

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química



1150060840



IQ

T/UNICAMP C716e

**“EFEITO DE CONDICIONADORES COMERCIAIS NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS E NOS PROCESSOS DE
DIFUSÃO DE FIBRAS CAPILARES”**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Karla Michelli Colombera

Orientadora: Profa. Dra. Inés Joeques

Abril de 2004

UNIDADE	IU
Nº CHAMADA	T/V Niwamp
	C.716e
V	EX
TOMBO BCI	60840
PROC.	16.11.04
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,000
DATA	18-11-04
Nº CPD	

B, b Id 33 2002

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

C716e

Colombera, Karla Michelli.

Efeito de condicionadores comerciais nas propriedades mecânicas e nos processos de difusão de fibras capilares / Karla Michelli Colombera. -- Campinas, SP: [s.n], 2004.

Orientadora: Inés Joekes.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Cabelo. 2. Propriedades mecânicas.
3. Difusão. 4. Cosméticos. I. Joekes, Inés.
II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

“Porque ter a mente boa não é o bastante; o principal é aplica-lá bem. As maiores almas são capazes tanto das maiores virtudes quanto dos maiores vícios, e aqueles que marcham lentamente podem avançar muito mais, se seguirem o caminho certo, do que os que correm porém dele se afastam.”

Descartes

*“ ... knowlegde belongs to humanity,
and is the torch which
illuminates the world.”*

Louis Pasteur

Dedico ...

Aos meus queridos pais, João e Maria do Carmo, pelo carinho, pela compreensão e por sempre me incentivarem nos meus estudos. Sou muito grata à vocês.

Aos meus irmãos, Érika e Thiago, pela amizade e pela ajuda de sempre.

Ao Rodrigo, por acreditar na importância deste trabalho para mim e principalmente pela compreensão durante estes dois anos de dedicação.

Agradeço ...

À minha orientadora profa. Inés, por me incentivar tanto e acreditar no meu comprometimento, por me ensinar o valor de um trabalho bem feito e por todas as discussões valiosas.

À todos os colegas do laboratório: Nádia, Flávia, Rita, Carol, Iara, Chris, Adriana, Euler, Atílio, Willians, Paula, Cristiane, Elaine, Cynthia, Nelson, Flávio, Bona, Carla, Diego e Adelino pelo companheirismo.

Em especial às cabeleireiras Carol e Rita pela imensa ajuda quando iniciei este trabalho.

À Di Maciel, sempre prestativa.

À Nádia, por sempre estar disposta a me ajudar com os assuntos burocráticos.

Aos funcionários da zeladoria, da biblioteca e da CPG pela ajuda e prestatividade.

Aos colegas do grupo de pesquisa em físico-química aplicada pelas discussões que enriqueceram o meu trabalho e pelo incentivo.

Aos colegas dispostos a trabalhar aos finais de semana, pela companhia e pelas boas conversas.

À Iara e à Chrislane por me ajudarem a participar do congresso sobre surfactantes.

Ao André Severo pelo cálculo dos volumes moleculares.

Karla Michelli Colombera

Súmula curricular

Formação Acadêmica

- Bacharelado e Licenciatura em Química (conclusão: 1999 e 2001)
UNICAMP- Universidade Estadual de Campinas
- Técnico em Química (1994)
ETECAP- Escola Técnica Estadual “Conselheiro Antônio Prado”

Histórico Profissional

- Unilever Brasil
Coordenadora de Desenvolvimento de Produtos
Início: 06/03/2002
- Dow Corning do Brasil
Estagiária em Desenvolvimento de Aplicações
Período: 09/04/2001 a 05/03/2002
- EMS Indústria Farmacêutica
Estagiária em Controle de Qualidade
Período: 02/01/2001 a 06/04/2001
- Agilent Technologies Brasil
Estagiária de Vendas- Grupo de Análises Químicas
Período: 02/2000 a 08/2000
- Instituto de Química - UNICAMP
Iniciação Científica na Área de Química Analítica
Período: 02/1999 a 12/1999, apoio financeiro: FAPESP

Idiomas

- Inglês avançado
- Espanhol básico

Efeito de Condicionadores Comerciais nas Propriedades Mecânicas e nos Processos de Difusão de Fibras Capilares

Dissertação de Mestrado de Karla Michelli Colombera
Orientadora: Profa. Dra. Inés Joeques
Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas
C. P. 6154, CEP 13084-971, Campinas-SP, Brasil

RESUMO

O cabelo humano é constituído principalmente de α -queratina. Morfologicamente, o cabelo possui quatro subunidades principais: a cutícula, o córtex, o complexo da membrana celular e eventualmente a medula, cujas composições químicas, estrutura e propriedades se encontram bem descritas na literatura. Entretanto, os efeitos de formulações cosméticas são pouco descritos. Neste trabalho estudou-se o efeito de uma formulação condicionadora contendo surfactante catiônico quaternário de amônio, nas propriedades mecânicas e nos processos de difusão da fibra capilar.

Foram utilizados cabelos caucasiano padrão e comum, castanhos-escuros, e mechas oxidadas destes cabelos. As propriedades mecânicas foram estudadas por meio de curvas de tensão-deformação (T-D), obtidas em máquina universal de ensaios, e dos parâmetros extraídos destas. As propriedades de difusão foram estudadas analisando fotometricamente as quantidades de corante penetradas para o interior da fibra, em função do tempo, e obtidos coeficientes aparentes de difusão para a cutícula e córtex utilizando-se a forma reduzida da equação de Crank.

Os ensaios de T-D mostraram que o tratamento com condicionador afetou estas propriedades, para todas as amostras testadas. Por exemplo, na elongação à ruptura, observou-se uma tendência a valores mais elevados: cabelo padrão: 42 ± 5 % (controle) versus 46 ± 2 % (amostra tratada com condicionador) e 47 ± 6 % (controle oxidado) contra 50 ± 2 % (amostra oxidada tratada com condicionador). Outro efeito observado foi a diminuição da dispersão destes valores. Para o cabelo padrão virgem e para o descolorido, o estreitamento na caixa do gráfico de caixa foi de 60 %. Para o cabelo comum virgem foi de 83 %, e para suas amostras oxidadas por 30 min, 4h e 6h a redução esteve na ordem de 60 %.

Na difusão dos corantes rodamina B, azul de metileno e alaranjado de metila observou-se a diminuição da taxa de difusão dos três corantes na camada cuticular após tratamento com condicionador. Para o cabelo padrão virgem ocorreu redução de aproximadamente 3 vezes na taxa de difusão de rodamina na cutícula após a aplicação do condicionador, e para o cabelo comum esta redução foi de 10 vezes. As amostras oxidadas por 6h mostraram o mesmo comportamento. Apesar do efeito observado com relação à cutícula, a quantidade total de corante sorvida pela fibra foi praticamente a mesma para as amostras com e sem tratamento com condicionador. Para o cabelo padrão obteve-se $9,4 \times 10^{17}$ moléculas/grama sorvidas no controle e $8,4 \times 10^{17}$ moléculas/grama na amostra tratada, não sendo esta diferença estatisticamente significativa. Como esperado, o coeficiente de difusão diminui com o tamanho da sonda: para azul de metileno e alaranjado de metila, que possuem praticamente a mesma massa molar, a difusão na região do córtex é mais fácil do que para rodamina, que apresenta massa molar superior.

Os efeitos encontrados neste trabalho demonstraram que formulações contendo surfactante catiônico interagem não somente com a superfície, mas difundem para o interior da fibra alterando propriedades relacionadas ao córtex.

Effect of cationic conditioners on the mechanical and diffusion properties of hair

Master Dissertation of Karla Michelli Colomera

Advisor: Professor Inés Joeques

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

C. P. 6154, CEP 13084-971, Campinas-SP, Brasil

ABSTRACT

Human hair is mainly constituted by α -keratin. Cuticle, cortex, cell membrane complex and sometimes medulla are the principal morphological components. Chemical composition, structure and properties of these subunits are well described in the literature. However, the effect of cosmetic formulations on hair properties is seldom given in detail. In this work it is reported the effect of a commercial hair conditioner containing a quaternary ammonium cationic surfactant on the mechanical and diffusion properties of hair.

Caucasian virgin (blended) and common (one head) dark brown hair samples were used. Tresses of each sample were bleached using an alkaline solution of H_2O_2 mixed with sodium persulphate. Mechanical properties were studied from stress-strain and related data obtained in an universal testing machine. Diffusion properties were studied from spectrophotometric measurements of sorbed dye amounts as a function of time, from which apparent coefficients of diffusion for cuticle and cortex were calculated using a simplified Crank equation.

Stress-strain data of hair treated with cationic surfactant showed two main alterations: a tendency to higher values of the elongation at break and an impressive reduction in the dispersion of the values of this parameter. For the virgin hair, the elongation at break for the untreated sample was $42 \pm 5 \%$, for the treated sample $46 \pm 2 \%$, for the bleached, untreated sample $47 \pm 6 \%$ and for the bleached, treated sample $50 \pm 2 \%$. The shortening in the boxes of box plots of the elongation at break of the virgin hair and of the bleached hair was roughly 60 % after treatment with the cationic conditioner. For the common hair, an 83 % reduction was obtained, and for the common bleached hair (up to 6h bleaching) roughly 60 %.

Diffusion data of Rhodamin B, methylene blue and methyl orange allowed the calculation of apparent diffusion coefficients for cuticle and cortex, separately. In every case, a reduction of the cuticle coefficient was obtained after treatment with the cationic conditioner. For instance, Rhodamine B showed a 3-fold reduction for the virgin hair, and a 10-fold reduction for the common hair. However, the amounts of dye sorbed are approximately constant: 9.4×10^{17} molecules/gram for the untreated virgin hair and 8.4×10^{17} molecules/gram for the treated virgin tresses. The same trend was observed for the bleached tresses. In the cortex, the apparent diffusion coefficient diminishes as the size of the dye increases, as expected, being lower for Rhodamine B.

The effects described in this work show that cosmetic formulation containing cationic surfactants interacts not only with the hair surface, but penetrates into the fiber, changing cortex related properties.

Índice

I. Introdução.....	1
I.1 Estrutura e Morfologia Capilar	1
I.2 Propriedades de Tensão-Deformação (T-D) de Fibras de Queratina.....	3
I.3 Processos de Difusão em Cabelo	5
I.4 Efeitos sobre as Propriedades do Cabelo Decorrentes de Tratamento Oxidativo para Descoloração	7
I.5 Tratamento dos Cabelos com Condicionador	8
II. Objetivos	10
III. Experimental	11
III.1 Materiais	11
III.1.1 Amostras de Cabelo e Pré-tratamento.....	11
III.1.2 Condicionador Comercial	11
III.2 Métodos	12
III.2.1 Processo de Descoloração do Cabelo com Peróxido de Hidrogênio	12
III.2.2 Ensaio de Tensão-Deformação (T-D).....	12
III.2.3 Ensaio de Difusão.....	14
IV. Resultados.....	19
IV.1 Ensaio Mecânico	19
IV.1.1 Estudo da variabilidade nos ensaios mecânicos.....	19
IV.1.2 Aquisição das curvas T-D.....	20
IV.1.2.1 Cabelos castanho escuro padrão e comum.....	20
IV.1.2.2 Amostras descoloridas dos cabelos padrão e comum	23
IV.1.2.3 Amostras imersas em solução do condicionador	26
IV.2 Ensaio de Difusão em Cabelo.....	28
IV.2.1 Difusão de rodamina B	28
IV.2.2 Difusão de azul de metileno.....	34
IV.2.3 Difusão de alaranjado de metila.....	36
V. Discussão	40
V.1. Propriedades Mecânicas	40
V.2. Difusão.....	48

VI. Conclusões.....	54
VII. Bibliografia.....	56

I. Introdução

I.1 Estrutura e Morfologia Capilar

O cabelo é constituído basicamente de queratina tal como a lã. As queratinas são estruturas fibrilares formadas por cadeias polipeptídicas e se distinguem de outras classes de proteínas por seu alto teor de pontes de dissulfeto, provenientes do amino-ácido cistina. As pontes de dissulfeto formam uma rede tridimensional com alta densidade de ligações cruzadas, proporcionando ao cabelo resistência mecânica e a ataques químicos.⁽¹⁾

Do ponto de vista morfológico, o cabelo humano possui quatro componentes principais: cutícula, córtex, medula e complexo da membrana celular.^(1, 2) A figura a seguir ilustra em detalhes esses componentes:

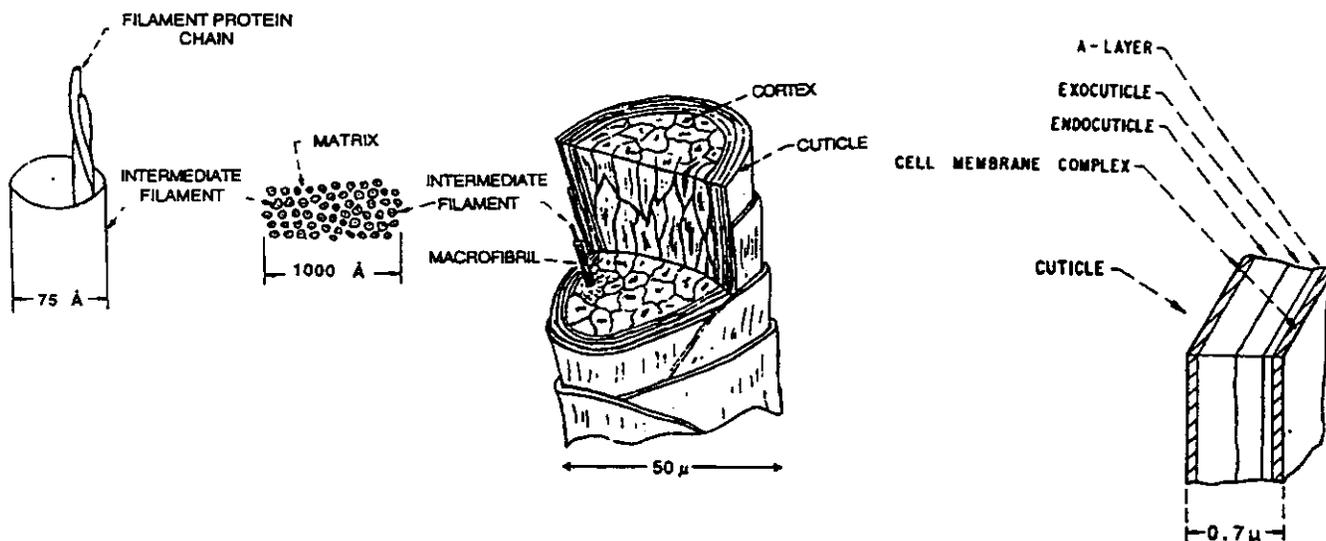


Figura 1: Diagrama esquemático ilustrando as subunidades morfológicas da fibra capilar.⁽¹⁾

A cutícula, constituída por material protéico e amorfo, é responsável pela proteção do córtex contra agressões externas e tratamentos químicos. É constituída por 5 a 10 camadas de células sobrepostas na direção longitudinal da fibra. Cada célula possui dimensões aproximadas de 0,5-1,0 μm de espessura e 45 μm de comprimento. As células cuticulares possuem uma fina membrana externa, a epicutícula, e duas camadas internas, a exocutícula e a endocutícula. Comparativamente, a exocutícula apresenta um alto teor de cistina (aproximadamente 15%) e é, portanto, altamente reticulada por pontes de dissulfeto que são responsáveis pela sua natureza

hidrofóbica. Por outro lado, a endocutícula é constituída, em sua grande maioria, por proteínas não queratinosas e sua natureza é hidrofílica.^(1, 2, 3)

Cada célula cuticular é separada da adjacente pelo complexo da membrana celular, chamado de cmc, cujo papel é garantir a coesão entre as células. Estruturalmente o cmc possui duas subunidades com características bastante distintas. A camada δ , conhecida como cimento intercelular e com aproximadamente 100 Å de espessura, possui composição protéica rica em amino-ácidos polares e com baixo conteúdo de enxofre (< 2% de resíduos de cistina). Por outro lado, imediatamente acima e abaixo da camada δ existem as camadas β , de aproximadamente 50 Å de espessura, de natureza lipídica, ricas principalmente em esqualeno e ácidos graxos tais como o palmítico, o esteárico e o oléico. O cimento intercelular é facilmente atacado por ácidos e agentes redutores; por outro lado a camada β é mais susceptível à solventes orgânicos e a ação de surfactantes.^(1, 3, 4)

O córtex compõe cerca de 80% da massa do fio de cabelo. É formado por células queratinizadas em forma de fuso (em média, 1-6 μm de espessura e 100 μm de comprimento), orientadas paralelamente à direção longitudinal da fibra e unidas entre si também pelo cmc.⁽¹⁾

Morfologicamente, o córtex é constituído de estruturas fibrilares, denominadas macrofibrilas, remanescentes nucleares, grânulos de pigmento (melanina), material intermacrofibrilar e matriz.

As macrofibrilas constituem a maior porção das células corticais. Entre as macrofibrilas está o material intermacrofibrilar, que, em cabelo, é encontrado em pequena quantidade. Cada macrofibrila possui subcomponentes fibrilares denominados microfibrilas. As microfibrilas são estruturas cristalinas, e portanto altamente organizadas, que estão embutidas em um material amorfo, que é a matriz. A matriz é uma espécie de material cimentante e contém o maior conteúdo de enxofre da fibra.^(1, 4, 5)

Estudos de difração de raios-X revelam que existem duas estruturas cristalinas de queratina no cabelo. A maior concentração é atribuída a α -queratina, que ocorre nas microfibrilas, e é responsável pela estabilidade longitudinal das mesmas. A matriz é formada por uma mistura desorientada de α e β -queratina com considerável reticulação por pontes de dissulfeto. 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 mecanicamente que a estrutura β .^(1, 6)

A figura 2 ilustra as estruturas α e β para proteínas genéricas:

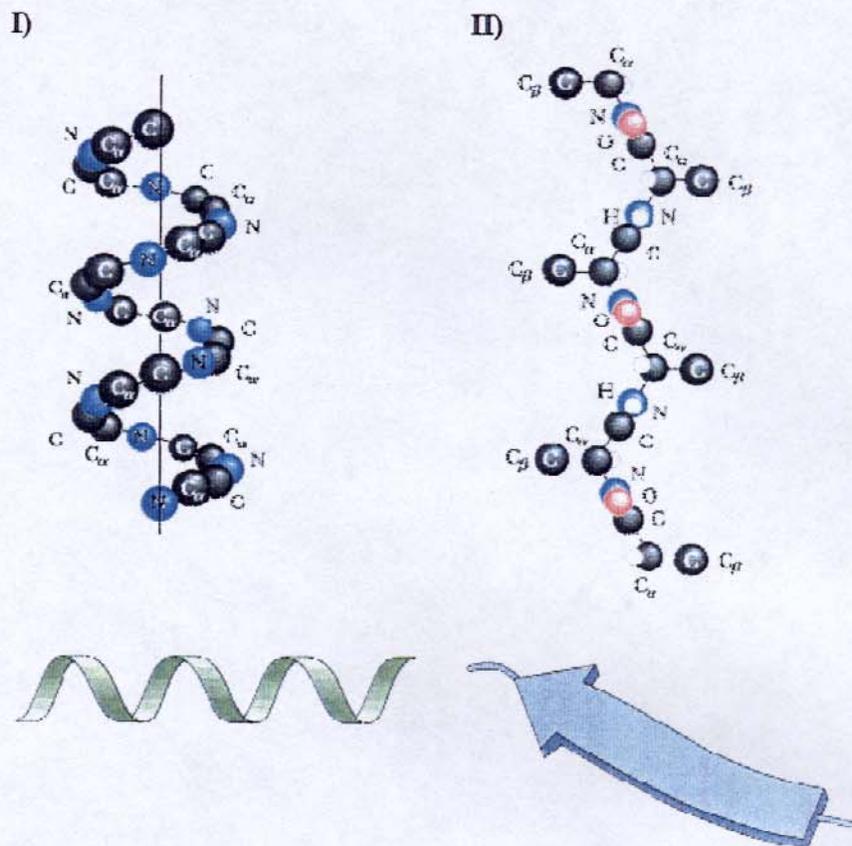


Figura 2: Ilustração das estruturas α (I) e β (II) para proteínas genéricas. A estrutura α é helicoidal enquanto a β possui um arranjo de cadeias estendidas.⁽⁷⁾

Por último, a medula, que, se presente no cabelo, compõe apenas uma pequena fração de sua massa. Localiza-se no centro do fio e pode ser contínua ou fragmentada, sendo que até então sua contribuição para as propriedades químicas e mecânicas do cabelo é considerada negligenciável.

1.2 Propriedades de Tensão-Deformação (T-D) de Fibras de Queratina

As propriedades de T-D são consideradas como referentes a toda a fibra e muitos estudos sugerem que somente o córtex é responsável por estas propriedades.^(1, 8, 9) Uma curva típica de tensão-deformação na direção longitudinal para fibras de queratina é mostrada na figura seguinte:⁽⁵⁾

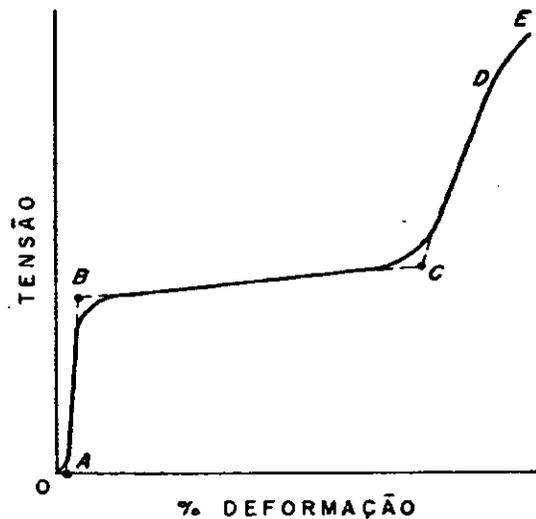


Figura 3: Curva de tensão-deformação na direção longitudinal típica para fibra de queratina. A-B corresponde a região Hookeana, B-C região de reconstituição, C-D região de pós-reconstituição e E ponto de ruptura.⁽⁵⁾

Observa-se, segundo a curva acima, três regiões características: (A-B) a região Hookeana, (B-C) a região de reconstituição e (C-D) a região de pós-reconstituição.

Na região Hookeana a deformação aumenta linearmente com a tensão, compreendendo o intervalo de deformação de 0 a 2%. A razão tensão-deformação nesta região (inclinação da reta) fornece o valor do módulo elástico ou módulo de Young. A deformação da estrutura neste intervalo é totalmente elástica e a fibra retorna ao seu comprimento original imediatamente após a retirada da carga aplicada.^(1, 5, 8, 9, 10)

Entre 2 e 25-30% de deformação tem-se a região de reconstituição, onde verifica-se um rápido aumento da deformação com pequenas variações de tensão. No ponto B da curva acima atingi-se a tensão necessária para iniciar-se a transformação $\alpha \rightarrow \beta$ queratina. A alteração ocorrida nesta região é reversível e as características originais podem ser novamente encontradas após repouso da fibra em água por 24 horas ou durante 1 hora a 52°C.^(1, 10)

Na região de pós-reconstituição, após 30% de extensão, ocorre o enrijecimento da fibra levando diretamente a ruptura da mesma. Acredita-se que nesta região o processo de conversão $\alpha \rightarrow \beta$ queratina continue ocorrendo porém, pelo fato da retomada da variação da tensão com a deformação, é muito provável que ligações covalentes estejam sendo rompidas. A deformação que ocorre nesta região da curva é permanente.

Assim, o comportamento mecânico da fibra pode ser caracterizado por uma deformação simultânea plástica e elástica e, portanto, pode-se classificar o comportamento do material como viscoelástico.^(10, 11)

As propriedades de tensão-deformação são influenciadas principalmente pela temperatura, umidade relativa, velocidade dos ensaios e fatores intrínsecos à fibra, como por exemplo, área da secção transversal, estrutura e composição protéica.^(5, 11, 12, 13, 14, 15, 16)

Os efeitos da temperatura e da umidade relativa sobre o comportamento mecânico do cabelo são bastante semelhantes.

Com o aumento da umidade relativa as fibras absorvem maior quantidade de água. Como parte da estabilidade da estrutura é gerada por pontes de hidrogênio, o aumento no conteúdo de água ocasiona uma diminuição na tensão necessária para uma certa deformação devido a perturbação da estabilidade original da fibra. A figura a seguir ilustra a influência da umidade relativa sobre a curva T-D que se reflete principalmente nos valores de módulo de elasticidade, tensão e alongação à ruptura.

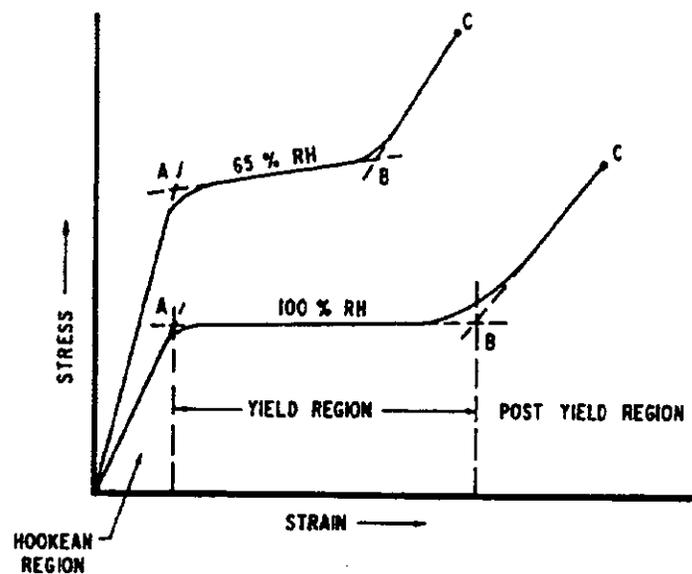


Figura 4: Influência da umidade relativa nas propriedades de alongação do cabelo.⁽¹⁾

1.3 Processos de Difusão em Cabelo

O transporte de substâncias para o interior da fibra capilar ocorre através de três estágios distintos. Em primeiro lugar, as moléculas são transportadas para a interface fibra/água pela

simples difusão em meio aquoso. As moléculas adsorvem sobre a superfície e só então difundem para o interior da fibra onde podem ou não interagir física e/ ou quimicamente com o cabelo.^(17, 18)

O último estágio é afetado principalmente pelos seguintes fatores: a difusão da molécula propriamente dita, ou seja, a afinidade, cuja grandeza pode ser medida pela diferença de potencial químico (μ) das moléculas em solução e no cabelo e a disponibilidade de sítios “reativos” no cabelo.⁽¹⁾

A quantidade de moléculas adsorvidas no cabelo a partir de soluções é governada pela lei geral de equilíbrio de fases: $\mu^A(\text{em solução}) = \mu^A(\text{adsorvido})$, que depende das forças de atração, via $H^A(\text{adsorvido})$. A interação com a queratina é influenciada pelo caráter iônico do soluto, tamanho da molécula, ponto isoelétrico do cabelo, pH e força iônica do meio. A afinidade pela fase aquosa é devida principalmente ao caráter hidrofílico ou hidrofóbico do soluto, o qual é determinado pela razão entre substituintes polares e não polares na molécula.

Quanto à cinética de absorção, a velocidade de absorção costuma ser expressa como taxa de difusão, e é governada principalmente pela natureza química e tamanho da molécula difusora, a integridade física e química do cabelo, pH e temperatura de reação.⁽¹⁾

Teoricamente existem duas rotas possíveis para difusão em fibras capilares: (1) difusão transcelular e (2) difusão intercelular.^(1, 19, 20, 21, 22, 23)

A rota transcelular envolve difusão *através* das células cuticulares atravessando regiões de baixa e alta densidade de reticulação por pontes de dissulfeto. Já a difusão intercelular ocorre através do cimento intercelular (cmc) presente *entre* as células cuticulares.

Apesar da rota transcelular ser favorecida pela maior área superficial disponível para o processo de difusão, acredita-se, hoje em dia, que a rota intercelular seja a mais provável para a entrada de moléculas grandes, tais como surfactantes e corantes, pois o soluto atravessaria as regiões menos queratinosas do cimento intercelular e a endocutícula.

A figura seguinte ilustra as rotas de difusão descritas acima:

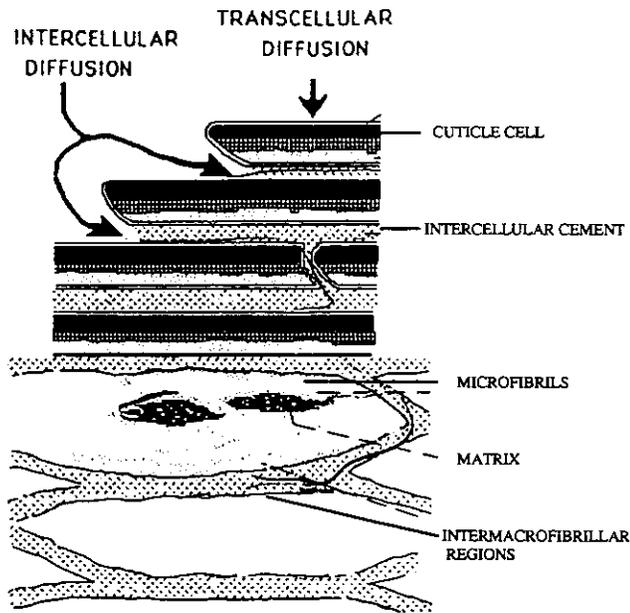


Figura 5: Esquema ilustrando os processos de difusão transcelular e intercelular.⁽¹⁾

Os processos de difusão podem ser de três tipos: “livre” ou difusão molecular, difusão forçada e ainda difusão obstruída. No primeiro caso, onde a difusão é governada apenas pela agitação térmica, os coeficientes de difusão são conhecidos como *intrínsecos*. Por outro lado, os processos envolvendo difusão “livre” e forçada simultaneamente (por exemplo, na presença de um gradiente de pressão ou campo eletrostático) são conhecidos como processos de *difusão mútua*.

Na prática quando se estuda difusão em fibras de queratina geralmente considera-se o fenômeno de difusão mútua (como se fosse uma resina de troca iônica), que se caracteriza pela ocorrência da difusão “livre” e forçada simultaneamente.

Matematicamente, a difusão mútua pode ser expressa por equações derivadas das leis de Fick por Crank, que permitem a obtenção de *coeficientes aparente de difusão*. A apresentação destas equações, bem como as interpretações pertinentes, será feita mais adiante.^(1, 20, 22)

1.4 Efeitos sobre as Propriedades do Cabelo Decorrentes de Tratamento Oxidativo para Descoloração

No processo químico de descoloração do cabelo utiliza-se frequentemente peróxido de hidrogênio e sais de persulfato, sendo que a reação se processa em pH altamente alcalino. Tais tratamentos podem tornar o cabelo mais poroso e com menos brilho, sendo também verificado

alterações na hidrofiliçidade da superfície, constantes de difusão, capacidade de absorção e grau de entumescimento das fibras.^(2, 24, 25)

A principal reação lateral nesse processo é a clivagem oxidativa das pontes de dissulfeto com formação de ácido cistéico.^(1, 26) Os efeitos combinados de meio oxidante e pH também tornam susceptíveis as pontes de hidrogênio, pontes salinas e os grupos amida e carboxílico das cadeias polipeptídicas.

Em geral, a diminuição no conteúdo de ligações cruzadas afeta a taxa de difusão de espécies para o interior da fibra, sendo que essa taxa tende a aumentar conforme aumenta o grau de deterioração do cabelo.⁽¹⁾

Edman e Marti⁽²⁷⁾ estudaram as propriedades mecânicas de cabelo descolorido com H₂O₂. A % de deformação à ruptura é maior após o tratamento. Este fato foi atribuído ao maior entumescimento da fibra que ocasiona ruptura em maior número de pontes de hidrogênio. O índice a 20% de deformação, que corresponde a razão tensão antes do tratamento/ tensão após o tratamento, diminui cerca de 21% após 2 horas de descoloração.

O efeito do tratamento oxidativo nas propriedades mecânicas de cabelos secos e entumescidos também foi estudada por Wolfram & al.⁽²⁸⁾ Os pesquisadores concluíram que houve diminuição da tensão de ruptura e aumento na porcentagem de alongação à ruptura das fibras entumescidas. Já para as fibras secas não ocorreram alterações significativas nos parâmetros citados. Estes resultados foram interpretados considerando que as pontes de dissulfeto contribuem muito para a estabilidade das queratinas entumescidas, enquanto para fibras secas a resistência depende do comprimento da cadeia principal e das pontes de hidrogênio intercadeias.

1.5 Tratamento dos Cabelos com Condicionador

Os condicionadores são formulações contendo basicamente um surfactante catiônico em combinação com álcoois graxos de cadeia longa e outros componentes lipídicos. Quando aplicados aos cabelos após a lavagem com xampú proporcionam brilho, facilitam o penteado, removem os nós e diminuem o atrito entre os fios durante o pentear.^(1, 29, 30, 31)

Substâncias catiônicas podem adsorver fortemente sobre a superfície do fio a pH's acima do ponto isoelétrico do cabelo pois nestas condições a superfície adquire carga negativa (o pH do ponto isoelétrico é estimado em torno de 3,8). Isto reduz drasticamente a eletricidade estática que se acumula durante as etapas de tratamento diário do cabelo. A parte apolar do surfactante geralmente interage com a superfície por forças de van der Waals e atua como um lubrificante.⁽³²⁾

A afinidade de moléculas catiônicas pela superfície do fio pode ser convenientemente determinada através de medidas eletrocinéticas, como por exemplo, determinação de potencial zeta o qual permite acompanhar as variações do caráter iônico da superfície. Jachowicz et al.^(33, 34) descreveram em seus trabalhos metodologias para comparação da afinidade dessas moléculas pela fibra através de medidas eletrocinéticas, bem como a determinação do grau de reversibilidade do processo (dessorção).

Ruetsch e colaboradores⁽³⁵⁾ demonstraram os efeitos da aplicação de condicionador sobre a cutícula quando a fibra foi submetida a baixos valores de tensão na direção longitudinal. O condicionador preveniu o destacamento das cutículas quando comparado ao cabelo que não recebeu o tratamento indicando que a fórmula reforçou a região da endocutícula, melhorando a coesão deste componente com as unidades a sua volta.

O córtex, por possuir um ponto isoiónico superior ao da cutícula, adsorve substâncias quaternárias em maior quantidade. Quando as células cuticulares são totalmente removidas, física ou quimicamente, a adsorção ocorre sobre as estruturas expostas. No entanto o fenômeno citado é limitado quando se trata do córtex, devido ao tamanho das moléculas em questão. Substâncias com peso molecular até 1000 são mais susceptíveis a penetração, sendo que, acima deste limite, a penetração é muito improvável. Em cabelos descoloridos a intensidade de absorção é muito maior.⁽³²⁾

II. Objetivos

Atualmente existem inúmeros trabalhos publicados em literatura que descrevem os benefícios de formulações contendo surfactantes catiônicos nas propriedades superficiais dos cabelos, como por exemplo, brilho, maciez, redução da carga estática, etc. Na maioria dos casos esses trabalhos se limitam a comparar a afinidade de diversos catiônicos, inclusive polímeros, frente a fibra, onde a principal interação se deve a adsorção dos mesmos na superfície.

Com o objetivo de ampliar o conhecimento científico sobre o efeito de condicionadores na fibra capilar, propõe-se estudar possíveis efeitos nas propriedades mecânicas e nos processos de difusão de corantes para o interior da mesma.

As propriedades mecânicas estão estritamente relacionadas ao córtex, mais especificamente a sua estrutura e composição química. A extensão dos efeitos será avaliada através de curvas de tensão-deformação. Estas curvas são muito utilizadas para avaliar alterações estruturais em fibras poliméricas, inclusive cabelo. Variações nos parâmetros das curvas, sempre comparadas à amostra controle, podem portanto fornecer informações sobre alterações no córtex.

Com relação a processos de difusão, formulações condicionantes podem formar uma barreira efetiva a penetração de substâncias externas, que, se comprovada, poderia sugerir também uma redução na perda de constituintes da fibra, como por exemplo, material protéico, frente a vários tratamentos físicos e químicos aos quais as fibras podem ser submetidas.

Propõe-se avaliar cabelo comum e cabelo padrão ambos de origem caucasiana, e também versões oxidadas desses cabelos. Nos ensaios de difusão serão avaliados corantes de natureza química e peso molecular diferentes em temperatura controlada.

III. Experimental

III.1 Materiais

III.1.1 Amostras de Cabelo e Pré-tratamento

Neste trabalho foram utilizadas amostras de cabelo comum castanho escuro, e também amostras de cabelo padrão da mesma cor. O cabelo padrão foi adquirido da empresa DeMeo Brothers Inc. com a garantia de nunca ter sofrido nenhum tipo de tratamento químico. Este cabelo é uma composição de fios de várias cabeças de indivíduos com as mesmas características étnicas, portanto os resultados obtidos podem ser considerados representativos e ainda podem ser comparados com dados da literatura especializada. A mecha adquirida possuía cerca de 40 cm de comprimento e foi cortada ao meio, selecionando-se os 20 cm referentes a região da ponta do cabelo para a realização dos ensaios.

As mechas do cabelo comum foram doadas por uma voluntária, possuindo cerca de 10 cm de comprimento e com a garantia de nunca ter sido aplicado tratamento químico de qualquer natureza.

As amostras de cabelo foram primeiramente lavadas com éter etílico bidestilado (ca. 400 mL) em extrator Soxhlet, acoplado a um balão de fundo redondo e a um condensador de refluxo, por um período de 8 horas. Decorrido este tempo, a amostra foi retirada do extrator, transferida para um vidro de relógio (protegeu-se a amostra com papel alumínio para evitar a deposição de poeira) e permaneceu a temperatura ambiente para secar. Após seca, a amostra foi armazenada em saco plástico para evitar o contato com o ambiente externo. O manuseio das amostras foi sempre feito com luvas de látex para evitar a transferência de gordura das mãos para as mesmas.⁽²²⁾

A extração com éter etílico tem por objetivo remover o sebo natural e possíveis resíduos de produtos cosméticos ou outros materiais impregnados no cabelo. Assim pode-se garantir que todas as amostras estão nas mesmas condições para o início dos testes.

III.1.2 Condicionador Comercial

O condicionador para cabelos da marca Kolene (fabricado pela Indústria Cosmética Copper Ltda, lote W-175) foi escolhido para ser utilizado em todos os ensaios devido a simplicidade de sua formulação. Segundo descrito no rótulo da embalagem o produto contém:

cloreto de tricetil amônio, álcool ceto-estearílico, estearato de diglicol, óleo mineral, palmitato de isopropila, corantes, CI 19140/CI15510, fragrância e água desmineralizada.

III.2 Métodos

III.2.1 Processo de Descoloração do Cabelo com Peróxido de Hidrogênio ^(20, 27, 37)

Mechas de aproximadamente 1,5g do cabelo comum e do cabelo padrão foram descoloridas, por processo oxidativo, com solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Para tanto, utilizou-se uma solução de H_2O_2 comercial 30 vol (9% m/V) (Conelgo) a qual adicionou-se hidróxido de amônio P.A. (Vetec) gota a gota até que se alcançasse um pH da solução em torno de 10 - 10,5. Em seguida adicionou-se persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) (Merck), um agente oxidante secundário, numa massa equivalente a 20% da massa de H_2O_2 . Para cada 1,5 g de cabelo utilizou-se 40g da solução descolorante. O processo foi feito em uma placa de Petri a temperatura ambiente.

Decorrido o tempo necessário, a mecha foi retirada da placa e mergulhada em um béquer contendo água destilada para retirar o excesso de solução/sal das fibras. Esse processo foi repetido mais uma vez, e então se renovou a água do béquer para que a mecha ficasse imersa por 4 horas para remoção de materiais que se solubilizaram durante o processo de descoloração.

Foram obtidas mechas descoloridas por 30 min, 4 horas e 6 horas para o cabelo comum e somente mechas descoloridas por 6 horas para o cabelo padrão. Para a mecha descolorida por 4 horas a solução descolorante foi renovada decorrido metade do tempo total de descoloração. O mesmo aconteceu para as mechas descoloridas por 6 horas.

Ao final de todo o processo as mechas foram secas a temperatura ambiente, e armazenadas em sacos plásticos.

III.2.2 Ensaio de Tensão-Deformação (T-D)

III.2.2.1 Tratamento das amostras com condicionador

Várias amostras do cabelo comum e do cabelo padrão, e de suas respectivas amostras descoloridas, foram submetidas aos testes de tensão-deformação (T-D). Em todos os casos pretendeu-se estudar a influência de um condicionador comercial nas propriedades mecânicas, portanto a amostra teste (aquela em que o condicionador foi aplicado) foi sempre comparada a

uma amostra controle, esta última submetida às mesmas etapas de tratamento que a amostra teste, exceto a aplicação do condicionador.

Em um primeiro conjunto de amostras, simulou-se a aplicação de condicionador de acordo com as instruções do fabricante, apenas extrapolando o tempo de permanência da formulação no cabelo. Assim uma amostra de 0,1 g de cabelo foi umedecida em água destilada por 30 seg, em seguida foi aplicado 0,5 ml de condicionador, massageando-se a mecha por 1min, a mecha permaneceu em repouso por 15 min e então foi enxaguada em água destilada por 1 min. Esse procedimento foi realizado para todas as amostras oxidadas e não-oxidadas.

Uma segunda metodologia foi empregada para avaliação dos efeitos do condicionador. Desta vez preparou-se uma solução do condicionador 10% m/m e a mecha de cabelo permaneceu mergulhada nessa solução por 24h. A mecha controle permaneceu mergulhada em água destilada pelo mesmo período. Decorrido o tempo estabelecido, a mecha foi retirada da solução e lavada em água destilada por 1 min. Este tratamento foi aplicado apenas para o cabelo comum descolorido por 6h.

Nos dois procedimentos realizados, as mechas, ao final do tratamento, foram secas a temperatura ambiente, e armazenadas em sacos plásticos, para posterior preparação dos fios para os ensaios de T-D.

III.2.2.2 Preparação de amostras para ensaios de T-D

Para todas as amostras obtidas no item anterior foram preparados aproximadamente 25 corpos de prova (fios individuais) de 5 cm de comprimento.

Os corpos de prova foram condicionados por 24h na sala do equipamento de medida em temperatura e umidade controladas (temperatura: $21 \pm 1^{\circ}\text{C}$, umidade: 50%).

A amostra de cabelo comum descolorida por 6h e imersa na solução de condicionador foi também avaliada em uma umidade relativa elevada, para verificar a influência desta variável nas propriedades mecânicas. Uma câmara de acrílico foi saturada com vapor d'água conseguindo-se atingir 98% de umidade neste ambiente. As amostras controle e teste foram condicionadas na câmara por 24h antes do início dos experimentos.

III.2.2.3 Aquisição das curvas T-D

As condições pré-estabelecidas para a realização dos ensaios mecânicos foram⁽⁵⁾: tamanho do corpo de prova: 5 cm, velocidade de estiramento: 10 mm/min, célula de carga: 10N.

Como as propriedades de T-D são influenciadas pelas dimensões da fibra (i.e. pelo diâmetro), fez-se a medida do diâmetro de cada fio individual em pelo menos dois pontos diferentes do corpo de prova. Com a média dos valores o programa de aquisição de dados Tesc versão 1.08 calculou a área da seção transversal, considerando o fio de cabelo como de geometria cilíndrica. A determinação do diâmetro foi feita com um micrômetro da marca Mitutoyo.

As curvas de T-D foram adquiridas em uma máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL 2000 (fabricação nacional). As variáveis de entrada no programa Tesc foram o diâmetro e o comprimento do fio. O relatório de teste emitido pelo programa forneceu valores de força máxima, tensão na força máxima, alongamento máximo e módulo de elasticidade para cada corpo de prova, bem como a média, o desvio padrão e o coeficiente de variação para todo o conjunto de fios.

III.2.3 Ensaios de Difusão

Nos ensaios de difusão de corantes em cabelo foram utilizadas amostras do cabelo comum e do cabelo padrão castanho escuro e também as amostras destes cabelos descoloridas por 6h. Para o cabelo padrão e sua respectiva amostra oxidada apenas ensaios com Rodamina foram realizados, em duplicata. Para o cabelo comum tratado com condicionador, os ensaios com rodamina e azul de metileno também foram realizados em duplicata.

Os corantes empregados nesse estudo foram os seguintes: Rodamina B p.a. ($C_{28}H_{30}N_2O_3.HCl$, MM: 499,02 g/mol, Riedel-DE Haen AG, doravante chamado de rodamina), azul de metileno p.a. ($C_{16}H_{18}N_3SCl.3H_2O$, MM: 373,90 g/mol, Synth) e alaranjado de metila p.a. ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, MM: 327,34 g/mol, Fisher Scientific Comp.).

A estrutura molecular dos corantes citados está ilustrada na figura 6. A escolha destas moléculas foi baseada na natureza química das mesmas onde pretendeu-se comparar o comportamento de difusão de corantes aniônicos e catiônicos também a influência da massa molar nesse processo, daí a escolha de rodamina e azul de metileno para tal comparação.

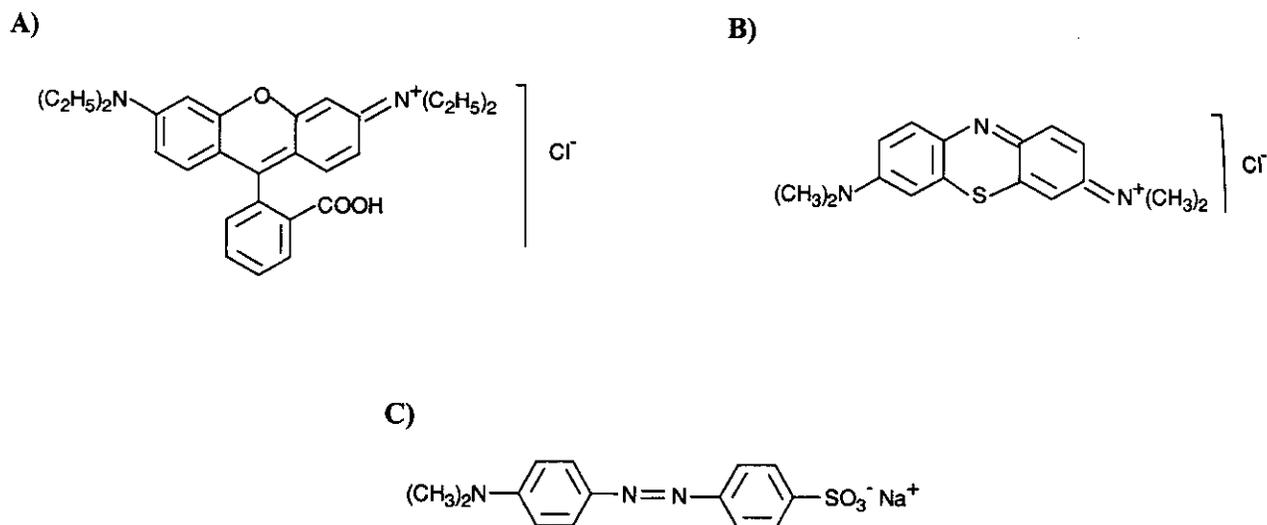


Figura 6: Estrutura molecular de: A) rodamina B, B) azul de metileno e C) alaranjado de metila.

III.2.3.1 Obtenção de curvas de calibração

Para os três corantes acima foram obtidas curvas de calibração para serem utilizadas posteriormente nos cálculos do coeficiente de difusão.

Para tanto utilizou-se a técnica de espectrofotometria UV-VIS (equipamento HP 8453/diode array, Agilent Technologies). A medida de absorvância foi efetuada em triplicata para cada concentração do analito, em cela de quartzo de 1mm de caminho ótico (Helmma) e à temperatura controlada de 50°C (estas duas últimas condições são as mesmas empregadas nos ensaios de difusão). Os comprimentos de onda de máxima absorção são respectivamente: λ_{MAX} (azul de metileno) = 665 nm, λ_{MAX} (alaranjado de metila) = 464 nm e λ_{MAX} (rodamina) = 555nm.

Para azul de metileno e rodamina as seguintes concentrações de solução foram empregadas: $1 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-5}$, $3 \cdot 10^{-5}$, $4 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $6 \cdot 10^{-5}$, $7 \cdot 10^{-5}$, $8 \cdot 10^{-5}$, $9 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$ e $1,3 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹. Para alaranjado de metila a curva de calibração baseiou-se nas seguintes concentrações de solução: $9 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1,3 \cdot 10^{-4}$, $1,5 \cdot 10^{-4}$, $1,7 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4}$, $2,5 \cdot 10^{-4}$, $2,7 \cdot 10^{-4}$, $3 \cdot 10^{-4}$, $3,3 \cdot 10^{-4}$, $3,5 \cdot 10^{-4}$, $3,7 \cdot 10^{-4}$ e $4 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹.

A seguir são apresentadas as curvas de calibração obtidas para os três analitos:

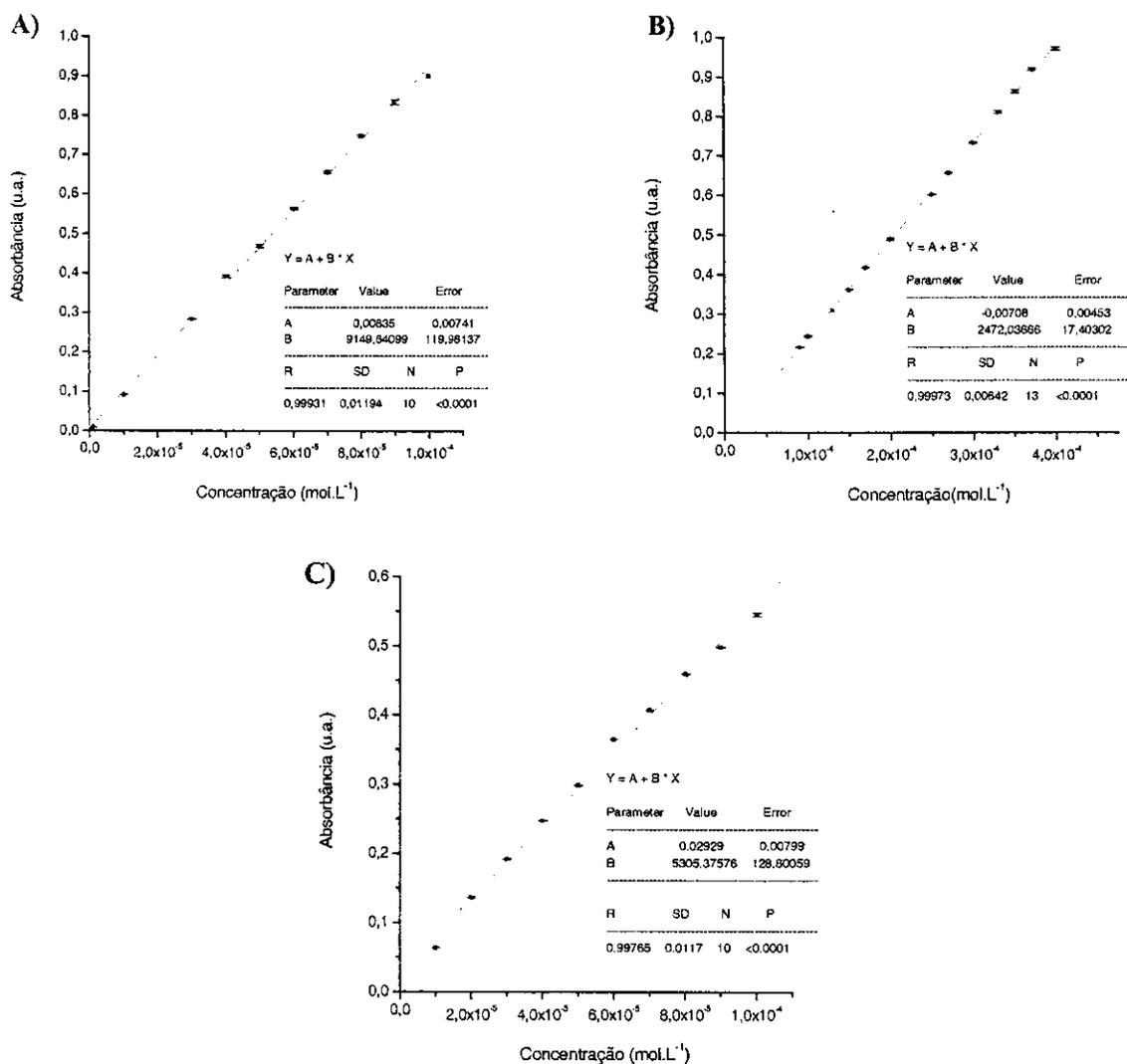


Figura 7: Curva de calibração para: A) rodamina B, B) alaranjado de metila e C) azul de metileno; medidas obtidas a 50°C em cela de 1mm de caminho ótico.

III.2.3.2 Difusão dos corantes em amostras de cabelo

A difusão dos diferentes corantes em amostras de cabelo foi convenientemente determinada pela depleção das moléculas da solução em função do tempo, monitorada através de medidas espectrofotométricas. Este método foi estabelecido e validado por Sant'anna.⁽²⁰⁾

Em um balão de fundo redondo de 25 mL adicionou-se 5 mL da solução estoque do corante. Para azul de metileno empregou-se uma solução de concentração nominal 1,3.10⁻⁴ mol L⁻¹, para alaranjado de metila 4.10⁻⁴ mol.L⁻¹ e para rodamina 1.10⁻⁴ mol.L⁻¹. O controle de temperatura foi feito introduzindo-se o balão em um recipiente de vidro com água, cuja parte

externa é uma jaqueta que permite a circulação de água proveniente de um banho termostaticado. A temperatura do meio de difusão foi estabelecida em 50°C.

Com o auxílio de uma bomba peristáltica multicanal (Ismatec®) e tubos de Viton® de 1mm de diâmetro, conectou-se o balão de reação à cela de medida de modo que por um dos canais da bomba a solução foi introduzida na cela e por outro ela foi bombeada de volta ao balão. Dessa maneira foi possível monitorar a diminuição da concentração da solução a pequenos intervalos de tempo, no caso 2 min, empregando-se o programa de cinética do espectrofotômetro.

Antes da introdução da amostra de cabelo no balão de reação, adquiriu-se algumas leituras de absorvância pois azul de metileno e rodamina, por serem corantes catiônicos, podem adsorver no sistema de medida e sendo assim, a concentração real da solução no balão seria ligeiramente inferior à concentração nominal.

Então introduziu-se 0,1000g de amostra de cabelo com comprimento de aproximadamente 1,5 cm no balão. A cinética de difusão foi acompanhada por 4h ininterruptas, sendo que medidas de absorvância da solução foram tomadas também após 24h e, em alguns casos, após 1 semana para se determinar a concentração de equilíbrio.

A aplicação de condicionador nas amostras foi feita da mesma maneira descrita nos ensaios de T-D, no entanto, nos ensaios de difusão, não foi empregado o tratamento no qual a amostra fica imersa em solução de condicionador.

Para o ensaio de difusão de azul de metileno em cabelo descolorido por 6h foi necessária uma alteração de volume da solução no balão. Ao invés de 5 mL, adicionou-se 100 mL da solução $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em balão de fundo redondo de 100 mL. Com um volume de solução maior foi também possível introduzir agitação no sistema.

O pH das soluções foi monitorado no início e ao final de cada ensaio de difusão.

O fluxograma a seguir ilustra resumidamente a rota experimental empregada neste trabalho:

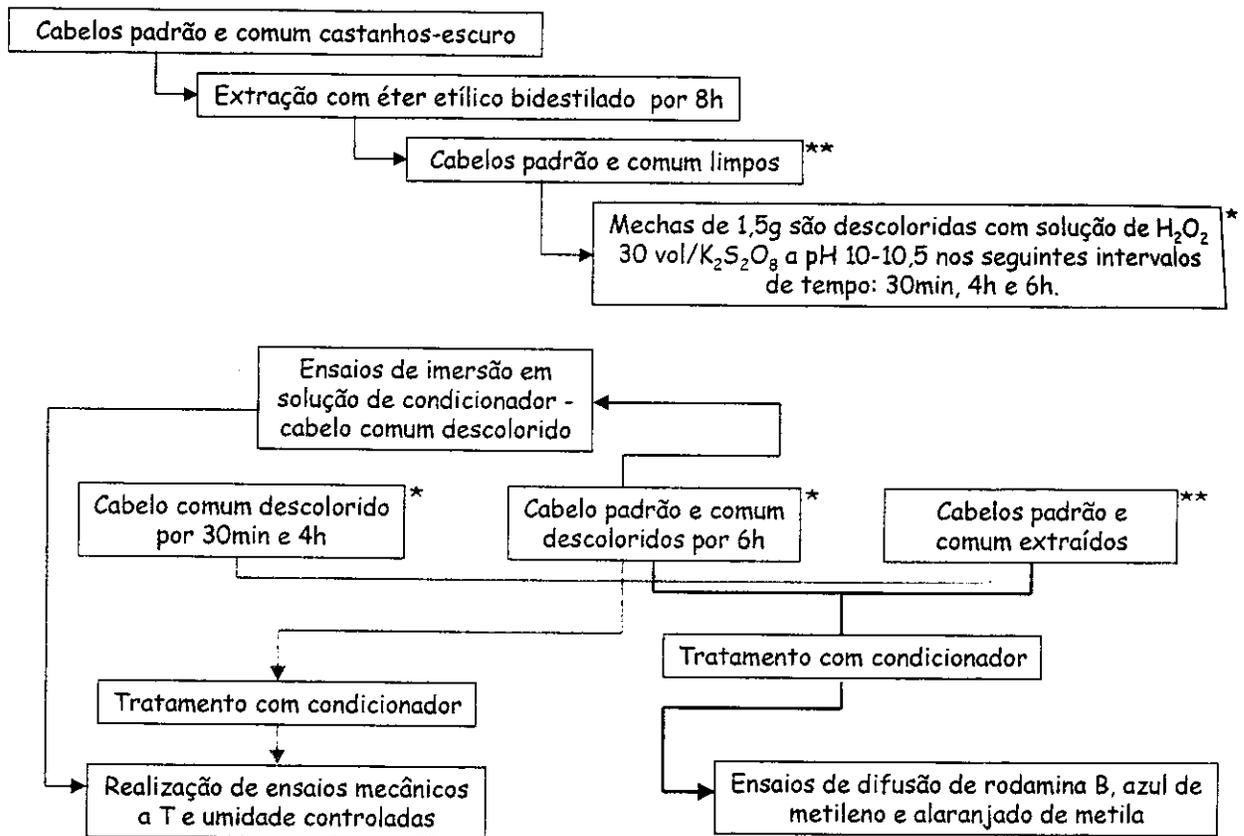


Figura 8: Fluxograma ilustrando a rota experimental empregada neste trabalho.

IV. Resultados

IV.1 Ensaios Mecânicos

IV.1.1 Estudo da variabilidade nos ensaios mecânicos

Não existe uma norma técnica específica para ensaios de T-D em cabelo. Portanto, com o intuito de se estabelecer um número apropriado de corpos de prova a serem testados para cada amostra, realizou-se um monitoramento da variação do desvio padrão de duas variáveis extraídas dos ensaios em função do número de corpos de prova.

Esse estudo foi conduzido com amostras de cabelo comum descolorido por 30 min, com e sem aplicação de condicionador.

No total foram rompidos 55 fios para cada amostra, sendo que o comportamento do desvio padrão para o módulo de elasticidade e a força de ruptura foi observado no decorrer do experimento (com 15, 35 e 55 corpos de prova rompidos). A tabela a seguir resume os valores encontrados:

Tabela I: Valores de média, desvio padrão (σ) e coeficiente de variação (χ) da força de ruptura e do módulo de elasticidade para cabelo comum descolorido, com e sem aplicação de condicionador, em função do número de corpos de prova ensaiados.

15 Corpos de Prova				
	Força de ruptura (N)	Módulo de elasticidade (GPa)	Força de ruptura (N)	Módulo de elasticidade (GPa)
	Cabelo descolorido		Cabelo descolorido, com condicionador	
Média	0,77	6,6	0,75	6,1
σ	0,13	1,0	0,13	0,9
χ (%)	17	15	17	14
35 Corpos de Prova				
Média	0,75	5,9	0,69	5,6
σ	0,14	1,1	0,14	0,9
χ (%)	18	19	20	16
55 Corpos de Prova				
Média	0,73	5,8	0,70	5,6
σ	0,13	1,0	0,14	0,9
χ (%)	18	17	20	17

Verificou-se que o aumento do número de corpos de prova rompidos não levou a uma diminuição dos desvios padrão, indicando que 15 corpos de prova seriam suficientes para a obtenção dos parâmetros testados.

Assim procurou-se realizar os ensaios de modo que o coeficiente de variação para os parâmetros em questão (tensão de ruptura, alongamento máximo, etc) não ultrapassasse 20% do valor médio, o que foi convenientemente atingido rompendo-se 20 fios para cada amostra.

Este estudo preliminar confirmou a dificuldade em se trabalhar com fibras naturais. A variabilidade intrínseca do cabelo é grande, apesar dos fios pertencerem à mesma cabeça.^(1, 15, 37, 38)

IV.1.2 Aquisição das curvas T-D

Esses ensaios objetivaram encontrar efeitos nas propriedades mecânicas de fibras capilares devido ao uso de condicionadores. A seguir serão apresentados os resultados mais relevantes dentre os vários ensaios realizados com os cabelos comum e padrão de origem caucasiana bem como os de suas amostras oxidadas.

IV.1.2.1 Cabelos castanho escuro padrão e comum

As curvas abaixo ilustram os resultados de T-D obtidos para o cabelo padrão e para o cabelo comum. Os resultados para o controle e amostra são apresentados lado a lado para facilitar a comparação dos mesmos.

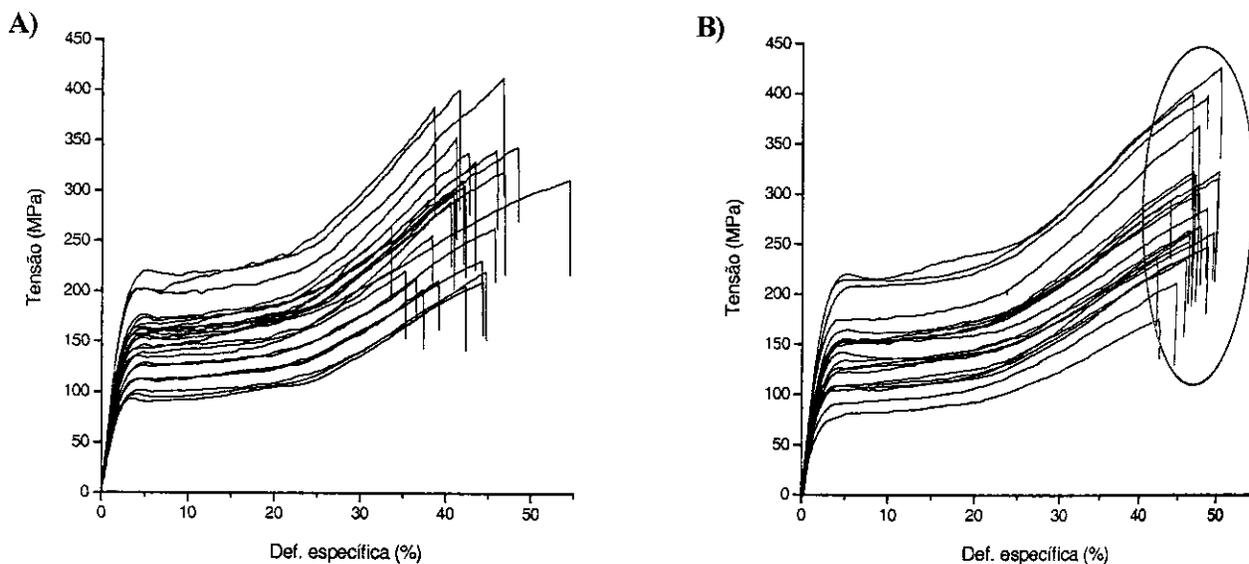


Figura 9: Curvas tensão (MPa) versus deformação específica (%) para: A) cabelo padrão e B) cabelo padrão tratado com condicionador.

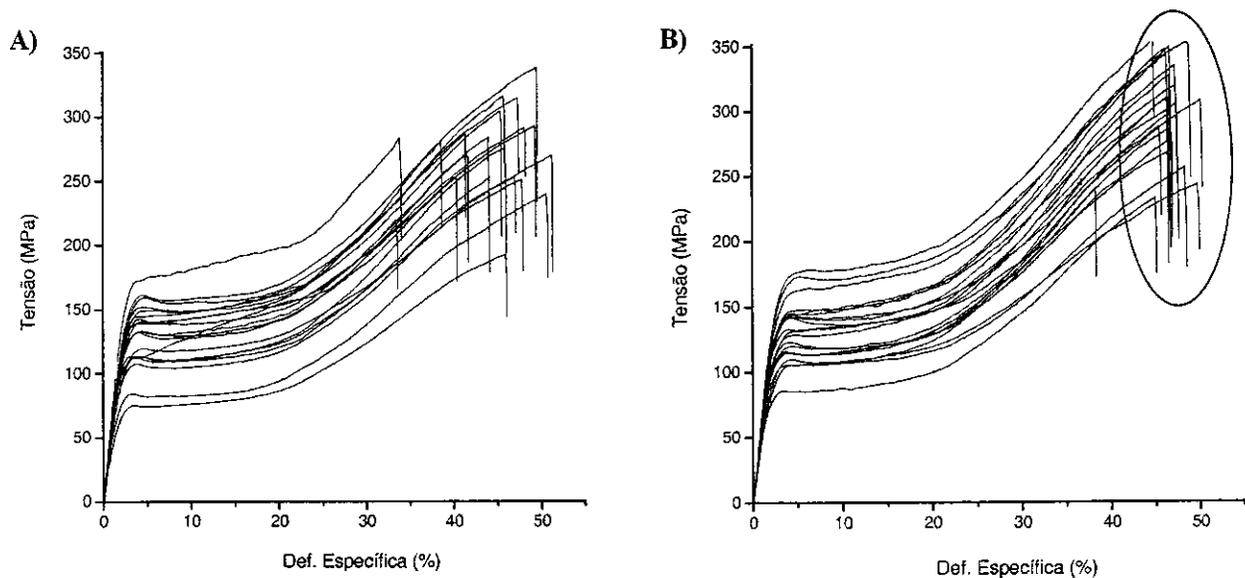


Figura 10: Curvas tensão (MPa) versus deformação específica (%) para: A) cabelo comum e B) cabelo comum tratado com condicionador.

A principal diferença mostrada através das figuras 9 e 10 é que as amostras tratadas com condicionador apresentam valores de alongamento máximo mais semelhantes, ou seja, estas amostras mostram uma distribuição mais uniforme para este parâmetro.

Uma maneira simples de visualizar a modificação dos parâmetros extraídos das curvas T-D é através de gráficos de caixa (do inglês “box plots”) ^(39, 40). O gráfico de caixa é uma ferramenta estatística que permite a visualização da dispersão de um dado conjunto de valores em torno da média. Nos gráficos a seguir, as caixas contém 50% do conjunto de dados sendo que dos 50% restantes, 25% se encontram abaixo da 1ª linha horizontal (quartil inferior) e os outros 25% se encontram acima da 3ª linha horizontal (quartil superior). A média é representada pelo quadrado pequeno e a mediana é representada pela 2ª linha horizontal, ambos dentro da caixa

As figuras 11 e 12 ilustram o comportamento de duas variáveis, alongamento máximo e módulo de elasticidade, cujos valores foram extraídos das curvas acima, na forma de gráficos de caixa:

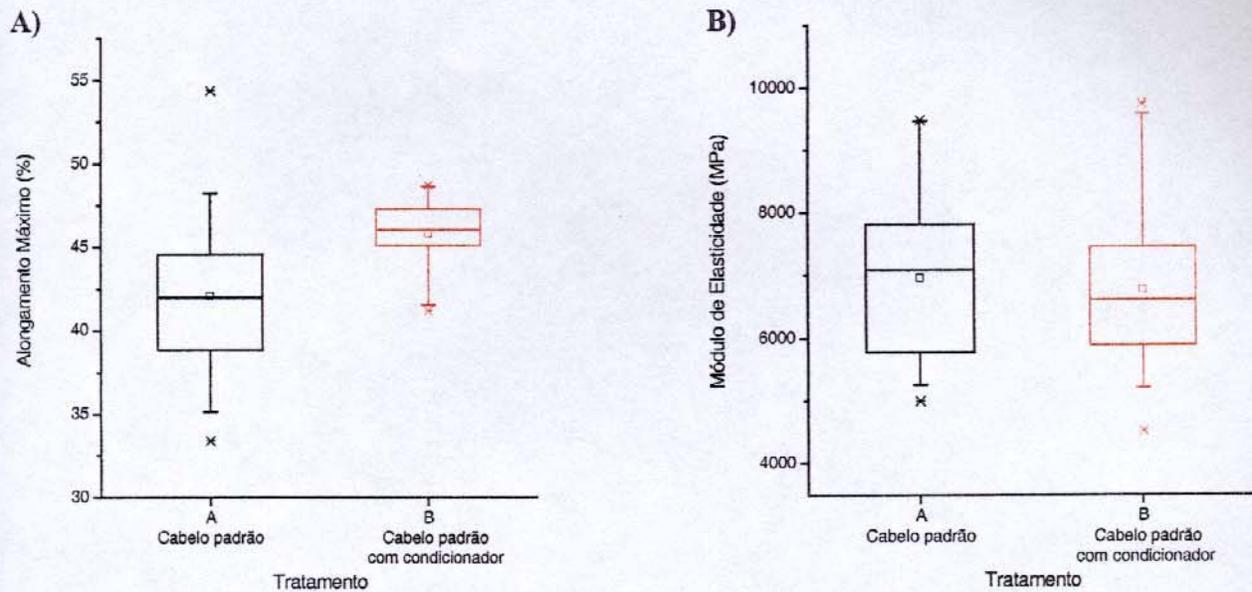


Figura 11: Gráficos de caixa comparando os parâmetros para o cabelo padrão com e sem tratamento com condicionador: A) alongamento máximo (%) e B) módulo de elasticidade (MPa).

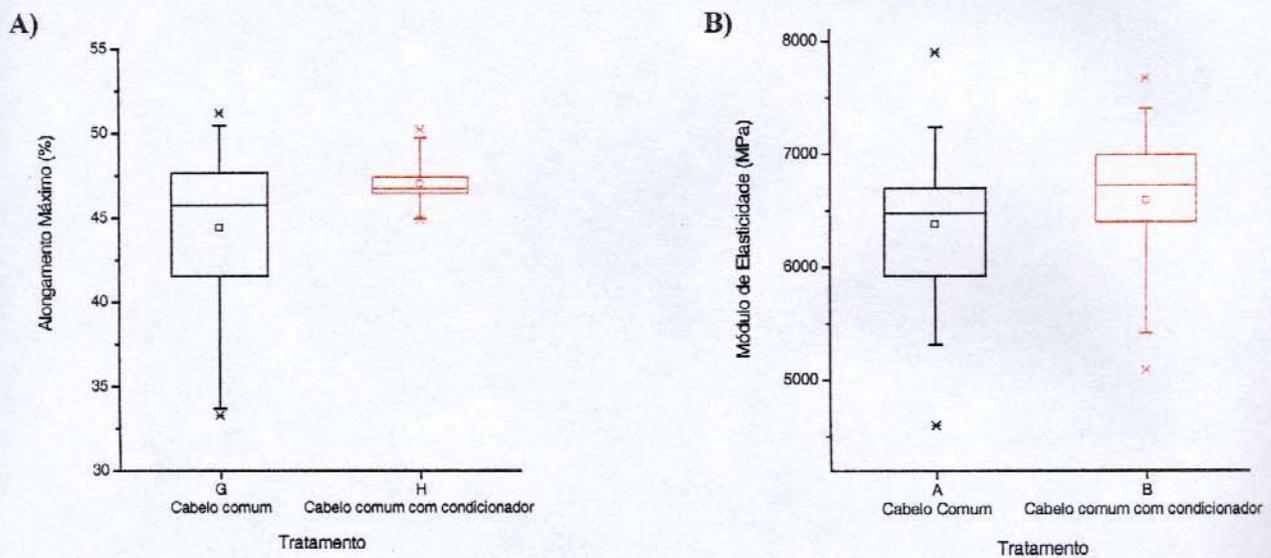


Figura 12: Gráficos de caixa comparando os parâmetros para o cabelo comum com e sem tratamento com condicionador: A) alongamento máximo (%) e B) módulo de elasticidade (MPa).

Os gráficos confirmam que a dispersão dos valores de alongamento máximo é muito menor para as amostras tratadas com condicionador e, além disso, os valores tendem a ser mais elevados que seus respectivos controles. Para o cabelo comum, a figura 12 indica que há uma tendência a valores mais elevados de módulo de elasticidade para a amostra tratada com condicionador, porém a diferença em relação ao controle não é muito pronunciada.

No caso do cabelo comum a tensão de ruptura seguiu o comportamento do módulo de elasticidade e a força de ruptura se manteve praticamente igual para amostra e controle. Por outro lado, para o cabelo padrão, não foram observadas mudanças significativas nos parâmetros módulo de elasticidade, força de ruptura e tensão de ruptura.

IV.1.2.2 Amostras descoloridas dos cabelos padrão e comum

Amostras do cabelo padrão e do cabelo comum foram descoloridas conforme descrito anteriormente. As figuras a seguir ilustram os resultados mais relevantes obtidos para as amostras oxidadas.

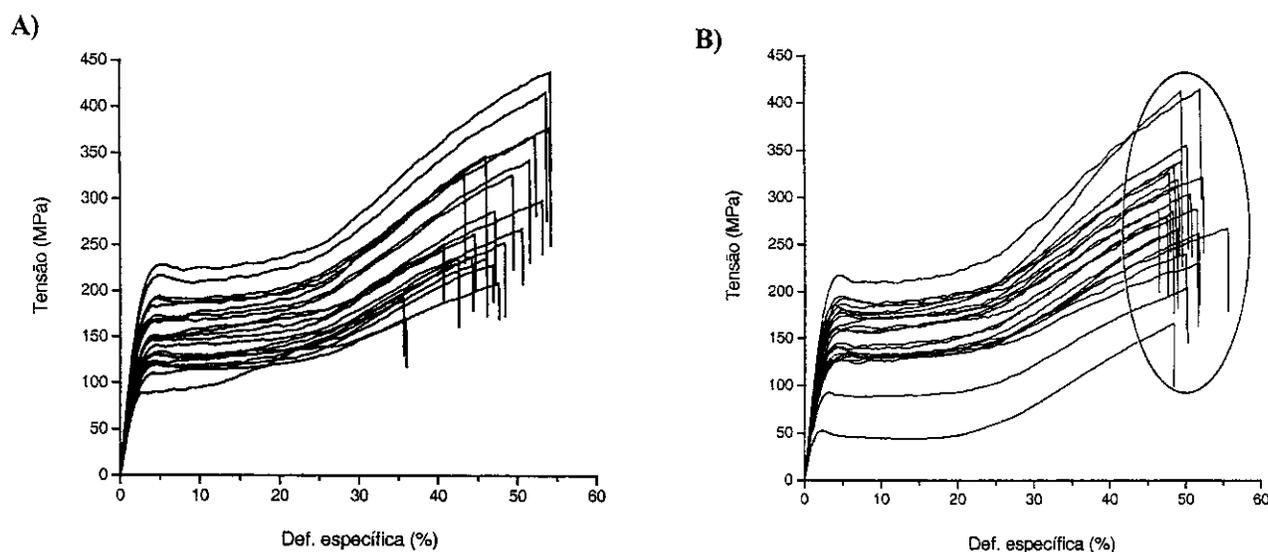


Figura 13: Curvas tensão (MPa) versus deformação específica (%) para: A) cabelo padrão descolorido por 6h e B) cabelo padrão descolorido por 6h tratado com condicionador.

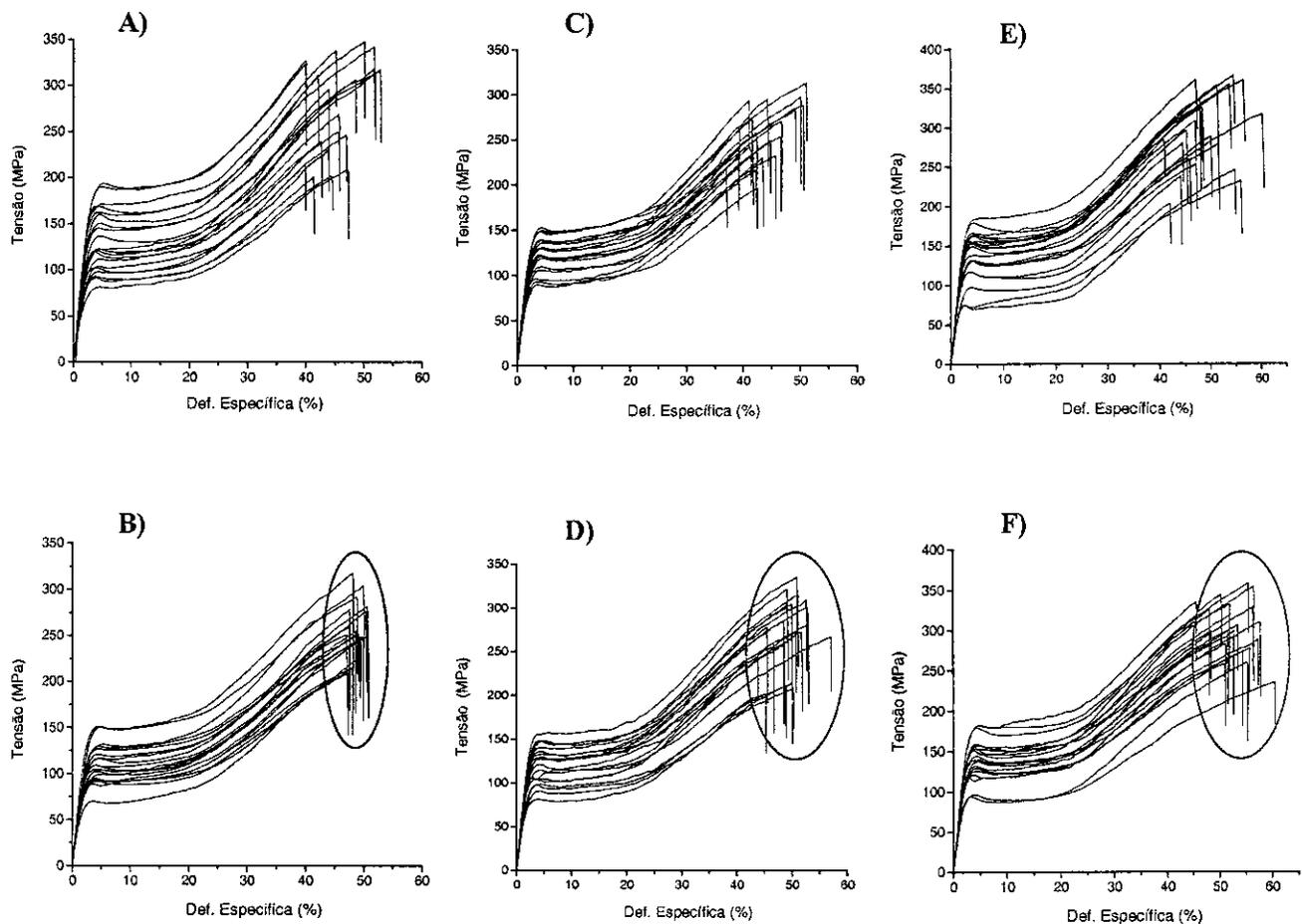


Figura 14: Curvas tensão (MPa) versus deformação específica (%) para amostras oxidadas do cabelo comum: A) descolorida por 30 min, B) descolorida por 30min tratada com condicionador, C) descolorida por 4h, D) descolorida por 4h tratada com condicionador, E) descolorida por 6h e F) descolorida por 6h tratada com condicionador.

Novamente o efeito significativo encontrado devido a aplicação do condicionador foi a diminuição da variabilidade nos valores de alongamento máximo para todas as amostras (figuras 13 e 14). É interessante também notar que as amostras descoloridas do cabelo comum que receberam o tratamento parecem caminhar mais juntas quando submetidas à alongação na direção longitudinal, havendo uma uniformização nos valores de tensão durante todo o intervalo de deformação das curvas de T-D.

Os gráficos de caixa correspondentes aos ensaios com as amostras oxidadas são mostrados a seguir para facilitar a visualização dos efeitos citados.

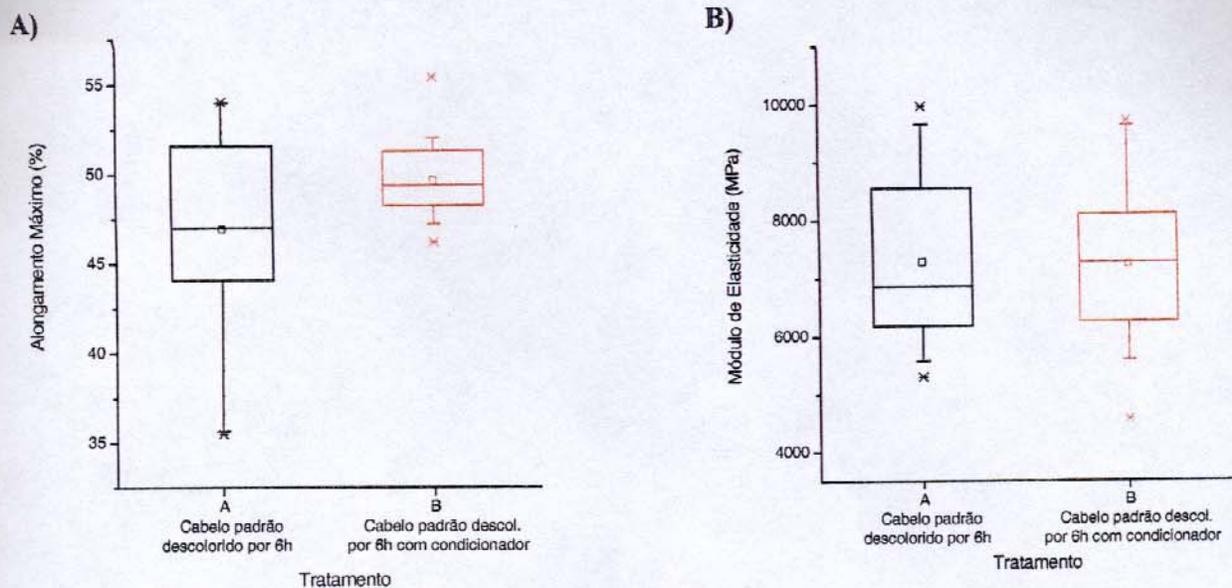


Figura 15: Gráficos de caixa comparando os parâmetros para o cabelo padrão descolorido por 6h com e sem tratamento com condicionador: A) alongamento máximo (%) e B) módulo de elasticidade (MPa).

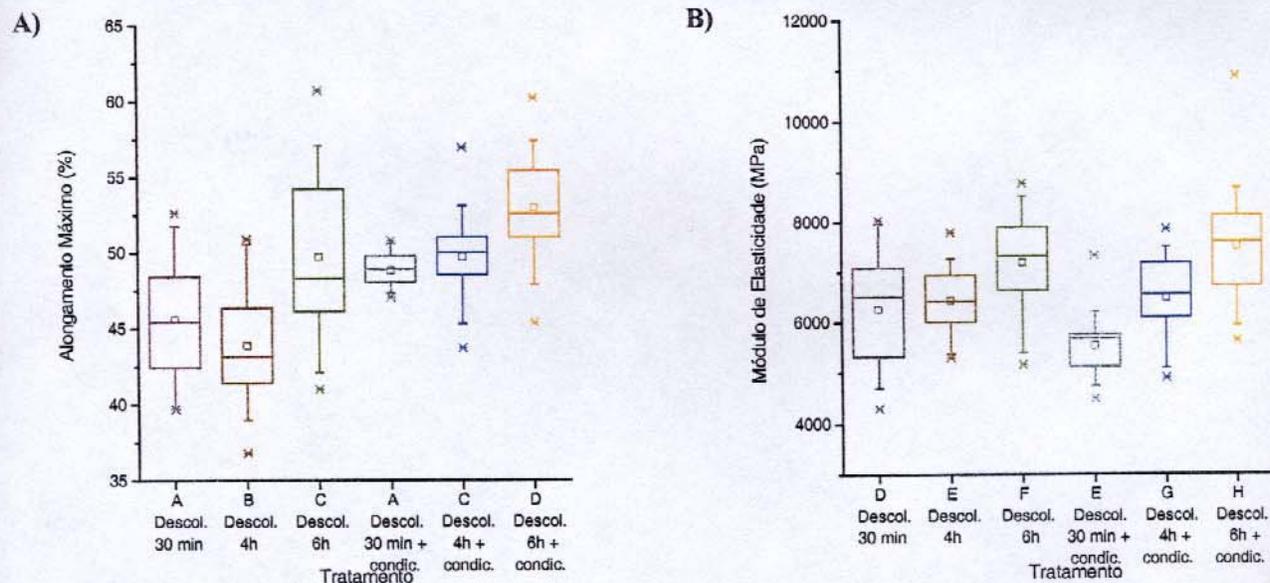


Figura 16: Gráficos de caixa comparando os parâmetros para o cabelo comum descolorido por 30 min, 4h e 6h com e sem tratamento com condicionador: A) alongamento máximo (%) e B) módulo de elasticidade (MPa).

A diminuição da dispersão nos valores de alongamento máximo para as amostras tratadas com condicionador foi especialmente significativa para o cabelo comum descolorido por 30 min e 4h. Além disso, os valores de alongação à ruptura tendem a ser maior para a amostra que recebeu o tratamento como já verificado anteriormente para o cabelo virgem (sem oxidação). Para os demais parâmetros não houveram alterações importantes entre amostra e respectivo controle. Outra observação relevante é que o alongamento máximo do cabelo descolorido por 6h tende a ser maior que as amostras descoloridas por menor tempo e também superior ao controle sem oxidação.

IV.1.2.3 Amostras imersas em solução do condicionador

Amostras do cabelo comum descoloridas por 6h foram imersas em uma solução 10% m/m de condicionador. A seguir são apresentados os resultados dos ensaios mecânicos realizados com essas amostras em duas umidades relativas, 50% e 98%.

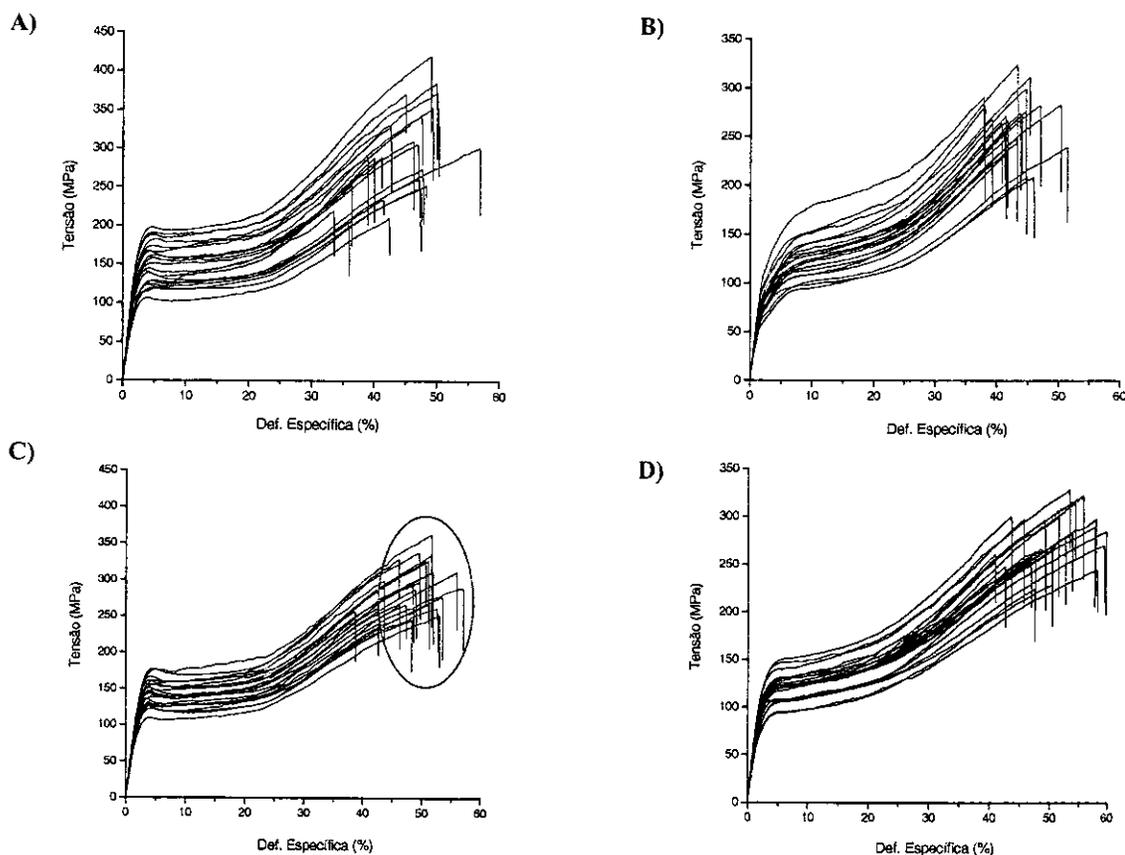


Figura 17: Curvas tensão (MPa) versus deformação específica (%) para cabelo comum descolorido por 6h: A) controle ensaiado a 50% de umidade relativa (u.r.), B) amostra imersa em solução de condicionador por 24h ensaiada a 50% de u.r., C) controle ensaiado a 98% de u.r. e D) amostra imersa em solução de condicionador por 24h ensaiada a 98% de u.r..

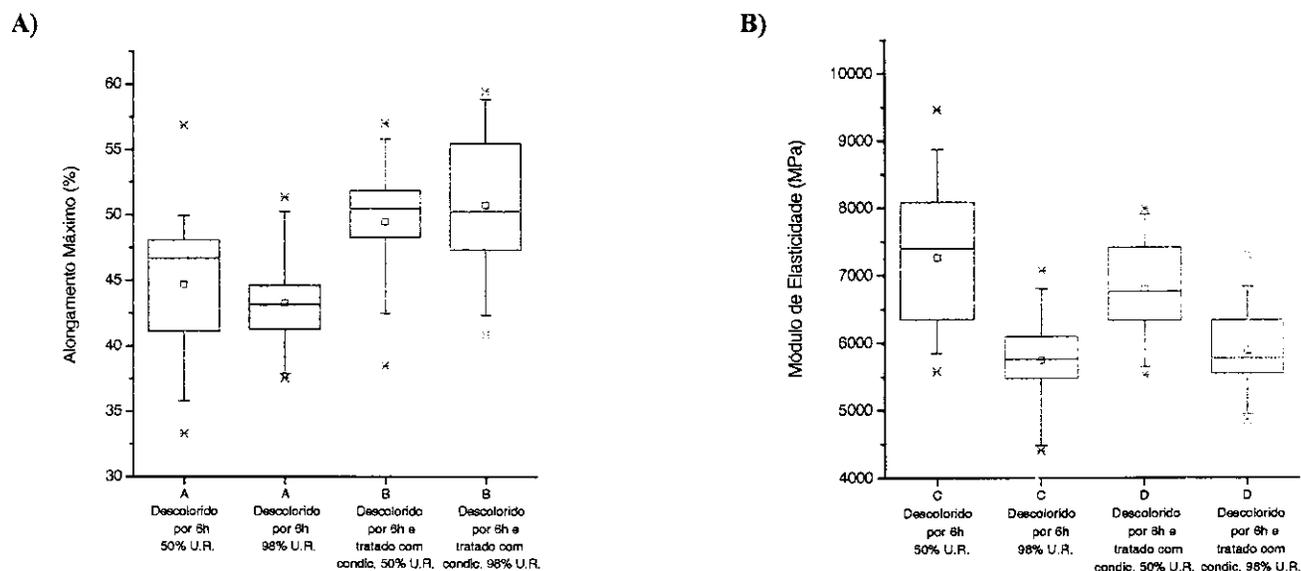


Figura 18: Gráficos de caixa comparando os parâmetros, em unidade relativa de 50% e 98%, para o cabelo comum descolorido por 6h, com e sem tratamento de imersão em solução de condicionador: A) alongamento máximo (%) e B) módulo de elasticidade (MPa).

O gráfico acima permite visualizar o efeito da aplicação do condicionador, via tratamento de imersão, nas mechas descoloridas. O gráfico evidencia a tendência a valores mais elevados de alongamento máximo para as amostras tratadas, e a redução da variabilidade deste parâmetro foi especialmente significativa para a amostra ensaiada a 50% de u.r.

A 98% de u.r. observa-se, para o controle, uma modificação no comportamento das fibras na faixa de transição entre a região Hookeana e a região de reconstituição. Comparativamente, essa transição ocorre a valores de tensão inferiores para o controle a 98% de u.r. em relação ao controle a 50% de u.r.. Essa alteração permanece para a amostra tratada com condicionador porém não é tão nítida como no caso anterior.

O módulo de elasticidade se mostrou menor a 98% de u.r. tanto para o controle quanto para a amostra. A uniformização das curvas durante todo o processo de alongação foi mais pronunciada para a amostra com condicionador ensaiada a 50% de u.r., comparada ao seu respectivo controle.

IV.2 Ensaios de Difusão em Cabelo

A maneira mais simples para avaliar o processo de difusão envolve a medida da variação da concentração do soluto no meio a intervalos de tempo pré-estabelecidos, considerando-se um volume limitado de solução. Crank ^(1, 17, 41, 42, 43) estabeleceu diversas equações para difusão em um cilindro, assumindo-se coeficiente de difusão constante e variações da concentração do soluto no meio. Uma delas se aplica a um cilindro de comprimento infinito em contato com uma solução de volume limitado, onde apenas difusão radial ocorre:

$$Q_t / Q_\infty = 2 [2 / \pi^{1/2} (D t / r^2)^{1/2}] - \dots \quad (1)$$

onde Q_t é a quantidade de soluto sorvida no tempo t , Q_∞ é a sorção máxima do soluto e r é o raio do cilindro.

Cabelos de origem caucasiana possuem geometria da seção transversal praticamente cilíndrica e portanto a equação acima se aplica. Ademais o entumescimento radial da fibra é muito superior ao longitudinal, conseqüentemente a difusão de moléculas para o interior do fio de cabelo se dá preferencialmente na direção radial.⁽¹⁾ Se o gráfico Q_t / Q_∞ versus $t^{1/2}$ for uma reta pode-se desprezar os termos de ordem superior na equação (1) e o coeficiente de difusão será calculado através do coeficiente angular (α).

$$\alpha = [4 / (\pi^{1/2} r)] D^{1/2} \quad (2)$$

Os estudos de difusão de corantes foram realizados em amostras do cabelo padrão e do cabelo comum de origem caucasiana, bem como em suas respectivas amostras oxidadas por 6h. As estimativas dos valores de *coeficientes aparente de difusão* se basearam nas equações (1) e (2) descritas acima.

IV.2.1 Difusão de rodamina B

Alguns dos gráficos correspondentes aos ensaios de difusão do corante catiônico rodamina B em cabelo são apresentados a seguir. Os resultados para o controle e para a amostra que recebeu o tratamento com condicionador são colocados subseqüentemente.

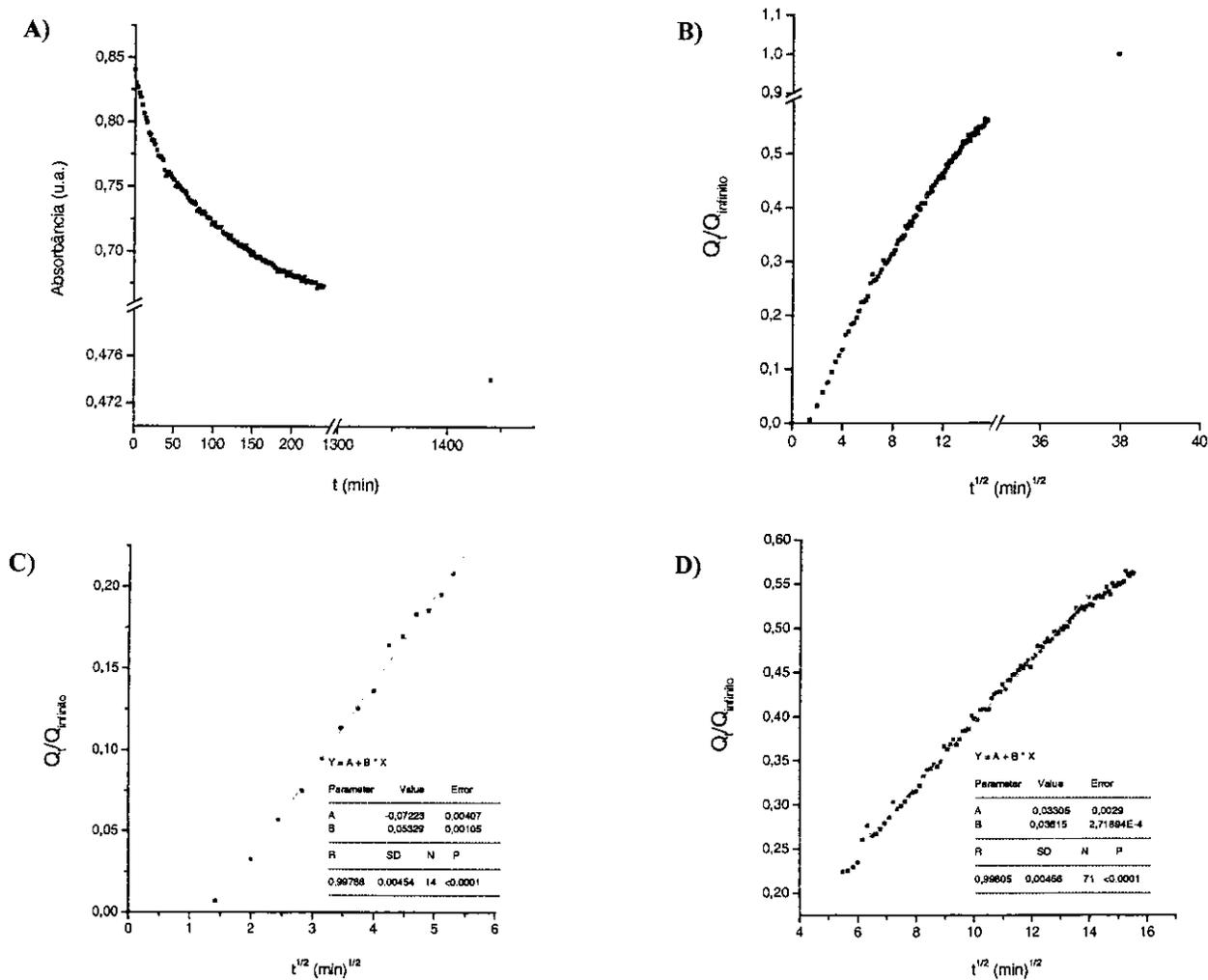


Figura 19: Difusão de rodamina em cabelo padrão. A) absorvância ($\lambda = 555$ nm) em função do tempo; B) relação entre a quantidade sorvida a tempo t (Q_t) e a quantidade sorvida na saturação (Q_{∞}) em função da raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$); C) intervalo da curva Q_t / Q_{∞} versus $t^{1/2}$ proposto para difusão na cutícula; D) intervalo da curva Q_t / Q_{∞} versus $t^{1/2}$ proposto para difusão no córtex.

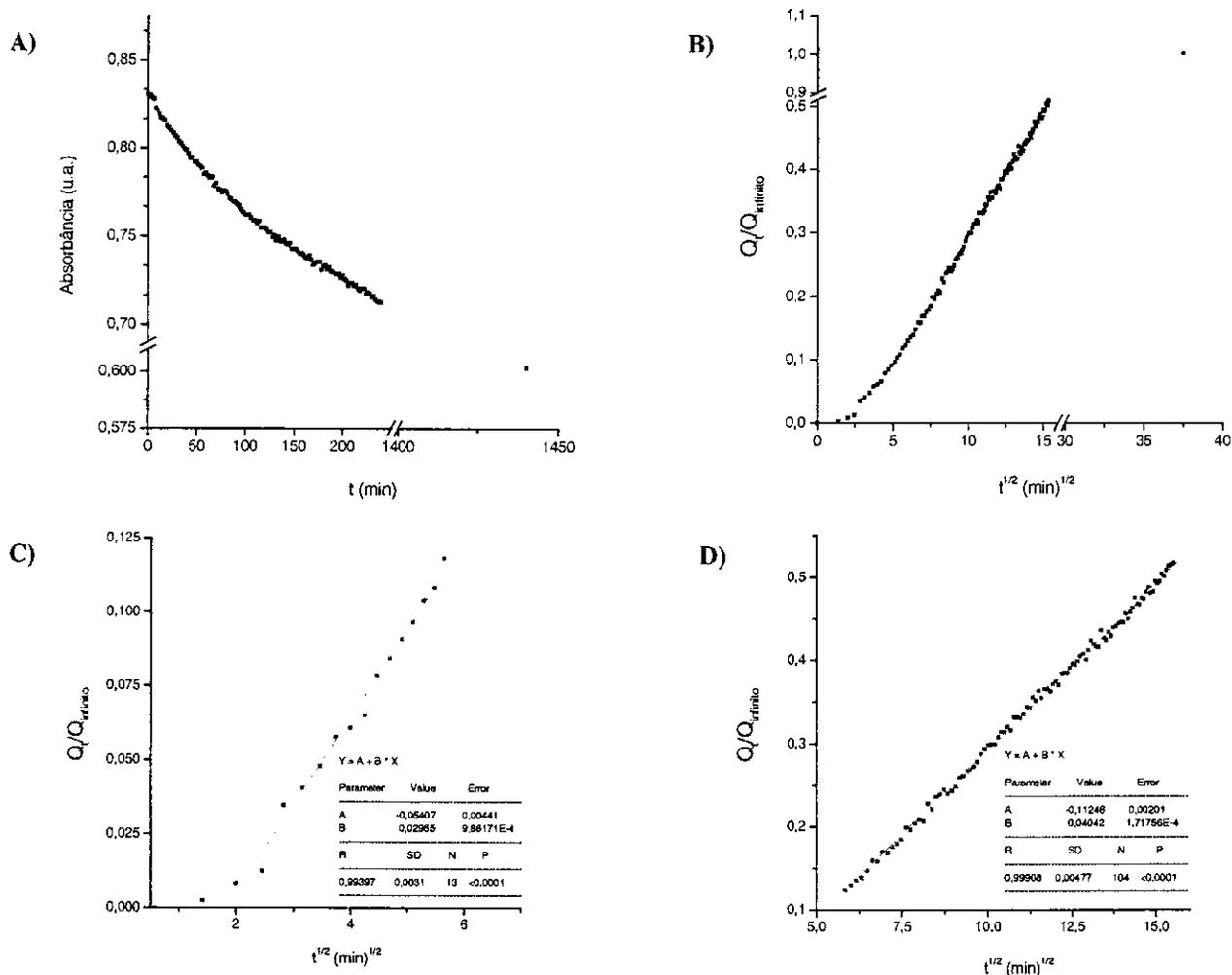


Figura 20: Difusão de rodamina em cabelo padrão tratado com condicionador. A) absorvância ($\lambda = 555$ nm) em função do tempo; B) relação entre a quantidade sorvida a tempo t (Q_t) e a quantidade sorvida na saturação (Q_{∞}) em função da raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$); C) intervalo da curva Q_t / Q_{∞} versus $t^{1/2}$ proposto para difusão na cutícula; D) intervalo da curva Q_t / Q_{∞} versus $t^{1/2}$ proposto para difusão no córtex.

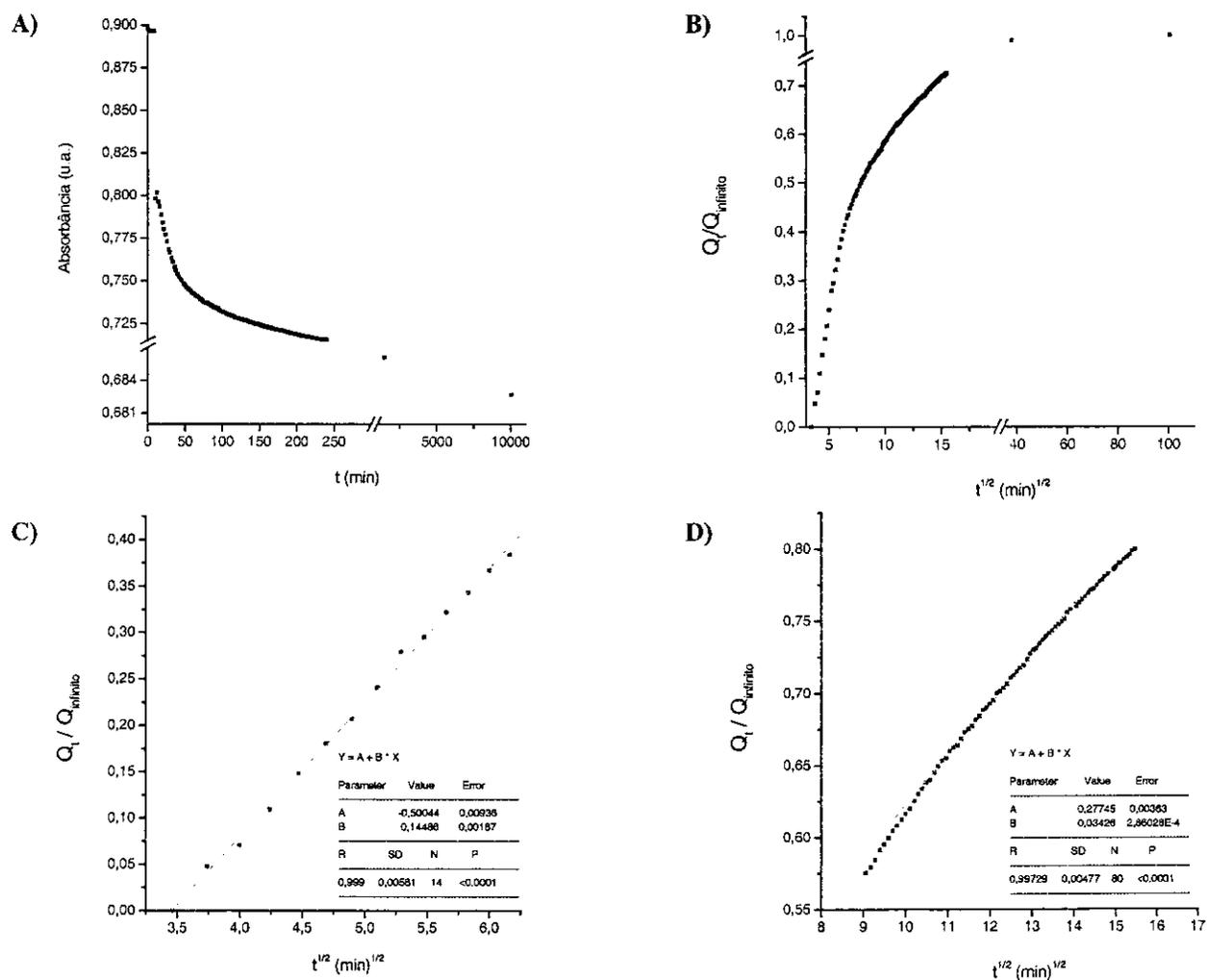


Figura 21: Difusão de rodamina em cabelo comum: A) absorvância ($\lambda = 555$ nm) em função do tempo; B) relação entre a quantidade sorvida a tempo t (Q_t) e a quantidade sorvida na saturação (Q_{∞}) em função da raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$); C) intervalo da curva Q_t / Q_{∞} versus $t^{1/2}$ proposto para difusão na cutícula e D) intervalo da curva Q_t / Q_{∞} versus $t^{1/2}$ proposto para difusão no córtex.

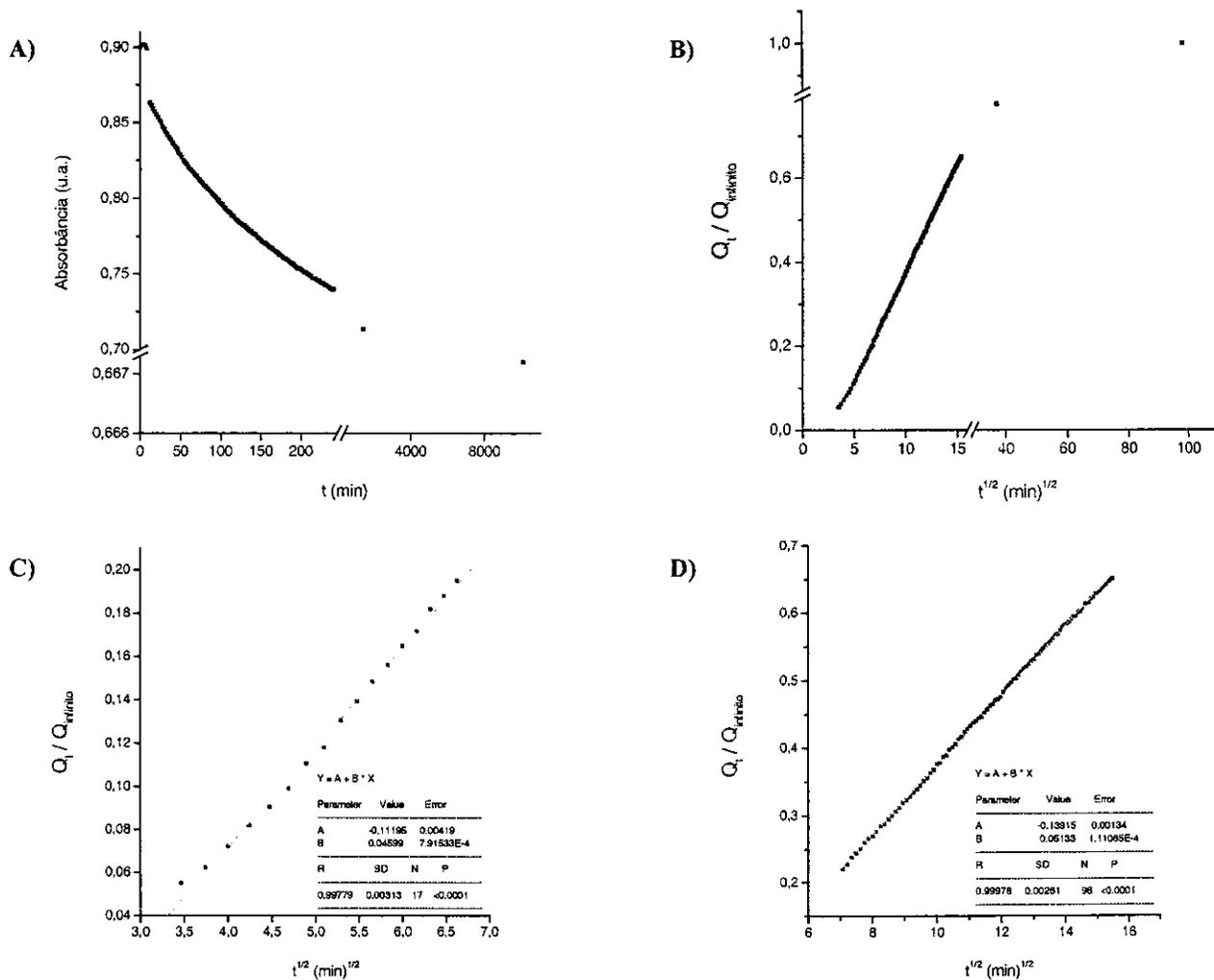


Figura 22: Difusão de rodamina em cabelo comum tratado com condicionador. A) absorvância ($\lambda = 555$ nm) em função do tempo; B) relação entre a quantidade sorvida a tempo t (Q_t) e a quantidade sorvida na saturação (Q_{∞}) em função da raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$); C) intervalo da curva Q_t / Q_{∞} versus $t^{1/2}$ proposto para difusão na cutícula e D) intervalo da curva Q_t / Q_{∞} versus $t^{1/2}$ proposto para difusão no córtex.

Comparando-se as curvas de absorvância versus tempo e de Q_t / Q_{∞} versus $t^{1/2}$ para as amostras que receberam o tratamento com condicionador e seus respectivos controles, observou-se uma modificação do comportamento dessas curvas referentes as amostras tratadas o que evidencia a influência do condicionador no processo de difusão.

Visualmente, determinou-se que as curvas Q_t / Q_∞ versus $t^{1/2}$ eram formadas por dois segmentos de reta. Sant'anna já havia observado o mesmo comportamento para os dados referentes à ensaios de difusão de rodamina em amostras de cabelo submetidas à tratamento químico, fotooxidativo e abrasivo. Assim, ao primeiro segmento de reta atribuiu-se a difusão das moléculas do corante através da camada cuticular, nos momentos iniciais do processo, e ao segundo segmento de reta a difusão através do córtex.

As curvas de absorvância versus tempo para o cabelo comum evidenciaram que, imediatamente após colocado o cabelo no balão que continha a solução do corante, houve adsorsão sobre a superfície da fibra carregada negativamente. Então para a estimativa dos coeficientes aparente de difusão considerou-se como concentração inicial do corante a quantidade de moléculas disponível em solução após o fenômeno de adsorsão.

Através dos dados de coeficiente aparente de difusão estimados para a cutícula e para o córtex, mostrados nas tabelas abaixo, verificou-se que houve uma diminuição da taxa de difusão de rodamina associada à cutícula para as amostras tratadas com o cosmético, tanto para o cabelo padrão quanto para o cabelo comum.

Tabela II: Coeficientes aparente de difusão estimados para a difusão de rodamina em cabelo padrão, a 50°C.

Amostra	$D_{\text{Cutícula}} (10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{\text{Córtex}} (10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
Cabelo padrão	8 ± 1	$4,1 \pm 0,1$
Cabelo padrão com condicionador	3 ± 1	$5,1 \pm 0,5$
Cabelo padrão descolorido (6h)	11 ± 3	$6,7 \pm 0,8$
Cabelo padrão descolorido, com condicionador	6 ± 1	$5,1 \pm 0,2$

Tabela III: Coeficientes aparente de difusão estimados para a difusão de rodamina em cabelo comum, a 50°C.

Amostra	$D_{\text{Cutícula}} (10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{\text{Córtex}} (10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
Cabelo comum	59	3,3
Cabelo comum com condicionador	6 ± 1	$7,5 \pm 0,4$
Cabelo padrão descolorido (6h)	6	3,9
Cabelo padrão descolorido, com condicionador	5	3,1

IV.2.2 Difusão de azul de metileno

Para os ensaios de difusão realizados com azul de metileno, outro corante catiônico porém de massa molar menor que rodamina, serão apresentados os dados obtidos para o cabelo comum descolorido por 6h.

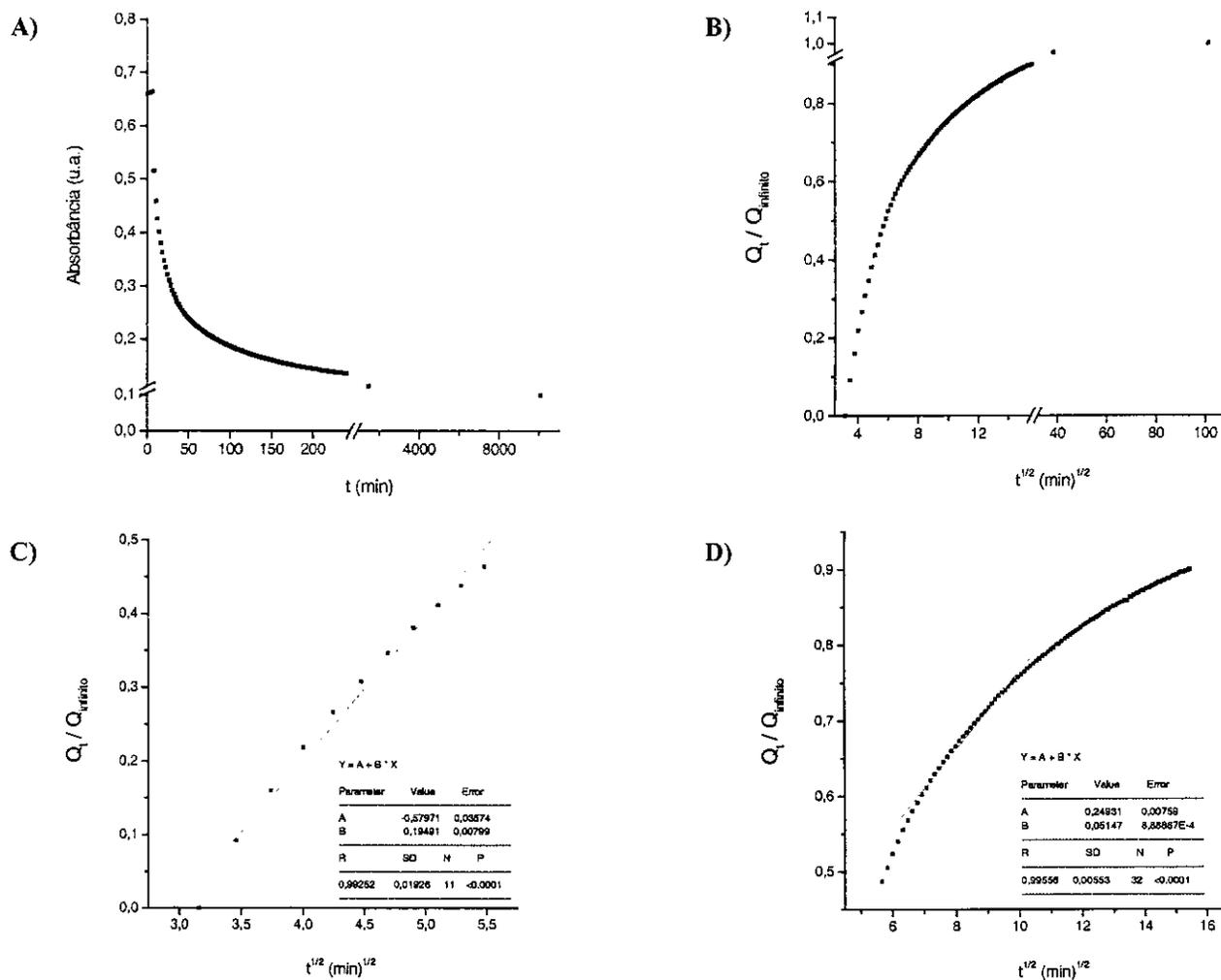


Figura 23: Difusão de azul de metileno em cabelo comum, descolorido por 6h. A) absorvância ($\lambda = 665$ nm) em função do tempo; B) relação entre a quantidade sorvida a tempo t (Q_t) e a quantidade sorvida na saturação (Q_{∞}) em função da raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$); C) intervalo da curva Q_t / Q_{∞} versus $t^{1/2}$ proposto para difusão na cutícula e D) intervalo da curva Q_t / Q_{∞} versus $t^{1/2}$ proposto para difusão no córtex.

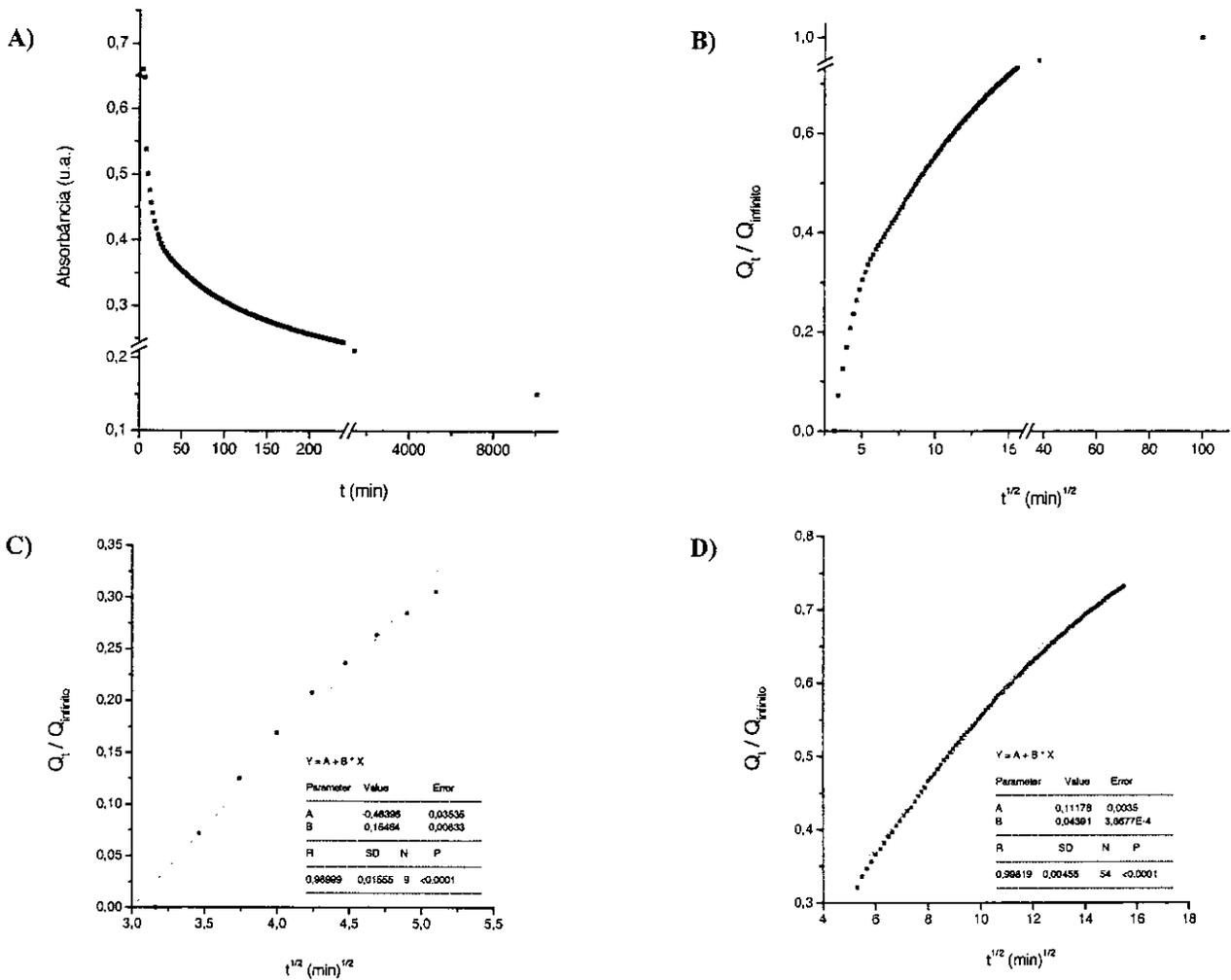


Figura 24: Difusão de azul de metileno em cabelo comum, descolorido por 6h e tratado com condicionador. A) absorbância ($\lambda = 665$ nm) em função do tempo; B) relação entre a quantidade sorvida a tempo t (Q_t) e a quantidade sorvida na saturação (Q_{∞}) em função da raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$); C) intervalo da curva Q_t / Q_{∞} versus $t^{1/2}$ proposto para difusão na cutícula; D) intervalo da curva Q_t / Q_{∞} versus $t^{1/2}$ proposto para difusão no córtex.

Novamente observou-se a modificação do comportamento das curvas para as amostras que receberam o tratamento com condicionador em comparação aos seus respectivos controles. Os valores de coeficiente de difusão ilustrados na tabela a seguir demonstram a redução da taxa de difusão associada à cutícula para as amostras tratadas.

Tabela IV: Coeficientes aparente de difusão estimados para a difusão de azul de metileno em cabelo comum, a 50°C.

Amostra	$D_{\text{Cutícula}} (10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$	$D_{\text{Córteex}} (10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$
Cabelo comum	24	18
Cabelo comum com condicionador	1 ± 1	1 ± 1
Cabelo comum descolorido (6h)	111	3,6
Cabelo comum descolorido, com condicionador	68	3,7

IV.2.3 Difusão de alaranjado de metila

Alaranjado de metila é um corante aniônico de massa molar muito próxima ao azul de metileno. Os resultados do ensaios de difusão com esse corante são apresentados a seguir:

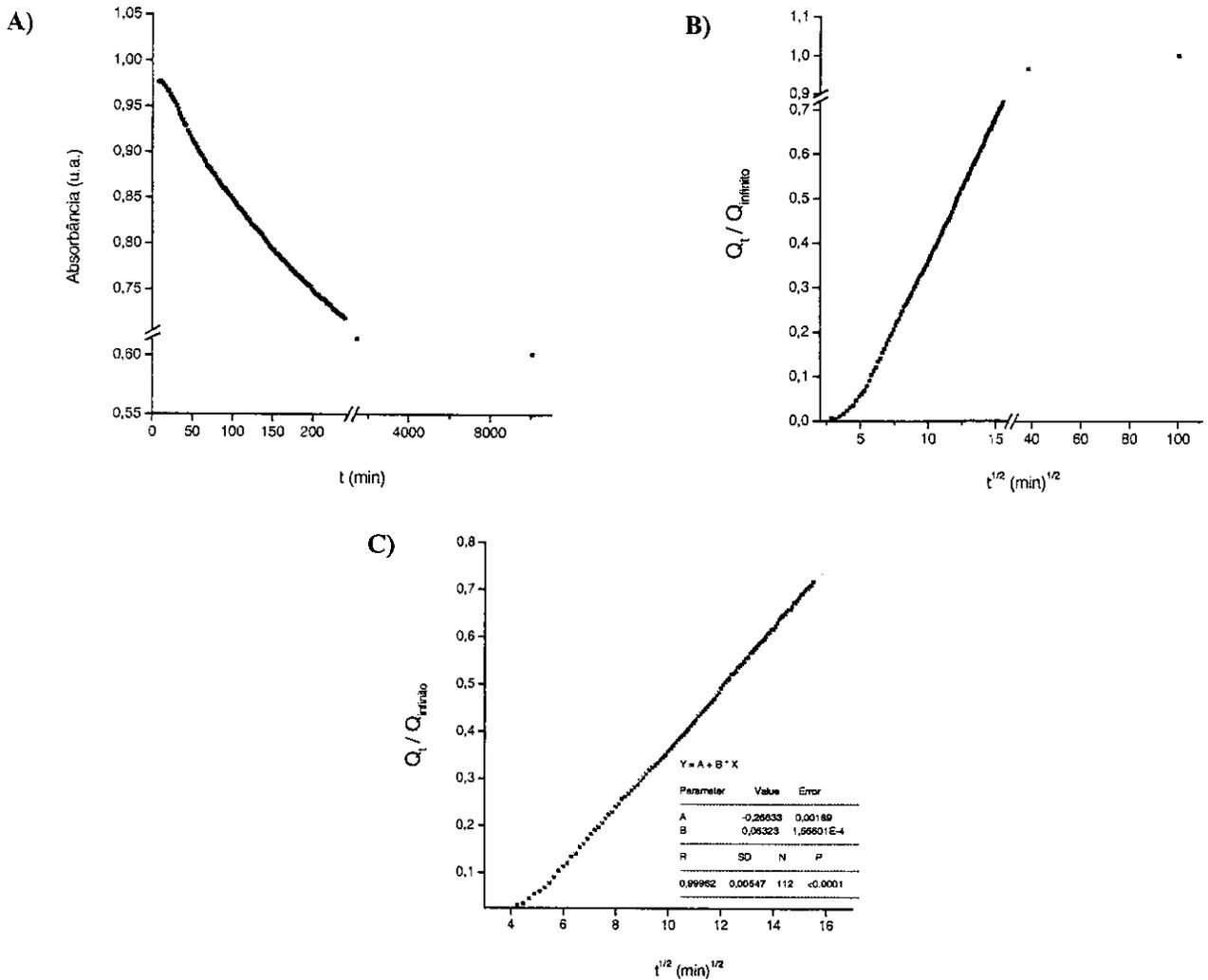


Figura 25: Difusão de alaranjado de metila em cabelo comum. A) absorvância ($\lambda = 464$ nm) em função do tempo; B) relação entre a quantidade sorvida a tempo t (Q_t) e a quantidade sorvida na saturação (Q_{∞}) em função da raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$); C) intervalo da curva Q_t / Q_{∞} versus $t^{1/2}$ proposto para difusão na cutícula; D) intervalo da curva Q_t / Q_{∞} versus $t^{1/2}$ proposto para difusão no córtex.

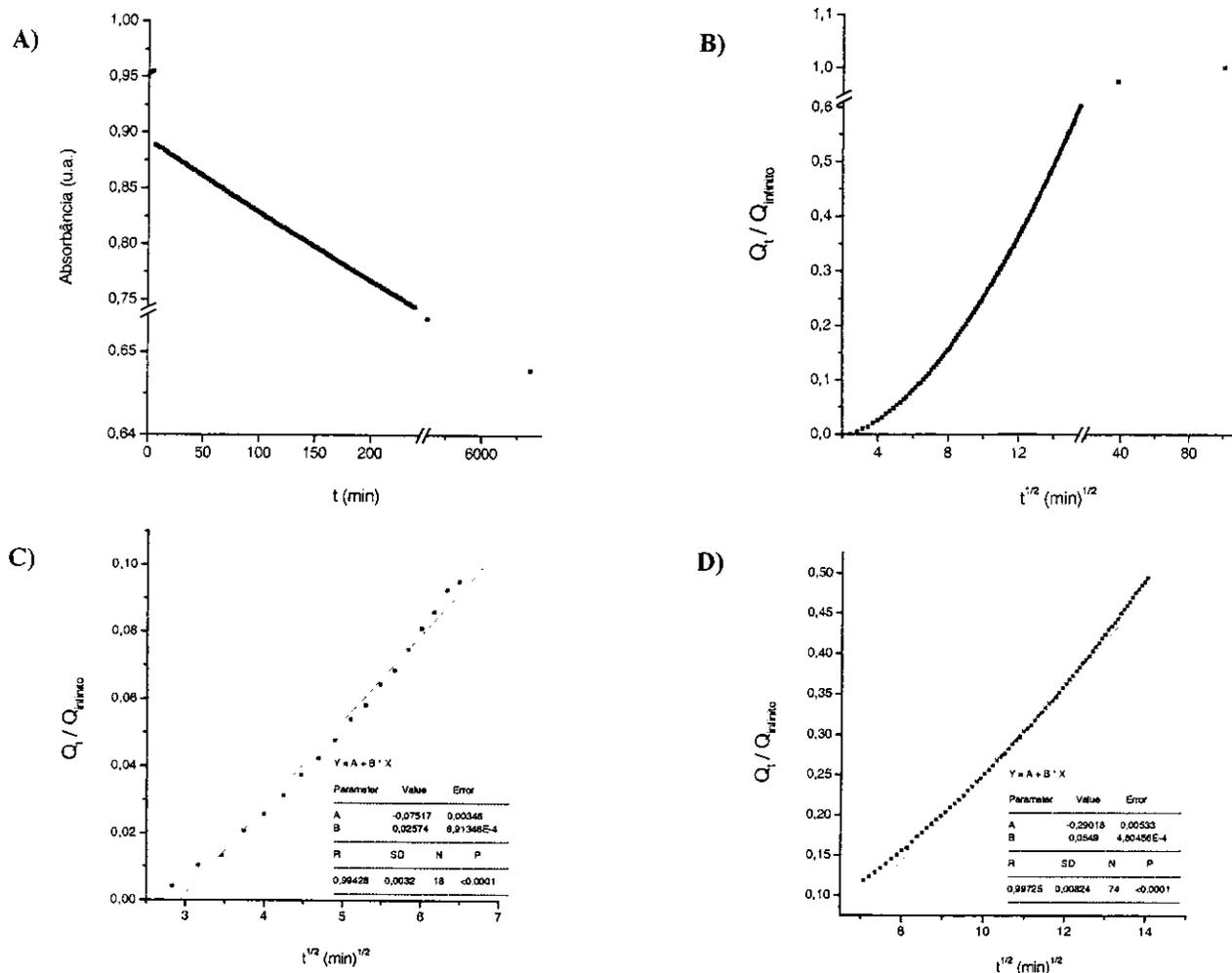


Figura 26: Difusão de alaranjado de metila em cabelo comum tratado com condicionador. A) absorbância ($\lambda = 464 \text{ nm}$) em função do tempo; B) relação entre a quantidade sorvida a tempo t (Q_t) e a quantidade sorvida na saturação (Q_{∞}) em função da raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$); C) intervalo da curva Q_t / Q_{∞} versus $t^{1/2}$ proposto para difusão na cutícula; D) intervalo da curva Q_t / Q_{∞} versus $t^{1/2}$ proposto para difusão no córtex.

A tabela a seguir resume os valores de taxa de difusão calculados nesse estudo:

Tabela V: Coeficientes aparente de difusão estimados para difusão de alaranjado de metila em cabelo comum, a 50°C.

Amostra	$D_{\text{Cutícula}} (10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{\text{CórteX}} (10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
Cabelo comum	11	11
Cabelo comum com condicionador	1,9	8,6
Cabelo comum descolorido (6h)	0	0
Cabelo comum descolorido, com condicionador	0	0

O tratamento com condicionador influenciou novamente a taxa de difusão associada à cutícula causando uma diminuição da mesma quando comparada a amostra controle. O corante aniônico não difundiu nas amostras oxidadas, nem mesmo após o tratamento com condicionador.

V. Discussão

V.1. Propriedades Mecânicas

Não foi encontrado na literatura estudo que relacione alterações nas propriedades mecânicas de fibras capilares devido ao uso de condicionadores ou produtos semelhantes. Nem mesmo para lã há trabalhos publicados sobre o efeito de formulações contendo um surfactante catiônico; quase a totalidade dos trabalhos avalia a influência de processos oxidativos, fotooxidativos e reações químicas nas propriedades de alongação da fibra.

Portanto, a discussão dos resultados dos ensaios de T-D será baseada em alguns modelos existentes na literatura que buscam relacionar o comportamento mecânico de fibras de queratina com suas unidades estruturais e composição química. A grande maioria dos modelos foi desenvolvida para lã, no entanto as conclusões e considerações gerais obtidas podem ser estendidas para outros tipos de queratina como o cabelo devido a grande semelhança estrutural e química entre esses materiais.

Não existe um único modelo universalmente aceito para explicar as propriedades de alongação da lã. Dentre os mais conhecidos pode-se citar os modelos desenvolvidos por: Feughelman⁽⁴⁴⁾, Feughelman & Haly⁽⁴⁵⁾, Nagase^(8, 19), Menefee⁽⁴⁶⁾, Crewther^(47, 48), Chapman & Hearle⁽⁴⁹⁾, Wortman & Zahn⁽⁵⁰⁾ e Skertchly⁽⁵¹⁾. Embora haja controvérsia entre os modelos, há consenso de que o córtex é o principal responsável pelo comportamento mecânico das fibras submetidas à tensão longitudinal, sendo que a cutícula e a medula tem participação desprezível nesse processo.⁽⁹⁾

Dentre os pesquisadores citados, Feughelman é um dos mais expressivos e desenvolveu vários modelos baseados na existência de zonas de diferente estabilidade mecânica nas microfibrilas e também na matriz. Em 1960, juntamente com Haly⁽⁴⁵⁾, propôs a existência de duas regiões nas microfibrilas denominadas zonas X e Y. Essas zonas estariam conectadas em série, sendo a zona Y mais estável mecanicamente do que a X. Em paralelo estaria conectada a matriz cuja composição seria homogênea. As α -hélices nas zonas X seriam desenroladas até 30% de deformação (região de reconstituição). Nas zonas Y, as α -hélices seriam desenroladas na região de pós-reconstituição. A abertura da zona X é reversível e ocorre sem ruptura de ligações covalentes, enquanto a irreversibilidade do processo na zona Y indica quebra de ligações covalentes.

Em 1964, Feughelman ⁽⁵²⁾ propôs que as zonas de diferente estabilidade mecânica estariam localizadas na matriz e conseqüentemente as microfibrilas seriam homogêneas. Novamente a zona X seria a de menor estabilidade e durante o processo de alongação seria facilmente deformada; por outro lado a zona Y apresentaria maior resistência ao estiramento.

Mais recentemente Feughelman ⁽⁵³⁾ apresentou uma nova versão do seu modelo no qual as microfibrilas estariam conectadas entre si em pontos chamados domínios terminais (locais com alto teor de cistina). As proteínas da matriz se apresentariam na forma de glóbulos e não mais como uma rede contínua, sendo sua superfície hidrofílica e o seu interior hidrofóbico. Os glóbulos estariam localizados entre os domínios terminais. A resistência ao estiramento na região de pós-reconstituição estaria relacionada às ligações entre as microfibrilas.

A figura a seguir ilustra os modelos desenvolvidos por Feughelman e colaboradores:

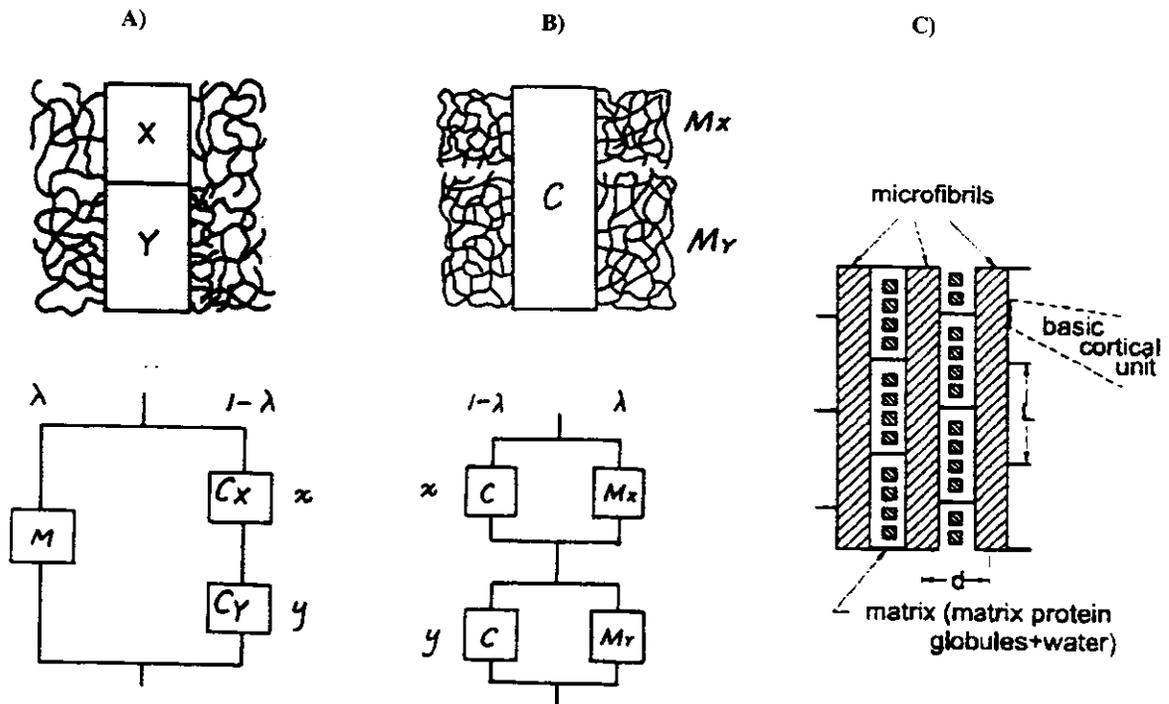


Figura 27: Modelos desenvolvidos por Feughelman e colaboradores para explicar as propriedades mecânicas de fibras de queratina: A) microfibrilas com regiões de diferente estabilidade mecânica (C_X e C_Y), B) matriz com regiões de diferente estabilidade mecânica (M_X e M_Y) e C) microfibrilas conectadas entre si e proteínas da matriz na forma de glóbulos. ^(46, 49)

Chapman & Hearle ⁽⁴⁸⁾ propuseram um modelo no qual a matriz possuiria um elevado número de ligações cruzadas e portanto se comportaria como um elastômero. Nesse modelo haveria ligações periódicas entre as microfibrilas e a matriz que se estabeleceriam nos domínios terminais. A matriz ocuparia o espaço entre as microfibrilas, orientadas paralelamente entre si, e as ligações covalentes entre microfibrilas e matriz seriam responsáveis pelo enrijecimento causado à estrutura na terceira região da curva de T-D.

A figura a seguir ilustra o modelo de Chapman & Hearle:

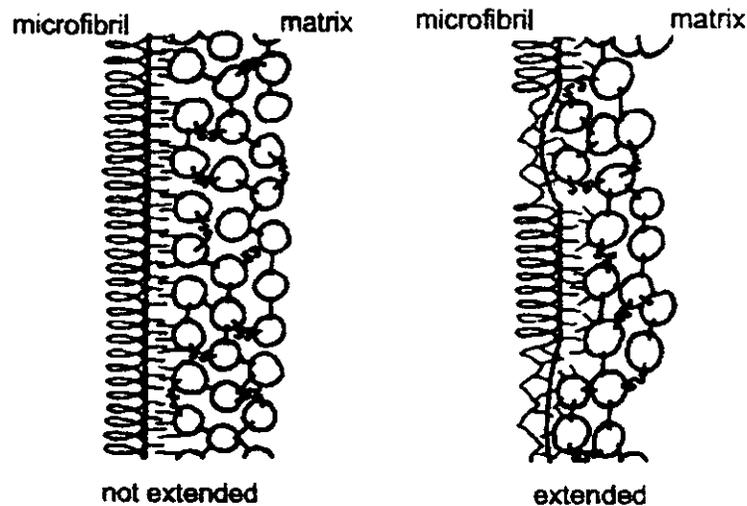


Figura 28: Ilustração do modelo proposto por Chapman & Hearle para explicar as propriedades mecânicas de fibras de queratina.⁽⁴⁹⁾

Crewther ⁽⁴⁸⁾ propôs dois modelos semelhantes ao de Chapman & Hearle. Nestes modelos, os glóbulos da matriz também estariam conectados às microfibrilas. Em um primeiro modelo o autor postula que alguns glóbulos da matriz estariam conectados covalentemente às microfibrilas e outros estariam conectados por ligações não-covalentes entre as cadeias laterais dos amino-ácidos. Em um segundo postulado os glóbulos estariam continuamente conectados às microfibrilas e haveria um grande número de ligações cruzadas entre as proteínas da matriz dando origem a uma rede parcialmente orientada de glóbulos. Durante o processo de alongação a rede se tornaria mais orientada oferecendo resistência ao estiramento na região de pós-reconstituição. Os dois modelos são exemplificados na figura seguinte:

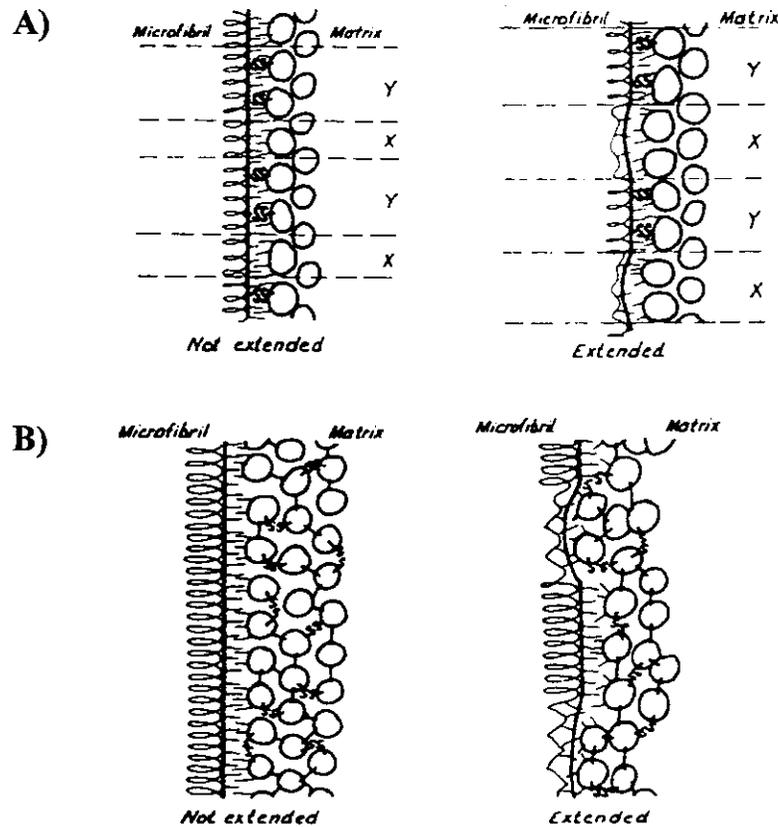


Figura 29: Descrição dos modelos propostos por Crewther: A) primeiro postulado e B) segundo postulado, ambos descritos acima.⁽⁴⁸⁾

Todos os ensaios de T-D realizados neste trabalho para o cabelo comum e para o cabelo padrão, bem como para suas amostras descoloridas, mostraram que o tratamento com condicionador influenciou principalmente os valores de alongamento máximo. As amostras que receberam o tratamento apresentaram menor variabilidade nos valores de alongação à ruptura quando comparados aos respectivos controles e também tendência a valores mais elevados para este parâmetro.

Levando-se em consideração o fato do surfactante catiônico ser o principal ingrediente ativo numa formulação de condicionador, a sua alta afinidade pela fibra capilar e a possibilidade de difusão para o interior da mesma, principalmente por interações eletrostáticas, polares e por pontes de hidrogênio com resíduos de amino-ácidos, acredita-se que algumas moléculas do catiônico possam ter atingido a região cortical das fibras influenciando as propriedades mecânicas.

Scott e colaboradores ⁽⁵⁴⁾ demonstraram a penetração de surfactantes catiônicos na região cortical de fibras capilares. Os autores determinaram em um estudo, conduzido a diferentes valores de pH's, a quantidade de CTAB (brometo de cetiltrimetil amônio) sorvida pela fibra em função do tempo.

O formato das curvas obtidas é um forte indicativo de que o surfactante esteja difundindo para o interior do cabelo (figura 30). A pequenos intervalos de tempo observa-se uma rápida sorção de CTAB, especialmente a pH 9,3, indicando que o mesmo está tendo acesso à regiões onde a difusão seria mais fácil, como por exemplo, as regiões menos queratinosas da cutícula e o cmc. A longos períodos de tempo, a dificuldade de acesso do catiônico à região mais interna do fio, que corresponde ao córtex, se reflete na diminuição da taxa de sorção.

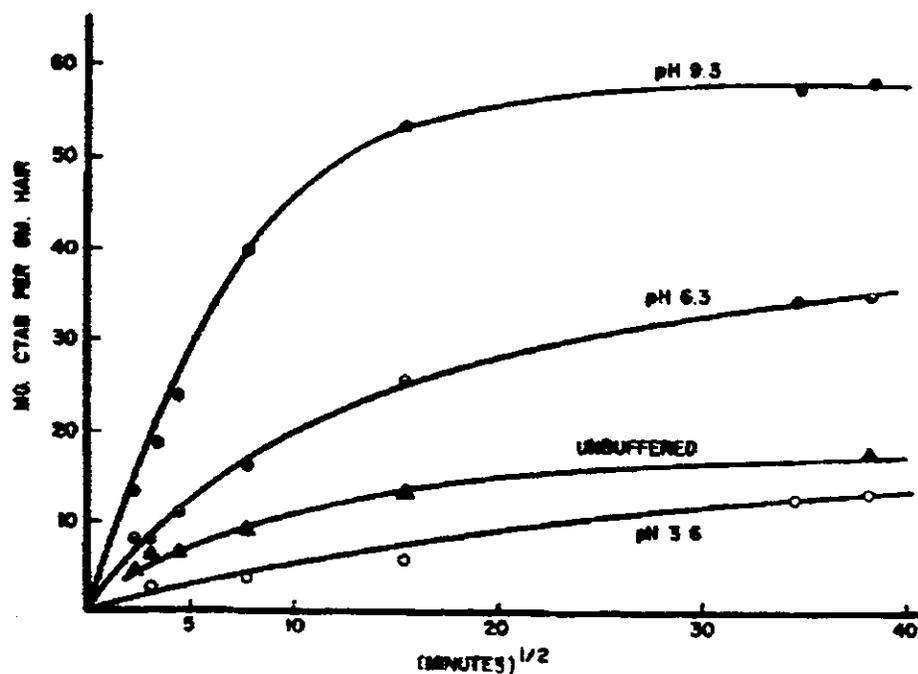


Figura 30: Curvas de sorção de CTAB em cabelo versus $t^{1/2}$ para vários valores de pH do meio de difusão. ⁽⁵⁴⁾

Ainda, para verificar a extensão de penetração desse surfactante, Scott et al. “tingiram” fios de cabelo brancos com Rubina, um ótimo “indicador” para moléculas catiônicas de cadeia longa. Os fios inicialmente estiveram em contato com uma solução de CTAB (pH alcalino) por 2h a 40,5°C. Seções transversais desses fios foram então “tingidas” com o corante e observadas em microscópio óptico. Eles estimaram 15-20% de penetração do surfactante na direção radial da

fibra em pH 9,5. Como a cutícula corresponde a aproximadamente 8% da fibra na direção radial, os autores concluíram que as moléculas do surfactante difundiram até a região cortical.

Analisando os modelos de comportamento mecânico desenvolvidos por Crewther e Chapman & Hearle, que postulam uma interação entre as microfibrilas e a matriz, acredita-se que se algumas moléculas do surfactante catiônico conseguissem atingir a matriz elas poderiam interagir eletrostaticamente com resíduos de amino-ácidos carregados negativamente localizados nas microfibrilas ou ainda por pontes de hidrogênio e interações polares, aumentando assim o número de interações microfibrilas-matriz.

Durante o processo de alongação e mais especificamente na região de pós-reconstituição, devido ao maior número de interações secundárias a serem rompidas as fibras se alongariam mais antes de romper (as interações primárias correspondem as pontes dissulfeto). Também em alguns casos verificou-se que a tensão de ruptura das amostras tratadas com condicionador foi ligeiramente maior que as amostras controle indicando que a força no ponto de ruptura foi maior supostamente devido as novas interações secundárias que reforçaram a resistência ao estiramento.

Para o cabelo comum virgem tratado com condicionador foi observada uma ligeira tendência a valores mais elevados de módulo de elasticidade, significando que o cabelo se tornou mais resistente à tração na região Hookeana. Feughelman ⁽¹⁰⁾ explica o comportamento mecânico para fibra de queratina, correspondente à região inicial da curva de T-D, baseado na seguinte figura:

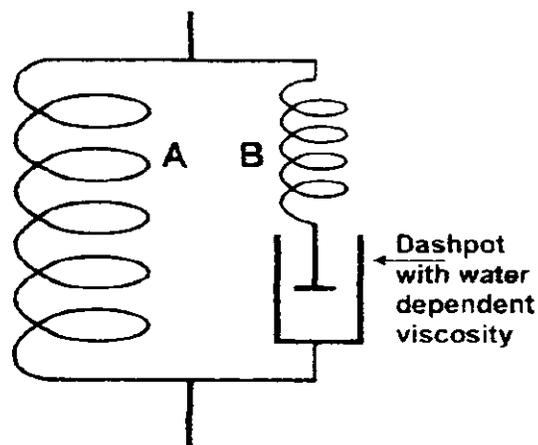


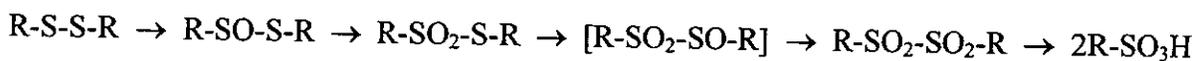
Figura 31: Modelo proposto por Feughelman para o comportamento da lã e outras fibras de queratina na região Hookeana a temperatura aproximada de 20°C.⁽¹⁰⁾

A espiral identificada por “A” corresponde às microfibrilas. A estrutura “B” corresponde a α -hélice em série com uma unidade viscosa que representa a matriz e cujo comportamento é dependente da umidade e da temperatura. As unidades “A” e “B” se deformam igualmente quando tensionadas porém se as moléculas do surfactante catiônico atingissem a parte de comportamento viscoso aumentando o número de interações químicas ali já existentes, a unidade “B” poderia oferecer maior resistência ao estiramento afetando o comportamento da estrutura como um todo, o que se refletiria num aumento de módulo de elasticidade.

A diminuição da variabilidade dos valores de alongação à ruptura para as amostras tratadas com condicionador, facilmente observada pelo estreitamento das caixas nos gráficos de caixa, bem como a tendência a valores mais elevados para esta variável, também foi observada para as amostras descoloridas do cabelo padrão e do cabelo comum.

A amostra controle do cabelo comum descolorida por 6h apresentou um aumento expressivo no valor de alongamento máximo quando comparada às amostras descoloridas por 30 min, 4h e também ao controle sem descoloração. A amostra descolorida do cabelo padrão também apresentou esse comportamento indicando uma deterioração severa das fibras de queratina quando extensivamente oxidadas.

A literatura enfatiza que durante o processo de descoloração, cujo objetivo é a oxidação dos grânulos de melanina, várias reações paralelas podem ocorrer devido ao elevado potencial oxidativo da solução descolorante. A mais importante delas é a oxidação de resíduos de cistina, ou seja de ligações S-S, com a conseqüente formação de ácido cistéico.^(25, 36) O mecanismo mais aceito está descrito a seguir:



Como o conteúdo de cistina diminui durante o processo de descoloração as propriedades mecânicas da fibra sofrem grandes alterações, principalmente a umidades relativas mais elevadas (90-100%).⁽¹⁾ O aumento do alongamento máximo para as amostras descoloridas por 6h pode ser explicado pela diminuição significativa do número de pontes de enxofre na fibra a qual passa a oferecer menos resistência ao estiramento em comparação as amostras sem tratamento químico ou descoloridas por um período de tempo não muito longo.

As ligações S-S são de importância primária na determinação do comportamento mecânico de fibras de queratina. Apesar da deterioração evidente das amostras descoloridas por 6h, o condicionador mostrou o mesmo efeito sobre o alongamento máximo que para o cabelo

virgem. Esperaria-se que, devido à ruptura das ligações de enxofre e o aumento da hidroflicidade do cabelo, com conseqüente aumento da capacidade de entumescimento, mais surfactante catiônico pudesse difundir para o interior da fibra causando um efeito mais pronunciado sobre o alongamento máximo ou mesmo sobre outros parâmetros da curva de T-D, porém isto não foi observado.

O estudo de imersão do cabelo comum descolorido em solução de condicionador indicou uma grande uniformização das curvas em todo o intervalo de deformação quando comparado ao controle, ou seja, os valores de tensão em função da deformação para os diversos corpos de prova ficaram mais próximos. Esse comportamento foi observado tanto a 55% de u.r. quanto a 98% de u.r. e parece ser um efeito do condicionador pois, para o controle, que foi imerso em água pelo mesmo período, não foi observado o mesmo grau de uniformização.

O fato de o surfactante catiônico poder alcançar a região cortical através de difusão e interagir das diversas maneiras já citadas tornaria os conjuntos de fibras testadas mais uniformes quanto ao número de interações entre as microfibrilas e a matriz, podendo o catiônico até suprir em certos casos a deficiência de ligações em algumas fibras. Esse efeito seria uma possível explicação para a uniformização mecânica observada para os fios que receberam o tratamento.

Por último foi observada também grande influência da umidade relativa sobre os valores de módulo de elasticidade, que se mostraram inferiores aos obtidos a 55% de u.r. tanto para o controle quanto para a amostra que recebeu o tratamento. O efeito da umidade sobre as propriedades mecânicas é amplamente relatado na literatura e uma possível explicação seria que as moléculas de água formariam ligações de hidrogênio com resíduos hidroflicos de aminoácidos, que anteriormente interagem entre si, perturbando a estabilidade mecânica da fibra e assim diminuindo a resistência oferecida à deformação na região Hookeana, que é devida as pontes de hidrogênio.

Apesar da grande variabilidade física encontrada para o cabelo padrão, que pode ser facilmente caracterizada pela ampla variação de diâmetro entre as fibras e também por uma pequena diferença de cor visual (indicativos estes de que realmente a mecha original era uma composição de fios provenientes de várias cabeças de indivíduos da mesma raça) conseguiu-se observar os mesmos efeitos do condicionador encontrados para o cabelo comum, o que torna os resultados bastante confiáveis pois o cabelo padrão constitui-se numa amostra representativa e portanto pode-se tirar conclusões generalizadas a respeito da influência do condicionador em cabelos de origem caucasiana empregando-se o cabelo padrão.

V.2. Difusão

A metodologia utilizada para determinar o coeficiente de difusão de corantes para o interior da fibra capilar é relativamente simples se comparada às metodologias encontradas na literatura, sendo a maioria delas desenvolvidas para lã. Algumas se baseiam na retirada de alíquotas do meio de difusão a intervalos de tempo pré-estabelecidos para determinação da concentração remanescente em solução e por diferença em relação a concentração inicial sabe-se o quanto interagiu com a fibra.⁽²²⁾ Outras envolvem a extração do corante sorvido pela fibra com uma mistura de solventes adequada, também a intervalos de tempo pré-estabelecidos, para acompanhar a cinética de difusão.^(17, 18, 55, 56) Ambas as metodologias são bastante trabalhosas e, em relação a última, pode-se ter o agravante da não dessorção completa do corante.

Na maioria dos ensaios de difusão realizados, a curva Q_t / Q_∞ versus $t^{1/2}$ apresentou dois segmentos de reta com inclinações diferentes. Sant'anna já havia observado o mesmo comportamento para difusão de rodamina em amostras de cabelo submetidas a vários tratamentos cosméticos.⁽²⁰⁾ Sendo assim ao primeiro seguimento de reta atribuiu-se a difusão do corante através da camada cuticular, nos momentos iniciais do processo de difusão, e ao segundo à difusão no córtex. Na maioria dos casos a difusão na cutícula foi mais rápida do que no córtex (em alguns casos não foi possível distinguir a difusão na cutícula da difusão no córtex). Isso seria um indicativo de que a difusão estaria acontecendo pela rota intercelular, na qual as moléculas difusoras estariam atravessando regiões ditas não queratinosas, a endocutícula com 3-6% de resíduos de cistina e o cmc com 2% desses mesmos resíduos.⁽¹⁾ Se a difusão ocorresse pela via transcelular, e supondo que o cabelo estivesse em bom estado de conservação, as moléculas precisariam atravessar primeiro a epicutícula, a camada A, com aproximadamente 30% de cistina, e a exocutícula com 15% de cistina⁽¹⁾, o que provavelmente resultaria num coeficiente de difusão bem menor do que os encontrados neste trabalho para a cutícula e assim talvez não fosse possível determinar o coeficiente de difusão aparente associado ao córtex.

No córtex, as moléculas de corante provavelmente difundem através do cmc entre as células corticais e também através da matriz, na qual estão embutidas as microfibrilas, e pelo material intermacrofibrilar. A matriz, apesar de apresentar um elevado nível de resíduos de cistina (aproximadamente 21%)⁽¹⁾, é facilmente entumescida na presença de água por ser constituída de material protéico amorfo e também pelo fato das ligações de dissulfeto serem principalmente intracadeia e não intercadeia, o que permite a difusão de moléculas através desta região morfológica.

A rota proposta neste trabalho para a difusão dos corantes para o interior da fibra concorda com a proposta pela maioria dos autores que estudaram fenômenos de difusão em cabelo ou lã.^(19, 20, 21, 22, 23) Esses trabalhos se basearam principalmente nas técnicas de fluorescência molecular ou microscopia eletrônica de transmissão, onde pode-se verificar, através de cortes ultrafinos das fibras, a extensão de penetração de compostos fluorescentes ou as regiões morfológicas “tingidas” por reagentes específicos respectivamente. Através destas observações foi possível se fornecer apenas dados qualitativos sobre as regiões acessíveis a este tipo de moléculas, dados estes que enfatizam a preferência pela rota de difusão intercelular principalmente para espécies de grande volume. Os estudos de difusão apresentados aqui, por sua vez, se baseiam apenas em dados quantitativos para a conclusão a respeito da rota de difusão.

Tratando-se da rodamina observou-se que, a presença do condicionador na superfície da fibra levou a uma diminuição do coeficiente de difusão associado à cutícula, quando comparado ao controle sem tratamento. A redução foi de aproximadamente 10 vezes para o cabelo castanho escuro comum e de 3 vezes para o cabelo padrão.

Pode-se atribuir este efeito a capacidade do surfactante catiônico interagir eletrostaticamente com os resíduos negativos de amino-ácidos da cutícula, tornando-as mais coesas devido a deposição sobre as mesmas, e assim dificultaria o acesso das moléculas do corante ao cmc e à endocutícula, cuja rota acredita-se ser a mais provável para a difusão. Ainda, resíduos de outros componentes da formulação podem permanecer sobre a fibra mesmo após o enxágüe, contribuindo também para o abaixamento das cutículas.

A afinidade de surfactantes catiônicos pela fibra capilar é amplamente conhecida, podendo ser determinada por medidas eletrocinéticas como citado anteriormente.^(33, 34) Por outro lado o abaixamento das cutículas é facilmente visualizado através de imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Para a amostra do cabelo padrão descolorida por 6h a pH 10,5 também observou-se a redução da taxa de difusão associada à cutícula em virtude do tratamento cosmético, sendo esta redução de aproximadamente 1,8 vez em relação ao controle oxidado. No entanto, para o cabelo comum oxidado, acredita-se que os valores de $D_{\text{cutícula}}$ estimados para difusão de rodamina na amostra sem condicionador e também na amostra com condicionador estejam se remetendo ao córtex em virtude da magnitude da grandeza calculada. Mesmo assim foi possível observar uma tendência a diminuição de $D_{\text{cutícula}}$ para o cabelo comum descolorido que recebeu o tratamento comparado ao seu controle.

É razoável pensar que o tratamento oxidativo danificou muito a endocutícula e o cmc, que une as células cuticulares adjacentes, porque estas regiões são facilmente entumescidas e possuem baixos conteúdos de cistina. Assim as moléculas de rodamina estariam atravessando muito rapidamente a camada cuticular o que poderia estar dificultando a determinação do coeficiente de difusão associado a cutícula para o cabelo comum oxidado. O elevado valor de $D_{\text{cutícula}}$ obtido para o cabelo comum virgem (ver tabela III) já é um indicativo de que este cabelo esteja danificado na camada cuticular, sendo que o processo de descoloração veio a agravar ainda mais a integridade da cutícula.

Segundo a literatura, espera-se uma maior penetração de moléculas (quantidade total) em cabelos que foram submetidos a processos oxidativos.^(56, 57, 58) Potsch & Moeller⁽⁵⁶⁾ verificaram, por microscopia de fluorescência, uma maior penetração de rodamina em cabelos descoloridos frente a amostra original, mesmo a uma temperatura baixa como a de 4°C.

Cooperman & Johnsen⁽⁵⁸⁾ verificaram que a absorção de proteínas hidrolisadas derivadas do colágeno também foi maior em cabelos descoloridos, e quanto maior a extensão dos danos decorrentes do processo oxidativo mais proteína penetrou no cabelo. Os autores obtiveram dados quantitativos empregando a técnica de microscopia ótica para observar amostras “tingidas” com ninidrina. Demonstraram que o cabelo virgem sorveu 0,7 mg de proteína/g de cabelo na camada cuticular e 2 mg/g de cabelo no córtex, ao passo que a amostra extensivamente danificada sorveu na cutícula 3,2 mg de proteína/g de cabelo e no córtex 10,8 mg/g de cabelo.

Os experimentos com rodamina em cabelo padrão revelaram que, quando submetido a processo oxidativo com peróxido de hidrogênio por 6h, a sorção de rodamina por grama de cabelo seco foi aproximadamente 1,7 vez maior para essa amostra em comparação ao cabelo virgem. Robbins descreve em seu livro⁽¹⁾ que cabelos oxidados são mais hidrofílicos, portanto mais susceptíveis ao entumescimento, facilitando a penetração de moléculas para o interior da fibra como revelado pelos ensaios realizados.

As amostras de cabelo padrão tratadas com condicionador mostraram que o tratamento influenciou apenas o processo de difusão na cutícula, de maneira que a quantidade total de corante sorvida foi praticamente a mesma se comparada aos respectivos controles, exceto para o cabelo descolorido por 6h onde houve uma pequena diferença. A tabela a seguir resume os valores de sorção de rodamina no cabelo padrão após 24h de imersão na solução do corante:

Tabela VI: Quantidade de rodamina sorvida após 24h e número total de moléculas de rodamina sorvida em amostras do cabelo padrão a 50°C.

Amostra	Quantidade de rodamina sorvida/g de cabelo (10^{-6} mol)	Nº de moléculas de rodamina sorvidas/g de cabelo (10^{17})
Cabelo padrão	$1,56 \pm 0,01$	9,40
Cabelo padrão com condicionador	$1,4 \pm 0,2$	8,4
Cabelo descolorido (6h)	$2,66 \pm 0,01$	16,0
Cabelo descolorido, com condicionador	$2,4 \pm 0,2$	14

A taxa de difusão de rodamina associada ao córtex obtida para o cabelo padrão descolorido foi superior à taxa correspondente para o cabelo virgem, o que é um indicativo de danificação do córtex devido às reações secundárias associadas ao processo de oxidação, já citadas anteriormente. Coincidentemente os ensaios de T-D para o cabelo padrão descolorido mostraram alterações nas propriedades mecânicas, mais precisamente nos valores de elongação à ruptura, o que vem a confirmar que o córtex foi danificado durante o tratamento químico.

O estudo do processo de difusão realizado com azul de metileno também revelou a influência do condicionador na taxa de difusão associada à cutícula, tanto para o cabelo comum virgem quanto para a amostra oxidada.

Para o cabelo comum houve uma diminuição drástica no valor de $D_{\text{cutícula}}$ (aproximadamente 24 vezes) quando comparado ao controle, sendo que para o cabelo oxidado a redução foi de aproximadamente 1,6 vez. Para o cabelo descolorido foi possível obter o coeficiente de difusão na cutícula que realmente confirmou a teoria de que o processo oxidativo danifica muito as regiões menos queratinosas da camada cuticular (obteve-se $D_{\text{cutícula}}$ da ordem de $10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). O fato de não ter sido possível a determinação de $D_{\text{cutícula}}$ para rodamina em cabelo descolorido contraria o que seria esperado pois a rodamina sendo maior em volume do que o azul de metileno deveria oferecer maior resistência à difusão mesmo no cabelo danificado.

Alaranjado de metila apresenta valor de $D_{\text{cutícula}}$ para o cabelo comum tratado com condicionador da mesma ordem de grandeza que azul de metileno, evidenciando assim que a natureza do corante não influenciou profundamente o processo de difusão nas amostras tratadas, a temperatura de 50°C. A aplicação do condicionador também levou a uma diminuição do coeficiente de difusão na cutícula quando comparado a amostra sem tratamento. A taxa de

difusão associada ao córtex para a amostra tratada foi maior se comparado aos ensaios com azul de metileno, ou seja, de alguma maneira a interação do alaranjado de metila foi favorecida na região cortical.

Curiosamente alaranjado de metila não difundiu em cabelo descolorido e nem em cabelo descolorido tratado com condicionador. Uma explicação possível para este fato é que o processo de descoloração ocorre em pH elevado, aproximadamente 10,5, e reações de hidrólise alcalina são perfeitamente possíveis nestas condições. A hidrólise de grupos amida de resíduos dos ácidos aspártico e glutâmico, além da formação de ácido cistéico através da clivagem de ligações S-S, aumentam a proporção de grupos ácidos em relação aos básicos na fibra e conseqüentemente diminuem o ponto isoelétrico e isoiónico. Genericamente a hidrólise alcalina pode ser descrita pela equação a seguir:⁽¹⁾



Reações deste tipo aumentam a proporção de resíduos carregados negativamente que seriam incompatíveis com o corante aniônico “impedindo” assim sua difusão. Isso é apenas uma especulação para entender o processo de difusão de alaranjado de metila em cabelo oxidado, necessitando de estudos mais específicos para confirmação desta hipótese.

Com relação ao tamanho da molécula difusora foi possível verificar a influência desta variável apenas no coeficiente de difusão associado ao córtex para o cabelo comum. As moléculas menores, azul de metileno e alaranjado de metila, possuem uma taxa de difusão maior que rodamina. Como evidenciado pelos estudos de difusão deste trabalho, a difusão na região cortical é mais difícil e portanto moléculas menores enfrentariam menos resistência para atravessar esse meio. Cálculos teóricos foram realizados para tentar estimar o volume dos corantes empregados neste estudo (programa Gaussian, versão 98). Os valores estimados foram: 300-330 cm³.mol⁻¹ para rodamina, 200-230 cm³.mol⁻¹ para azul de metileno e 190-220 cm³.mol⁻¹ para alaranjado de metila.

A ordem de magnitude dos valores de coeficiente aparente de difusão encontrada neste trabalho está de acordo com o esperado segundo a literatura. Holmes ⁽¹⁷⁾ determinou a taxa de difusão de algumas moléculas em cabelo branco a 25°C. O autor encontrou para preto de alizarina o valor de 9,10⁻¹² cm².s⁻¹ e para 4-amino 2-nitrofenol o valor de 4,8.10⁻¹⁰ cm².s⁻¹.

Alexander & Hudson ⁽²²⁾ obtiveram taxas de difusão para alaranjado 2G em lã. A 25°C o coeficiente de difusão foi estimado em $0,7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e a 35°C obtiveram o valor de $1,40 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Sant'Anna ⁽²⁰⁾ calculou coeficientes de difusão de rodamina B a 50°C em cabelo padrão de origem caucasiana e também em amostras descoloridas deste mesmo cabelo. A autora obteve valores de taxa de difusão para a cutícula ($D = 9,8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para o cabelo padrão e $8,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para o cabelo descolorido) e para o córtex ($D = 4,9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para o cabelo padrão e $4,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para o cabelo descolorido) separadamente. Portanto os valores de taxa de difusão resultantes dos ensaios com rodamina B, azul de metileno e alaranjado de metila, cuja ordem de magnitude esteve entre 10^{-11} e $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ estão dentro da faixa de valores esperados.

O fato da aplicação do condicionador ter causado alterações nas propriedades mecânicas de todas as amostras indica que houve difusão de componentes da formulação para o interior da fibra capilar, provavelmente do surfactante catiônico que, devido a sua natureza química, pode interagir de diferentes maneiras com os resíduos de amino-ácidos do cabelo. As moléculas do surfactante ao atingirem a região cortical causaram alterações em sua composição química.

No entanto a presença dessas moléculas no córtex não influenciou significativamente o processo de difusão dos corantes estudados através dessa região morfológica, exceto para azul de metileno onde houve uma grande diminuição do coeficiente associado ao córtex para a amostra tratada. Baseado nos valores de coeficiente aparente de difusão obtidos para o cabelo padrão, que seria considerado mais representativo por ser uma composição de cabelos de vários indivíduos com a mesma etnia, pode-se concluir que não houveram alterações nos valores de $D_{\text{Córtex}}$ em virtude do tratamento cosmético.

Os ensaios de difusão mostraram que a quantidade total de rodamina sorvida em mol/g de cabelo para o cabelo padrão descolorido é cerca de 1,7 vez maior do que para o respectivo cabelo não-oxidado. Esse comportamento poderia indicar uma maior sorção também de surfactante catiônico nas amostras oxidadas esperando-se um maior efeito sobre a elongação à ruptura ou sobre outros parâmetros tais como tensão de ruptura, módulo de elasticidade, etc. Porém os dados obtidos mostraram que o estreitamento das caixas nos gráficos de caixa em virtude da aplicação do condicionador foi praticamente o mesmo para o cabelo padrão e para sua versão oxidada, indicando que a quantidade de material sorvida pela fibra não foi o determinante na alteração das propriedades mecânicas.

VI. Conclusões

1. O tratamento com uma formulação comercial de condicionador, contendo surfactante quaternário de amônio, causou alterações nas propriedades mecânicas e de difusão do cabelo.
2. As alterações nas propriedades mecânicas devido ao tratamento cosmético foram observadas tanto para o cabelo padrão (várias cabeças) quanto para o cabelo comum (uma cabeça), bem como para suas respectivas amostras oxidadas, podendo ser generalizadas para todo tipo de cabelo caucasiano.
 - 2.1. A principal alteração ocorreu nos valores de alongamento máximo, verificando-se uma acentuada diminuição da variabilidade (estreitamento das caixas nos gráficos de caixa) e ainda uma tendência a valores mais elevados para este parâmetro quando comparado aos respectivos controles sem tratamento. Esse estreitamento indica uma uniformização de desempenho e representa uma contribuição positiva.
 - 2.2. Para o cabelo padrão o estreitamento da caixa do gráfico de caixa foi de 61% para a amostra que recebeu o tratamento em comparação ao seu controle; para a amostra deste mesmo cabelo descolorida por 6h o estreitamento foi de 60%. Para o cabelo comum a redução na largura da caixa foi de 83% para a amostra tratada com condicionador. Para as amostras descoloridas por 30 min, 4h e 6h as reduções foram respectivamente 69%, 46% e 55%. Para a amostra do cabelo comum descolorida por 6h e imersa na solução de condicionador a redução foi de 48% a 50% de u.r..
 - 2.3. Em média, os valores de alongação à ruptura para as amostras tratadas com condicionador tenderam a ser superiores aos seus respectivos controles. Para o cabelo padrão obteve-se $42 \pm 5\%$ para o controle contra $46 \pm 2\%$ para a amostra tratada. Para a amostra descolorida os valores foram $47 \pm 6\%$ contra $50 \pm 2\%$. O cabelo comum também mostrou o mesmo comportamento.
3. Quanto aos processos de difusão, o tratamento com condicionador causou a diminuição da taxa de difusão dos corantes estudados na camada cuticular.

- 3.1. Para o cabelo padrão a redução na taxa de difusão de rodamina B associada à cutícula foi de aproximadamente 3 vezes para a amostra tratada comparada ao controle sem tratamento (de $D_{\text{Cutícula}} = (8 \pm 1) \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para $D_{\text{Cutícula}} = (3 \pm 1) \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Para o cabelo comum a redução foi em torno de 10 vezes: $D_{\text{Cutícula}} = 59 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para $D_{\text{Cutícula}} = (6 \pm 1) \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.
- 3.2. Para a amostra do cabelo padrão que foi descolorida por 6h tanto a taxa de difusão de rodamina relativa à cutícula quanto a taxa associada ao córtex aumentaram em relação ao controle, indicando degradação do cabelo frente ao tratamento oxidativo. O aumento nas taxas foi de 1,4 vez para a cutícula e 1,6 vez para o córtex.
- 3.3. A quantidade total de moléculas de rodamina sorvida por grama do cabelo padrão descolorido foi aproximadamente 1,7 vez maior do que a quantidade sorvida por grama do cabelo virgem.
- 3.4. Os dados de coeficiente aparente de difusão obtidos para o cabelo padrão mostraram que o tratamento com condicionador influenciou apenas o coeficiente relativo a cutícula, sendo que a quantidade total de moléculas de rodamina sorvida pela amostra sem e com tratamento foi praticamente a mesma.
- 3.5. A difusão de azul de metileno e alaranjado de metila em cabelo comum tratado com condicionador também revelou a influência do tratamento nos valores da taxa de difusão na camada cuticular.
- 3.6. Quanto ao tamanho da molécula difusora foi possível observar que azul de metileno e alaranjado de metila difundiram mais facilmente através da região cortical do que rodamina B. Esse comportamento foi observado para o cabelo comum e concorda com o fato de moléculas menores enfrentarem menos resistência à penetração na região cortical onde a difusão é mais difícil.

VII. Bibliografia

- (1) Robbins, C. R., "Chemical and Physical Behavior of Human Hair", Springer-Verlag, N.Y., 3rd edition, cap. 1, 4, 5, 7 e 8, 1994.
- (2) Kaplin, I. J., Schwan, A., Zahn, H., "Effects of Cosmetic Treatments on the Ultrastructure of Hair", *Cosmetic and Toiletries*, 97, 22-26, 1982.
- (3) Kreplak, L., Mérioux, C., Briki, F., Flot, D., Doucet, J., "Investigation of Human Hair Cuticle Structure by Microdiffraction: Direct Observation of Cell Membrane Complex Swelling", *Biochimica and Biophysica Acta*, 1547, 268-274, 2001.
- (4) Wall, R. A., Hunter, L. D., "Normal Adult Hair – Structure and Properties", *Cosmetics and Perfumery*, 89, 31-36, 1974.
- (5) Tucci, A. M. F., "Propriedades Físico- Químicas de Cabelo: Desenvolvimento de Métodos de Avaliação de Alterações Estruturais Induzidas por Irradiação", Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 1989.
- (6) Feughelman, M., "The Equilibrium Between α and β Phases in Keratin Fibers in Water", *Text. Res. J.*, 38, 1136-1137, 1968.
- (7) www.people.virginia.edu/~rjh9u/humbiol.html
- (8) Shakai, M., Nagase, S., Okada, T., Satoh, N., Tsukjii, K., "A Universal Structural Model for Human Hair to Understand the Physical Properties 2: Mechanical and Permeation Behaviors", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 73, 2169-2177, 2000.
- (9) Robbins, C. R., Crawford, R. J., "Cuticle Damage and the Tensile Properties of Human Hair", *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 42, 59-67, 1991.
- (10) Feughelman, M., "Natural Protein Fibers", *J. Appl. Poly. Sci.*, 83, 489-507, 2002.
- (11) Mason, P., "The Fracture of Wool Fibers Part I: The Viscoelastic Nature of the Fracture Structure", *Text. Res. J.*, 34, 747-&, 1964.
- (12) Feughelman, M., Robinson M. S., "The Relationship Between Some Mechanical Properties of Single Wool Fibers and Relative Humidity", *Text. Res. J.*, 37, 441-446, 1967.
- (13) Zuidema, P., Govaert, L. E., Baaijens, F. P. T., Ackermans, P. A. J., Asvadi, S., "The Influence of Humidity on the Viscoelastic Behaviour of Human Hair", *Biorheology*, 40, 431-439, 2003.
- (14) Feughelman, M., Haly, A. R., Rigby, B. J., "A Second Order Transition Temperature in Wool Fibers in the Post-Yield Region", *Text. Res. J.*, 29, 311-313, 1959.

- (15) Collins, J. D., Chaikin, M., "The Stress-Strain Behavior of Dimensionally and Structurally Non-Uniform Wool Fibers in Water", *Text. Res. J.*, 35, 777-787, 1977.
- (16) Parthasaraty, S., Patni, P. C., Mathur, J. P., "Relations Between Individual Fiber Parameters and the Stress-Strain Behavior in Indian Wools", *Text. Res. J.*, 50, 269, 1980.
- (17) Holmes, A. W., "Diffusion Processes in Human Hair", *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 15, 595-608, 1964.
- (18) Davis, G. T., Taylor, H. S., "Diffusion Kinetics of Orange-II in Nylon 66", *Text. Res. J.*, 35, 405-411, 1965.
- (19) Nagase, S., Ohshika, M., Ueda, S., Satoh, N., Tsujii, K., "A Universal Structural Model for Human Hair to Understand the Physical Properties 1", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 73, 2161-2167, 2000.
- (20) Sant'anna, A. L. S., "Estudo da Deposição de Ceramidas sobre a Fibra Capilar para o Combate a Danos Cuticulares", Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 2000.
- (21) Gummer, C., L., "Elucidating Penetration Pathways into the Hair Fiber Using Novel Microscopic Techniques", *J. Cosmet. Sci.*, 52, 265-280, 2001.
- (22) Alexander, P., Hudson, R. F., "The Kinetics of Wool Dyeing – Part I: Simple Acid Dyes", *Text. Res. J.*, 20, 481-491, 1950.
- (23) Holt, L.A., Saunders, J. A., "A Fluorescence Microscopy Study of the Diffusion of Some Non-Ionic Compounds into Wool from Solvent Mixtures", *Text. Res. Inst.*, 56, 415-418, 1986.
- (24) Robbins, C., "Chemical Aspects of Bleaching Human Hair", *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 22, 339-&, 1971.
- (25) Tate, M. L., Kamath, Y. K., Ruetsch, S.B., "Quantification and Prevention of Hair Damage", *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 44, 347-371, 1993.
- (26) Nachtigal, J., Robbins, C., "Intermediate Oxidation Products of Cystine in Oxidized Hair", *Text. Res. J.*, 40, 454-457, 1970.
- (27) Edman, W. W., Marti, M. E., "Properties of Peroxide-Bleached Hair", *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 12, 133-134, 1961.
- (28) Wolfram, L. J., Hall, K., Hui, I., "The Mechanism of Hair Bleaching", *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 21, 875-900, 1970.
- (29) Hutter, J. M., Clarke, M. T., Just, E. K., Lichtin, J. L., Sakr, A., "Colloid Titration: A Method to Quantify the Adsorption of Cationic Polymer by Bleached Hair", *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 42, 87-96, 1991.

- (30) Weigmann, H. D., Kamath, Y. K., Ruetsch, S. B., Busch, P., Tesmann, H., "Characterization of Surface Deposits on Human Hair Fibers", *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 41, 379-390, **1990**.
- (31) de Paula, C. M. S. S., "Alterações na Ultra-Estrutura do Cabelo Induzida por Cuidados Diários e seus Efeitos nas Propriedades de Cor", Dissertação de Doutorado, UNICAMP, **2001**.
- (32) Edelstein, H., "Hair Conditioners and Conditioning", *Cosmetic and Toiletries*, 100, 31-35, **1985**.
- (33) Jachowicz, J., Maxey, S., Williams, C., "Sorption/Desorption of Ions by Dynamic Electrokinetic and Permeability Analysis of Fiber Plugs", *Langmuir*, 9, 3085-3092, **1993**.
- (34) Jachowicz, J., "Fingerprinting of Cosmetic Formulations by Dinamic Electrokinetic and Permeability Analysis. II. Hair Conditioners", *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 46, 100-116, **1995**.
- (35) Ruetsch, S. B., Kamath, Y. K., Weigmann, H. D., "Cuticle Reinforcement by Cationic Hair Conditioners", *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 49, 42-43, **1998**.
- (36) Deem, D. E., Rieger, M. M., "Mechanical Hysteresis of Chemically Modified Hair", *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 19, 395-410, **1968**.
- (37) Yin, N. E., Kissinger, R. H., Tolgyesi, W. S., Cottington, E. M., "The Effect of Fiber Diameter on the Cosmetic Aspects of Hair", *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 28, 139-150, **1977**.
- (38) Cottington, E. M., Kissinger, R. H., Tolgyesi, W. S., "Observation on Female Scalp Hair Population, Distribution and Diameter", *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 28, 219-229, **1977**.
- (39) Gardiner, W. P., "Statistical Analysis Methods for Chemists - A Software-Based Approach", The Royal Society of Chemistry, UK, cap. 2, pág. 21-23, **1997**.
- (40) Kamath, Y. K., Weigman, H. D., "Fractography of Human Hair", *J. Appl. Poly. Sci.*, 27, 3809-3833, **1982**.
- (41) Crank, J., "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford, UK, cap. 1,12, **1967**.
- (42) Cegarra, J., Puente, P., "Theory of Absolute Rates of Dyeing", *Text. Res. J.*, 41, 170-173, **1971**.
- (43) McGregor, R., "Applicability of Fick's Law to Diffusion and Sorption Data", *Text. Res. J.*, 35, 279-280, **1965**.
- (44) Feughelman, M., "A Two-Phase Structure for Keratin Fibers", *Text. Res. J.*, 29, 223-&, **1959**.

- (45) Feughelman, M., Haly, A. R., "Structural Features of Keratin Suggested by Its Molecular Configuration", *Biochim. Biophys. Acta*, 32, 596-597, **1959**.
- (46) Menefee, E., "A Mechanical Model for Wool", *Text. Res. J.*, 38, 1149-1163, **1968**.
- (47) Crewther, W. G., "Stress-Strain Characteristics of Animals Fibers after Reduction and Alkylolation", *Text. Res. J.*, 35, 867-&, **1965**.
- (48) Crewther, W. G., "The Effects of Disaggregating Agents on the Stress-Strain Relationship for Wool Fibers", *Text. Res. J.*, 42, 77-85, **1972**.
- (49) Hearle, J. W. S., "The Critical Review of the Structural Mechanics of Wool and Hair Fibers", *Intern. J. Biol. Macrom.*, 27, 123-138, **2000**.
- (50) Wortmann, F. J., Zahn, H., "The Stress/Strain Curve of Alpha-Keratin Fibers and the Structure of the Intermediate Filament", *Text. Res. J.*, 64, 737-746, **1994**.
- (51) Skertchly, A. R. B., "Unified Hypothesis for the Physical Structure and Deformation Behaviour of Wool Keratin", *J. Text. Inst.* 55, T324-T332, **1964**.
- (52) Feughelman, M., *Text. Res. J.*, 34, 539-545, **1964**.
- (53) Feughelman, M., "A Model for the Mechanical Properties of the Alpha-Keratin Cortex", *Text. Res. J.*, 64, 236-239, **1994**.
- (54) Scott, G. V., Robbins, C. R., Barnhurst, J. D., "Sorption of Quaternary Ammonium Surfactants by Human Hair", *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 20, 135-152, **1969**.
- (55) Han, S. K., Kamath, Y. K., Weigmann, H. D., "Diffusion of Semipermanent Dyestuffs in Human Hair", *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 36, 1-16, **1985**.
- (56) Potsch, L., Moeller, M. R., "On Pathways for Small Molecules Into and Out of Human Hair Fibers", *J. Forensic. Sci.*, 41, 121-125, **1996**.
- (57) Karjala, S. A., Karler, A., Williamson, J. E., "The Effect of pH on the Sorption of Collagen-Derived Peptides by Hair", *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 18, 599-608, **1967**.
- (58) Cooperman, E. S., Johnsen, V. L., "Penetration of Protein Hydrolysates into Human Hair Strands", *Cosmetics and Perfumary*, 88, 19-22, **1973**.