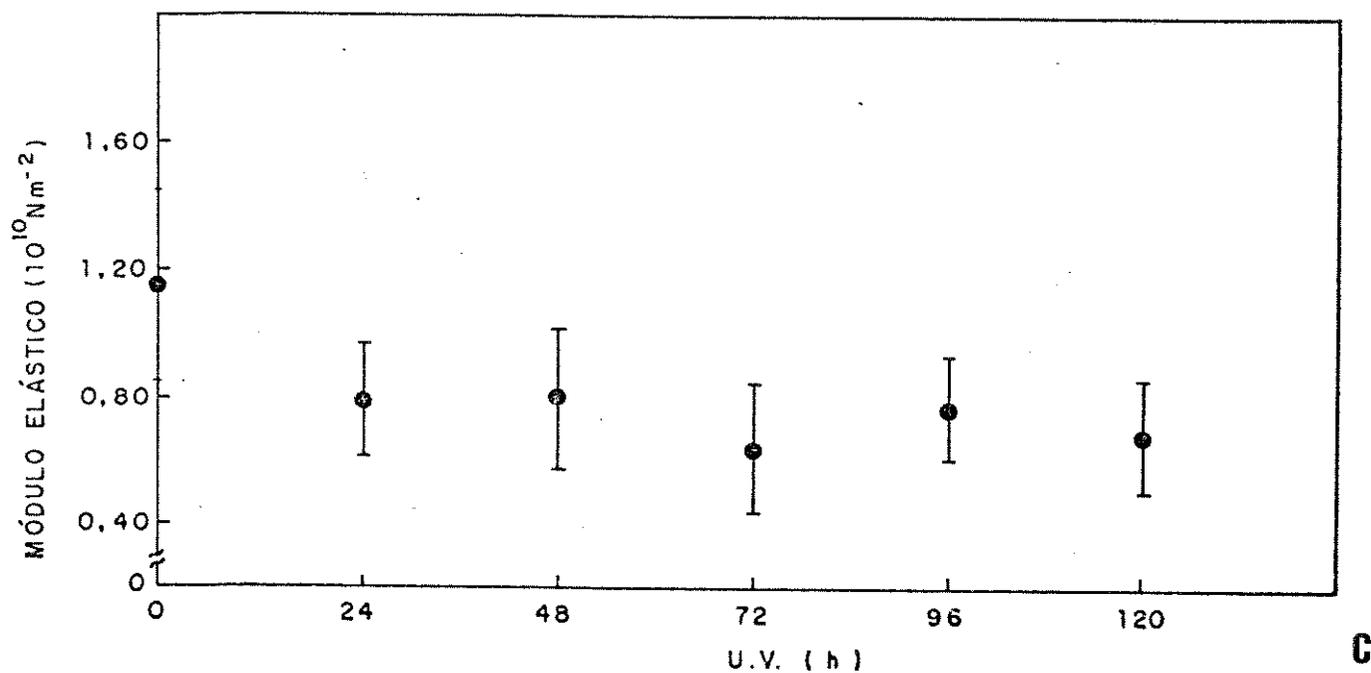
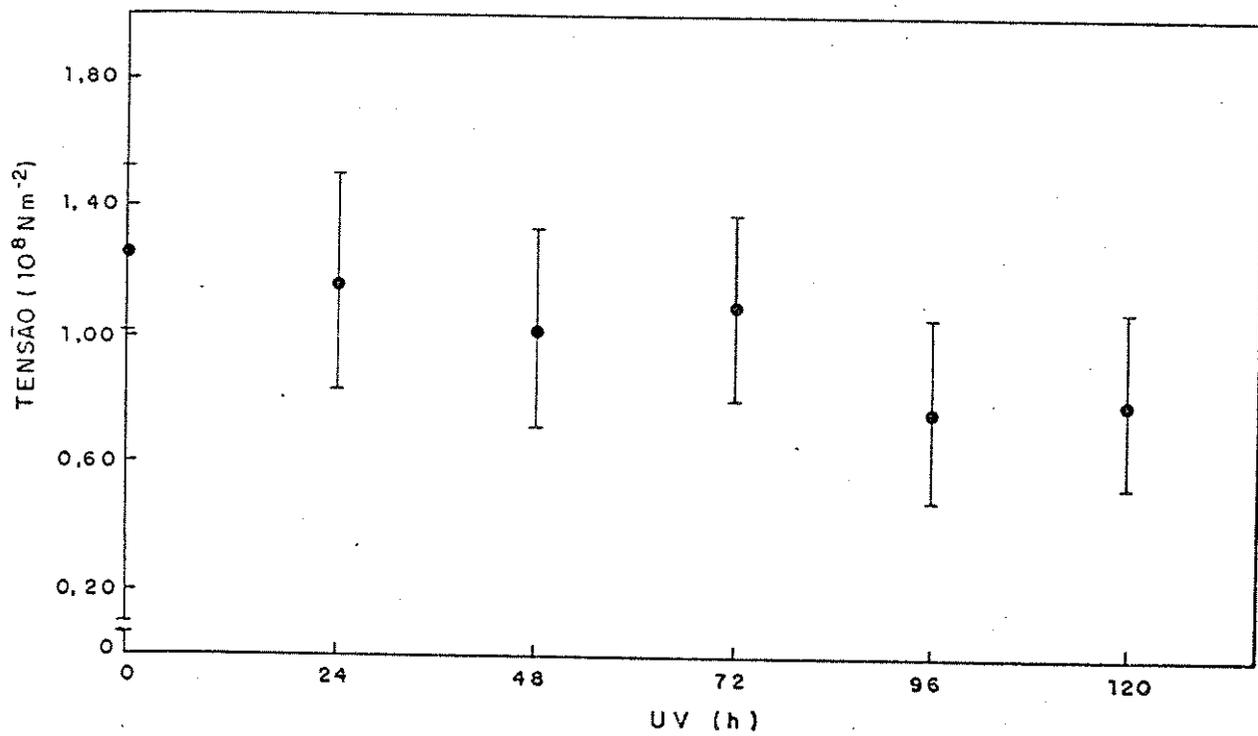
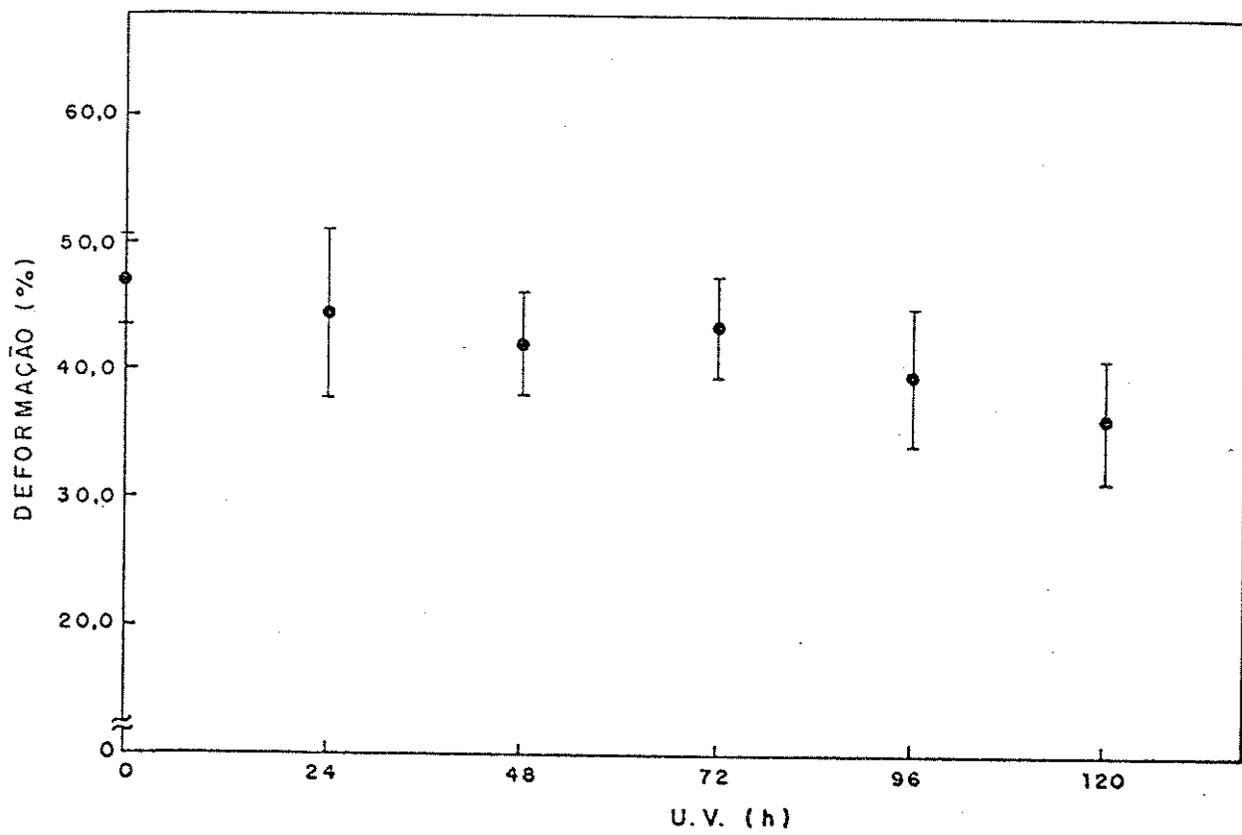


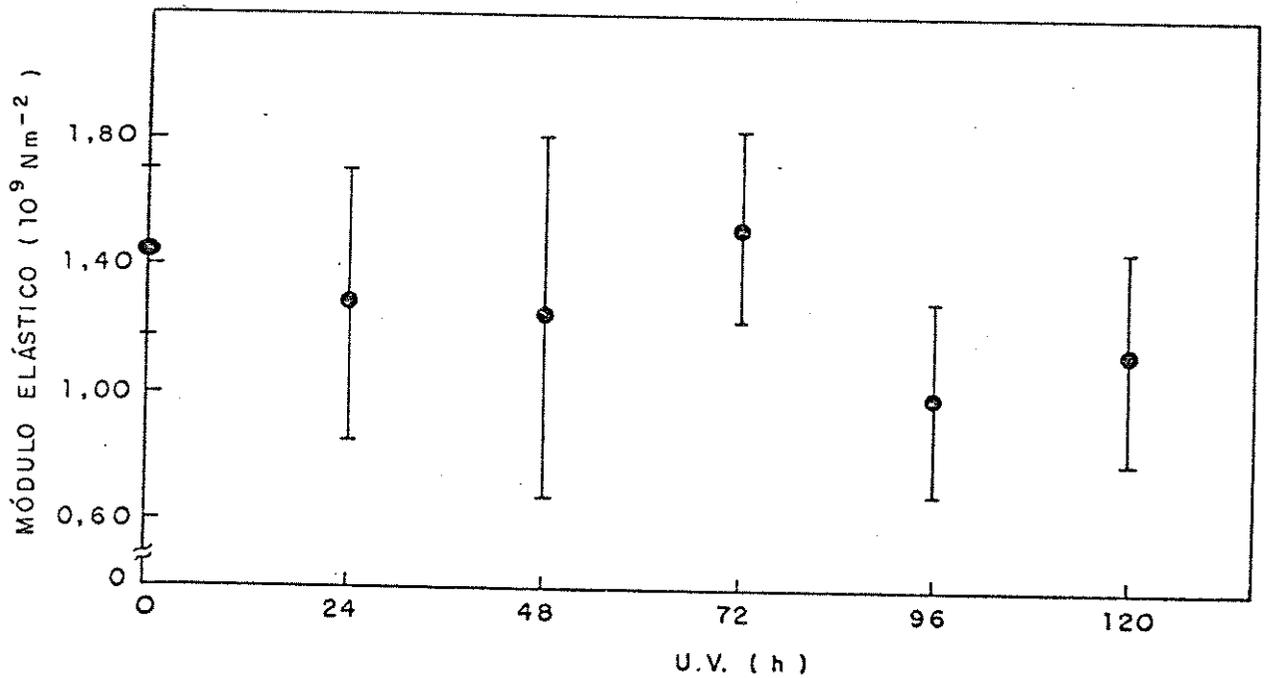
Figura 3.8 - Gráficos dos parâmetros obtidos com as curvas força-deformação do cabelo castanho vs tempo de exposição à luz U.V. (A) tensão de ruptura; (B) porcentagem de deformação à ruptura; (C) módulo elástico.



A

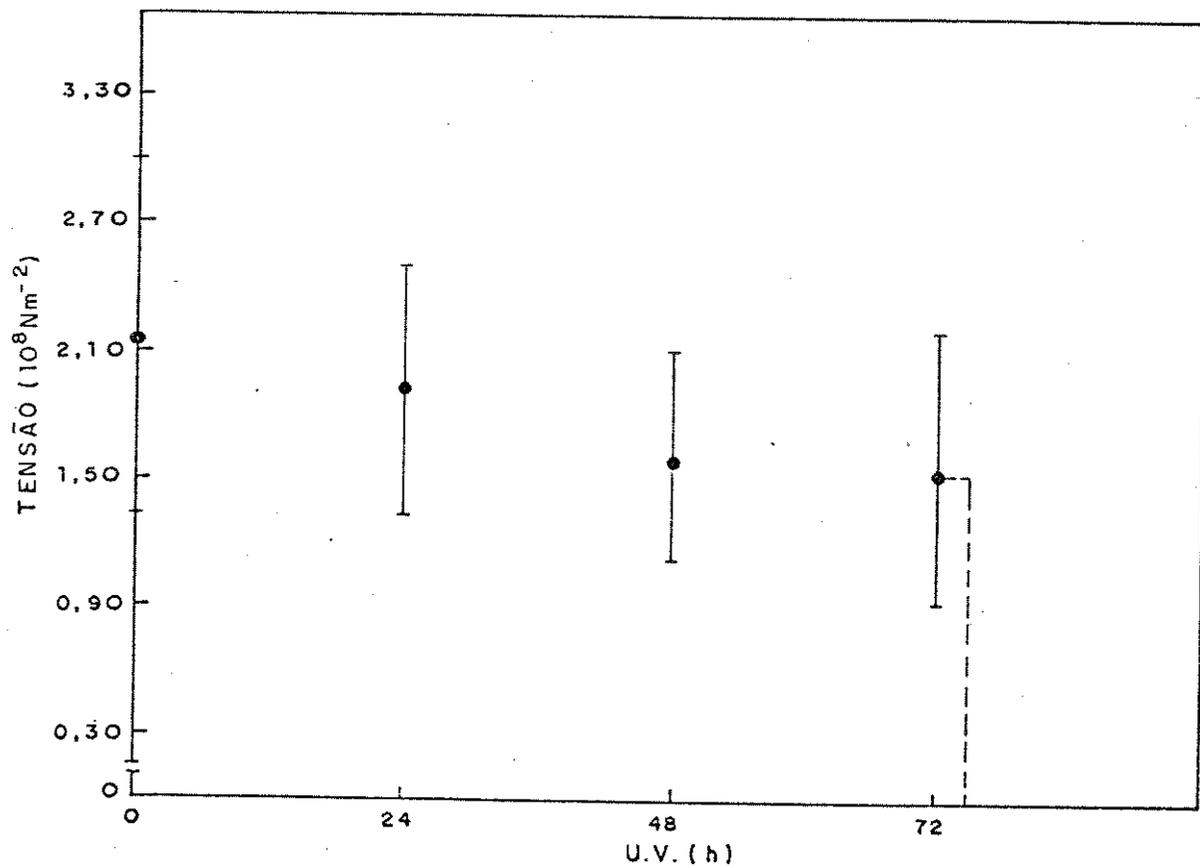


B

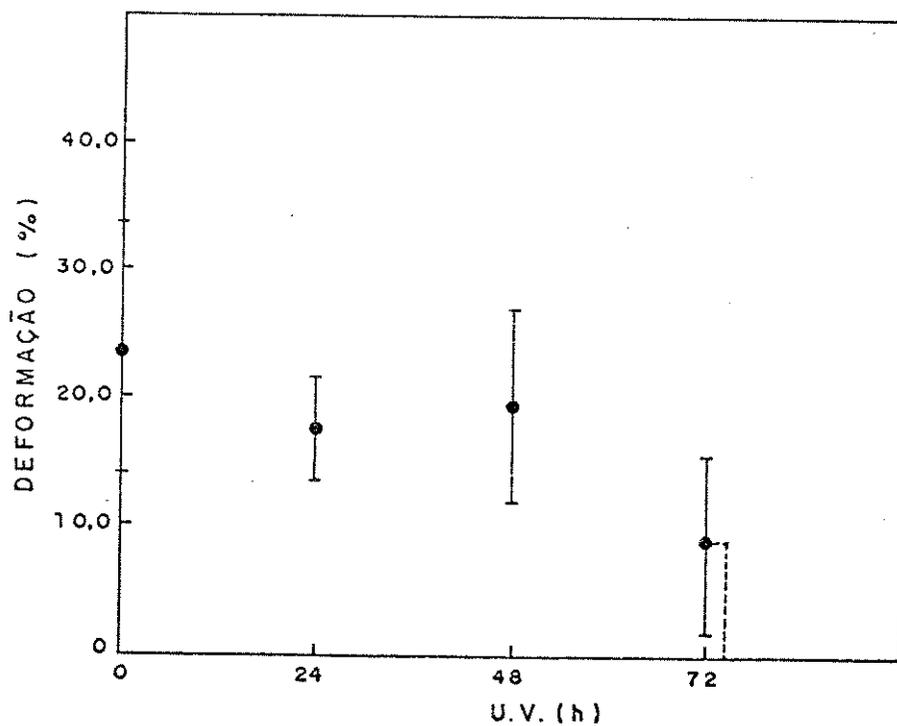


C

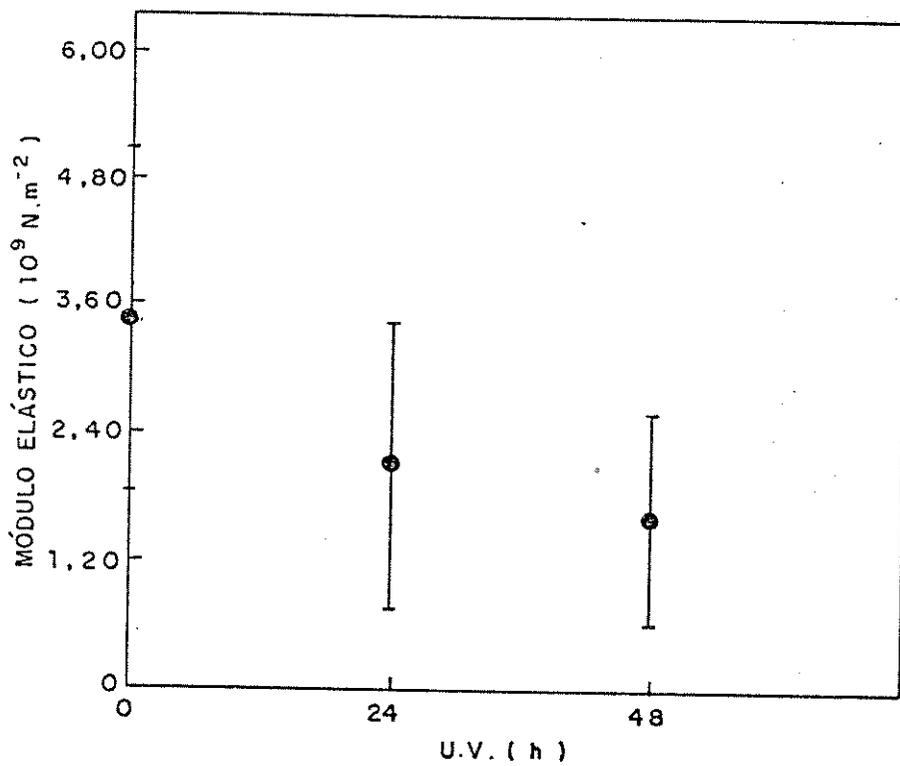
Figura 3.9 - Gráficos dos parâmetros obtidos com as curvas força-deformação do cabelo loiro vs tempo de exposição à luz U.V.. (A) tensão de ruptura; (B) porcentagem de deformação à ruptura; (C) módulo elástico.



A

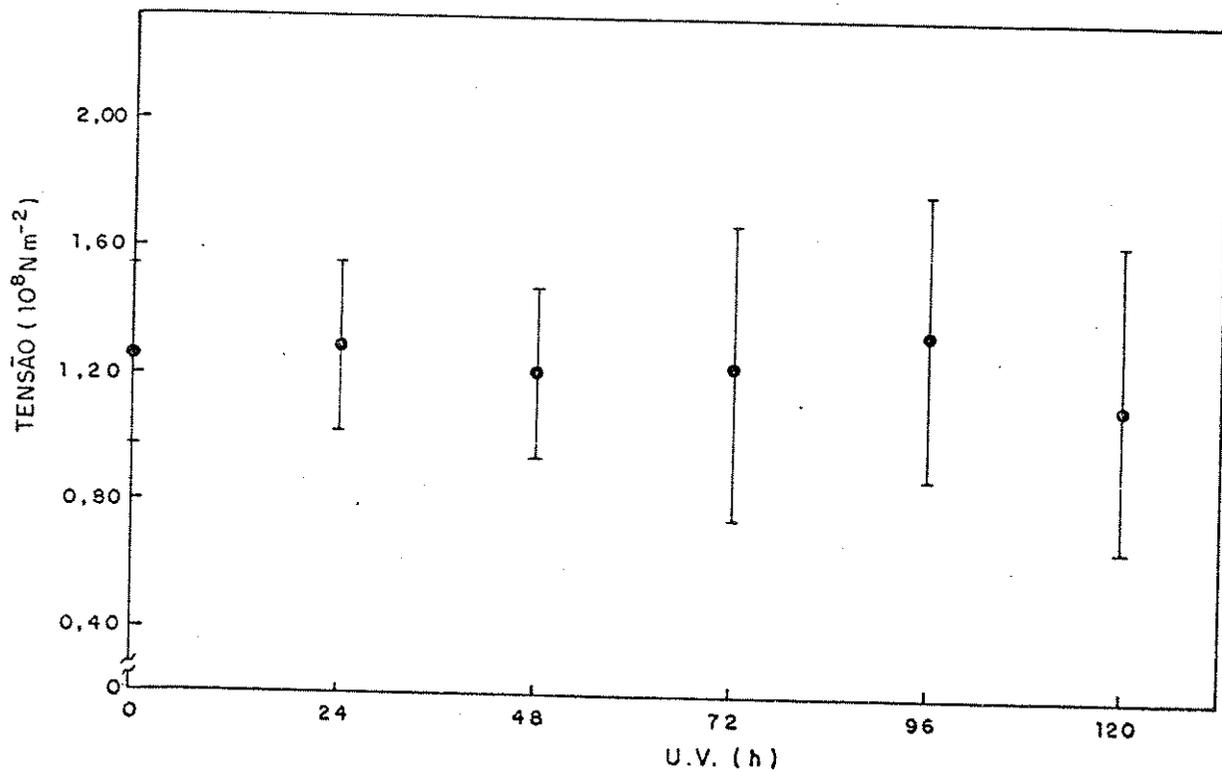


B

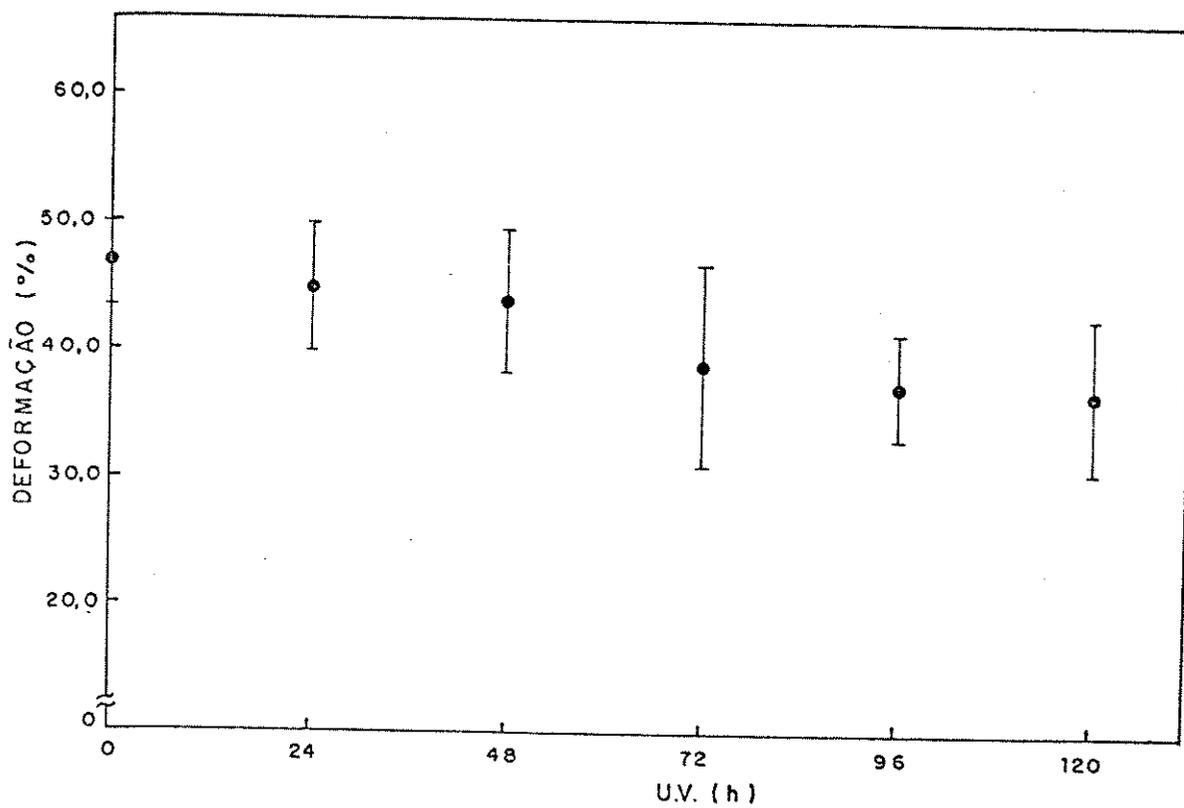


C

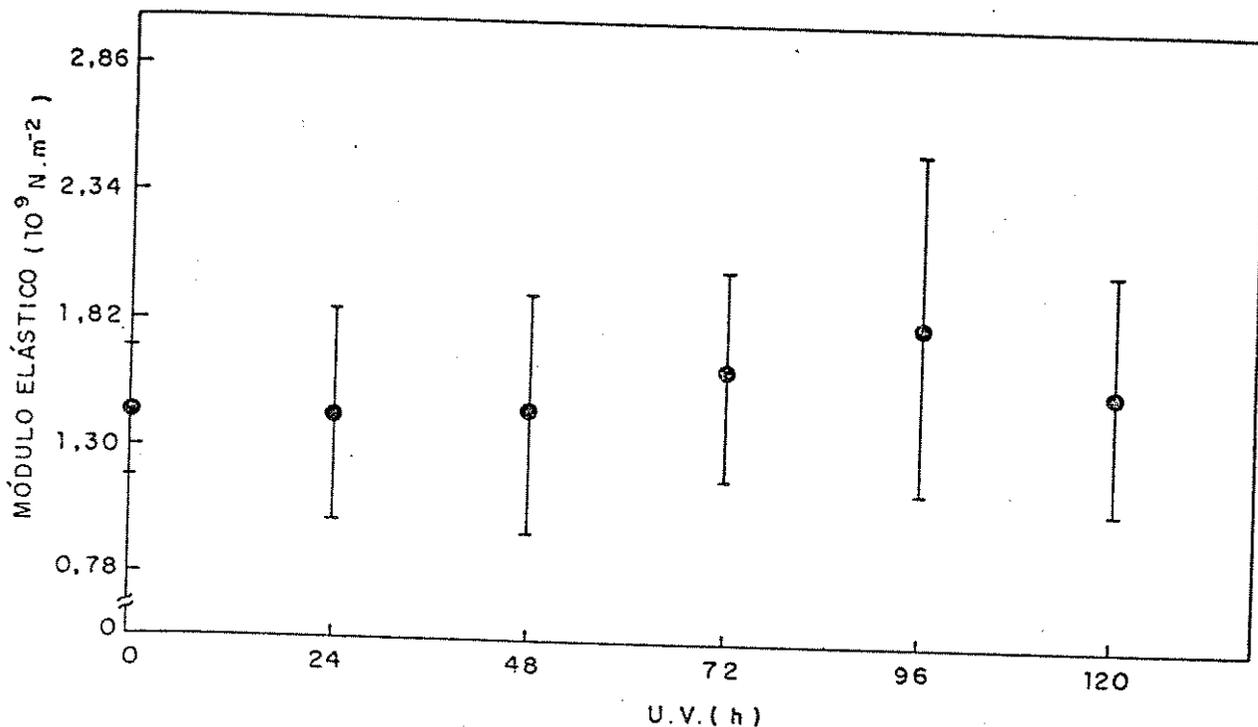
Figura 3.10 - Gráficos dos parâmetros obtidos com as curvas força-deformação do cabelo descolorido vs tempo de exposição à luz U.V. (A) tensão de ruptura; (B) porcentagem de deformação à ruptura; (C) módulo elástico.



A

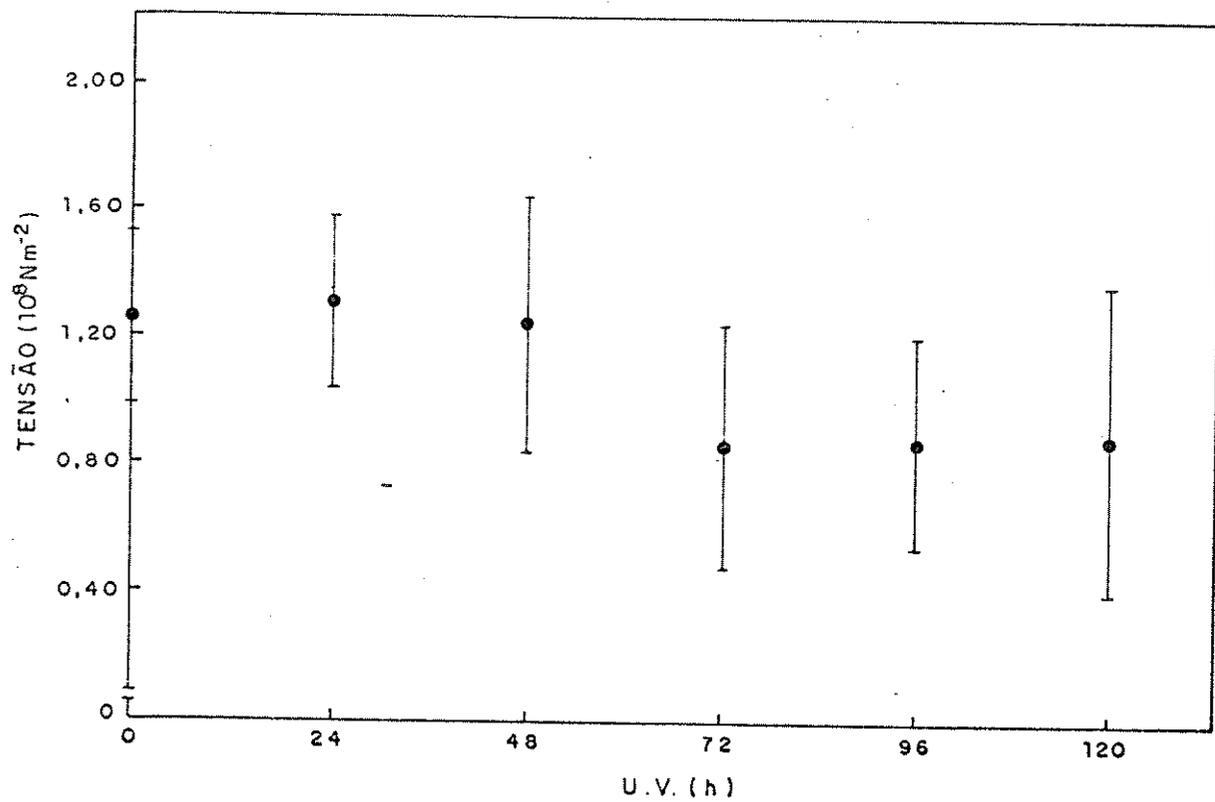


B

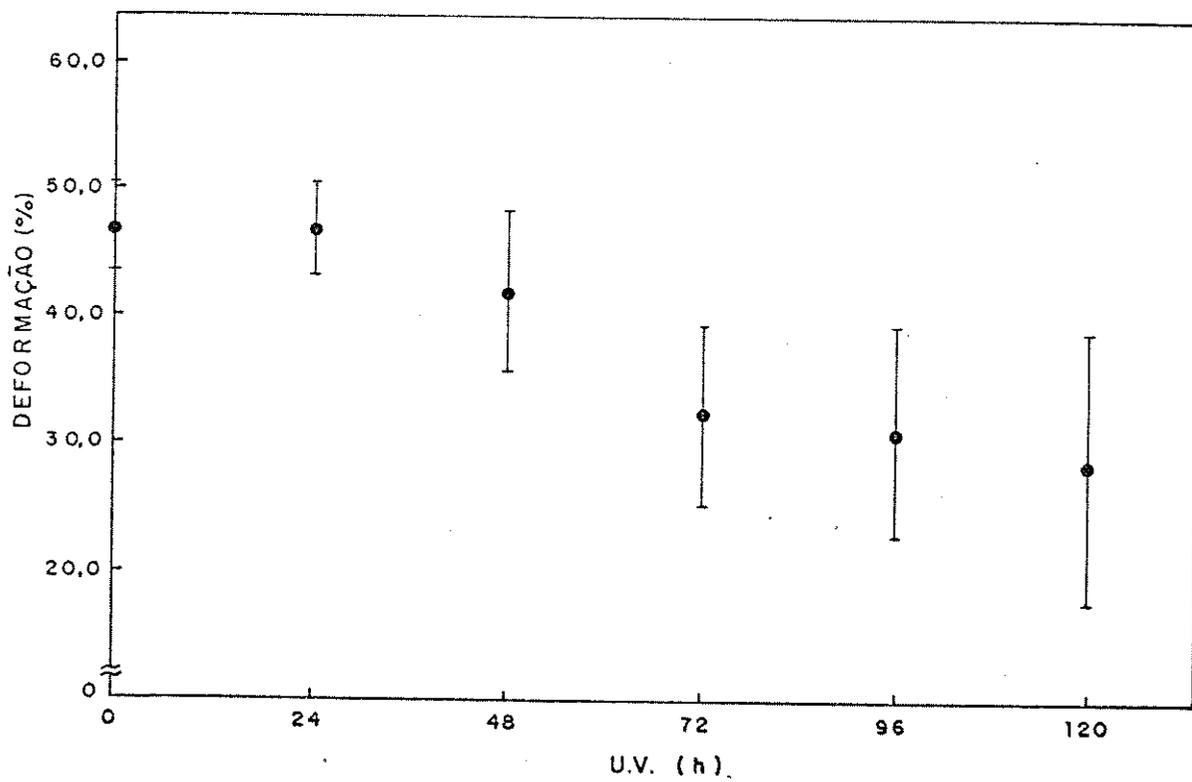


C

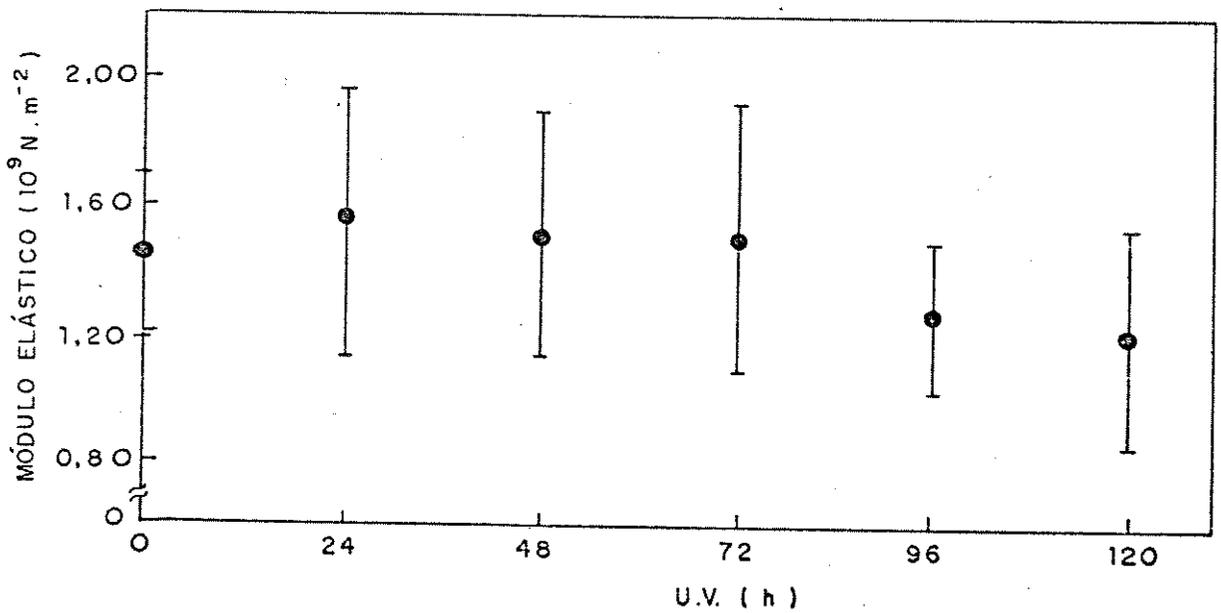
Figura 3.11 - Gráficos dos parâmetros obtidos com as curvas força-deformação do cabelo loiro (irradiado com a fonte envolvida por camisa de vidro pyrex) vs tempo de exposição à luz U.V.. (A) tensão de ruptura; (B) porcentagem de deformação à ruptura; (C) módulo elástico.



A



B



C

Figura 3.12 - Gráficos dos parâmetros obtidos com as curvas força-deformação do cabelo loiro (irradiado com proteção de filtro químico) vs tempo de exposição à luz U.V. (A) tensão de ruptura; (B) porcentagem de deformação à ruptura; (C) módulo elástico.

Figura 3.13 - Diagrama de raios-x de cabelo castanho (radiação $\text{Cu}_{K\alpha}$ filtrada com níquel).

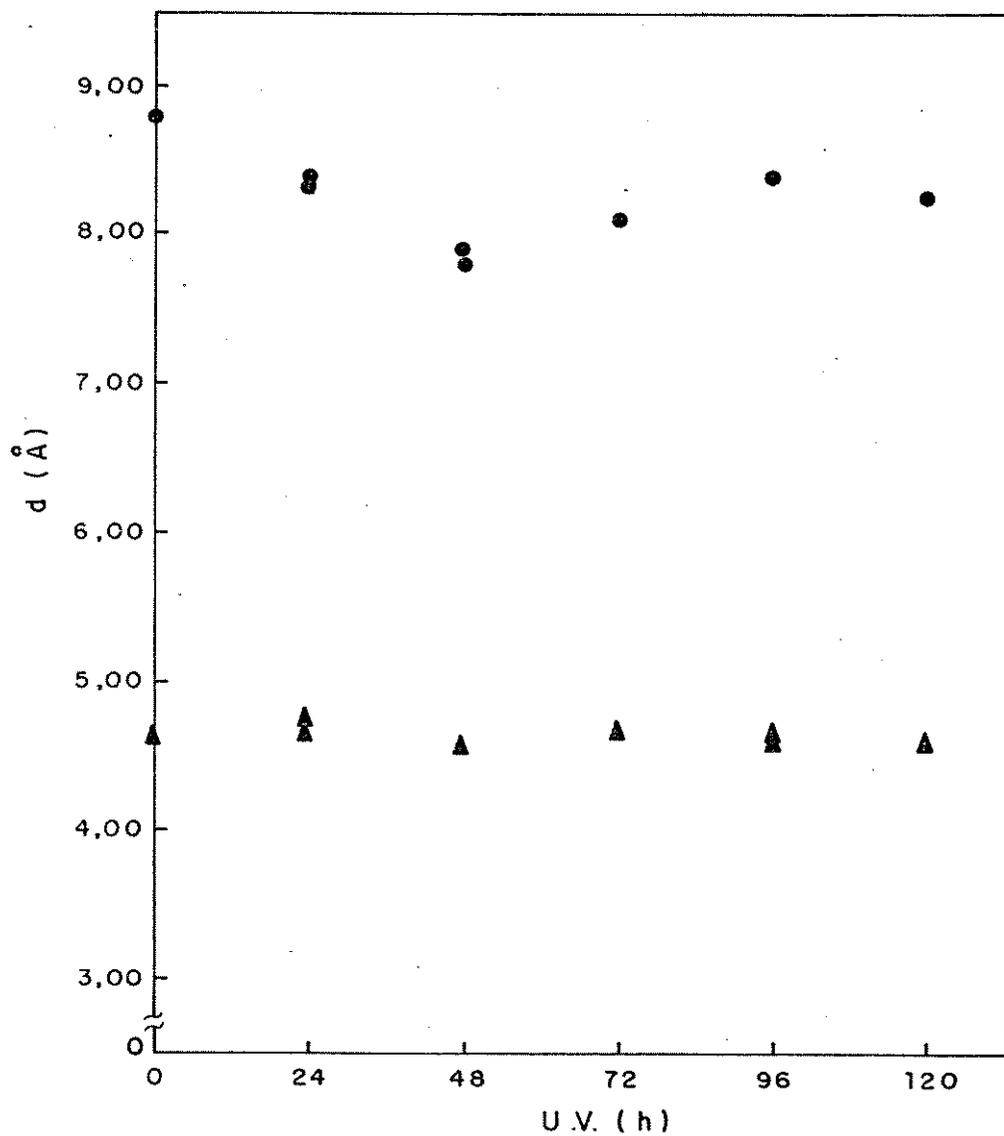


Figura 3.14 - Gráfico das distâncias estruturais correspondentes às reflexões equatorial (•) e meridional (▲) vs tempo de exposição à luz U.V. Cabelo castanho.

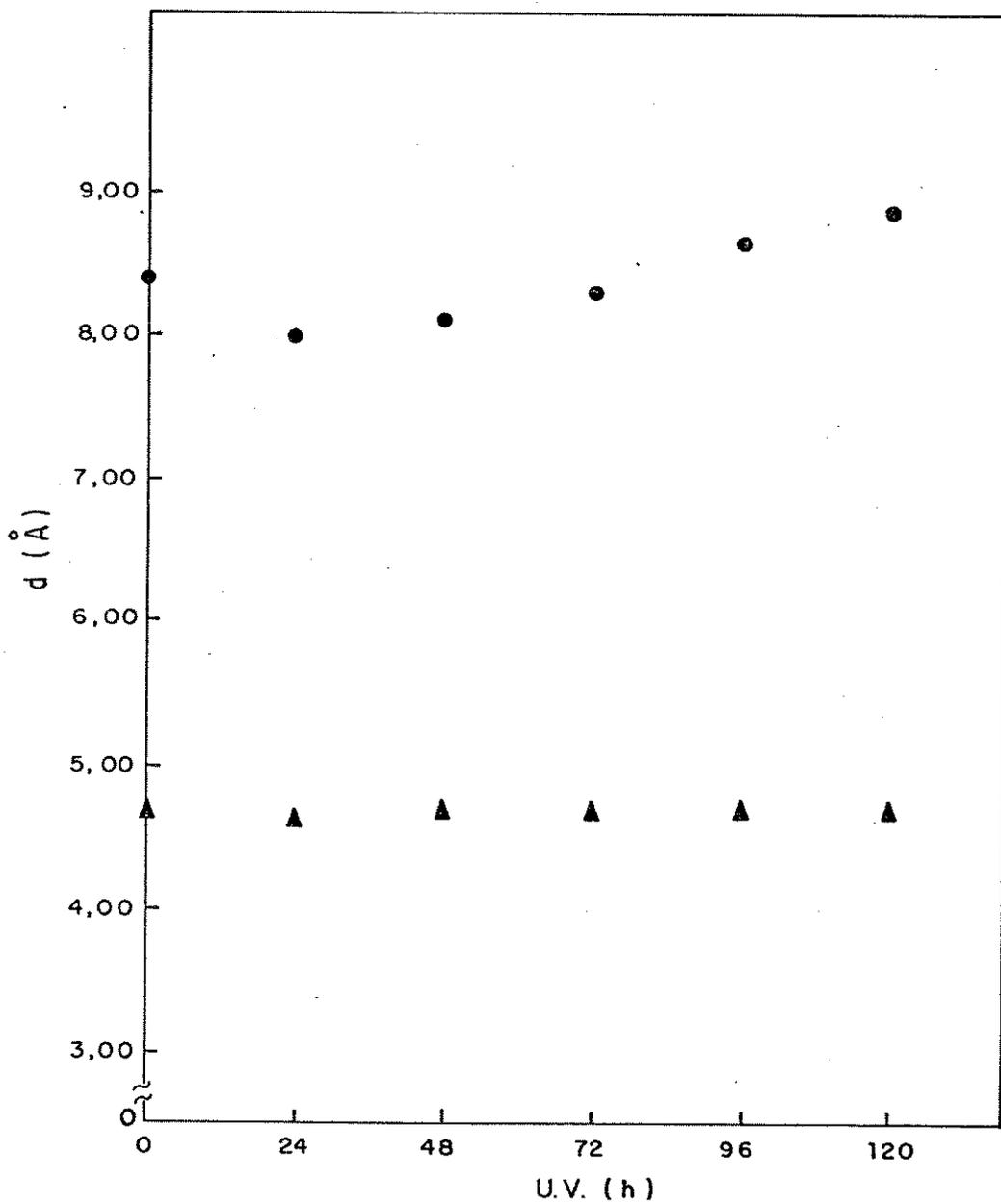


Figura 3.15 - Gráfico das distâncias estruturais correspondentes às reflexões equatorial (●) e meridional (▲) vs tempo de exposição à luz U.V. Cabelo loiro.

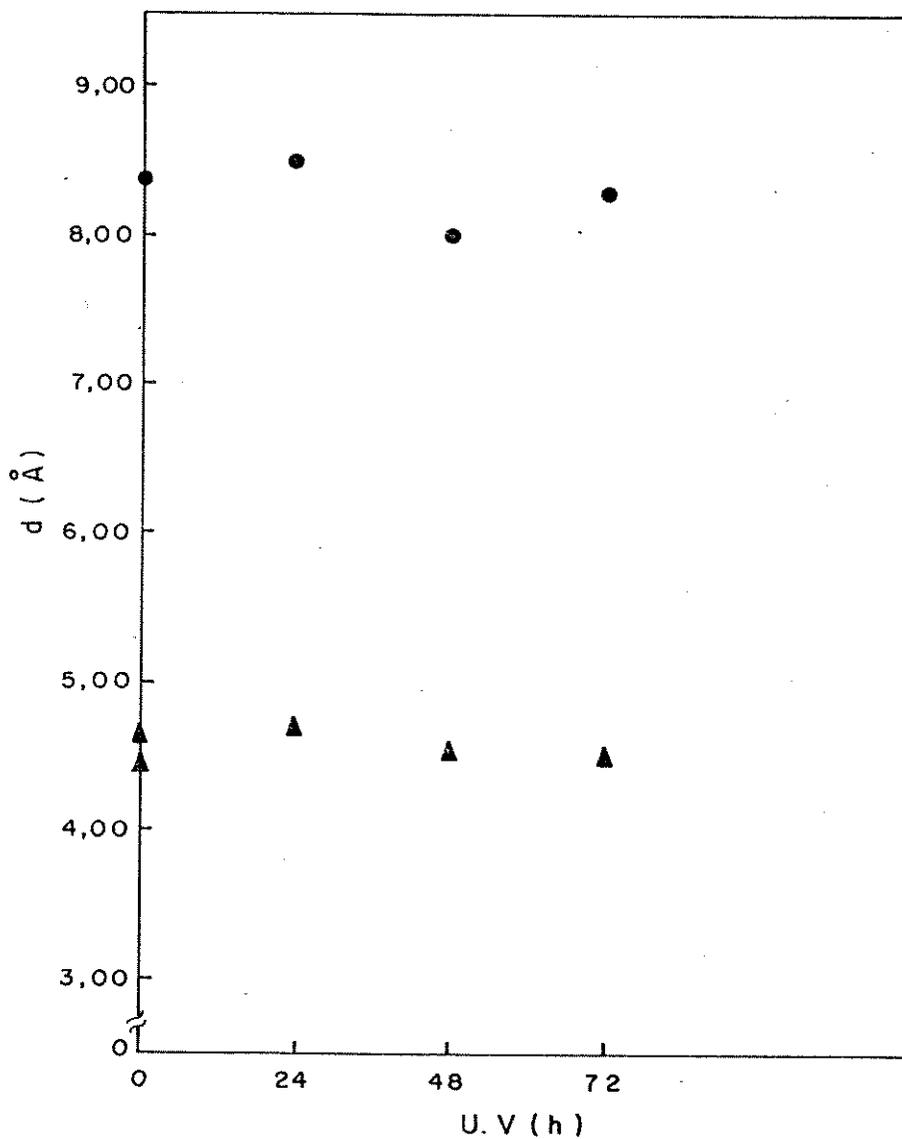


Figura 3.16 - Gráfico das distâncias estruturais correspondentes às reflexões equatorial (●) e meridional (▲) vs tempo de exposição à luz U.V. Cabelo descolorido.

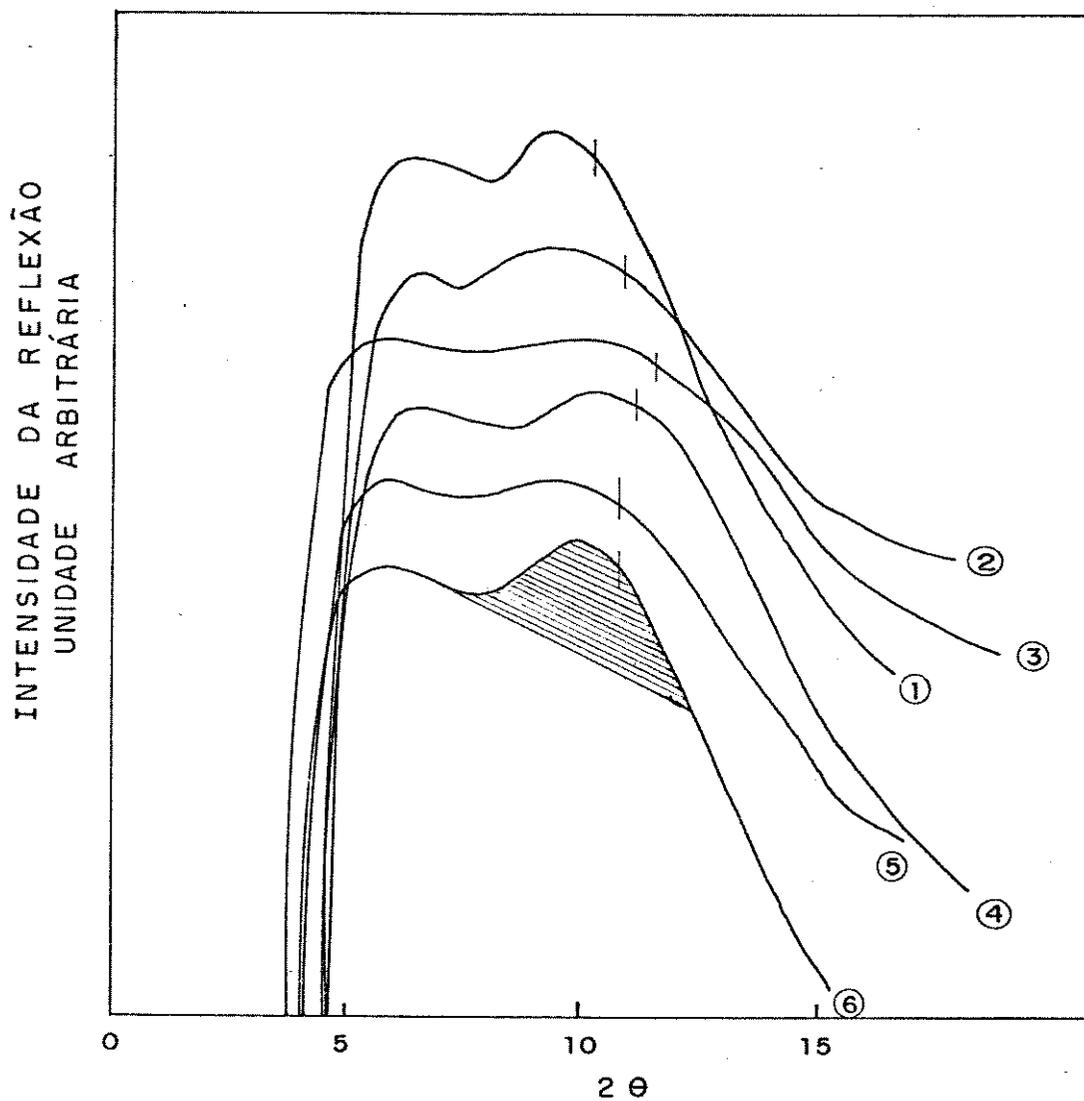


Figura 3.17 - Curvas obtidas em microdensitômetro correspondentes à reflexão equatorial (lado direito). O gráfico está deslocado na escala vertical para maior clareza. Cabelo castanho. 1,2,3,4,5 e 6 correspondem aos períodos de irradiação de 0,24,48,72,96, e 120h.

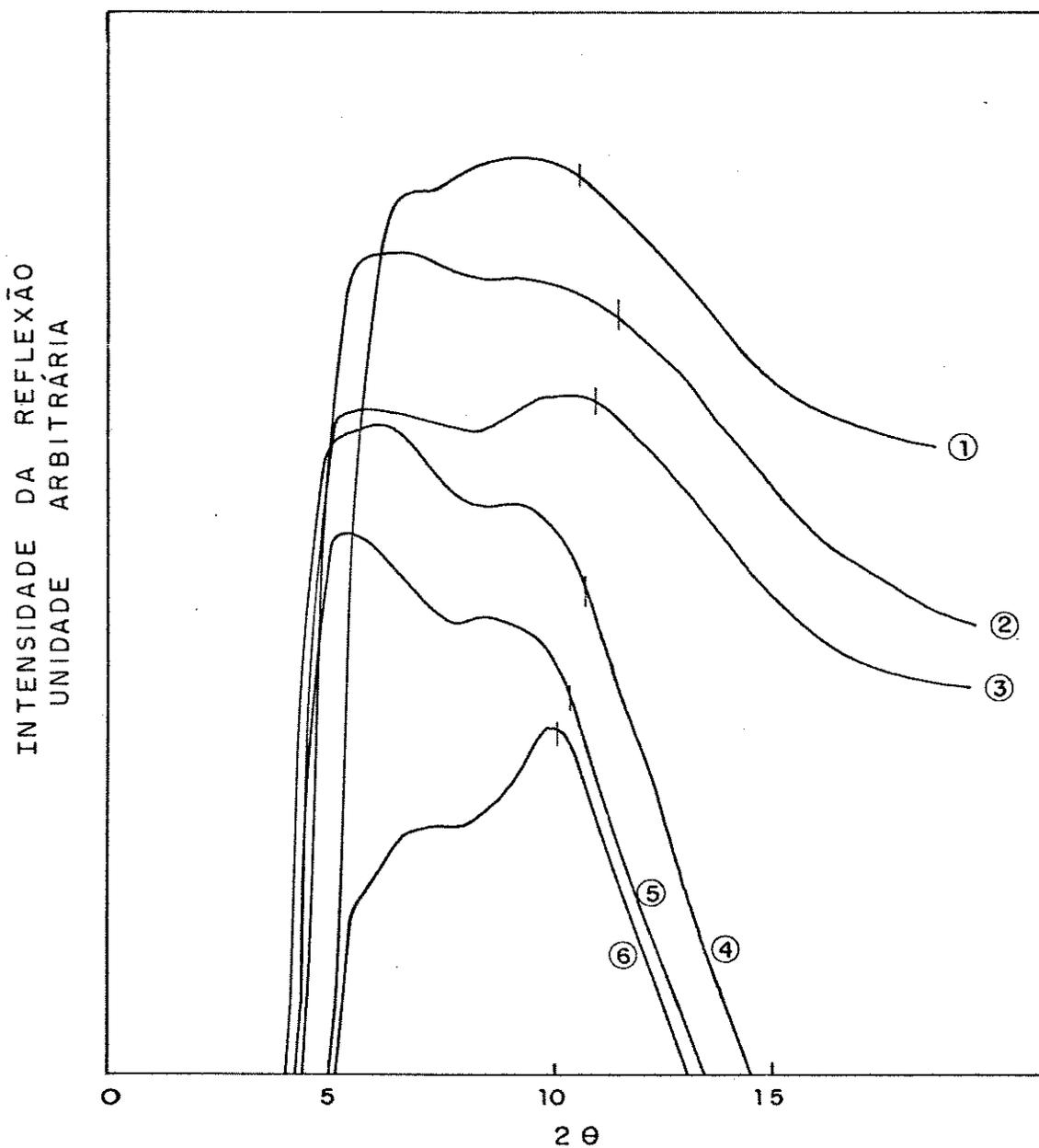


Figura 3.18 - Curvas obtidas em microdensitômetro correspondentes à reflexão equatorial (lado direito). O gráfico está deslocado na escala vertical para maior clareza. Cabelo loiro. 1,2,3,4,5 e 6 correspondem aos períodos de irradiação de 0,24,48,72,96 e 120h.

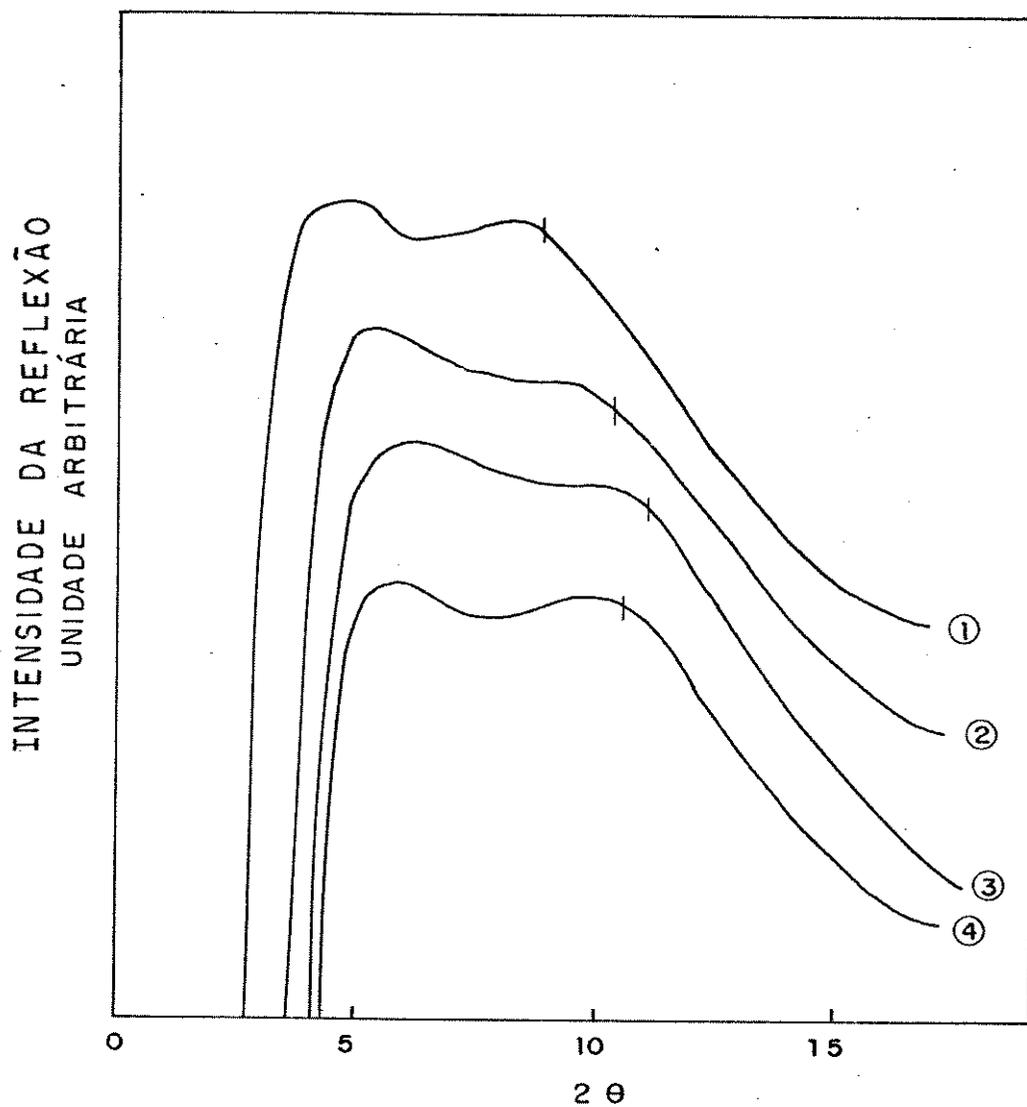


Figura 3.19 - Curvas obtidas em microdensitômetro correspondentes à reflexão equatorial (lado direito). O gráfico está deslocado na escala vertical para maior clareza. Cabelo descolorido. 1,2,3 e 4 correspondem aos períodos de irradiação de 0,24,48 e 72h.

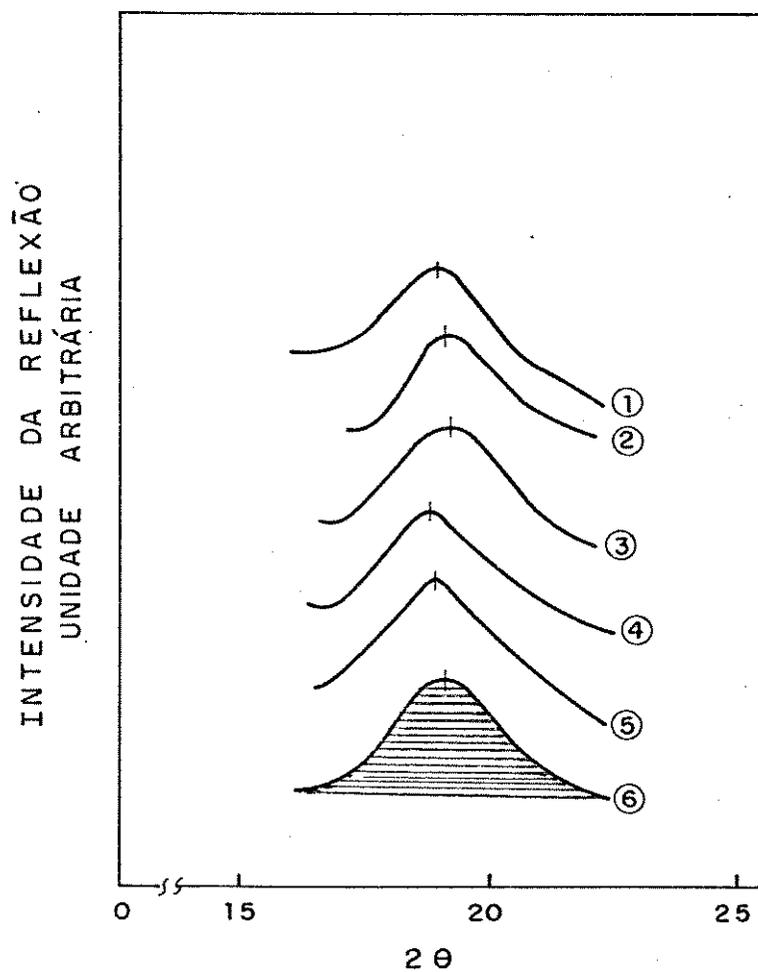


Figura 3.20 - Curvas obtidas em microdensitômetro correspondentes à reflexão meridional (lado direito). O gráfico está deslocado na escala vertical para maior clareza. Cabelo castanho. 1,2,3,4,5 e 6 correspondem aos períodos de irradiação de 0,24,48,72,96 e 120h.

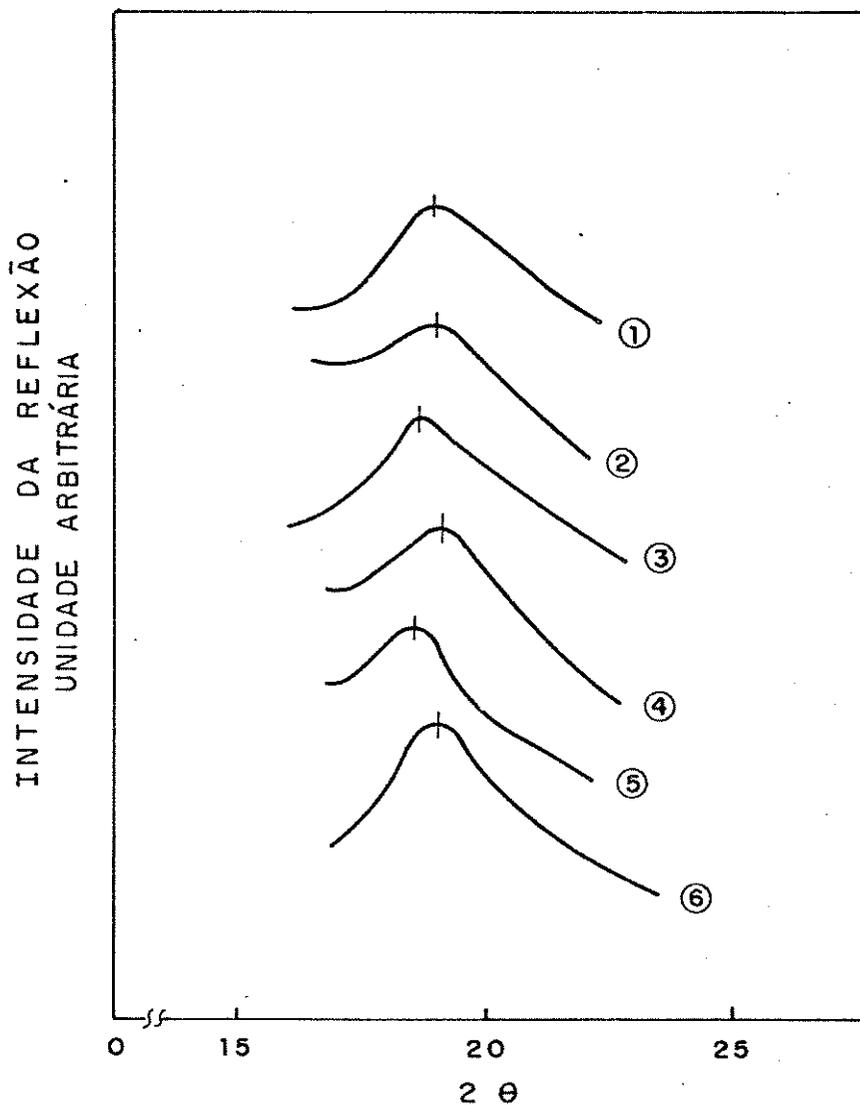


Figura 3.21 - Curvas obtidas em microdensitômetro correspondentes à reflexão meridional (lado direito). O gráfico está deslocado na escala vertical para maior clareza. Cabelo loiro. 1,2,3,4,5 e 6 correspondem aos períodos de irradiação de 0,24,48,72,96 e 120h.

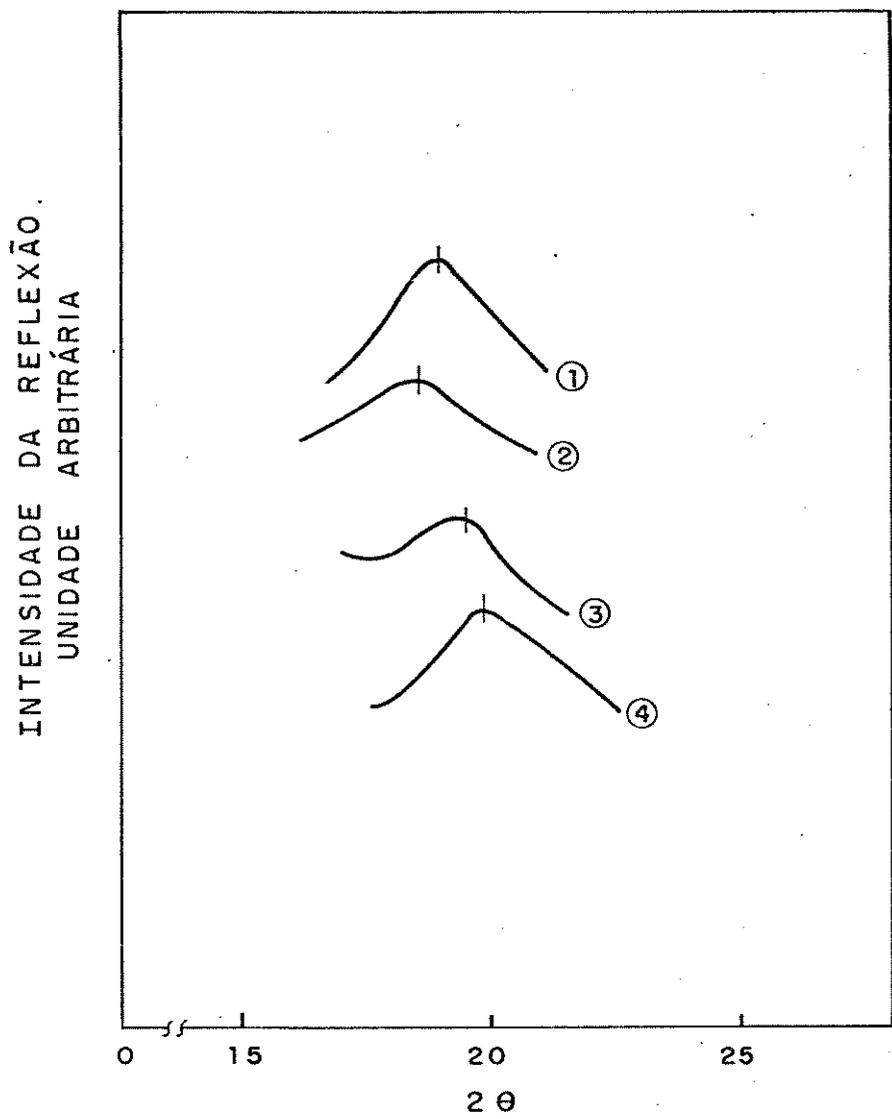


Figura 3.22 - Curvas obtidas em microdensitômetro correspondentes à reflexão meridional (lado direito). O gráfico está deslocado na escala vertical para maior clareza. Cabelo descolorido 1,2,3 e 4 correspondem aos períodos de irradiação de 0,24,48 e 72h.

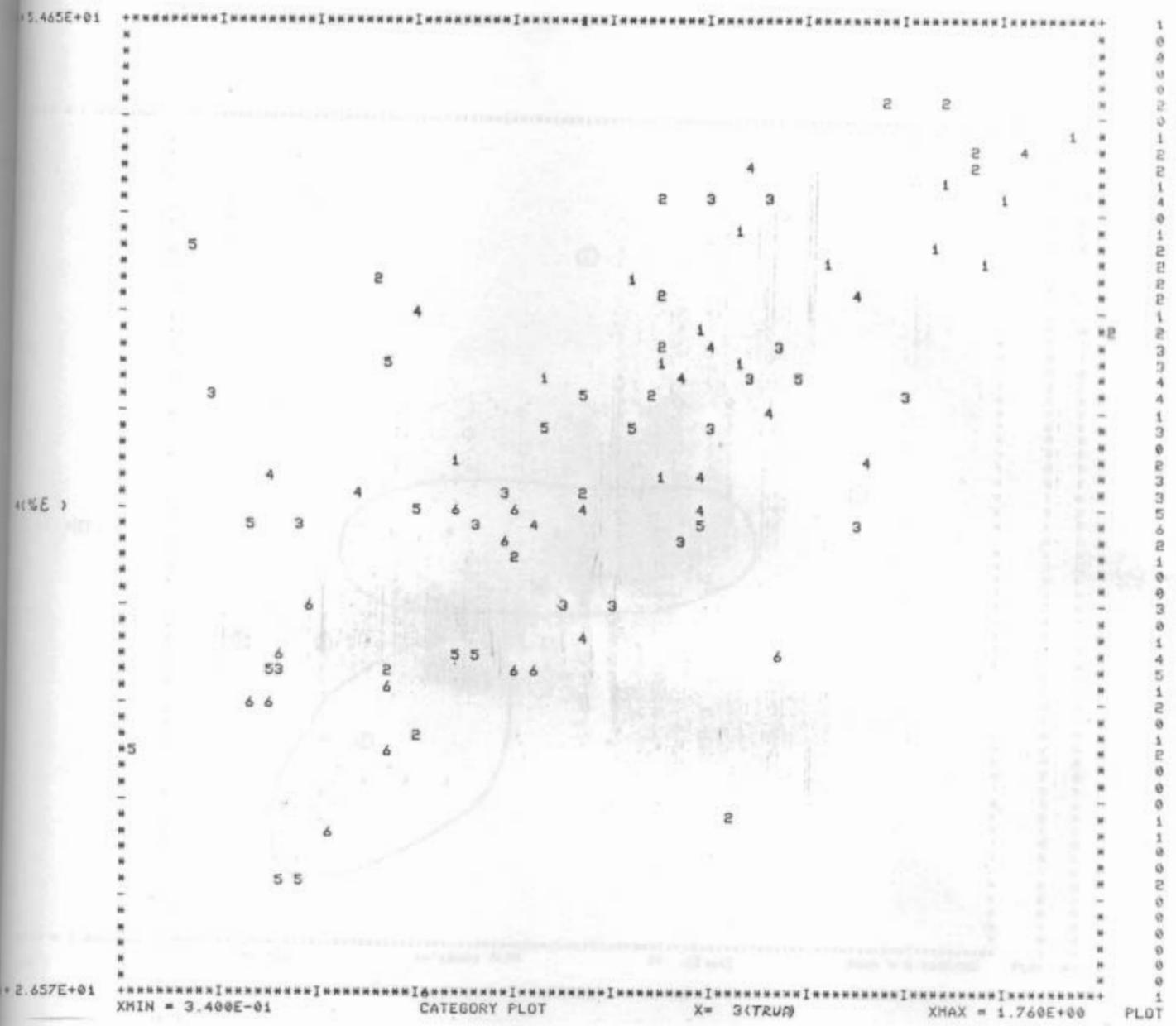


Figura 3.23 - Gráfico das variáveis (TRUP vs %E) com maior poder de discriminação entre as categorias para o cabelo loiro.

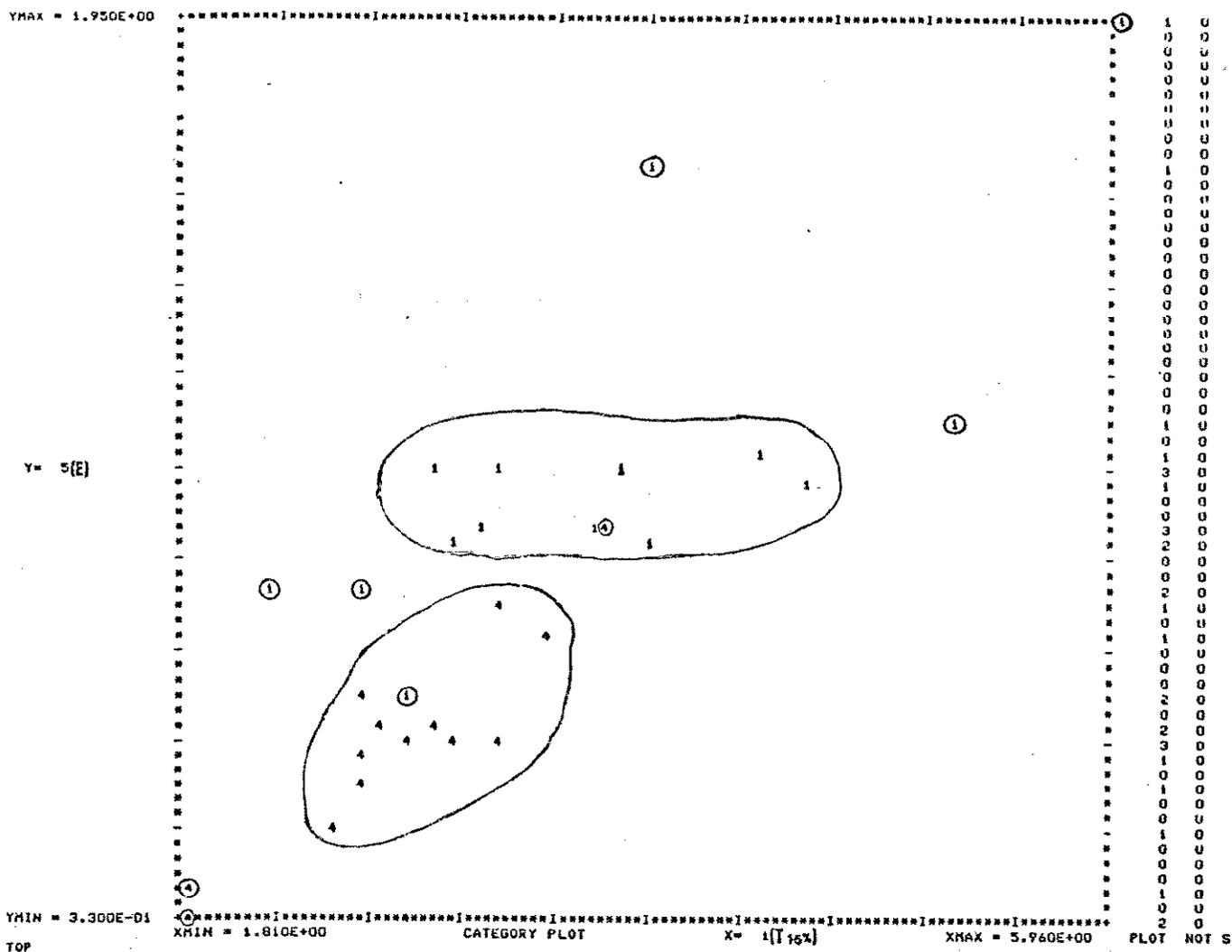


Figura 3.24 - Gráfico das variáveis (T15% vs E) com maior poder de discriminação entre as categorias sem irradiação (1) e irradiado durante 72h (4) para o cabelo castanho.

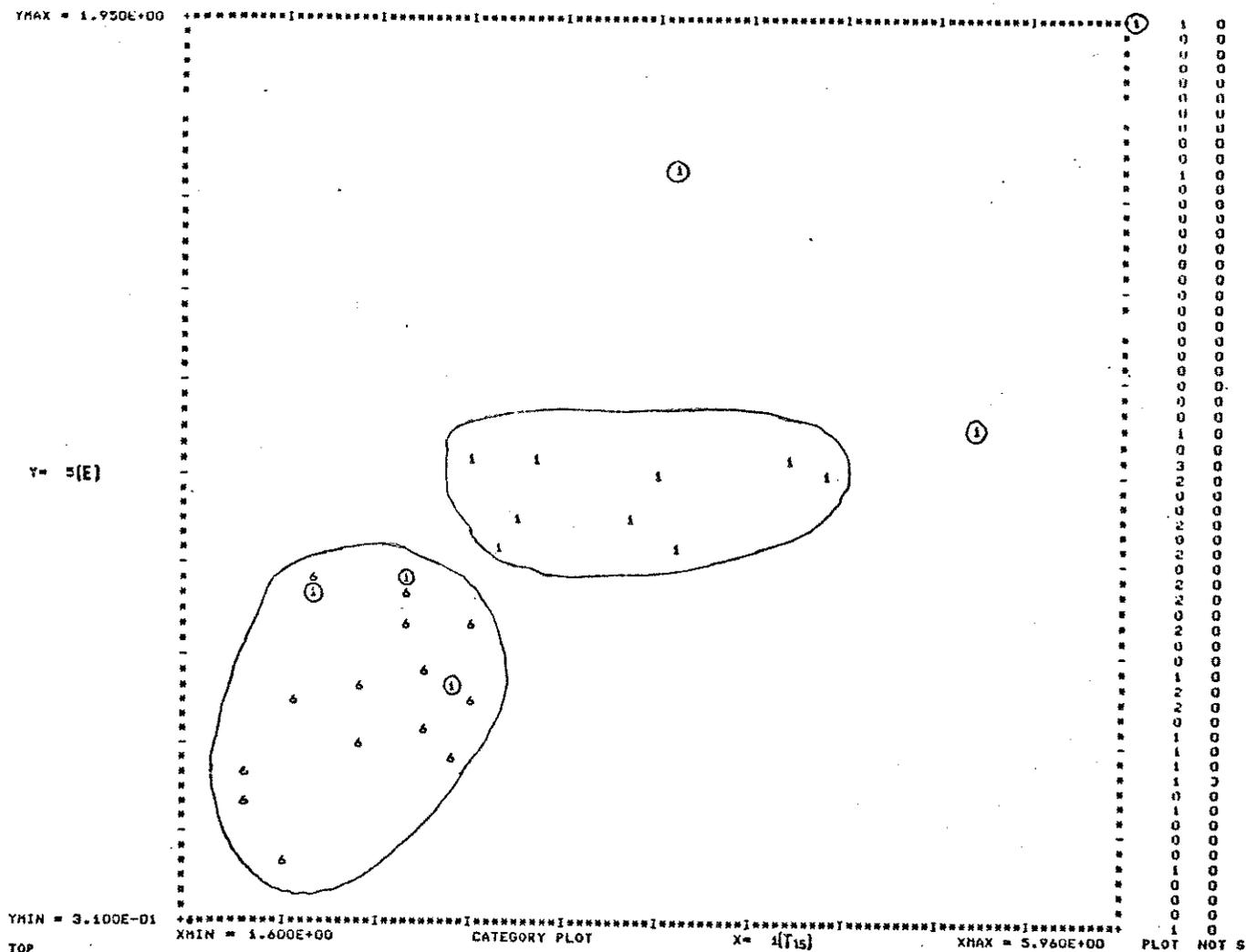


Figura 3.25 - Gráfico das variáveis (T15% vs E) com maior poder de discriminação entre as categorias sem irradiação (1) e irradiado durante 120h (6) para o cabelo castanho.

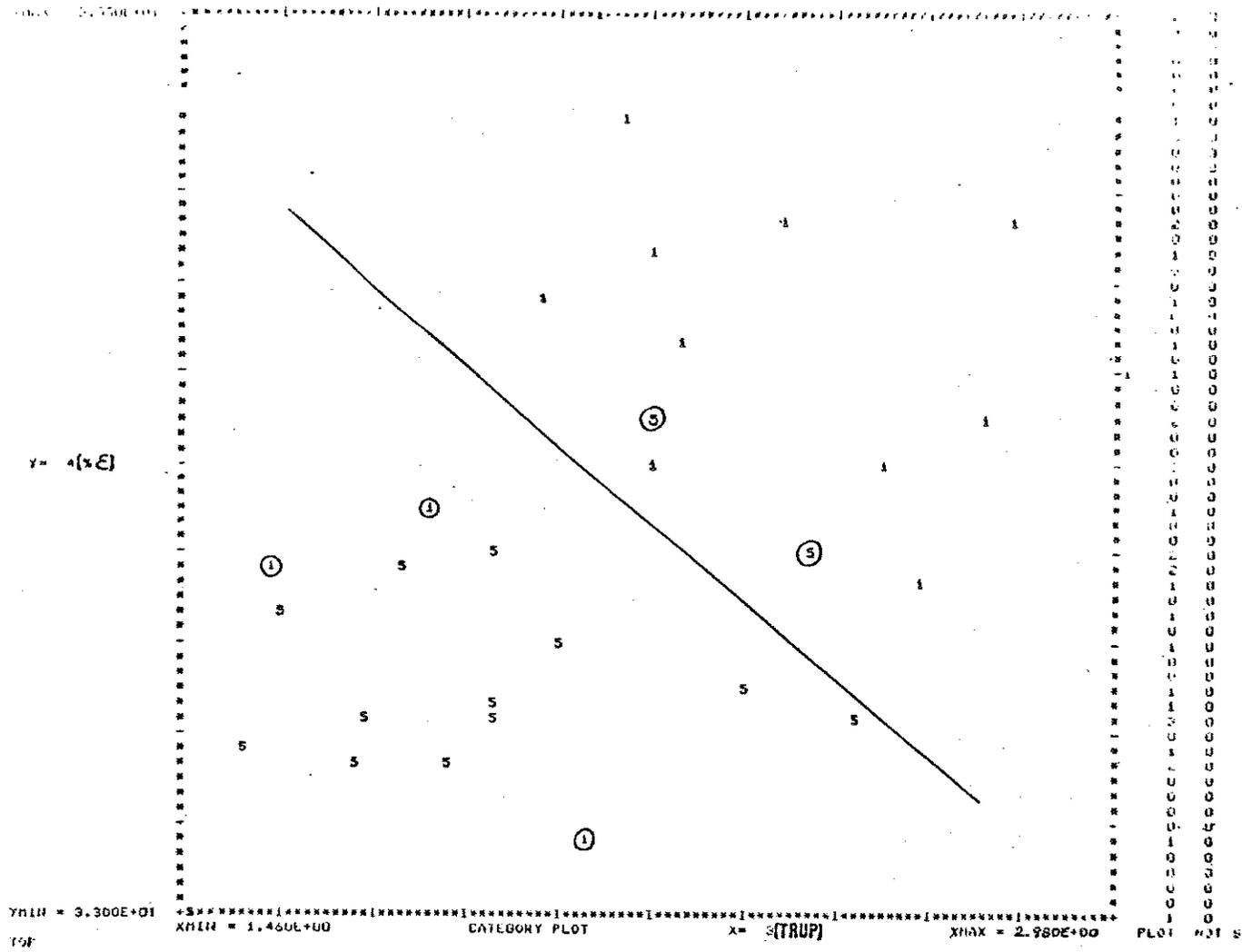


Figura 3.26 - Gráfico das variáveis (TRUP vs %E) com maior poder de discriminação entre as categorias sem irradiação (1) e irradiado durante 96h (5) para o cabelo loiro com medida individual de área.

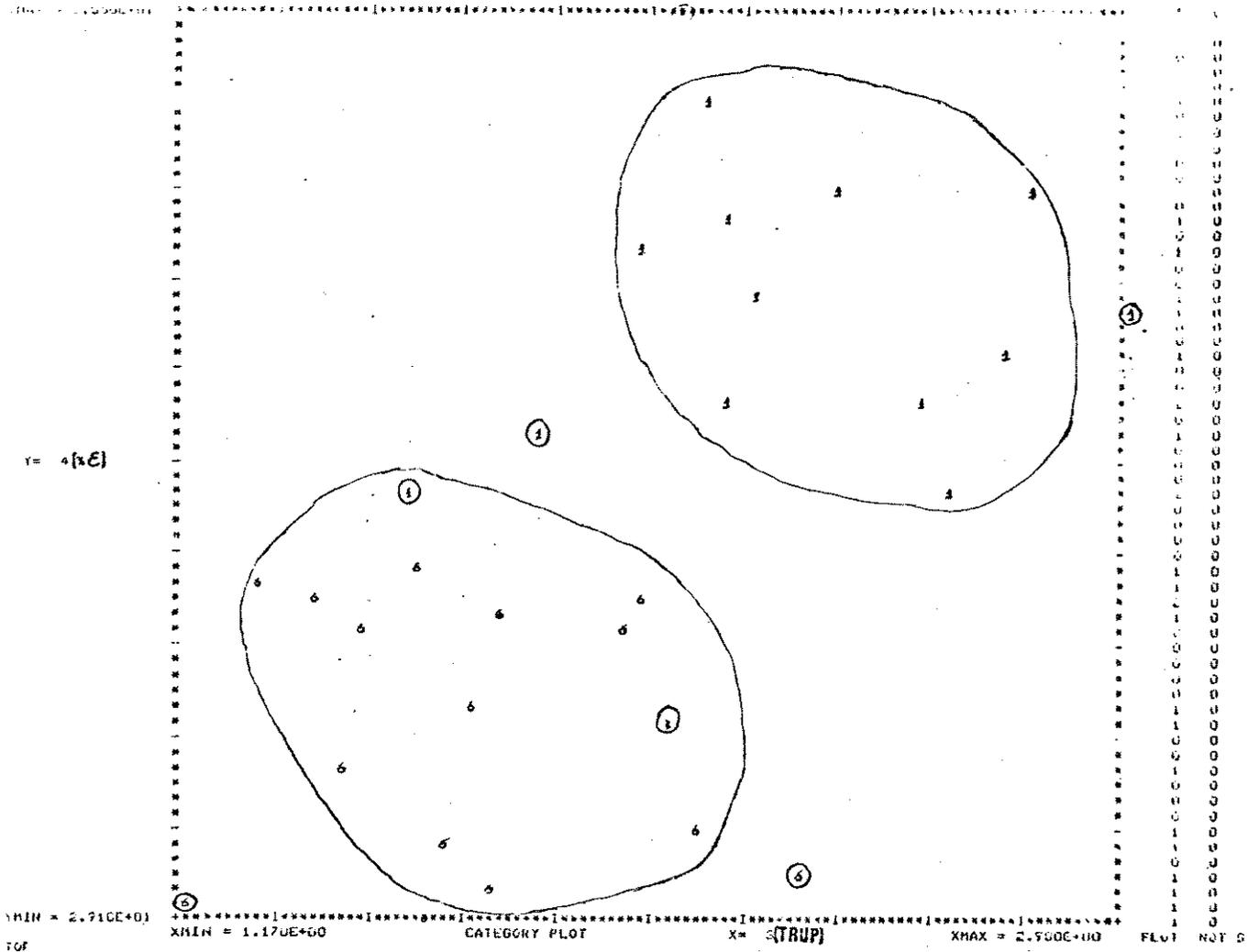


Figura 3.27 - Gráfico das variáveis (TRUP vs %E) com maior poder de discriminação entre as categorias sem irradiação (1) e irradiado durante 120h (6) para o cabelo loiro com medida individual de área.

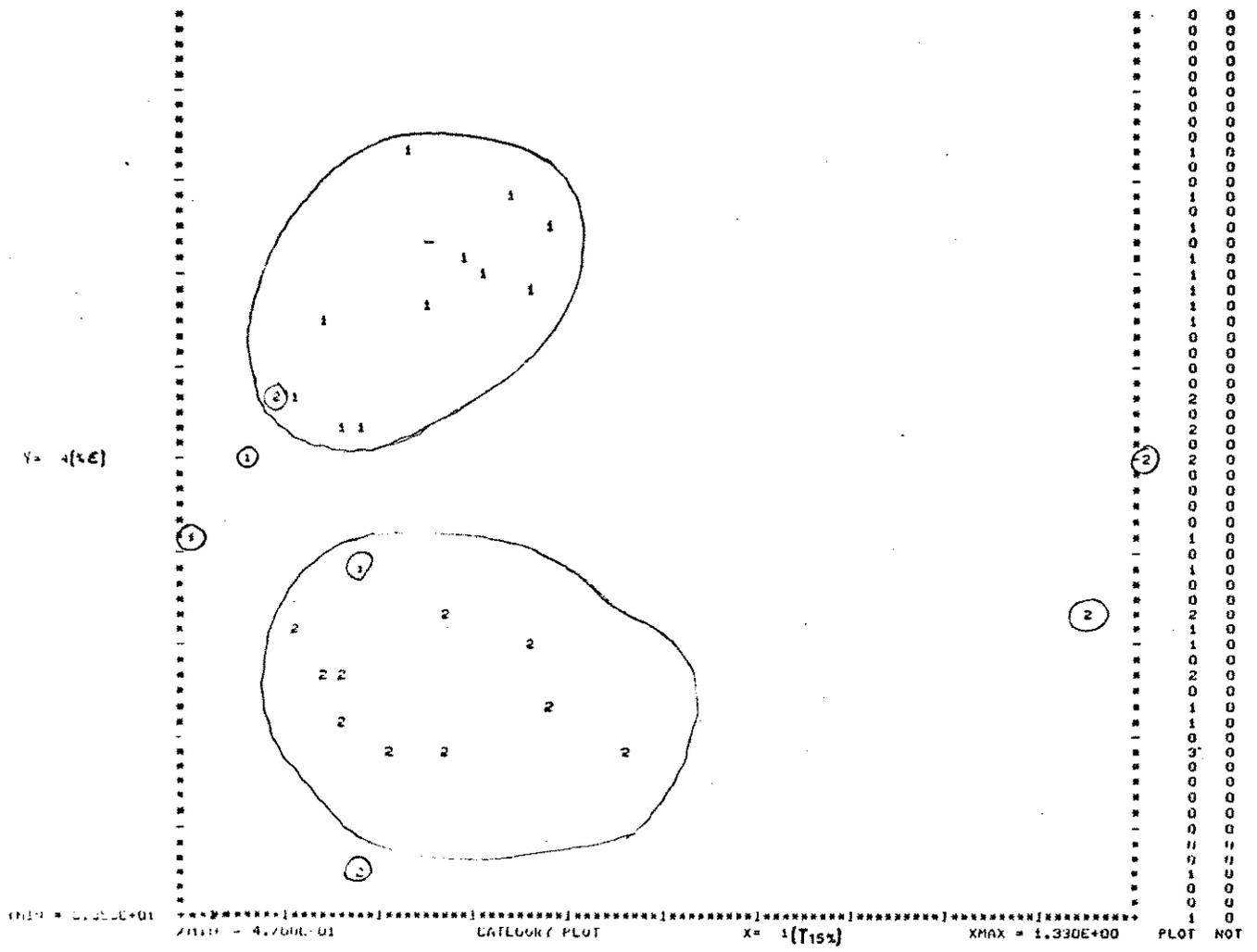


Figura 3.28 - Gráfico das variáveis (T15 vs %E) com maior poder de discriminação entre as categorias sem irradiação (1) e irradiado durante 72h (2) para o cabelo loiro submetido à luz U.V. com proteção do filtro de vidro pyrex.

IV - Discussão

IV.1. - Determinação da Área da Secção Transversal dos Cabelos.

A técnica adaptada para determinação da área da secção transversal dos fios de cabelo não se encontra descrita na literatura para esta finalidade. Entretanto, é uma técnica comumente utilizada em preparações de materiais biológicos para estudo através de microscopia óptica.

Comparada aos métodos existentes, é uma técnica simples. Permite a obtenção dos diâmetros com umidade conhecida sem exigir controle ou manutenção da umidade relativa do ambiente, e também possibilita monitorar a forma das secções transversais e determinar sua área. No entanto, é um método destrutivo e as medidas são demoradas.

Para obtenção das lâminas foram realizados cinco cortes, embora apenas um seja usado na determinação dos diâmetros. Esta precaução é tomada devido à forma como as lâminas são preparadas. Há possibilidade de que algumas secções transversais permaneçam aderidas à lâmina de corte do aparelho ou, que durante a vedação, estas se espalhem ou se sobreponham dificultando as medidas. A escolha do melhor corte é feita considerando-se o número de secções transversais no corte, sua uniformidade e o menor número de secções transversais rompidas ou sobrepostas.

A solução de polivinilpirrolidona, contendo também glicerina

e água, mantém o intumescimento das fibras e melhora o contraste sob o microscópio óptico. Soluções de glicerina e água a determinadas concentrações são usadas para controle de umidade (120). Burte (121) descreve que se lã é colocada em solução de glicerina-água, a água intumescer a fibra e permite a absorção de glicerina. Powers e Barnett (122) fornecem o tempo necessário para o equilíbrio de intumescimento do cabelo em vários solventes incluindo glicerina-água onde o intumescimento ocorre em três dias. A solução de polivinilpirrolidona utilizada contém cerca de 10% de glicerina, entretanto o controle de estabilidade do corte, feito através das medidas de diâmetro e observação do aspecto das secções transversais, não mostra sinais de alteração. Considerando-se o tempo necessário para o equilíbrio de intumescimento, a estabilidade do corte e o fato de não haver nenhuma tendência a um aumento do diâmetro de acordo com a seqüência na qual as leituras das lâminas são realizadas, conclui-se que não devem ter ocorrido mudanças no diâmetro devido ao intumescimento por glicerina.

Os resultados apresentados nas tabelas III.1.1. e III.1.4. indicam uniformidade das fibras a pequenos intervalos de comprimento, entretanto, ocorrem variações dimensionais entre cabelos de um mesmo couro cabeludo, entre os diferentes tipos de cabelo e em um mesmo fio na sua extensão total, como esperado. O desvio padrão da média, obtido em cada um dos pontos onde são realizadas as determinações, é da ordem de 18, 16 e 14% respectivamente para os cabelos castanho, loiro e descolorido. A dispersão dos diâmetros entre os fios de um mesmo couro cabeludo (figura 3.2.) é esperada e condizente com o fato de se tratar de um material biológico onde estas variabilidades são inerentes. Nota-se que dos tipos de cabelo estudados, o cabelo loiro apresenta uma maior dispersão em torno do valor médio.

Os diâmetros médios obtidos para os três tipos de cabelo estão apresentados na tabela III.1.2. Embora estes valores estejam na faixa de diâmetros citada na literatura para cabelos de origem européia (29 a $96\mu\text{m}$ (18)), os cabelos castanho e descolorido são finos quando comparados aos testados por Cottingham e outros (44), e Yin e outros (49).

Determinações de diâmetros são necessárias para quaisquer testes envolvendo propriedades longitudinais ou medidas de intumescimento por solventes. No entanto, a maioria das referências (43,127,128,194,195) descreve a técnica utilizada e cita o diâmetro médio encontrado sem mencionar o desvio padrão da média. Uma exceção é o trabalho de Cottingham e outros (44) onde é indicado o diâmetro médio, a 65% de umidade relativa, obtido através do método da densidade linear. O desvio padrão da média varia entre 5 e 17% em cabelos de diferentes couros cabeludos e a variação absoluta do diâmetro está na faixa de 37 a $111\mu\text{m}$.

Utilizando-se a técnica histológica de corte por congelamento e as medidas em microscópio óptico, o desvio em relação ao diâmetro médio, nos cabelos testados, é da ordem de 16%. Como esta técnica não está descrita na literatura e as condições usadas para as medidas são diferentes, não se torna possível estabelecer uma comparação direta entre o método utilizado e os já existentes. Entretanto, pode-se salientar que as determinações repetitivas realizadas na lâmina controle apresentaram o mesmo valor médio para o diâmetro indicando a reprodutibilidade da técnica desenvolvida.

Através dos resultados apresentados na tabela III.1.3. verifica-se que a consideração de geometria circular para a secção transversal é válida embora desvios desta forma geométrica sejam evidentes. A baixa excentricidade das elipses (tabela III.1.2.), nos

cabelos estudados, permite a aproximação. Dos três tipos de cabelo, o loiro possui a maior área e também a secção transversal com maior tendência à forma elíptica.

Os dados obtidos nas determinações de diâmetro são analisados estatisticamente e os resultados estão contidos na tabela III.1.4. Testes estatísticos para a comparação simultânea da média de diferentes grupos de amostras são conhecidos. Contudo, optou-se por um teste onde as comparações são feitas aos pares permitindo a indentificação da posição ao longo do comprimento dos fios onde ocorrem variações dimensionais significativas. Os resultados mostram que o cabelo loiro é o único completamente uniforme. O cabelo castanho não apresenta variações dimensionais significativas por, pelo menos, 15 cm a partir da raiz ou 10 cm a partir da ponta dos fios, permitindo que fios nestes comprimentos sejam utilizados para testes influenciáveis por alterações na área como, por exemplo, os ensaios de tensão-deformação. No caso do cabelo descolorido, a uniformidade dos fios é menor, sendo que uma extensão de 9 cm a partir da raiz pode ser empregada.

O método adaptado para as determinações de diâmetro pode também ser empregado para verificar o grau de penetração nas fibras de substâncias contrastantes ao microscópio óptico. Desta forma, pode-se utilizar esta técnica para avaliar a penetração e/ou a eficiência de produtos cosméticos aplicados aos cabelos. Como exemplo, pode ser citada a penetração de substâncias utilizadas no tingimento dos fios.

Com a técnica adaptada para a determinação da área da secção transversal é possível avaliar também as variações dimensionais entre os tipos de cabelo estudados e as alterações ao longo da extensão das fibras. A área da secção transversal considerada como tendo geometria

elíptica é $0,97 \cdot 10^{-9}$, $4,85 \cdot 10^{-9}$, $1,16 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$, respectivamente para os cabelos castanho, loiro e descolorido. Entretanto, os resultados indicam que estas secções transversais podem ser aproximadas para forma circular. A desuniformidade da área ao longo da extensão do fios é também observada nos resultados da literatura e é inerente à materiais biológicos.

IV.2. - Irradiação com Luz Ultravioleta

A luz U.V. provoca reações fotoquímicas nos aminoácidos constituintes das cadeias polipeptídicas. No entanto, o número de aminoácidos encontrado nas queratinas, as possíveis interações entre estes e a complexa estrutura, dificultam o conhecimento da extensão e mecanismo através do qual ocorrem as reações após exposição aos raios U.V.

O rompimento das ligações, pela absorção de energia, depende da estrutura química e da energia das ligações. Luse e Maclaren (50) fornecem as energias para as ligações S-S, S-H e S-C como sendo cerca de 63, 87 e 55 kcal/mol. As ligações C-H, C-C, C-O e C-N, em compostos orgânicos, possuem aproximadamente 85, 100, 75-80, 75-80 e 60-65 kcal/mol de energia respectivamente (49). Assim, a energia dos fótons na região U.V. é suficiente para romper estes tipos de ligações.

A lâmpada usada como fonte de U.V. possui picos de emissão em comprimentos de onda entre 256 e 412 nm (figura 2.3.). Considerando-se a energia dos fótons (tabela II.2.1.) é possível romper, entre outras, as ligações S-S e S-C. A quebra das ligações S-S provenientes do aminoácido cistina é citada e comprovada na literatura através da

diminuição do teor deste aminoácido após irradiação. Entretanto, outros aminoácidos estão também envolvidos neste processo.

Comparada à intensidade da radiação U.V. solar que atinge a superfície da Terra, as condições de irradiação utilizadas são drásticas. O vidro pyrex, usado como filtro em uma série de experimentos, filtra os comprimentos de onda abaixo de 290 nm (figura 2.4.). A eliminação dos comprimentos de onda mais energéticos torna a radiação mais semelhante ao U.V. solar em termos de energia dos fótons, entretanto, o espectro de emissão do sol é diferente do obtido com a lâmpada.

Os espectros apresentados nas figuras 2.3. e 2.4. incluem somente a região U.V., no entanto, a lâmpada emite também nas regiões do visível e infravermelho. Segundo Horiuchi (?) a radiação infravermelha não causa deterioração na estrutura das queratinas. Associada à radiação U.V., a luz visível participa do processo de alteração na cor da lã através de um efeito combinado de fotodescoloração e fotoamarelamento.

A alteração na cor dos cabelos expostos à radiação U.V. é facilmente verificada através de observação visual. Com os cabelos loiro e descolorido o efeito é acentuado e perceptível após 24 h de irradiação. A mudança na cor do cabelo castanho é notada visualmente após 72h de exposição. Este resultado é condizente com os citados na literatura e indicativos da proteção exercida pela melanina no cabelo castanho durante os estágios iniciais da irradiação.

No cabelo loiro, irradiado com a fonte envolvida por uma camisa de vidro pyrex, a alteração na cor ocorre após 96h. A influência do comprimento de onda no fotoamarelamento da lã é observada nos trabalhos de Inglis e Lennox (4) e Leaver (55). Como na lã, observa-se que o fotoamarelamento no cabelo é mais evidente quando

os comprimentos de onda mais energéticos da radiação estão presentes.

Embora Leaver (55) tenha observado um aumento no fotoamarelamento em lã tratada com peróxido de hidrogênio, não se pode afirmar que o mesmo tenha ocorrido com o cabelo descolorido. As alterações na cor dos cabelos foram monitoradas visualmente, não possibilitando uma relação quantitativa entre a intensidade do fotoamarelamento nos cabelos loiro e descolorido.

A observação de alteração na cor dos cabelos expostos à radiação U.V. indica a ocorrência de degradação nas fibras. Os resultados obtidos são semelhantes aos existentes na literatura sobre os efeitos de fotoamarelamento causado pela luz U.V. na lã e citados para o cabelo. É também notada a influência do comprimento de onda da radiação sobre o fotoamarelamento. O cabelo loiro irradiado com a fonte protegida pelo vidro pyrex apresenta alteração na cor após 96h de exposição, enquanto que na presença de comprimentos de onda abaixo de 290 nm a mudança na cor ocorre após 24h de irradiação.

IV.3. - Propriedades Mecânicas de Tensão-Deformação

Como as propriedades de tensão-deformação são função da estrutura interna (células corticais), estas podem ser utilizadas para verificar alterações estruturais. Mudanças nas curvas força-deformação e nos parâmetros obtidos a partir das mesmas podem ser empregadas para avaliar o grau de deterioração dos cabelos submetidos à radiação U.V.

Como não existem normas técnicas para a realização de testes mecânicos em cabelos, as condições usadas são obtidas através de testes preliminares. Pretende-se estabelecer uma comparação entre os

tipos de cabelo e entre cabelos de um mesmo tipo antes e após irradiação, assim, as condições devem ser mantidas constantes em todos os ensaios. O comprimento inicial dos corpos de prova é restringido por variações na área da secção transversal ao longo do comprimento dos fios. Neste caso, a limitação é principalmente devido ao cabelo descolorido, no qual variações dimensionais são verificadas em comprimentos maiores que 9,0cm a partir da raiz.

Devido à necessidade de controle da umidade relativa em valores próximos a 100%, a velocidade de estiramento é fixada em 20 %/min. Embora as velocidades de absorção e dessorção de água do cabelo sejam diferentes e o estiramento provoque mudanças nas isotermas, o tempo de 2,5 minutos necessário para os testes não é suficiente para a ocorrência de grandes variações no conteúdo de umidade da fibra.

As figuras 3.3., 3.4., 3.5. e 3.6. contêm exemplos de curvas força-deformação de cabelos. Estas curvas apresentam a forma característica encontrada para as fibras de queratina.

Observa-se, entretanto, o aparecimento de uma região intermediária entre as regiões hookeana e de reconstituição. Feughelman (196) observou que quando a lã sofre uma deformação permanente e é posteriormente submetida à tração, as curvas força-deformação possuem esta outra região. Os cabelos utilizados nos testes, cabelos padrão, não devem ter sofrido nenhum tipo de deformação prévia. Supondo que esta deformação pudesse provir do ato de pentear o cabelo esta mudança na curva poderia ser justificada. No entanto, Kamath e Weigmann (197) encontraram que a força aplicada aos cabelos, ao penteá-los, é da ordem de $(286 \pm 36,0)$ mN, a 65% da umidade relativa e, portanto, muita baixa para estender a fibra acima de 25-30%, causando a deformação permanente. Outra causa de mudança na

inclinação da região de reconstituição, citada na literatura, são variações dimensionais ao longo do comprimento das fibras. Sugere-se que a região intermediária observada nas curvas seja possivelmente devido a alterações na área da secção transversal já que uma deformação permanente anterior é improvável.

As figuras 3.4., 3.5. e 3.6. contêm, também, exemplos de curva força-deformação de cabelos expostos à radiação U.V. Para os três tipos de cabelo ocorrem alterações nas curvas após a irradiação. Há modificação na inclinação das regiões, perda de resistência e extensibilidade. A resistência e extensibilidade do cabelo descolorido são menores que as dos cabelos castanho e loiro.

Nas figuras de 3.7. (A) a 3.7. (F) estão as curvas força-deformação do cabelo loiro. As 15 curvas representam os testes realizados no cabelo após cada um dos períodos de irradiação. Nota-se a variabilidade na porcentagem de deformação e na força de ruptura dentro de uma mesma série de curvas. Estas diferenças são atribuídas à heterogeneidade das amostras e são também encontradas em trabalhos descritos na literatura. Após 96h de irradiação, o ponto de inflexão, entre as regiões de reconstituição e pós-reconstituição, tende a desaparecer. Ciferri (99) cita o mesmo comportamento para lã aquecida a temperaturas superiores a 75^oC. Como não se controlou a temperatura durante as exposições à radiação U.V., o aquecimento poderia ter causado esta alteração na curva. Entretanto este comportamento é notado somente nos cabelos loiro e descolorido e as mesmas condições de irradiação são utilizadas para o cabelo castanho. A suposição de que cabelos com diferente pigmentação não sejam igualmente influenciados por um aumento na temperatura é muito pouco provável. Portanto, mesmo que houvesse um considerável aumento da temperatura durante a exposição à radiação ultravioleta, as mudanças observadas

nas curvas não devem ser decorrentes do aquecimento das fibras. Como Crewther (67) descreve, o desaparecimento da região pós-reconstituição nas curvas de cabelo submetido a reações químicas, onde o conteúdo de enxofre (ligações S-S) é diminuído, é provável que o desaparecimento da inflexão, observado após 96h de irradiação do cabelo loiro, seja devido à diminuição no número de ligações S-S. Este fato é também suportado por análise dos aminoácidos (literatura), realizadas em cabelo e lã submetidos à radiação ou à ação do U.V. solar, onde o teor de cistina diminui.

A diferença nas curvas força-deformação dos cabelos castanho e loiro expostos à radiação U.V., por mesmo período de tempo, é indicativa de que a pigmentação do cabelo castanho protege as fibras. Este comportamento é citado na literatura.

Os valores de tensão apresentados nas tabelas III.2.1., III.2.2., III.2.3., III.2.4., III.2.5. e III.2.6. são obtidos a partir da área inicial dos corpos de prova. A verdadeira tensão de ruptura não é usualmente calculada para fibras. Segundo Kamath e outros (198), a redução na área da secção transversal do cabelo, após 35% de extensão e assumindo volume constante, é cerca de 26% a 65% de umidade relativa.

As tensões de ruptura dos cabelos castanho e loiro (tabelas III.2.1. e III.2.2.) diminuem cerca de 36% após 120h de irradiação. Entretanto, a maior perda de extensibilidade e maiores alterações nas curvas força-deformação do cabelo loiro indicam uma maior degradação neste tipo. As tensões a 15 e 30% de deformação diminuem respectivamente 36 e 33% no cabelo castanho e 28 e 23% no cabelo loiro após 120h de irradiação. A tensão a 15% de deformação é utilizada em trabalhos descritos na literatura (86,93,94) para estudo de alterações estruturais em cabelo e lã. Sendo independente de variações

dimensionais, ao longo do comprimento da fibra, mudanças neste parâmetro são atribuídas a danos causados à estrutura interna por reações químicas e fotoquímicas.

O decréscimo na porcentagem de deformação observado no cabelo loiro não é condizente com os resultados obtidos por Crewther (67), onde com a redução no conteúdo de ligações dissulfeto ocorre um aumento na porcentagem de deformação à ruptura. Este parâmetro diminui cerca de 23% após 120h de irradiação. Isto possivelmente pode ser atribuído ao fato de que não somente as ligações dissulfeto estão sendo rompidas, mas também outras ligações são quebradas pela ação da luz U.V. Portanto, a extensibilidade dos cabelos não depende somente das ligações provenientes do aminoácido cistina e diminui após exposições prolongadas à radiação.

A porcentagem de deformação no final da região hookeana (ponto B figura 1.6.) não é afetada pela radiação U.V. nos cabelos loiro e castanho. Isto é uma indicação de que a porcentagem de deformação necessária para iniciar a transformação α - β queratina é independente das alterações estruturais causadas pela radiação U.V. No entanto, a diminuição no valor do módulo elástico indica que a força necessária para iniciar a transformação diminui. A diminuição no valor do módulo elástico é também observada quando ocorre diminuição no conteúdo de ligações dissulfeto (67). O valor do módulo elástico encontrado para o cabelo castanho é maior do que o obtido para o cabelo loiro.

Para uma comparação efetiva das modificações nas propriedades mecânicas produzidas pelo processo de descoloração, e posterior exposição à radiação U.V., seria necessário que se tivesse o cabelo original a partir do qual o cabelo descolorido é obtido. Supondo, porém, tratar-se de um cabelo castanho ou preto realiza-se uma

comparação entre estes dois tipos.

Os resultados apresentados na tabela III.2.3. indicam perda de resistência e extensibilidade quando comparados aos dados do cabelo castanho (tabela III.2.1. - sem irradiação). A perda de resistência devido ao processo de descoloração concorda com os resultados encontrados na literatura (77,92-94). Comprova-se também que, embora a descoloração do cabelo tenha como finalidade somente a alteração na cor, os processos empregados provocam reações químicas nos aminoácidos constituintes da fibra, além da oxidação do pigmento.

O cabelo descolorido possui uma porcentagem média de deformação à ruptura de aproximadamente 24% (não irradiado), um valor menor que o obtido para o cabelo castanho (39%). Os dados encontrados na literatura (79,92,93) indicam um aumento deste parâmetro em cabelos submetidos a processos de descoloração. Não se obteve nenhuma explicação plausível para este comportamento aparentemente anômalo.

A maior susceptibilidade deste tipo de cabelo à radiação é notada pela limitação no período de exposição que permite ainda a realização dos ensaios mecânicos. Enquanto o cabelo castanho submetido à 120h de irradiação pode ser tracionado, o cabelo descolorido com 72h de exposição é completamente quebradiço impedindo a obtenção das curvas força-deformação. A maior deterioração do cabelo previamente descolorido pela luz U.V. é citada na literatura, onde está relatado que a associação de diferentes agentes causam modificações mais drásticas na estrutura.

Para o cabelo descolorido irradiado durante 72h, a região hookeana da curva desaparece. Este mesmo comportamento é observado em cabelo e lã onde o número de ligações dissulfeto é diminuído através de reações químicas(57).

Devido à influência de variações dimensionais nas

propriedades de tensão-deformação, um conjunto de amostras com medidas individuais de diâmetro é testado. A observação da maior resistência de fios com menor diâmetro, após exposição à radiação U.V., pode ser associada ao fato de fibras mais finas conterem proporcionalmente mais cutícula e serem freqüentemente menos meduladas que fibras mais grossas de um mesmo couro cabeludo (24). De acordo com Parthasarathy e outros (28) fibras de lã meduladas são mais fracas quando comparadas a fibras puras.

Comparando os resultados da tabela III.2.4. com os da tabela III.2.2. verifica-se, no geral, uma diminuição no desvio padrão da média quando se considera a secção transversal individual dos fios. Entretanto, devido à diferença no valor da área da secção transversal e à possibilidade de erro na determinação do diâmetro, utilizando micrômetro, os valores numéricos obtidos não são considerados. Busch e Schumann (29) indicam a ocorrência de maior desvio padrão quando se consideram as forças necessárias para tracionar o cabelo do que se forem consideradas as tensões obtidas com a área individual dos fios. Também associam a variação no desvio padrão ao grau de deterioração das fibras. Os desvios aumentam quando as modificações estruturais são mais drásticas. Este mesmo comportamento dos desvios é encontrado por Beyak e outros (77).

Portanto, os resultados obtidos (tabela III.2.4.) são condizentes com os da literatura quanto ao fato dos desvios serem menores considerando-se a área individual das fibras.

Estes desvios podem ser, também, diminuídos utilizando-se fibras escolhidas, de modo que tenham aproximadamente a mesma área de secção transversal e não sejam meduladas.

Os resultados obtidos utilizando-se a radiação filtrada por vidro pyrex (tabela III.2.5.) indicam diferenças no comportamento

mecânico dos cabelos quando os comprimentos de onda mais energéticos da luz U.V. são eliminados. O único parâmetro que não sofre mudanças significativas, quando comparado aos dados da tabela III.2.2., é a porcentagem de deformação, que diminui aproximadamente 22% após 120h de irradiação. A diminuição na porcentagem de deformação no final da região de reconstituição é cerca de 16%, havendo definição entre as duas últimas regiões da curva após 120h de exposição à radiação.

Nos trabalhos descritos na literatura, a diminuição na porcentagem de deformação no ponto C (figura 1.6.) é encontrada quando a lã é submetida a processos químicos onde o número de reticulações aumenta (68). Também está descrito que os danos causados à estrutura do cabelo pela radiação U.V. independem do comprimento de onda, mas dependem da quantidade total de radiação absorvida (94). Leaver (55), estudando o efeito do fotoamarelamento da lã em diferentes comprimentos de onda, sugere a ocorrência simultânea de processos fotooxidativos diferentes.

Considerando-se os trabalhos descritos na literatura e os resultados obtidos após as irradiações com a fonte envolvida pela camisa de vidro pyrex, sugere-se que as ligações rompidas por fótons de comprimento de onda acima de 290 nm possam ser reformadas de modo a aumentar o número de reticulações, devendo diminuir a extensibilidade das fibras no ponto C (figura 1.6.). A menor alteração nos outros parâmetros obtidos das curvas força-deformação e o comportamento aparentemente anômalo (tendência a um aumento) podem ser atribuídos tanto à formação de novos tipos de ligações quanto à menor quantidade de radiação absorvida. No último caso, maiores períodos de exposição deveriam levar ao mesmo tipo de comportamento apresentado pelo cabelo loiro irradiado sem a proteção do filtro.

Os resultados apresentados na tabela III.2.6. indicam que o

protetor solar inibe os efeitos da luz U.V. por um período de 48h. Após 72h de exposição, o cabelo impregnado com o filtro degrada-se com velocidade maior. Este efeito é notado principalmente pela diminuição na porcentagem de deformação. Como o protetor solar utilizado é um produto comercial desenvolvido para proteção da pele submetida ao U.V. solar, os produtos de degradação do filtro, exposto por períodos prolongados, podem ter acelerado a degradação dos cabelos.

Portanto, as curvas força-deformação e os parâmetros obtidos a partir das mesmas podem fornecer informações sobre alterações estruturais induzidas pela radiação U.V. Nas curvas obtidas com os cabelos loiro e descolorido ocorre maior modificação na inclinação da região pós-reconstituição após exposição à radiação. Esta alteração nas curvas é atribuída à diminuição no número de ligações dissulfeto.

De modo geral, a tensão de ruptura e a porcentagem de deformação à ruptura diminuem nos cabelos castanho, loiro e descolorido submetidos à irradiação.

A influência da área da secção transversal nas propriedades mecânicas de tensão-deformação é notada pelo aparecimento de mais de uma inclinação na região de reconstituição e pela diferença nos desvios dos parâmetros obtidos quando se considera a área individual das fibras.

Os comprimentos de onda mais energéticos causam maiores alterações estruturais. Os resultados obtidos após a exposição à radiação filtrada indicam a quebra de ligações e possivelmente uma posterior reformulação das mesmas.

Os cabelos castanho, loiro e descolorido degradam quando submetidos à luz U.V. As diferenças nas curvas e nos parâmetros obtidos mostram comportamentos diferentes entre os tipos de cabelo

estudados. Esta diferença pode ser explicada em termos de pigmentação (cor do cabelo) e modificações estruturais prévias devido a tratamentos como descoloração.

IV.4. - Diagramas de Raios-X

A técnica de difração de raios-x é comumente utilizada para estudo de alterações estruturais. No entanto, não é encontrada nenhuma referência sobre a utilização deste método para acompanhar mudanças estruturais em queratinas modificadas por irradiação.

A figura 3.13. é um exemplo de diagrama de raios-x de cabelo castanho. Este diagrama apresenta as características encontradas em fibras de queratina. Observa-se o aparecimento da mancha na posição equatorial e de um halo na posição meridional.

Os valores das distâncias periódicas da estrutura (tabela III.3.1) indicam que os cabelos castanho, loiro e descolorido submetidos à radiação ultravioleta mantêm a estrutura da α -queratina. Quando comparados aos dados encontrados para a lã (tabelas I.9.1 e I.9.2.) verifica-se que não há concordância exata nos valores numéricos, entretanto, as reflexões encontradas estão mais próximas às da α -queratina.

Através dos gráficos apresentados nas figuras 3.14 a 3.16 é possível observar que a luz U.V. afeta a distância de separação das cadeias polipeptídicas nas protofibrilas, isto é, a radiação atua nos resíduos de aminoácidos laterais às cadeias (reflexão equatorial). Este resultado pode estar correlacionado com o rompimento das pontes de enxofre (ligações dissulfeto) por exposição à radiação. As pontes de enxofre estabilizam a estrutura das protofibrilas.

Acompanhando-se a alteração na reflexão equatorial do cabelo loiro submetido à radiação, verifica-se a ocorrência de uma aproximação entre as cadeias durante as primeiras 24h de exposição. Prolongando-se o tempo de irradiação as cadeias começam a se afastar lentamente atingido, após 120h, uma separação maior do que a apresentada pelo cabelo não irradiado (figura 3.15).

No cabelo castanho (figura 3.14) submetido à luz U.V., as cadeias polipeptídicas se aproximam com exposições de 24h e 48h. Após este período ocorre uma separação entre as cadeias sem, entretanto, voltarem a atingir a distância de separação do cabelo não irradiado.

O comportamento do cabelo descolorido submetido à radiação ultravioleta é aleatório e diferente do encontrado nos dois cabelos com colaboração natural, isto é, não submetidos a processos de descoloração (figura 3.16).

A posição do envelope das reflexões equatoriais, citada na literatura, é 9,4 Å para fibras secas e 9,8 Å para fibras em umidade ambiente. A alteração na posição da reflexão é da ordem de 4%. Não é realizado nenhum tipo de controle de umidade durante as exposições aos raios-x. Entretanto, a variação na umidade ambiente é muito menor que a encontrada entre 0 e ~60% e, portanto, caso tenha influenciado na posição das reflexões equatoriais, a alteração causada deve ser muito pequena. Fraser e outros (140) sugerem que a penetração de água nas regiões próximas às protofibrilas é restrita. O intumescimento das queratinas é devido principalmente a absorção de água pela matriz, sendo a estabilidade das microfibrilas pouco afetada, o que é confirmado pelo pequeno intumescimento na direção longitudinal das fibras.

Considerando-se, ainda, a tendência das curvas dos cabelos castanho e loiro (figuras 3.14 e 3.15) é muito pouco provável que as

alterações observadas nas reflexões equatoriais sejam devidas a variações na umidade. Portanto, conclui-se que estas modificações são induzidas pela radiação.

As distâncias estruturais correspondentes às reflexões meridionais (tabela III.3.1.) não mudam significativamente em cabelos submetidos à radiação. Isto indica que a seqüência de aminoácidos nas cadeias polipeptídicas não se modifica e que a estrutura de α -hélice é mantida após exposição à radiação U.V.

Os resultados acima indicam comportamentos diferentes dos três tipos de cabelo quando submetidos à irradiação por mesmo período de tempo.

Nas figuras 3.17 a 3.19 está apresentado o lado direito dos registros obtidos no microdensitômetro para a reflexão equatorial dos cabelos castanho, loiro e descolorido com e sem exposição à luz U.V.. As áreas sob estas curvas estão na tabela III.3.2. A alteração na área sob as curvas indica a ocorrência de mudanças na cristalinidade com o aumento do tempo de irradiação. Estas alterações são diferentes para os três tipos de cabelo. Observa-se, também pela tabela III.3.2., que há um aumento na área das curvas dos três tipos de cabelo expostos por 72h à radiação U.V.

Nas figuras 3.20 a 3.22 estão os registros obtidos para a reflexão meridional dos três tipos de cabelo expostos à radiação. As áreas sob as curvas estão contidas na tabela III.3.3. Apesar da seqüência de aminoácidos não ser alterada pela radiação e a estrutura de α -hélice ser mantida, esta variação na área pode ser indicativa da ocorrência de distorções nas cadeias polipeptídicas por influência da luz U.V.

IV.4.1 - Relação Entre os Resultados Obtidos com as Curvas Tensão-Deformação e os Dados de Raios-X.

Considerando-se que as principais características das curvas força-deformação são devidas ao estiramento das α -hélices nas protofibrilas e microfibrilas e, portanto, têm influência no comportamento mecânico dos cabelos, fez-se uma correlação entre os resultados obtidos com raios-x e as curvas força-deformação.

Observa-se nas tabelas III.2.1. e III.2.2. que após 96h de irradiação do cabelo castanho e 72h de irradiação do cabelo loiro há um pequeno aumento na tensão de ruptura. Verifica-se através das figuras 3.14 e 3.15 e tabela III.3.1. que nestes períodos de irradiação a separação entre as cadeias polipeptídicas possui o valor mais próximo ao encontrado nos mesmos cabelos não irradiados. Aproximação ou separação entre as cadeias possivelmente diminui a tensão de ruptura dos fios. Se as ligações S-S são responsáveis por parte da estabilidade estrutural das fibras de queratina, pode-se supor que durante os estágios iniciais da degradação do cabelo, o rompimento destas ligações leva a uma aproximação entre as cadeias, provavelmente pelo prevalectimento de outras interações. Entretanto, com maiores doses de irradiação as cadeias se separam.

A região hookeana da curva força-deformação está relacionada com as α -hélices das protofibrilas. Assim, a porcentagem de deformação constante no ponto B (figura 1.6) pode ser relacionada com as reflexões meridionais encontradas nos diagramas de raios-x. A estrutura de α -hélice é mantida e a deformação necessária para iniciar a transformação da estrutura α para β é a mesma, embora o possível rompimento de ligações pela radiação diminua a tensão necessária para iniciar a transformação (diminuição no valor do módulo elástico).

Assim, a técnica de difração de raios-x pode ser utilizada para acompanhar alterações estruturais induzidas por luz U.V. nos cabelos. Os resultados obtidos indicam a ocorrência de modificações nos resíduos de aminoácidos laterais à cadeia principal, de distorções na cadeia principal e de mudança na cristalinidade das fibras.

IV.5. - Quimiometria

Um dos principais problemas encontrados quando se trabalha com materiais biológicos é a variabilidade inerente às amostras. No caso particular de cabelos, ocorrem alterações em composição proteica e na área da secção transversal, tanto em cabelos de diferentes tipos como, também, em cabelos de um mesmo couro cabeludo e ao longo da extensão do fio.

Estas variações naturais associadas às incertezas relacionadas com as técnicas de análises tornam imprescindível a análise estatística dos resultados.

O método de reconhecimento de padrões é aplicado aos resultados obtidos com as curvas força-deformação.

Os resultados obtidos com o programa WEIGHT (tabelas III.4.1, III.4.2, III.4.3., III.4.4) indicam que, de modo geral, as variáveis possuem o mesmo poder discriminatório entre as categorias, ocorrendo um aumento no poder de discriminação de uma delas à medida que aumenta o tempo de exposição dos cabelos à radiação ultravioleta. Para o cabelo castanho (tabela III.4.1.), o módulo elástico é a variável com maior peso na separação entre as categorias, sendo o poder de discriminação acentuado a partir de 72h de irradiação do cabelo. Para o cabelo loiro irradiado com a fonte protegida por uma camisa de vidro

pyrex (tabela III.4.4.), a porcentagem de deformação à ruptura é a variável com maior poder de discriminação sendo que, após 72h de irradiação, o peso desta variável aumenta. Do cabelo loiro têm-se dois conjuntos de dados. Um contém os parâmetros obtidos com as curvas força-deformação onde é considerada a área média da secção transversal dos fios (tabela III.4.2.). O outro conjunto contém os resultados obtidos a partir de medidas individuais da área (tabela III.4.3.). Nos dois casos, as variáveis com maior poder de discriminação entre as categorias se alteram à medida que aumenta o período de exposição do cabelo à luz U.V. Entretanto, a porcentagem de deformação à ruptura apresenta um aumento acentuado no poder discriminatório após 120h no primeiro conjunto e após 96h no segundo.

Esta diferença no poder discriminatório das variáveis no cabelos castanho e loiro pode ser indicativa de comportamentos diferentes destes cabelos frente à radiação U.V. No cabelo castanho, o módulo elástico é variável discriminante entre as categorias, enquanto que para o cabelo loiro a porcentagem de deformação à ruptura é a que mais influencia.

Os resultados do WEIGHT aplicado aos cabelos descolorido e loiro tratado com filtro químico estão apresentados nas tabelas III.4.8 e III.4.9. Para o cabelo descolorido, o módulo elástico é a variável com maior poder de discriminação. Para o cabelo loiro impregnado com filtro químico e irradiado, as variáveis apresentam aproximadamente o mesmo poder de discriminação entre as categorias por períodos de irradiação de 48h. Após 72h de exposição do cabelo loiro à luz U.V., a porcentagem de deformação à ruptura é acentuadamente a variável que mais discrimina entre as categorias.

A modificação das variáveis com maior poder de discriminação entre as categorias, à medida que se aumenta o tempo de exposição à

luz U.V., é possivelmente indicativa de que as partes da fibra que se degradam são diferentes e que os parâmetros escolhidos como variáveis estão relacionados com diferentes regiões da fibra.

A tabela III.4.5. contém os resultados da aplicação do programa CORREL aos parâmetros obtidos com as curvas força-deformação. Os dados indicam que a porcentagem de deformação à ruptura é a variável que está menos correlacionada com as demais. Sua maior interação ocorre com a tensão de ruptura. Uma possível explicação para este resultado é que a porcentagem de deformação à ruptura é a única variável obtida sem a utilização da área da secção transversal das fibras. Há grande associação entre as variáveis tensão a 15% de deformação e tensão a 30% de deformação. O módulo elástico está mais correlacionado com a variável tensão a 15% de deformação, sendo que ocorre também uma interação com as variáveis tensão a 30% de deformação e tensão de ruptura. Os resultados apresentados na tabela III.4.10. mostram que, para o cabelo descolorido, onde são utilizadas somente 3 variáveis, a maior interação ocorre entre as variáveis tensão de ruptura e módulo elástico. A tabela contém também os resultados obtidos para o cabelo loiro tratado com filtro químico, sendo que as maiores interações ocorrem entre as variáveis: tensão a 15% de deformação e tensão de ruptura, tensão de ruptura e porcentagem de deformação à ruptura e tensão de ruptura e módulo elástico.

As tabelas III.4.6 e III.4.11. contém os resultados obtidos pela aplicação do SIMCA. A porcentagem de classificação correta é baixa quando se consideram todas as categorias de forma global. Este resultado pode ser explicado considerando-se que durante os primeiros períodos de exposição à radiação não ocorre separação entre as categorias, o que indica a existência de um limiar de tempo a partir do qual os danos causados pela irradiação são detectáveis de forma

estatisticamente significativa, através de propriedades de tensão-deformação. Isto é comprovado quando se observam os resultados obtidos com o programa CLASSI (tabela III.4.7. e III.4.12.). Nota-se que, com o aumento do período de irradiação, a porcentagem de classificação tende a diminuir indicando que um maior número de fios apresenta comportamento diferente do cabelo não irradiado. Comparando-se os cabelos castanho e loiro (tabela III.4.7.) verifica-se que o período de exposição a partir do qual ocorre uma diminuição na porcentagem de classificação é diferente para os dois tipos de cabelo, sugerindo comportamento diferente destes cabelos frente à radiação U.V.

Observa-se que para o cabelo castanho a diminuição na porcentagem de classificação (CLASSI) ocorre após 96h de exposição à radiação. Entretanto, os resultados obtidos com o VARVAR (figura 3.23. e 3.24.) mostram que a partir de 72h já existe uma definição entre o cabelo não irradiado e o cabelo submetido à radiação.

Comparando-se os dois conjuntos considerados do cabelo loiro (tabela III.4.7.) verifica-se que para o cabelo, onde é considerada a área média da secção transversal, ocorre uma separação razoável após 24h de exposição. O cabelo loiro com medida individual de área só apresenta a mesma porcentagem de classificação após 96h de exposição à luz U.V.; entretanto, a classificação obtida após 120h de irradiação é muito melhor neste conjunto. Nos dois casos os resultados obtidos com o VARVAR indicam separação entre as categorias, irradiado não irradiado, após 96h de irradiação (figuras 3.25. e 3.26.).

Os resultados obtidos com o cabelo irradiado com a fonte envolvida por uma camisa de vidro pyrex mostram uma excelente classificação após 72h de exposição. A separação entre o cabelo não irradiado e o cabelo irradiado é verificada no mesmo período de

exposição nos gráficos obtidos com o VARVAR (figura 3.27.).

Após 72h de exposição do cabelo loiro impregnado com filtro químico, ocorre uma diminuição significativa na porcentagem de classificação (tabela III.4.12.).

O cabelo descolorido não apresenta porcentagem razoável de classificação (tabela III.4.12.) e também não é verificada separação entre as categorias pela utilização dos gráficos obtidos com o VARVAR. Este resultado pode ser parcialmente atribuído ao fato de que para este tipo de cabelo utiliza-se um pequeno número de variáveis, já que os demais parâmetros considerados para os cabelos castanho e loiro não são obtidos para o cabelo descolorido.

A análise estatística dos parâmetros obtidos com as curvas força-deformação do cabelo castanho indicam degradação estatisticamente significativa, após 96h de exposição à radiação U.V.. Para o cabelo loiro (área média da seção transversal), após 24h de irradiação, as alterações induzidas pela luz U.V. são significantes. Embora não tenham sido obtidos resultados conclusivos com o cabelo descolorido, pode-se afirmar que este tipo de cabelo não se comporta como os de coloração natural quando submetido à radiação.

Estes resultados confirmam o comportamento diferente dos cabelos castanho, loiro e descolorido quando submetidos à radiação.

O cabelo loiro, irradiado com a fonte protegida por um filtro de vidro pyrex, apresenta alterações significantes após 72h de irradiação. Este resultado confirma a influência do comprimento de onda nas modificações causadas à estrutura do cabelo pela radiação.

Há um limiar de tempo a partir do qual a luz U.V. causa danos à estrutura dos cabelos, detectáveis através das propriedades mecânicas de tensão-deformação de forma estatisticamente significativa.

IV.6. Perspectivas

Grande parte da literatura existente sobre queratinas fibrosas restringe-se à lã. Os estudos desenvolvidos com cabelos são feitos pela indústria de cosméticos e as informações disponíveis deixam muitos pontos obscuros. O desenvolvimento deste trabalho permitiu esclarecimento de condições e técnicas que podem ser empregadas para avaliar o grau de deterioração dos cabelos, causado por exposição à radiação U.V.

As condições estabelecidas para a obtenção de curvas força-deformação podem ser utilizadas em estudos posteriores, envolvendo outros agentes que degradam os cabelos. Pode-se, também, aprimorar os resultados encontrados através da utilização de fios de cabelo com aproximadamente a mesma área de secção transversal.

A técnica de difração de raios-x mostrou-se promissora para estudos envolvendo alterações estruturais em cabelo. Neste campo, a utilização da técnica de difração de raios-x em baixo ângulo poderá fornecer informações complementares às obtidas sobre a ação da radiação U.V. em cabelo.

V - Conclusões

V.1. Determinação da Área da Secção Transversal dos Cabelos

A técnica adaptada para determinação da área da secção transversal dos cabelos mostrou-se adequada para esta finalidade. Permite a obtenção da área com 100% de umidade e possibilita monitorar a forma das secções transversais.

A área da secção transversal dos cabelos é diferente para os três tipos estudados. Os cabelos castanho e descolorido não são uniformes em sua extensão total. Não ocorrem variações dimensionais ao longo do comprimento dos fios no cabelo loiro.

A forma das secções transversais dos três tipos de cabelo é elíptica, entretanto as elipses possuem baixa excentricidade.

V.2. Irradiação com Luz Ultravioleta

A alteração na cor dos cabelos, após exposição à luz U.V., é indicativa de degradação provocada pela radiação.

Os cabelos loiro e descolorido são mais susceptíveis ao fotoamarelamento que o cabelo castanho.

Comprimentos de onda abaixo de 290 nm provocam o fotoamarelamento do cabelo com menores períodos de irradiação.

V.3. Propriedades Mecânicas de Tensão-Deformação

As condições estabelecidas para os ensaios mecânicos permitem a obtenção das curvas força-deformação de cabelos. A garra, construída em PVC, possibilita que os fios sejam testados individualmente.

As curvas força-deformação dos três tipos de cabelo estudados apresentam a forma característica das curvas de fibras queratina.

Para os três tipos de cabelo ocorrem alterações nas curvas após exposição à radiação ultravioleta. As mudanças mais drásticas nas curvas força-deformação do cabelo loiro indicam uma maior degradação deste tipo, quando comparado ao cabelo castanho.

A área da seção transversal dos fios de cabelo influencia a inclinação da região de reconstituição.

A resistência e a extensibilidade dos cabelos castanho, loiro e descolorido diminuem após exposição das fibras à radiação U.V.

A porcentagem de deformação no final da região hookeana não é afetada pela luz U.V. nos cabelos castanho e loiro.

O cabelo descolorido é mais degradado pela radiação que os cabelos com coloração natural.

O comprimento de onda da radiação ultravioleta influencia no grau de deterioração das fibras. Os resultados obtidos com a radiação filtrada indicam a ocorrência de diferentes processos fotoquímicos quando comprimentos de onda abaixo de 290 nm são eliminados.

Filtros químicos, impregnados na superfície do cabelo, inibem os efeitos da luz U.V. nos estágios iniciais da degradação.

Os cabelos castanho, loiro e descolorido degradam-se quando submetidos à luz U.V., entretanto o comportamento dos três tipos de cabelo, frente à radiação, é diferente.

As propriedades mecânicas de tensão-deformação podem ser usadas para avaliar alterações estruturais induzidas pela radiação U.V.

V.4. Diagramas de Raios-X

A técnica de difração de raios-X fornece informações sobre alterações estruturais induzidas pela radiação U.V. nos cabelos.

A luz U.V. afeta a distância de separação das cadeias polipeptídicas nas protofibrilas, isto é, a radiação altera ligações presentes nos resíduos dos aminoácidos.

Ocorrem mudanças na cristalinidade após exposição dos cabelos à radiação.

A seqüência de aminoácidos nas cadeias polipeptídicas não é influenciada pela radiação U.V.; entretanto, há indicação da ocorrência de distorções nas cadeias induzidas pela radiação.

V.5 - Quimiometria

Os resultados da aplicação do método de reconhecimento de padrões aos parâmetros obtidos com as curvas força-deformação comprovam o comportamento diferente dos cabelos castanho, loiro e descolorido quando submetidos à irradiação. Confirmam também, a existência de um limiar de tempo a partir do qual a luz ultravioleta causa danos à estrutura dos cabelos que podem ser avaliados através das propriedades mecânicas de tensão-deformação de forma

estatisticamente significativa.

VI - Referências

1. Bendit, E.G., Feughelman, M., Keratin, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, (1967) 8 1.
2. Bradbury, H., The Structure and Chemistry of Keratin Fibers, *Adv. in Protein Chem.*, (1973) 27 111.
3. Elias, H.G., *Macromolecules*, Plenum Press, (1977), Vol.2, 1037 - 1065.
4. Crewther, W.G., Fraser, R.D.B., Lennox, F.G., Lindley, H., The Chemistry of Keratin, *Adv. in Protein Chem.*, (1965) 20 191.
5. Robbins, C.R., Kelly, C.H., Amino Acid Composition of Human Hair, *Text. Res. J.*, (1970) 40 891.
6. Rebenfeld, L., Fibers, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, (1967) 6 505-541.
7. Horiuchi, T., Nature of Damaged Hair, *Cosmet. Toiletries*, (1978) 93 65.
8. Gillespie, J.M., Marshall, R.C., Proteins of Human Hair and Nail, *Cosmet. Toiletries*, (1980) 95 29.
9. Walton, A.G., Blackwell, J., *Biopolymers*, Academic Press (1973), 84-125, 440-450.
10. Feughelman, M., The Physical Properties of Alpha-Keratin Fibers, *J.Soc.Cosmet.Chem.*, (1982) 33 385.
11. Fraser, R.D.B., Mac Rae, T.P., Rogers, G.E., Molecular Organization in Alpha-Keratin, *Nature*, (1962) 193 1052.
12. Ebling, F.J., The Physiology of Hair Growth, *Cosmetic Science*, Academic Press (1980), vol.2, 181 - 227.
13. Robinson, V., Split ends - a scientific study of a hair, *Cosmet. and Perfum.*, (1975) 90 25.

14. Röper, K., Föhles, J., Peters, D., Zahn, H., Morphological Composition of the Cuticle from Chemically Treated Wool - Part I: Calculating Endocuticle Content in Isolated Cuticle from the Results of Amino Acid Analysis, *Text. Res. J.*, (1984) 54 139.
15. Swift, J.A., Bews, B., The Chemistry of Human Hair Cuticle - I: A New Method for the Physical Isolation of Cuticle, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, (1974) 25 13.
16. Wall, R.A., Hunter, Le Roy D., Normal Adult Hair Structure and Properties, *Cosmet. Perfum.*, (1974) 89 31.
17. Hunter, Le Roy. D., Garcia, M.L., Observation of the Internal Structure of the Human Hair Cuticle Cell by SEM, *Text. Res. J.*, (1974) 44 136.
18. Robbins, C.R., Chemical and Physical Behavior of Human Hair, Van Nostrand - Reinhold Company N.Y. (1979), 1-17, 153-207.
19. Swift, J.A., Bews, B., The Chemistry of Human Hair Cuticle - III - The Isolation and Amino Acid Analysis of Various Subfractions of the Cuticle Obtained by Pronase and Trypsin Digestion, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, (1976) 27 289.
20. Swift, J.A., Bews, B., The Chemistry of Human Hair Cuticle - II: The Isolation and Amino Acid Analysis of the Cell Membranes and A-Layer, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, (1974) 25 355.
21. Swift, J.A., Chemical Composition of Various Morphological Components Isolated from Human Hair Cuticle, *Cosmet. Toiletries.*, (1976) 91 46.
22. Kulkarni, V.G., Baumann, H., Studies on Wool Cuticle and Cuticle Components, *Text. Res. J.*, (1980) 50 6.
23. Zviak, C., Dawber, R.P.R., The Science of Hair Care, Marcel Dekker Inc., N.Y. (1986), vol. 7, 1 - 48.

24. Bogaty, H., Differences Between Adult and Children's Hair, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, (1969) 20 159.
25. Swift, A., The Routine Examination of Keratin - Fibre Internal Structure by Transmission Scanning Electron Microscopy, *J. Text. Inst.*, 63 64 (1972).
26. Swift, A., A Further Technique for the Routine Examination of Keratin - Fibre Sections by Transmission Scanning Electron Microscopy, *J. Text. Inst.* 63 129 (1972).
27. Leach, S.J., Rogers, G.E., Filshie, B.K., The Selective Extraction of Wool Keratin With Dilute Acid - I. Chemical and Morphological Changes, *Arch. Biochem. Biophys.*, (1964) 195 270.
28. Carr, C.M., Holt, L.A., Drennam, J., Using Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis to Study Wool Morphology and Composition, *Text. Res. J.*, (1986) 56 669.
29. Wolfram, L.J., Hall, K., Hui, I., The Mechanism of Hair Bleaching, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, (1970) 21 875.
30. Hall, K., Wolfram, L.J., Isolation and Identification of the Protein Component of Hair Melanin, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, (1975) 26 247.
31. Arnaud, J.C., Boré, P., Isolation of Melanin Pigments from Human Hair, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, (1981) 32 137.
32. Wolfram, L.J., Albrecht, L., Chemical and Photo-bleaching of Brown and Red Hair, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, (1987) 38 179.
33. Clay, R.C., Cook, K., Routh, J.I., Studies in the Composition of Human Hair, *J. Am. Chem. Soc.*, (1940) 62 2709.
34. Robbins, C., Chemical Aspects of Bleaching Human Hair, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, (1971) 22 339.

35. Chao, J., Newsom, A.E., Wainwright, I.M., Mathews, R.A., Comparison of the Effects of Some Reactive Chemicals on the Protein of Whole Hair, Cuticle and Cortex., *J.Soc. Cosmet. Chem.*, (1979) 30 401.
36. Swift, J.A., Brown, C., The Critical Determination of Fine Changes in the Surface Architecture of Human Hair due to Cosmetic Treatment, *J.Soc. Cosmet. Chem.*, (1972) 23 695.
37. Kamath, Y.K., Dansizer, C.J., Weigmann, H.D., Wettability of Keratin Fiber Surfaces, *J.Soc. Cosmet. Chem.*, (1977) 28 273.
38. Bhat, G.R., Parreira, R.M., Lukenbach, E.R., Harper, D.L., Acid-base Characteristics of Human Hair: Absorption of HCl and NaOH, and the Effects on Physical Properties, *J.Soc. Cosmet. Chem.*, (1981) 32 393.
39. Pescatore, E., Wu, Maw-Sheng, The Disulfide Interchange Reaction of Hydrolyzed Hair Keratin and bis-dinitrophenyl cystine in concentrated Hydrochloric Acid, *J.Soc. Cosmet. Chem.*, (1985) 36 363.
40. Nachtigal, J., Robbins, C., Intermediate Oxidation Products of Cystine in Oxidized Hair, *Text. Res. J.* (1970), 40 454.
41. Kaplin, I.J., Schwan, A., Zahn, H., Effects of Cosmetic Treatments on the Ultrastructure of Hair, *Cosmet Toiletries*, (1982) 97 22.
42. Robbins, C.R., Kelly, C., Amino Acid Analysis of Cosmetically Altered Hair, *J.Soc. Cosmet. Chem.*, (1969) 20 555.
43. Yin, N.E., Kissinger, R.H., Tolgyesi, W.S., Cottingham, E.M., The Effect of Fiber Diameter on the Cosmetic Aspects of Hair, *J.Soc. Cosmet. Chem.*, (1977) 28 139.

44. Cottington, E.M., Kissinger, R.H., Tolgyesi, W.S., Observation on Female Scalp Hair Population, Distribution, and Diameter, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, (1977) 28 219.
45. Robbins, C.R., Scott, G.V., Barnhurst, J.D., A Study of the Causes of Variation in the Acid Dye-Combining Capacity of Human Hair, *Text. Res. J.*, (1968) 38 1130.
46. Feugelman, M., Robinson, M.S., The Relationship Between Some Mechanical Properties of Single Wool Fibers and Relative Humidity, *Text. Res. J.*, (1967) 37 441.
47. Naruse, N., Fujita, T. Changes in the Physical Properties of Human Hair with Age, *J. Am. Geriatrics Soc.*, (1971) 19 308
48. Robinson, M.S., Rigby, B.J., Thiol Differences Along Keratin Fibers: Stress/Strain and Stress/Relaxation Behavior as a Function of Temperature and Extension, *Text. Res. J.*, (1985) 55 597.
49. Lappin, G.R., U.V. Absorbers, *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, (1967), 14 125.
50. Luse, R.A., McLaren, A.D., Mechanism of Enzyme Inactivation by Ultraviolet Light and the Photochemistry of Amino Acid, *Photochem. Photobiol.*, (1963) 2 343.
51. Meybeck, A., Meybeck, J., La Photooxydation du Groupe Peptide - I - Protéines Fibreuses, *Photochem. Photobiol.*, (1967) 6 355.
52. Meybeck, A., Meybeck, J., La Photooxydation du Groupe Peptide - II - Peptides et Polyaminoacides à l'État Solide, *Photochem. Photobiol.*, (1967) 6 365.
53. Asquith, R.S., Hirst, L., Rivett, D.E., Effects of Ultraviolet Radiation as Related to the Yellowing of Wool, *Appl. Polym. Symp.*, (1971) 18 333.

54. Lennox, F.G., King, M.G., Leaver, I.H., Ramsay, G.C., Savige, W.E., Mechanism, Prevention, and Corection of Wool Ptoto-Yellowing, *Appl. Polym. Symp.*, (1971) 18 353.
55. Leaver, I.H., Photo-Oxidation Mechanisms in Wool. A Study of The Photoprotective Effect of a Thiourea/Formaldehyde Treatment, *Text. Res. J.*, (1978) 48 610.
56. Shatkay, A., Michaeli, I., Electron Paramagnetic Ressonance Study of Wool Irradiated by Ultraviolet and Visible Light, *Radiat. Res.*, (1970) 43 485.
57. Dunlop, J.I., Nicholls, C.H., Electron Spin Ressonance Studies of Ultraviolet Irradiated Keratin and Related Proteins, *Photochem Photobiol.*, (1965) 4 881.
58. Holt, L.A., Milligan, B., Evaluation of the Effects of Temperature and U.V - Absorber Treatments on the Photodegradation of Wool, *Text. Res. J.*, (1984) 54 521.
59. Lovw, D.F., Weathering and Resulting Chemical Changes in Some South African Merino Wools, *Text. Res. J.*, (1960) 30 462.
60. Robbins, C., Weathering in Human Hair, *Text. Res. J.*, (1967) 37 337.
61. Tolgyesi, E., Weathering of Hair, *Cosmet. Toiletries*, (1983) 98 29.
62. Robbins, C.R., Bahl, M.K., Analysis of Hair by Electron Spectroscopy of Chemical Analysis, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, (1984) 35 379.
63. Milligan, B., Tucker, D.J., Studies in Wool Yellowing Part VII: Processes for Retarding Yellowing by Sunlight, *Text. Res. J.*, (1964) 34 681.

64. Tucker, J.E., Reduction of Sunlight Yellowing of Wool Fabric Treated with Fluorescent Brightening Agents, *Text. Res. J.*, (1969) 39 830.
65. Evans, N.A., Waters, P.J., Photoprotection of wool by Application of Ultraviolet - Polymer Mixtures to its surface, *Text. Res. J.*, (1981) 51 432.
66. Konrad, G., Moller, H. New Sunscreening Compounds for UV-A Range, *Henkel Referate*, (1984) 20 73.
67. Crewther, W.G., The Stress - Strain Characteristics of Animal Fibers After Reduction And Alkylation, *Text. Res. J.*, (1965) 35 867.
68. Feughelman, M., Watt, I.C., Wool Fibers Treated With Ninhydrin or Formaldehyde: Mechanical Properties, *Text. Res. J.*, (1964) 34 643.
69. Watt, I.C., Norris, R., Comparison of Keratin Cross-linked With Benzoquinone and Formaldehyde, *J. Text. Inst. Trans.*, (1966) 57 425.
70. Haly, A.R., Feughelman, M., Supercontracting and Setting Behavior of modified Wool Fibers, *Text. Res. J.*, (1960) 30 365.
71. Ellison, M.S., Zeronian, S.H., Tensile Properties of Aromatically and Aliphatically modified Wool Fibers Under Alkaline Conditions as a Function of Temperature, *Text. Res. J.*, (1985) 55 201.
72. Huck, P.J., Baddiel, C.B., The Mechanical Properties of Virgin and Treated Human Hair Fibres; a study by means of the Oscillating Beam method, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, (1971) 22 401.
73. Lu, D., Brewer, M.M., The Tensile Properties of Hair Fibers in 1- Propanol Water Mixtures, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, (1977) 28 695.

74. Wortman, F.J., Souren, I., Extensional Properties of Human Hair and Permanent Waving, *J.Soc. Cosmet.Chem.*, (1987) 38 125.
75. Cannell, D.W., Carothers, L.E., Permanent Waving: Utilization of the Post-Yield Slope as a formulation Parameter, *J.Soc. Cosmet.Chem.*, (1978) 29 685.
76. Wickett, R.R., Kinetic Studies of Hair Reduction using a Single Fiber Technique, *J.Soc. Cosmet. Chem.*, (1983) 34 301.
77. Deem, D.E., Rieger, M.M., Mechanical Hysteresis of Chemically Modified Hair, *J.Soc. Cosmet. Chem.*, (1968) 19 395.
78. Jachowicz, J., Hair Damage and Attempts to its Repair, *J.Soc. Cosmet. Chem.*, (1987) 38 263.
79. Simpson, W.S., A Comparison of Methods of Measurement of Young's Modulus for Keratin Fibres, *J.Text. Inst. Trans.*, (1965) 56 675.
80. Mason, P., The Fracture of Wool Fibers Part I: The Viscoelastic Nature of the Fracture Properties, *Text.Res. J.*, (1964) 34 747.
81. Feughelman, M., Mitchel, T.W., The Melting of α -Keratin in Water, *Text. Res. J.*, (1966) 36 578.
82. Feughelman, M., Haly, A.R., Rigby, B.J., A Second Order Transition Temperature in Wool Fibers in the Pos-Yield Region, *Text.Res.J.*, (1959) 29 311.
83. Ciferri, A., The $\alpha \leftrightarrow \beta$ Transformation in Keratin, *Trans. Faraday Soc.*, (1963) 59 562.
84. Scott, G.V., Robbins, C.R., Stiffness of Human Hair Fibers, *J.Soc. Cosmet. Chem.*, (1978) 29 469.
85. Robbins, C.R., Scott, G.V., Prediction of Dry Extension Properties of Keratin Fibers from Wet Extension Data, *J.Soc. Cosmet.Chem.*, (1970) 21 639.

86. Collins, J.D., Chaikin, M., The Stress-Strain Behavior of Dimensionally and Structurally Non-Uniform Wool Fibers in Water, *Text. Res. J.*, (1965) 35 777.
87. Collins, J.D., Chaikin, M., Structural and Non-Structural Effects in the Observed Stress - Strain Curve for Wet Wool Fibres, *G.Text. Inst.Trans.*, (1968) 59 379.
88. Parthasarathy, S., Patni, P.C., Mathur, J.P., Relations Between Individual Fiber Parameters and the Stress-Strain Behavior in Indian Wools, *Text. Res. J.*, (1980) 50 269.
89. Feughelman, M., Reis, P.J., The longitudinal Mechanical Properties of Wool Fibers and Their Relationship to the Low Sulfer Keratin Fraction, *Text.Res. J.*, (1967) 37 334.
90. Feughelman, M., Haly, A.R., Mason, P., Contraction of Keratin Fibres in Aqueous Lithium Bromide, *Nature*, (1962) 196 957.
91. O'Connell, R.A., Walden, M.K., Influence Of Ionizing Radiations on Wool Fiber Properties, *Text. Res. J.*, (1957) 27 516.
92. Edman, W.W., Marti, M.M., Properties of Peroxide - Bleached Hair, *J.Soc. Cosmet. Chem.*, (1961) 12 133.
93. Beyak, R., Meyer, C.F., Kass, G.S., Elasticity and Tensile Properties of Human Hair. I - Single Fiber Test Method, *J.Soc. Cosmet. Chem.*, (1969) 20 215.
94. Beyak, R., Kass, G.S., Meyer, C.F., Elasticity and Tensile Properties of Human Hair. II - Light Radiation Effects, *J.Soc. Cosmet. Chem.*, (1971) 22 667.
95. Leeder, J.D., Bishop, D.G., Jones, L.N., Internal Lipids of Wool Fibers, *Text. Res. J.*, (1983) 53 402.
96. Nogués, B., Coderch, M.L., Erra, P., Isolation and Partial Characterization of Glycolipids from Wool Fibers, *Text.Res. J.*, (1986) 56 588.

97. Feughelman, M., Haly, A.R., The Mechanical Properties of Wool Keratin and its Molecular Configuration, *Kolloid Z.*, (1960) 168 107.
98. Feughelman, M., Haly, A.R., Structural features of Keratin Suggested by its Mechanical Properties, *Biochim. Biophys. Acta.*, (1959) 32 596, apud referência 10.
99. Skertchly, A.R.B., A Unified Structural Theory for Wool Keratin, *Nature*, (1964), 202 161.
100. Skertchly, A.R., A Unified Hypothesis for the Physical Structure and Deformation Behavior of Wool Keratin, *J.Text.Inst.Trans.* (1964) 55 324.
101. Munakata, H., The Stress Relaxation and Set Wool Fibers With Particular Reference to Their Structure and Mechanical Properties, *Text. Res. J.*, (1965) 35 777.
102. Feughelman, M., A two-phase Structure for Keratin Fibers, *Text. Res. J.*, (1959) 29 223.
103. Chapman, B.M., A Mechanical Model for Wool and Other Keratin Fibers, *Text. Res. J.*, (19969) 39 1102.
104. Feughelman, M., The Microfibril - Matrix Relationships in the Mechanical Properties of Keratin, *Text. Res. J.*, (1978) 48 518.
105. Feughelman, M., Intermicrofibrillar Linkages in α - Keratin Fibers, *Text. Res. J.*, (1979) 49 704.
106. Danilatos, G., Feughelman, M., The Microfibril-Matrix Relationships in the Mechanical Properties of Keratin Fibers - Part II - The Mechanical Properties of the Matrix During the Extension of an α -Keratin Fiber, *Text. Res. J.*, (1980) 50 568.
107. Alexander, L.E., X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science, Wiley - Interscience, (1969), 26-29, 37.

108. Moore, W.J., Físico-Química, Edgard Blücher Ltda, (1982), vol.2, 743 - 745.
109. Holde, J.E., Bioquímica Física, Ed. Edgard Blucher Ltda (1975), 174-188.
110. Astbury, W.T., Street, A., X-Ray Studies of the Structure of Hair, Wool, and Related Fibres. I - General, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, (1931) A 230 75.
111. Alexander, P., Earland, C., Structure of Wool Fibres - Isolation of an $\bar{\alpha}$ - and β Protein in Wool, *Nature*, (1950) 166 396.
112. MacArthur, I., Structure of α -Keratin, *Nature*, (1943) 152 38.
113. Farrant, J.A., Rees, A.L.G., Mercer, E.H., Structure of Fibrous Keratin, *Nature*, (1947) 159 535.
114. Crick, F.H.C., Is α -Keratin a Coiled Coil?, *Nature*, (1952) 170 882.
115. Crick, F.H.C., *Acta Crystallogr.*, (1953) 6 685, 689 apud referência 2.
116. Pauling, A., Corey, R.B., Compound Helical Configuration of Polypeptide Chains: Structure of Proteins of the α -Keratin Type, *Nature*, (1953) 171 59.
117. Parry, D.A.D., In Symposium on Fibrous Proteins, W.G. Crewther, ed. (1968) página 287, apud referência 2.
118. Parry, D.A.D., *J. Theor. Biol.*, (1969) 24 73 apud referência 2.
119. Parry, D.A.D., *J. Theor. Biol.*, (1970) 26 429 apud referência 2.
120. Fraser, R.D.B., Mac Rae, T.P., The Molecular Configuration of α -Keratin, *J. Mol. Biol.*, (1961) 3 640.
121. Fraser, R.D.B., Mac Rae, T.P., Miller, A., The Coiled - coil Model of α -Keratin Structure, *J. Mol. Biol.*, (1964) 10 147.

122. Diorio, A.F., Mandelkern, A., Lippincott, E.R., Polymorphism in Fibrous Polypeptides: $\alpha \leftrightarrow \beta$ Transformation in Naturally Occurring Keratin, *J. Phys. Chem.*, (1962) 66 2096.
123. Bruns, R.E., Faigle, I.F.G., *Quimiometria. Química Nova*, (1985) 8 84.
124. Kowalki, B.R., *Chemometrics, An. Chem.*, (1980) 52 112R.
125. Kowalski, B.R., *Chemometrics - mathematics and Statistics in Chemistry*, D. Reidel Publishing Company (1983), 17-34.
126. Albano, C., Dunn III, W., Edlund, U., Johansson, E., Nörden, Sjöstrom, M., Wold, S., Four Levels of Pattern Recognition, *An. Chim. Acta*, (1978) 103 429.
127. Montgomery, D.J., Milloway, W.T., The Vibrosopic Method for Determination of Fibers Cross - Sectional Area, *Text. Res. J.*, (1952) 22 729.
128. Valko, E.I., Barnett, G., A Study of the Swelling of Hair in Mixed Aqueous Solvents, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, (1952) 3 108.
129. Powers, D.H., Barnett, G., A Study of the Swelling of Hair in Thioglycolate Solutions and its Reswelling, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, (1953) 4 92.
130. Davis, J.C., *Statistics and Data Analysis in Geology*, John Wiley, (1973), 54-125.
131. Ciola, R., *Introdução à Cromatografia em Fase Gasosa*, Edgard Blücher Ltda, (1973), 192.
132. Bruns, R.E., Scarmínio, I.S., *Manual do usuário - Sistema Computacional ARTHUR para micrcomputadores*.
133. Burte, H.M., A Non-Destructive Mechanical Test for Animal Fibers, *Text. Res. J.*, (1950) 21 494.
134. Barnard, W.S., White, H.J., The Swelling of Hair and a Viscose Rayon Monofil in Aqueous Solutions, *Text. Res. J.*, (1954) 24 695.

135. Eckstrom, M.G.Tr., Swelling Studies of Single Human Hair Fibers, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, (1951) 2 244.
136. Feughelman, M., The Mechanical properties of Set Wool Fibres and the Structure of Keratin, *J. Text. Inst. Trans.*, (1960) 51 589 - apud referênciã 10.
137. Kamath, Y.K., Weigmann, H.D., Measurement of Combing Forces, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, (1986) 37 111.
138. Kamath, Y.K., Hornby, S.B., Mechanical and Fractographic Behavior of Negroid Hair, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, (1984) 35 21.
139. Busch, P., Schumann, H., Automated and Computerized Determination of the Dimensional and Tensile Properties of Human Hair Fibers, *Henkel Referate*, (1986) 22 90.
140. Fraser, R.D.B., MacRae, T.P., Miller, A., X-Ray Diffraction Patterns of α -Fibrous Proteins, *J. Mol. Biol.*, (1965) 14 432.
141. Rodriguez, F., Principles of Polymer Systems, McGraw - Hill Book Company, (1982), 199-201.

APÊNDICE A

Definições:

Variáveis - são os valores de determinado número de medidas feitas em cada objeto.

Categoria ou Classe - conjunto de objetos com mesma propriedade.

Conjunto de Treinamento ou Referência - é um subconjunto do conjunto de dados tendo propriedades e categorias conhecidas, usadas para desenvolver regras de classificação.

Conjunto Teste - é o subconjunto do conjunto de dados com propriedades e categorias conhecidas, usadas para testar a eficiência das regras de classificação desenvolvidas a partir do conjunto de treinamento (132).

APÊNDICE B

Para construção dos envelopes do método SIMCA utiliza-se o modelo de análise de componentes principais.

Considerando-se que os dados estão arranjados em uma matriz apropriadamente escalonada e transformada, os n objetos podem ser representados como agrupamentos de pontos no espaço p (figura B.1.). As etapas para construção do modelo PCA, a partir da matriz de dados, podem ser descritas como:

1. Representação do agrupamento de dados pelo seu ponto médio. As coordenadas deste ponto são as médias das variáveis (\bar{X}_k), que juntas formam o vetor linha \bar{X} da matriz de dados definida anteriormente (figura B.2.).
2. O valor médio é subtraído dos dados para determinar os resíduos (e_{ik}), que são os elementos da matriz E. Isto corresponde a um movimento do sistema de coordenadas que está agora centrado no ponto médio (\bar{X}).
3. Os resíduos E são denominados M. Tem-se, então, os dados M escalonados e centrados.
4. Adapta-se uma linha reta aos n pontos no espaço p através do método dos mínimos quadrados (minimiza os desvios) (figura B.3.). Os coeficientes direcionais desta linha são chamados de "loadings", um para cada variável k, e denotados por p_{1k} formando o vetor linha p_1 (o primeiro vetor "loading"). Quando cada ponto é projetado sobre esta linha, determina-se os "scores" t_{i1} , isto é, as coordenadas do ponto i ao longo do eixo p_1 (figura B.3.). Subtraindo-se o produto de x_{ik} determina-se os novos resíduos e_{ik} .
5. Os resíduos E são chamados de M, o que corresponde a remover a direção p_1 dos dados. A nova matriz M é usada para adaptar outra linha reta nos objetos. Esta segunda linha passando através de \bar{X} é ortogonal à primeira e é determinada pelo método dos mínimos quadrados (figura B.4.).
6. O item 5 pode ser repetido até que, após p ou n fatores, os resíduos sejam iguais a zero. Construiu-se, portanto, um novo sistema de coordenadas com H eixos (H é menor que n e p) que representa os n objetos como pontos no espaço H.
7. Para representar M pode-se utilizar apenas os primeiros A

componentes. Geometricamente, isto corresponde a uma projeção de M em um espaço A dimensional (figura B.5.). O plano na figura B.5. tem o caráter de uma janela no espaço p (125).

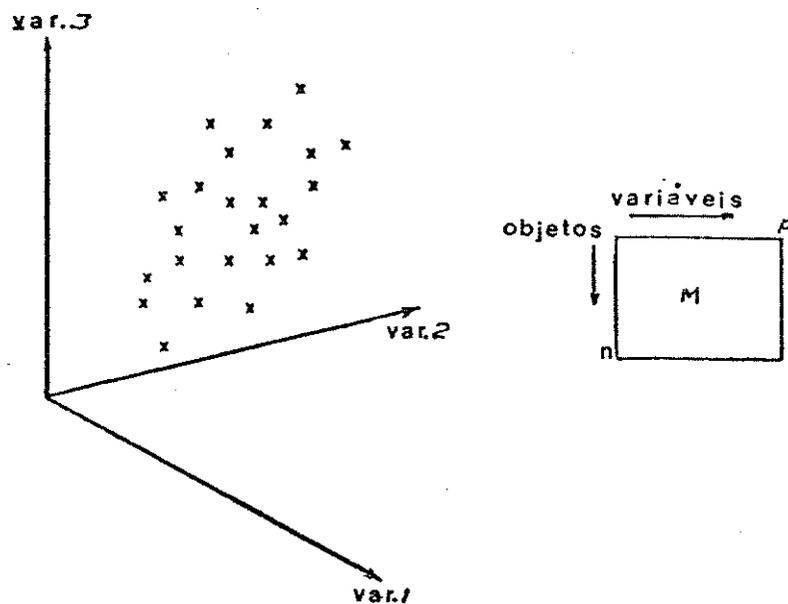


Figura B.1 - Os n objetos de um conjunto de dados constituem um agrupamento de pontos no espaço p (125).

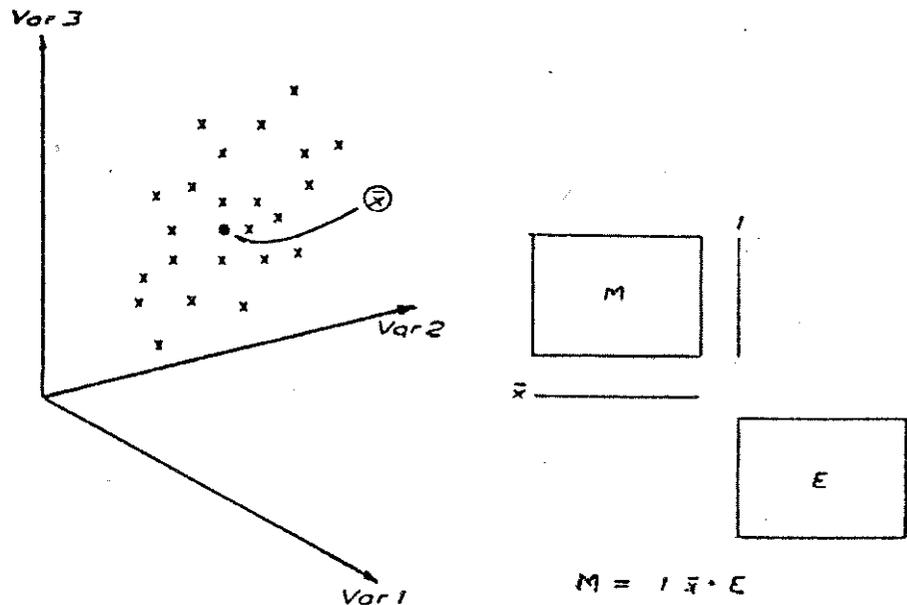


Figura B.2 - O modelo mais simples é representar o conjunto de dados por seu ponto médio, \bar{x} . Este tem as coordenadas definidas pelas médias das variáveis. Em forma de matriz: $M = 1 \cdot \bar{x} + E$. A matriz E contém os resíduos e_{ik} (125).

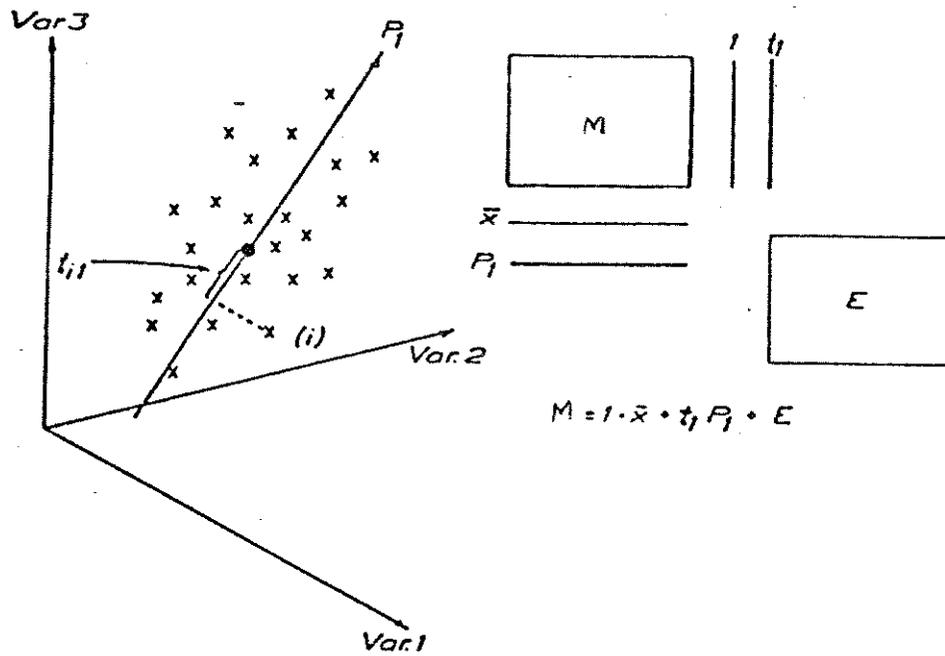


Figura B.3 - Uma linha reta, passando pelo ponto médio \bar{x} , é obtida através do método dos mínimos quadrados. Esta linha é o primeiro componente principal e sua equação é definida pelo vetor "loading" P_1 . A projeção do ponto i sobre a linha determina a distância do ponto (t_i) de \bar{x} (125).

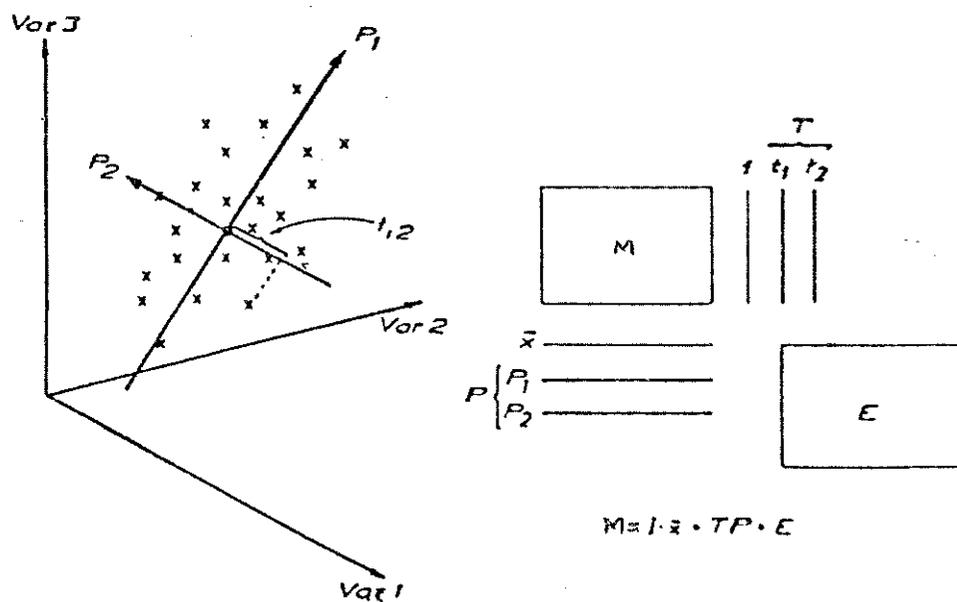


Figura B.4 - O segundo componente é uma linha (p2) que passa por \bar{x} e é perpendicular a p1 (125).

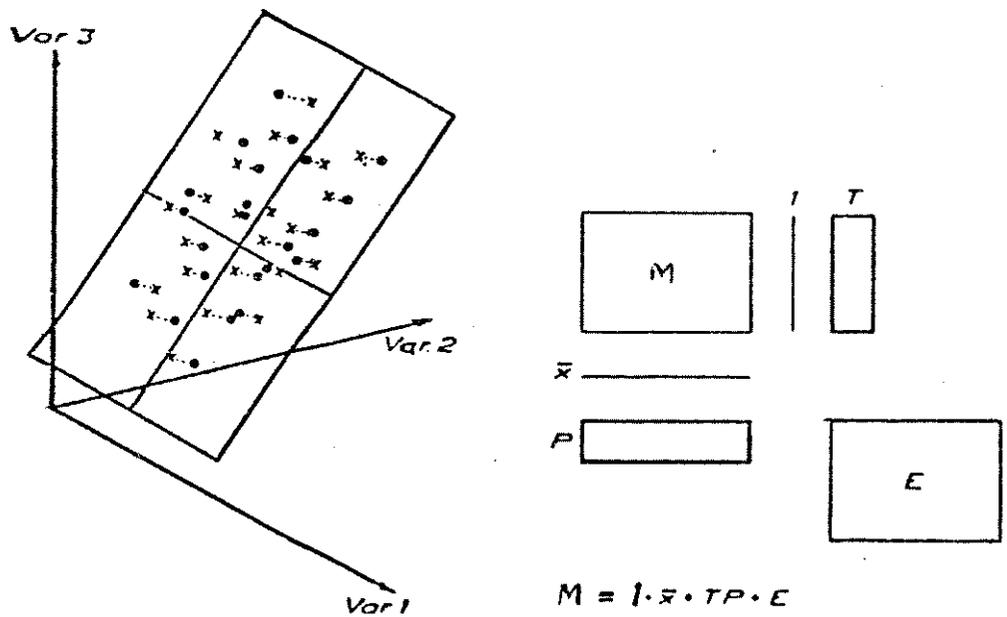


Figura B.5 - Juntos, o primeiro e o segundo componentes definem um plano. Este plano, com a projecção dos n objetos, tem o carácter de uma janela (bidimensional) no espaço (125).