

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Departamento de Físico-Química

**ALTERAÇÕES NOS CABELOS NÃO PIGMENTADOS CAUSADAS POR
RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA, VISÍVEL E INFRAVERMELHA**

Dissertação de Mestrado

Marina Richena

Orientadora: Profa. Dra. Inés Joeques

Campinas, Julho de 2011

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

R399a Richena, Marina.
Alterações nos cabelos não pigmentados causadas por radiação ultravioleta, visível e infravermelha / Marina Richena. -- Campinas, SP: [s.n], 2011.

Orientador: Profa. Dra. Inés Joekes.

Mestrado - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Cor do cabelo. 2. Propriedades mecânicas.
3. Fotodegradação. 4. Termodegradação. I. Joekes, Inés.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Química. III. Título.

Título em inglês: Changes in white hair caused by ultraviolet, visible and infrared radiation

Palavras-chaves em inglês: Hair color, Mechanical properties, Photodegradation, Thermal degradation

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora: Profa. Dra. Inés Joekes (orientadora), Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars (IQ-UNICAMP), Prof. Dr. Maurício da Silva Baptista (IQ-USP)

Data de defesa: 19/07/2011

"I learned this, at least, by my experiment: that if one advances confidently in the direction of his dreams, and endeavors to live the life which he has imagined, he will meet with a success unexpected in common hours. He will put some things behind, will pass an invisible boundary; new, universal, and more liberal laws will begin to establish themselves around and within him; or the old laws be expanded, and interpreted in his favor in a more liberal sense, and he will live with the license of a higher order of beings. In proportion as he simplifies his life, the laws of the universe will appear less complex, and solitude will not be solitude, nor poverty poverty, nor weakness weakness. If you have built castles in the air, your work need not be lost; that is where they should be. Now put the foundations under them."

Henry David Thoreau, in: *Walden*

Dedico à minha orientadora, Inés,
à minha mãe, Lúcia e ao meu
irmãozinho, Lucas. Pelo apoio e
pelo suporte durante esta jornada.

Agradecimentos

Inicialmente, gostaria de agradecer à professora Dra. Inés, pela sua orientação e paciência durante estes anos de trabalho, seu ensinamento foi além do mestrado.

Ao Nelson, pelas amostras de cabelo branco que me permitiram fazer este trabalho e pelas conversas sempre produtivas.

À Aline, por ser atenciosa e um exemplo de dedicação.

Aos colegas de laboratório, Atílio, Rafael, Anita, André, Viviane, Ricardo, Alvino e Débora, pelo apoio, aprendizado e convivência agradável.

À professora Teresa Atvars, por me autorizar a utilizar o espectrofotômetro de absorvância no UV – Vis com tanta liberdade.

Aos funcionários do IQ, em especial ao Toninho e Rose (BIQ), Miguel e Bel (CPG) e Márcia (técnica responsável pelo equipamento de espectroscopia no IV).

À CAPES pela concessão de uma bolsa de estudos.

À Adriana, pelos anos de amizade e apoio em todos os momentos.

À Thaís, por sua valiosa ajuda na parte escrita desta tese e pelo constante aprendizado literário tão importante para a minha vida.

À Marina, pelas longas conversas e por sempre me proporcionar conselhos sábios.

À Carol, por transmitir amor tão naturalmente e por gerar o Gu.

À Ana, por me receber tão bem nos EUA e pela companhia.

Ao Renato, por sempre estar presente e pelo suporte nas questões da vida.

Ao Dieguinho, por ser um grande amigo.

Ao Adriano, por me fazer acreditar que sou capaz e por sua humanidade.

À More, Gansinha, Natália e Fer, por fazerem parte da minha vida e terem acrescentado muito.

Ao Igor, pelo carinho.

Aos meus sobrinhos, Pedro e Sá, por me proporcionarem tantas alegrias.

Ao meu querido André, pela cumplicidade, paciência e incentivo dado nos momentos difíceis.

Finalmente, agradeço a todos que colaboraram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

Súmula Curricular

Formação

Bacharel em Química, 07/2009, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp.

Produção científica

Artigo completo publicado em periódico de circulação internacional arbitrado:
Nogueira, A. C. S.; Dicelio, L.; Richena, M.; Joekes, I., “Photo yellowing of human hair”, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **88**, 2-3, 119-125 (2007).

Trabalho completo publicados em anais de congresso:
M Richena, ACS Nogueira, I Joekes; “Photodamage in white human hair”; 26° Congress of the International Federation of Societies of Cosmetics Chemists (IFSCC); 20-23 de setembro, 2010, Buenos Aires, Argentina. Anais 0167 (2010).

Resumos apresentados em congressos:
Richena, M.; Joekes, I.; “Efeitos de xampu cinza na fotoproteção dos cabelos brancos”; Congresso Interno de Iniciação Científica, Unicamp. Livro de Resumos, E410 (2005).

Richena, M.; Joekes, I.; “Efeito do calor do secador de cabelos e da radiação ultravioleta na medula de cabelos brancos”; Congresso Interno de Iniciação Científica, Unicamp. Livro de Resumos, E436 (2006).

Experiência Profissional

Dow Corning do Brasil – Hortolândia – SP, Estagiária (01 / 2006 – 07 / 2009)
Atuação na área de pesquisa e desenvolvimento em Life Sciences (hair, skin and health care). Atuação no desenvolvimento de formulações cosméticas e realização de testes de eficácia de produtos.

Idiomas

Inglês – Avançado. Vivência de 4 meses nos EUA – 07-11 / 2008.

Outras Atividades

Programa de estágio docente (PED C) – 2° semestre / 2010 – Físico-Química Experimental (QF-952).

Participação no programa Ciência e Arte nas Férias, Unicamp, atuação como monitora do projeto em 2011.

ALTERAÇÕES NOS CABELOS NÃO PIGMENTADOS CAUSADAS POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA, VISÍVEL E INFRAVERMELHA

Dissertação de Mestrado de Marina Richena
Orientadora: Profa. Dra. Inés Joekes
Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas
C.P. 6154, CEP 13084-971, Campinas – SP, Brasil

Resumo

O cabelo branco se torna amarelo com o tempo, apesar de não possuir melanina, o pigmento responsável pela coloração. Este amarelecimento gera insatisfação nas pessoas. Neste trabalho estudamos em profundidade as mudanças de cor e as propriedades mecânicas do cabelo branco após exposição ao UV, Vis e IV, e os fatores que afetam o amarelecimento, incluindo descoloração com H_2O_2 e a presença de umidade, e tentamos identificar os cromóforos amarelos. Usamos cabelos brancos de dois tipos: cabelo padrão (blenda de várias cabeças), mais amarelado (valor da coordenada de cor azul-amarelo, $b^* = 20$), e cabelo comum (cabelo de uma cabeça), menos amarelo ($b^* = 10$). Os resultados mostram que a coloração inicial interfere no comportamento frente à exposição ao UV – Vis: após exposição numa lâmpada de mercúrio por cerca de 200 h, o cabelo padrão desamarela ($Db^* = -6$), e o cabelo comum amarela ($Db^* = 2$). Entretanto, quando o cabelo padrão é descolorido com H_2O_2 ($b^* = 8$), amarela após poucas horas de irradiação ($Db^* = 3$). Expondo apenas ao Vis ocorre desamarelecimento, independentemente da coloração inicial, tanto no cabelo padrão ($Db^* = -9$), quanto no cabelo comum ($Db^* = -3$). Os resultados de variação de cor do cabelo branco exposto ao sol concordam com os resultados de exposição à lâmpada de mercúrio. Já a radiação IV na temperatura de $81^\circ C$ amarela tanto o cabelo branco comum ($Db^* = 9$), quanto o cabelo branco padrão ($Db^* = 3$). O cabelo padrão irradiado em 100% de umidade relativa não mostra variação de cor após 88 h de irradiação. Além disso, o cabelo que foi irradiado, mas lavado com solução de lauril sulfato de sódio após cada período de irradiação, manteve o valor de Db^* . O cabelo não lavado continuou menos amarelo após a armazenagem; entretanto, um amarelecimento ($Db^* > 1,5$) foi observado após 1 ano. A única alteração significativa observada nas propriedades mecânicas foi a redução da tensão máxima em 17% depois de 480 h de exposição ao Vis da lâmpada. Medidas de absorvância no UV - Vis de soluções de cabelo branco com diferentes tonalidades de amarelo mostram absorção em toda a faixa do visível, comportamento decorrente do amarelecimento. Há ainda a formação de uma banda forte em 320 nm após irradiação UV. Contrariamente ao mostrado na literatura de lã, que também é uma estrutura formada por queratina, esta banda não está relacionada com a formação dos cromóforos amarelos. Demonstramos que o amarelecimento inicial do cabelo é um fator determinante na sua variação de cor após irradiação UV e que este amarelecimento é decorrente da ação do calor. Ademais, após a irradiação são formados radicais livres responsáveis pelas reações de degradação no escuro, em que a água tem um papel importante na desativação destes radicais.

CHANGES IN WHITE HAIR CAUSED BY ULTRAVIOLET, VISIBLE AND INFRARED RADIATION

Master Thesis of Marina Richena
Adviser: Profa. Dra. Inés Joekes
Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas
C.P. 6154, CEP 13084-971, Campinas – SP, Brazil

Abstract

White hair turns yellow after time, but it has no melanin, the pigment responsible for hair color. This yellowing upsets people. In this work we study in depth the color changes and mechanical properties in white hair after exposure to UV, Vis and IR, and the factors that affect the yellowing, including bleaching with H_2O_2 and the presence of moisture, and try to identify the yellow chromophores. We use two types of white hair, blended hair (blend of several heads), initially yellowish (value of color coordinate blue-yellow, $b^* = 20$), and single head hair (hair of one head), lesser yellow initially ($b^* = 10$). The results show that the initial color affects the behavior by exposing to UV - Vis: after exposure to a mercury lamp for 200 h, the blended hair turns less yellow ($Db^* = -6$), and the single head hair turns yellower ($Db^* = 2$). However, when the blended hair is bleached with H_2O_2 ($b^* = 8$), turns yellower after a few hours of irradiation ($Db^* = 3$). By exposing only the Vis turns less yellow independently of initial color, both in blended hair ($Db^* = -9$) and in the single head hair ($Db^* = -3$). The results of color changes in white hair after sun irradiation agree with the results of exposure to mercury lamp. The IR radiation at $81^\circ C$ turns hair yellower both single head white hair ($Db^* = 9$) and blended white hair ($Db^* = 3$). The blended hair irradiated at 100% relative humidity shows no color variation after 88 h of irradiation. Still, the hair that has been irradiated, but washed with a sodium lauryl sulfate solution after each irradiation period, kept the Db^* value. The without washings hair continued less yellow after storage, however, a yellowing ($Db^* > 1.5$) was observed after 1 year. The only significant change in mechanical properties was observed in the reduction of maximum stress by 17% after 480 h of exposure to Vis lamp. UV - Vis absorbance measurements in the white hair solutions with different shades of yellow show absorption in the visible range, these behavior is due to the yellowing, and the formation of a strong band at 320 nm after UV irradiation. Unlike shown in the wool literature, which is also a structure formed by keratin, this band is not related to the formation of yellow chromophores. We demonstrate that the initial hair yellowing is a determining factor in their color variation after UV radiation, and this yellowing is caused by heat action. Still, after irradiations are formed free radicals responsible for the degradation reactions in the dark, in which water plays an important role in the deactivation of these radicals.

Lista de Figuras

Figura 1: Representação da pele humana ilustrando uma fibra de cabelo.	1
Figura 2: Micrografia eletrônica de varredura de uma criofatura longitudinal.....	2
Figura 3: Micrografias eletrônicas de varredura de progressivos danos a cutículas após ação do intemperismo.	5
Figura 4: Reação de redução da ligação dissulfeto da queratina por mercaptoetanol.	6
Figura 5: Espectro de emissão de uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W.	14
Figura 6: Espectro de absorção UV - Vis de um vidro comum de 0,4 cm coberto com um filme absorvedor de UV.	16
Figura 7: Espectro de transmitância de um vidro que absorve a região infravermelha ..	17
Figura 8: Coordenadas de cores oponentes do sistema CIE-Lab.	20
Figura 9: Curva de tensão-deformação para fibra de cabelo.	22
Figura 10: Valores da coordenada amarelo-azul de cabelo branco antes e após a exposição à radiação total da lâmpada de mercúrio.	26
Figura 11: Valores da coordenada amarelo-azul do cabelo branco antes e após 289 h de exposição ao UV + Vis + IV ou somente Vis + IV da lâmpada de mercúrio.	27
Figura 12: Valores da coordenada amarelo-azul de cabelo branco padrão após exposição à radiação solar.....	28
Figura 13: Valores da coordenada amarelo-azul de cabelo branco comum após exposição à radiação solar.....	29
Figura 14: Valores da coordenada amarelo-azul de lã antes e após 586 h de exposição às radiações UV + Vis + IV ou somente Vis + IV da lâmpada de mercúrio.	30
Figura 15: Valores da coordenada amarelo-azul de lã amarela antes e após 50 h de exposição à radiação solar.....	31
Figura 16: Valores da coordenada amarelo-azul de lã branca antes e após 50 h de exposição à radiação solar.....	32
Figura 17: Valores da coordenada amarelo-azul de cabelo branco após a exposição à radiação total da lâmpada de mercúrio, em função do tempo de exposição.....	34
Figura 18: Valores da coordenada amarelo-azul de cabelo branco após a exposição à radiação total da lâmpada de mercúrio e deixados no escuro por 1 ano.	35
Figura 19: Valores da coordenada amarelo-azul de cabelo branco padrão tratado com peróxido de hidrogênio e irradiado com lâmpada de mercúrio.....	38
Figura 20: Valores da coordenada amarelo-azul de cabelo branco após a exposição à radiação IV da estufa a 53°C, em função de tempo de exposição.	39
Figura 21: Valores da coordenada azul-amarelo de cabelo branco após a exposição à radiação IV da estufa a 81°C, em função de tempo de exposição.	42
Figura 22: Valores da coordenada amarelo-azul de cabelo branco após a exposição à estufa a 81°C por 170 h e deixados no escuro por 1 ano.	43
Figura 23: Absorbância de soluções de cabelo branco padrão em hidróxido de sódio ..	46
Figura 24: Absorbância de soluções de cabelo branco comum em hidróxido de sódio.	47
Figura 25: Absorbância de soluções de cabelo branco padrão em hidróxido de sódio.	48
Figura 26: Absorbância de soluções de cabelo branco comum em hidróxido de sódio.	49
Figura 27: Espectros de infravermelho utilizando ATR de cabelo padrão branco.....	50
Figura 28: Espectros de infravermelho utilizando ATR de cabelo comum branco.	51
Figura 29: Espectro de absorção no UV – Vis de solução de lã Merino.....	56
Figura 30: Oxidação do triptofano por oxigênio singlete.	57

Lista de Tabelas

Tabela I: Valores médios de temperatura, umidade relativa e intensidade da radiação solar, às 11 h, e da lâmpada de vapor de mercúrio, após 10 min acesa, registrados durante a irradiação.	14
Tabela II: Variabilidade intrínseca da cor do cabelo e da lã.	20
Tabela III: Solventes utilizados para a extração de cromóforos amarelos de cabelo branco padrão.	23
Tabela IV: Valores médios dos parâmetros de diferença de cor de cabelos brancos padrão (após 202 h de exposição) e comum (após 234 h de exposição). As mechas foram irradiadas com lâmpada de mercúrio em períodos de 8 h e deixadas no escuro por 16 h. Duplicata de amostras e decuplicata de medida.	33
Tabela V: Valores médios dos parâmetros de diferença de cor de cabelo branco após a exposição à radiação total (UV + Vis + IV) da lâmpada de mercúrio. Cabelo irradiado seco ou a 100% de umidade relativa. Foi utilizada mecha única e decuplicata de medida.	36
Tabela VI: Valores médios dos parâmetros de diferença de cor obtidos para cabelo branco após tratamento com água Milli-Q a 40°C durante 1, 2 e 3 h. Foi utilizada duplicata de amostras de cabelo padrão e cabelo comum.	37
Tabela VII: Valores médios dos parâmetros de diferença de cor de cabelo branco submetido por 50 min ao calor do secador a 82°C. Duplicata de amostras e decuplicata de medida.	40
Tabela VIII: Valores médios dos parâmetros de diferença de cor de cabelo branco e lã irradiados em estufa, a 81°C. Mechas de cabelo irradiadas por 170 h, em períodos de 10 h, lavadas ou não, e deixadas no escuro por 14 h. Mechas de lã irradiadas por 586 h. Duplicata de mecha e decuplicata de medida.	41
Tabela IX: Valores de variação total de cor e propriedades mecânicas de cabelo branco. Foi utilizado cabelo padrão controle e após 480 h de irradiação total da lâmpada de mercúrio, irradiação da lâmpada de mercúrio sem UV e exposição à estufa a 81°C. Os valores apresentados são a média de cerca de 50 fios.	44
Tabela X: Valores de variação na coordenada b* após extração por 24 h com diferentes solventes orgânicos.	45

Lista de Abreviaturas

a*	Coordenada de cor vermelho-verde
ATR	Refletância total atenuada
b*	Coordenada de cor amarelo-azul
Da*	Diferença de cor na coordenada vermelho-verde
Db*	Diferença de cor na coordenada amarelo-azul
DE*	Diferença de cor total
DL*	Diferença na coordenada luminosidade
IV	Infravermelho
L*	Coordenada de luminosidade
UV	Ultravioleta
UVA	Ultravioleta A
UVB	Ultravioleta B
Vis	Visível

Índice

Resumo	viii
Abstract	ix
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xi
Lista de Abreviaturas	xii
1. Introdução	1
1.1. Cabelo e sua estrutura morfológica	1
1.1.1. Cabelo não pigmentado	4
1.2. Principais causas de modificação do cabelo	5
1.2.1 Fotodegradação	6
1.2.2 Termodegradação	8
1.2.3 Tipos de reações de degradação	8
1.3. Amarelecimento e desamarelecimento de estruturas de queratina	9
2. Objetivos	11
3. Parte Experimental	12
3.1 Cabelo e lã brancos	12
3.2 Características da lâmpada de vapor de mercúrio e da radiação solar	13
3.3 Irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio	15
3.4. Irradiação com luz solar	16
3.5 Irradiação com IV	17
3.5.1 Exposição ao calor da estufa	17
3.5.2 Exposição ao calor do secador	18
3.5.3 Imersão em água a 40°C	18
3.7 Medidas de cor	18
3.8 Medidas de propriedades mecânicas	20
3.9 Análise dos cromóforos	22
3.9.1 Extração com solventes de diferentes polaridades	22
3.9.2 Dissolução com NaOH	23
3.9.3 Espectroscopia no IV	24
4. Resultados	25
4.1 Efeito da radiação UV, Vis e IV (< 30°C) na cor	25
4.1.1 Efeito da água	33
4.1.2 Efeito do tratamento com H ₂ O ₂	37
4.2 Efeito da radiação IV na cor	39
4.3 Efeito da radiação UV, Vis e IV nas propriedades mecânicas	44
4.4 Caracterização dos cromóforos	45
4.4.1 Caracterização no UV - Vis	46
4.4.2 Caracterização no IV	49
5. Discussão	52
5.1 Amarelecimento do cabelo branco no IV	52
5.2 Reações de degradação no escuro	53
5.3 Caracterização dos cromóforos no UV - Vis	55
6. Conclusões	58
7. Referências	60

1. Introdução

1.1. Cabelo e sua estrutura morfológica

O cabelo é um filamento formado por queratina que cresce a partir de cavidades chamadas folículos. Estes folículos estendem-se desde a derme até a epiderme através do estrato córneo (Figura 1). O diâmetro de um fio de cabelo varia de 15 a 120 μm , dependendo da raça da pessoa: ¹ pode ser liso, crespo, ondulado, além de variação nas cores. Possui a função de regulação térmica, protegendo a cabeça contra a radiação solar. ² Alterações na sua estrutura podem ser um indicativo de diversas doenças, como por exemplo, a desnutrição, que gera queda de cabelo. ² Além disso, há uma preocupação estética relacionada ao cabelo que tem impactos significativos na autoestima das pessoas.

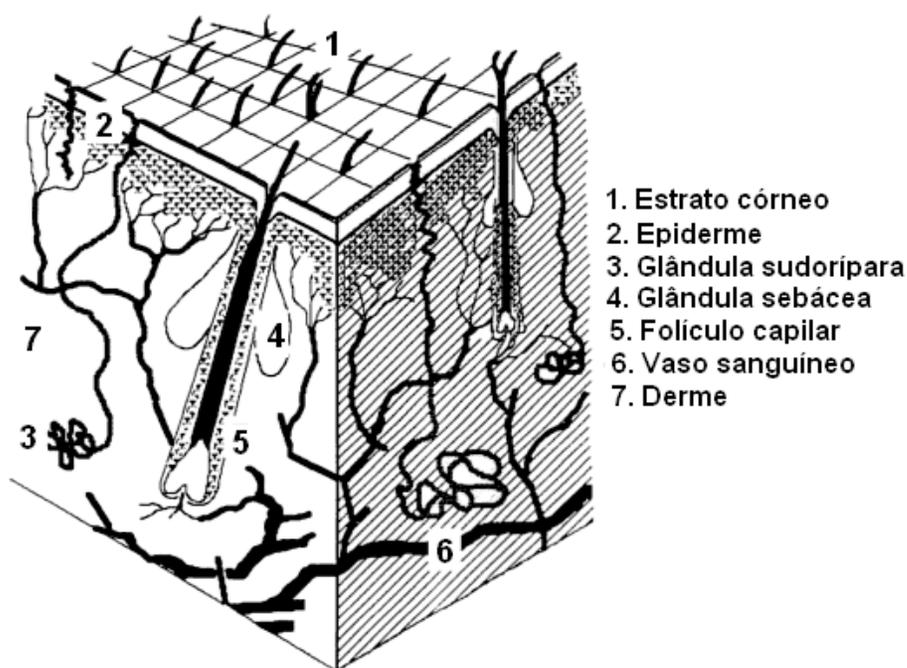


Figura 1: Representação da pele humana ilustrando uma fibra de cabelo. ¹

Cada folículo possui seu próprio ciclo de desenvolvimento que compreende 3 fases: anágena, fase do desenvolvimento e do crescimento do cabelo; catágena, fase transitória, dura apenas algumas semanas e consiste na interrupção do crescimento; telógena, queda do cabelo que é substituído por um novo folículo que nasce no mesmo lugar. ¹

As proteínas denominadas α -queratinas fazem parte da composição básica do cabelo (65 - 95% da fibra), como a lã, por exemplo. ³ As queratinas são formadas por cadeias polipeptídicas e se distinguem de outras proteínas por seu alto teor de ligações de dissulfeto (S - S), provenientes do aminoácido cistina. ¹ Estas ligações formam uma rede de ligações cruzadas e conferem ao material certa resistência mecânica e química. ⁴ Há também água (aproximadamente 15% da fibra), lipídeos (aproximadamente 2% da fibra) e traços de metais. Elementos presentes no cabelo, tais como, Ca, O, Mg, Na, K e Cl são considerados macrominerais, enquanto que Fe, Zn, Cu, Mn, I, Cr, Se e Mo são considerados elementos traço. ⁵

Estas proteínas, por possuírem alto teor de ligações de dissulfeto, são resistentes à digestão enzimática por pepsina e por tripsina e são insolúveis em ácidos e bases diluídos, água e solventes orgânicos. Por este motivo, para solubilizar o cabelo é necessário condições drásticas, como por exemplo, extremos valores de pH e altas temperaturas. ²

O fio de cabelo humano possui quatro componentes principais: a cutícula, o córtex, o complexo da membrana celular e a medula. Montagna ⁶ o descreveu da seguinte maneira: cabelo consiste da cutícula no seu exterior, medula no seu centro (que está ausente em muitos cabelos humanos), e o córtex entre os dois. A Figura 2 mostra a divisão do fio de cabelo.

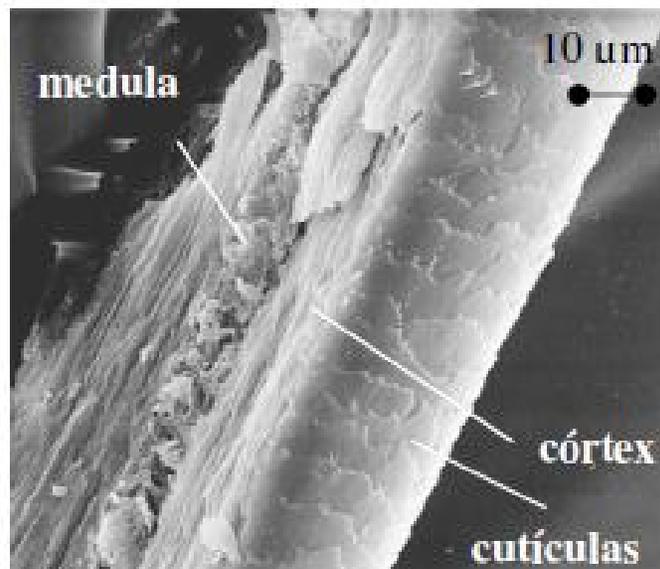


Figura 2: Micrografia eletrônica de varredura de uma criofratura longitudinal. ⁷

A cutícula ¹ é a camada mais externa do fio capilar, constituída por material protéico e amorfo, ⁸ apresenta um grande conteúdo de cistina, e compõe aproximadamente 15% em massa da fibra. A mesma composição é observada na lã, ⁹ mas enquanto no cabelo há de 5 a 10 camadas sobrepostas, a lã possui de 1 a 2 camadas. Ambas as estruturas possuem margens livres orientadas em direção a ponta do fio. ¹⁰ A função da cutícula é formar uma barreira protetora, o que pode, por exemplo, minimizar processos agressivos químicos. Além disso, influencia as propriedades superficiais dos fios, como o brilho, coeficiente de atrito entre as fibras e pela proteção do córtex. Por ser transparente e não pigmentada, nos permite ver a cor do fio. ² Exerce ainda a função de regular o ingresso e egresso de água, o que permite manter as propriedades físicas da fibra.

Cada célula cuticular é envolta por uma membrana de baixa espessura (50 a 100 Å) denominada epicutícula. ¹¹ Esta membrana é composta por 75% de proteínas e 25% de lipídeos. Logo abaixo da membrana celular da cutícula há 3 camadas maiores: a camada A, uma resistente camada com alto conteúdo de cistina (> 30%) e hidrofóbica; a exocutícula, também rica em cistina (~ 15%) e hidrofóbica; e por fim, a endocutícula, com baixa quantidade de cistina (~ 3%), formada por proteínas não-queratinosas e possui caráter hidrofílico. ¹²

O córtex ^{1, 13} constitui cerca de 80% da massa do fio de cabelo. Ele é formado por microfibrilas de queratina alinhadas na direção do fio, cada microfibrila consiste de filamentos intermediários, originalmente chamados de microfibrilas (unidades fibrilar altamente organizada), e da matriz, uma estrutura menos organizada que envolve os filamentos intermediários. Portanto, sendo constituído basicamente por material cristalino inserido em uma matriz amorfa. Mudanças nas propriedades mecânicas do cabelo são atribuídas a mudanças na estrutura do córtex.

Ao contrário da lã, o cabelo humano possui um córtex simétrico e uma proporção fixa de material cristalino e amorfo. ¹ O córtex pode conter grânulos de melanina ovais ou esféricos, que se encontram aleatoriamente distribuídos e são responsáveis pela coloração do cabelo e por sua fotoproteção. Essa estrutura possui um baixo índice de refração; na ausência de pigmento, é translúcido. Podem ser observados dois tipos de

melanina no córtex, a eumelanina, cuja cor varia do preto ao marrom e a feomelanina, cuja cor varia do amarelo ao marrom-avermelhado. ^{14, 15}

O complexo da membrana celular ¹ compõe cerca de 2% em massa da fibra e possui a função de unir as células corticais às células cuticulares. Este complexo consiste de 2 camadas, a camada δ (150 Å) composta por proteínas e polissacarídeos e as camadas β (50 Å de espessura cada) formadas por lipídeos. A camada δ está intercalada entre as duas camadas β . ¹²

A medula, quando presente, está localizada no centro da fibra. ² Sua função ainda não é bem estabelecida. Quimicamente, tem alto conteúdo de lipídeos e é pobre em cistina. ¹⁶

1.1.1. Cabelo não pigmentado

O folículo capilar é capaz de produzir vários tipos de fibra durante a vida. A velocidade de crescimento do cabelo diminui quando as pessoas atingem os 60 anos ¹⁷ e a cor do cabelo tende a ser mais escura após a puberdade. ¹⁸ A superfície morfológica também muda com a idade, pois ocorre à redução do tamanho da escala cuticular. A perda de pigmentação é um dos efeitos mais notórios com o avanço da idade.

A cor do cabelo baseia-se majoritariamente na presença de melanina. As melaninas são formadas nos melanócitos localizados no bulbo do folículo, começando com o aminoácido tirosina, são produtos de um complexo caminho bioquímico chamado melanogênese. Os melanócitos transferem melanina para os queratinócitos corticais da haste do cabelo. Este processo envolve pelo menos 3 enzimas chamadas, tirosinase, ácido 5,6-dihidroindol-2-carboxílico (DHICA) oxidase e tautomerase de dihidroxifenilalanina (DOPAchrome). ¹⁹ É observado que a atividade do melanócito no bulbo capilar é um processo cíclico e a melanogênese ocorre simultaneamente ao ciclo de crescimento do cabelo, a queratinização. ²⁰

O cabelo grisalho é caracterizado pela perda de pigmento na haste, há uma diminuição na produção de pigmentos, os melanócitos se tornam menos ativos durante o período anágeno. Não se sabe precisamente porque isso acontece, ²⁰ mas estudos comprovam que esta perda de pigmentação não está relacionada com o sexo ou

coloração inicial do cabelo. ²¹ É certo que este tipo de cabelo sofre uma redução na quantidade de grânulos de melanina, ²² o que pode estar relacionado com a diminuição na atividade da tirosinase. ^{23, 24}

1.2. Principais causas de modificação do cabelo

O cabelo está exposto a diversos tipos de intempérie, causados por exposição ao sol, ar e água. Há ainda danos mecânicos, tais como pentear, lavar e escovar e danos térmicos, gerados por secadores ou chapas de aquecimento. Todos esses fatores podem resultar em sua modificação estrutural.

Estes danos estão mais localizados na cutícula e podem ser observados se comparado à raiz com a ponta do cabelo, como mostra a Figura 3.

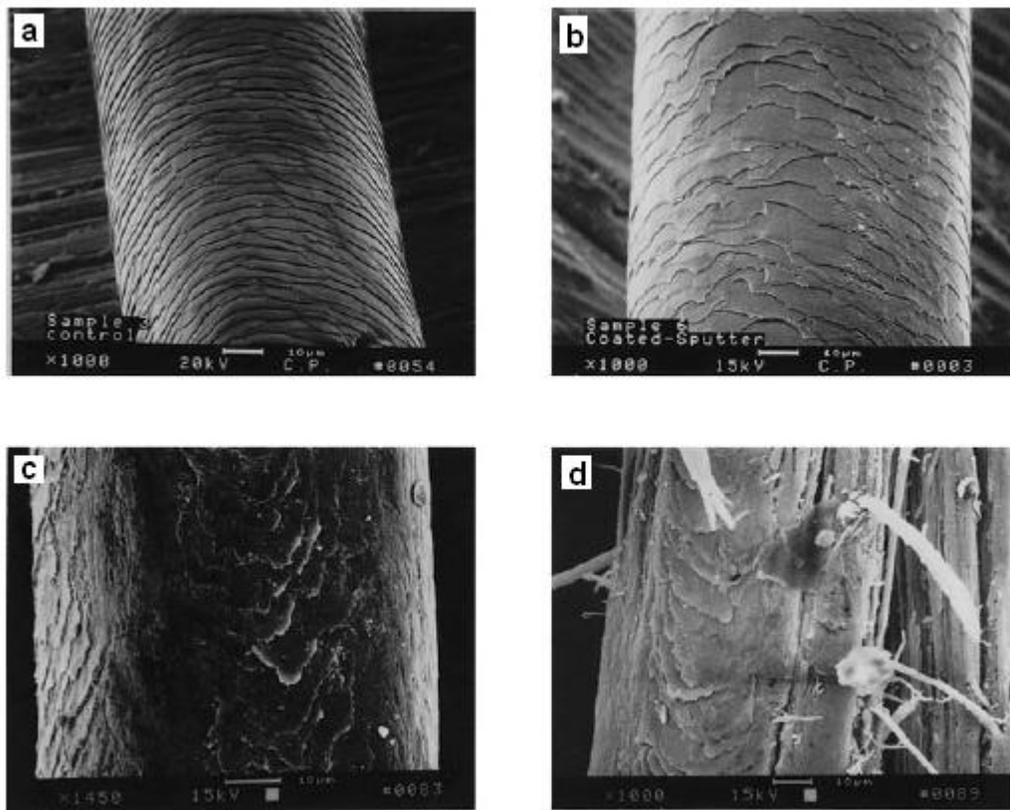


Figura 3: Micrografias eletrônicas de varredura de progressivos danos a cutículas após ação do intemperismo. a: as camadas da cutícula estão alinhadas; b: quebra das camadas cuticulares; c: completa remoção da cutícula; d: cabelo dividido. ¹

Outra maneira de modificar a estrutura do cabelo é através da utilização de produtos químicos. Produtos utilizados em alisamentos e permanentes, como mercaptanos, sulfitos e álcalis agem reduzindo as ligações de dissulfeto. ¹ Após a redução das ligações de dissulfeto decorrentes desses processos, o cabelo passa por uma reorientação molecular. A reação abaixo (Figura 4) mostra um exemplo da quebra da ligação dissulfeto na fibra de queratina (I) por mercaptoetanol (II).

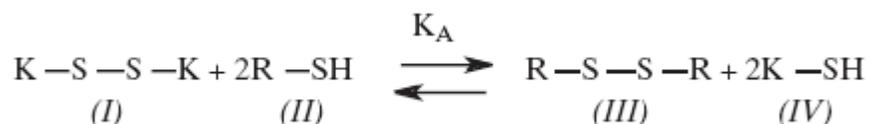


Figura 4: Reação de redução da ligação dissulfeto da queratina por mercaptoetanol. ¹

Outro produto químico que altera a estrutura do cabelo, largamente utilizado pelas pessoas, é o peróxido de hidrogênio. O H₂O₂ é um agente oxidante utilizado para clarear o cabelo, cuja ação degrada os grânulos de melanina. ¹ Para isso acontecer é necessário condições drásticas, simultaneamente, ocorre reações com as proteínas do cabelo. As proteínas do cabelo possuem grande quantidade de grupos oxidantes, por exemplo, ligações dissulfídicas, por este motivo, as proteínas também são degradadas durante o clareamento do cabelo. ²⁵ O tratamento feito com esse produto interage e causa danos em componentes como complexo da membrana celular, matrix, camada A e a exocutícula. ¹

1.2.1 Fotodegradação

A radiação solar que chega até a superfície da Terra é composta por comprimentos de onda entre 290 e 3000 nm. O espectro solar possui três faixas de comprimento de onda UV, Vis e IV. A radiação UV é separada em UVA (315 – 400 nm), UVB (280 – 315 nm) e UVC (100 – 280 nm). ²⁶ O Vis está na faixa de 400 – 700 nm. O IV é sentido na forma de calor (λ ≥ 700 nm). A camada de ozônio barra quase toda a radiação UV de comprimentos de onda menores que 290 nm e 90% da radiação entre 290 e 315 nm. Assim, o humano está protegido da faixa de radiação de maior energia.

A fotoquímica pode ser responsável pela iniciação das reações de degradação, pois a radiação UV possui energia suficiente para romper ligações covalentes e formar

radicais livres, compostos muito reativos. Por este motivo, há muitos estudos focados na fotodegradação de polímeros.

As reações fotoquímicas ocorrem com a participação de uma molécula ou espécie química em um estado eletrônico excitado.²⁷ Estes estados excitados podem ser gerados pela absorção de luz nas faixas de comprimento de onda que vão do UV ao Vis ou pela energia liberada em reações químicas.²⁸ Portanto, o mecanismo de fotodegradação envolve a formação de radicais livres como uma consequência da excitação de cromóforos. Quando a molécula está no seu estado excitado, pode decair para o seu estado fundamental dissipando energia, com ou sem emissão de luz, ou sofrer reações químicas.

Como a absorção de luz é necessária para a ocorrência de reações fotoquímicas, ligações como, C – C, C – H, O – H absorvem luz abaixo de 200 nm, portanto, não são responsáveis pela iniciação das reações de degradação. Os grupos químicos mais comuns, presentes em polímeros orgânicos, que serão responsáveis pela absorção de luz na região do espectro solar são as ligações duplas conjugadas, os anéis aromáticos e carbonilas.²⁹

A radiação interage com as proteínas, os lipídeos do complexo da membrana celular e as melaninas dos cabelos.¹ Como o cabelo é formado por tecido morto, não ocorre regeneração após deterioração, de modo que os efeitos causados pela radiação na estrutura são acumulativos e se associam a outros fatores que contribuem e aceleram as modificações estruturais.³⁰

A primeira etapa da fotodegradação é a absorção de luz pela fibra. Aminoácidos do cabelo absorvem luz na faixa do UV, principalmente entre 200 e 350 nm: tirosina ($\lambda_{\text{máx.}} = 275 \text{ nm}$), triptofano ($\lambda_{\text{máx.}} = 280 \text{ nm}$) e cistina ($\lambda_{\text{máx.}} = 200 \text{ nm}$).³¹ Há danos ao cabelo, como, por exemplo, a alteração de cor, que têm sido atribuídos à decomposição de aminoácidos gerada por essa exposição à luz.

O cabelo não pigmentado é mais sensível à radiação do que o cabelo pigmentado, que possui melaninas para a sua fotoproteção. A quantidade de triptofano no cabelo aumenta com a idade, sendo que sua concentração é maior nos cabelos brancos.³² A exposição do cabelo à radiação UV produziu uma perda significativa

desse aminoácido, ocorrendo outras alterações químicas na estrutura da queratina, como a oxidação de ligações dissulfídicas com formação de ácido cistéico.^{31, 33}

1.2.2 Termodegradação

Mudanças na temperatura podem alterar as propriedades químicas e físicas dos materiais. Ao contrário do que ocorrem com os polímeros inorgânicos que são estáveis até 2000 a 3000°C, os polímeros orgânicos possuem sensibilidade térmica, pois sua faixa de utilização é entre 100 a 200°C.²⁸ Esta sensibilidade é decorrente do fato que eles são formados por átomos ligados por ligações covalentes, cujas energias de dissociação estão na faixa de 300 – 850 kJ mol⁻¹. Estas energias poderão ser rompidas se uma energia igual ou superior for fornecida ao polímero na forma de aquecimento em um determinado período de tempo.

O transporte de calor mais eficiente favorecerá a degradação térmica de um polímero, o que está relacionado com as interações inter e intramoleculares, já que o grau de cristalinidade e de enovelamento das cadeias poliméricas afetam a dissipação de energia. Espera-se que um polímero com baixo grau de cristalinidade tenha um maior grau de enovelamento com o aumento da massa molar ou do número de ramificações na cadeia. Isso porque um maior enovelamento levará a uma maior restrição aos movimentos macromoleculares e a uma menor dissipação da energia térmica, com maior probabilidade de quebra de ligações químicas.²⁸

O efeito térmico, assim como a fotoquímica, é um processo de iniciação. Após a iniciação ocorrerá a propagação das reações de degradação.

Na literatura não há muitos estudos que trabalham a termodegradação aplicada ao cabelo. No entanto, secadores de cabelo e chapas de aquecimento chegam a temperaturas na faixa de 100 a 170°C, podendo causar danos ao cabelo, o que tem chamado à atenção dos pesquisadores.

1.2.3 Tipos de reações de degradação

O comportamento mais comum observado em polímeros é a cisão homolítica. Esta cisão corresponde à quebra da ligação covalente, com um elétron permanecendo

ligado a cada fragmento, formando dois radicais livres.²⁹ Este rompimento pode ocorrer na cadeia principal ou em grupos laterais. Após a formação dos radicais livres, a reação radicalar pode se propagar ou pode haver recombinação intra ou intermolecular dos radicais.

Na ausência de oxigênio existem dois mecanismos de propagação:²⁸ a reticulação e a cisão- β . A primeira ocorre com a recombinação intermolecular dos radicais, resultando em um aumento da massa molar. A segunda consiste em uma redução acentuada da massa molar acompanhada da formação de insaturações terminais.

Na presença de oxigênio ocorre a auto-oxidação.²⁸ Ela se iniciará a partir de uma reação de um radical com a molécula de O_2 , composto altamente reativo, formando o primeiro radical peroxila ($POO\cdot$), em que P simboliza a cadeia polimérica, na propagação o radical peroxila reagirá com outra cadeia ou outro segmento da mesma cadeia polimérica, abstraindo um hidrogênio, formando um hidroperóxido ($POOH$) e um novo radical. A energia da ligação O – O do hidroperóxido é muito baixa e, assim, ele se decompõe facilmente formando $PO\cdot$ e $\cdot OH$.

Os polímeros também passam por reações de degradação pelo mecanismo de eliminação.²⁸ Neste tipo de reação ocorre o rompimento da ligação do átomo da cadeia principal com um substituinte (- C - R), seguido da quebra de uma ligação C – H e formação de uma ligação dupla C = C. Dessa forma, não se observa uma redução da massa molar média do polímero. A reação se propaga formando uma sequência de ligações duplas conjugadas. O efeito macroscópico mais evidente é a formação de cor.

A terminação destas reações²⁹ ocorrerá pela recombinação de dois radicais livres. $P\cdot + P\cdot \rightarrow P - P$, ou $P\cdot + POO\cdot \rightarrow POOP$, ou $POO\cdot \rightarrow POOP + O_2$, ou $P\cdot + POO\cdot + H_2O \rightarrow POH + POOH$.

1.3. Amarelecimento e desamarelecimento de estruturas de queratina

Cabelo e lã brancos são exemplos de estruturas compostas por queratina. Estes polímeros naturais possuem em comum o fato de degradarem quando expostos ao sol ou ao calor e o resultado é o amarelecimento ou desamarelecimento. Este

comportamento é inesperado, já que, estas estruturas não possuem melanina, o pigmento responsável pela cor.

O amarelecimento da lã gera um prejuízo para a indústria têxtil, tendo em vista que os tecidos sintéticos não apresentam esse comportamento, satisfazendo, portanto, as necessidades dos consumidores do setor. Esse interesse econômico faz com que um grande número de pesquisadores se detenha no estudo dessas fibras. Durante muito tempo essas pesquisas foram à base dos estudos sobre o cabelo branco, muito embora o cabelo humano apresente um comportamento diferente dessas fibras.

A variação no amarelecimento da lã depende da faixa espectral do sol a qual ela é exposta.^{34, 35, 36} Expor a lã a comprimentos de onda menores que 320 nm (radiação UV) causam o amarelecimento e expô-la a comprimentos de onda maiores que 320 nm (radiação Vis) causam o desamarelecimento. A radiação solar contém ambas as faixas de radiação, UV e Vis, portanto, fotoamarelecimento e fotodesamarelecimento ocorrem concorrentemente. A cor inicial da lã afeta o efeito observado na sua variação de cor, lã inicialmente amarelada desamarelece no sol e lã inicialmente menos amarela amarelece no sol. Desta maneira, a maioria da literatura de lã relaciona a exposição ao UV ao amarelecimento e a exposição ao Vis ao desamarelecimento. Pouco é conhecido sobre os cromóforos amarelos em lã, isto ocorre devido à dificuldade de solubilização da fibra sem alterar sua estrutura e pela pequena quantidade de cromóforo presente na fibra. Acha-se que eles são uma mistura complexa de compostos.

Os poucos trabalhos sobre amarelecimento do cabelo branco encontrados na literatura apresentam resultados conflitantes. Gao³⁷ afirma que o cabelo branco se torna mais amarelo após exposição à radiação UV. Nogueira,³⁸ por sua vez, apresenta resultados de desamarelecimento após exposição à radiação UV. Estudos da medula de cabelo branco através de microestereoscopia mostram que a variação na espessura da medula não ocorreu após 96h de irradiação,³⁹ portanto, aparentemente a medula não influencia esta variação de cor do cabelo quando ele é exposto à radiação, já que o cabelo branco varia de cor neste período de irradiação. Desta maneira, é necessária uma compreensão mais aprofundada sobre a interação da luz com o cabelo branco e a causa do frequente amarelecimento desse cabelo.

2. Objetivos

Neste trabalho investiga-se o amarelecimento do cabelo branco.

São abordados:

A influência da radiação (fotodegradação) e do calor (termodegradação), verificando os efeitos nas mudanças de cor e nas propriedades mecânicas.

A análise dos cromóforos presentes no cabelo branco.

É ainda apresentada uma comparação com o comportamento da lã.

3. Parte Experimental

3.1 Cabelo e lã brancos

Neste trabalho foram utilizadas mechas de cabelo caucasiano padrão grisalho (De Meo Brothers Inc.); este tipo de cabelo é uma blenda de fios da cabeça de vários indivíduos com cabelos grisalhos de características semelhantes. Também foi utilizado cabelo caucasiano grisalho doado por um voluntário, que será chamado “cabelo comum”. O cabelo branco padrão apresenta-se bastante amarelo ($b^* = 20$), quando comparado ao cabelo branco comum ($b^* = 10$).

Os fios brancos (não pigmentados) e pretos (pigmentados) do cabelo grisalho foram separados manualmente, compondo mechas de aproximadamente 0,5 g cada.

Neste trabalho também foi utilizada lã branca virgem, sem tratamento prévio, enviada logo após a tosquia. Esta lã é uma doação do produtor de ovelhas da empresa Fiolã situada em Sapiranga, Rio Grande do Sul. A amostra de lã apresenta regiões internas mais amareladas ($b^* = 25$) e regiões externas menos amareladas ($b^* = 13$). Foi separada a região menos amarela, que será chamada “lã branca”, da região mais amarela, que será chamada “lã amarela”.

A lã foi separada em mechas de aproximadamente 0,5 g cada.

Limpeza do cabelo

Para remover o sebo natural da superfície do cabelo e outras impurezas sem danificá-lo, foi realizada uma limpeza através de lavagem com solução de dodecilsulfato de sódio 2% (m/m) como segue:

- a) lavagem manual com 0,5 mL de solução por 1 min;
- b) enxágue com água a 40°C por 30 s;
- c) segunda lavagem manual com 0,5 mL de solução por 1 min;
- d) enxágue com água a 40°C por 2 min;
- e) o cabelo foi penteado usando um pente de polietileno comum;
- f) as mechas foram secas a temperatura ambiente e estocadas.

Limpeza da lã

A limpeza da lã foi realizada com 500 mL de éter etílico P.A. em um extrator Soxhlet⁴⁰ acoplado a um balão de fundo redondo e a um condensador de refluxo por 8 h. Após a limpeza, as mechas permaneceram em capela por 24 h para secar.

Este procedimento de limpeza foi utilizado porque a lavagem com solução de dodecilsulfato de sódio 2% (m/m) não se mostrou adequada para retirar toda a sujidade da lã.

Descoloração com peróxido de hidrogênio

Para descolorir as mechas de cabelo brancas amareladas (padrão) foi utilizada uma solução com 15% de persulfato de amônio $[(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8]$, 15% de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), 70% de H_2O aquecida à temperatura de 80°C. O pH da solução foi acertado para 9,5 com solução de hidróxido de sódio concentrada.

Procedimento:

- a) as mechas foram imersas em 200 mL de solução e deixadas por 2,5 h à temperatura de 40°C;
- b) foram enxaguadas em água corrente à temperatura ambiente;
- c) foram lavadas com solução de dodecilsulfato de sódio, usando o procedimento anterior;

3.2 Características da lâmpada de vapor de mercúrio e da radiação solar

O cabelo e a lã foram expostos à lâmpada de vapor de mercúrio⁴¹ (Osram HPL 125 W, São Paulo, Brasil) e ao sol.

A lâmpada tem um espectro de emissão com linhas fortes, diferente do espectro contínuo do sol. O espectro de emissão da lâmpada está na Figura 5. A intensidade da luz da lâmpada e do sol foram medidas com um radiômetro (PMA 2100, Solar Light Co, EUA), equipado com sensores para as seguintes faixas de radiação: 400 a 1100 nm (PMA 2140), 260 a 400 nm (PMA 2107), 260 a 330 nm (PMA 2106) e 400 a 700 nm (PMA 2130). Os sensores foram posicionados à mesma distância usada para a irradiação das mechas. Estas foram dispostas de modo a minimizar a passagem de

radiação através delas, garantindo que a dose de radiação calculada esteja o mais próximo que possível do valor real. Medidas foram feitas diariamente com cada sensor, 10 minutos após acender a lâmpada. No caso das mechas expostas ao sol, as medidas foram realizadas às 11 h no horário de Brasília durante o horário de verão.

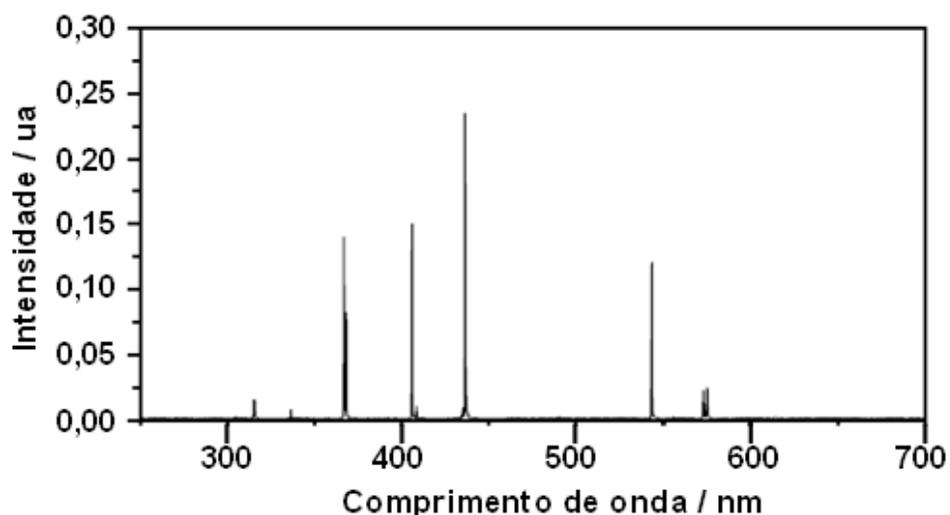


Figura 5: Espectro de emissão de uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W. ⁴²

Os valores médios de intensidade da radiação, umidade relativa e temperatura para a lâmpada e para o sol foram medidos diariamente e estão mostrados na Tabela I.

Tabela I: Valores médios de temperatura, umidade relativa e intensidade da radiação solar, às 11 h, e da lâmpada de vapor de mercúrio, após 10 min acesa, registrados durante a irradiação.

	Radiação solar			Radiação da lâmpada	
	Total	Sem UV	Sem IV	Total	Sem UV
UVA + UVB (mW cm^{-2})	$2,9 \pm 0,8$	$0,1 \pm 0,0$	$2,2 \pm 0,5$	$0,6 \pm 0,5$	$0,0 \pm 0,4$
UVB (mW cm^{-2})	$0,2 \pm 0,0$	$0,0 \pm 0,0$	$0,1 \pm 0,0$	$0,0 \pm 0,0$	$0,0 \pm 0,0$
Vis (mW cm^{-2})	$12,7 \pm 1,8$	$11,0 \pm 1,7$	$10,6 \pm 2,6$	$1,8 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$
Vis + IV (mW cm^{-2})	$66,3 \pm 13,1$	$55,3 \pm 8,9$	$21,7 \pm 9,7$	$4,3 \pm 0,3$	$3,7 \pm 1,0$
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	28 ± 2			27 ± 1	
Umidade Relativa (%)	56 ± 14			38 ± 11	

A radiação ultravioleta (UVA + UVB) da lâmpada de mercúrio é, aproximadamente, 20% da radiação ultravioleta solar, portanto, 1 h de sol (as 11 h da manhã, horário de verão) equivale a 5 h de radiação ultravioleta da lâmpada de mercúrio.

3.3 Irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio

O procedimento para a irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio já foi utilizado anteriormente.⁴¹ A irradiação foi feita em uma capela com paredes interiores revestidas com papel alumínio para garantir a distribuição uniforme da radiação. As mechas foram penduradas uma ao lado da outra em semicírculos de arame encapado, utilizando-se pregadores comuns para fixação. A lâmpada de vapor de mercúrio foi colocada no centro dos semicírculos. As mechas foram posicionadas a uma distância radial de aproximadamente 10 cm. Durante o tratamento de irradiação, foram rotadas em intervalos regulares de tempo, de forma que ambos os lados foram expostos à mesma quantidade de radiação.

As mechas foram irradiadas de quatro formas:

- a) mechas de cabelo branco, padrão e comum, foram irradiadas por 8 h e deixadas no escuro por 16 h. Dois grupos de mechas foram irradiados. Um foi lavado (como descrito anteriormente) após as 8 h de irradiação e outro foi guardado sem lavar, para estudo das reações no escuro.
- b) mechas de cabelo branco padrão foram irradiadas a seco e a 100% de umidade relativa. Para tanto, a mecha foi molhada e depois colocada no sistema de irradiação; um gotejador foi posicionado sobre a mecha para gotejar água a uma velocidade média de 1 gota s^{-1} , deixando-a sempre molhada.
- c) mechas de cabelo branco, padrão e comum, e de lã foram irradiadas com a radiação total (UV + Vis + IV) da lâmpada de vapor de mercúrio.
- d) mechas de cabelo branco, padrão e comum, e de lã foram irradiadas apenas com luz visível e infravermelha, utilizando-se um vidro comum de 0.4 cm de espessura coberto com um filme transparente (Malinc®), próprio para filtrar o UV. A Figura 6 mostra o espectro de absorbância UV - Vis do vidro coberto com o filme transparente;

e) mechas de cabelo branco padrão tratadas com peróxido de hidrogênio, procedimento citado anteriormente, foram irradiadas com a radiação total da lâmpada de mercúrio.

Medidas de cor foram realizadas nas mechas que passaram por todos estes tratamentos.

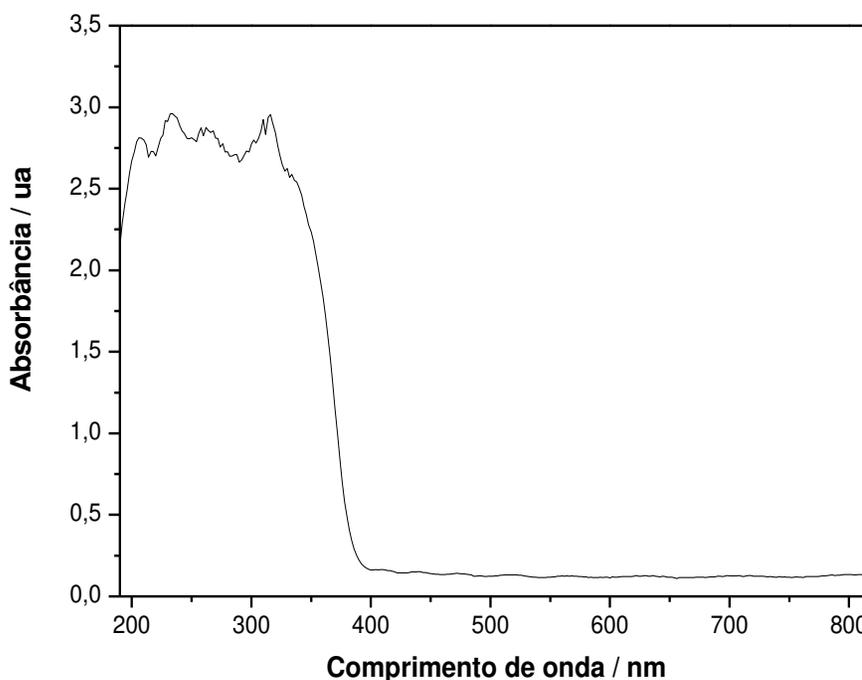


Figura 6: Espectro de absorção UV - Vis de um vidro comum de 0,4 cm coberto com um filme absorvedor de UV (Malinc®).

3.4. Irradiação com luz solar

As mechas foram deixadas durante cinco horas entre 10:00 e 15:00 h (horário de Brasília durante o horário de verão), período em que a intensidade da radiação ultravioleta é maior. Durante a irradiação, foram rotadas em intervalos de tempo regulares, de forma que ambos os lados fossem expostos à mesma quantidade de radiação, procedimento repetido 10 vezes, totalizando 50 horas de irradiação.

As mechas de cabelo e de lã foram expostas de três maneiras:

- a) com luz solar total (UV + Vis + IV);
- b) utilizando o vidro coberto com filme absorvedor de UV;

c) utilizando um filtro KG 3 SCHOT® que absorve a radiação IV. A Figura 7 mostra o espectro de transmitância deste vidro.

Medidas de cor foram realizadas nas mechas que passaram por todos estes tratamentos.

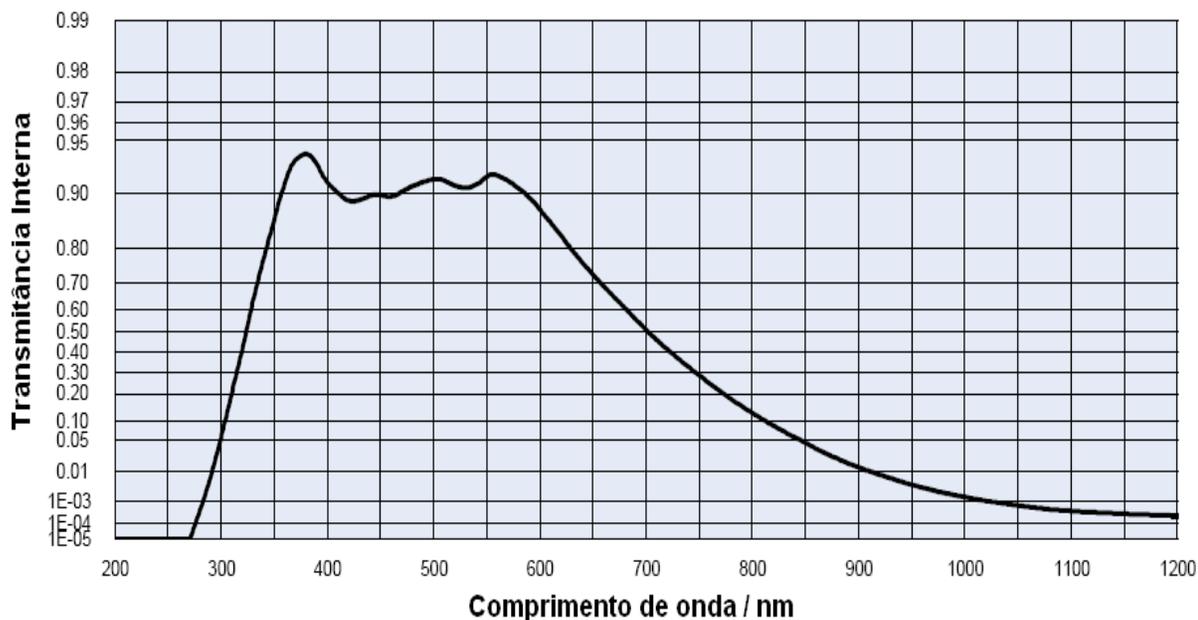


Figura 7: Espectro de transmitância de um vidro que absorve a região infravermelha (KG 3 SCHOT®).⁴³

3.5 Irradiação com IV

3.5.1 Exposição ao calor da estufa

Para simular o efeito da radiação infravermelha no cabelo, as mechas foram colocadas dentro de uma estufa a $53 \pm 5^\circ\text{C}$ e $81 \pm 6^\circ\text{C}$. Na temperatura de 81°C as mechas foram irradiadas em períodos de 10 h e deixadas no escuro por 14 h. Dois grupos de mechas foram irradiados: com lavagens, utilizando solução de dodecilsulfato de sódio 2% (m/m), após cada 10 h de exposição, e sem lavagens. Após a exposição, as mechas foram guardadas no escuro para estudo das reações no escuro;

Mechas de lã também foram tratadas a $81 \pm 6^\circ\text{C}$.

Medidas de cor foram realizadas.

3.5.2 Exposição ao calor do secador

Mechas de cabelo padrão e comum foram expostas ao calor produzido pelo secador Profissional TAIFF turbo 6000 (1700 W). O secador foi preso a um suporte universal e as mechas foram presas ao mesmo suporte de forma a manter uma distância de 10 cm do secador.

O experimento foi realizado na seguinte sequência:

- a) a mecha foi exposta ao secador durante 10 min;
- b) aguardou-se 20 min para a mecha retornar a temperatura ambiente;
- c) realizaram-se medidas de cor.

Este procedimento foi repetido 5 vezes totalizando 50 min de exposição ao calor do secador.

Para simular cuidados diários, as mechas foram lavadas antes da exposição e colocadas molhadas para o procedimento de secagem com secador.

3.5.3 Imersão em água a 40°C

Mechas de cabelo padrão e comum foram colocadas em béqueres de 100 mL contendo 80 mL de água Milli-Q a 40°C.

O experimento foi realizado na seguinte sequência:

- a) as mechas foram deixadas sob agitação leve e constante em um banho termostatizado durante 1 h;
- b) aguardou-se 24 h para as mechas secarem, elas foram deixadas em temperatura ambiente;
- c) realizaram-se medidas de cor.

Esta sequência foi repetida 3 vezes.

3.7 Medidas de cor

Foi utilizado o método de refletância difusa para medir a cor do cabelo e da lã, usando um espectrofotômetro Gretag Macbeth Color-eye 2180. As medidas baseiam-se no sistema CIE-Lab (International Commission on Illumination) que fornece os parâmetros de cor pela reflexão difusa, simulando as condições de percepção de cor do

olho humano. ⁴⁴ O equipamento varre a faixa espectral de 360 a 740 nm, em intervalos de 10 nm, sendo a iluminação difusa proveniente de uma lâmpada de xenônio.

As condições de operação foram: configuração CRIIS (C: calibração com cerâmica branca; R: refletância; I: radiação ultravioleta inclusa; I: componente especular inclusa e S: abertura para pequenas amostras), iluminante D65 e ângulo de observação de 10°.

O sistema CIE-Lab baseia-se em coordenadas de cores oponentes, como mostrado na Figura 8. A coordenada a^* corresponde ao eixo vermelho-verde, sendo que valores positivos significam vermelhos e os negativos, verdes. A coordenada b^* corresponde ao eixo amarelo-azul, sendo que valores positivos significam amarelos e os negativos, azuis. A coordenada L^* é a luminosidade que varia de 0 (preto) a 100 (branco).

Foram obtidas decuplicatas de medida girando-se cada mecha no porta-amostras do equipamento. Utilizando a equação de cor CIE-Lab foram obtidos valores dos parâmetros de cor L^* , a^* e b^* e de diferença de cor: DL^* (mais claro se for positivo, mais escuro se for negativo), Da^* (mais vermelho se for positivo, mais verde se for negativo) e Db^* (mais amarelo se for positivo, mais azul se for negativo) A diferença absoluta das três coordenadas é dada pela diferença de cor total DE^* :

$$DE^* = \sqrt{(DL^*)^2 + (Da^*)^2 + (Db^*)^2}$$

Para o cálculo dos parâmetros de diferença de cor, o software do equipamento utiliza uma referência interna; desta maneira, as medidas de refletância difusa foram realizadas inicialmente com as mechas não irradiadas. ⁴⁵

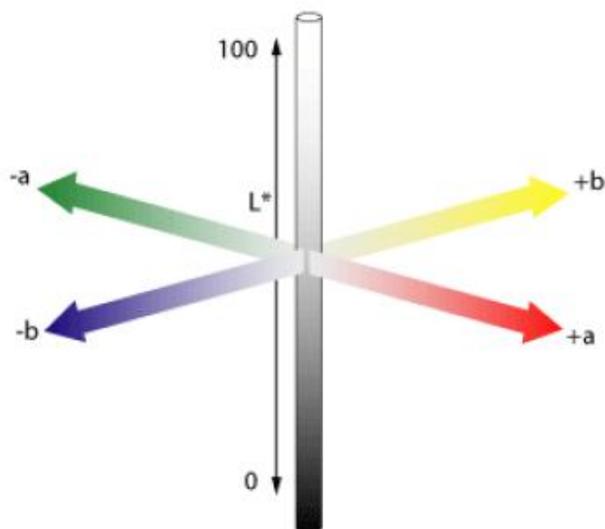


Figura 8: Coordenadas de cores oponentes do sistema CIE-Lab.

Cada mecha apresenta uma variação natural de cor devido à variabilidade intrínseca. Esta variação limita a precisão das medidas de cor. A Tabela II mostra resultados da variação de cor intrínseca obtidos para as mechas usadas neste trabalho.

Tabela II: Variabilidade intrínseca da cor do cabelo e da lã.

Tipo de mecha	DL*	Da*	Db*	DE*
Cabelo Padrão	0,0 ± 0,7	0,0 ± 0,2	0,0 ± 0,7	0,9 ± 0,5
Cabelo Comum	0,0 ± 0,9	0,0 ± 0,1	0,0 ± 0,5	0,9 ± 0,6
Lã branca	0,0 ± 2,3	-0,1 ± 0,7	-0,2 ± 1,6	2,6 ± 1,3
Lã amarela	0,1 ± 1,4	0,0 ± 0,7	0,0 ± 1,8	2,2 ± 1,0

Assim, neste trabalho serão considerados significativos valores de $DE^* > 1,5$, $DL^* > 1,0$, $Da^* > 0,3$ e $Db^* > 0,8$ para cabelo e $DE^* > 3,5$, $DL^* > 2,5$, $Da^* > 1,0$ e $Db^* > 2,0$ para lã.

3.8 Medidas de propriedades mecânicas

Foram realizados ensaios mecânicos para o estudo da degradação do cabelo branco, pois este ensaio nos fornece a resistência da fibra. Os ensaios foram realizados

em máquina universal de ensaios EMIC modelo DL 2000, utilizando-se fios de 1,0 mm, garras pneumáticas especiais para cabelo, célula de carga de 10 N e velocidade constante de 10 mm min⁻¹. Os fios foram rompidos a uma umidade relativa de 50% e temperatura de aproximadamente 25°C.

Na Figura 9 vê-se um gráfico de tensão x deformação específica para uma fibra de cabelo, este gráfico se divide em 4 regiões. A região A (aproximadamente de 0 a 0,2% de deformação específica) é a região elástica, região hookeana, as deformações elásticas não são permanentes, ou seja, quando a carga é removida, o cabelo retorna ao seu formato original, a inclinação da reta nos fornece o módulo de Young. A região B (aproximadamente de 0,2 a 3% de deformação específica) é a região de reconstituição, com um rápido aumento da deformação com pequenas variações de tensão, esta deformação corresponde à transformação das cadeias de α -queratina em β -queratina. A região C (aproximadamente acima de 3% de deformação específica) é a região de pós-reconstituição, há o cisalhamento entre as cadeias e a quebra de ligações químicas, até a ruptura da fibra no ponto D.

Cerca de cinquenta fios de cada grupo de cabelo foram utilizados para a obtenção das curvas de tensão e deformação. Os grupos foram:

- 1) cabelo padrão controle;
- 2) cabelo padrão irradiado na lâmpada de mercúrio por UV + Vis + IV, após 480 h de irradiação;
- 3) cabelo padrão irradiado na lâmpada de mercúrio sem a radiação UV, após 480 h de irradiação;
- 4) cabelo padrão exposto ao calor da estufa a 81°C, após 480 h de exposição.

Os fios de cabelo a ser ensaiados foram inicialmente climatizados na sala do equipamento durante 24 h. O diâmetro de cada fio foi medido com um micrômetro Mitutoyo, sendo a medida feita no meio do fio.

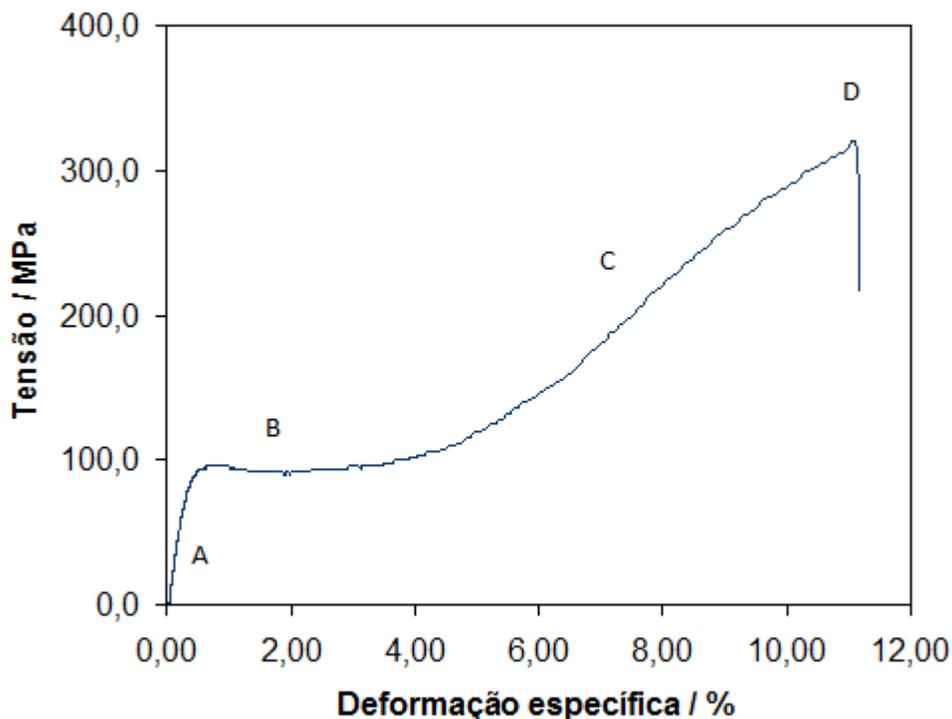


Figura 9: Curva de tensão-deformação para fibra de cabelo. A – região Hookeana; B – região de reconstituição; C – região de pós-reconstituição; D – ponto de ruptura.

Aplicou-se a análise de variância ⁴⁶ como metodologia estatística aos dados de propriedades mecânicas do cabelo submetido ao UV, Vis e IV. A discriminação entre os tratamentos foi feita através de teste F e teste t, com 95% de confiança. ⁴⁷

3.9 Análise dos cromóforos

3.9.1 Extração com solventes de diferentes polaridades

O cabelo padrão branco foi submetido à extração utilizando solventes com diferentes polaridades, que são descritos na Tabela III.

A extração foi realizada com 500 mL de solvente orgânico em um extrator Soxhlet acoplado a um balão de fundo redondo e a um condensador de refluxo por 24 h. ⁴⁰ As mechas permaneceram na capela por 24 h para secar antes das medidas de cor.

Tabela III: Solventes utilizados para a extração de cromóforos amarelos de cabelo branco padrão. ⁴⁸

Solvente	Fórmula molecular	Temperatura de ebulição	Momento dipolar
Éter etílico	C ₄ H ₁₀ O	34°C	1,15 D
Clorofórmio	CHCl ₃	61°C	1,04 D
Acetona	CH ₃ COCH ₃	56°C	2,88 D
Etanol	C ₂ H ₆ O	78°C	1,69 D

3.9.2 Dissolução com NaOH

As seguintes soluções de cabelo branco em NaOH 1,00 mol L⁻¹ foram feitas:

- 1) cabelo padrão controle;
- 2) cabelo padrão após 264 h de exposição à lâmpada de vapor de mercúrio;
- 3) cabelo padrão após 264 h de exposição à lâmpada de vapor de mercúrio com filtro para ultravioleta;
- 4) cabelo padrão após 264 h de exposição à estufa a 81°C;
- 5) cabelo comum sem tratamento;
- 6) cabelo comum após 264 h de exposição à lâmpada de vapor de mercúrio;
- 7) cabelo comum após 264 h de exposição à lâmpada de vapor de mercúrio com filtro para ultravioleta;
- 8) cabelo comum após 264 h de exposição à estufa a 81°C;

Procedimento:

- a) 0,100 g de cabelo foram colocados em 10,000 g de solução de NaOH 1,00 mol L⁻¹;
- b) esta solução foi deixada em repouso para reagir durante 24 h;
- c) foram obtidos espectros de absorvância UV - Vis, utilizando um espectrofotômetro UV - Vis Hewlett Packard Modelo 8452 A.

A solução de NaOH 1,00 mol L⁻¹ não absorve na região de interesse.

3.9.3 Espectroscopia no IV

Na tentativa de identificar cromóforos amarelos presentes no cabelo branco, foram obtidos espectros no infravermelho

Um grupo de amostras foi ensaiado usando a técnica de ATR (refletância total atenuada), em um espectrofotômetro Shimadzu Prestige 21. A profundidade de penetração do feixe nesta técnica é de 2 a 9 μm . As amostras utilizadas foram:

- a) cabelo padrão controle;
- b) cabelo padrão após 170 h de exposição à estufa a 81°C;
- c) cabelo comum controle;
- d) cabelo comum após 170 h de exposição à estufa a 81°C;

4. Resultados

Os cabelos brancos utilizados neste trabalho apresentam-se bem claros, com altos valores iniciais de luminosidade ($L^* > 70$), e praticamente nenhuma tonalidade verde ou vermelha, com valores próximos de zero na coordenada a^* .

Mas, contrariamente ao esperado, se mostram amarelados, com valores de b^* diferentes de zero, sendo o cabelo padrão mais amarelo ($b^* = 20$) que o cabelo comum ($b^* = 10$). Assim, os dois tipos de cabelo possuem cromóforos amarelos antes dos tratamentos.

Os resultados apresentados a seguir foram selecionados pela sua relevância, e organizados pelo tipo de ensaio, para facilitar a leitura. Em função disto, um número significativo de resultados foi colocado em anexo.

4.1 Efeito da radiação UV, Vis e IV (< 30°C) na cor

A influência da radiação ultravioleta no amarelecimento do cabelo branco ainda não está bem esclarecida. Por este motivo, realizaram-se os experimentos com radiação da lâmpada de mercúrio e radiação solar.

A Figura 10 mostra valores da coordenada b^* de cabelo branco após exposição à lâmpada de mercúrio. (No anexo encontra-se a Tabela com os valores de DL^* , Da^* , Db^* e DE^* .)

Vê-se na Figura 10 que o cabelo padrão (b^* inicial = 20,7) desamareleceu após a exposição à radiação total da lâmpada de mercúrio por 202 h ($Db^* = - 5,9$) e o cabelo comum (b^* inicial = 10,1) amareleceu após a exposição à radiação total da lâmpada de mercúrio por 234 h ($Db^* = 1,5$). Portanto, a variação de cor do cabelo branco após exposição à radiação total da lâmpada de mercúrio depende do seu amarelecimento inicial.

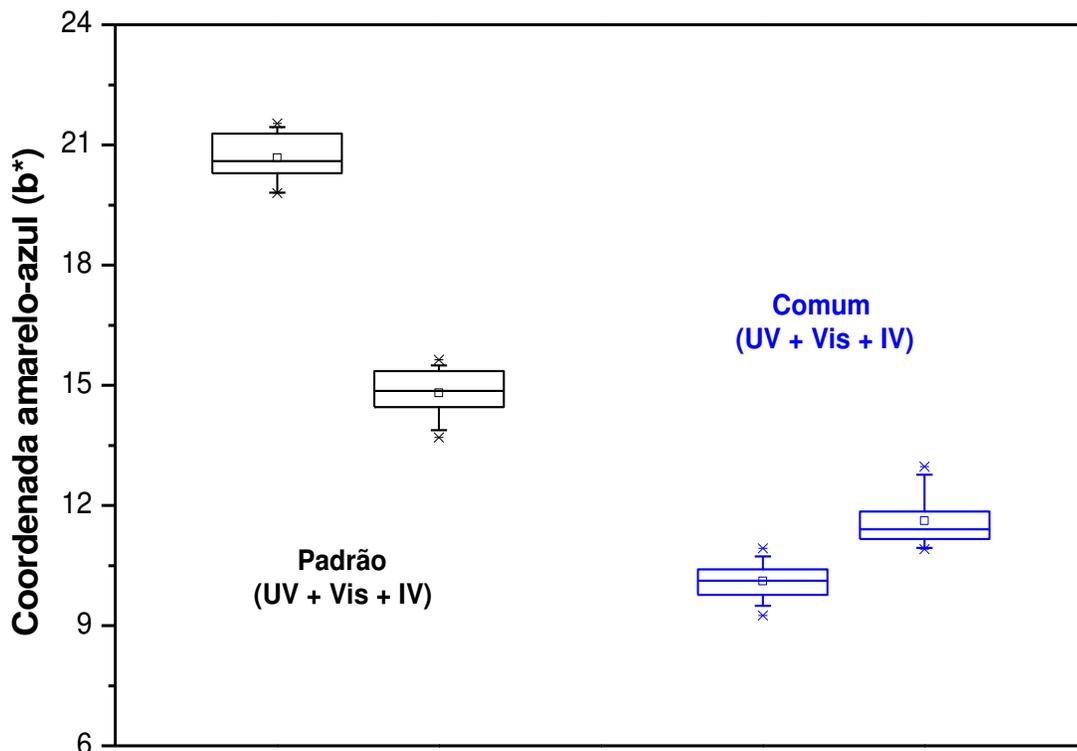
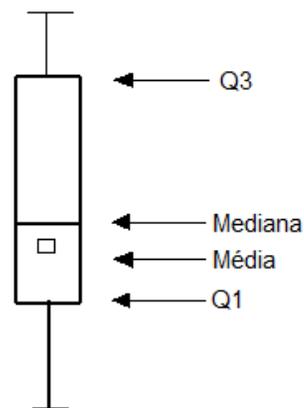


Figura 10: Valores da coordenada amarelo-azul de cabelo branco antes e após a exposição à radiação total da lâmpada de mercúrio. (●) padrão, inicial e após 202 h de irradiação; (●): comum, inicial e após 234 h de irradiação. Duplicata de amostras e decuplicata de medida. ¹

¹

O gráfico de caixa mostra a posição, dispersão, assimetria, caudas e dados discrepantes de um grupo de medidas. É uma maneira conveniente de representar graficamente os dados numéricos e pode ser usado para uma comparação visual entre dois ou mais grupos. O gráfico de caixa, como pode ser observado ao lado, é formado pelo primeiro quartil (Q1), terceiro quartil (Q3), mediana, limite superior e limite inferior. Entre o primeiro e o terceiro quartil contém 50% dos dados. As hastes inferiores e superiores se estendem, respectivamente, do quartil inferior até o menor valor não inferior ao limite inferior e do quartil superior até o maior valor não superior ao limite superior. Os limites são calculados da seguinte forma: limite inferior $Q1 - 1,5(Q3 - Q1)$ e limite superior $Q3 + 1,5(Q3 - Q1)$. Os valores fora destes limites são considerados pontos exteriores e representados por asteriscos (*). Essas são observações destoantes da demais.



Para avaliar a influência da radiação visível na variação de cor do cabelo branco, a radiação ultravioleta foi filtrada. A Figura 11 mostra os resultados obtidos. (No anexo encontra-se a Tabela com os valores de DL*, Da*, Db* e DE*.)

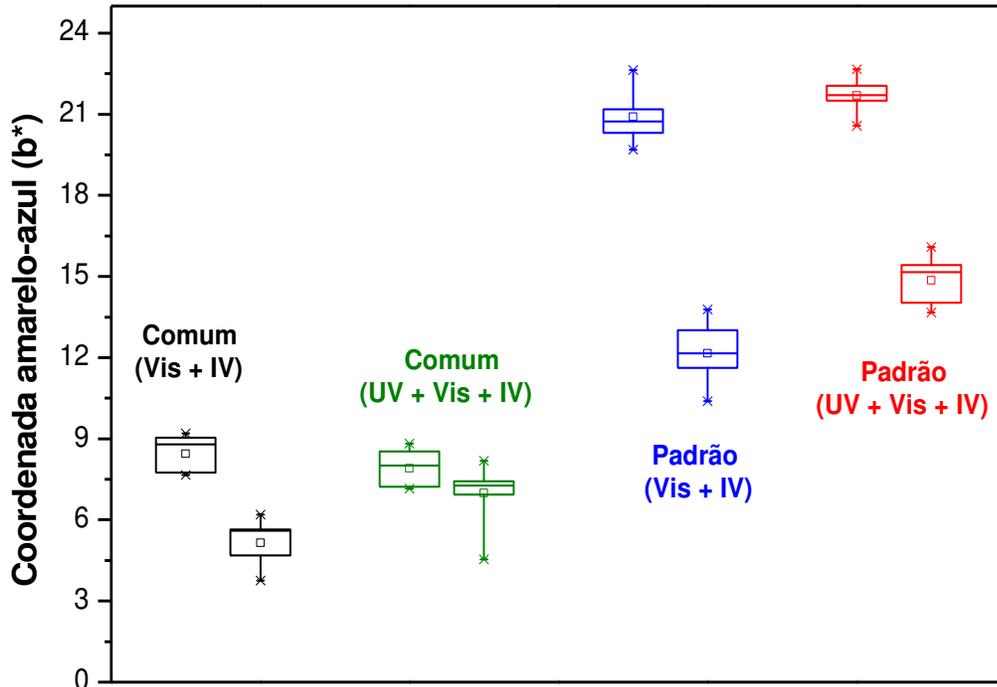


Figura 11: Valores da coordenada amarelo-azul do cabelo branco antes e após 289 h de exposição ao UV + Vis + IV ou somente Vis + IV da lâmpada de mercúrio. (●): cabelo comum exposto ao Vis + IV; (●): cabelo comum exposto ao UV + Vis + IV; (●): cabelo padrão exposto ao Vis + IV; (●): cabelo padrão exposto ao UV + Vis + IV. Duplicata de amostras e decuplicata de medida. 2 mW cm^{-2} de radiação Vis em ambos.

O cabelo que foi irradiado somente com o Vis + IV apresentou um desamarelecimento mais pronunciado (Db^* padrão = - 8,7 e Db^* comum = - 3,3) que o que foi irradiado com UV + Vis + IV (Db^* padrão = - 6,8 e Db^* comum = - 0,9), com a mesma potência de radiação visível nos dois casos.

Portanto, a radiação visível causa o desamarelecimento do cabelo branco, independente da sua cor inicial. Este comportamento é um efeito observado em todos os polímeros biológicos e orgânicos. ^{49, 50} Quando fibras poliméricas são expostas à

radiação visível, somente alguns cromóforos coloridos podem absorver seletivamente esses comprimentos de onda e se mover para um estado excitado. Neste estado reagem com oxigênio da atmosfera ou se decompõem para formar produtos sem cor.⁵¹

A lâmpada de mercúrio tem um espectro de emissão descontínuo, diferentemente da emissão solar. Por este motivo, foi realizada uma comparação da variação de cor do cabelo branco após a exposição à lâmpada de mercúrio e ao sol. As Figuras 12 e 13 apresentam os resultados. (No anexo encontra-se a Tabela com os valores de DL^* , Da^* , Db^* e DE^* .)

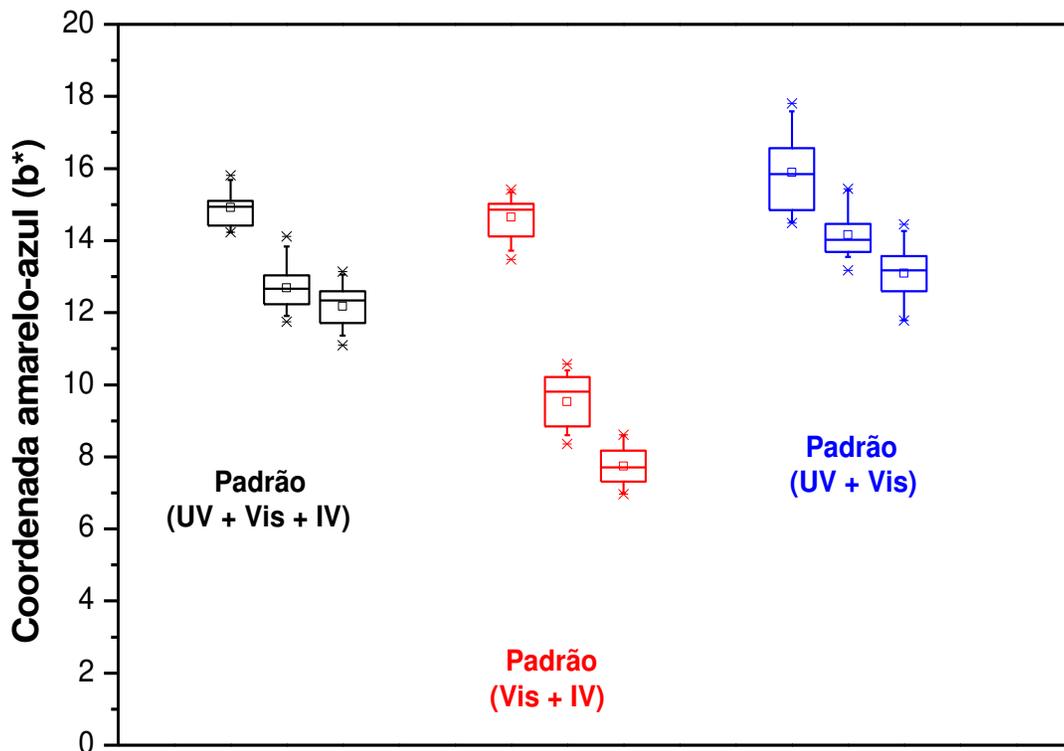


Figura 12: Valores da coordenada amarelo-azul de cabelo branco padrão após exposição à radiação solar. (●): exposição ao UV + Vis + IV; (●): exposição ao Vis + IV; (●) exposição ao UV + Vis. Inicial, após 25 h e após 50 h de exposição. Duplicata de amostras e decuplicata de medida.

Vê-se na Figura 12 que o cabelo padrão desamareleceu em todos os casos ($Db^* < 0$), porém, este desamarelecimento foi mais pronunciado filtrando o UV

($Db^* = - 7$). O filtro para IV mostra que esta faixa não possui influência sobre a variação de cor do cabelo padrão na temperatura média do sol de 29°C, pois b^* das mechas irradiadas com filtro IV foi similar ao b^* das irradiadas sem filtro.

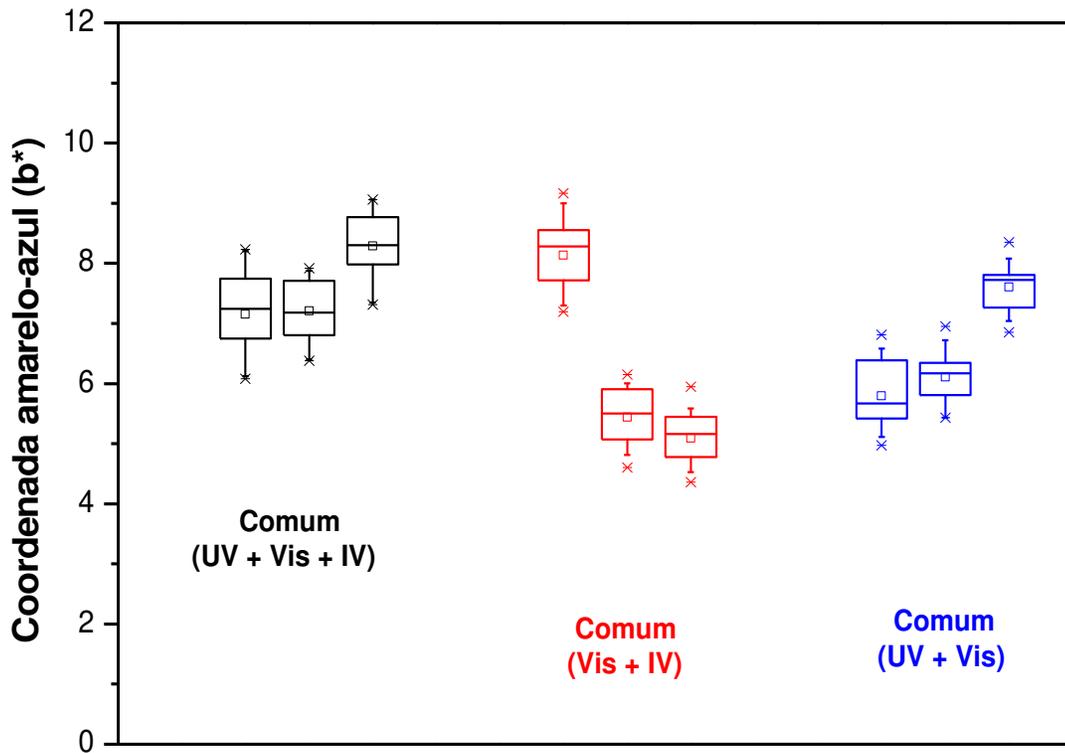


Figura 13: Valores da coordenada amarelo-azul de cabelo branco comum após exposição à radiação solar. (●): exposição ao UV + Vis + IV; (●): exposição ao Vis + IV; (●): exposição ao UV + Vis. Inicial, após 25 h e após 50 h de exposição. Duplicata de amostras e decuplicata de medida.

Vê-se na Figura 13 que o cabelo comum amareleceu na radiação total do sol ($Db^* = 1$) e desamareleceu com o filtro UV ($Db^* = - 3$). Novamente, a radiação IV não tem efeito significativo.

Estes resultados corroboram com os resultados obtidos com a lâmpada de mercúrio.

A literatura de lã ^{52, 36, 34} mostra resultados de amarelecimento após exposição à radiação ultravioleta. Ensaíamos lã neste trabalho para comparação com o cabelo branco. Os resultados são apresentados na Figura 14. (No anexo encontra-se a Tabela com os valores de DL*, Da*, Db* e DE*.)

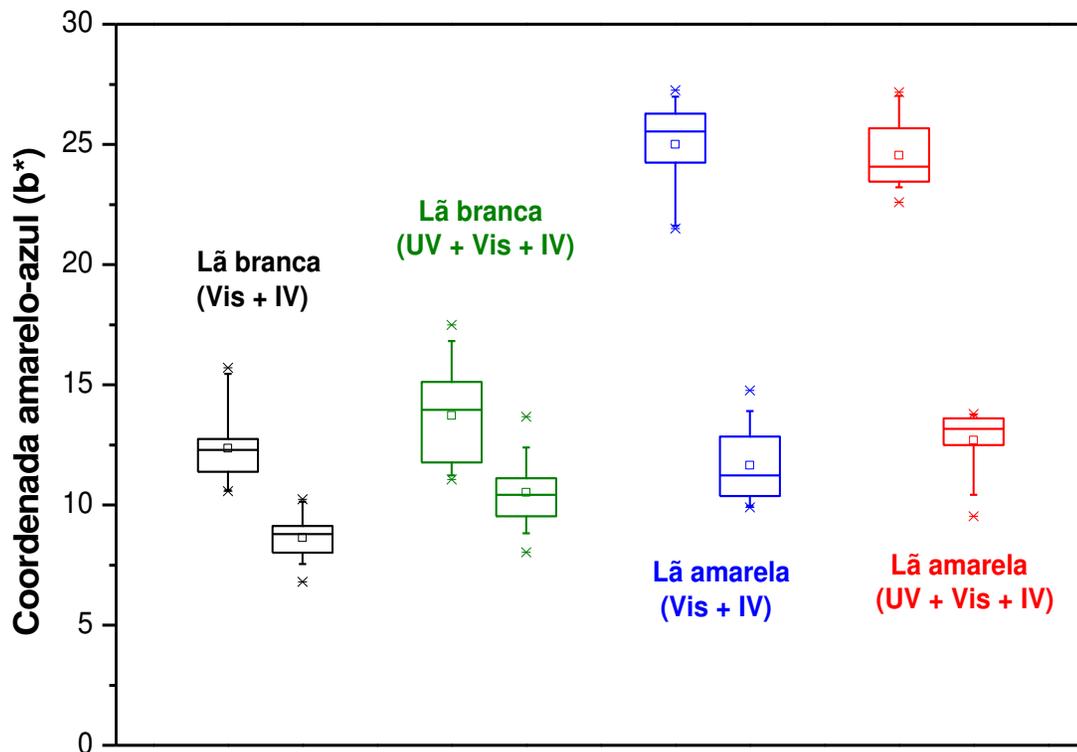


Figura 14: Valores da coordenada amarelo-azul de lã antes e após 586 h de exposição às radiações UV + Vis + IV ou somente Vis + IV da lâmpada de mercúrio. (●): lã branca exposta ao Vis + IV; (●): lã branca exposta ao UV + Vis + IV; (●): lã amarela exposta ao Vis + IV; (●): lã amarela exposta ao UV + Vis + IV. Duplicata de amostras e decuplicata de medida. 2 mW cm⁻² de radiação Vis em ambos os casos.

Vê-se que a lã desamareleceu em todos os casos, sendo este efeito mais pronunciado na lã amarela.

As Figuras 15 e 16 apresentam graficamente o comportamento do parâmetro b^* com o tempo de irradiação solar para lã amarela e branca, respectivamente. (No anexo encontra-se a Tabela com os valores de DL^* , Da^* , Db^* e DE^* .)

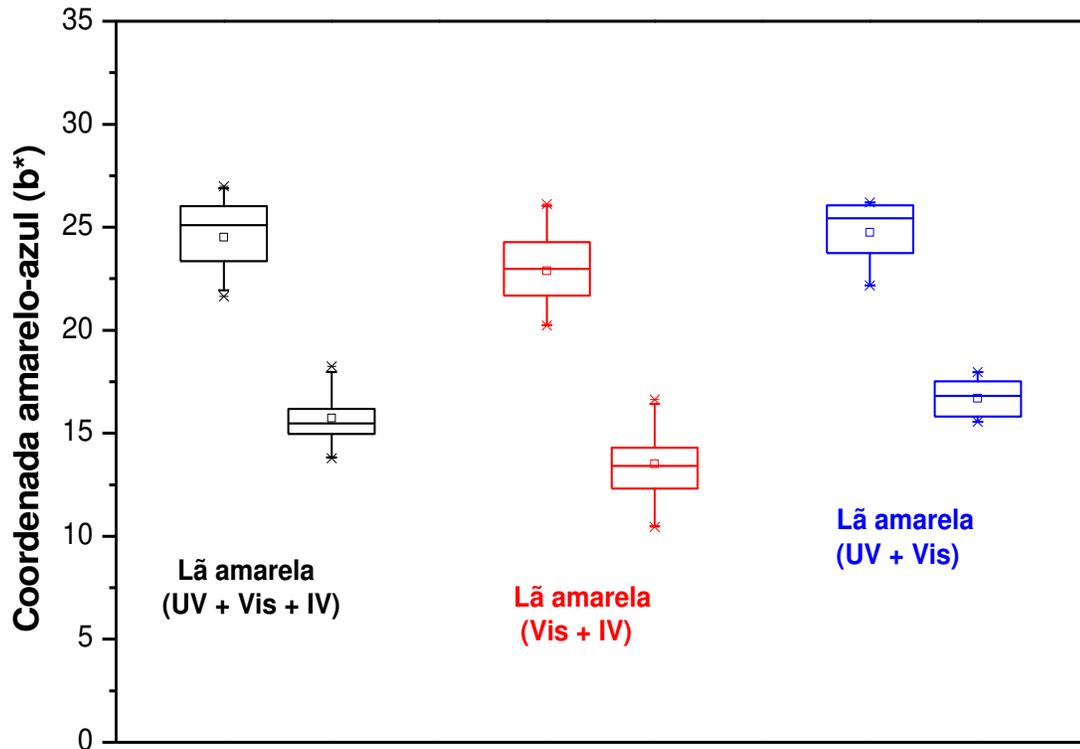


Figura 15: Valores da coordenada amarelo-azul de lã amarela antes e após 50 h de exposição à radiação solar. (●): exposição ao UV + Vis + IV, (●): exposição ao Vis + IV, (●): exposição ao UV + Vis.. Duplicata de amostras e decuplicata de medida.

Vê-se que a lã amarela desamareleceu em todos os casos. O desamarelecimento foi mais pronunciado filtrando o UV ($Db^* = -10,0$) do que com a radiação solar total ($Db^* = -8,6$), como observado com o cabelo padrão, que também é bastante amarelado inicialmente. O filtro para IV mostra que esta faixa não possui influência sobre a cor da lã.

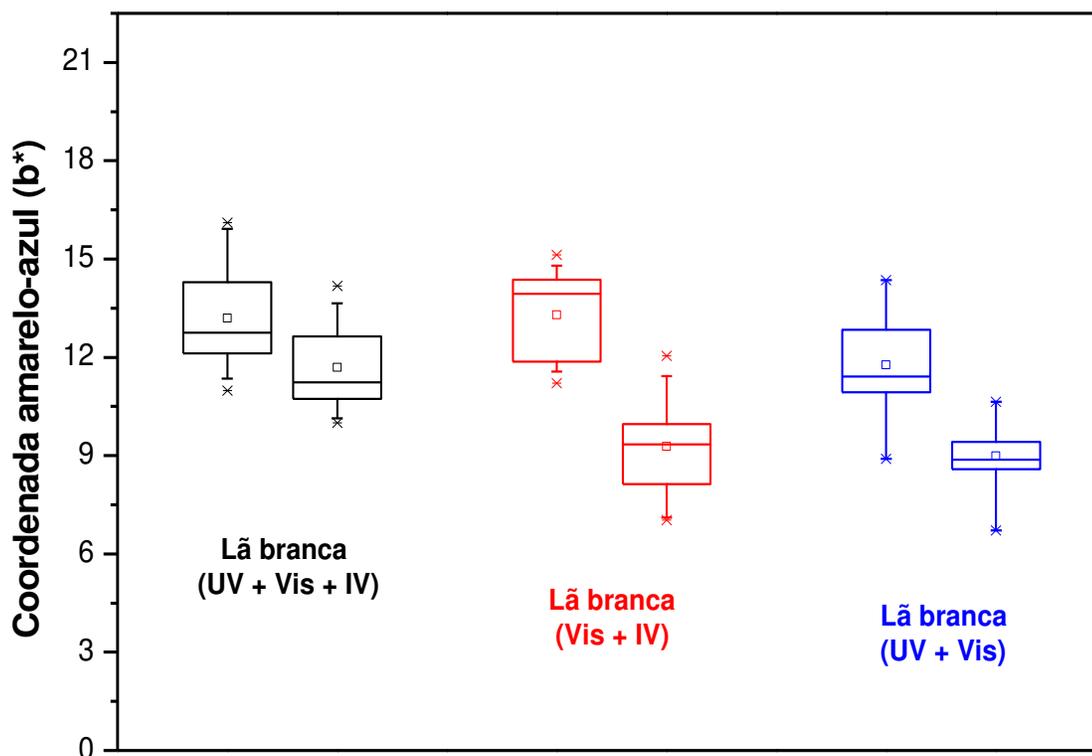


Figura 16: Valores da coordenada amarelo-azul de lã branca antes e após 50 h de exposição à radiação solar. (●): exposição ao UV + Vis + IV; (●): exposição ao Vis + IV; (●): exposição ao UV + Vis. Duplicata de amostras e decuplicata de medida.

Vê-se que a lã branca desamareleceu quando exposta à radiação solar total ($Db^* = - 1,9$); mas, filtrando o UV desamareleceu mais ($Db^* = - 4,3$), e também desamareleceu filtrando o IV ($Db^* = - 3,0$).

Assim, a irradiação com a lâmpada de vapor de mercúrio causa efeitos diferentes que a irradiação solar na lã. Os resultados de variação de cor da lã exposta ao sol concordam de forma geral com os resultados de variação de cor do cabelo branco mostrados anteriormente.

É importante notar que os resultados mostram que o amarelecimento da lã não está relacionado com a radiação solar.

4.1.1 Efeito da água

Estudos anteriores mostram que o cabelo e a lã brancos, após expostos à radiação ultravioleta, apresentam reações de degradação no escuro devido a não desativação dos radicais livres.^{53, 54} Sabe-se que estes radicais são instáveis na presença de água.⁵⁵ Os experimentos mostrados a seguir foram realizados para estudar a influência da água na desativação destes radicais livres através da análise de variação de cor das mechas brancas irradiadas e guardadas no escuro

A Tabela IV mostra os valores dos parâmetros de diferença de cor de cabelos brancos após a exposição à lâmpada de mercúrio. As mechas foram divididas em dois grupos; um foi lavado após cada 8 h de irradiação e o outro não. Todas as mechas ficaram 16 h no escuro após a irradiação para o estudo das reações de degradação no escuro.

Tabela IV: Valores médios dos parâmetros de diferença de cor de cabelos brancos padrão (após 202 h de exposição) e comum (após 234 h de exposição). As mechas foram irradiadas com lâmpada de mercúrio em períodos de 8 h e deixadas no escuro por 16 h. Duplicata de amostras e decuplicata de medida.

	DL*	Da*	Db*	DE*
Padrão sem lavagens *	0,1 ± 0,8	-0,6 ± 0,3	-5,9 ± 0,6	6,0 ± 0,6
Padrão com lavagens	0,9 ± 0,8	-1,2 ± 0,3	-6,3 ± 0,7	6,6 ± 0,7
Comum sem lavagens	0,4 ± 0,7	0,2 ± 0,1	1,5 ± 0,6	1,7 ± 0,7
Comum com lavagens	0,2 ± 1,0	0,3 ± 0,2	1,9 ± 0,8	2,1 ± 0,8

* Valores de referência interna:

Padrão sem lavagens:	L* = 71,6 ± 0,6;	a* = 0,2 ± 0,2;	b* = 20,7 ± 0,6
Padrão com lavagens:	L* = 71,6 ± 0,9;	a* = 0,6 ± 0,2;	b* = 21,4 ± 0,5
Comum sem lavagens:	L* = 73,4 ± 0,7;	a* = -0,5 ± 0,2;	b* = 10,1 ± 0,4
Comum com lavagens:	L* = 74,3 ± 0,9;	a* = -0,7 ± 0,1;	b* = 9,6 ± 0,8

Vê-se na Tabela IV que, como esperado, o cabelo padrão se tornou menos amarelo ($Db^* = -6$) após 202h de irradiação e o cabelo comum se tornou mais amarelo ($Db^* = 2$) após 234 h de irradiação. Comparando valores de variação de cor de cabelos sem lavagens e com lavagens sempre após as irradiações observa-se que as lavagens não influenciaram as reações no escuro neste experimento.

A Figura 17 representa graficamente o comportamento do parâmetro b^* com o tempo de irradiação na lâmpada de vapor de mercúrio.

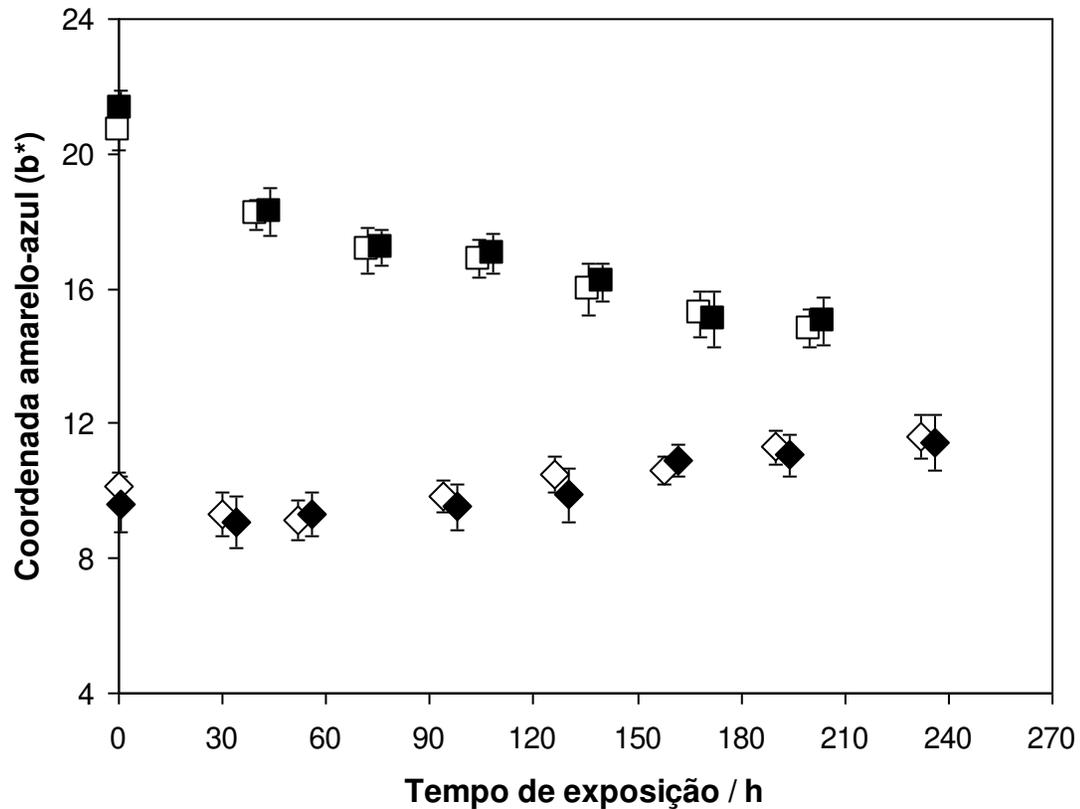


Figura 17: Valores da coordenada amarelo-azul de cabelo branco após a exposição à radiação total da lâmpada de mercúrio, em função do tempo de exposição. (\square): padrão controle; (\blacksquare): padrão lavado após cada 8 h de exposição; (\diamond): comum controle; (\blacklozenge): comum lavado após cada 8 h de exposição. Duplicata de amostras e decuplicata de medida.

Vê-se que, como mostrado na Figura 17, o cabelo padrão desamareleceu ($Db^* = -5,9$) e o cabelo comum amareleceu ($Db^* = 1,5$), após irradiado com a lâmpada de mercúrio, independentemente de ter sido lavado ou não após cada período de irradiação.

A Figura 18 mostra valores da coordenada b^* de mechas lavadas e sem lavar deixadas no escuro por 1 ano após a irradiação.

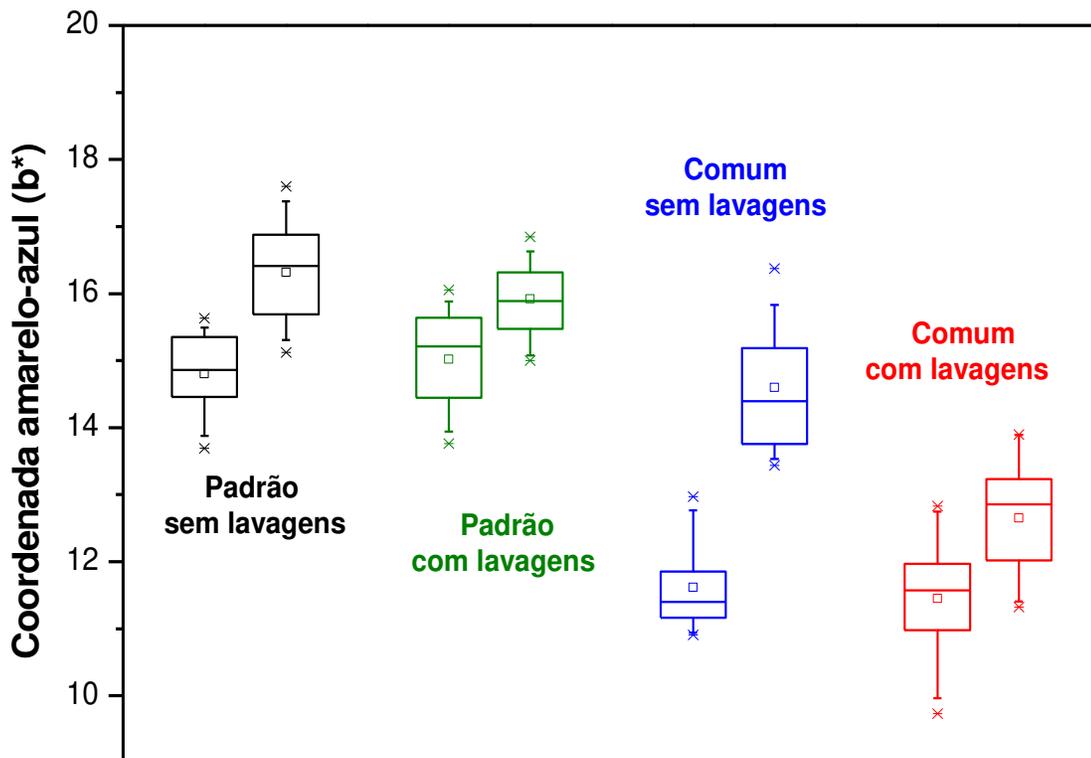


Figura 18: Valores da coordenada amarelo-azul de cabelo branco após a exposição à radiação total da lâmpada de mercúrio e deixados no escuro por 1 ano. (●) padrão controle, após 202 h de irradiação e após 1 ano no escuro; (●): padrão com lavagens, após 202 h de irradiação e após 1 ano no escuro; (●): comum controle, após 234 h de irradiação e após 1 ano no escuro; (●): comum com lavagens, após 234 h de irradiação e após 1 ano no escuro. Duplicata de amostras e decuplicata de medida.

Vê-se na Figura 18 que o cabelo que não foi lavado antes de ser guardado no escuro possui um Db^* maior do que o cabelo que foi lavado antes de ser guardado. Para o cabelo padrão, Db^* sem lavagens é de 1,5 e Db^* com lavagens é de 0,9, para o cabelo comum, Db^* sem lavagens é de 3,0 e Db^* com lavagens é de 1,2. Em todos os casos, o cabelo branco amareleceu depois de guardado no escuro, este amarelecimento foi mais pronunciado nas mechas que não foram lavadas, mostrando

que reações no escuro estão ocorrendo e que as lavagens desativam radicais formados após a exposição à radiação total da lâmpada de mercúrio.

Em outro experimento, irradiamos mechas secas e mechas molhadas. A Tabela V apresenta os resultados obtidos.

Tabela V: Valores médios dos parâmetros de diferença de cor de cabelo branco após a exposição à radiação total (UV + Vis + IV) da lâmpada de mercúrio. Cabelo irradiado seco ou a 100% de umidade relativa. Foi utilizada mecha única e decuplicata de medida.

	Tempo / h	DL*	Da*	Db*	DE*
Seca *	24	1,2 ± 0,9	-0,1 ± 0,2	-1,1 ± 0,5	1,9 ± 0,6
	56	1,0 ± 0,8	-0,2 ± 0,2	-2,2 ± 0,5	2,5 ± 0,5
	88	1,2 ± 0,8	-0,4 ± 0,2	-3,0 ± 0,5	3,4 ± 0,4
100% umidade relativa	24	-0,5 ± 1,3	0,1 ± 0,2	-0,8 ± 0,8	1,3 ± 1,2
	56	-0,6 ± 0,3	0,5 ± 0,2	-0,1 ± 0,6	1,0 ± 0,2
	88	-1,0 ± 0,5	0,6 ± 0,2	-0,3 ± 0,6	1,3 ± 1,2

* Valores de referência interna:

Padrão seca: $L^* = 68,2 \pm 1,1$; $a^* = 0,5 \pm 0,1$; $b^* = 18,0 \pm 0,6$

Padrão 100% umidade relativa: $L^* = 68,9 \pm 0,6$; $a^* = 0,1 \pm 0,2$; $b^* = 16,0 \pm 0,6$

Observa-se na Tabela V que o cabelo irradiado a 100% de umidade relativa não teve uma mudança de cor significativa ($DE^* = 1,3$). Para o cabelo seco ($DE^* = 3,4$) o parâmetro b^* é o que mais contribui para a mudança de cor total, como era esperado.

Este resultado é contrário ao observado na lã, que amarela mais rápido quando irradiada úmida.³⁴

Os resultados da Tabela V e Figura 18 indicam que a água possui influência na desativação de radicais livres após a irradiação da lâmpada de mercúrio.

Muitas pessoas lavam o cabelo na água quente do chuveiro, podendo gerar danos a sua estrutura. O experimento a seguir foi realizado para verificar o efeito da água a 40°C na variação de cor do cabelo branco. A tabela VI a seguir mostra os valores obtidos para a variação em L^* , a^* , b^* , e DE^* de cabelo branco após tratamentos com água a 40°C durante diferentes intervalos de tempo.

Tabela VI: Valores médios dos parâmetros de diferença de cor obtidos para cabelo branco após tratamento com água Milli-Q a 40°C durante 1, 2 e 3 h. Foi utilizada duplicata de amostras de cabelo padrão e cabelo comum.

	Tempo / h	DL*	Da*	Db*	DE*
Padrão *	1	0,3 ± 0,9	0,1 ± 0,3	0,0 ± 0,5	1,0 ± 0,4
	2	0,0 ± 1,1	0,1 ± 0,2	-0,7 ± 0,8	1,3 ± 0,7
	3	0,4 ± 0,8	0,0 ± 0,2	-0,5 ± 0,7	1,1 ± 0,5
Comum	1	-0,4 ± 1,4	0,0 ± 0,3	-0,4 ± 0,5	1,3 ± 0,9
	2	-0,2 ± 0,9	0,1 ± 0,2	-0,2 ± 0,4	0,9 ± 0,5
	3	-0,3 ± 1,0	0,0 ± 0,2	-0,2 ± 0,5	0,9 ± 0,7

* Valores de referência interna:

Padrão L* = 68,9 ± 1,1; a* = -0,1 ± 0,3; b* = 15,1 ± 1,0
 Comum L* = 73,9 ± 1,0; a* = -0,4 ± 0,1; b* = 11,5 ± 0,4

Vê-se que não ocorre variação de cor significativa após o tratamento, tanto para o cabelo padrão quanto para o comum.

4.1.2 Efeito do tratamento com H₂O₂

O cabelo branco padrão é amarelado (b* = 13). Após a oxidação com H₂O₂ ocorre desamarelecimento (b* = 7,8), mostrando que os cromóforos amarelos não são produtos de oxidação química.

A Figura 19 mostra valores da coordenada b* de cabelo branco padrão tratado com H₂O₂ submetido à radiação da lâmpada de mercúrio. (No anexo está a Tabela com os valores de DL*, Da*, Db* e DE*.)

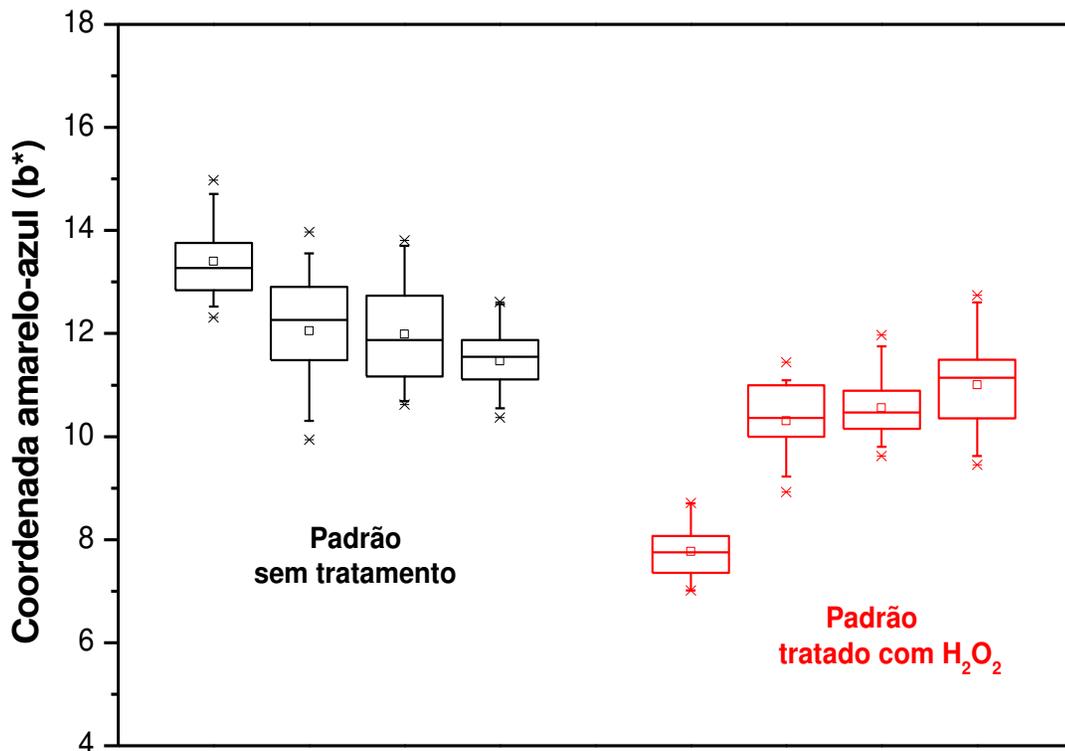


Figura 19: Valores da coordenada amarelo-azul de cabelo branco padrão tratado com peróxido de hidrogênio e irradiado com lâmpada de mercúrio. (●): controle; (●): tratado com peróxido. Inicial, após 16, 32 e 48 h de irradiação. Duplicata de amostras e decuplicata de medida.

Vê-se na Figura 19 que as mechas tratadas com peróxido após exposição à lâmpada de mercúrio amareleceram ($Db^* = 3$). Este comportamento pode ser devido a que os cabelos descoloridos possuem menos cistinas, por causa da oxidação parcial a ácido cisteíco. A cistina é o ponto inicial de ataque da radiação, e é considerada um foto protetor da fibra.⁵² A diminuição dos cromóforos amarelos também pode ser a explicação para este comportamento, pois o amarelecimento inicial do cabelo branco interfere na sua variação de cor quando ele é irradiado.

4.2 Efeito da radiação IV na cor

Na literatura encontram-se resultados da relação da radiação infravermelha (50°C) com o amarelecimento de cabelo branco, ³⁸. Estudamos melhor esta relação.

A Figura 20 mostra valores de b^* de cabelos brancos após exposição ao IV da estufa a 53°C. (No anexo encontra-se a Tabela com os valores de DL^* , Da^* , Db^* e DE^* .)

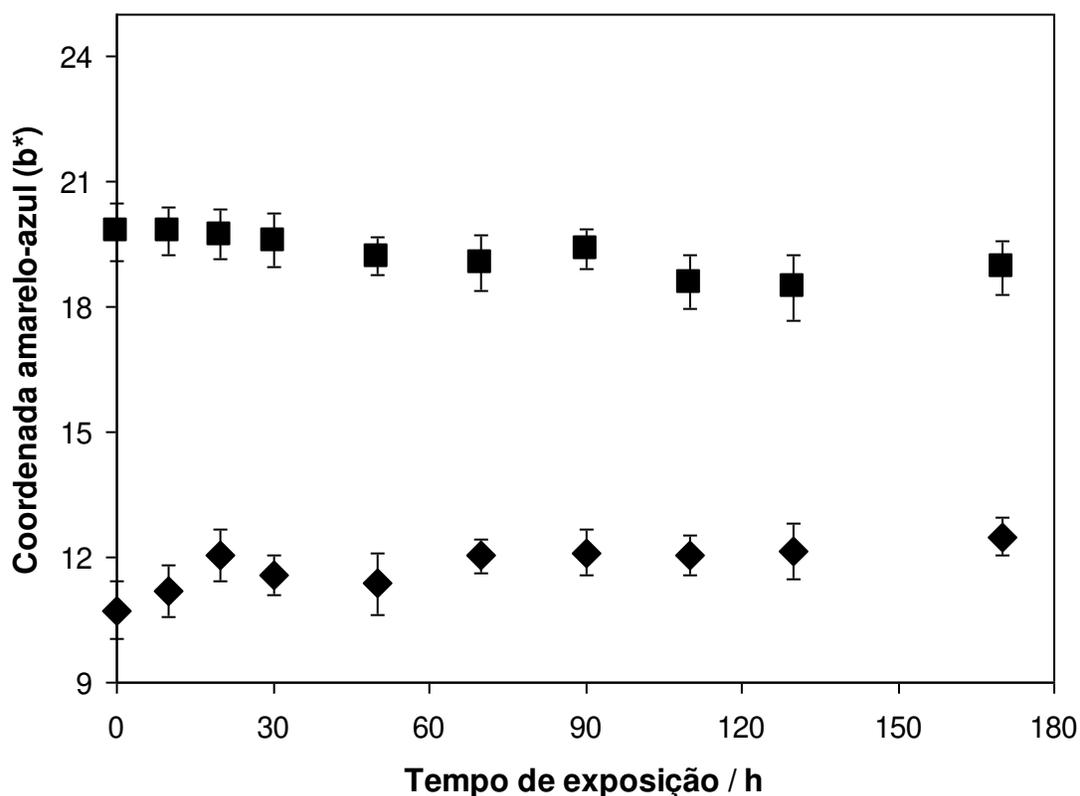


Figura 20: Valores da coordenada amarelo-azul de cabelo branco após a exposição à radiação IV da estufa a 53°C, em função de tempo de exposição. (■): cabelo padrão; (◆): cabelo comum. Duplicata de amostras e decuplicata de medida.

A 53°C o valor de b^* pouco se alterou. O cabelo comum amareleceu ($Db^* = 1,4$), enquanto que o cabelo padrão sofreu um leve desamarelecimento ($Db^* = - 1,3$). Portanto, esta temperatura não mostrou ter um efeito determinante no amarelecimento do cabelo branco.

No cotidiano das pessoas, o cabelo branco entra em contato com temperaturas mais altas quando exposto a chapa de aquecimento ou ao secador de cabelo, que podem chegar a temperaturas maiores do que 100°C. O experimento a seguir foi realizado para simular a realidade de uma pessoa que possui cabelo branco e utiliza secadores de cabelo. A tabela VII mostra os valores obtidos para a variação de cor de cabelos brancos após submetidos ao calor produzido pelo secador por 50 min. Utilizaram-se mechas secas e mechas lavadas, colocadas para secar no secador de cabelo.

Tabela VII: Valores médios dos parâmetros de diferença de cor de cabelo branco submetido por 50 min ao calor do secador a 82°C. Duplicata de amostras e decuplicata de medida.

	DL*	Da*	Db*	DE*
Padrão *	-0,5 ± 1,1	0,0 ± 0,3	-0,2 ± 1,2	1,6 ± 0,6
Padrão com lavagens	0,3 ± 1,0	-0,1 ± 0,2	-0,2 ± 0,9	1,3 ± 0,5
Comum	-0,2 ± 1,0	-0,1 ± 0,1	1,3 ± 0,9	1,8 ± 0,6
Comum com lavagens	-0,4 ± 1,3	0,0 ± 0,1	0,1 ± 0,8	1,3 ± 0,9

* Valores de referência interna:

Padrão:	L* = 69,8 ± 0,7; a* = -0,2 ± 0,3; b* = 16,3 ± 1,1
Padrão com lavagens:	L* = 69,9 ± 0,8; a* = 0,1 ± 0,2; b* = 15,5 ± 0,7
Comum:	L* = 71,8 ± 1,3; a* = -0,6 ± 0,1; b* = 7,8 ± 0,7
Comum com lavagens:	L* = 73,5 ± 1,3; a* = -0,5 ± 0,1; b* = 5,6 ± 0,8

O cabelo comum sem lavagens torna-se mais amarelo após a exposição ao secador ($Db^* = 1,3$) com apenas 50 min de exposição. Nenhuma diferença é observada no comportamento das mechas lavadas e do cabelo padrão neste tempo de exposição.

Para simular o efeito do calor do secador de cabelo de uma maneira mais uniforme, as mechas foram colocadas na estufa a 81°C. Neste experimento também se estudou o efeito de lavagem na desativação de radicais livres.

A tabela VIII mostra os valores dos parâmetros de diferença de cor de cabelo e lâ brancos após a irradiação a 81°C, com e sem lavagens.

Tabela VIII: Valores médios dos parâmetros de diferença de cor de cabelo branco e lã irradiados em estufa, a 81°C. Mechas de cabelo irradiadas por 170 h, em períodos de 10 h, lavadas ou não, e deixadas no escuro por 14 h. Mechas de lã irradiadas por 586 h. Duplicata de mecha e decuplicata de medida.

	DL*	Da*	Db*	DE*
Padrão sem lavagens *	0,9 ± 0,8	0,6 ± 0,5	3,0 ± 1,0	3,3 ± 1,0
Padrão com lavagens	-0,4 ± 0,9	0,2 ± 0,3	2,3 ± 0,9	2,5 ± 0,8
Comum sem lavagens	-1,4 ± 1,0	0,4 ± 0,2	8,6 ± 1,0	8,8 ± 0,9
Comum com lavagens	-1,8 ± 1,1	0,0 ± 0,3	7,0 ± 1,5	7,4 ± 1,2
Lã amarela	-0,5 ± 1,6	0,7 ± 0,7	1,7 ± 1,9	2,8 ± 1,3
Lã branca	-1,9 ± 1,9	-0,6 ± 0,5	1,7 ± 1,2	3,1 ± 1,5

* Valores de referência interna:

Padrão 81°C:	L* = 71,6 ± 0,9;	a* = 0,6 ± 0,2;	b* = 20,1 ± 1,0
Padrão com lavagens 81°C:	L* = 70,4 ± 0,9;	a* = -0,1 ± 0,3;	b* = 19,1 ± 1,0
Comum 81°C:	L* = 75,2 ± 0,9;	a* = 0,0 ± 0,3;	b* = 10,9 ± 0,9
Comum com lavagens 81°C:	L* = 74,0 ± 0,7;	a* = -0,7 ± 0,1;	b* = 10,7 ± 1,0
Lã amarela 81°C:	L* = 65,6 ± 1,6;	a* = 1,3 ± 0,9;	b* = 24,8 ± 1,4
Lã branca 81°C:	L* = 63,6 ± 2,4;	a* = 0,7 ± 0,4;	b* = 12,6 ± 1,3

A lã a 81°C não sofreu variação de cor significativa, talvez porque já se encontra bastante amarelada inicialmente.

A 81°C ambos os tipos de cabelo tornaram-se mais amarelos. Esse efeito foi mais pronunciado no cabelo comum ($Db^* = 8,6$) do que no padrão ($Db^* = 3,0$). As mechas que foram lavadas periodicamente tiveram comportamento similar àquelas que não foram lavadas; portanto, as lavagens não influenciaram as reações no escuro neste experimento.

A Figura 21 mostra valores da coordenada b^* de cabelo branco com o tempo de exposição na estufa a 81°C.

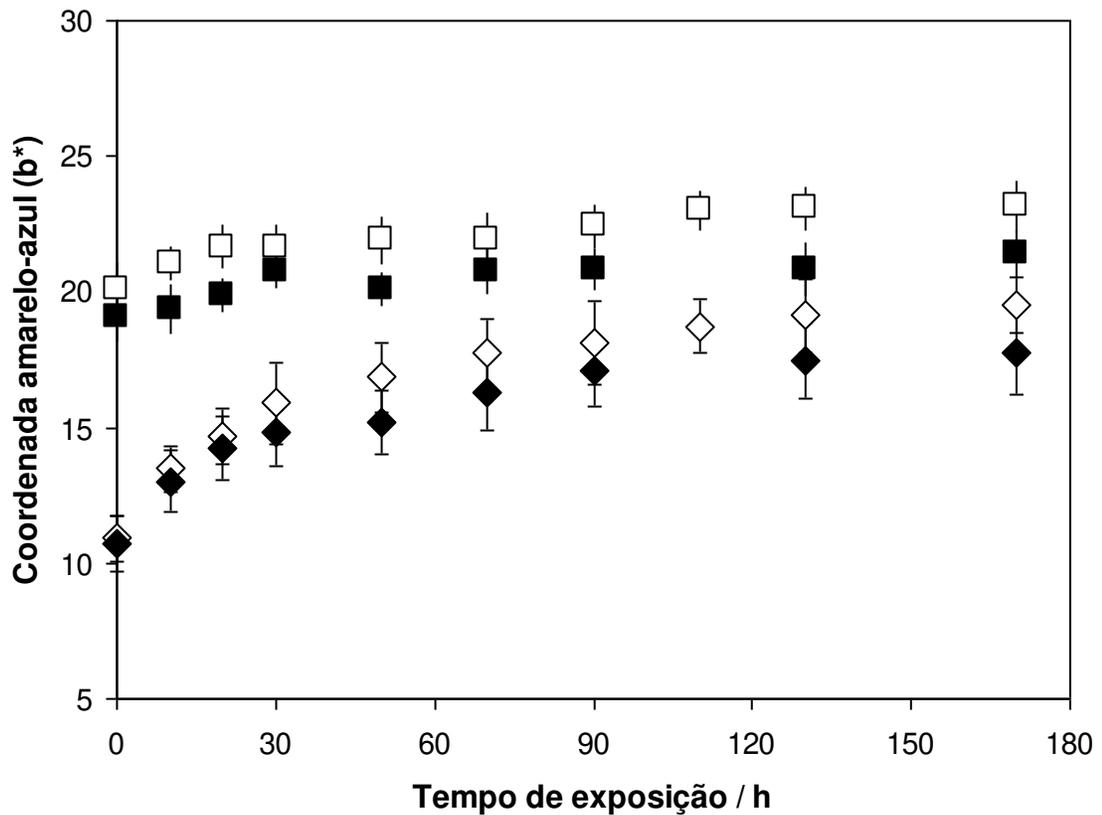


Figura 21: Valores da coordenada azul-amarelo de cabelo branco após a exposição à radiação IV da estufa a 81°C, em função de tempo de exposição. (■): padrão, mechas lavadas após cada 10 h de exposição; (□): padrão, mechas não lavadas; (◆): comum, mechas lavadas após cada 10 h de exposição; (◇): comum, mechas não lavadas. Duplicata de amostras e decuplicata de medida.

A Figura 22 mostra resultados de valores da coordenada b* após exposição à estufa a 81°C de mechas de cabelo branco com lavagens e controle e deixadas no escuro por 1 ano após a exposição.

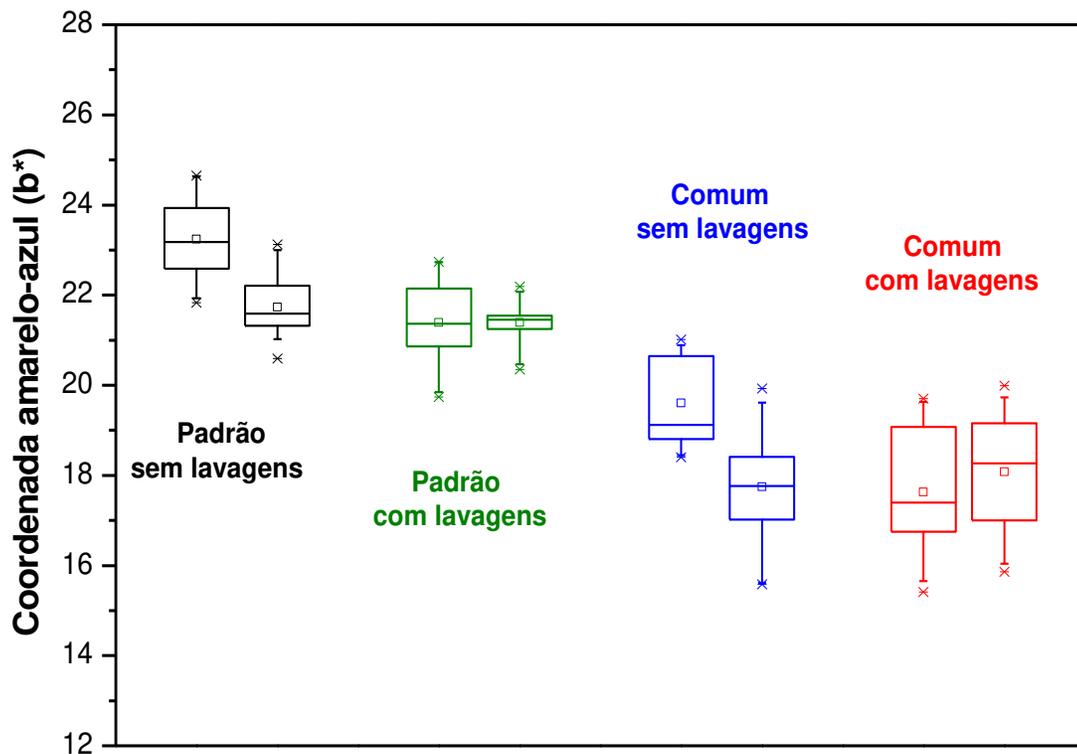


Figura 22: Valores da coordenada amarelo-azul de cabelo branco após a exposição à estufa a 81°C por 170 h e deixados no escuro por 1 ano. (●) padrão controle; (●): padrão com lavagens; (●): comum controle; (●): comum com lavagens. Duplicata de amostras e decuplicata de medida.

Vê-se na Figura 22 que o cabelo que foi lavado antes de ser guardado no escuro não mudou seu valor de b^* ; já o cabelo que foi guardado sem lavar desamareleceu. Para o cabelo padrão, Db^* sem lavagens é de - 1,5 e para o cabelo comum, Db^* sem lavagens é de - 1,9. O cabelo branco sem lavagens desamareleceu depois de guardado no escuro, mostrando que radicais livres podem ter sido formados durante a radiação infravermelha.

4.3 Efeito da radiação UV, Vis e IV nas propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas do cabelo estão relacionadas, sobretudo com as regiões cristalinas do cabelo; portanto, variações nestas propriedades mostram mudanças que ocorrem no córtex.

A Tabela IX mostra resultados de medidas de tensão x deformação de 53 fios de cada mecha de cabelo branco padrão. Os fios que não se comportaram de acordo com o esperado foram excluídos dos cálculos. No anexo estão os gráficos de tensão x deformação específica obtidos neste experimento.

Tabela IX: Valores de variação total de cor e propriedades mecânicas de cabelo branco. Foi utilizado cabelo padrão controle e após 480 h de irradiação total da lâmpada de mercúrio, irradiação da lâmpada de mercúrio sem UV e exposição à estufa a 81°C. Os valores apresentados são a média de cerca de 50 fios.

	DE*	Diâmetro (µm)	Força Máxima (N)	Tensão Máxima (10 ¹ MPa)	Alongamento Máximo (%)	Módulo de Elasticidade (10 ³ MPa)
Controle	0,9	58 ± 11	0,8 ± 0,3	31,1 ± 10,1	11,8 ± 1,3	27,1 ± 9,5
Lâmpada (UV + Vis + IV)	4,8	56 ± 11	0,7 ± 0,2	28,7 ± 6,3	10,8 ± 1,3	28,8 ± 5,4
Lâmpada (Vis + IV)	6,1	57 ± 11	0,7 ± 0,2	25,7 ± 6,2	10,6 ± 1,2	24,4 ± 6,3
Estufa (IV a 81°C)	2,3	54 ± 9	0,7 ± 0,3	29,9 ± 5,9	11,3 ± 1,1	29,0 ± 6,2

Analisando a Tabela IX não é possível observar diferenças significativas nos valores médios das propriedades mecânicas de nenhum dos grupos de cabelo. Entretanto, aplicando-se análise de variância (dados em anexo), vê-se que para a tensão na força máxima ($p = 0,0023$), alongamento máximo ($p < 0,0001$) e módulo de elasticidade ($p = 0,0040$), os valores de média quadrática entre grupos são maiores que os valores de média quadrática dentro dos grupos, implicando que há diferença entre os tratamentos.

Vê-se na Tabela IX que o cabelo irradiado sem UV possui menor valor de tensão na força máxima e de alongamento máximo, significativamente diferente do controle. O cabelo branco irradiado sem o UV possui maior valor de DE* de todos os grupos (DE* = 6,1). O cabelo branco exposto ao visível desamarela. Desta forma, a degradação dos cromóforos amarelos presentes no córtex, diminuiu o valor destas propriedades mecânicas do cabelo. (No anexo vê-se que estes valores diferem com 95% de confiança no teste t.)

O alongamento máximo é o parâmetro que mostra maior diferença entre os grupos: todos os grupos tratados possuem diferença significativa do controle, e em todos os casos, o alongamento máximo diminuiu. Para o módulo de elasticidade nenhum dos grupos que passaram por tratamento difere significativamente do controle.

Portanto, a degradação dos cromóforos amarelos pode estar relacionada com a variação das propriedades mecânicas da fibra.

4.4 Caracterização dos cromóforos

Como não há informações sobre a estrutura dos cromóforos amarelos formados no cabelo branco, tentou-se retirá-los através de extração com diferentes solventes orgânicos.

A Tabela X mostra a variação na coordenada b* de cabelo branco padrão controle e após extração com diferentes solventes orgânicos.

Tabela X: Valores de variação na coordenada b* após extração por 24 h com diferentes solventes orgânicos.

	Éter Etílico	Clorofórmio	Acetona	Etanol
Db*	0,5 ± 0,4	0,0 ± 0,9	0,0 ± 0,7	0,3 ± 0,5

Vê-se na Tabela X que os cromóforos amarelos não foram extraídos do cabelo padrão. Este resultado mostra que estes cromóforos possuem forte interação com as outras estruturas do cabelo ou eles estão localizados no córtex do cabelo.

4.4.1 Caracterização no UV - Vis

Foram preparadas soluções de cabelo branco com diferentes tonalidades de amarelo e foram obtidos espectros de absorbância no UV - Vis, visando verificar as mudanças ocorridas na absorção do cabelo branco.

A Figura 23 mostra a absorbância de soluções de cabelo branco padrão.

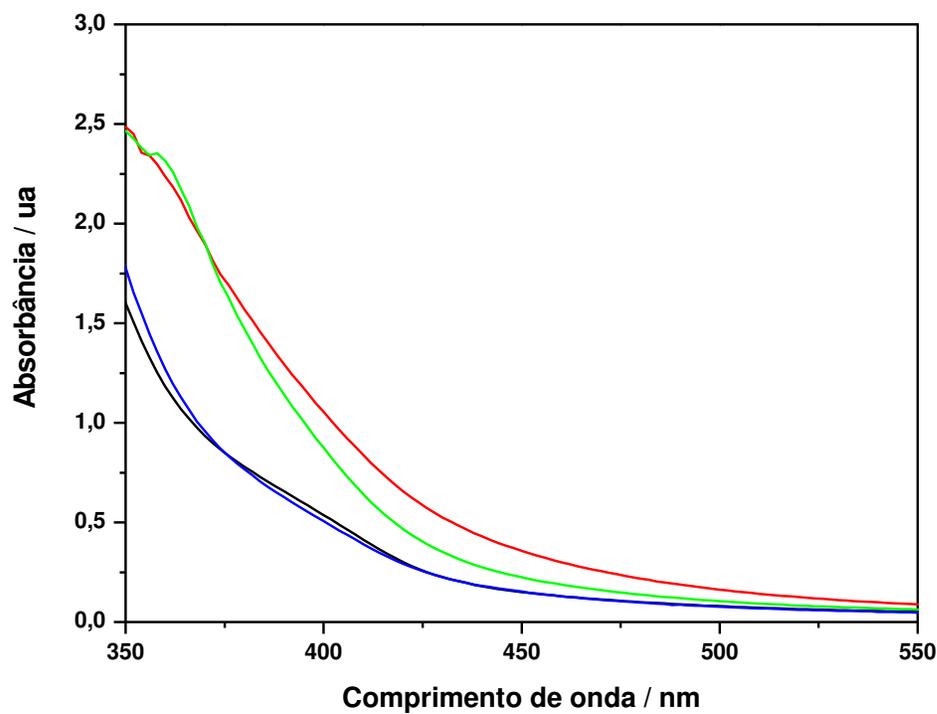


Figura 23: Absorbância de soluções de cabelo branco padrão em hidróxido de sódio $1,00 \text{ mol L}^{-1}$. (●): cabelo padrão controle com $b^* = 16,0$; (●): cabelo padrão, irradiação total com $b^* = 11,1$; (●): cabelo padrão, irradiação sem UV com $b^* = 8,3$; (●): cabelo padrão, somente radiação IV (81°C) com $b^* = 17,5$. Soluções 0,100% (m/m).

Vê-se na Figura 23 que não há uma relação entre a quantidade de cromóforos amarelos presentes na fibra e sua absorção. O cabelo branco irradiado com lâmpada de mercúrio se torna menos amarelo ($b^* = 11,1$), porém sua solução absorve mais na região de 400 nm do que a solução de cabelo controle, que é mais amarela ($b^* = 16,0$).

A Figura 24 mostra a absorbância de soluções de cabelo branco comum.

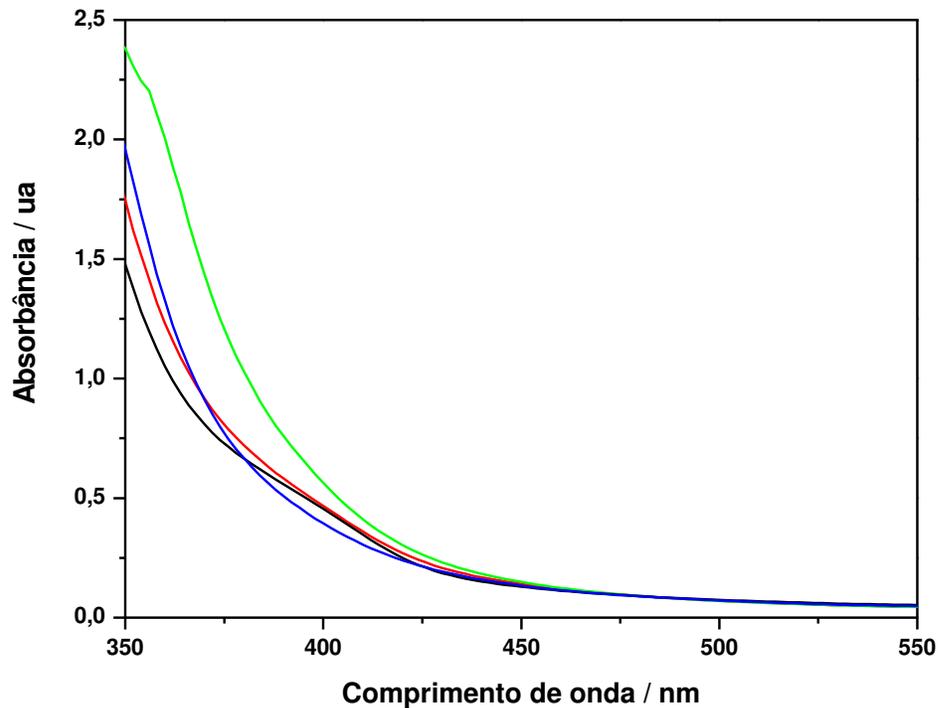


Figura 24: Absorbância de soluções de cabelo branco comum em hidróxido de sódio. (●): cabelo comum controle com $b^* = 8,7$; (●): cabelo comum, radiação total com $b^* = 7,6$; (●): cabelo comum, radiação sem UV com $b^* = 5,1$; (●): cabelo comum, somente radiação IV com $b^* = 12,0$. Soluções 0,100% (m/m).

Vê-se também na Figura 24 que não há uma relação entre a quantidade de cromóforos amarelos presentes na fibra e sua absorção. O cabelo branco exposto à estufa a 81°C se torna mais amarelo ($b^* = 12,0$), porém sua solução absorve menos na região de 400 nm do que a solução de cabelo controle, que é bem menos amarela ($b^* = 8,7$).

Aminoácidos do cabelo, como cistina, fenilalanina, tirosina e triptofano, absorvem luz principalmente na faixa de 250 a 310 nm. Para estudar a absorbância nesta faixa as soluções das Figuras 23 e 24 foram diluídas 80 vezes; as Figuras 25 e 26 mostram os espectros.

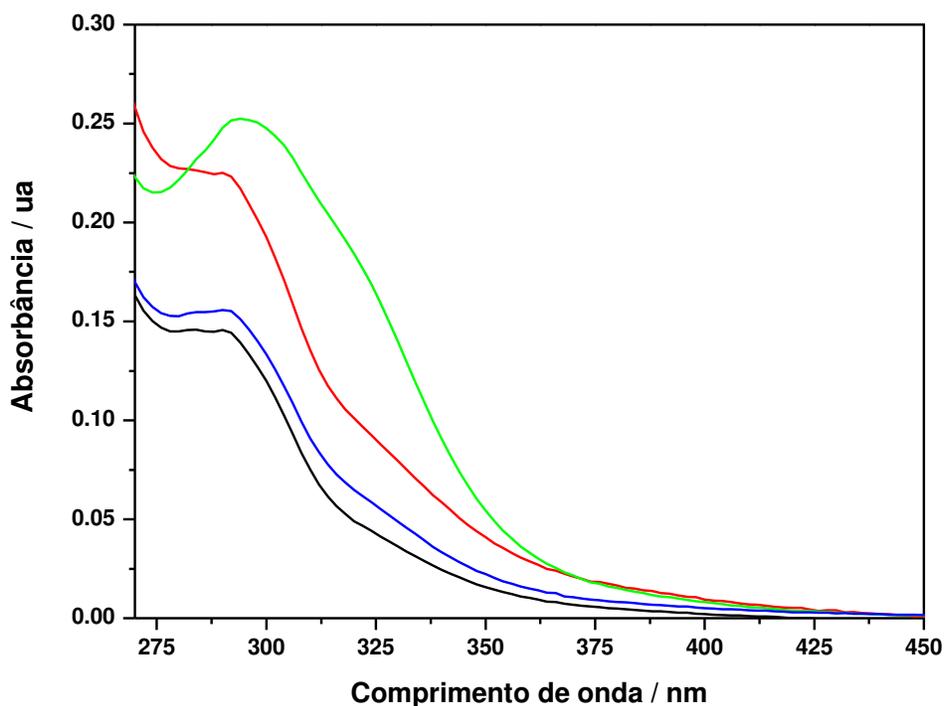


Figura 25: Absorbância de soluções de cabelo branco padrão em hidróxido de sódio. (●): cabelo padrão controle com $b^* = 16,0$; (●): cabelo padrão, radiação total com $b^* = 11,1$; (●): cabelo padrão, radiação sem UV com $b^* = 8,3$; (●): cabelo padrão, somente radiação IV com $b^* = 17,5$;

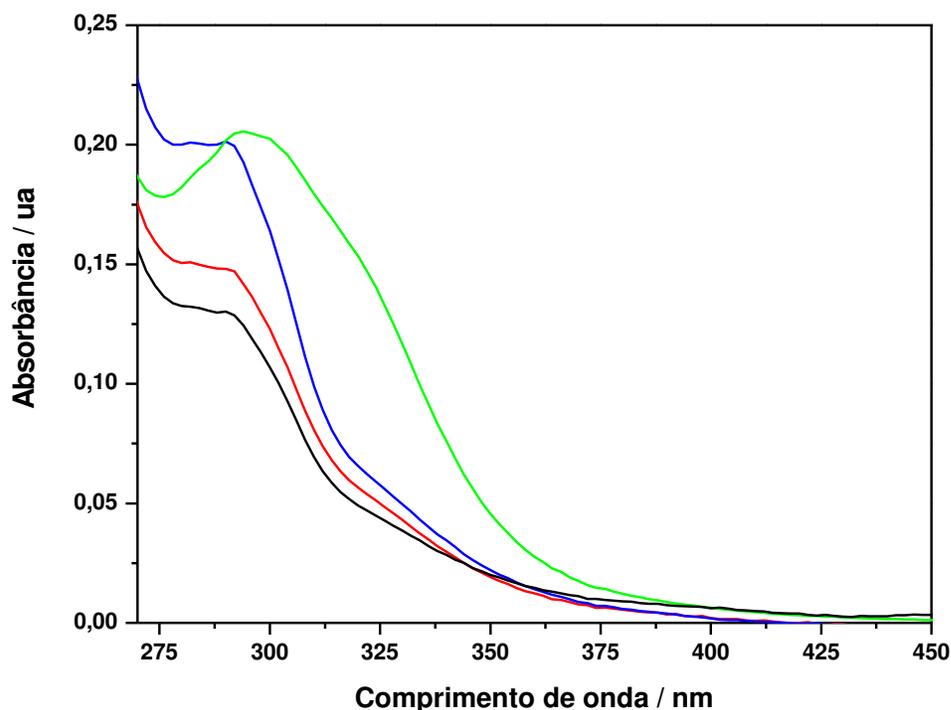


Figura 26: Absorvância de soluções de cabelo branco comum em hidróxido de sódio. (●): cabelo comum controle com $b^* = 8,7$; (●): cabelo comum, radiação total com $b^* = 7,6$; (●): cabelo comum, radiação sem UV com $b^* = 5,1$; (●): cabelo comum, somente radiação IV com $b^* = 12,0$.

Vê-se nas Figuras 25 e 26 que a absorvância da solução de cabelo branco tratado com irradiação total da lâmpada de mercúrio é a que mais difere das outras, apresentando uma banda de absorção em 320 nm. Tanto o cabelo padrão quanto o cabelo comum apresentam este comportamento.

4.4.2 Caracterização no IV

No intuito de caracterizar os cromóforos amarelos formados no cabelo branco foram obtidos espectros no infravermelho através da técnica de ATR. (Em anexo os espectros e as fotos da parte do cabelo em que foram realizadas as medidas.)

As Figuras 27 e 28 mostram estes espectros.

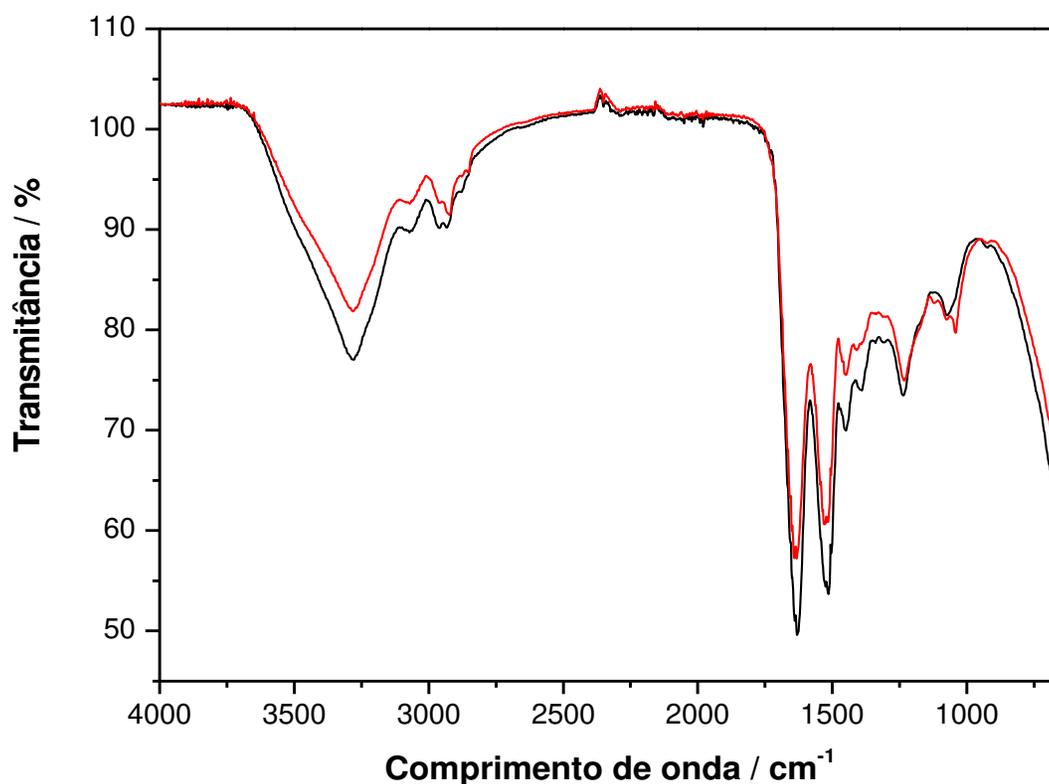


Figura 27: Espectros de infravermelho utilizando ATR de cabelo padrão branco. (●): padrão controle com $b^* = 11,6$; (●): padrão exposto à estufa por 170 h com $b^* = 21,7$.

Vê-se nas Figuras 27 e 28 que não há diferenças significativas nos espectros. Em todos os casos, as bandas são características de proteínas, como esperado. Porém, vê-se que o cabelo branco mais amarelado possui os picos mais definidos e sua absorção é menor, indicando que a amostra possui menos água como é esperado, por causa do aquecimento.

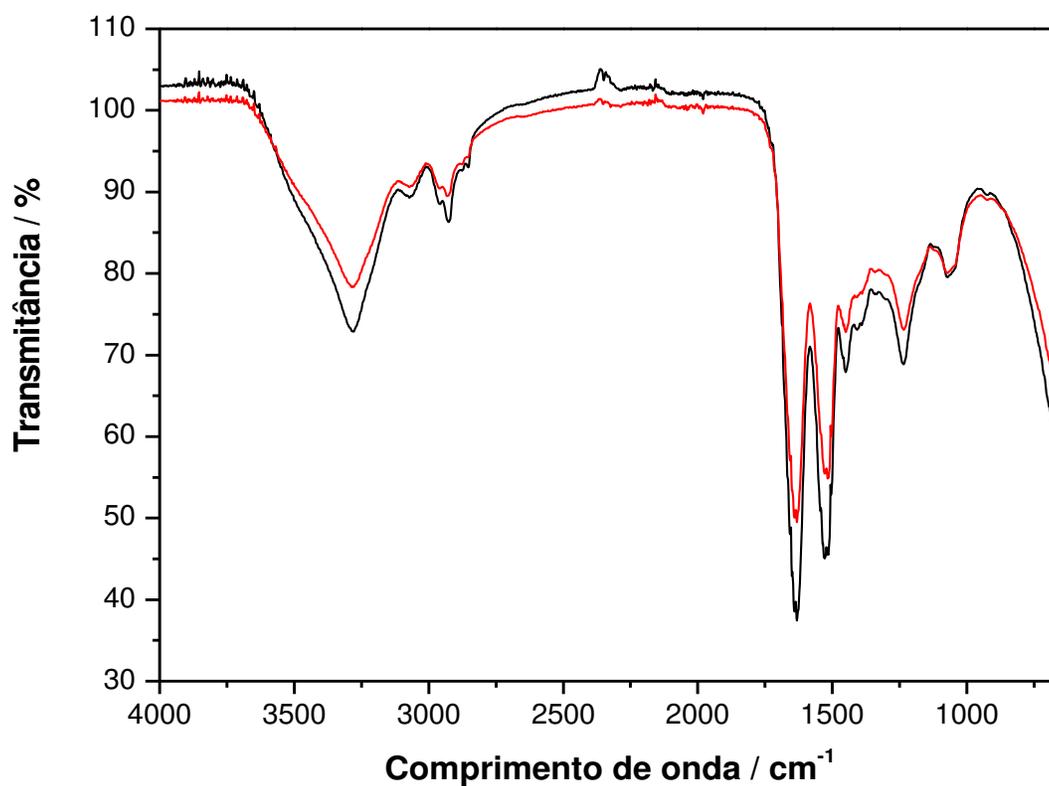


Figura 28: Espectros de infravermelho utilizando ATR de cabelo comum branco. (●): comum controle com $b^* = 8,7$; (●): comum exposto a estufa por 170 h com $b^* = 17,7$.

5. Discussão

Nossos resultados, apesar de estar em desacordo com o esperado, concordam parcialmente com os descritos na literatura para lã, seda e algodão.

5.1 Amarelecimento do cabelo branco no IV

A primeira etapa da degradação, ou seja, a iniciação, sempre está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente. Este rompimento gera espécies reativas que serão responsáveis pela propagação do processo. Estas espécies reativas são, na maioria dos casos, radicais livres. Todas as formas de iniciação implicam em fornecer energia para o rompimento de uma ou mais ligações químicas.

O infravermelho de uma estufa a 81°C amarela o cabelo branco, independentemente da sua coloração inicial (Figura 21). Este comportamento é contrário ao esperado, pois a energia térmica a 81°C não é suficiente para romper ligações químicas. Geralmente a absorção de um quanta de energia que exceda a energia da ligação só pode ocorrer a temperaturas mais altas que 400°C, já que em temperaturas mais baixas, a quebra de ligações é menos frequente.

McMullen e Jachowicz ⁵⁶ estudaram o amarelecimento do cabelo branco após exposição a altas temperaturas, utilizando como técnica chapa de aquecimento. Estes equipamentos chegam a temperaturas na faixa de 100 – 170°C, como secadores de cabelo. Análises de fluorescência de cabelo branco após exposição ao calor mostram diminuição na quantidade de triptofano; apenas 20% do triptofano é detectado no cabelo após 30 min de exposição térmica a 16°C. Este estudo também mostra que a energia de ativação para a degradação do triptofano nesta temperatura é 6,6 Kcal mol⁻¹ e sugere que ocorre um mecanismo radicalar para sua decomposição.

Crawford ⁵⁷ fez um estudo sobre curvas de sorção e dessorção de água em cabelo após utilizar secador de cabelo (50 – 110°C). Após secar, os fios de cabelo foram deixados a 55% de umidade relativa e 22°C para análise de reabsorção de água; os resultados mostram uma redução na umidade recuperada. Este estudo sugere que

ocorrem mudanças estruturais no cabelo após a exposição ao calor, mudando sua polaridade e por este motivo, ele reabsorve menos água.

Porém, na literatura de cabelo não há informações que elucidem o problema do amarelecimento no infravermelho a 81°C.

Uma comparação com a degradação térmica do polietileno pode nos ajudar a explicar esses resultados; esta comparação é adequada porque o cabelo é um polímero natural. De Paoli ²⁸ mostra que a exposição de filmes de polietileno a 50°C durante poucos minutos não causará reação química de degradação; porém, se forem expostos a essa temperatura durante horas, ocorrerá um amarelecimento típico de processos de termodegradação.

Uma suposta explicação para ocorrer degradação a baixas temperaturas é que em “sistemas condensados”, a energia vibracional é rapidamente dissipada por todas as moléculas e ligações. No entanto, se a distribuição de energias é “maxwelliana”, certa fração de ligações em algumas macromoléculas poderá estar em um estado vibracional excitado, correspondendo a uma energia mais alta que a média. Como a fração de ligações em um estado vibracional alto aumenta com a temperatura, é possível que um nível de energia repulsiva seja atingido e, com isso, haverá o rompimento de uma ligação com um pequeno aumento de temperatura. No entanto, ocorrerá uma propagação muito rápida das reações químicas radiculares depois que elas forem iniciadas. A reação de degradação ocorre como uma reação em cadeia; assim, podem ocorrer modificações químicas significativas a temperaturas relativamente baixas. Como a constante de velocidade de reações químicas depende fortemente da temperatura, podemos ter uma decomposição mais rápida com um pequeno incremento de temperatura. ²⁸

5.2 Reações de degradação no escuro

Nogueira ⁵⁴ após irradiar o cabelo branco e armazená-lo no escuro por 3 anos o encontrou mais amarelo. Este resultado foi surpreendente, pois, a irradiação fez com que o cabelo branco se tornasse menos amarelo. Mostrou que o cabelo branco que foi irradiado ao sol, mas lavado após as sucessivas irradiações com solução de lauril sulfato de sódio, manteve o valor de Db* mais estável após 3 anos armazenados. O

cabelo branco que foi exposto à radiação solar, e não foi lavado, continuou menos amarelo após a armazenagem de 3 anos. Entretanto, um aumento de cerca de 2 unidades ocorreu no valor de Db^* . Launer^{53, 58} mostra resultados de amarelecimento de lã após ela ser irradiada ao sol de Berkeley, Califórnia, e armazenada no escuro.

Nossos resultados mostram que o cabelo branco quando armazenado no escuro após fotodegradação passa por reações causando o seu amarelecimento e o cabelo branco quando armazenado no escuro após termodegradação passa por reações causando o seu desamarelecimento.

Na Figura 18 há resultados de reações no escuro por 1 ano após irradiação na lâmpada de vapor de mercúrio, tanto o cabelo branco padrão quanto o comum amarelaram depois da irradiação e este amarelecimento foi mais pronunciado nos cabelos que foram armazenados sem serem lavados. Temos que considerar que a variação na coordenada b^* destes cabelos logo após irradiação na lâmpada de mercúrio é diferente: o cabelo padrão se torna menos amarelo e o comum se torna mais amarelo.

Na Figura 22 há resultados de reações no escuro por 1 ano após a exposição à estufa a 81°C : tanto o cabelo branco padrão quanto o comum desamareleceram e este resultado é observado somente nos cabelos que foram armazenados sem serem lavados.

As proteínas do cabelo após ser foto ou termo degradados geram radicais livres. Estes radicais são instáveis na presença de água.^{55, 59} Por este motivo, o cabelo que foi lavado antes de ser armazenado manteve seus valores de cor próximos aos obtidos logo após a irradiação. Já o cabelo que foi armazenado sem ser lavado, não teve seus radicais livres desativados e os mesmos continuaram reagindo.

Nossos resultados mostram que a iniciação após foto tratamento induz um mecanismo de reação que gera o amarelecimento do cabelo branco, a iniciação após termo tratamento induz um mecanismo de reação que gera o desamarelecimento e a água possui uma importante influência na desativação dos radicais livres e inibe estes mecanismos de ocorrerem.

5.3 Caracterização dos cromóforos no UV - Vis

A hidrólise básica de queratinas é uma técnica muito utilizada para solubilizar cabelo e lã.^{60, 61} A queratina por ter ligações de dissulfeto faz com que seja difícil solubilizá-la, portanto, as condições requeridas para hidrólise básica de cabelo são severas e pode resultar na decomposição de produtos de degradação instáveis.⁶² Geralmente, se utiliza altas temperaturas para solubilizar o cabelo, porém, como foi discutido anteriormente o cabelo imerso em água quente amarela, desta maneira, as soluções deste experimento tiveram que ser preparadas à temperatura ambiente.

Devido à dificuldade de solubilização do cabelo branco não foi possível fazer uma análise quantitativa dos cromóforos amarelos formados por espectroscopia no UV – Vis. Nossos resultados mostram que os espectros de absorção das soluções de cabelo branco controle, tratado com Vis + IV da lâmpada de mercúrio e IV da estufa a 81°C são muito similares e as diferenças observadas nas Figuras 23, 24, 25 e 26 podem ter sido causadas pela má solubilização do cabelo. Os espectros de absorção que se diferenciam dos outros são os de solução de cabelo branco tratado com radiação total (UV + Vis + IV) da lâmpada de mercúrio, nestes espectros vê-se uma banda de absorção em aproximadamente 320 nm não presente nos outros espectros.

Os espectros de absorção no UV - Vis da lã são similares aos do cabelo,³⁴ sendo assim é possível correlacionar os produtos de degradação da lã com os do cabelo, a Figura 29 mostra um espectro de absorção no UV – Vis de solução de lã. A banda em 320 nm observada nas figuras 25 e 26 são similares ao da Figura 29.

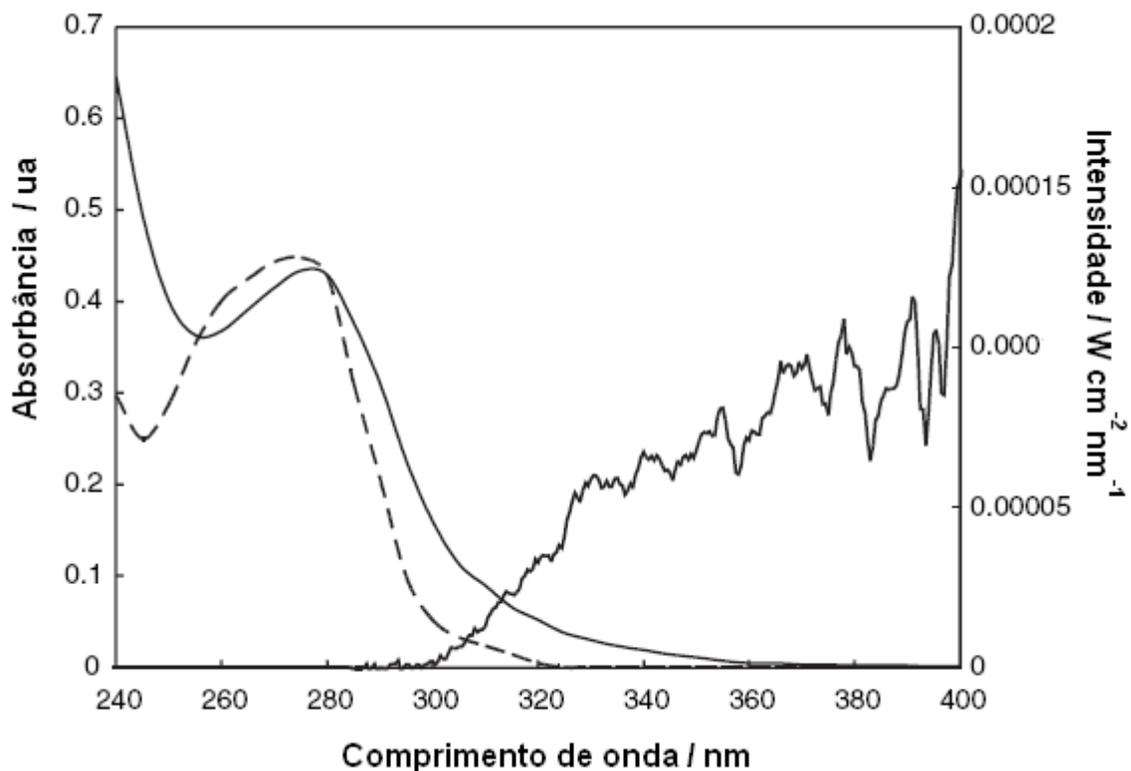


Figura 29: Espectro de absorção no UV – Vis de solução de lã Merino (—), e espectro de absorção dos aminoácidos que compõem a queratina (- -); também é mostrado o espectro de intensidade relativa solar em Geelong, Australia. ³⁴

O amarelecimento de lã tem sido extensivamente estudado e vários mecanismos de reação têm sido propostos para elucidar este problema. Millington ⁶³ propõe-se que cromóforos amarelos podem ser obtidos através de diferentes mecanismos de reação.

Estudos sobre irradiação de diferentes proteínas por Meybeck e Meybeck ⁶⁴ mostraram que o espectro de absorbância da seda, que não possui cistina, é similar ao da lã, com ambas as proteínas mostrando bandas de absorção em 320 nm; portanto similar ao do cabelo branco também. Eles encontraram que a formação de α -cetoácidos (RCOCOOH), como o ácido glicólico (R = H) e o pirúvico (R = CH₃) poderiam estar contribuindo para o aparecimento desta banda. De acordo com esta teoria, o amarelecimento da lã após irradiação é devido à formação de peptídeos piruvil, que absorvem em 310 – 317 nm.

O triptofano é um aminoácido bastante estudado no fotoamarelecimento da lã, ^{65, 66} porém, ao se remover 80% do triptofano da lã ocorre um pequeno efeito na

velocidade de amarelecimento sob condições secas e úmidas. ⁶⁷ A degradação do triptofano gera β -carbonilas que dependendo do grau de saturação destas substâncias podem absorver desde o UVA até regiões da luz azul do espectro. Outros produtos de degradação do triptofano são N-formilquinureninas (NFK). Simpson ⁶⁸ apontou que esses produtos de degradação são cromóforos fracos.

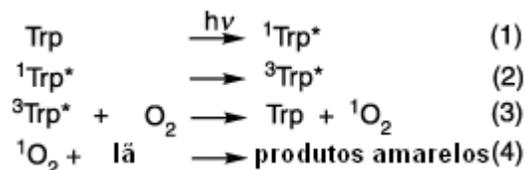


Figura 30: Oxidação do triptofano por oxigênio singleto.

As estruturas de α -cetoácidos, β -carbonilas e N-formilquinurenina podem estar causando este aumento de absorção na banda em 320 nm, porém como no nosso trabalho o cabelo e a lã brancos se tornaram menos amarelos na radiação total da lâmpada de mercúrio esta banda não pode ser relacionado aos cromóforos amarelos como é citado na literatura.

6. Conclusões

A cor inicial do cabelo branco afeta a mudança de cor, após exposição à radiação UV, Vis e IV ($< 30^{\circ}\text{C}$) da lâmpada de mercúrio; se o cabelo está amarelado ($b^* = 20$), ele desamarela ($Db^* = -6$) e se o cabelo está menos amarelado ($b^* = 10$), ele amarela ($Db^* = 2$). Por outro lado, o cabelo branco desamarela após filtrar o UV, exposição ao Vis e IV ($< 30^{\circ}\text{C}$), independentemente da sua cor inicial.

O cabelo branco exposto ao sol tem o mesmo comportamento daquele que é exposto à lâmpada de mercúrio. O cabelo padrão desamarelou em todos os casos, porém esse desamarelecimento foi mais pronunciado quando a radiação UV é filtrada. O cabelo comum amareleceu na radiação total do sol e desamarelou com exposição à radiação Vis. O filtro para IV mostra que esta faixa não possui influência sobre a variação de cor do cabelo na temperatura média do sol de 29°C , pois o comportamento das mechas com filtro IV foi similar ao comportamento sem filtro.

A lã desamareleceu tanto quando exposta à radiação UV, Vis e IV ($< 30^{\circ}\text{C}$) da lâmpada de mercúrio, como quando exposta ao sol, independentemente de seu amarelecimento inicial.

A 53°C o cabelo comum amareleceu, enquanto que o cabelo padrão desamarelou. A 81°C ambos os tipos de cabelo tornaram-se mais amarelos; este resultado pode ser relacionado com o calor do secador de cabelo que amareleceu o cabelo comum após 50 min de exposição. Desta maneira, a radiação infravermelha é a principal causa do amarelecimento do cabelo branco.

Após a descoloração do cabelo branco ele se torna menos amarelo. Com exposição do cabelo descolorido à radiação UV, Vis e IV ($< 30^{\circ}\text{C}$) da lâmpada observa-se um amarelecimento.

A água possui um papel importante na desativação de radicais livres. O cabelo branco irradiado no UV, Vis e IV ($< 30^{\circ}\text{C}$) a 100% de umidade relativa não teve mudança de cor significativa.

Estudos de reação de degradação no escuro mostram que a iniciação após foto tratamento induz um mecanismo de reação que gera o amarelecimento do cabelo branco, a iniciação após termo tratamento induz um mecanismo de reação que gera o

desamarelecimento e a água possui uma importante influência na desativação dos radicais livres e inibe estes mecanismos.

A alteração mais importante observada nas propriedades mecânicas foi a redução da tensão máxima em 17% depois de 480 h de exposição ao Vis da lâmpada.

Medidas de absorvância no UV - Vis de soluções de cabelo branco com diferentes tonalidades de amarelo mostram absorção em toda a faixa do visível, comportamento decorrente do amarelecimento. Além disso, há formação de uma banda forte em 320 nm após irradiação UV, que não está relacionada com os cromóforos amarelos.

7. Referências

- ¹ Robbins, C. R.; “Chemical and physical behavior of human hair”; Editora Springer-Verlag, New York, 4^a edição, 2002.
- ² Valkovic, V.; “Human Hair - Volume 1”; Editora CRC Press, Florida, 1^a edição, 1988.
- ³ Lehninger, A. L., Nelson, D. L., Cox, M. M.; “Princípios de Bioquímica”; Editora Sarvier, 2^a edição, 2000.
- ⁴ Naito, S., Arai, K.; “Type and location of ss linkages in human hair and their relation to fiber properties in water”; *Journal of Applied Polymer Science*, 61, 2113-2118, 1996.
- ⁵ Passwater, R. A., Cranton, E. M.; “Trace Elements, hair analysis and nutrition”; Editora Keats, New Canaan, 1983.
- ⁶ Montagna, W.; “The structure and function of skin”; Editora Academic Press, New York, 1956.
- ⁷ Wagner, R. C. C.; “A estrutura da medula e sua influência nas propriedades mecânicas e de cor do cabelo”; *Tese de Doutorado*, Instituto de Química – Unicamp, 2006.
- ⁸ Astbury, W. T., Street, A.; “X-ray studies of the structure of hair, wool, and related fibres. I. General”; *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A*, 230, 75-101, 1932.
- ⁹ Bradbury, J. H., Chapman, G. V., Hambly, A. N., King, N. L. R.; “Separation of chemically unmodified histological components of keratin fibres and analyses of cuticles”; *Nature*, 210, 1333-1334, 1966.
- ¹⁰ Swift, J. A.; “Human hair cuticle: biologically conspired to the owner's advantage”; *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 50, 23-47, 1999.
- ¹¹ Lindberg, J., Philip, B., Gralén, N.; “Occurrence of thin membranes in the structure of wool”; *Nature*, 162: 458-459, 1948.
- ¹² Swift, J. A., Holmes, A. W.; “Degradation of human hair by papain. Part III. Some electron microscope observations”; *Textile Research Journal*, 35, 1014-1019, 1965.
- ¹³ Feughelman, M.; “Intermicrofibrillar linkages in α -keratin fibers”; *Textile Research Journal*, 49, 704-709, 1979.
- ¹⁴ Barnicot, N. A., Birbeck, M. S. C.; “The electron microscopy of human melanocytes and melanin granules, The biology of hair growth”, Editora Academic Press, 1958.
- ¹⁵ Prota, G.; “Melanins and melanogenesis”; Editora Academic Press, Londres, 1^a edição, 1992.
- ¹⁶ Matoltsy, A. G.; “A study of medullary cells of hair”; *Experimental Cell Research*, 5, 98-110, 1953.
- ¹⁷ Pelfini, C., Cerimele, D., Pisanu, G.; “Aging of skin and hair growth in man, Advances in biology of the skin – hair growth”; Editora Pergamon Press, New York, 1969.

-
- ¹⁸ Allende, M. F.; "The enigmas of pigmentation"; *The Journal of the American Medical Association*, 220, 1443-1447, 1972.
- ¹⁹ Hearing, V. J.; "Biochemical control of melanogenesis and melanosomal organization"; *Journal of Investigative Dermatology Symposium Proceedings*, 4, 24-28, 1999.
- ²⁰ Tobin, D. J., Paus, R.; "Greying: gerontobiology of the hair follicle pigmentary unit"; *Experimental Gerontology*, 36, 29-54, 2001.
- ²¹ Keogh, E. V., Walsh R. J.; "Rate of greying of human hair"; *Nature*, 207, 877-878, 1965.
- ²² Sato, K., Kukita, A., Jimbow, K.; "Electron microscopic studies of dendritic cells in the human grey and white hair matrix during anagen"; *Pigment Cell*, 1, 20-26, 1973.
- ²³ Lloyd, T., Garry, F. L., Manders, E. K., Marks, J. G.; "The effect of age and hair colour on human hair bulb tyrosinase activity"; *British Journal of Dermatology*, 116, 485-489, 1987.
- ²⁴ Commo, S., Gaillard, O., Bernard, B. A.; "Human hair greying is linked to a specific depletion of hair follicle melanocytes affecting both the bulb and the outer root sheath"; *British Journal of Dermatology*, 150, 435-443, 2004.
- ²⁵ Wolfram, L. J.; "The Mechanism of Hair Bleaching"; *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 21, 875-900, 1970.
- ²⁶ World Health Organization; "Ultraviolet radiation"; *Environmental Health Criteria* 160, 1994.
- ²⁷ Feldman, D.; "Polymeric building materials"; Editora Elsevier Applied Science, London e New York, 1989.
- ²⁸ De Paoli, M. A.; "Degradação e estabilização de polímeros"; Editora Artliber, 1ª edição, 2009.
- ²⁹ Schnabel, W.; "Polymer Degradation: Principles and practical applications"; Editora Hanser International, 1981.
- ³⁰ Robbins, C., Bahl, M.; "Analysis of hair by electron spectroscopy for chemical analysis"; *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 35, 379-390, 1984.
- ³¹ Pande, C. M., Jachowicz, J.; "Hair photodamage – measurement and prevention"; *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 44, 109-122, 1993.
- ³² Bertazzo, A., Biasiolo, M., Costa, C. V. L., Stefani, E. C., Allegri, G.; "Tryptophan in human hair: correlation with pigmentation"; *Il Fármaco*, 55, 521-525, 2000.
- ³³ Hoting, E., Zimmermann, M.; "Photochemical alterations in human hair. I. Artificial irradiation and investigations of hair proteins"; *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 46, 85-99, 1995.
- ³⁴ Millington, K. R.; "Photoyellowing of wool. Part 1: Factors affecting photoyellowing and experimental techniques"; *Coloration Technology*, 122, 169-186, 2006.

-
- ³⁵ Launer, H. F.; "Rapid bleaching of wool with extremely intense visible light"; *Textile Research Journal*, 41, 4311-4314, 1971.
- ³⁶ Lennox, F. G., King, M. G.; "Studies in wool yellowing and blue-light bleaching of different wools Part XXIII: UV yellowing and blue-light bleaching of different wools"; *Textile Research Journal*, 38, 754-761, 1968.
- ³⁷ Gao, T., Bedell, A.; "Ultraviolet damage on natural gray hair and its photoprotection"; *Journal of Cosmetic Science*, 52, 103-118, 2001.
- ³⁸ Nogueira, A. C. S., Richena, M., Dicelio, L. E., Joekes, I.; "Photo yellowing of human hair", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 88, 119–125, 2007.
- ³⁹ Richena, M.; "Efeito do calor do secador de cabelos e da radiação ultravioleta na medula de cabelos brancos", *Relatório Parcial de Iniciação Científica*, Instituto de Química, Unicamp, 2006.
- ⁴⁰ Curry, K. V., Golding, S.; "Hair lipids – I. The extraction of fatty materials from human hair clippings"; *Journal of the Society Cosmetic Chemists*, 46, 181-190, 1995.
- ⁴¹ Nogueira, A. C. S., Joekes, I.; "Hair color changes and protein damage caused by ultraviolet radiation"; *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 74, 109-117, 2004.
- ⁴² Nogueira, A. C. S.; "Efeito da radiação ultravioleta na cor, na perda protéica e nas propriedades mecânicas do cabelo"; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química, Unicamp, 2003.
- ⁴³ Datasheet KG 3 - Schott.
- ⁴⁴ Billmeyer, F. W. Jr., Saltzman, M.; "Principles of Color Technology"; Editora Wiley-Interscience publication, John Wiley & Sons, 1981.
- ⁴⁵ Scanavez, C., Zoega, M., Barbosa, A., Joekes, I.; "Measurement of hair luster by diffuse reflectance spectrophotometry"; *Journal of Cosmetic Science*, 51, 289-302, 2000.
- ⁴⁶ Box, G. E. P., Hunter, W. G., Hunter, J. S.; "Statistic for Experimenters – An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building"; Editora John Wiley & Sons, New York, 1978.
- ⁴⁷ Barros, B. N., Scarminio, I. S., Bruns, R. E.; "Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria"; Editora Unicamp, Campinas, 2007.
- ⁴⁸ CRC Handbook of Chemistry and Physics; "Properties of Common Laboratory Solvents", Editora CRC Press, 83^a edição, 2003.
- ⁴⁹ Launer, H. F.; "Photobleaching – a common phenomenon"; *Nature*, 218, 160-161, 1968.
- ⁵⁰ Launer, H. F.; "Spectral conformity – a widespread effect of light"; *Nature*, 218, 161-163, 1968.

-
- ⁵¹ Millington, K. R., Kirschenbaum, L. J.; "Detection of hydroxyl radicals in photoirradiated wool, cotton, nylon and polyester fabrics using a fluorescent probe"; *Coloration Technology*, 118, 6-14, 2002.
- ⁵² Davidson, R. S.; "The photodegradation of some naturally occurring polymers"; *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 33, 3-25, 1996.
- ⁵³ Launer, H. F.; "Effect of light upon wool Part IV: Bleaching and yellowing by sunlight"; *Textile Research Journal*, 35, 395-400, 1965.
- ⁵⁴ Nogueira, A. C. S.; "Foto-degradação do cabelo: influência da pigmentação da fibra"; *Dissertação de Doutorado*, Instituto de Química, Unicamp, 2008.
- ⁵⁵ Shatkey, A., Michaeli, I.; "Electron paramagnetic resonance study of wool irradiated by ultraviolet and visible light", *Radiation Research*, 43, 485-498, 1970.
- ⁵⁶ McMullen, R., Jachowicz, J.; "Thermal degradation of hair. I. Effect of curling irons"; *Journal of Cosmetic Science*, 49, 223-244, 1998.
- ⁵⁷ Crawford, R., Robbins C., Chesney K.; "A hysteresis in heat dried hair" *Journal of Society Cosmetic Chemistry*, 32, 27-36, 1981.
- ⁵⁸ Launer, H. F.; "Color Reversions in Wool After Exposure to Light or Heat", *Textile Research Journal*, 41, 801-806, 1971.
- ⁵⁹ Dunlop, J. I., Nicholls, C. H.; "Electron paramagnetic resonance studies of ultraviolet irradiated keratin and related proteins"; *Photochemistry and Photobiology*, 4, 881-890, 1965.
- ⁶⁰ Kon, R., Nakamura, A., Hirabayashi, N., Takeuchi, K.; "Analysis of the damaged components of permed hair using biochemical technique"; *Journal of Cosmetic Science*, 49, 13-22, 1998.
- ⁶¹ Sandhu, S. S., Ramachandran, R., Robbins, C. R.; "A simple and sensitive method using protein loss measurements to evaluated damage to human hair during combing"; *Journal of Society Cosmetic Chemistry*, 46, 39-52, 1995.
- ⁶² Goddard, D. R., Michaelis, L.; "A study on keratin"; *The Journal of Biological Chemistry*, 106, 605-614, 1934.
- ⁶³ Millington, K. R.; "Photoyellowing of wool. Part 2: Photoyellowing mechanisms and methods of prevention"; *Coloration Technology*, 122, 301-316, 2006.
- ⁶⁴ Meybeck, A., Meybeck, J.; "The photo-oxidation of group I peptide fibrous proteins"; *Journal of Photochemical and Photobiology B: Biology*, 6, 355 - 363, 1967.
- ⁶⁵ Smith, G. J.; "New trends in photobiology photo degradation of keratin and other structural proteins"; *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 27, 187-198, 1995.
- ⁶⁶ Nicholls, C. H., Pailthorpe, M. T.; "Primary reactions in the photoyellowing of wool keratin"; *Journal of the Textile Institute*, 67, 397-403, 1976.

⁶⁷ Holt, L. A., Milligan, B., Savige, W. E.; "The photoyellowing of wool and silk: the effect of converting tryptophan to oxindolylalanine residues"; *Journal of the Textile Institute*, 68, 124-126, 2002.

⁶⁸ Simpson, W. S.; "Wool: Science and Technology"; Editora Woodhead Publishing, 2002.

Anexos

Anexo 1:

Tabela: Valores médios dos parâmetros de diferença de cor obtidos para cabelos brancos, padrão após 202 h de exposição e comum após 234 h de exposição à lâmpada de mercúrio. Duplicata de mecha e decuplicata de medida.

	DL*	Da*	Db*	DE*
Padrão*	0,1 ± 0,8	-0,6 ± 0,3	-5,9 ± 0,6	6,0 ± 0,6
Comum	0,4 ± 0,7	0,2 ± 0,1	1,5 ± 0,6	1,7 ± 0,7

* Valores de referência interna:

Padrão: L* = 71,6 ± 0,6; a* = 0,2 ± 0,2; b* = 20,7 ± 0,6

Comum: L* = 73,4 ± 0,7; a* = -0,5 ± 0,2; b* = 10,1 ± 0,4

Anexo 2:

Tabela: Valores médios dos parâmetros de diferença de cor obtidos para cabelo (289 h de exposição) branco, após exposição ao UV + Vis + IV e ao Vis + IV da lâmpada de mercúrio, 2 mW cm⁻² de radiação visível para os dois tipos de exposição. Duplicata de amostras e decuplicata de medida.

	DL*	Da*	Db*	DE*
Padrão (UV + Vis + IV) *	1,2 ± 0,8	-0,1 ± 0,3	-6,8 ± 0,8	7,0 ± 0,8
Padrão (Vis + IV)	0,5 ± 1,3	0,2 ± 0,3	-8,7 ± 1,0	8,8 ± 1,0
Comum (UV + Vis + IV)	1,9 ± 2,2	0,5 ± 0,2	-0,9 ± 1,1	2,1 ± 0,7
Comum (Vis + IV)	1,4 ± 1,6	1,2 ± 0,1	-3,3 ± 0,8	4,1 ± 0,5

* Valores de referência interna:

Padrão (UV + Vis + IV): L* = 71,0 ± 0,7; a* = 0,6 ± 0,3; b* = 21,7 ± 0,7

Padrão (Vis + IV): L* = 71,1 ± 0,6; a* = 0,5 ± 0,3; b* = 20,9 ± 0,9

Comum (UV + Vis + IV): L* = 75,9 ± 0,9; a* = -1,2 ± 0,1; b* = 7,9 ± 0,7

Comum (Vis + IV): L* = 76,9 ± 0,9; a* = -1,4 ± 0,1; b* = 8,4 ± 0,6

Anexo 3:

Tabela: Valores médios dos parâmetros de diferença de cor obtidos para cabelo branco, padrão e comum, após a exposição à radiação UV, Vis e IV do sol. Cabelos irradiados de três formas, UV + Vis + IV, Vis + IV e UV + Vis. Duplicata de amostras e decuplicata de medida.

		Tempo	DL*	Da*	Db*	DE*
Padrão	UV + Vis + IV * Radiação Total	25 h	1,0 ± 0,7	-0,1 ± 0,2	-2,1 ± 0,8	2,5 ± 0,6
		50 h	1,6 ± 0,7	-0,5 ± 0,1	-2,7 ± 0,6	3,3 ± 0,4
	Vis + IV Radiação sem UV	25 h	1,3 ± 0,8	0,3 ± 0,1	-5,1 ± 0,7	5,4 ± 0,5
		50 h	1,8 ± 0,9	0,1 ± 0,1	-6,9 ± 0,5	7,2 ± 0,4
	UV + Vis Radiação sem IV	25 h	1,5 ± 0,5	0,0 ± 0,2	-1,9 ± 0,6	2,5 ± 0,6
		50 h	2,7 ± 0,7	-0,5 ± 0,1	-3,0 ± 0,8	4,1 ± 0,8
Comum	UV + Vis + IV Radiação Total	25 h	0,4 ± 1,0	0,1 ± 0,2	-0,1 ± 0,5	1,1 ± 0,6
		50 h	1,1 ± 1,2	0,0 ± 0,2	1,0 ± 0,6	1,8 ± 0,8
	Vis + IV Radiação sem UV	25 h	1,4 ± 1,0	0,7 ± 0,1	-2,7 ± 0,6	3,3 ± 0,4
		50 h	1,4 ± 1,4	0,6 ± 0,1	-3,1 ± 0,6	3,7 ± 0,3
	UV + Vis Radiação sem IV	25 h	0,2 ± 2,0	0,0 ± 0,1	0,2 ± 0,6	1,7 ± 1,1
		50 h	0,9 ± 1,8	-0,2 ± 0,1	1,8 ± 0,6	2,6 ± 0,9

* Valores de referência interna:

Padrão (UV + Vis + IV):	L* = 69,4 ± 0,8;	a* = -0,3 ± 0,2;	b* = 14,9 ± 0,6
Padrão (Vis + IV):	L* = 69,1 ± 0,5;	a* = -0,3 ± 0,2;	b* = 14,6 ± 0,8
Padrão (UV + Vis):	L* = 68,4 ± 0,9;	a* = 0,0 ± 0,4;	b* = 16,1 ± 1,4
Comum (UV + Vis + IV):	L* = 71,5 ± 1,3;	a* = -0,6 ± 0,2;	b* = 7,3 ± 0,8
Comum (Vis + IV):	L* = 71,4 ± 1,3;	a* = -0,8 ± 0,1;	b* = 8,2 ± 1,0
Comum (UV + Vis):	L* = 74,2 ± 2,0;	a* = -0,7 ± 0,1;	b* = 5,9 ± 0,7

Anexo 4:

Tabela: Valores médios dos parâmetros de diferença de cor obtidos para lã (586 h de exposição), branca e amarela, após exposição ao UV + Vis + IV e ao Vis + IV da lâmpada de mercúrio, 2 mW cm^{-2} de radiação visível para os dois tipos de exposição. Duplicata de mecha e decuplicata de medida.

	DL*	Da*	Db*	DE*
Lã amarela (UV + Vis + IV)*	$0,9 \pm 1,5$	$-1,1 \pm 0,4$	$-12,3 \pm 1,3$	$12,4 \pm 1,3$
Lã amarela (Vis + IV)	$1,5 \pm 2,5$	$-1,0 \pm 0,4$	$-13,6 \pm 1,6$	$13,9 \pm 1,8$
Lã branca (UV + Vis + IV)	$0,6 \pm 2,3$	$-0,7 \pm 0,5$	$-3,1 \pm 1,3$	$4,0 \pm 1,3$
Lã branca (Vis + IV)	$-0,5 \pm 3,2$	$-0,4 \pm 0,3$	$-3,5 \pm 0,8$	$4,6 \pm 1,6$

* Valores de referência interna:

Lã amarela (UV + Vis + IV):	$L^* = 67,5 \pm 1,4;$	$a^* = 1,5 \pm 0,5;$	$b^* = 24,4 \pm 2,1$
Lã amarela (Vis + IV):	$L^* = 66,5 \pm 1,7;$	$a^* = 0,8 \pm 0,5;$	$b^* = 25,0 \pm 1,8$
Lã branca (UV + Vis + IV):	$L^* = 63,4 \pm 3,6;$	$a^* = 1,4 \pm 0,9;$	$b^* = 13,7 \pm 2,0$
Lã branca (Vis + IV):	$L^* = 64,8 \pm 2,8;$	$a^* = 1,0 \pm 0,8;$	$b^* = 12,4 \pm 1,4$

Anexo 5:

Tabela: Valores médios dos parâmetros de diferença de cor obtidos para lã, amarela e branca, após a exposição à radiação UV, Vis e IV do sol. Lãs irradiadas de três formas, UV + Vis + IV, Vis + IV e UV + Vis. Duplicata de mecha e decuplicata de medida.

		Tempo	DL*	Da*	Db*	DE*
Lã amarela	UV + Vis + IV* radiação total	50 h	1,4 ± 1,6	-1,0 ± 0,6	-8,6 ± 1,8	9,0 ± 1,7
	Vis + IV radiação sem UV	50 h	3,8 ± 1,7	-0,9 ± 0,5	-10,0 ± 1,7	10,9 ± 1,8
	UV + Vis radiação sem IV	50 h	0,7 ± 1,6	-0,8 ± 0,3	-8,5 ± 0,9	8,8 ± 0,8
Lã branca	UV + Vis + IV radiação total	50 h	1,1 ± 3,0	-0,7 ± 0,6	-1,9 ± 1,4	3,7 ± 1,5
	Vis + IV radiação sem UV	50 h	1,3 ± 3,0	-1,1 ± 0,7	-4,3 ± 1,8	5,4 ± 2,3
	UV + Vis radiação sem IV	50 h	-1,0 ± 2,5	-0,5 ± 0,4	-3,0 ± 1,1	3,9 ± 1,2

* Valores de referência interna:

Lã amarela (UV + Vis + IV): L* = 65,6 ± 1,6; a* = 1,2 ± 0,8; b* = 24,3 ± 1,8

Lã amarela (Vis + IV): L* = 65,0 ± 1,6; a* = 1,1 ± 0,9; b* = 23,1 ± 2,0

Lã amarela (UV + Vis): L* = 65,0 ± 1,3; a* = 1,4 ± 0,6; b* = 24,7 ± 1,5

Lã branca (UV + Vis + IV): L* = 62,0 ± 2,2; a* = 1,0 ± 0,6; b* = 13,0 ± 1,6

Lã branca (Vis + IV): L* = 63,0 ± 1,6; a* = 1,5 ± 0,8; b* = 13,2 ± 1,7

Lã branca (UV + Vis): L* = 65,9 ± 2,2; a* = 0,1 ± 0,4; b* = 11,8 ± 1,6

Anexo 6:

Tabela: Valores médios dos parâmetros de diferença de cor obtidos para cabelo branco padrão tratado com peróxido de hidrogênio. As mechas foram irradiadas na lâmpada de mercúrio. Duplicata de amostras e decuplicata de medida.

	Tempo / h	DL*	Da*	Db*	DE*
Lâmpada de Mercúrio*	16	-2,7 ± 1,2	0,1 ± 0,1	1,8 ± 1,4	3,6 ± 0,5
	32	-3,7 ± 1,0	-0,1 ± 0,1	2,2 ± 0,7	4,4 ± 0,8
	48	-3,2 ± 1,5	-0,1 ± 0,1	2,8 ± 0,9	4,5 ± 0,7

* Valores de referência interna:

Padrão:

$$L^* = 70,5 \pm 1,2; \quad a^* = -0,8 \pm 0,1; \quad b^* = 7,8 \pm 0,6$$

Anexo 7:

Tabela: Valores médios dos parâmetros de diferença de cor obtidos para cabelo branco, padrão e comum, após 170 h de radiação de uma estufa a 53°C. Duplicata de mecha e decuplicata de medida.

	T / °C	DL*	Da*	Db*	DE*
Padrão*	53	-0,7 ± 0,8	-0,1 ± 0,2	-1,3 ± 0,8	1,7 ± 0,8
Comum	53	-0,7 ± 0,5	-0,1 ± 0,2	1,4 ± 0,7	1,7 ± 0,5

* Valores de referência interna:

Padrão:

$$L^* = 70,7 \pm 0,6; \quad a^* = 0,2 \pm 0,1; \quad b^* = 19,8 \pm 0,7$$

Comum:

$$L^* = 70,5 \pm 1,0; \quad a^* = -0,5 \pm 0,1; \quad b^* = 10,7 \pm 0,7$$

Anexo 8:

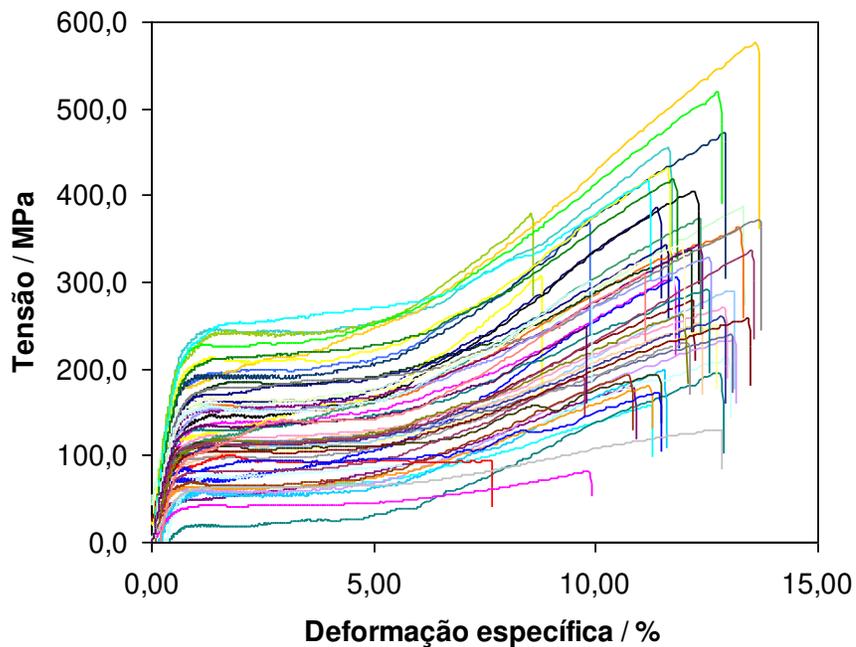


Gráfico de tensão x deformação específica obtido para cabelo branco padrão controle.

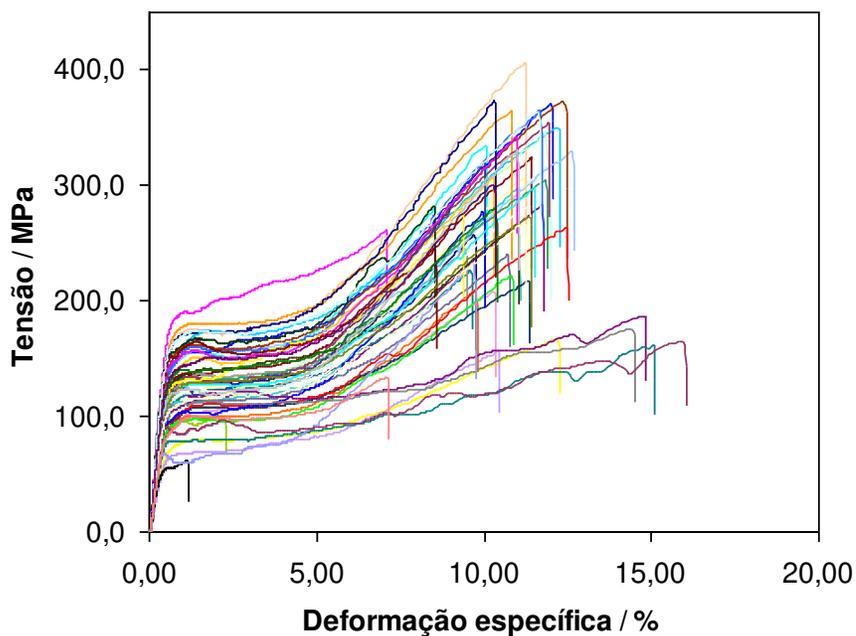


Gráfico de tensão x deformação específica obtido para cabelo branco padrão exposto à radiação total da lâmpada de mercúrio.

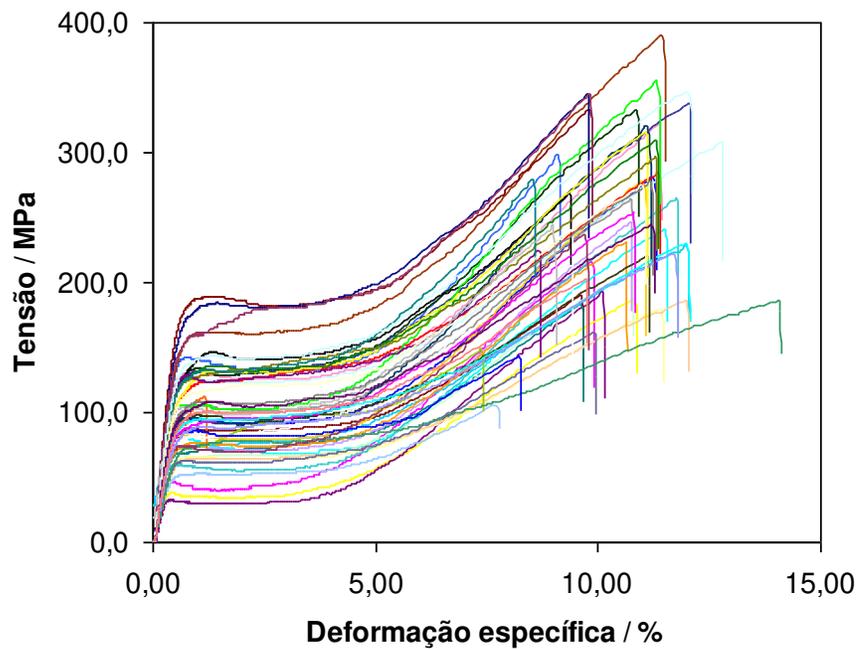


Gráfico de tensão x deformação específica obtido para cabelo branco padrão exposto à radiação da lâmpada de mercúrio com filtro para o UV.

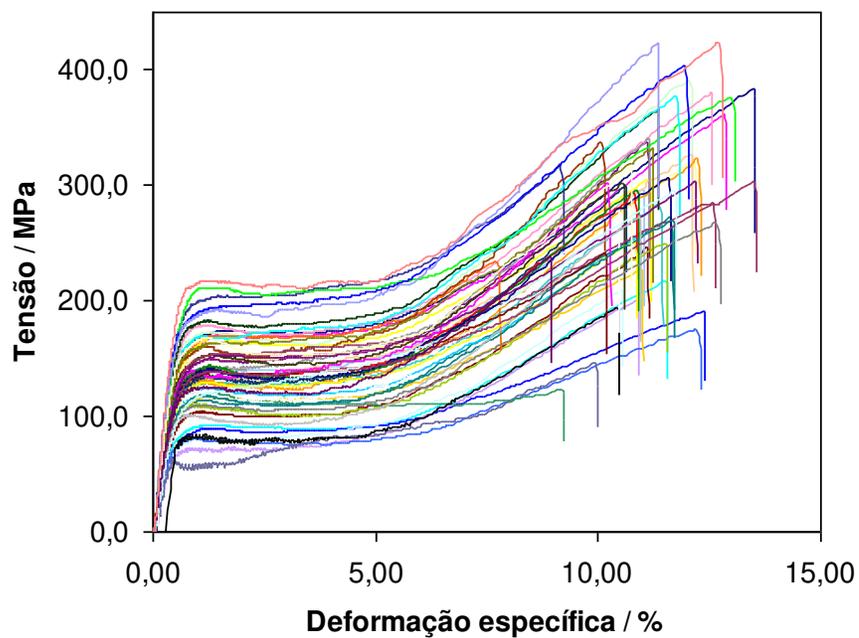


Gráfico de tensão x deformação específica obtido para cabelo branco padrão após exposição à estufa a 81°C.

Anexo 9:

Tabela: Fórmulas utilizadas na análise de variância (ANOVA).

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{calculado}
Entre grupos	$S_T = \sum_{t=1}^k n_t (\bar{y}_t - \bar{y})^2$	$\nu_T = k - 1$	$S_T^2 = S_T / \nu_T$	S_T^2 / S_R^2
Dentro dos grupos	$S_R = \sum_{t=1}^k \sum_{i=1}^{n_t} (y_{it} - \bar{y}_t)^2$	$\nu_R = N - k$	$S_R^2 = S_R / \nu_R$	
Total	$S = \sum_{t=1}^k \sum_{i=1}^{n_t} y_{it}^2$	N		

Tabela: ANOVA para a tensão máxima, alongamento máximo e módulo de elasticidade do cabelo branco padrão de 4 grupos. Os grupos são: cabelo controle, submetido à irradiação total da lâmpada de mercúrio, submetido à irradiação da lâmpada de mercúrio sem UV e submetido à exposição da estufa a 81°C, por 480 h.

	Fonte de variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{calculado}	Valor-p
Tensão Máxima	Entre grupos	$7,98 \times 10^4$	3	$2,66 \times 10^4$	5,00	0,0023
	Dentro dos grupos	$101,05 \times 10^4$	190	$5,32 \times 10^3$		
	Total	$109,03 \times 10^4$	193			
Alongamento Máximo	Entre grupos	43,40	3	14,47	9,64	< 0,0001
	Dentro dos grupos	285,08	190	1,50		
	Total	328,49	193			
Módulo de Elasticidade	Entre grupos	$6,79 \times 10^8$	3	$2,26 \times 10^8$	4,59	0,0040
	Dentro dos grupos	$93,58 \times 10^8$	190	$4,93 \times 10^7$		
	Total	$100,37 \times 10^8$	193			

Anexo 10:

Equação para calcular F:
$$F_{calculado} = \frac{\sigma_{maior}}{\sigma_{menor}}$$

Equação para calcular t:
$$t_{calculado} = \frac{\mu_1 - \mu_2}{\sigma_d}$$

O programa Microsoft Office Excel 2003 foi utilizado para os cálculos estatísticos.

Tabela: Valores de F e t calculados e tabelados, crítico. Valores com 95% de confiança.

		F calculado	F crítico	Variância	t calculado	t crítico	Diferença
Tensão Máxima	1 - 2*	2,51	1,64	Diferentes	1,38	1,99	Não
	1 - 3	2,66	1,62	Diferentes	3,16	1,99	Sim
	1 - 4	2,88	1,61	Diferentes	0,68	1,99	Não
Alongamento Máximo	1 - 2*	0,88	0,61	Diferentes	3,88	1,99	Sim
	1 - 3	1,09	1,62	Equivalentes	4,80	1,98	Sim
	1 - 4	1,35	1,61	Equivalentes	2,10	1,98	Sim
Módulo de Elasticidade	1 - 2*	3,11	1,64	Diferentes	1,08	1,99	Não
	1 - 3	2,24	1,62	Diferentes	1,63	1,99	Não
	1 - 4	2,33	1,61	Diferentes	1,18	1,99	Não

*1 - cabelo padrão controle;

2 - cabelo padrão irradiado na lâmpada de mercúrio por UV + Vis + IV, após 480 h de irradiação;

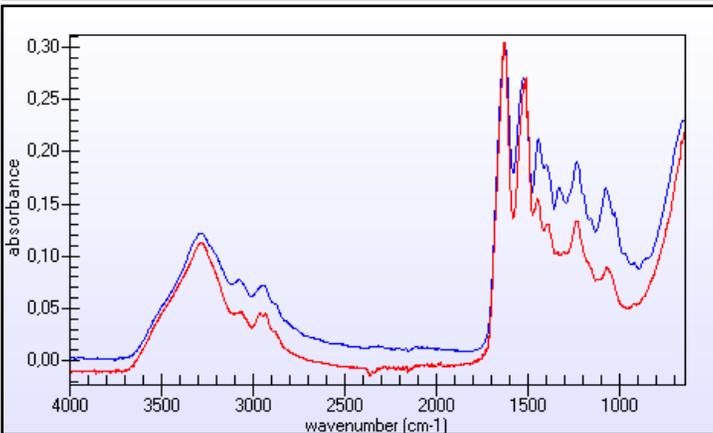
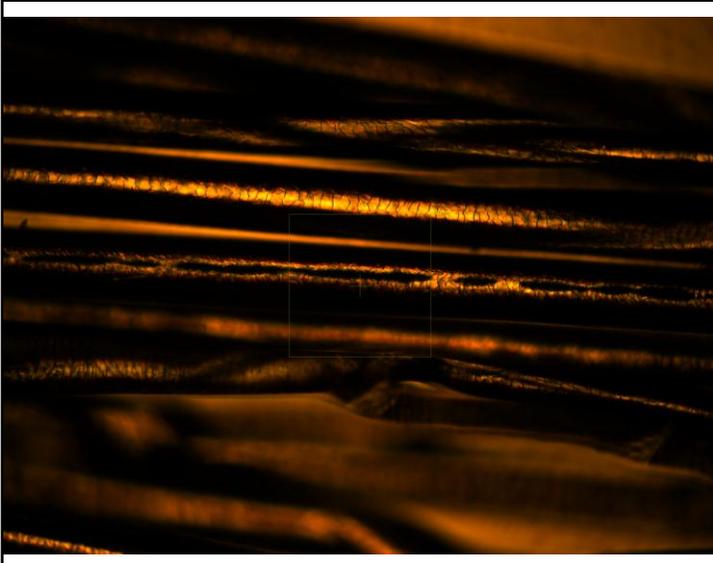
3 - cabelo padrão irradiado na lâmpada de mercúrio sem a radiação UV, após 480 h de irradiação;

4 - cabelo padrão exposto ao calor da estufa a 81°C, após 480 h de exposição;

Anexo 11:

Sample ID: Padrão controle
Project: Treinamento

Date: 05/18/2011 at 10:49
by: _____



Sample spectrum in Red

Gelatine (Protein) in Blue

Image Information

Magnification: 36.0
Image Width: 252.1 μm
Image Height: 189.0 μm

Experiment Parameters

Creation Time: 5-18-2011 10:48:51
Method Name: atr64
Analysis Scans: 64
Background Scans: 64
Resolution: 4
Spectral Range: 4000.0 - 650.0
Detector Type: MCT
Objective: 36X-ATR

Libraries Searched

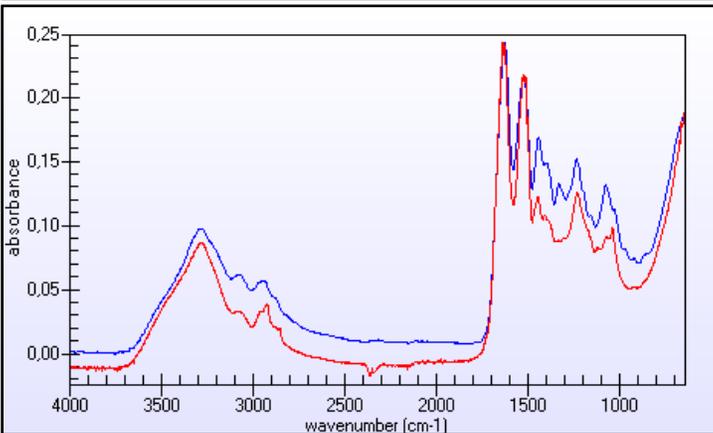
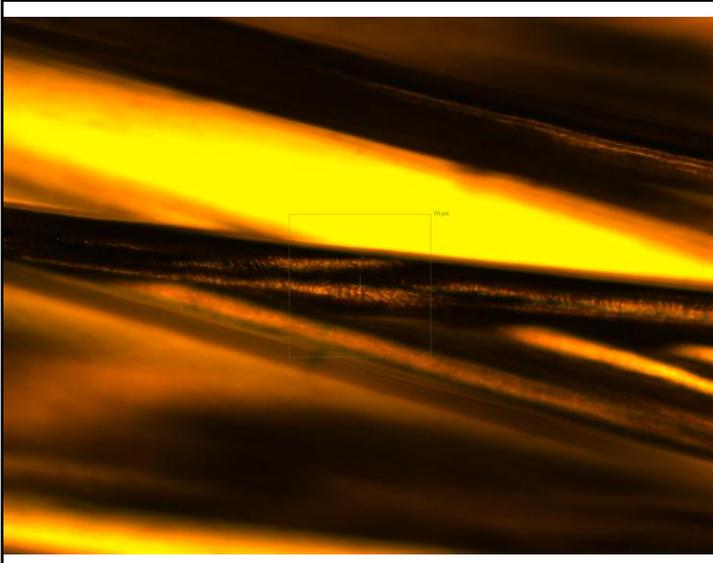
cc_samp.lib
HUIP1A2.lib
HUIP2A2.lib
HUIP3A2.lib
Lab Infravermelho.lib
SensIRcc.lib

Library Search Hits

Compound Name	Found in Library	Hit Quality
Gelatine (Protein)	SensIRcc.lib	0.956264
Casein (Protein)	SensIRcc.lib	0.953632
Zein (Protein)	SensIRcc.lib	0.951077
Bovine Albumin (Protein)	SensIRcc.lib	0.933079
Egg Albumin (Protein)	SensIRcc.lib	0.912106
Trypsin (Protein)	SensIRcc.lib	0.901427
Peptone (Protein)	SensIRcc.lib	0.867195
N-Methylpropionamide	SensIRcc.lib	0.823089
N-Acetyethanolamine	SensIRcc.lib	0.811522
Tetrapropylammonium perruthenate	SensIRcc.lib	0.796497

Sample ID: Padrão amarelado
Project: Treinamento

Date: 05/18/2011 at 11:08
by: _____



Sample spectrum in Red

Gelatine (Protein) in Blue

Image Information

Magnification: 36.0
Image Width: 252.1 μm
Image Height: 189.0 μm

Experiment Parameters

Creation Time: 5-18-2011 11:7:23
Method Name: atr64
Analysis Scans: 64
Background Scans: 64
Resolution: 4
Spectral Range: 4000.0 - 650.0
Detector Type: MCT
Objective: 36X-ATR

Libraries Searched

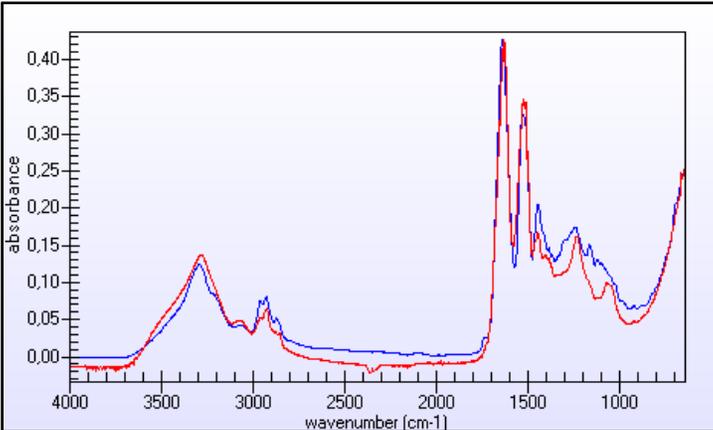
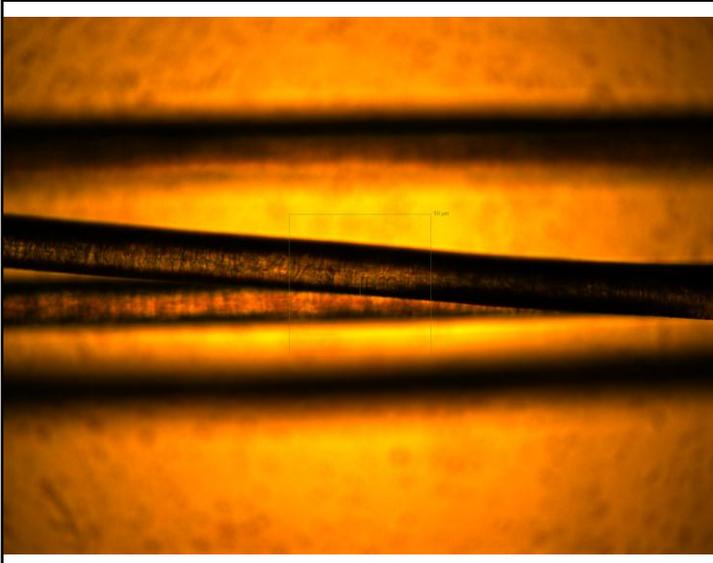
cc_samp.lib
HUIP1A2.lib
HUIP2A2.lib
HUIP3A2.lib
Lab Infravermelho.lib
SensIRcc.lib

Library Search Hits

Compound Name	Found in Library	Hit Quality
Gelatine (Protein)	SensIRcc.lib	0.976530
Casein (Protein)	SensIRcc.lib	0.975143
Zein (Protein)	SensIRcc.lib	0.957711
Bovine Albumin (Protein)	SensIRcc.lib	0.944449
Egg Albumin (Protein)	SensIRcc.lib	0.944280
Trypsin (Protein)	SensIRcc.lib	0.935253
Peptone (Protein)	SensIRcc.lib	0.875355
N-Acetyethanolamine	SensIRcc.lib	0.818158
Polyacrylamide non-ionic	SensIRcc.lib	0.813040
Humic Acid, Sodium Salt	SensIRcc.lib	0.797959

Sample ID: Comum controle
Project: Treinamento

Date: 05/18/2011 at 10:14
by: _____



Sample spectrum in Red

Zein (Protein) in Blue

Image Information

Magnification: 36.0
Image Width: 252.1 μm
Image Height: 189.0 μm

Experiment Parameters

Creation Time: 5-18-2011 10:12:25
Method Name: atr64
Analysis Scans: 64
Background Scans: 64
Resolution: 4
Spectral Range: 4000.0 - 650.0
Detector Type: MCT
Objective: 36X-ATR

Libraries Searched

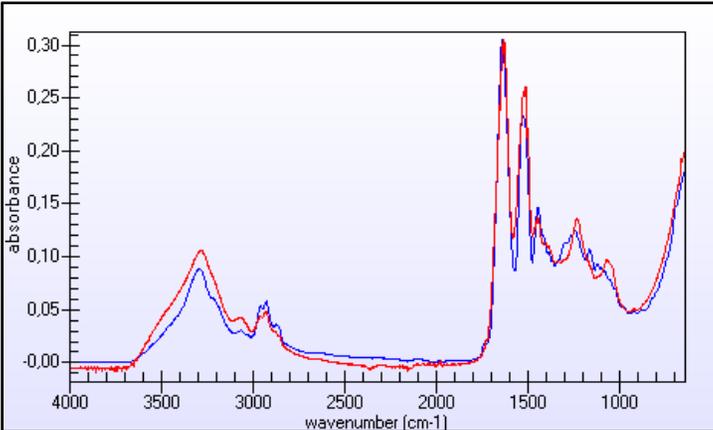
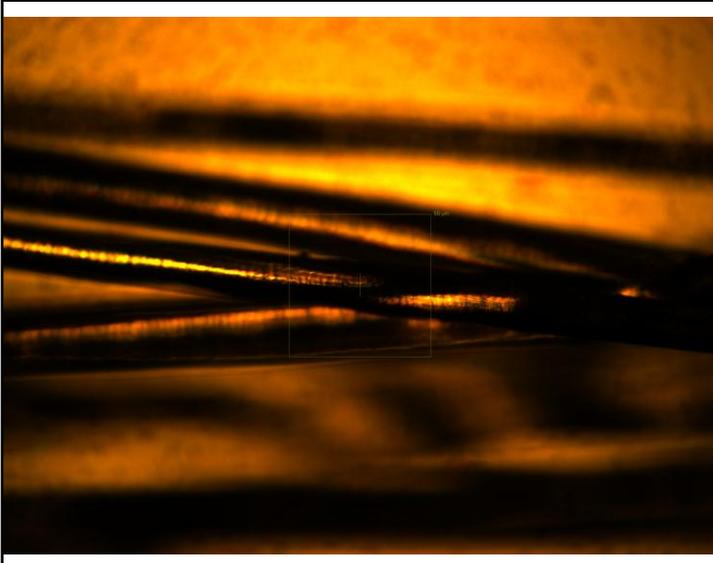
cc_samp.lib
HUIP1A2.lib
HUIP2A2.lib
HUIP3A2.lib
Lab Infravermelho.lib
SensIRcc.lib

Library Search Hits

Compound Name	Found in Library	Hit Quality
Zein (Protein)	SensIRcc.lib	0.963843
Gelatine (Protein)	SensIRcc.lib	0.917748
Casein (Protein)	SensIRcc.lib	0.914930
Bovine Albumin (Protein)	SensIRcc.lib	0.908159
Egg Albumin (Protein)	SensIRcc.lib	0.871818
Trypsin (Protein)	SensIRcc.lib	0.862762
N-Methylpropionamide	SensIRcc.lib	0.857590
Peptone (Protein)	SensIRcc.lib	0.837372
N-Acetyethanolamine	SensIRcc.lib	0.813570
Polyacrylamide non-ionic	SensIRcc.lib	0.753133

Sample ID: Comum amarelado
Project: Treinamento

Date: 05/18/2011 at 10:36
by: _____



Sample spectrum in Red

Zein (Protein) in Blue

Image Information

Magnification: 36.0
Image Width: 252.1 μm
Image Height: 189.0 μm

Experiment Parameters

Creation Time: 5-18-2011 10:35:42
Method Name: atr64
Analysis Scans: 64
Background Scans: 64
Resolution: 4
Spectral Range: 4000.0 - 650.0
Detector Type: MCT
Objective: 36X-ATR

Libraries Searched

cc_samp.lib
HUIP1A2.lib
HUIP2A2.lib
HUIP3A2.lib
Lab Infravermelho.lib
SensIRcc.lib

Library Search Hits

Compound Name	Found in Library	Hit Quality
Zein (Protein)	SensIRcc.lib	0.972809
Gelatine (Protein)	SensIRcc.lib	0.949915
Casein (Protein)	SensIRcc.lib	0.949183
Bovine Albumin (Protein)	SensIRcc.lib	0.935437
Egg Albumin (Protein)	SensIRcc.lib	0.906605
Trypsin (Protein)	SensIRcc.lib	0.899147
Peptone (Protein)	SensIRcc.lib	0.859543
N-Methylpropionamide	SensIRcc.lib	0.824463
N-Acetyethanolamine	SensIRcc.lib	0.815438
Polyacrylamide non-ionic	SensIRcc.lib	0.779431