

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química

**“EFEITO DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA NA COR, NA
PERDA PROTÉICA E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS
DO CABELO”**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Ana Carolina Santos Nogueira

Orientadora: Profa. Dra. Inés Joeques

Fevereiro de 2003

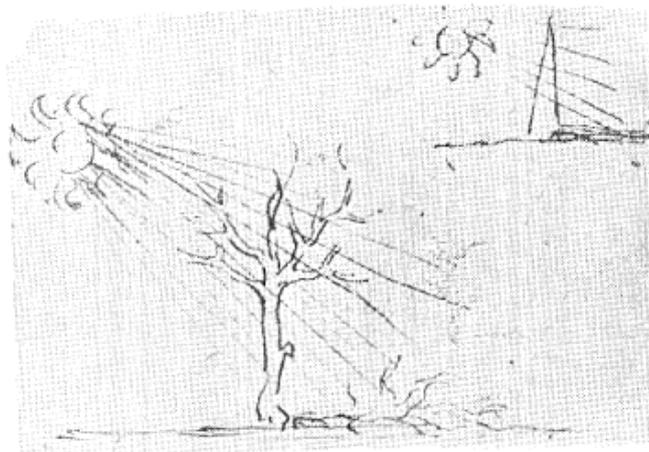
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

N688e Nogueira, Ana Carolina Santos
Efeito da radiação ultravioleta na cor, na perda
protéica e nas propriedades mecânicas do cabelo /
Ana Carolina Santos Nogueira. -- Campinas, SP:
[s.n], 2003.

Orientadora: Inés Joeques.

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

1. Foto-oxidação. 2. Fibras naturais.
3. Cosméticos. I. Joeques, Inés. II. Universidade
Estadual de Campinas. III. Título.



“Se você olhar para as estrelas, ignorando os seus raios (pode-se conseguir isto olhando para elas através de uma pequena abertura, feita com a ponta de uma agulha), você as verá tão pequenas como se nada mais pudesse ser menor, apesar de muitas delas serem muito maiores do que a Terra. De fato, é a nossa distância delas que as torna tão pequenas. Agora, reflita sobre como a Terra seria vista de tamanha distância e, então, considere quantas estrelas poderiam ser adicionadas, em latitude e longitude, entre aquelas que estão espalhadas no céu escuro. Eu não posso deixar de incriminar muitos dos nossos antepassados, que disseram que o sol não era maior do que aparenta ser.....

Mas eu desejaria ter palavras para incriminar aqueles que fizeram maior a adoração aos homens do que ao sol. Em todo o universo, eu não vejo um corpo de maior magnitude e poder do que o sol. Sua luz ilumina todos os corpos celestes; dele vem toda a força vital e não existe outro centro de calor e luz no universo.....E, certamente, aqueles que escolheram adorar homens como deuses - tais como Saturno, Marte e os outros - cometeram um erro mortal, visto que, mesmo que um homem fosse tão grande quanto a Terra, ele seria visto como uma das menores estrelas que parecem nada mais do que um ponto no universo”.

Leonardo Da Vinci

“Se não fôssemos capazes ou não desejássemos olhar em novas direções, se não tivéssemos dúvidas ou não soubéssemos reconhecer a nossa ignorância, nunca conseguiríamos ter idéias novas. Não haveria nada para verificar, pois já conheceríamos a verdade. Aquilo a que hoje chamamos conhecimento científico é um corpo de afirmações com diversos graus de certeza. Algumas são muito incertas, outras são quase certas, mas nenhuma é absolutamente certa. Os cientistas estão habituados a isso. Sabemos que é consistente conseguir viver sem saber toda a verdade. Algumas pessoas perguntam: Como é que você consegue *viver* sem saber? Não entendo o que querem dizer com isso. Sempre vivi sem saber. Isto é fácil. Como é possível saber é o que eu quero saber”.

Richard P. Feynman



Dedico.....

A Deus, que ilumina e guia meus passos nesta caminhada.....

A minha mãe, Madyl Martins, por me dar tanto carinho e ensinar-me o valor da persistência, e ao meu pai Luís Leocádio Nogueira (in memorium).

A minha irmã, Ana Luiza S. Nogueira, por sempre me ouvir e sempre ter as palavras certas para me ajudar.

A minha prima, Martha Medeiros, por acreditar tanto em mim. Que o seu sucesso cresça cada dia mais!!!

A minha avó, Maria José Martins, um exemplo de como a vida deve ser vivida.

A toda a minha família, que, mesmo estando longe, nunca deixou que eu me sentisse sozinha.

Agradeço.....

A minha orientadora, profa. Dra. Inés Joekes, por toda a atenção dedicada, por me ensinar a fazer um bom trabalho e por me ensinar tantas outras coisas, que são impossíveis de serem expressas com palavras.....

A Adriana, por estar sempre disposta a ajudar e pela sua "xeretice" que sempre resultou em discussões e dicas valiosas para este trabalho.

A Nádia, por estar sempre presente.....que você consiga alcançar todos os seus objetivos!

Ao Atílio, por todas as aulas de química que me ajudaram a ingressar no Mestrado e pelo seu apoio sempre.

A Flávia, especialmente pela ajuda no trabalho que me permitiu participar do Congresso na Escócia....., serei sempre grata!

A Rita, pela companhia no "3º turno" e pelo apoio em tantos momentos.

Ao Flávio, pelas conversas sempre produtivas e pela obtenção dos espectros de ATR.

A Cris, por agüentar todas as "encheções de saco" com tanto alto-astral. Que você consiga ficar menos *neeerrvosa* e trabalhar onde tanto sonha.....

A todos vocês do lab., que estiveram ou estão por aqui: Carla, Maria Alice, Adriano, César, Euler, Willians, Karla, Cynthia, Ricardo Drosófila, Adelino, Iara, Nelson, Bona, Karen, Chrislane, pelo aprendizado diário que tenho no convívio com cada um de vocês.

A Dircilei, por ser sempre prestativa.....

A Paula, pela obtenção das micrografias, e ao prof. Pedro Kiyohara, do Laboratório de Microscopia Eletrônica – IF - USP, por permitir a realização das mesmas.

Ao Engº. Costa, do Instituto de Física, pela ajuda com os filtros e com a lâmpada.

Aos Profs. Francisco Pessine e Marco Aurélio de Paoli, pelo empréstimo dos radiômetros.

A profa. Teresa Atvars e ao Walmir Corradini, pela obtenção dos espectros.

A Natura, pela doação do cabelo padrão, e a Ana Luisa, pelo constante incentivo durante este trabalho.

A Profa. Lucila Cescato e ao Elso Rigo, do Instituto de Física, pelo empréstimo dos sensores e pelas dicas que contribuíram para este trabalho.

A Sheyla, a Tati e a Vanessa, minhas eternas amigas, por estarem sempre presentes, apoiando minhas decisões, mesmo quando não conseguem entendê-las.....que vocês brilhem cada dia mais!

Aos funcionários do IQ, pela atenção e disponibilidade em ajudar.

A todos que, mesmo não sendo citados, contribuíram de alguma forma para o sucesso deste trabalho, o meu muito obrigada!

Ana Carolina Santos Nogueira

Súmula Curricular

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Graduação: Faculdade de Engenharia Química
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
03/1994 a 07/1999

PARTICIPAÇÃO EM CURSOS E CONGRESSOS

17º Congresso Nacional de Cosmetologia – participação como congressista - São Paulo (13 a 15/05/2003).

22º Congresso da Federação Internacional das Sociedades dos Químicos Cosméticos (IFSCC) – apresentação do trabalho "Color changes induced by hair treatments" – Edimburgo - Escócia (23 a 26/09/2002)

16º Congresso Brasileiro de Cosmetologia – apresentação do trabalho "Degradação de proteínas no cabelo tratado com lauril sulfato de sódio, água e fotooxidação" – São Paulo – SP (31/07 a 02/08/2002)

XV Congresso Latino-americano e Ibérico de Químicos Cosméticos – apresentação do trabalho "Degradation of human hair caused by ultraviolet radiation: measurement of protein loss and color changes", Buenos Aires – Argentina (10 a 13/09/2001).

14º Congresso Nacional de Cosmetologia – participação como congressista - São Paulo (05 a 07/07/2000).

Seminário Aplicado de Finanças: Banking (1997); Laboratório de Direito Empresarial (1996) e Laboratório de Marketing (1996), cursos de 12h, através da SSJ De Angeli.

IDIOMAS

- Fluente em inglês – *Certificate in Advanced English (CAE)*, da Universidade de Cambridge.
- Alemão básico.

INFORMÁTICA

- Sólidos conhecimentos de Word, Excel, Power Point, Origin e pesquisa via Internet.

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

INSTITUTO DE QUÍMICA – UNICAMP

Grupo de Pesquisa em Físico-Química Aplicada (<http://pcserver.iqm.unicamp.br/~ines/>)

Aluna de Mestrado (03/2001 a 02/2003)

Aluna Especial de pós-graduação (01 a 12/2000)

- Investigação de alterações estruturais no cabelo decorrentes da sua exposição à radiação ultravioleta e tratamentos diários.
- Responsável por treinamentos em técnicas laboratoriais (espectrofotometria de reflectância difusa, espectroscopia no ultravioleta-visível e obtenção de curvas de tensão-deformação).
- Realização de prestações de serviço para indústrias do setor cosmético.
- Elaboração de projeto auxílio pesquisa para a Fapesp, que resultou na aquisição de equipamentos e materiais de consumo para o laboratório.
- Contato com fornecedores de equipamentos e materiais de consumo para laboratório de pesquisa.
- Dentro do grupo de pesquisa, função de chefe de laboratório sendo responsável pela organização geral do laboratório.
- Atuação como auxiliar didático, elaborando e conduzindo aulas em laboratório de físico-química para alunos de graduação.
- Representante dos alunos de pós-graduação na Biblioteca do Instituto.
- Elaboração de projetos de pesquisa, relatórios técnicos e científicos e prestação de contas.

VITÓRIA QUÍMICA – Valinhos – SP

Empresa Nacional da Área de Revestimentos para Proteção Anticorrosiva

Trainee (01 a 03/1999)

Estagiária (09 a 12/1998)

- Atuação na área de Logística, sendo responsável pela análise da capacidade de produção e pelo controle de estoque da fábrica; treinamento em sistema de gestão empresarial (software One World).
- Análise da eficiência dos processos de produção com apresentação de relatórios.
- Revisão das normas de qualidade ISO 9002 e participação no treinamento de funcionários.
- Atuação em P&D estudando características, formulação e aplicação dos produtos.

Efeito da Radiação Ultravioleta na Cor, na Perda Protéica e nas Propriedades Mecânicas do Cabelo.

Dissertação de Mestrado de Ana Carolina Santos Nogueira

Orientadora: Profa. Dra. Inés Joeques

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

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

RESUMO

O cabelo humano pertence a um grupo de proteínas denominadas α -queratinas. O fio do cabelo possui três componentes principais: a cutícula, o córtex e o complexo da membrana celular. No córtex estão os grânulos de melanina cujo tipo, tamanho e quantidade são responsáveis pela cor dos cabelos e aos quais é atribuída a sua foto-proteção.

Sabe-se que a exposição à radiação ultravioleta danifica a estrutura do cabelo. Encontramos na literatura contradições sobre a resistência de cabelos claros e escuros à exposição solar, como também poucos trabalhos que estudem os efeitos de diferentes faixas da radiação UV no cabelo ou que comparem a intensidade de radiação emitida pela fonte artificial com a do sol. O objetivo deste trabalho foi quantificar os efeitos de diferentes faixas da radiação UV em vários tipos de cabelo, comparando estes resultados com os dos cabelos expostos ao sol. Foi também utilizado um protetor solar comercial para verificar sua eficácia em proteger o cabelo dos danos causados pela radiação.

Os cabelos foram expostos ao sol e às radiações UV e UVA emitidas por uma lâmpada de vapor de mercúrio. Foram realizados ensaios de quantificação da perda protéica pelo método de Lowry, medidas de cor através de espectrofotometria de reflectância difusa, avaliação de propriedades mecânicas através da obtenção de curvas tensão-deformação e microscopia eletrônica de varredura.

Os valores de perda protéica, obtidos após 56, 112, 168, 224 e 448 h de exposição às radiações UV e UVA da lâmpada, mostraram que todos os cabelos perdem cerca de 2 vezes mais proteína que os respectivos controles quando expostos à radiação UVA. Para a radiação UV, a perda protéica variou dependentemente do tipo de cabelo, sendo maior para os cabelos castanho escuro e loiro. Após 56 h de exposição ao sol, os cabelos ruivo, loiro e castanho escuro apresentaram perdas protéicas similares; o cabelo ruivo perdeu aproximadamente 0,5 mg de proteína a mais do que os cabelos loiro e castanho escuro após 91h de exposição.

Os valores do parâmetro de diferença de cor total, obtidos após 224 h de exposição às radiações UV e UVA da lâmpada e 91h de exposição ao sol, mostraram que todos os cabelos mudam de cor quando expostos a estas radiações, entre os quais o loiro apresentou a maior variação; a diferença na luminosidade do cabelo foi o parâmetro que mais contribuiu para a mudança na sua cor.

Não foram observadas diferenças significativas nas propriedades mecânicas dos cabelos irradiados em relação aos seus respectivos controles após 224 h de exposição à radiação UV ou UVA da lâmpada.

Os resultados deste trabalho mostraram que a radiação UVB é a principal responsável pela perda protéica do cabelo e que esta radiação aparentemente não contribui para a mudança na cor do mesmo, sendo esta causada principalmente pela radiação UVA. Além disto, a resistência dos cabelos claros ou escuros à foto-oxidação parece não estar diretamente relacionada com o tipo de melanina.

Effect of Ultraviolet Radiation on the Color, Protein Loss and Mechanical Properties of Human Hair

Master Thesis of Ana Carolina Santos Nogueira

Adviser: Prof. Dr. Inés Joekes

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas

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

ABSTRACT

Human hair is a α -keratin protein group material that has as main components the cuticle, the cortex and the cell membrane complex. Melanin granules, the component of hair that is responsible for its photo-protection, are located in the cortex and their type, size and quantity are responsible for the hair color.

It is well known that the exposure to ultraviolet radiation damages the hair fiber. Contradictions were found in the literature about the photo-sensibility of light and dark hair. Also, just few works relate the effect of different ultraviolet wavelength range on hair properties or compare the emission intensity of the artificial UV source to the sunlight. The aim of this work was to quantify the effect of different UV wavelength range in various types of hair, comparing artificial irradiation results to hair exposed to sunlight. In a second part, a commercial sunscreen was used to verify its efficacy in protecting the hair fiber against UV damages.

Different hair types were exposed to sunlight and to UV and UVA radiations emitted by a mercury lamp. Hair loss was quantified by the Lowry method, color changes were quantified by diffuse reflectance spectrophotometry, alterations in mechanical properties were verified obtaining stress-strain curves and scanning electron microscopy was used to observe damages in the hair surface.

Hair protein loss, obtained after 56, 112, 168, 224 e 448 h of exposure to UV and UVA radiations, showed that all hair types lost about twice as much protein than the respective controls when exposed to UVA radiation. For UV radiation exposure, hair protein loss varied with the hair type, being higher to blond and dark-brown hair. After 56 h of sunlight exposure, red, blond and dark-brown hair showed similar protein loss. After 91 h of sunlight exposure, red hair lost about 0.5 mg more protein than blond and dark-brown hair.

The values of total color difference, obtained after 91 h of sunlight exposure and after 224 h of exposure to UV and UVA radiation, showed that the color of all hair types changes when exposed to these radiations. The higher variation was observed for the blond hair; the luminosity difference parameter was the major contributor to the hair color change.

No significant differences were observed in the mechanical properties of photo-oxidized hair, compared to the non-irradiated hair, after 224 h of exposure to the UV or UVA radiation.

The results of this work show that UVB radiation is the main responsible for hair protein loss and this radiation seems not to contribute to hair color changes. UVA radiation seems to be the main responsible for these changes. In addition to, photo-oxidation resistance of light and dark hair seems not to be related to melanin type.

ÍNDICE

I. INTRODUÇÃO	1
I.1) ESTRUTURA DO CABELO HUMANO	1
I.2) RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA	6
II. OBJETIVOS	10
III. EXPERIMENTAL	11
III.1) MATERIAIS	11
<i>III.1.1) Cabelos</i>	11
<i>III.1.2) Protetor solar para cabelos</i>	11
<i>III.1.3) Materiais diversos</i>	12
<i>III.1.4) Reagentes</i>	12
III.2) MÉTODOS.....	12
<i>III.2.1) Pré-tratamento do cabelo</i>	12
<i>III.2.2) Aplicação do protetor solar no cabelo</i>	13
<i>III.2.3) Caracterização do sistema de irradiação.</i>	13
<i>III.2.4) Foto-oxidação do cabelo</i>	19
<i>III.2.5) Medidas de cor</i>	23
<i>III.2.6) Medidas de perda protéica</i>	24
<i>III.2.7) Medidas de propriedades mecânicas</i>	27
<i>III.2.8) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	28
IV. RESULTADOS	28
IV.1) MEDIDAS DE COR	28
IV.2) MEDIDAS DE PERDA PROTÉICA.....	33
IV.3) MEDIDAS DE PROPRIEDADES MECÂNICAS	36
IV.4) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	37
IV.5) ENSAIOS COM O PROTETOR SOLAR PARA CABELO.....	40
V. DISCUSSÃO	43
V.1) EFEITO DAS RADIAÇÕES UVB, UVA E VÍSEL NO CABELO.....	43
V.2) RESISTÊNCIA DE DIFERENTES TIPOS DE CABELO À FOTO-OXIDAÇÃO	48
VI. CONCLUSÕES	54
VII. REFERÊNCIAS	56

I. INTRODUÇÃO

I.1) ESTRUTURA DO CABELO HUMANO

O cabelo humano pertence a um grupo de proteínas denominadas α -queratinas¹. As queratinas são formadas por cadeias polipeptídicas e se distinguem de outras proteínas por seu alto teor de pontes de dissulfeto (S-S) provenientes do aminoácido cistina². Estas pontes formam uma rede tridimensional com alta densidade de ligações cruzadas, proporcionando ao cabelo uma alta resistência ao ataque químico. A redução destas ligações causa mudanças nas propriedades mecânicas do fio^{3,4}.

O fio do cabelo possui três componentes principais: a cutícula (cerca de 10% da fibra), o córtex (cerca de 88% da fibra) e o complexo da membrana celular (cerca de 2% da fibra) que une as células corticais e cuticulares adjacentes. Algumas vezes, um quarto componente, a medula, ainda sem função definida, também está presente no fio. A cutícula, constituída por material protéico e amorfo, é a parte mais externa do fio, sendo responsável pela proteção das células corticais⁵. Ela também exerce a função de regular o ingresso e o egresso de água, o que permite manter as propriedades físicas da fibra. O córtex é formado por microfibrilas de queratina alinhadas na direção do fio e de grânulos de melanina cujo tipo, tamanho e quantidade são responsáveis pela cor dos cabelos e pela sua fotoproteção^{6,7}. Mudanças nas propriedades mecânicas do cabelo são atribuídas a mudanças na estrutura do córtex⁸. A Figura 1 ilustra um diagrama esquemático da estrutura do cabelo.

Morfologicamente, a cutícula é constituída por 6 a 10 camadas de células sobrepostas na direção longitudinal da fibra. Cada célula possui forma retangular com cerca de 30-40 μ m de comprimento e 0,3 μ m de espessura e devido ao modo como as células se sobrepõem, somente 1/6 delas ficam expostas na superfície do cabelo⁹. Enquanto num cabelo normal essas camadas estão justapostas ao eixo do cabelo, o mesmo não acontece no cabelo traumatizado, em que a superfície se apresenta rugosa e com irregularidades^{10,11}. Os principais componentes da cutícula são a exocutícula e a endocutícula⁹, que apresentam reatividades químicas bem distintas. A exocutícula apresenta um alto nível de enxofre, sendo altamente reticulada por pontes de dissulfeto da cistina, enquanto a endocutícula apresenta um baixo nível de cistina e é facilmente degradada por enzimas⁵. Cada célula cuticular é envolvida por uma membrana muito fina (cerca de 25 Å), denominada epicutícula, que é bastante resistente a tratamentos químicos.

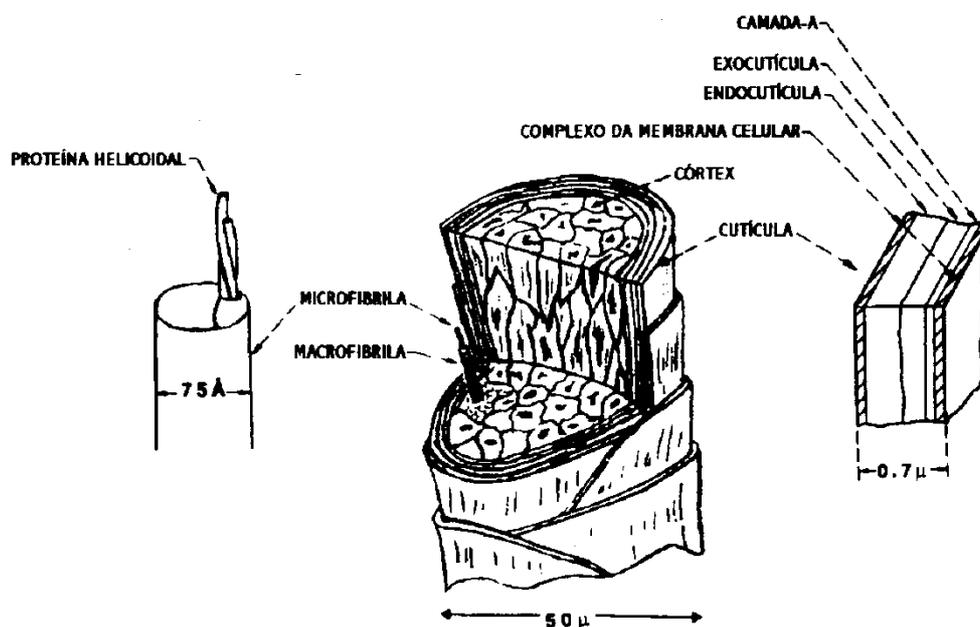


Figura 1: Esquema representativo da estrutura do cabelo e os componentes da cutícula e do córtex.

O complexo da membrana celular⁹ separa cada célula cuticular das adjacentes e também está possivelmente envolvido com as propriedades mecânicas da fibra⁴. Micrografias mostram que tais membranas são constituídas por duas camadas membranosas lipoprotéicas (camadas β) e entre as quais há uma camada central espessa e densa de proteínas não-queratinosas denominada cimento intercelular (camada δ)^{11,12,13}. Os lipídeos estruturais do complexo da membrana celular, associados a uma matriz proteínica, não somente asseguram a coesão entre os componentes do cabelo como também constituem uma barreira contra certos processamentos químicos e físicos.

A cabeleira normal é constituída por cerca de 10^5 a $1,5 \times 10^5$ fios de cabelo, desenvolvendo superfície de, aproximadamente, seis metros quadrados. Compreendem-se, assim, as dificuldades não só na remoção de sujidades para obtenção de perfeita limpeza, como no desenvolvimento de produtos específicos para este fim, e que ainda confirmam aos cabelos, beleza, brilho e suavidade ao pentear¹⁰.

Melanina

A melanina se encontra aleatoriamente distribuída no córtex, na forma de grânulos ovais ou esféricos, com cerca de 0,2 a 0,8µm de comprimento e cerca de 0,1 a 0,5 µm de espessura^{14, 15}. Existem dois tipos de melanina, a eumelanina, cuja cor varia do preto ao marrom e a feomelanina, cuja cor varia do amarelo ao marrom-avermelhado. Tanto os grânulos de eumelanina, quanto os de feomelanina, são compostos de pigmentos, proteínas e minerais⁸.

As melaninas são consideradas como misturas de polímeros mais ou menos similares, formados por diferentes unidades estruturais unidas por ligações não-hidrolizáveis^{15, 16}. Deste modo, sua degradação química só ocorre sob condições drásticas, como fusão alcalina a 200-250 °C ou oxidação com permanganato, os quais levam a uma quebra extensiva dos pigmentos com formação de fragmentos com pequena ou nenhuma significância estrutural¹⁵.

A estrutura química das melaninas ainda não está definida devido, em parte, a dificuldade em isolar os pigmentos dos grânulos onde eles são encontrados e mesmo em separar estes grânulos do meio onde eles ocorrem^{15, 17}. No caso do cabelo, o isolamento da melanina se torna ainda mais difícil devido à compactação da queratina onde o pigmento está encapsulado²⁶. A insolubilidade das melaninas, particularmente da eumelanina, também torna extremamente difícil a determinação do seu peso molecular. Na literatura é encontrada uma grande variedade de resultados para a composição elementar das melaninas; para o cabelo humano a composição descrita (m/m) é: C (61,1%), H (4,6%), N (8,4%), S (3,7%) e C/N (8,5%)¹⁵.

Acredita-se que tanto as eumelaninas quanto as feomelaninas sejam formadas a partir de um mesmo caminho metabólico¹⁵. As duas são produzidas nos melanócitos a partir da tirosina modificada e polimerizada, em função de um complexo enzimático, onde a tirosinase é a enzima mais atuante¹⁸. Na presença de oxigênio, a tirosina é oxidada formando DOPA, a seguir para dopaquinona; esta, assim que é formada, converte-se para um composto vermelho denominado dopacromo. Interrompendo-se a oxidação da tirosinase no estágio do dopacromo, é possível isolar o composto 5,6-diidroxiindole (DHI) e, em menor quantidade, um composto relacionado, 5,6- diidroxiindole-2-ácido carboxílico (DHICA). Tomando isto como base, estabeleceu-se que a formação das eumelaninas resulta principalmente da oxidação do DHI e, em menor extensão, do DHICA.

A formação da feomelanina ocorre quando um produto intermediário da produção de eumelanina reage com o aminoácido cisteína. O resultado é a formação de uma molécula que contém enxofre proveniente da cisteína. A Figura 2 mostra o esquema proposto para a formação das melaninas.

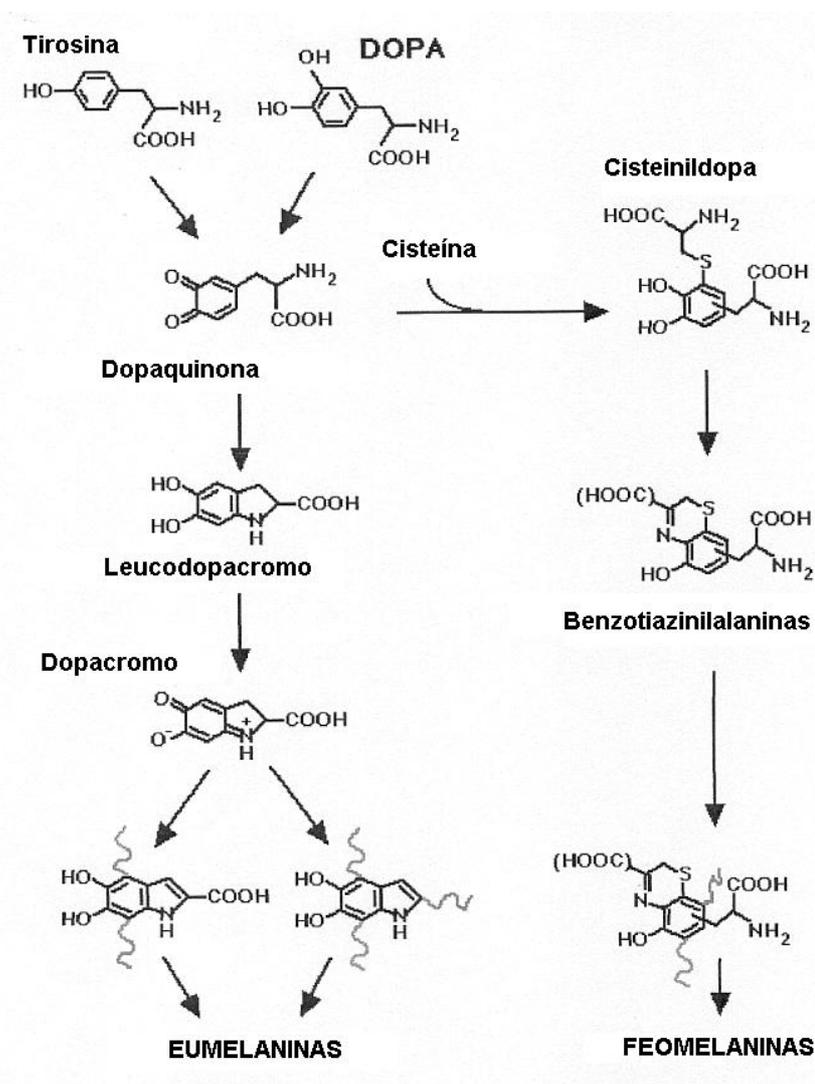


Figura 2: Esquema proposto para a formação das melaninas.

A quantidade e o tipo de melanina formados nos melanócitos são geneticamente determinados, mas podem ser influenciados por fatores hormonais e ambientais, incluindo inflamações, sexo, idade e, notavelmente, a exposição à radiação ultravioleta, responsável pelo bronzeamento da pele¹⁵.

A melanina representa cerca de 3% da massa do cabelo⁸. Até mesmo a pele humana muito pigmentada, não contém concentrações de melanina superiores a 1%¹⁹. As variações

de cor nos cabelos ocorrem principalmente devido a diferença na quantidade, tamanho e distribuição dos grânulos de melanina, mais do que devido a diferenças na sua composição química^{20, 15}. Segundo Borges e colaboradores²¹, o cabelo preto contém aproximadamente 99% de eumelanina e 1% de feomelanina, cabelos castanhos e loiros contém cerca de 95% de eumelanina e 5% de feomelanina e os cabelos ruivos possuem cerca de 67% de eumelanina e cerca de 33% de feomelanina. Vincensi e colaboradores²² analisaram cabelos ruivos, observando que as porcentagens de eumelanina e feomelanina nos mesmos varia de acordo com o sexo, a idade e com a tonalidade ruiva do cabelo.

As melaninas atribuem proteção fotoquímica às proteínas do cabelo, especialmente em baixos comprimentos de onda, onde tanto os pigmentos quanto as proteínas absorvem luz (254 a 350 nm)⁸. Os pigmentos atuam absorvendo e filtrando a energia recebida, e subsequentemente dissipando esta energia na forma de calor²³. Todavia, ao proteger as proteínas do cabelo da luz, os pigmentos são degradados ou oxidados^{8, 19}. O esquema proposto para a foto-oxidação da eumelanina e da feomelanina é através de uma reação de radicais livres^{24, 15}. A melanina age como um dissipador de energia proveniente dos raios solares, atuando como um *scavenger* (varredor) de radicais livres, prevenindo o transporte de espécies deletérias para a matriz da queratina²³. A Figura 3 mostra o esquema proposto para a degradação fotoquímica da eumelanina. Um esquema similar provavelmente ocorre na degradação fotoquímica da feomelanina, já que esta, aparentemente, é bastante similar à eumelanina no que diz respeito a sua suscetibilidade à foto-degradação.

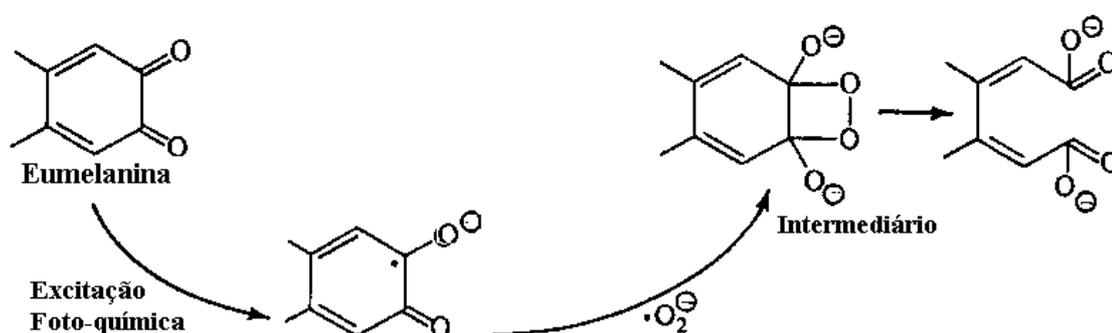


Figura 3: Mecanismo proposto para a foto-degradação da eumelanina.

I.2) RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

A exposição à radiação ultravioleta (UV) ocorre tanto devido a fontes naturais quanto artificiais. A radiação UV compreende uma faixa de comprimentos de onda que vai desde 100 a 400 nm, podendo ser classificada, segundo a Comissão Internacional de Iluminação (CIE), em três regiões - UVA (315 - 400 nm), UVB (280 - 315 nm) e UVC (100 - 280 nm)²⁵.

O sol é a principal fonte de UV. Esta radiação é significativamente absorvida pela atmosfera devido à presença da camada de ozônio. Mas, com a sua contínua destruição, as pessoas e o meio ambiente estão sendo gradativamente expostos a níveis mais altos de radiação^{25, 26}. A radiação UV do sol sofre absorção e espalhamento quando atravessa a atmosfera terrestre, sendo a absorção pelo O₂ e pelo O₃ o processo mais importante. A camada de ozônio impede que quase toda a radiação UV de comprimentos de onda menores que 290 nm e uma fração substancial (acima de 90% da energia) entre 290 e 315 nm atinjam a superfície terrestre. Assim, o meio ambiente é exposto a uma radiação UV entre 290 e 400 nm, como é mostrado na Figura 4.

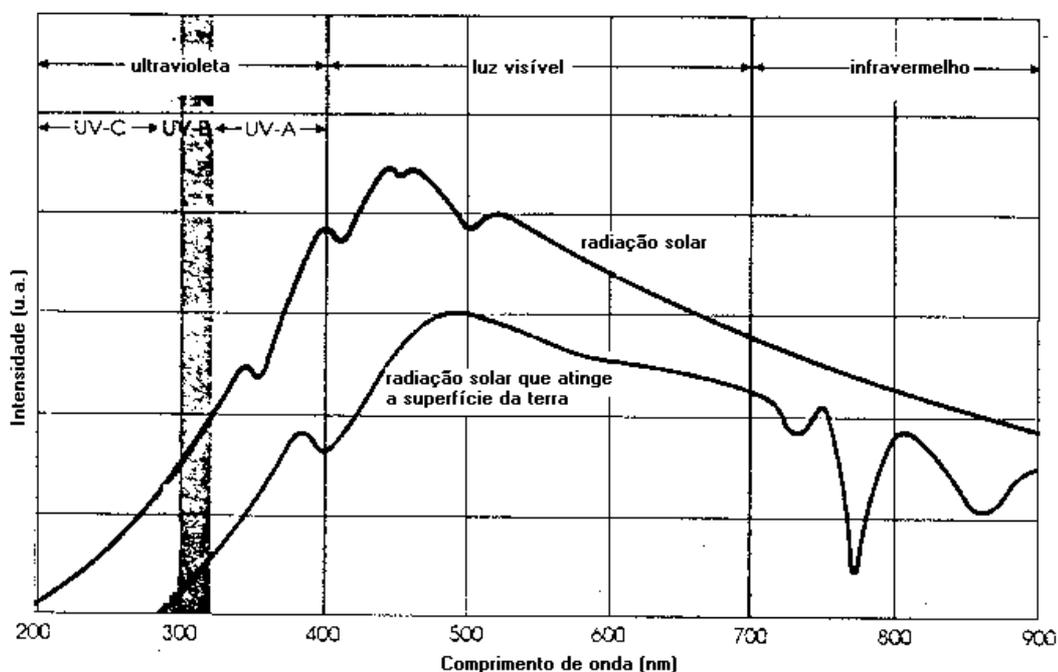


Figura 4: Atenuação da radiação solar causada pela atmosfera terrestre²⁵.

A exposição dos seres humanos à radiação ultravioleta causa grande preocupação porque esta pode interagir com as células da pele, causando diversos efeitos nocivos. Os produtos primários causados pela exposição à radiação UV são geralmente espécies reativas ou radicais livres, os quais se formam muito rápido, mas causam efeitos que podem durar por horas, dias ou mesmo anos^{25,27}.

Existem poucas fontes artificiais que resultam em uma exposição UV maior do que a fornecida pelo sol, entre as exceções, estão àquelas usadas em bronzamentos. A maior parte das fontes artificiais emite um espectro contínuo de UV contendo picos característicos, vales e linhas. Qualquer fonte artificial sem filtro, cujas emissões sejam devidas ao aquecimento de um filamento, por exemplo, irá emitir, além de radiação ultravioleta, radiações visível e infravermelha. Isto também ocorre para lâmpadas de descarga de gás de alta intensidade, que compreendem lâmpadas de mercúrio e de xenônio, entre outras²⁵.

Num experimento com luz artificial, é importante comparar a distribuição espectral da lâmpada utilizada com a da luz solar, para que os resultados possam ser considerados ambientalmente relevantes. A intensidade da luz deve ser medida sempre que um experimento for realizado. Isto é análogo a checar um pH de uma solução. Como a distribuição espectral da lâmpada é freqüentemente fornecida pelos seus fornecedores, esta não precisa ser avaliada rotineiramente²⁸.

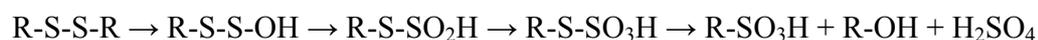
Efeitos da radiação ultravioleta no cabelo

Além dos efeitos sobre a pele, a radiação UV também causa danos aos cabelos³⁴. Como as queratinas são formadas por tecido morto, não ocorre regeneração nas fibras deterioradas, de modo que os efeitos causados pela radiação UV na estrutura são acumulativos e se associam a outros fatores que contribuem e aceleram as modificações estruturais²⁹. Nos tratamentos foto-oxidativos, na maioria dos casos, os aminoácidos da cutícula são mais degradados que os aminoácidos do córtex, porque a intensidade de radiação recebida pelas cutículas é maior do que no córtex⁸.

Segundo a literatura^{8,30}, vários aminoácidos do cabelo absorvem luz na faixa do ultravioleta, principalmente entre 250 e 350 nm. Vários danos ao cabelo têm sido atribuídos à decomposição de aminoácidos, entre eles, alterações de cor e redução da resistência à tensão³¹. Segundo Ruetsch e colaboradores³⁹, os aminoácidos cistina e metionina são os

mais degradados pela radiação UV. Segundo Pande³², as radiações UVA e visível não causam danos diretos ao cabelo porque não são absorvidas pelas proteínas e os principais aminoácidos que absorvem na faixa de radiação UVB são a tirosina ($\lambda_{\text{max}} = 275 \text{ nm}$) e o triptofano ($\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$). O autor analisou, por fluorescência, a decomposição do triptofano, observando que ele se decompõe quando é exposto à radiação UV entre 295 e 315 nm (radiação UVB). A exposição do cabelo à radiação UV artificial ou solar produziu uma perda significativa de triptofano, ocorrendo outras alterações químicas na estrutura da queratina, como a oxidação de ligações dissulfídicas com formação de ácido cistéico.

Como citado anteriormente, as pontes de dissulfeto (S-S) são provenientes do aminoácido cistina. Tanto a radiação UVB quanto a UVA oxidam o enxofre no cabelo. O dano maior ocorre na periferia da fibra, onde o aminoácido cistina tem a sua maior concentração, seguindo para regiões menos oxidadas no interior da fibra.^{38, 8} É comumente aceito que o mecanismo de foto-oxidação da cistina é a quebra de ligações C-S, que levam a formação do ácido S-sulfônico, que é, a seguir, degradado pela luz com formação de ácido cistéico. Na foto-oxidação das ligações dissulfídicas, ocorre a formação de 1 mol de ácido cistéico por mol de ligações dissulfídicas quebradas. O mecanismo proposto para a foto-oxidação da cistina é:



Ratnapandian e colaboradores³³ estudaram o efeito da umidade relativa na foto-degradação do cabelo. Segundo os autores, a foto-degradação ocorre em todas as umidades relativas, sendo maior quando o cabelo é exposto a uma umidade relativa muito alta ou muito baixa. As propriedades mecânicas da fibra são menos afetadas quando ela é exposta a 30% de umidade relativa.

Hoting^{34, 35, 36} e colaboradores observaram que quando os cabelos são expostos à radiação UV por seis semanas (1008 h), eles podem ficar descoloridos e que esta descoloração depende tanto da cor do cabelo quanto da faixa de comprimento de onda do espectro solar. Segundo os autores, cabelos loiros são clareados pelas radiações UVA e visível, enquanto apenas a última tem um pequeno efeito clareador no cabelo preto. Os autores atribuem estas observações a uma maior foto-estabilidade da eumelanina em relação a feomelanina, sugerindo que a primeira tem um melhor efeito fotoprotetor no

cabelo. Estes autores também observaram que a mudança na composição dos aminoácidos na cutícula é a mesma tanto para o cabelo loiro como para o preto, devido à ausência de pigmentos de melanina nesta região. Outro estudo³⁷ mostrou que as radiações UV-A e visível são as mais danosas à cor de cabelos normais e oxidados, sendo que a exposição dos cabelos durante duas semanas a estas radiações resulta em um intenso amarelamento de sua cor.

Roberts³⁸ utilizou várias técnicas de microscopia para monitorar os efeitos e extensão dos danos causados pela radiação UV na microestrutura e natureza física das fibras. O autor observou que após a exposição do cabelo à radiação UV por 700 h, os grânulos de melanina permaneciam intactos, mas foram desintegrados após 15 min de tratamento com solução de peróxido de hidrogênio 6%, enquanto que no cabelo não foto-oxidado, foram necessárias quatro horas de tratamento com a mesma solução para que ocorresse a completa solubilização dos grânulos de melanina. Os autores mencionam que, já que os grânulos de melanina estão intactos, o cabelo não muda de cor após este tempo de irradiação. Ruetsch e colaboradores³⁹ observaram os mesmos resultados.

II. OBJETIVOS

Sabe-se que a exposição do cabelo ao sol o danifica. Estes danos são visualmente percebidos através, por exemplo, de mudanças na coloração dos fios e pelo seu ressecamento e são geralmente atribuídos à faixa ultravioleta da radiação solar. Existem na literatura vários trabalhos sobre os efeitos da radiação ultravioleta no cabelo, no entanto a maior parte deles apresenta resultados para apenas um tipo de cabelo exposto a uma fonte artificial de UV, que geralmente também emite radiação visível e infravermelha. Encontramos na literatura poucos trabalhos que estudem os efeitos de diferentes faixas da radiação UV no cabelo, bem como que comparem a intensidade de radiação ultravioleta emitida pela fonte artificial com a do sol. Os objetivos deste trabalho são:

- Quantificar os efeitos de diferentes faixas da radiação ultravioleta em vários tipos de cabelo, verificando qual deles é mais suscetível à perda protéica, alterações de cor e alterações nas suas propriedades mecânicas.
- Comparar os resultados das alterações nos cabelos quando expostos à fonte artificial com os valores obtidos quando expostos à radiação solar.
- Utilizar um protetor solar para cabelos, visando verificar sua eficácia em proteger o cabelo da perda protéica e alterações de cor causadas pela sua exposição à radiação ultravioleta.

III. EXPERIMENTAL

III.1) MATERIAIS

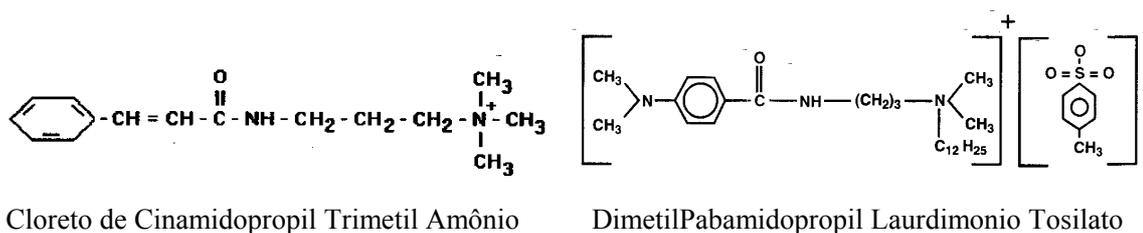
III.1.1) Cabelos

Neste trabalho foram utilizadas mechas de cabelo caucasiano padrão de cores loiro, castanho escuro e ruivo. Este cabelo é universalmente utilizado em pesquisas nesta área, devido à garantia das empresas comercializadoras de que ele nunca foi submetido a qualquer tratamento químico (descoloração, permanente, alisamento ou tingimento). A reprodutibilidade dos resultados obtidos com este tipo de cabelo pode ser garantida porque cada mecha de cabelo padrão é uma junção de fios de várias cabeças de indivíduos com cabelos de características semelhantes. Todos os cabelos foram comercializados pela De Meo Brothers Inc., sendo que os cabelos ruivo e loiro foram cedidos pela Indústria e Comércio de Cosméticos Natura Ltda. e o cabelo castanho escuro foi obtido diretamente da empresa comercializadora. Todas as mechas apresentavam cerca de 25 cm de comprimento.

Foram também utilizados cabelo cacheado comum castanho escuro e cabelo preto comum, aparentemente oriental. Como o cabelo padrão, estes cabelos também nunca foram submetidos a quaisquer tratamentos químicos. No entanto, como cada um foi proveniente de uma só cabeça, não podemos garantir que os resultados obtidos com os mesmos sejam universalmente representativos. As duas mechas apresentavam cerca de 30 cm de comprimento.

III.1.2) Protetor solar para cabelos

Nos ensaios com filtro solar foi utilizado um protetor solar comercial, cujos princípios ativos são, segundo a nomenclatura oficial de ingredientes cosméticos (INCI), Cloreto de Cinamidopropil Trimetil Amônio, DimetilPabamidopropil Laurdimonio Tosilato e Butileno Glicol – *Helianthus annuus*. O produto comercial, bem como uma formulação do mesmo produto sem os princípios ativos (placebo), foi cedido por uma empresa da área cosmética. A Figura 5 mostra as estruturas químicas dos ingredientes ativos do protetor solar comercial utilizado.



Cloreto de Cinamidopropil Trimetil Amônio

DimetilPabamidopropil Laurdimonio Tosilato

Figura 5: Estruturas químicas dos ingredientes ativos do protetor solar comercial utilizado.

III.1.3) Materiais diversos

Lâmpadas de vapor de mercúrio 125W da OSRAM, suportes de madeira 10cm x 5cm, pedaços de arame encapado, papel alumínio, pregadores comuns, extrator para soxhlet, cubetas descartáveis de volume reduzido com caminho óptico de 1,0 cm, cubeta de quartzo de volume reduzido com caminho óptico de 1,0 cm Helmma, pente de polietileno, luvas cirúrgicas e de látex, óculos e luvas para proteção UV e vidrarias diversas.

III.1.4) Reagentes

Éter etílico p.a. (Vetec e Ecibra), água destilada, lauril sulfato de sódio – LSS (Sigma – Aldrich e Synth), albumina de soro bovino cristalizada (Sigma – Aldrich), sulfato de cobre pentaidratado (Cinética Química), tartarato de sódio e potássio (Ecibra), carbonato de sódio anidro (Synth), hidróxido de sódio (Allkimia), reagente de Folin Ciocalteu (Sigma - Aldrich).

III.2) MÉTODOS

III.2.1) Pré-tratamento do cabelo

Para remover o sebo natural da superfície do cabelo e outras impurezas ou resíduos, foi realizada uma limpeza prévia nas mechas de cabelo através de extração com éter etílico ou através de lavagem com solução de lauril sulfato de sódio.

Extração com éter etílico

Mechas de cabelo de cerca de 4,0 g e comprimento de cerca de 15 cm foram extraídas com 400 mL de éter etílico em um extrator Soxhlet acoplado a um balão de fundo redondo e a um condensador de refluxo durante 8h, evitando que a temperatura

ultrapassasse 35°C⁴⁰. Em seguida as amostras foram secas ao ar livre, à temperatura ambiente, estocadas em sacos plásticos com fechamento hermético e guardadas.

Lavagem com solução de lauril sulfato de sódio

Mechas de cabelo de 1,0g foram lavadas conforme o seguinte procedimento:

- 1) A mecha foi molhada em água corrente de torneira.
- 2) Utilizando-se pipeta volumétrica, 1,0 mL de solução de lauril sulfato de sódio 2% (m/m), foi aplicado sobre a mecha.
- 3) A mecha foi lavada manualmente durante 1 min.
- 4) A mecha foi deixada em água corrente de torneira elétrica (à aproximadamente 40°C) durante 30s.
- 5) Os passos 2) e 3) foram repetidos.
- 6) A mecha foi deixada em água corrente de torneira elétrica (à aproximadamente 40°C) durante 2min, visando garantir que não ficassem resíduos da solução de lauril na mesma.
- 7) A mecha foi penteada 4 vezes com pente de polietileno comum, para desembaraçá-la.
- 8) A mecha foi deixada secando à temperatura ambiente.
- 9) Quando seca, a mecha foi estocada em saco plástico com fechamento hermético e guardada.

III.2.2) Aplicação do protetor solar no cabelo

O protetor solar comercial e o placebo foram aplicados nas mechas de cabelo na proporção 0,2 g de produto ou de placebo por grama de cabelo. O procedimento de aplicação do produto descrito no rótulo do mesmo foi seguido:

- 1) A mecha foi umedecida com água de torneira.
- 2) O produto foi aplicado manualmente da raiz para a ponta da mecha.

Nos ensaios em que o produto foi reaplicado, antes de cada reaplicação, procedeu-se à limpeza com solução de lauril sulfato de sódio.

III.2.3) Caracterização do sistema de irradiação.

Foram feitas medidas de intensidade das radiações UVA, UVB e visível emitidas pela lâmpada de vapor de mercúrio e pelo sol, visando correlacionar as intensidades destas

radiações para definir o tempo de exposição das amostras. A radiação solar foi medida num dia ensolarado, por volta de 12:00h, horário em que a intensidade da radiação ultravioleta é maior.

As medidas das radiações UVA e UVB foram realizadas com um radiômetro VLX-3W Cole Parmer equipado com sensores UVA (365 ± 12 nm), UVB (312 ± 12 nm) e UVC (254 ± 12 nm). As medidas da radiação visível foram realizadas com um radiômetro Newport 1830-C equipado com sensor para luz visível, sendo o comprimento de onda ajustado para 436nm (linha de maior intensidade da lâmpada na região do visível) para a realização das medidas com a lâmpada. Para medir a radiação solar, o comprimento de onda foi ajustado para 500 nm (aproximadamente a região de maior intensidade de luz visível emitida pelo sol, segundo espectro na Figura 4). Durante todas as medidas, a temperatura e a umidade relativa foram monitoradas.

Os espectros de emissão das lâmpadas foram obtidos fazendo-se passar um feixe de radiação por uma fotomultiplicadora acoplada a um monocromador, com sistema de registro conforme Atvars e colaboradores⁴¹. Este procedimento foi realizado por Walmir Corradini.

Lâmpada de vapor de mercúrio sem o bulbo externo

Como fonte artificial de radiação ultravioleta, pensou-se inicialmente, em utilizar uma lâmpada de vapor de mercúrio sem o bulbo externo, pois esta já tinha sido usada anteriormente em vários trabalhos do nosso grupo de pesquisa. Segundo a literatura⁴², a lâmpada de vapor de mercúrio deve se estabilizar na sua condição normal de operação alguns minutos após ser ligada. No entanto, nas medidas realizadas com o radiômetro, verificou-se que isto não ocorria para a lâmpada sem o bulbo externo. Para tentar solucionar o problema, foram realizados os seguintes procedimentos:

- 1) A lâmpada (a) foi substituída por uma nova (b).
- 2) O reator (a) ligado à lâmpada foi substituído por um novo (b).
- 3) Foram feitas medidas de tensão da rede elétrica na saída da tomada, na saída e na entrada do reator ao qual a lâmpada estava ligada.
- 4) O reator foi ligado a um estabilizador de voltagem.

Nenhum destes procedimentos resultou na estabilização da intensidade de radiação emitida pela lâmpada. Como, segundo a literatura⁴², a função do bulbo externo é manter

uma alta temperatura no tubo de descarga da lâmpada, reduzindo sua perda de calor para o exterior, pensamos que a sua ausência poderia ser a causa da instabilidade da lâmpada. Para comprovar isto, usamos uma garrafa de polipropileno de 500 mL para simular o bulbo externo da lâmpada. Para evitar o superaquecimento e, conseqüentemente, a destruição da garrafa, a lâmpada foi invertida e o seu “bulbo externo” foi mergulhado em uma garrafa de polipropileno de 1,5 l que estava preenchida com água.

As Figuras 6 e 7 mostram, respectivamente, os resultados das medidas de intensidade das radiações UVA e UVB emitidas pela lâmpada de vapor de mercúrio sem o bulbo externo. Observa-se que a intensidade destas radiações é variável, independentemente das condições em que é medida, mesmo após a lâmpada estar ligada há mais de 1 h. Este comportamento contradiz a literatura no que diz respeito ao funcionamento das lâmpadas de descarga elétrica, categoria em que se encaixa a nossa lâmpada de vapor de mercúrio.

A Figura 8 mostra espectros de uma mesma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W sem o bulbo externo, em duplicata. Observa-se que a lâmpada apresenta uma variação na distribuição da intensidade de suas linhas, confirmando sua instabilidade, bem como os dados obtidos com o radiômetro.

A Figura 9 mostra os resultados de intensidade da radiação UVA emitida pela lâmpada utilizando-se uma garrafa de polipropileno de 500 mL como bulbo externo. Observamos que a utilização da garrafa fez com a lâmpada apresentasse um comportamento mais próximo do esperado pela literatura.

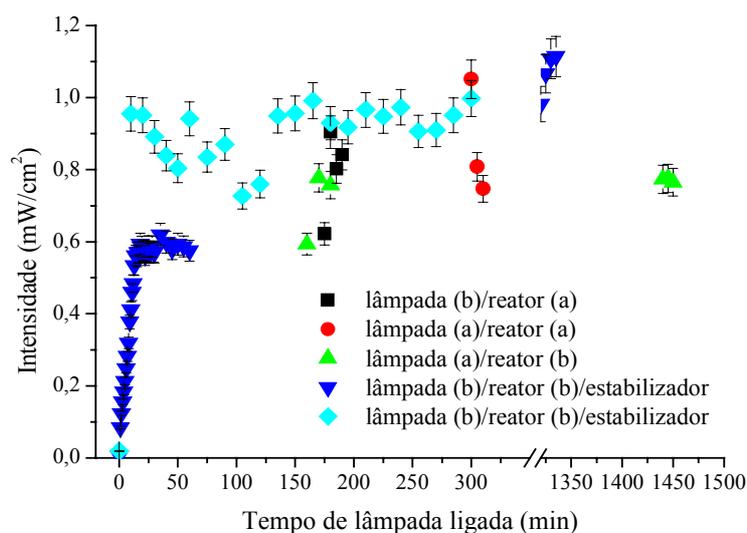


Figura 6: Medidas de intensidade da radiação UVA emitida por lâmpadas de vapor de mercúrio 125 W sem o bulbo externo numa distância radial lâmpada-sensor de 10 cm.

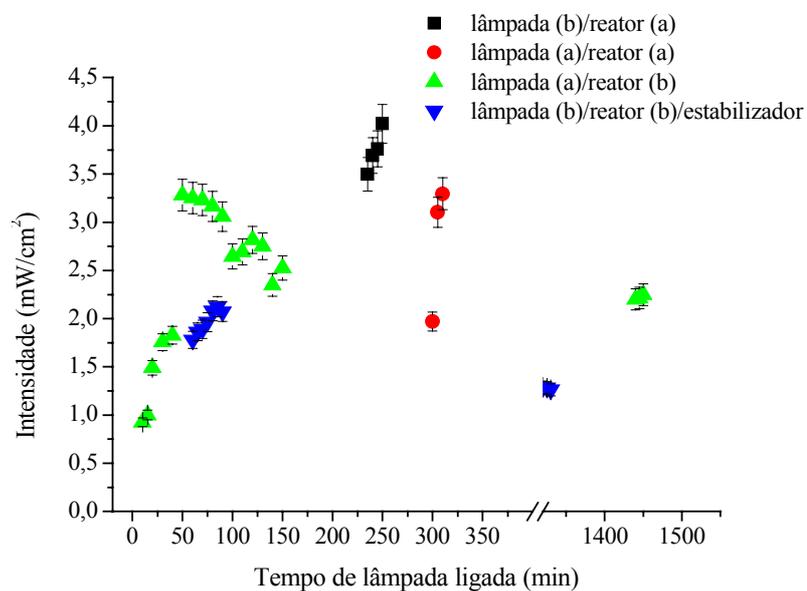


Figura 7: Medidas de intensidade da radiação UVB emitida por lâmpadas de vapor de mercúrio 125 W sem o bulbo externo numa distância radial lâmpada-sensor de 10 cm.

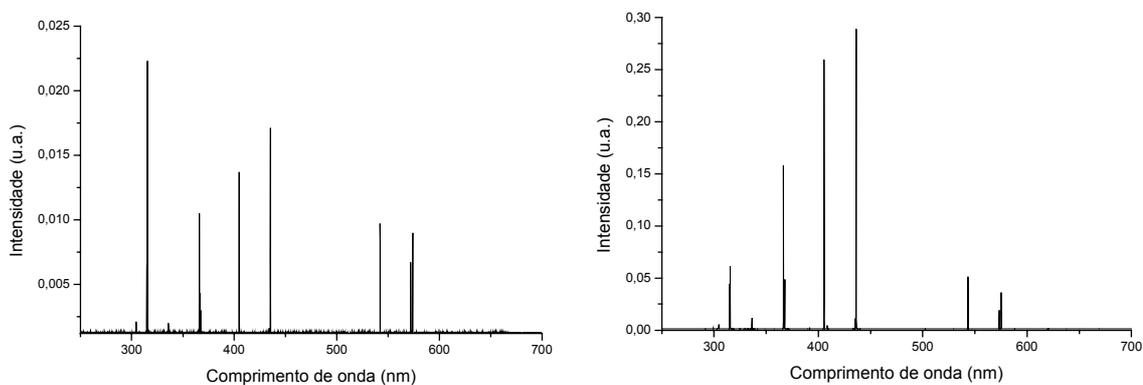


Figura 8: Espectros de emissão de uma mesma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W sem o bulbo externo.

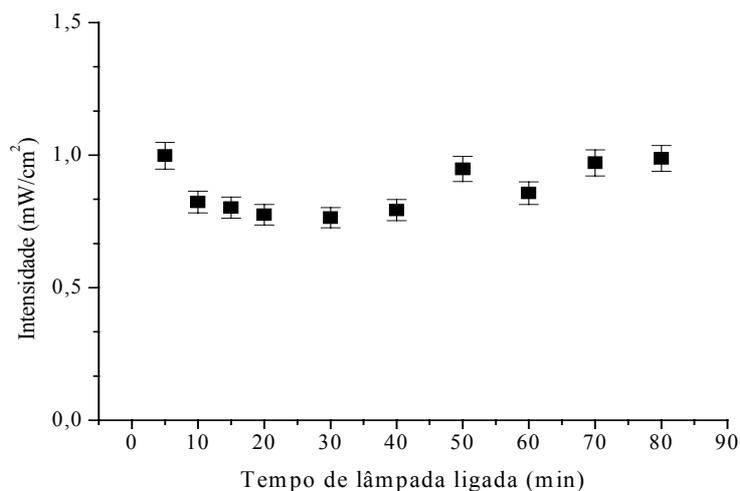


Figura 9: Intensidade de radiação UVA emitida por uma lâmpada de vapor de mercúrio 125W sem o bulbo externo coberta por uma garrafa de polipropileno de 500 mL.

Lâmpada de vapor de mercúrio com o bulbo externo

A Figura 10 mostra as intensidades das radiações UVA e UVB medidas para a lâmpada de vapor de mercúrio 125 W com o seu bulbo externo original. Observamos que a lâmpada apresenta um comportamento estável, ficando a radiação UVB em torno de $0,73 \pm 0,05$ mW/cm² e a radiação UVA em torno de $2,7 \pm 0,1$ mW/cm². A radiação UVA medida através de um vidro comum, utilizado como filtro UVB, entre a lâmpada e o sensor é de $1,9 \pm 0,2$ mW/cm², ou seja, apresenta uma redução de cerca de 40% do valor medido sem o vidro. Foram obtidos valores de intensidade de radiação UVC iguais a zero nas medidas com o radiômetro. A intensidade de luz visível, medida após 10 min de lâmpada ligada, foi de cerca de 5,7 mW/cm². Este valor foi medido colocando-se o filtro para radiação UV (Figura 15) entre a lâmpada e o sensor e equivale a intensidade de radiação recebida pelas amostras. Como o filtro tem uma transmitância em torno de 55%, a intensidade de luz visível emitida pela lâmpada é de cerca de 10mW/cm². Na Figura 11 é mostrado o espectro de emissão da lâmpada com o bulbo externo.

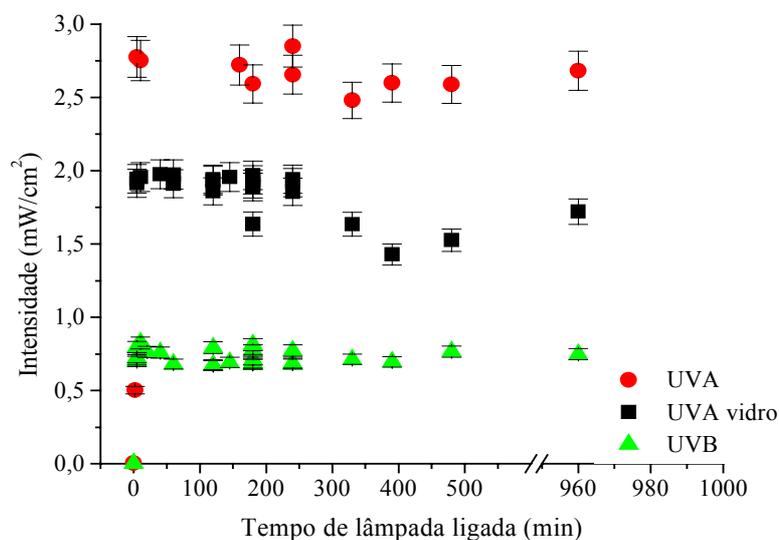


Figura 10: Medidas de intensidade das radiações UVB, UVA e UVA_{vidro} (através de vidro comum utilizado como filtro UVB) emitidas por uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W com o bulbo externo numa distância radial lâmpada-sensor de 10 cm.

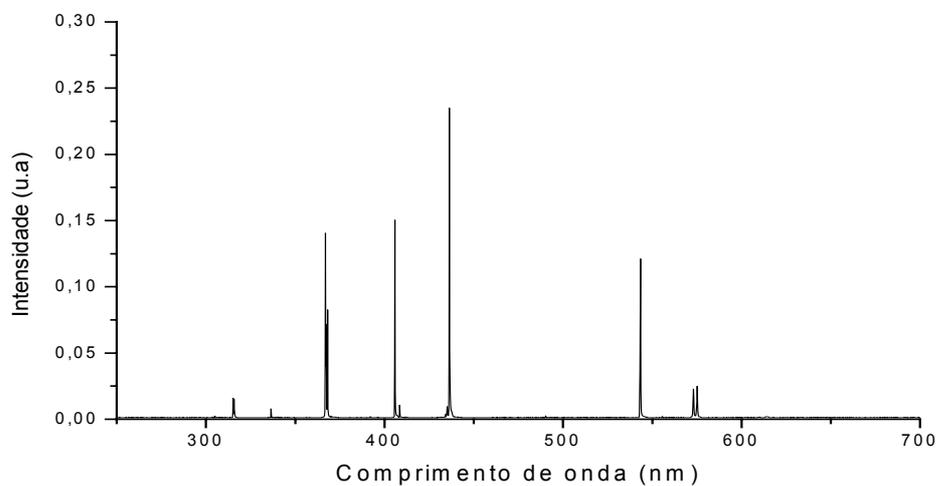


Figura 11: Espectro de emissão de uma lâmpada de vapor de mercúrio 125 W com o bulbo externo.

Medidas de intensidade das radiações ultravioleta e visível emitidas pelo sol

A Tabela I mostra as intensidades das radiações UVA e UVB emitidas pelo sol no período das 10:00 e 14:00h, horário em que a intensidade da radiação ultravioleta é maior.

A temperatura medida ao lado do sensor foi em torno de 50°C. Observa-se que, como esperado, a intensidade das radiações UVA e UVB são altas por volta das 10:00h, aumentando gradativamente com o passar do tempo e já se apresentam bem menores em torno das 14:00h.

Tabela I: Medidas de radiação ultravioleta emitida pelo sol, realizadas em Campinas num dia ensolarado.

UVA		UVB	
HORÁRIO	INTENSIDADE (mW/cm ²)	HORÁRIO	INTENSIDADE (mW/cm ²)
10:00	2,2 ± 0,1	10:30	0,6 ± 0,03
10:05	2,1 ± 0,1	10:35	0,6 ± 0,03
10:10	2,2 ± 0,1	10:40	0,7 ± 0,03
10:15	2,2 ± 0,1	10:45	0,7 ± 0,03
10:20	2,3 ± 0,1	14:00	0,3 ± 0,02
10:25	2,3 ± 0,1	14:05	0,2 ± 0,02
14:30	1,9 ± 0,1	14:10	0,2 ± 0,02
14:35	1,8 ± 0,1	14:15	0,2 ± 0,01
14:40	1,7 ± 0,1		

A intensidade de luz visível medida para o sol num dia nublado foi de cerca de 18 mW/cm². Esta radiação foi medida colocando-se o filtro para radiação UV (Figura 15) entre a lâmpada e o sensor e equivale a intensidade de radiação recebida pelas amostras. Como o filtro tem uma transmitância em torno de 55%, a intensidade real de luz visível emitida pelo sol, num dia nublado, é de cerca de 26mW/cm².

III.2.4) Foto-oxidação do cabelo

Comparando-se as intensidades das radiações UVA e UVB emitidas pela lâmpada com as emitidas pelo sol, verificou-se que a lâmpada emite intensidades de radiação UVA e UVB similares às da radiação solar das 10:00h. Consideramos, neste trabalho, oito horas de exposição à lâmpada como equivalente a um dia de exposição solar.

Exposição à lâmpada de vapor de mercúrio

As mechas de cabelo foram irradiadas de três formas:

- 1) Irradiação com ultravioleta total (UVA e UVB) e luz visível. As mechas irradiadas desta forma foram denominadas amostras UV.
- 2) Irradiação apenas com UVA e luz visível, utilizando-se um vidro comum de 0,4 cm de espessura para filtrar a radiação UVB. As mechas irradiadas desta forma foram denominadas amostras UVA.
- 3) Irradiação apenas com luz visível, utilizando-se um vidro comum de 0,4 cm de espessura coberto com insulfilme azul para filtrar a radiação UV. As mechas irradiadas desta forma foram denominadas amostras VIS.

As Figuras 12 e 13 mostram o sistema de irradiação utilizado neste trabalho. A irradiação foi feita no interior da capela, sendo que as paredes interiores da mesma foram revestidas com papel alumínio para garantir a distribuição uniforme da radiação³⁴. As mechas foram penduradas uma ao lado da outra em semicírculos de arame encapado, utilizando-se pregadores comuns para fixá-las nos mesmos. A lâmpada de vapor de mercúrio foi colocada no centro dos semicírculos, e entre um deles e a lâmpada, foi colocado o vidro comum, coberto ou não com insulfilme. No lado do vidro, as amostras foram colocadas a uma distância radial da lâmpada de aproximadamente 7,5 cm e no lado sem o vidro, à uma distância radial de aproximadamente 10 cm. Isto garantiu que durante a realização das etapas 1) e 2) a intensidade de radiação UVA recebida pelas amostras fosse aproximadamente a mesma em ambos os lados. Nestas condições, a intensidade da radiação UVA recebida pelas amostras foi de cerca de $2,7 \pm 0,1$ mW/cm² e a da radiação UVB foi de cerca de $0,93 \pm 0,05$ mW/cm². Durante o tratamento foto-oxidativo, as mechas foram rotadas em intervalos de tempo regulares, de forma que ambos os lados fossem expostos à mesma quantidade de radiação. A umidade relativa e a temperatura foram regularmente medidas através de um termo-higrômetro Kiltler, que foi colocado ao lado das amostras. A temperatura e a umidade relativa média atingida dentro da capela, junto das amostras, foi de 30°C e 50%, respectivamente.

A Figura 14 mostra o espectro UV-VIS de um vidro comum de cerca de 2,0 mm de espessura. Observa-se que o mesmo corta toda a radiação UVB (290 – 315 nm) e que apresenta cerca de 90% de transmitância. A Figura 15 mostra o espectro do mesmo vidro coberto com insul-film azul. Observa-se que o mesmo corta praticamente toda a radiação

ultravioleta, deixando passar apenas a faixa visível da radiação com uma transmitância em torno de 60%.

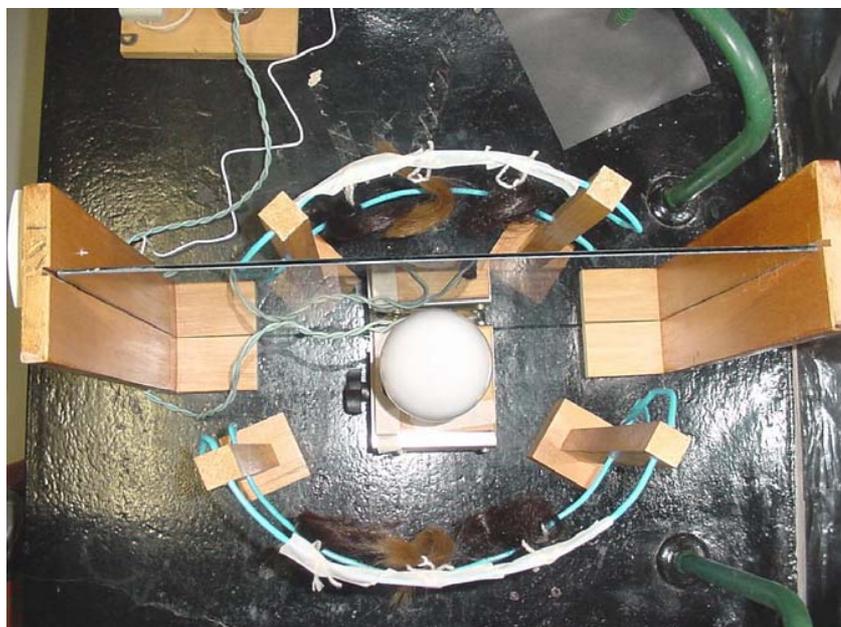


Figura 12: Vista superior do sistema de irradiação utilizado neste trabalho.



Figura 13: Vista lateral do sistema de irradiação utilizado neste trabalho.

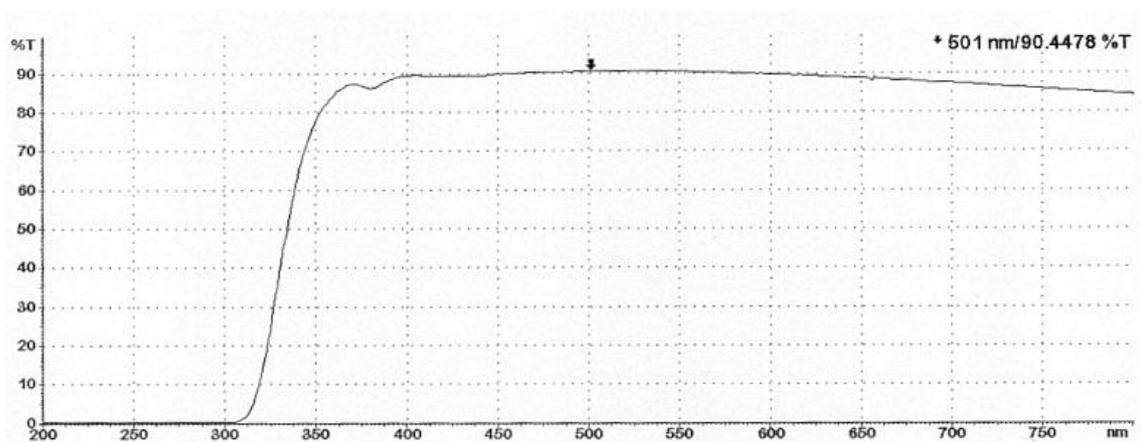


Figura 14: Espectro UV-VIS de um vidro comum de 2,0 mm de espessura.

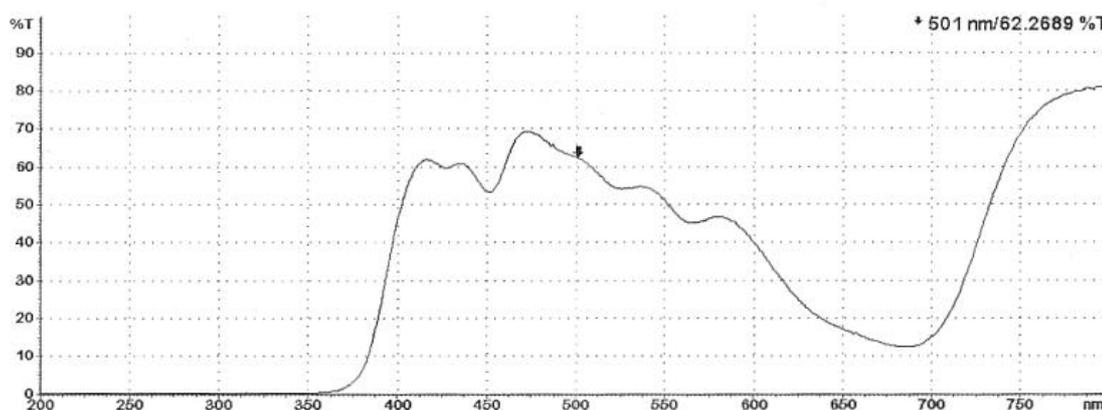


Figura 15: Espectro de um vidro comum de 2,0 mm de espessura coberto com insulfilme azul.

Exposição à radiação solar

Triplicata de mechas de 1,0 g e duplicata de mechas de 0,5 g dos cabelos castanho escuro, loiro e ruivo e uma mecha de 2,0 g do cabelo preto foram expostas ao sol entre 10:00 e 15:00h, período em que a intensidade da radiação ultravioleta é maior. O tempo máximo de exposição acumulado nas mechas foi de 91h.

A exposição foi realizada em dias ensolarados, na ausência de nuvens. O cabelo preto foi exposto ao sol em Campinas – SP (latitude 22°53' sul; longitude 47°04' oeste) em fevereiro de 2002, sendo a temperatura[#] e a umidade relativa média[#], neste período, em torno de 50°C e 15%, respectivamente. Os outros cabelos foram expostos em Maceió – AL (latitude 9°45' sul; longitude 35°45' oeste) em janeiro de 2003, sendo a temperatura* e a

umidade relativa média*, neste período, em torno de 26°C e 66%, respectivamente. As mechas expostas ao sol foram denominadas amostras SOL.

#Dados obtidos colocando-se o termo-higrômetro no sol, ao lado das amostras.

*Dados obtidos no site www.canaldotempo.com

Os dados de latitude e longitude foram obtidos no site www.campinas.sp.gov.br, para a cidade de Campinas, e no site www.ceaal.al.org.br/fenomenos/index.html, para a cidade de Maceió.

III.2.5) Medidas de cor

As alterações de cor foram obtidas através de medidas de reflectância difusa realizadas num espectrofotômetro GretagMacbeth Color-eye 2180UV. O equipamento varre a faixa espectral de 360 a 740 nm, sendo a iluminação difusa proveniente de uma lâmpada de xenônio. As condições de operação foram: configuração CRIIS (C: calibração com cerâmica branca; R: reflectância; I: radiação ultravioleta inclusa; I: componente especular inclusa e S: abertura para pequenas amostras), iluminante D65 e ângulo de observação de 10°.

As medidas foram feitas no meio de cada mecha, sendo obtidas decuplicatas de medida girando-se a mecha no porta-amostras do equipamento. Utilizando a equação de cor CIELAB, foram obtidos valores de parâmetros de cor (L^* , a^* , b^*) e de diferença de cor :

DL^* - parâmetro de diferença de luminosidade, sendo positivo se mais claro e negativo se mais escuro.

Da^* - parâmetro de diferença de cor na coordenada vermelho-verde, sendo positivo se mais vermelho e negativo se mais verde.

Db^* - parâmetro de diferença de cor na coordenada amarelo-azul, sendo positivo se mais amarelo e negativo se mais azul.

DE^* - parâmetro de diferença total de cor.

Para o cálculo dos parâmetros de diferença de cor, o software do equipamento utiliza uma referência interna, sendo necessário que as medidas de reflectância difusa sejam realizadas inicialmente com as mechas controle.

Os valores de diferença de cor (DL^* , Da^* , Db^*) correspondem à subtração entre os valores obtidos para uma amostra e a referência interna, por exemplo:

$$DL^* = L^* (\text{amostra}) - L^* (\text{referência interna})$$

A diferença absoluta das três coordenadas é dada por DE^* , que é a equação de diferença total de cor CIELAB de 1976^{43, 44}:

$$DE^* = \{(DL^*)^2 + (Da^*)^2 + (Db^*)^2\}^{1/2}$$

Antes de cada medida, as mechas eram deixadas na sala do equipamento durante 24h à umidade relativa de 50% e temperatura de cerca de 25°C para evitar erros nas medidas de DL^* . Os ensaios foram realizados em duplicata ou em triplicata de mecha, utilizando-se mechas de 1,0 g e cerca de 15 cm de comprimento.

Nos resultados com esta técnica, consideramos significativos os valores de DE^* maiores que 1,0, pois valores menores que este podem ser obtidos devido à variabilidade da própria mecha de cabelo e não do tratamento aplicado a ela, como já foi observado pelo nosso grupo de pesquisa⁴⁵. A Tabela II mostra as medidas dos parâmetros de diferença de cor obtidos para os cabelos utilizados neste trabalho, devido à variabilidade da própria mecha. Os valores foram obtidos para mechas virgens, sendo a referência interna a própria mecha.

Tabela II: Resultados dos parâmetros de diferença de cor para mechas virgens dos cabelos utilizados neste trabalho. Valores obtidos em decuplicata de medida em mechas únicas.

Cabelo	DL*	Da*	Db*	DE*
Ruivo	-0,5 ± 0,2	0,0 ± 0,2	-0,2 ± 0,3	0,5 ± 0,2
Loiro	0,2 ± 0,5	-0,1 ± 0,2	0,0 ± 0,4	0,8 ± 0,3
Castanho escuro	-0,1 ± 0,4	0,0 ± 0,2	0,1 ± 0,3	0,5 ± 0,2
Cacheado (castanho escuro)	0,4 ± 0,3	0,0 ± 0,2	0,0 ± 0,2	0,5 ± 0,2
Preto	0,1 ± 0,3	-0,1 ± 0,1	-0,1 ± 0,2	0,4 ± 0,2

Valores de referência interna:

ruivo: $L^* = 30,6$; $a^* = 9,2$; $b^* = 13,6$

loiro: $L^* = 44,7$; $a^* = 6,4$; $b^* = 17,5$

castanho escuro: $L^* = 23,2$; $a^* = 3,5$; $b^* = 3,8$

cacheado: $L^* = 22,3$; $a^* = 1,6$; $b^* = 1,2$

preto: $L^* = 21,4$; $a^* = 1,6$; $b^* = 1,6$

III.2.6) Medidas de perda protéica

A quantidade de proteína liberada pelos cabelos foto-oxidados (tratados e não-tratados com protetor solar) foi quantificada através do método de Lowry⁴⁶, modificado pela adição de lauril sulfato de sódio 5% (m/V) para melhorar a dispersibilidade^{47, 48}. Nestes ensaios foram

utilizadas mechas de 0,5g e cerca de 15 cm de comprimento. De cada mecha de cabelo de 0,5g foi retirada uma amostra de 0,15g. Estas amostras foram colocadas em tubos de ensaio, sendo adicionado em cada um 2,5mL de água destilada com o auxílio de pipeta automática e foram sonicadas por 40min, num ultra-som Unique modelo USC-2850 com frequência de 25kHz. A seguir foram retiradas duas alíquotas de 0,4 mL de cada tubo. A quantidade de proteína nestas alíquotas foi quantificada e, em seguida, foram obtidas as absorbâncias a 750nm, num espectrofotômetro UV-VIS HP8453. Os ensaios foram realizados em duplicata de mecha e em duplicata de medida.

Construção das curvas de calibração

1) Curva de calibração com albumina de soro bovino (ABS)

Para determinar as quantidades de proteína liberadas pelos cabelos foto-oxidados (tratados e não-tratados com protetor solar), foi construída uma curva de calibração com soluções aquosas de albumina de soro bovino cristalizada (ABS). Preparou-se uma solução-mãe com concentração de 1,00 g/l e a partir de diluições desta, foram preparadas outras de concentrações 0, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mg/l. De cada solução, uma alíquota de 0,4 mL foi retirada e colocada num tubo de ensaio. A seguir, a quantidade de proteína em cada solução foi quantificada pelo método de Lowry, previamente citado. O gráfico obtido está representado na Figura 16. As medidas foram feitas em triplicata.

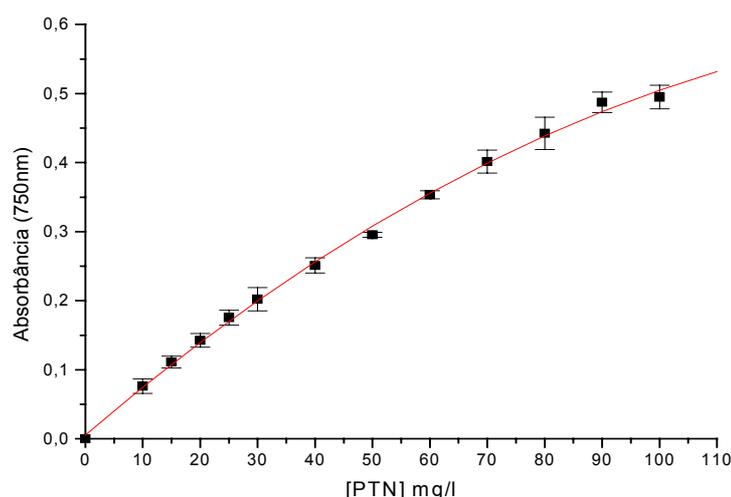


Figura 16: Curva de calibração obtida a partir de soluções diluídas de albumina de soro bovino (ABS).

A quantidade de proteína perdida pelos cabelos foto-oxidados foi obtida através da interpolação das absorbâncias obtidas para os mesmos na curva da Figura 16.

2) Curva de calibração com protetor solar e placebo.

Foram realizadas medidas de perda protéica para cabelos não-irradiados nos quais foi aplicado o produto ou o placebo e estas medidas foram comparadas com o cabelo sem nenhum tratamento (controle) para verificar se o produto e o placebo interferem no método de Lowry. Os valores de perda protéica que foram obtidos são mostrados na Tabela III. Foi observado que o cabelo tratado com produto ou placebo já perde cerca de três vezes mais proteína do que o cabelo controle.

Tabela III: Resultados de perda protéica para os cabelos loiro e castanho escuro não-irradiados e tratados ou não com produto ou placebo. Ensaio realizado em duplicata de mecha e duplicata de medida.

Cabelo	Amostra	Perda protéica (mg proteína/ g cabelo)
Loiro	Produto	0,9 ± 0,1
	Placebo	1,4 ± 0,1
	Controle	0,2 ± 0,0
Castanho escuro	Produto	1,2 ± 0,1
	Placebo	1,2 ± 0,1
	Controle	0,4 ± 0,0

Deste modo, foi necessário construir uma curva de calibração do produto e do placebo para determinarmos apenas a diferença de perda protéica entre o placebo e o produto, sem a presença de cabelo. A curva foi construída a partir da diluição de uma solução de 80g/l do produto ou do placebo para outras soluções de concentrações 60, 40, 25, 10 e 2g/l. A seguir, foi retirada uma alíquota de 0,4 mL de cada solução e colocada num tubo de ensaio. A quantidade de proteína em cada solução foi quantificada pelo método de Lowry, previamente citado. A curva obtida está mostrada na Figura 17.

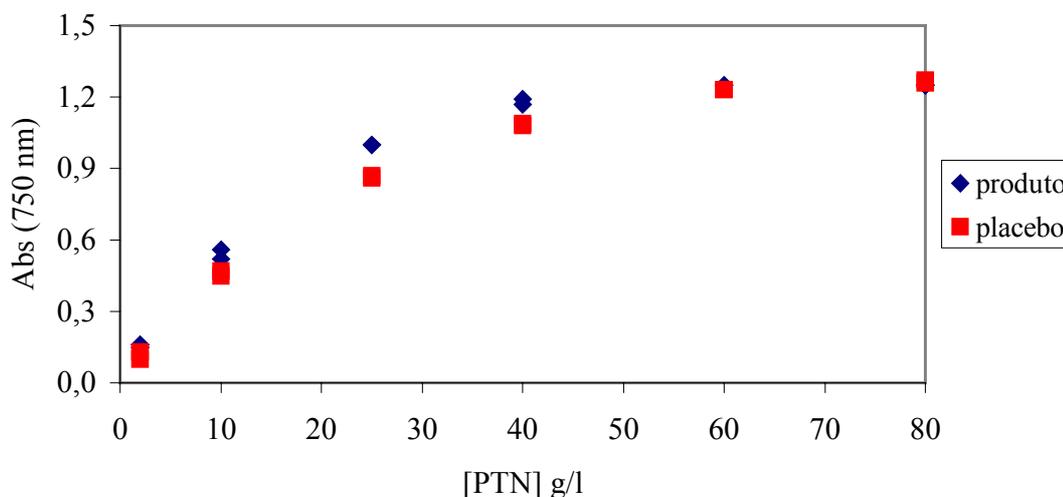


Figura 17: Curva de calibração obtida a partir de soluções diluídas do protetor solar e do seu placebo.

Observamos que a maior diferença de absorvância entre o produto e o placebo é de cerca de 0,15. Na curva de calibração com albumina de soro bovino, esta diferença na absorvância corresponde a uma diferença de cerca de 24mg/l de proteína. Nos ensaios de perda protéica, onde utilizamos 0,15 g de cabelo e 2,5 mL de água, esta concentração de proteína corresponde à cerca de 0,4 mg/g de cabelo. Deste modo, após os tratamentos foto-oxidativos, só foi considerado que o produto ofereceu uma proteção ao cabelo quando a diferença de perda protéica entre o cabelo tratado com produto e com placebo foi maior que 0,4 mg/g cabelo.

III.2.7) Medidas de propriedades mecânicas

De cada mecha de 0,5g, utilizadas nos ensaios de perda protéica, foram retirados cerca de 40 fios para a obtenção das curvas de tensão-deformação. Os ensaios foram realizados na máquina universal de ensaios EMIC modelo DL 2000, utilizando-se garras especiais para cabelo, célula de carga de 10 N e velocidade constante de 10 mm/min. Os fios foram rompidos a uma umidade relativa de 50% e temperatura de cerca de 25°C.

Determinação do diâmetro dos cabelos

Para a determinação do diâmetro, os 40 fios de cabelo de cada amostra foram inicialmente deixados climatizando na sala do equipamento durante 24h, à umidade relativa de 50% e temperatura de cerca de 25°C. O diâmetro de cada fio foi medido com um micrômetro Mitutoyo, sendo a medida feita no meio do fio.

III.2.8) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras de cabelo foram coladas em suporte específico para MEV com fita adesiva de cobre. Primeiramente, os fios foram fixados sobre a fita de modo que permanecessem inclinados em relação ao suporte, com auxílio de pinças, sem ter contato com a região a ser observada. As amostras foram recobertas com filme de ouro (~4Å) pelo processo de pulverização anódica (sputtering) em um aparelho Edwards 150S e levadas ao Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL-JSM-840A. Este procedimento foi realizado por Paula Hanao Filloy no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP).

IV. RESULTADOS

IV.1) MEDIDAS DE COR

As medidas de reflectância difusa foram realizadas para verificar, quantitativamente, se a cor do cabelo é alterada quando ele é exposto às radiações ultravioleta e visível e qual é a relação desta alteração com a cor do cabelo irradiado e com o tempo de irradiação.

IV.1.1) Alteração de cor no cabelo exposto às radiações UV e visível da lâmpada de vapor de mercúrio.

A Tabela IV mostra os valores dos parâmetros de diferença de cor e seus respectivos desvios obtidos para os cabelos loiro, castanho escuro, cacheado e preto após 224 h, e para os cabelos loiro e castanho escuro após 448 h, de exposição às radiações UV e visível e UVA e visível da lâmpada de vapor de mercúrio. Os valores de DE* mostram que todos os cabelos mudam de cor ($DE^* > 1$) quando expostos a estas radiações, sendo que o loiro apresenta as maiores variações, com um DE* em torno de 4,0 e de 6,0 após, respectivamente, 224 h e 448 h de irradiação. Observamos também que a diferença na

luminosidade do cabelo (DL^*) foi o parâmetro que mais contribuiu para a mudança na cor dos cabelos.

Em relação ao tipo de radiação, não foi observada uma diferença significativa nos parâmetros de cor, independente do tipo de cabelo estudado, aparentando que a radiação UVB não está contribuindo para a mudança na cor dos cabelos. Deste modo, todos os valores de DL^* obtidos para cada cabelo foram somados, sendo a média destes valores dividida pelo valor das suas luminosidades (L^*) iniciais, ou seja, antes da foto-oxidação. Estes resultados são mostrados na Figura 18. Observamos que, após 224 h de irradiação, apesar do cabelo loiro ainda apresentar uma maior variação de luminosidade, a diferença entre ele e os outros cabelos não é tão significativa como mostrado na Tabela IV, ficando o clareamento relativo de todos os cabelos em torno de 6%. Após 448 h de irradiação, a variação na luminosidade do cabelo loiro foi de torno de 12%, apenas cerca de duas vezes maior que a dos cabelos escuros.

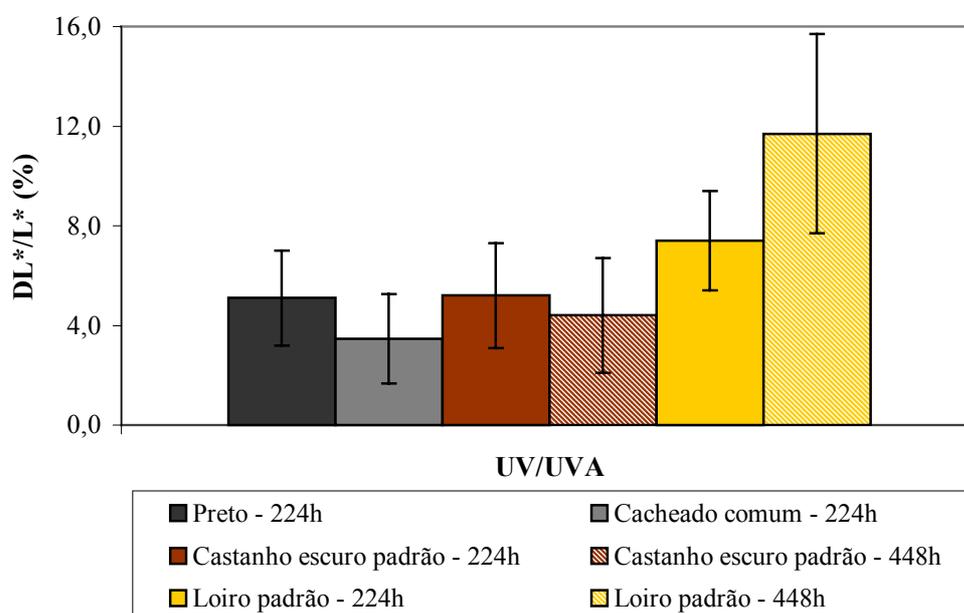


Figura 18: Clareamento relativo dos cabelos após 224h e 448h de exposição às radiações ultravioleta e visível de uma lâmpada de vapor de mercúrio. Ensaio realizado em quadruplicata de mecha e decuplicata de medida.

Tabela IV: Valores dos parâmetros de diferença de cor (CIELAB) obtidos após 224h e 448 h de exposição às radiações ultravioleta e visível de uma lâmpada de vapor de mercúrio. Ensaios realizados em duplicata de mecha e decuplicata de medida.

Cabelo	Radiação	Tempo de exposição (h)	Mecha	DL*	Da*	Db*	DE*
Loiro	UV	224	1	3,8 ± 1,0	0,5 ± 0,2	1,6 ± 0,4	4,2 ± 1,0
			2	3,4 ± 0,9	-0,2 ± 0,2	0,2 ± 0,5	3,5 ± 0,8
	UVA	448	1	5,2 ± 1,5	-0,7 ± 0,4	1,8 ± 0,3	5,5 ± 1,5
			3	2,7 ± 0,9	0,3 ± 0,2	-1,1 ± 0,5	3,1 ± 0,6
		224	4	4,8 ± 0,8	0,1 ± 0,2	-0,1 ± 0,4	4,8 ± 0,8
			448	3	6,3 ± 2,5	-0,5 ± 0,6	-0,6 ± 0,6
Castanho escuro	UV	224	5	0,9 ± 0,3	0,4 ± 0,2	0,5 ± 0,2	1,1 ± 0,3
			6	1,8 ± 0,4	0,3 ± 0,2	1,0 ± 0,4	2,0 ± 0,5
	UVA	448	6	1,2 ± 0,4	0,5 ± 0,3	1,5 ± 0,4	2,1 ± 0,5
			7	0,7 ± 0,4	0,6 ± 0,2	0,1 ± 0,2	1,1 ± 0,3
		224	7	0,7 ± 0,6	1,0 ± 0,2	1,2 ± 0,2	1,8 ± 0,3
			448	7	0,7 ± 0,6	1,0 ± 0,2	1,2 ± 0,2
Cacheado	UV	224	8	0,9 ± 0,4	-0,8 ± 0,2	-0,1 ± 0,3	1,4 ± 0,3
	UVA	224	9	0,8 ± 0,4	0,2 ± 0,3	-0,3 ± 0,3	1,0 ± 0,3
			10	0,6 ± 0,4	1,1 ± 0,2	-0,4 ± 0,2	1,4 ± 0,3
Preto	UV	224	11	1,0 ± 0,3	0,1 ± 0,1	-0,4 ± 0,2	1,1 ± 0,3
			12	1,3 ± 0,4	0,2 ± 0,4	0,1 ± 0,4	1,5 ± 0,3
	UVA	224	13	0,9 ± 0,2	-0,2 ± 0,3	0,0 ± 0,4	1,1 ± 0,2
			14	1,2 ± 0,7	0,1 ± 0,3	0,0 ± 0,2	1,5 ± 0,5

Valores de referência interna:

Mecha 1: L* = 50,0; a* = 6,5; b* = 19,5; Mecha 2: L* = 49,7; a* = 7,3; b* = 21,7;

Mecha 3: L* = 50,3; a* = 6,4; b* = 20,5; Mecha 4: L* = 49,1; a* = 6,9; b* = 20,3;

Mecha 5: L* = 22,2; a* = 3,2; b* = 3,2; Mecha 6: L* = 21,9; a* = 3,8; b* = 3,4;

Mecha 7: L* = 22,4; a* = 3,3; b* = 3,6; Mecha 8: L* = 22,1; a* = 2,6; b* = 1,3;

Mecha 9: L* = 29,2; a* = 1,6; b* = 1,5; Mecha 10: L* = 22,9; a* = 1,0; b* = 2,2;

Mecha 11: L* = 21,7; a* = 1,8; b* = 2,1; Mecha 12: L* = 21,4; a* = 1,7; b* = 1,6;

Mecha 13: L* = 21,8; a* = 2,2; b* = 1,9; Mecha 14: L* = 21,9; a* = 1,9; b* = 1,9

IV.1.2) Alteração de cor no cabelo exposto à radiação solar.

A Tabela V mostra os resultados dos parâmetros de diferença de cor obtidos para os cabelos loiro, castanho escuro e ruivo após 91h de exposição ao sol e para o cabelo preto após 56h de exposição. Observamos que todos os cabelos mudaram de cor, após exposição ao sol por 91 h, sendo o parâmetro de diferença de luminosidade (DL^*) o que mais contribuiu para a variação total de cor (DE^*). Os valores do parâmetro de diferença de cor na coordenada amarelo-azul (Db^*), mostram uma tendência ao amarelamento, principalmente no cabelo ruivo. O cabelo preto não mudou de cor após 56 h de exposição ao sol.

Os maiores valores de DE^* obtidos foram para o cabelo loiro, em torno de 4,0, e são similares aos resultados obtidos para este cabelo após exposição à lâmpada de vapor de mercúrio por 224 h. A Figura 19 mostra o clareamento relativo dos cabelos loiro, castanho escuro e ruivo após 91 h de exposição ao sol. Observamos que o clareamento relativo dos cabelos loiro e ruivo é igual e cerca de duas vezes maior que o do cabelo castanho escuro.

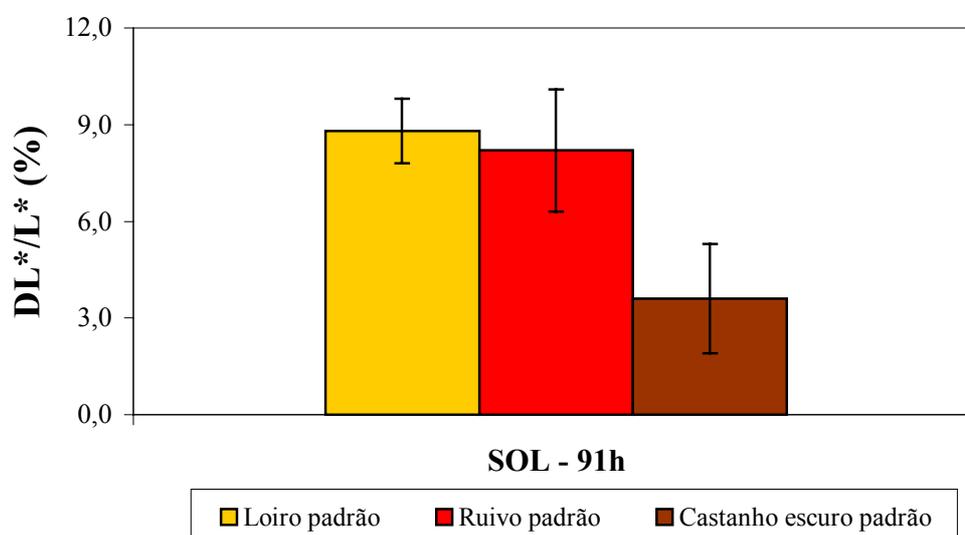


Figura 19: Clareamento relativo dos cabelos após 91 h de exposição ao sol. Ensaio realizado em triplicata de mecha e decuplicata de medida.

Tabela V: Valores médios dos parâmetros de diferença de cor obtidos para os cabelos loiro, castanho escuro e ruivo após 91h de exposição ao sol e para o cabelo preto após 56h de exposição ao sol. Ensaio realizado em triplicata de mecha e decuplicata de medida. * Ensaio realizado com mecha única.

Cabelo	Mecha	DL*	Da*	Db*	DE*
Loiro	15	4,1 ± 0,4	-0,4 ± 0,1	0,2 ± 0,2	4,2 ± 0,4
	16	4,2 ± 0,6	0,0 ± 0,2	1,0 ± 0,4	4,3 ± 0,6
	17	4,7 ± 0,8	-0,3 ± 0,2	0,4 ± 0,1	4,7 ± 0,8
Ruivo	18	1,8 ± 0,7	0,2 ± 0,2	1,3 ± 0,7	2,3 ± 0,9
	19	2,7 ± 0,5	0,2 ± 0,3	1,6 ± 0,7	3,3 ± 0,7
	20	2,4 ± 0,4	-0,1 ± 0,2	1,2 ± 0,4	2,8 ± 0,5
Castanho escuro	21	1,0 ± 0,4	0,6 ± 0,2	1,0 ± 0,4	1,6 ± 0,4
	22	0,5 ± 0,2	0,3 ± 0,2	0,7 ± 0,3	0,9 ± 0,4
	23	1,0 ± 0,4	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,3	1,1 ± 0,3
*Preto	24	0,7 ± 0,4	-0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,3	0,8 ± 0,4

Valores de referência interna:

Mecha 15: L* = 48,4; a* = 6,8; b* = 19,9; Mecha 16: L* = 48,4; a* = 6,6; b* = 19,4;

Mecha 17: L* = 48,6; a* = 6,5; b* = 19,5; Mecha 18: L* = 28,4; a* = 8,5; b* = 11,9;

Mecha 19: L* = 27,8; a* = 8,6; b* = 11,8; Mecha 20: L* = 28,0; a* = 8,8; b* = 12,1;

Mecha 21: L* = 22,5; a* = 3,6; b* = 3,8; Mecha 22: L* = 22,8; a* = 3,7; b* = 3,8;

Mecha 23: L* = 23,0; a* = 3,9; b* = 4,2; Mecha 24: L* = 21,6; a* = 1,9; b* = 1,7;

IV.1.3) Alteração de cor no cabelo exposto à radiação visível da lâmpada de vapor de mercúrio.

A Tabela VI mostra os resultados dos parâmetros de diferença de cor obtidos para os cabelos loiro, castanho escuro e ruivo após 224h de exposição à radiação visível da lâmpada de vapor de mercúrio. Observamos que apenas o cabelo loiro apresentou alteração de cor e que esta foi causada pela variação na luminosidade do cabelo.

Tabela VI: Valores médios dos parâmetros de diferença de cor obtidos para os cabelos loiro, castanho escuro e ruivo após 224h de exposição à radiação visível da lâmpada de vapor de mercúrio. Ensaio realizado em triplicata de mecha e decuplicata de medida.

Cabelo	Mecha	DL*	Da*	Db*	DE*
Loiro	25	2,5 ± 0,9	0,0 ± 0,1	0,2 ± 0,3	2,5 ± 0,8
	26	2,4 ± 0,6	-0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,3	2,5 ± 0,7
	27	1,9 ± 0,5	0,1 ± 0,2	-0,3 ± 0,3	2,0 ± 0,4
Ruivo	28	0,2 ± 0,6	-0,1 ± 0,1	-0,2 ± 0,4	0,8 ± 0,4
	29	0,7 ± 0,3	0,2 ± 0,2	0,5 ± 0,2	0,9 ± 0,3
	30	0,7 ± 0,4	0,2 ± 0,2	0,4 ± 0,3	0,4 ± 0,2
Castaño escuro	31	0,0 ± 0,2	0,0 ± 0,1	-0,2 ± 0,3	0,4 ± 0,2
	32	0,0 ± 0,4	0,0 ± 0,1	-0,3 ± 0,2	0,6 ± 0,2
	33	0,2 ± 0,5	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0,3	0,7 ± 0,2

Valores de referência interna:

Mecha 25: L* = 48,5; a* = 6,6; b* = 19,3; Mecha 26: L* = 49,0; a* = 6,6; b* = 19,5;

Mecha 27: L* = 48,9; a* = 6,6; b* = 19,8; Mecha 28: L* = 28,9; a* = 8,7; b* = 12,1;

Mecha 29: L* = 28,7; a* = 8,3; b* = 11,6; Mecha 30: L* = 28,5; a* = 8,4; b* = 11,8;

Mecha 31: L* = 22,1; a* = 3,9; b* = 4,4; Mecha 32: L* = 22,5; a* = 3,9; b* = 4,5;

Mecha 33: L* = 22,2; a* = 3,8; b* = 4,4

IV.2) MEDIDAS DE PERDA PROTÉICA

Estes experimentos foram realizados para quantificar a perda protéica do cabelo quando exposto à radiação ultravioleta, verificando também qual cor de cabelo é mais suscetível a perda protéica quando irradiado.

IV.2.1) Perda protéica do cabelo exposto às radiações UV e visível da lâmpada de vapor de mercúrio.

As Figuras 20 e 21 mostram, respectivamente, os valores de perda protéica obtidos para os cabelos loiro, castanho escuro, cacheado, preto e ruivo após 56, 112, 168, 224 h e 448 h de exposição às radiações UV/VIS e UVA/VIS da lâmpada de vapor de mercúrio e seus respectivos controles.

Quando expostos à radiação UV, a perda protéica dos cabelos variou dependentemente do tipo de cabelo, sendo maior para o cabelo castanho escuro após as

primeiras 56h de irradiação. A partir das 112h de irradiação, os cabelos loiro e castanho escuro apresentaram perdas protéicas semelhantes. Após 448 h, a perda protéica do cabelo loiro foi cerca de duas vezes maior que em 224 h e a dos cabelos castanho escuro e cacheado não se alterou em relação à 224h.

Quando expostos à radiação UVA, todos os cabelos apresentaram uma perda protéica cerca de 2 vezes maior que o controle e não foram observadas diferenças significativas de perda protéica entre os diferentes tipos de cabelo, comparativamente à radiação UVB.

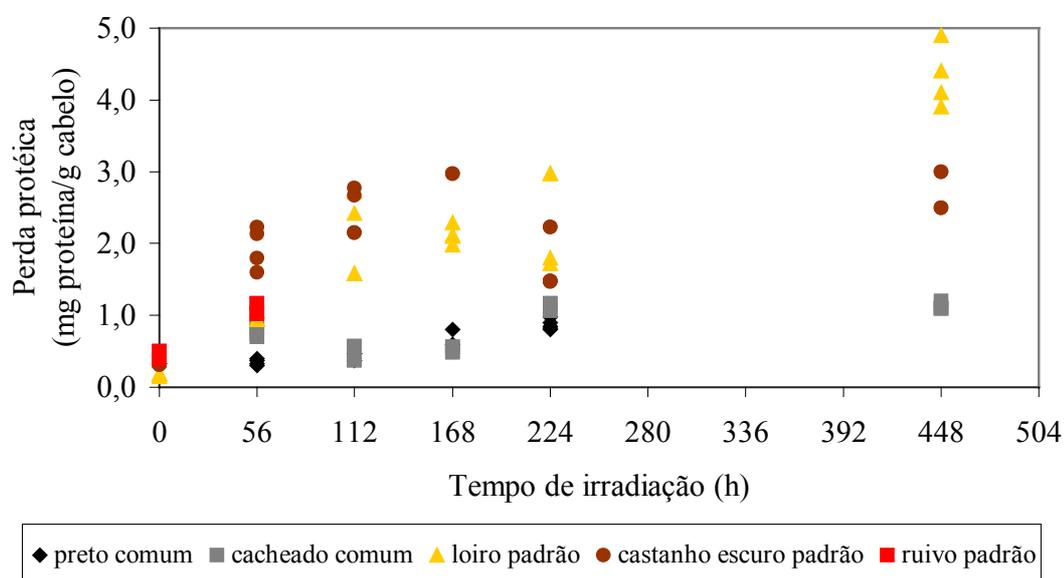


Figura 20: Dados de perda protéica para os cabelos loiro, ruivo, cacheado, castanho escuro e preto expostos às radiações UV e visível de uma lâmpada de vapor de mercúrio 125W durante 56, 112, 168, 224 e 448h e para os respectivos controles. Ensaio realizado em duplicata de mecha e duplicata de medida.

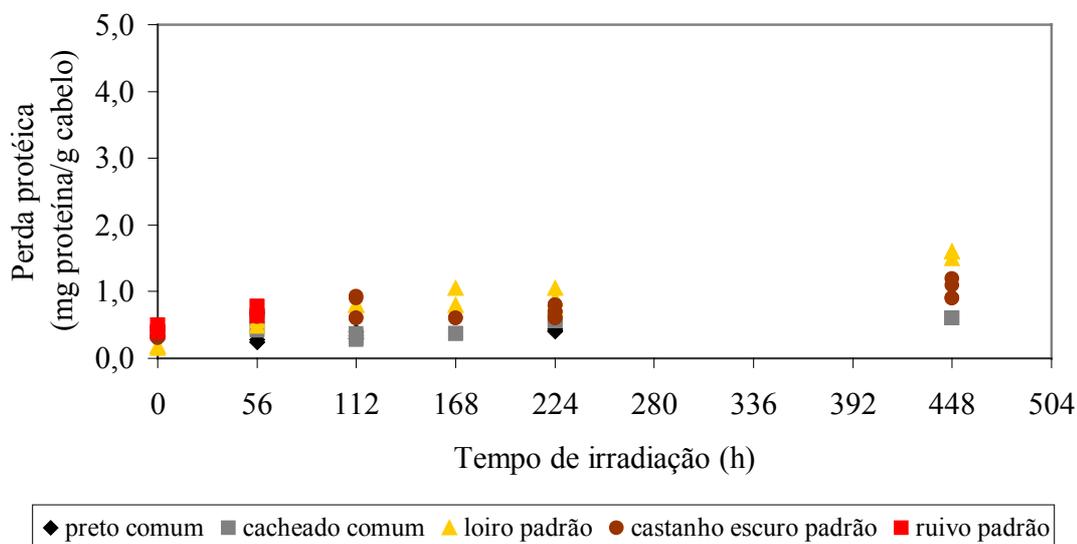


Figura 21: Dados de perda protéica para os cabelos preto, cacheado, loiro, castanho escuro e ruivo expostos às radiações UVA e visível de uma lâmpada de vapor de mercúrio 125W durante 56, 112, 168, 224 e 448h e para os respectivos controles. Ensaio realizado em duplicata de mecha e duplicata de medida.

IV.2.2) Perda protéica do cabelo exposto à radiação solar.

A Tabela VII mostra os resultados de perda protéica obtidos para os cabelos loiro, castanho escuro e ruivo expostos à radiação solar durante 56 h e 91h e para o cabelo preto exposto por 56 h. Observamos que, após 56 h ou 91 h de irradiação, o cabelo loiro perdeu cerca de sete vezes mais proteína que o respectivo controle. Após 56 h e 91 de irradiação, os cabelos castanho e ruivo perderam, respectivamente, cerca de quatro e cinco vezes mais proteína que os respectivos controles.

Comparando a diferença de perda protéica entre os cabelos, observamos que, após 56 h de exposição, os cabelos ruivo, loiro e castanho escuro apresentaram perdas protéicas similares e cerca de três vezes maiores que a do cabelo preto. Após 91 h, o cabelo ruivo perdeu aproximadamente 0,5 mg de proteína a mais que os cabelos loiro e castanho escuro.

Observamos também que os valores de perda protéica, obtidos para o cabelo loiro e castanho escuro após 91 h de exposição solar, são similares aos resultados obtidos após exposição à radiação UV da lâmpada de vapor de mercúrio por 224 h.

Tabela VII: Resultados de perda protéica, obtidos para os cabelos ruivo, loiro, castanho escuro e preto, expostos ao sol durante 56 e 91h. Ensaios realizados em duplicata de mecha e duplicata de medida.

Cabelo	Tempo de exposição (h)	Perda protéica (mg proteína/ g cabelo)	Diferença de perda protéica Cabelo irradiado – controle (mg proteína/ g cabelo)
Ruivo	0	0,5 ± 0,1	-
	56	2,0 ± 0,1	1,5 ± 0,1
	91	2,6 ± 0,2	2,1 ± 0,2
Loiro	0	0,2 ± 0,0	-
	56	1,4 ± 0,1	1,2 ± 0,1
	91	1,5 ± 0,0	1,3 ± 0,0
Castanho escuro	0	0,4 ± 0,0	-
	56	1,5 ± 0,1	1,1 ± 0,1
	91	2,0 ± 0,1	1,6 ± 0,1
Preto	0	0,4 ± 0,1	-
	56	0,8 ± 0,0	0,4 ± 0,1

IV.3) MEDIDAS DE PROPRIEDADES MECÂNICAS.

O objetivo deste experimento foi verificar as alterações nas propriedades mecânicas do cabelo causadas pela sua exposição à radiação ultravioleta, relacionando-as a mudanças na estrutura do córtex do cabelo.

A Tabela VIII mostra os valores de propriedades mecânicas obtidos para os cabelos preto, loiro e cacheado após 224 h de exposição às radiações UV/VIS e UVA/VIS da lâmpada e para o cabelo preto comum após 56 h de exposição solar. As medidas foram realizadas numa umidade relativa de 50%. Para o cabelo cacheado, são apresentados também valores de propriedades mecânicas para os fios rompidos a uma umidade relativa de 100%.

Não foram observadas diferenças significativas nas propriedades mecânicas de nenhum dos cabelos irradiados em relação aos respectivos controles, indicando que, provavelmente, a estrutura do córtex não foi danificada após estes tempos de exposição à radiação ultravioleta.

Tabela VIII: Valores de propriedades mecânicas, obtidos para os cabelos loiro padrão, cacheado comum e preto comum após 224 h de irradiação e para o cabelo preto comum após 56 h de exposição solar e respectivos controles. Os valores apresentados são a média de 40 fios de cabelo, rompidos à uma umidade relativa de 50% e temperatura de 25°C.

Cabelo	U. R.	Radiação	Diâmetro médio	Força máxima	Tensão na força máxima	Alongamento máximo	Módulo de elasticidade
			(μm)	(N)	(10^1 MPa)	(%)	(10^3 MPa)
Preto	50%	não-irradiado	68 ± 9	$1,3 \pm 0,3$	37 ± 6	$47,1 \pm 3,1$	$8,6 \pm 1,4$
		UV	69 ± 8	$1,2 \pm 0,2$	33 ± 6	$47,1 \pm 3,0$	$8,2 \pm 1,5$
			77 ± 9	$1,4 \pm 0,2$	32 ± 5	$46,2 \pm 3,2$	$7,7 \pm 1,1$
		UVA	71 ± 8	$1,5 \pm 0,2$	38 ± 6	$47,1 \pm 2,9$	$8,9 \pm 1,5$
			69 ± 6	$1,3 \pm 0,2$	35 ± 5	$46,5 \pm 2,9$	$8,5 \pm 1,1$
SOL	73 ± 8	$1,3 \pm 0,2$	32 ± 6	$46,4 \pm 4,2$	$7,7 \pm 1,4$		
Cacheado	50%	não-irradiado	47 ± 5	$0,9 \pm 0,2$	50 ± 9	$44,1 \pm 3,1$	$12,6 \pm 1,8$
		UV	49 ± 6	$0,9 \pm 0,2$	49 ± 7	$44,7 \pm 3,1$	$12,8 \pm 1,6$
		UVA	47 ± 5	$0,9 \pm 0,2$	56 ± 10	$44,0 \pm 4,0$	$14,0 \pm 2,4$
	100%	não-irradiado	45 ± 4	$0,9 \pm 0,1$	58 ± 9	50 ± 3	$7,4 \pm 1,3$
		UV	43 ± 6	$0,9 \pm 0,2$	62 ± 9	49 ± 4	$8,7 \pm 1,5$
Loiro	50%	não-irradiado	44 ± 7	$0,6 \pm 0,2$	39 ± 8	43 ± 5	$10,9 \pm 1,6$
		UV	45 ± 7	$0,6 \pm 0,2$	37 ± 9	$46,0 \pm 4,3$	$10,8 \pm 1,8$
		UVA	42 ± 5	$0,6 \pm 0,1$	41 ± 9	$42,1 \pm 8,0$	$11,8 \pm 2,1$

IV.4) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).

A superfície dos cabelos foi observada por microscopia eletrônica de varredura antes e após foto-oxidação. Foram observados todos os tipos de cabelo utilizados nesta Dissertação, não irradiados, para servir de controles. Foram observados os cabelos ruivo, castanho escuro e loiro expostos ao sol por 91 h; o cabelo loiro exposto às radiações UV e UVA da lâmpada por 224 h e 448 h e à luz visível por 224 h. Em nenhum dos casos observou-se mudanças significativas.

Como exemplo, as Figuras 22, 23 e 24, mostram, respectivamente, as micrografias obtidas para o cabelo loiro não irradiado, exposto à radiação UV da lâmpada por 448 h e ao sol por 91 h. Vê-se que, apesar deste cabelo ter apresentado os maiores valores de variação de cor após sua exposição à lâmpada por 448 h e ao sol por 91 h, e a maior perda protéica após exposto à lâmpada por 448 h, sua superfície não apresentou mudanças aparentes após estes tratamentos.

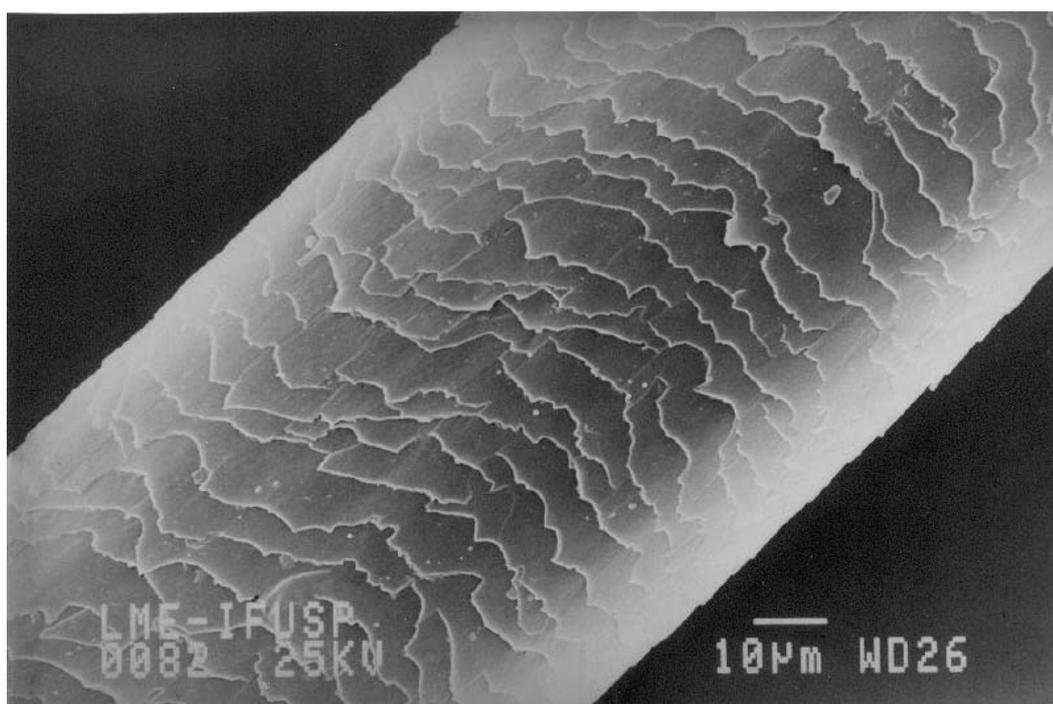


Figura 22: Micrografia eletrônica de varredura do cabelo loiro não irradiado (controle).

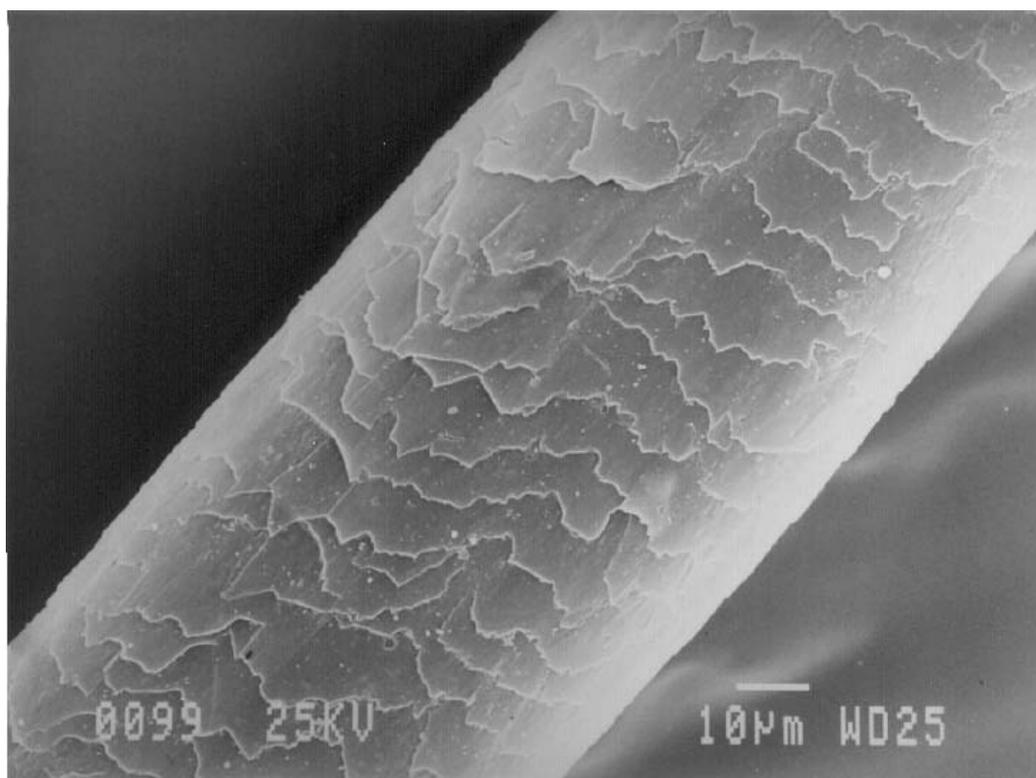


Figura 23: Micrografia eletrônica de varredura do cabelo loiro exposto à radiação UV da lâmpada por 448 h.

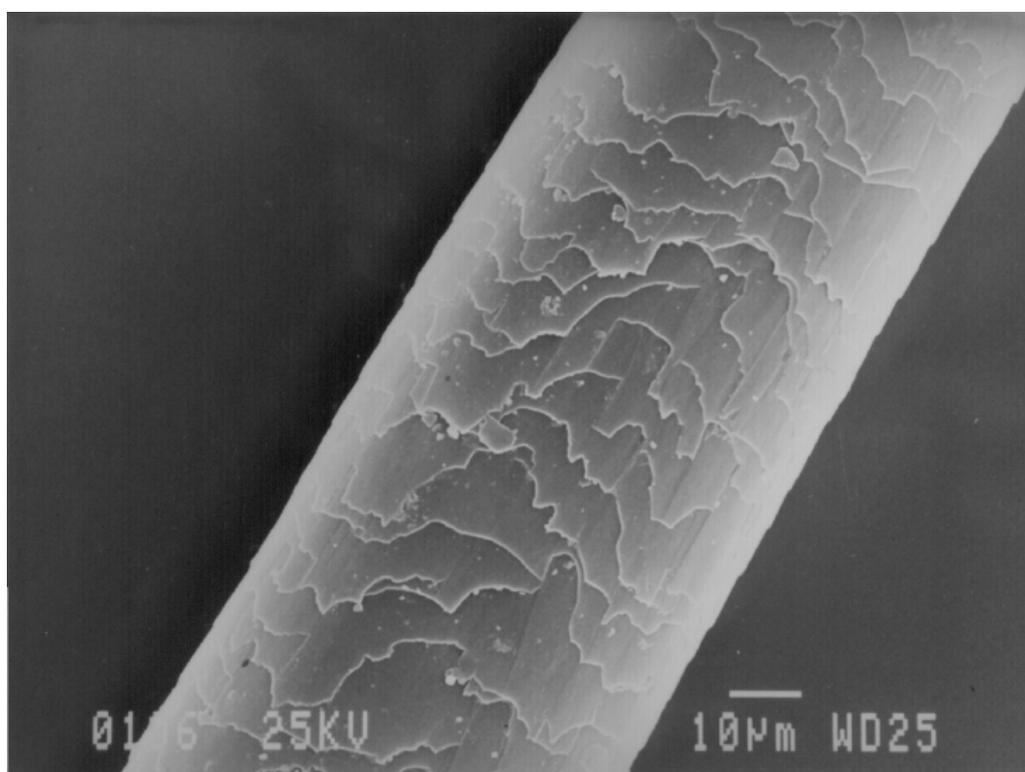


Figura 24: Micrografia eletrônica de varredura do cabelo loiro exposto ao sol por 91 h.

IV.5) ENSAIOS COM O PROTETOR SOLAR PARA CABELO

Estes ensaios foram realizados para verificar a eficácia de um produto comercial em proteger o cabelo da perda protéica e alterações de cor causadas pela sua exposição à radiação ultravioleta.

Nos resultados obtidos com o cabelo sem protetor solar, vimos que a alteração de cor no cabelo ocorre pela sua exposição à radiação UVA e a perda protéica devido à radiação UVB. Assim, esperamos que o efeito protetor do produto na cor seja visto principalmente após exposição à radiação UVA e, na perda protéica, após exposição à radiação UVB.

IV.5.1) Perda protéica do cabelo tratado com o protetor solar

Os ensaios de perda protéica tratando o cabelo com o protetor solar foram realizados com os cabelos castanho escuro e loiro, por serem estes os cabelos que apresentaram a maior perda protéica quando foto-oxidados sem protetor solar.

A Tabela IX mostra os resultados de perda protéica para o cabelo loiro tratado ou não com produto ou placebo e irradiado por 28 h. A Tabela X mostra resultados semelhantes para o cabelo castanho escuro.

Observamos, para os dois cabelos, que a diferença de perda protéica entre as amostras tratadas com produto ou com placebo foi menor do que 0,4 mg/g de cabelo, ou seja, não houve diferença significativa de perda protéica entre o cabelo tratado com produto ou com placebo. Entretanto, também não foram observadas diferenças de perda protéica entre os controles irradiados com UVB ou UVA, sendo necessário mais tempo de irradiação para obter resultados conclusivos sobre a foto-proteção do produto.

Tabela IX: Resultados de perda protéica para o cabelo loiro tratado ou não com produto ou placebo e irradiado durante 28h. Ensaios realizados em duplicata de mecha e duplicata de medida.

Radiação	Amostra	Perda protéica (mg proteína/ g cabelo)
UV	Controle	0,5 ± 0,1
	Placebo	0,7 ± 0,3
	Produto	0,7 ± 0,1
UVA	Controle	0,4 ± 0,2
	Placebo	0,3 ± 0,2
	Produto	0,9 ± 0,3

Tabela X: Resultados de perda protéica para o cabelo castanho escuro tratado ou não com produto ou placebo e irradiado durante 28h. Ensaios realizados em duplicata de mecha e duplicata de medida.

Radiação	Amostra	Perda protéica (mg proteína/ g cabelo)
UV	Controle	0,5 ± 0,2
	Placebo	1,9 ± 0,1
	Produto	2,0 ± 0,2
UVA	Controle	0,4 ± 0,2
	Placebo	1,7 ± 0,2
	Produto	1,5 ± 0,3

IV.5.2) Alterações de cor no cabelo tratado com o protetor solar

Os ensaios para avaliar a alteração de cor no cabelo tratado com protetor solar foram realizados com o cabelo ruivo, por ele ter apresentado uma variação de cor significativa (DE* em torno de 3,0) nos ensaios de foto-oxidação sem protetor solar e por ser o cabelo que apresenta as maiores porcentagens do pigmento feomelanina na sua composição.

A Tabela XI mostra os resultados dos parâmetros de diferença de cor obtidos para este cabelo tratado ou não com produto ou placebo e irradiado por 24 e 48h, com uma reaplicação do produto e do placebo após as primeiras 24h. Como a reaplicação do produto ou placebo envolve a lavagem do cabelo com solução de lauril, para os ensaios de 48h, são mostrados também os valores dos parâmetros de diferença de cor obtidos para

o cabelo tratado apenas com lauril e também para o cabelo onde não ocorreu a etapa de reaplicação.

Observamos que, após as primeiras 24h de irradiação os valores de DE* não são significativos para o cabelo tratado ou não com produto ou placebo e exposto à radiação UVA. Após 48 h de irradiação, ocorreu alteração de cor ($DE^* > 1$) para todas as amostras, expostas à radiação UV ou UVA. No entanto, a diferença entre os valores de DE* para as amostras tratadas com produto, placebo ou lauril em relação às amostras controle, está dentro do limiar de confiança do método ($DE^*=1$), sendo necessário mais tempo de irradiação para obter resultados conclusivos sobre a foto-proteção do produto.

Tabela XI: Valores médios dos parâmetros de diferença de cor obtidos para o cabelo ruivo tratado com protetor solar e irradiado por 24h e 48h, com uma reaplicação do produto após as primeiras 24h de irradiação. Ensaios realizados em duplicata de mecha e decuplicata de medida.

Tempo de exposição (h)	Radiação	Amostra	DL*	Da*	Db*	DE*
24	UV	Produto	$0,2 \pm 0,5$	$0,1 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,4$	$1,1 \pm 0,4$
		Placebo	$1,1 \pm 0,5$	$-0,1 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,5$
		Controle	$0,2 \pm 0,4$	$-0,2 \pm 0,2$	$0,0 \pm 0,4$	$0,8 \pm 0,3$
	UVA	Produto	$0,3 \pm 0,5$	$0,0 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,4$	$0,9 \pm 0,3$
		Placebo	$0,5 \pm 0,4$	$0,0 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,3$
		Controle	$0,2 \pm 0,6$	$-0,1 \pm 0,2$	$0,0 \pm 0,5$	$1,0 \pm 0,4$
48	UV	Produto	$1,0 \pm 1,0$	$-0,3 \pm 0,3$	$0,4 \pm 1,0$	$1,9 \pm 0,8$
		Placebo	$1,6 \pm 0,7$	$-0,1 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,6$	$2,0 \pm 0,7$
		Produto (sem reaplicação)	$1,3 \pm 0,7$	$0,1 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,9$	$2,0 \pm 1,0$
		Lauril	$1,1 \pm 0,6$	$0,2 \pm 0,2$	$1,3 \pm 0,6$	$1,8 \pm 0,7$
		Controle	$0,3 \pm 0,6$	$0,0 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,6$	$1,0 \pm 0,6$
	UVA	Produto	$1,0 \pm 0,9$	$-0,2 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,7$	$1,6 \pm 0,7$
		Placebo	$1,5 \pm 1,1$	$-0,2 \pm 0,4$	$0,8 \pm 1,0$	$2,3 \pm 0,6$
		Produto (sem reaplicação)	$1,4 \pm 0,7$	$0,1 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,7$	$1,9 \pm 0,7$
		Lauril	$1,0 \pm 0,7$	$-0,1 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,6$	$1,6 \pm 0,8$
		Controle	$1,0 \pm 0,5$	$0,1 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,5$	$1,6 \pm 0,5$

V. DISCUSSÃO

V.1) EFEITO DAS RADIAÇÕES UVB, UVA E VÍSEL NO CABELO

Na maior parte dos trabalhos sobre os efeitos da radiação solar no cabelo, compilados por Robbins⁸, o cabelo é exposto a toda a radiação solar e os danos causados pela exposição são atribuídos à porção ultravioleta desta radiação. Segundo Deflandre e colaboradores⁴⁹, os danos causados pela exposição solar dependem da quantidade total de radiação recebida pelo mesmo, não relacionando estes danos com qualquer faixa de radiação. Os únicos trabalhos encontrados na literatura sobre os efeitos de diferentes faixas da radiação solar no cabelo foram os de Hoting e colaboradores^{34, 35, 36, 37}, que estudaram os efeitos das radiações UVA, UVB e visível na perda protéica, nos lipídeos internos e na cor de cabelos preto e castanho claro. O sistema de irradiação solar utilizado pelos autores consiste de uma combinação de diferentes lâmpadas e filtros, produzindo as seguintes intensidades de radiação: a) UVB: 2,5 W/m², b) UVA: 48 W/m² e c) Luz visível: 463 W/m². O tempo total de irradiação foi de 1008 h e a umidade relativa foi mantida entre 74 e 94%. Segundo estes autores, as proteínas da cutícula são degradadas pelas radiações UVA e UVB e a mudança de cor do cabelo se deve principalmente à radiação visível e não à radiação ultravioleta. A radiação UVA causou uma pequena alteração de cor no cabelo castanho claro, mas o cabelo preto só mudou de cor após 1008 h de irradiação com luz visível.

Neste trabalho, foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio como fonte de radiação. As intensidades de radiação UVB, UVA e visível medidas foram 9,0 W/m², 27,0 W/m² e 100 W/m², respectivamente. Observamos que a radiação UVB é a principal responsável pela perda protéica do cabelo. Após 224 h de exposição à lâmpada, não observamos contribuição desta radiação para alterar a cor de nenhum dos cabelos estudados. Todos os cabelos mudaram de cor após exposição à radiação UVA, sendo observadas mudanças principalmente no parâmetro de diferença de luminosidade (DL*) e, em menor grau, nos parâmetros de diferença de cor Da* e Db*. Observamos que a radiação visível causou mudança de cor apenas no cabelo loiro, sendo esta devida à alteração apenas no parâmetro de diferença de luminosidade (DL*). Para os cabelos castanho escuro e loiro expostos ao sol por 91 h, observamos mudanças de cor similares às obtidas após 224 h de exposição à lâmpada.

A Figura 25 mostra o espectro de absorção de um cabelo Piedmont, obtido neste trabalho. O cabelo utilizado foi previamente descolorido, deixando-o em contato com uma solução de peróxido de hidrogênio 40 V durante 0,5 h por duas vezes. Uma amostra de 0,060 g deste cabelo foi colocada em 25 mL de solução de NaOH 2 M e a solução foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por 24 h. O espectro da Figura 25 mostra os valores de absorbância desta solução na concentração de 0,12 mg de cabelo/mL. O cabelo Piedmont é um loiro muito claro, possuindo uma concentração muito baixa de melanina. O tratamento com peróxido de hidrogênio contribuiu para degradar a melanina que ainda estivesse presente no cabelo, de forma que podemos considerar o espectro obtido como o espectro de absorção de um cabelo sem melanina, o qual foi denominado “espectro de absorção da queratina”. A Figura 26 mostra o espectro de absorção da melanina, obtido por Sarna e colaboradores⁵⁰.

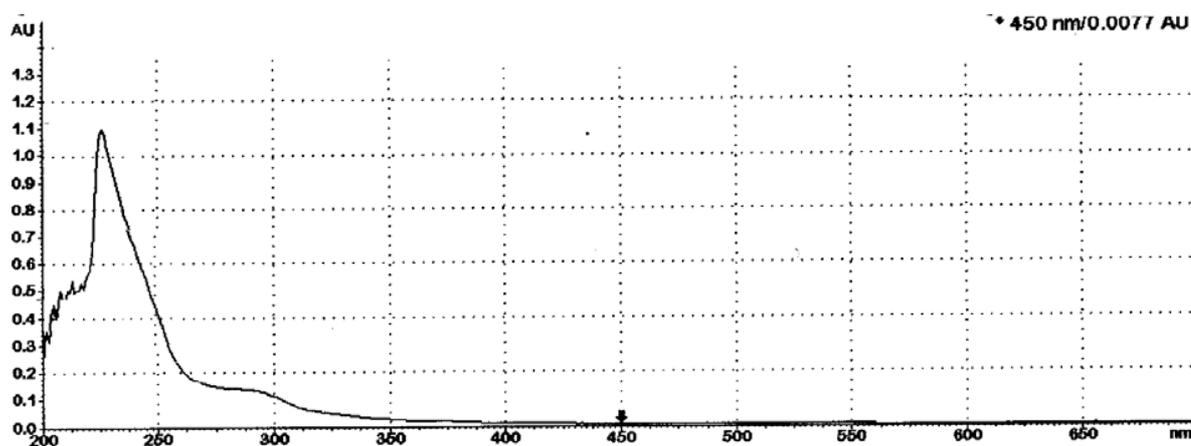


Figura 25: Espectro de absorção do cabelo Piedmont para uma solução de concentração 0,12mg de cabelo/mL.

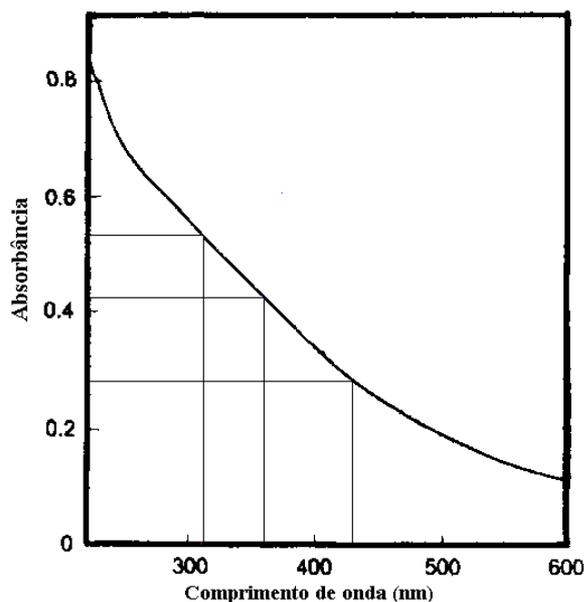


Figura 26: Espectro de absorção da melanina⁵⁰.

Observa-se que a queratina absorve principalmente radiação UVB e a melanina absorve radiações UVB, UVA e visível. Os picos de maior intensidade da lâmpada de vapor de mercúrio (Figura 11, página 18), são em 313 nm (UVB), 363 nm (UVA) e 437 nm (visível). Os valores do coeficiente de extinção da queratina em 313 e 363 nm, calculados neste trabalho, são 0,50 e 0,13 $(\text{mg/mL})^{-1}\text{cm}^{-1}$, respectivamente. Em 436 nm o coeficiente de extinção da queratina é igual a zero. Os valores do coeficiente de extinção da melanina, pelos dados fornecidos por Sarna e colaboradores, a 313, 363 e 436 nm são 35,7; 28,6 e 21,4 $(\text{mg/mL})^{-1}\text{cm}^{-1}$, respectivamente. Deste modo, a queratina apresenta uma absorbância em 313 nm cerca de 5 vezes maior do que em 363 nm. A melanina apresenta absorbâncias muito próximas para os dois picos na região do UV, e em 436 nm, a sua absorbância é de cerca de 75% da absorbância UVA e cerca de 60% da absorbância na região do UVB.

Como os maiores valores de absorbância, tanto da queratina quanto da melanina, são na região do UVB e, nesta faixa de comprimento de onda, a absorção da radiação pelos grânulos de melanina é maior do que pelas proteínas, seria esperado que a radiação UVB também contribuísse para alterar a cor do cabelo. Poderíamos, a princípio, atribuir a não observância do efeito da radiação UVB a uma falta de sensibilidade do método utilizado. No entanto, neste estudo foram obtidos valores de variação total de cor (DE^*) acima de 4,0

(cabelo loiro), sendo visualmente perceptíveis e bastante acima do erro do método, que foi definido como $DE^*=1$.

Apesar de a melanina ter um coeficiente de extinção, em 313 nm, cerca de 70 vezes maior do que a queratina, ela representa apenas cerca de 3% em massa do cabelo⁸. Portanto, 97% da massa do cabelo absorve principalmente radiação UVB e 3% absorve radiações UVB, UVA e visível.

O cabelo é um material translúcido⁵¹, de forma que, quando a luz incide no mesmo, parte dela é transmitida, parte espalhada e parte absorvida. Para que ocorra uma transição eletrônica em uma molécula, é necessário que a energia do fóton incidente corresponda a um nível de energia existente na molécula absorvedora. Caso a energia do fóton seja maior do que a diferença entre os níveis de energia, uma parte da energia será absorvida pela molécula e o restante será transmitido. Se a energia do fóton for menor do que a diferença entre os níveis, toda a energia será transmitida pelo meio⁵². Em estruturas cristalinas, os níveis de energia são bem definidos, no entanto podem variar em estruturas amorfas.

Podemos dividir o cabelo em duas regiões principais onde a luz vai interagir com as moléculas absorvedoras de radiação: a cutícula e o córtex. A cutícula é uma estrutura amorfa e representa cerca de 10% da massa da fibra; o córtex é formado por microfibrilas de queratina, embebidas numa matriz amorfa⁸. Nestas duas regiões temos moléculas absorvedoras de UV, sendo que na cutícula estas são as proteínas e no córtex temos as proteínas e as melaninas. Apenas no córtex temos moléculas absorvedoras de luz visível, as melaninas. A Figura 27 ilustra as dimensões destas regiões em um fio de cabelo.

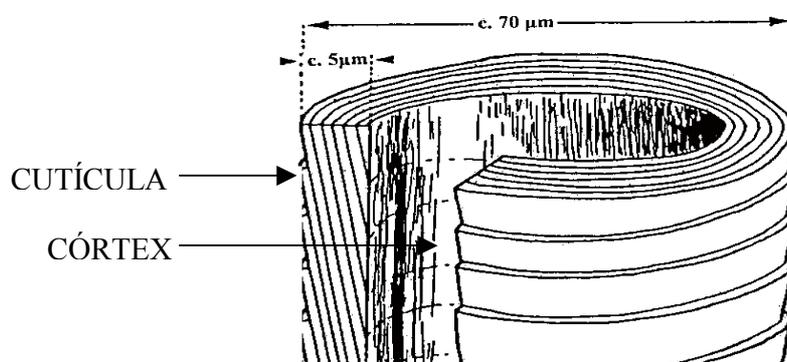


Figura 27: Dimensões da cutícula e do córtex de um fio de cabelo.

Quando a radiação UVB penetra no cabelo, ela encontra uma camada de cerca de 5 μm de espessura onde 100% das moléculas absorvem esta radiação. Assim, parte desta radiação já é absorvida pela cutícula. A absorção da radiação UVA por estas moléculas é cerca de 5 vezes menor, de modo que, na região da cutícula, podemos considerar que a radiação UVA é praticamente totalmente transmitida; a radiação visível não é absorvida pela cutícula, sendo transmitida diretamente para o córtex.

Como a intensidade de uma radiação diminui exponencialmente à medida que ela passa por um meio absorvedor⁵³, a intensidade da radiação UVB, ao penetrar no córtex, será muito menor do que a sua intensidade inicial. A intensidade das radiações UVA e visível também será menor no córtex do que na cutícula, mas podemos considerar esta diminuição como resultante apenas da distância que estas percorreram no cabelo, já que elas não são absorvidas na cutícula.

Assim, no córtex, teremos 97% das moléculas absorvendo preferencialmente radiação UVB e as melaninas, cerca de 3%, absorvendo as três radiações. As melaninas estão distribuídas aleatoriamente no córtex, de forma que a “probabilidade” da radiação UVB que atinge o córtex ser absorvida por outras moléculas é muito alta. Já a “probabilidade” de absorção das radiações UVA e visível, pelas melaninas, é de quase 100%, o que justifica o fato de serem estas radiações as principais responsáveis pelas mudanças na cor do cabelo.

Seguindo o raciocínio proposto, a contribuição da radiação UVB para alterar a cor do cabelo aumentaria à medida que as camadas de cutícula fossem retiradas do cabelo. Hoting³⁴ observou pontas mais claras para o cabelo loiro exposto à radiação UVB e, como a ponta é a região mais degradada do cabelo, esta observação está coerente com o nosso modelo.

Quanto à afirmação de que a radiação visível causa mais alteração na cor do cabelo do que a radiação UVA, na Figura 26, observa-se que a absorção de UVA pela melanina é maior do que a absorção de luz visível. Como vimos, a absorção da radiação UVA pela queratina é muito baixa, de forma que não há argumento para que esta radiação danifique mais a melanina do que a radiação visível. Os resultados deste trabalho concordam com esta observação, por duas razões:

- 1) Quando expomos o cabelo loiro às radiações UVA e visível ou apenas visível da lâmpada de vapor de mercúrio durante 224h, obtivemos valores de variação total de cor (DE*) em torno de 4,0 para o primeiro caso e em torno de 2,0 para o segundo caso, sendo a

intensidade de luz visível, cerca de 60W/m^2 , muito próxima nos dois sistemas, e a intensidade da radiação UVA, menos do que a metade deste valor, cerca de 27W/m^2 .

2) Quando expomos o cabelo às radiações UVB, UVA e visível da lâmpada de vapor de mercúrio ou ao sol, por 91 h, obtivemos os resultados de reflectância mostrados na Tabela XII:

Tabela XII: Porcentagens de reflectância obtidas após exposição às radiações UVB, UVA e visível da lâmpada de vapor de mercúrio por 224 h e ao sol por 91 h.

Comprimento de onda (nm)	Reflectância (%)	
	UVB/UVA/VIS 224 h	Sol 91 h
363	5,0	7,5
436	10,0	10,0

As intensidades das radiações UVA e visível que atingem a terra, provenientes do sol, são de cerca de 50 e 580W/m^2 , respectivamente. Considerando que em 363 e 436 nm, a intensidade da radiação solar é próxima destes valores, a energia UVA e visível recebida pelo cabelo loiro, após 91 h de exposição solar, foi $1,6 \times 10^7\text{J/m}^2$ e $1,9 \times 10^8\text{J/m}^2$, respectivamente. A energia UVA e visível recebida da lâmpada, em 224 h de irradiação, foi $2,2 \times 10^7\text{J/m}^2$ e $8,1 \times 10^7\text{J/m}^2$, respectivamente.

Observamos na Tabela XII que, a 363 nm, ocorreu um aumento de 50% na reflectância do cabelo após exposição ao sol, mas a 436 nm a reflectância não se alterou, mesmo recebendo cerca de duas vezes mais energia visível e a uma intensidade cerca de cinco vezes maior que a emitida pela lâmpada. Já recebendo quantidades similares de radiação UVA e a uma intensidade cerca de duas vezes maior, a reflectância do cabelo aumentou, o que nos leva a concluir que esta radiação contribui mais para mudar a cor do cabelo do que a radiação visível.

V.2) RESISTÊNCIA DE DIFERENTES TIPOS DE CABELO À FOTO-OXIDAÇÃO

A melanina é a principal responsável pelas variações de cor no cabelo e a ela é atribuída a proteção foto-química do cabelo contra os efeitos da radiação UV. Segundo Hoting e colaboradores³⁵, a eumelanina apresenta uma maior fotoestabilidade em relação a feomelanina, de modo que os cabelos com maior proporção de eumelanina na sua composição, quando expostos ao sol, mudam menos de cor e perdem menos proteína do

que os que contêm uma menor quantidade deste pigmento. Entretanto, Wolfram e colaboradores⁵⁴ afirmam que a feomelanina é mais resistente do que a eumelanina à fotodegradação e que a “idéia” da menor resistência da feomelanina seria apenas uma correlação com o fato da pele das pessoas de cabelos loiros ou ruivos ser menos resistente à exposição solar.

Segundo Gonzenbach e colaboradores⁵⁵, os cabelos claros perdem, quando foto-oxidados, mais proteína do que os cabelos escuros, devido a uma maior sensibilidade da feomelanina a fotodegradação em relação a eumelanina. Hoting e colaboradores³⁴ afirmam que a diferença de perda protéica entre diferentes tipos de cabelo só é vista quando as proteínas do córtex são degradadas, pois no córtex estão os grânulos de melanina, que dependendo do tipo, conferem maior ou menor fotoproteção às proteínas do cabelo.

Neste trabalho, a maior variação de cor observada foi para o cabelo loiro. Este apresentou, após 224 h de exposição à lâmpada, uma variação total de cor (DE*) cerca de quatro vezes maior que a dos cabelos escuros. Após 448 h de exposição, esta diferença chegou a ser seis vezes maior. Após 91 h de exposição ao sol, observamos que o cabelo loiro apresentou uma variação de cor cerca de quatro vezes maior do que o cabelo castanho escuro e cerca de 1,5 vez maior que a do cabelo ruivo. Assim, a variação de cor total DE* observada, para os cabelos expostos à lâmpada e ao sol, seguiu a seguinte ordem:

$$DE^*_{\text{preto}} < DE^*_{\text{castanho}} < DE^*_{\text{ruivo}} < DE^*_{\text{loiro}}$$

Entretanto, para os valores de variação total de cor (DE*), tanto na exposição à lâmpada quanto na exposição ao sol, observamos, para todos os cabelos, que o parâmetro de diferença de luminosidade (DL*) foi o que mais contribuiu para esta variação. Apesar do cabelo loiro “aparentemente” ter mudado mais de cor devido à foto-degradação, quando comparamos os valores de DL* de cada cabelo com os respectivos valores de L* (parâmetro de luminosidade, obtido antes da irradiação), todos os cabelos apresentaram uma variação de luminosidade de cerca de 6% após 224 h de exposição à lâmpada. Após 448 h de irradiação, a variação de luminosidade do cabelo loiro foi em torno de 12%, apenas cerca de duas vezes maior que a dos cabelos escuros. O cabelo castanho escuro não apresentou variação na sua luminosidade após este tempo de irradiação em comparação com o mesmo irradiado por 224 h. No caso da exposição ao sol, observamos que a variação

de luminosidade do cabelo loiro foi em torno de 9%, igual a do cabelo ruivo e cerca de duas vezes maior que a do cabelo castanho escuro, que ficou em torno de 4%.

Em relação à perda protéica, observamos perdas similares, cerca de 2,5 mg/g de cabelo, para os cabelos castanho escuro e loiro após 224 h de foto-oxidação, enquanto o cabelo preto e o cacheado perderam cerca de 1,0 mg/g. Após 56 h de exposição solar, os cabelos ruivo, loiro e castanho escuro apresentaram perdas protéicas similares e cerca de três vezes maiores que a do cabelo preto. Após 91 h, o cabelo ruivo perdeu aproximadamente 0,5 mg de proteína a mais que os cabelos loiro e castanho escuro. Observamos também que os valores de perda protéica, obtidos para o cabelo loiro e castanho escuro após 91 h de exposição solar, são similares aos resultados obtidos após exposição à radiação UV da lâmpada de vapor de mercúrio por 224 h.

A Figura 28 mostra o coeficiente de extinção da eumelanina e da feomelanina nos comprimentos de onda das radiações UVB, UVA e visível. Como a absorvância de uma molécula é diretamente proporcional ao seu coeficiente de extinção, observamos que até cerca de 320 nm, ou seja, em todos os comprimentos de onda da radiação UVB, a feomelanina absorve mais do que a eumelanina. Nos comprimentos de onda referentes à radiações UVA e visível, a eumelanina absorve mais do que a feomelanina. Assim, esperaríamos que cabelos com mais feomelanina na sua composição perdessem mais proteína do que os cabelos com menos feomelanina e que os cabelos com mais eumelanina na sua composição mudassem mais de cor do que os que contêm menos eumelanina.

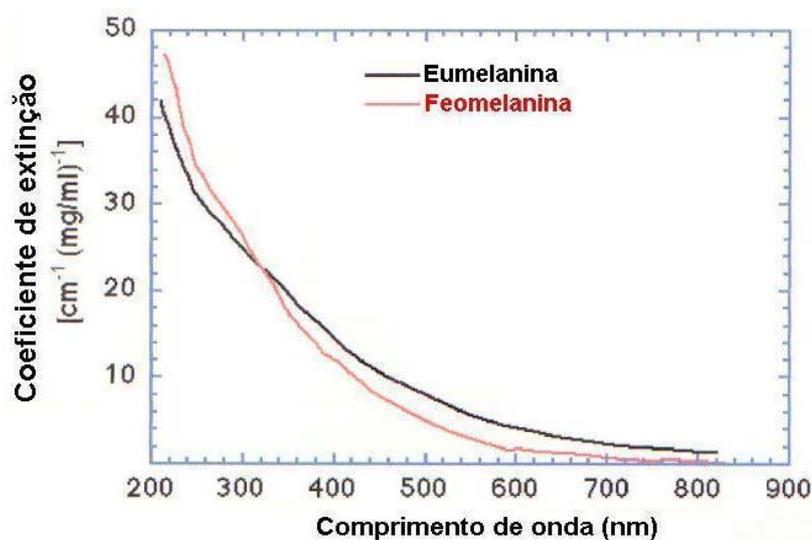


Figura 28: Coeficientes de extinção da eumelanina e da feomelanina.

Supomos que a não observância destas relações nos cabelos estudados só possa estar relacionada com a concentração total de moléculas absorvedoras que os mesmos possuem. Segundo Borges²¹, o cabelo preto contém aproximadamente 99% de eumelanina e 1% de feomelanina, cabelos castanhos e loiros contém cerca de 95 % de eumelanina e 5% de feomelanina e o cabelo ruivo contém cerca de 67% de eumelanina e 33% de feomelanina. A Figura 29 mostra a quantidade de eumelanina e feomelanina em diferentes tipos de cabelo, obtidas por estes autores.

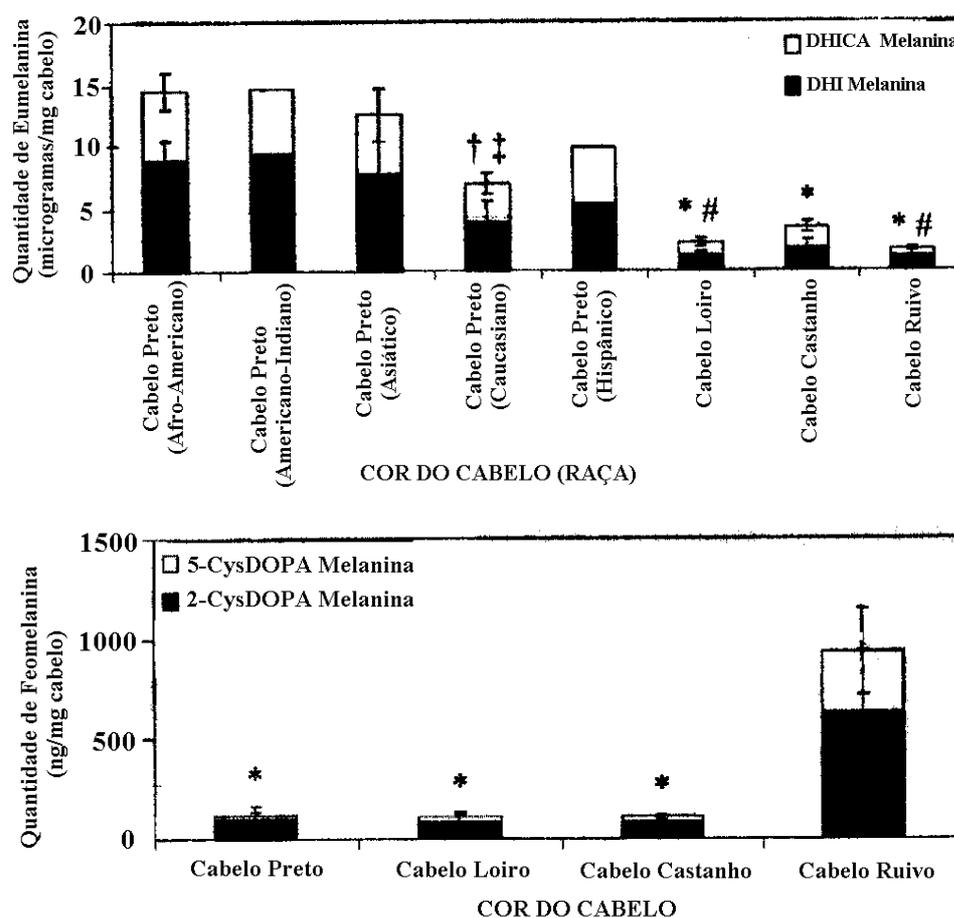


Figura 29: Quantidade de eumelanina e feomelanina em diferentes tipos de cabelo. Os resultados foram obtidos com 44 voluntários de diferentes tipos de cabelos²¹.

Pelos dados da Figura 29, observamos que a quantidade total de melanina (eumelanina mais feomelanina) dos cabelos loiro e ruivo é de cerca de 2,5 mg/g de cabelo, o cabelo castanho apresenta cerca de 5,2 mg/g de cabelo e o cabelo preto cerca de 7,2 mg/g de

cabelo. Apesar do cabelo ruivo apresentar uma maior porcentagem de feomelanina na sua composição, a quantidade total de melanina presente neste cabelo é menor do que a quantidade presente nos cabelos escuros, e aproximadamente igual à quantidade de melanina presente no cabelo loiro. Comparando estes dados com a escala de DE* obtida neste trabalho, observamos que a variação total de cor dos cabelos aumentou de acordo com a diminuição da quantidade total de melanina presente nos mesmos.

Os aminoácidos do cabelo mais sensíveis à foto-oxidação são o triptofano, a cistina, a tirosina e a histidina. A quantidade destes aminoácidos varia de acordo com o tipo de cabelo. Cabelos de homens contêm mais cistina do que cabelos de mulheres e, em geral, cabelos escuros contêm mais cistina do que os cabelos claros⁸. Segundo Bertazzo e colaboradores⁵⁶, a quantidade de triptofano no cabelo, para os dois sexos, é maior em cabelos castanhos e pretos do que em cabelos loiros, mas têm sua maior concentração em cabelos grisalhos e brancos, demonstrando que a quantidade de triptofano no cabelo aumenta com a idade.

Assim, podemos generalizar que os cabelos escuros contêm mais melanina e mais aminoácidos, suscetíveis à radiação UV, do que os cabelos claros. Como já citamos anteriormente, as melaninas são encontradas apenas no córtex do cabelo, de modo que, apenas nesta região, as melaninas podem atribuir uma proteção foto-química às proteínas do cabelo. Assim, por ter uma quantidade maior de proteína do que os cabelos claros, o cabelo escuro pode apresentar, na região da cutícula, maior perda protéica do que o cabelo claro. No córtex, mesmo que o cabelo escuro contenha mais proteína suscetível à foto-oxidação do que o cabelo claro, ele também terá uma maior quantidade de melanina para absorver a radiação.

O método de quantificação protéica, utilizado neste trabalho, não é sensível a uma determinada região do cabelo, de modo que consideramos nossa perda protéica como proteína retirada tanto da cutícula quanto do córtex. O cabelo preto perdeu apenas duas vezes mais proteína que o seu respectivo controle após 56 h de exposição ao sol. Na exposição à lâmpada, a perda protéica deste cabelo também foi muito baixa, ficando em torno de 1,0mg/g de cabelo após 224 h de irradiação. A perda protéica do cabelo castanho escuro foi cerca de três vezes maior que a do preto após 224 h de exposição à lâmpada, bem como após 56 h de exposição solar. Além disso, após 448 h de irradiação, o cabelo loiro

continuou perdendo proteína, em relação às 224 h, enquanto que os cabelos castanho escuro e cacheado *aparentemente* atingiram um patamar de perda protéica.

Deste modo, não podemos relacionar os danos causados pela radiação UV no cabelo apenas com o tipo de melanina que este possui. Talvez a menor perda protéica do cabelo preto possa ser atribuída a maior quantidade de melanina que este cabelo possui em relação aos outros. Ou seja, com um maior número de pigmentos no cabelo, menos proteínas seriam degradadas quando ele é exposto à faixa de radiação que é absorvida tanto pelos pigmentos quanto pelas proteínas. Esta hipótese explicaria também o fato da perda protéica do cabelo loiro ter aumentado, após 448 h de exposição à lâmpada, enquanto o mesmo não ocorreu para o cabelo castanho escuro. Como o cabelo preto possui cerca de 30% mais melanina que o cabelo castanho e este possui cerca de 50% mais melanina que o cabelo loiro, após 448 h de irradiação, começamos a ver diferença de perda protéica entre o cabelo loiro e o castanho. Seguindo este raciocínio, provavelmente a perda protéica dos cabelos castanho e preto aumentaria se eles fossem expostos a um maior tempo de irradiação.

Nossos resultados mostram que diferenças de perda protéica entre vários tipos de cabelos podem ser observadas com pouco tempo de exposição à radiação UVB, quando provavelmente apenas proteínas da cutícula foram retiradas e indicam que o efeito fotoprotetor da melanina no cabelo está relacionado com a quantidade total de melanina presente no mesmo e não diretamente com o tipo de melanina.

VI. CONCLUSÕES

Alterações de cor

- A variação na cor é observada para todos os tipos de cabelo a partir de 224 h de exposição às radiações UVB, UVA e visível de uma lâmpada de vapor de mercúrio e após 91 h de exposição à radiação solar.

- A variação na luminosidade do cabelo é o parâmetro que mais contribui para a alteração na sua cor.

- Em valores absolutos, a maior variação de cor é observada para o cabelo loiro. Entretanto, os valores de clareamento relativo dos cabelos indicam que todos apresentam variações de cor similares após exposição à radiação UV.

- A radiação UVB não contribui para a mudança na cor dos cabelos, a medida em que, além da melanina, existe uma alta porcentagem de outras moléculas absorvedoras desta radiação no cabelo.

- A radiação UVA é a principal responsável pela alteração na cor dos cabelos, o que está coerente com o fato de serem as melaninas as principais moléculas absorvedoras desta radiação no cabelo.

- A radiação visível também contribui para a alteração na cor do cabelo, sendo observadas mudanças apenas na luminosidade do cabelo após exposição a esta radiação.

Perda protéica

- A perda protéica do cabelo ocorre principalmente devido a sua exposição à radiação UVB, o que está coerente com o fato de existir uma alta porcentagem de moléculas absorvedoras desta radiação no cabelo, principalmente na região da cutícula, onde é maior a intensidade da radiação recebida pelo cabelo.

- Não é vista diferença de perda protéica entre os diferentes tipos de cabelos quando eles são expostos à radiação UVA.

- Diferenças de perda protéica entre diferentes tipos de cabelo podem ser vistas após pouco tempo de exposição à radiação UVB.

- A observância de perdas protéicas similares para cabelos claros e escuros após um longo tempo de exposição à radiação UV é um indicativo de que a resistência dos mesmos

à foto-degradação não deve ser relacionada diretamente com o tipo de melanina que eles possuem.

Propriedades mecânicas

- As propriedades mecânicas do cabelo não apresentaram mudanças significativas após 224 h de exposição à radiação ultravioleta da lâmpada de vapor de mercúrio, indicando que não ocorreram alterações expressivas na estrutura do córtex após este tempo de irradiação.

Protetor solar para cabelos

- Não foram observadas diferenças de perda protéica entre os cabelos tratados com protetor solar ou com o seu placebo, nem menores alterações na cor do cabelo tratado com protetor solar em relação ao cabelo não tratado.

Lâmpada de vapor de mercúrio

- Os valores de perda protéica e de alterações de cor, obtidos pela exposição dos cabelos à radiação solar por 91 h são similares aos obtidos pela sua exposição à lâmpada de vapor de mercúrio por 224 h.

- A lâmpada de vapor de mercúrio de 125W emite, com o seu bulbo externo original, radiações de intensidades similares as do sol das 10:00h nas faixas de comprimento de onda 315 ± 12 nm (UVB) e 365 ± 12 nm (UVA). A ausência do bulbo externo impede que a lâmpada emita uma intensidade estável destas radiações.

- O vidro comum (de janela) impede a passagem da radiação UVB, podendo ser utilizado como filtro para esta radiação. Este mesmo vidro coberto com insul-film azul (utilizado em vidros de carros) impede a passagem de praticamente toda a radiação ultravioleta, podendo ser utilizado para ensaios onde o interesse seja apenas a passagem da faixa de comprimentos de onda correspondentes à luz visível.

VII. REFERÊNCIAS

- ¹ Breuer, M. M.; “Cleaning of Hair”, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 32, 437-458, 1981.
- ² “The Hair”, *Harry’s Cosmetology*, 23, 396-426, 1984.
- ³ 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.
- ⁴ Kaplin, J. I.; Schwan, A.; Zanh, H.; “Effects of Cosmetic Treatment on the Ultrastructure of Hair”; *Cosmetics and Toiletries*, 97, 22-27, 1982.
- ⁵ Wall, R. A.; Hunter, L. D.; “Normal Adult Hair – Structures and Properties”; *Cosmetics and Perfumary*, 89, 31-36, 1974.
- ⁶ Mercer, E. H.; “The Fine Structure of Keratin”; *Textile Research Journal*, 27, 860-866, 1957.
- ⁷ Rogers, G. E.; “Electron Microscope Studies of Hair and Wool”; *Annals of the New York Academy of Sciences*, 83, 378-399, 1959.
- ⁸ Robbins, C. R.; “Chemical and physical behavior of human hair”; Editora Springer-Verlag, New York, 4^a edição, 2002.
- ⁹ Swift, J. A.; Bews, B.; “The Chemistry of Human Hair Cuticle – I: A New Method for the Physical Isolation of Cuticle”, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 25, 13-22, 1974.
- ¹⁰ Barata, E. A. F.; “A Cosmetologia – Princípios Básicos”, Tecnopress, 1^a Edição, 1995.
- ¹¹ Sauremann, G.; Hoppe, U.; Lunderstadt, R.; Schubert, B.; “Measurement of the surface profile of human hair by surface profilometry”, *Journal of Cosmetic Science*, **39**, 27-42, 1988.
- ¹² Braida, D.; Dubief, C.; Lang, G.; Hallegot, P., “Ceramide – A New Approach to Hair Protection and Conditioning”, *Cosmetics and Toiletries*, 109, 49, 1994.
- ¹³ Gould, G. J.; Sneath, R. L., “Electron Microscopy – Image Analysis: Quantification of Ultra structural Changes in Hair Fiber Cross Sections as a Result of Cosmetic Treatment”, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 36, 53, 1985.
- ¹⁴ Barnicot, N.A.; Birbeck, M. S. C.; “The electron microscopy of human melanocytes and melanin granules” in *Biology of hair growth*, Editora Academic Press, capítulo 12, 239-252, 1958.

-
- ¹⁵ Prota, G.; “Melanins and Melanogenesis”; Editora Academic Press, Londres, 1^a edição, 1992.
- ¹⁶ Novellino, L.; Napolitano, A.; Prota, G.; “Isolation and characterization of mammalian eumelanins from hair and irides”, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1475, 295-306, 2000.
- ¹⁷ Margalith, P. Z., “Pigment Microbiology”, Editora Chapman and Hall, 1^a Edição, 1992.
- ¹⁸ Rangel, V.; Corrêa, M. A., “Fotoproteção”, *Cosmetics and Toiletries*, 14, 88-95, 2002.
- ¹⁹ Chedekel, M. R.; “Melanina pode potencializar filtros solares”, *Cosmetics and Toiletries*, 9, 2, 55-57, 1997.
- ²⁰ Valkovic, V.; “Human Hair – Volume I”; Editora CRC Press, Florida, 1^a edição, 1988.
- ²¹ Borges, C. R.; Roberts J. C.; Wilkins, D. G.; Rollins D. E.; “Relation of Melanin Degradation Products to Actual Melanin Content: Application to Human Hair”, *Analytical Biochemistry*, 290, 116-125, 2001.
- ²² Vincensi, M. R.; d’Ischia, M.; Napolitano, A.; Procaccini, E. M.; Riccio, G.; Monfrecola, G.; Santoianni, P.; Prota, G.; “Phaomelanin versus eumelanin as a chemical indicator of ultraviolet sensitivity in fair-skinned subjects at high risk for melanoma: a pilot study”, *Melanoma Research*, 8, 53-58, 1998.
- ²³ Matheus, L. G. M.; Kurebayashi, A. K.; “Fotoproteção”; Editora Tecnopress, São Paulo, 1^a edição, 2002.
- ²⁴ Tolgyesi, E.; “Weathering of hair”, *Cosmetic and Toiletries*, 98, 29-33, 1983.
- ²⁵ World Health Organization; “Ultraviolet Radiation”, *Environmental Health Criteria 160*, 1994.
- ²⁶ Andrad, A. L.; Hamid, S. H., Hu, X.; Torikai, A.; “Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials”, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 46, 96-103, 1998.
- ²⁷ Citernes, U., “Photostability of sun filters complexed in phospholipids or β -cyclodextrin”, *Cosmetics and Toiletries*, 116, 9, 2001.
- ²⁸ ASTM E 1733-95, Standard Guide for Use of Lighting in Laboratory Testing, 1-11, 1995.
- ²⁹ Tucci, A. M. F.; “Propriedades Físico Químicas de cabelo: desenvolvimento de métodos de avaliação de alterações estruturais por irradiação”, *Tese de Mestrado*, Unicamp, 1989.
- ³⁰ Lehninger, “Bioquímica”, volume 1, 2^a edição, editora Edgard Blücher Ltda., 1980.

-
- ³¹ Schueller, R.; Romanowski, P., “Introdução aos produtos Fotoprotetores”, *Cosmetics and Toiletries*, 12, 60-67, 2000.
- ³² Pande, C. M.; Jachowicz J.; “Hair photodamage – Measurement and prevention”, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 44, 109-122, 1993.
- ³³ Ratnapandian, S.; Warner, S. B.; Kamath, Y. K.; “Photodegradation of Human hair”, *Journal of Cosmetic Science*, 49, 309-320, 1998.
- ³⁴ Hoting, E.; Zimmermann, M.; Hilterhaus-B., S., “Photochemical alterations on human hair. Part I: Artificial irradiation and investigations of hair proteins”, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 46, 85-99, 1995.
- ³⁵ Hoting, E.; Zimmermann, M.; Hocker, H., “Photochemical alterations on human hair. Part II: Analysis of melanin”, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 46, 181-190, 1995.
- ³⁶ Hoting, E.; Zimmermann, M.; “Photochemical alterations in human hair III. investigations of internal lipids”; *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 47, 201-211, 1996.
- ³⁷ Hoting, E.; Zimmermann, M.; “Sunlight-induced modifications in bleached, permed or dyed human hair”; *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 48, 79-91, 1997.
- ³⁸ Roberts, J. E.; “Photodegradation of human hair: a microscopy study”, em *Sun Protection in Man*; Editora Elsevier Science, 1ª edição, 2001.
- ³⁹ Ruetsch, S. B.; Kamath, Y.; Weigmann, H. D.; “Photodegradation of human hair: An SEM study”; *Journal of Cosmetic Science*, 51, 103-125, 2000.
- ⁴⁰ Curry, K. V.; Golding, S., “Hair Lipids – I. The Extraction of Fatty Materials from Hair Clippings”, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 22, 681, 1971.
- ⁴¹ Atvars, T. D. Z.; Talhavini, M.; “Modificações em um espectrofluorímetro para o uso dedicado ao estudo de relaxações em polímeros”, *Química Nova*, 13, 3, 298-300, 1995.
- ⁴² Moreira, V. A.; “Iluminação e Fotometria”, 1ª Edição, 1976
- ⁴³ Lozano, R. D.; “El color e su medición”, Editorial Américalee S. R. L., 1978
- 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 Peterson, L. G.; “Review of the Folin Phenol Quantitation Method of Lowry, Rosebrough, Farr and Randall”, *Analytical Biochemistry*, 100, 201-220, 1979.
- ⁴⁷ Peterson, L. G.; “A Simplification of the Protein Assay Method of Lowry *et al.* Which is More Generally Applicable ”, *Analytical Biochemistry*, 83, 346-356, 1977.
- ⁴⁸ Sant’anna, A. L. S., “Estudo da Deposição de Ceramidas sobre a Fibra Capilar para o combate a Danos Cuticulares”, *Tese de Mestrado*, Unicamp, 2000.
- ⁴⁹ Deflandre, A.; Garson J. C.; Leroy F.; “Photoaging and photoprotection of natural hair”, International Federation Societies of Cosmetic Chemists Congress, Nova York, Outubro 1990.
- ⁵⁰ Sarna, T.; Sealy, R. C.; “Photoinduced oxygen consumption in melanin systems. Action Spectra and quantum yields for eumelanin and synthetic melanin”, *Photochemistry and Photobiology*, 39, 1, 69-74, 1984.
- ⁵¹ Bustard, H. K.; Smith, R. W.; “Investigation into the scattering of light by human hair”, *Applied Optics*, 30, 24, 3485-3491, 1991.
- ⁵² Wells, C. H. J.; “Introduction to Molecular Photochemistry”, 1^a Edição, Editora Chapman and Hall, Londres, 1972.
- ⁵³ Suppan, P.; “Chemistry and Light”, The Royal Society of Chemistry, 1^a edição, 1994.
- ⁵⁴ Wolfram, L. J.; Albrecht, L.; “Chemical and photo-bleaching of brown and red hair”, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 82, 179-191, 1987.
- ⁵⁵ Gonzenbach, H.; Johncock, W.; De Polo, K. F., “Daños de los rayos ultravioletas en el cabello humano”, *Cosméticos Nuevos*, 4, 35-40, 1998.
- ⁵⁶ 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.