

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



1150056515



T/UNICAMP W125d 2

**“DEGRADAÇÃO DO CABELO DECORRENTE DO
TRATAMENTO CONTÍNUO COM LAURIL SULFATO DE SÓDIO
E SILICONE”**

Dissertação de mestrado

Rita de Cássia Comis Wagner

Orientadora: Profa. Dra. Inés Joeques

Campinas
Julho de 2003

UNIDADE	ICQ
Nº CHAMADA	
V	EX
TOMBO BCI	56515
PROC.	16-124103
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	
Nº CPD	

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

bib id 805334

W125d

Wagner, Rita de Cássia Comis.

Degradação do cabelo decorrente do tratamento contínuo com lauril sulfato de sódio e silicone / Rita de Cássia Comis Wagner. -- Campinas, SP: [s.n], 2003.

Orientadora: Inés Joeques

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

1. Perda protéica. 2. Degradação do cabelo.
3. Surfactante. I. Joeques, Inés. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

*“Quem não compreende um
olhar, tampouco entenderá
longa explicação.”*

Mário Quintana

“Cabelo é, para crianças, uma parte vital da sua personalidade. Choram aos berros quando lhes é cortado pela primeira vez; e, seja o cabelo como for, cerrado, liso ou crespo, sentem que são roubadas de uma parte de sua pessoa”.

Charles Chaplin

Dedico...

À minha mãe, que sempre foi um exemplo de perseverança e coragem, ao meu pai, por seus conselhos sábios e aos dois por me incentivarem a ser o que quero. À minha irmã preferida, Angélica, por mostrar que por pior que a situação esteja, sempre há uma maneira de dar a volta por cima e por nunca me deixar esquecer do “troco”.

Agradeço...

À Inés, pela orientação constante, que foi além deste trabalho e por me ensinar que não precisamos mudar nosso jeito de ser nunca, apenas se adaptar aos padrões...

À minha amiga Simone, por cortar seu cabelo muito mais do que realmente queria;

Às grandes amigas Fabiana e Osana, pela companhia alegre e apoio nos momentos difíceis.

À Carol, pela companhia no “terceiro turno” e pela paciência.

À Flávia pelas micrografias e pelas conversas...

À Paula, pelas micrografias e pelos “chacoalhões” de vez em quando...

À Cris por ser uma figurinha...

Ao Flávio, pelos espectros de ATR;

Aos colegas de laboratório, Adriana, Atilio, Adelino, Carla, Chrislaine, Karen, Karla, Nádia, Willians, Cynthia, Iara, Euler, Nelson e Bona pela convivência e pelo aprendizado.

À Di, por estar sempre pronta em ajudar...

Aos professores do LME do IF-USP, Marina, Helena e Pedro pelo aprendizado e recepção no laboratório;

Aos colegas Simone, Emerson e Sílvia pela companhia e recepção no LME.

Aos funcionários do IQ pela disposição e atenção a nos ajudar.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para que este trabalho fosse completado.

Súmula Curricular

Rita de Cássia Comis Wagner

Formação Acadêmica

Graduação: Bacharelado em Química: Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP
03/1997 – 01/2001

Trabalhos Completos Publicados em Anais de Congressos

Joekes, I., Wagner, R.C.C., Carnelos, C.R., “Alterações de cor no cabelo induzidas pelo uso de ferros quentes e tratamentos cotidianos”-
17° Congresso da Associação Brasileira de Cosmetologia – 13 a 15/05/2003.

Joekes, I., Wagner, R.C.C., Nogueira, A.C.S., “Degradação de proteínas no cabelo tratado com lauril sulfato de sódio, água e fotooxidação” – 16° Congresso da Associação Brasileira de Cosmetologia – 31/07 a 02/08/2002.

Resumos apresentados em Congressos

Wagner, R.C.C., Andrade, J.C., Abreu, M.F., “Estudo e desenvolvimento de um método de extração e determinação de molibdênio em amostras de solo”
Congresso Interno de Iniciação Científica – Unicamp – 2000.
Wagner, R.C.C., Andrade, J.C., Abreu, M.F., “Avaliação crítica de métodos de extração de Mo para determinação em ICP-AES” – Congresso Interno de Iniciação Científica – Unicamp – 1999.

Prêmio

Associação Brasileira de Cosmetologia - Menção Honrosa por trabalho apresentado no 17° Congresso da Associação Brasileira de Cosmetologia – 13 a 15/05/2003.

Outras Atividades

Programa de estágio docente (PED) – 1° semestre/2002 – Química Analítica Instrumental Experimental (QA-415);

Auxiliar didático – 2° semestre/2000 e 1° semestre/2001 – Química Geral Experimental (QG-102)

Idiomas

Inglês – Fluência

Francês – Noções básicas

Alemão – Noções básicas

Degradação do cabelo causada pelo tratamento contínuo com lauril sulfato de sódio e silicone

Dissertação de Mestrado de Rita de Cássia Comis Wagner
Orientadora: Profa. Dra. Inés Joekes
Instituto de Química – UNICAMP - Cidade Universitária Zeferino Vaz
Cx Postal 6154 CEP 13084-971 Campinas – SP - Brasil

RESUMO

O cabelo é composto basicamente de uma proteína denominada α -queratina. É subdividido em 3 ou 4 unidades: cutícula, córtex, complexo da membrana celular e eventualmente, medula. O surfactante presente em formulações de xampus utilizados em cuidados diários é uma possível fonte de degradação das proteínas constituintes do cabelo. Este trabalho tem como propósito quantificar esse efeito.

Foram testados 3 tipos de cabelo por fricção ou imersão em água, lauril sulfato de sódio (LSS) e em uma microemulsão de um tipo de aminosilicone (SI) em 3 temperaturas diferentes: 25, 40 e 70°C. A perda protéica foi quantificada pelo método de Lowry.

Os resultados dos ensaios de imersão mostraram que o LSS promove uma perda protéica maior do que a água e que diferença entre os dois valores cresce com a temperatura, que aumenta a perda protéica para todas as soluções de tratamento. A perda protéica também é dependente das condições de preservação iniciais da fibra, que perde mais proteínas quando mais danificada. O SI não causou nenhum efeito na perda protéica quando adicionado ao LSS. O cabelo castanho escuro comum apresentou uma perda protéica de até 12,5 mg g⁻¹ quando imerso em LSS 5% a 70°C por 84 h, ao passo que o cabelo castanho escuro padrão perdeu 6,5 mg g⁻¹, o cabelo loiro padrão perdeu até 10,5 mg g⁻¹ na região das pontas e 8,0 mg g⁻¹ na região da raiz, sob as mesmas condições. As isotermas obtidas a diferentes temperaturas foram utilizadas para estimar a energia de ativação para a perda protéica no cabelo castanho escuro padrão e no cabelo loiro padrão tanto para a região das pontas quanto para a região da raiz. Esses valores são, respectivamente: 69 ± 22; 40 ± 12; 61 ± 4 70 kJ mol⁻¹ para as amostras tratadas em água e 53 ± 8; 7 ± 5; 32 ± 8 70 kJ mol⁻¹ para as amostras tratadas em LSS 5%. Esses valores concordam com os dados de perda protéica, que mostram que quanto mais degradado o cabelo, menor a energia de ativação de sua perda protéica. A faixa obtida de 7 a 70 kJ mol⁻¹ indica que a perda protéica é controlada principalmente pela difusão. Os parâmetros de cor das amostras tratadas por imersão mostraram pequenas mudanças em relação aos respectivos controles, indicando que a degradação foi suave, neste caso.

Os resultados dos ensaios com fricção mostram que a maior parte da perda protéica é ocasionada por esse processo em si (mais de 80%), o que significa que durante o processo de lavagens diárias do cabelo, a fricção é responsável pela maior parte da degradação. Neste caso, SI mostrou a menor perda protéica.

Degradation of hair caused by continuous treatment with sodium dodecyl sulfate and aminosilicon microemulsion.

Master Thesis of Rita de Cássia Cornis Wagner

Advisor: Profa. Dra. Inés Joekes

Instituto de Química – UNICAMP - Cidade Universitária Zeferino Vaz

Cx Postal 6154 CEP 13084-971 Campinas – SP - Brazil

ABSTRACT

Human hair belongs to a protein group known as α -keratin. It contains 3 or 4 different units: cuticle, cortex, cell membrane complex and eventually, medulla. The surfactant content in shampoo formulations used in daily care is a potential source of degradation of human hair proteins. This work aims to quantify this effect.

Three types of human hair were tested by fractioning or immersion in water, sodium dodecyl sulfate (SDS) and aminosilicon (SI) solutions, at three temperatures: 25, 40 and 70°C. Protein loss was quantified with the method of Lowry.

Results of immersion experiments show that SDS promotes a greater protein loss than water, and this difference grows with temperature, which increases the protein loss for all the treatment solutions. The protein loss is also dependent on the preservation conditions of hair, which loses more protein when damaged. SI had no influence on protein loss when added to SDS solution. Donned virgin brown hair showed a maximum protein loss of 12.5 mg g⁻¹ when immersed in SDS 5% at 70°C for 84 h, while standard brown hair lost 6.5 mg g⁻¹, standard blond hair 10.5 mg g⁻¹ at the tip-end region and 8.0 mg g⁻¹ at the root-end region, in the same conditions. Isotherms obtained at different temperatures were used to calculate apparent activation energies for protein loss in standard brown hair, standard blond hair tip-end region and the root-end region, which are, respectively: 69 ± 22; 40 ± 12; 61 ± 4 kJ mol⁻¹ for samples treated in water, and 53 ± 8; 7 ± 5; 32 ± 8 kJ mol⁻¹ for samples treated in SDS 5%. These values agree with the protein loss data, as they show that the more damaged the hair, the lower the activation energy. The range of 7 to 70 kJ mol⁻¹ obtained indicates that the protein loss is controlled mainly by diffusion. Color parameters of immersed samples show small changes relative to the controls, indicating that the degradation was soft, in this case.

Results from friction experiments show that the main protein loss (roughly 80 %) arises from friction itself, which means that during the daily shampooing process friction is responsible for the main degradation. In this case, SI showed the smallest protein loss.

SUMÁRIO

1- Introdução	1
1.1. Estrutura morfológica do cabelo	1
1.1.1. Cutícula	2
1.1.2. Córtex.....	3
1.2. Composição e propriedades químicas do cabelo	4
1.3. Extração de proteínas do cabelo pela água	6
1.4. Interações do cabelo com surfactantes aniônicos presentes em xampus	7
1.5. Silicone como agente condicionante em xampus	10
2-Objetivos	11
3- Parte Experimental	11
3.1. Amostras.....	11
3.2. Limpeza do cabelo.....	11
3.2.1. Armazenamento das amostras	11
3.3. Tratamento das amostras	11
3.3.1. Silicone utilizado.	11
3.3.2. Ensaios de fricção	12
3.3.3. Ensaios de imersão.....	12
3.4. Delineamento experimental	13
3.5. Caracterização das amostras	14
3.5.1. Espectroscopia na região do IV	14
3.5.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	14
3.5.3. Espectrofotometria na região do UV-Vis.	15
3.5.4. Sorção/dessorção de água	15
3.5.4.1. Variação de diâmetro com a umidade relativa.....	15
3.5.5. Curvas de tensão-deformação	15
3.6. Determinação de proteínas	16
3.6.1. Interferência do silicone.	17
3.6.2. Ajustes do método.....	19
3.7. Medidas dos parâmetros de cor	19
4- Resultados	20

4.1. Perda protéica por tratamento com fricção	20
4.1.1. Caracterização das amostras.....	21
4.2. Perda protéica por imersão	27
4.2.1. Efeito da temperatura na perda protéica.....	29
4.2.2. Caracterização das amostras.....	34
4.3. Alterações na cor do cabelo	39
5- Discussão	45
6. Conclusões	54
7. Bibliografia	55

1. Introdução

1.1. Estrutura morfológica do cabelo

O cabelo cresce a partir de cavidades chamados folículos que se estendem da superfície da pele para a epiderme e para a derme, como apresentado na Figura 1.

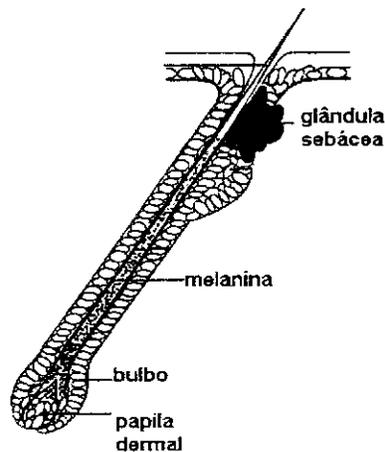


Figura 1. representação gráfica do folículo capilar.

A fibra capilar é formada a partir da queratinização de células epiteliais distribuídas em 4 unidades estruturais principais: a cutícula, o córtex, o cimento intercelular (localizado entre as células) e a medula.

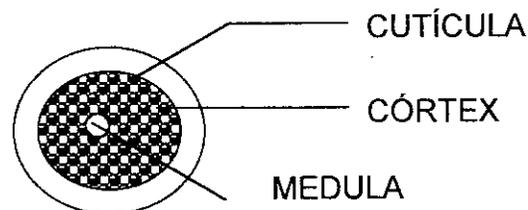


Figura 2. Diagrama da secção transversal da fibra capilar humana

O cabelo é composto basicamente de α -queratina¹, uma proteína caracterizada pelo seu alto conteúdo de aminoácidos cistina, que são formadas por pontes de enxofre², que formam uma rede de ligações cruzadas através de ponte de sulfeto³ e conferem ao material certa resistência mecânica e química^{4,5}.

A Figura 3 a seguir representa esquematicamente a estrutura morfológica do cabelo.

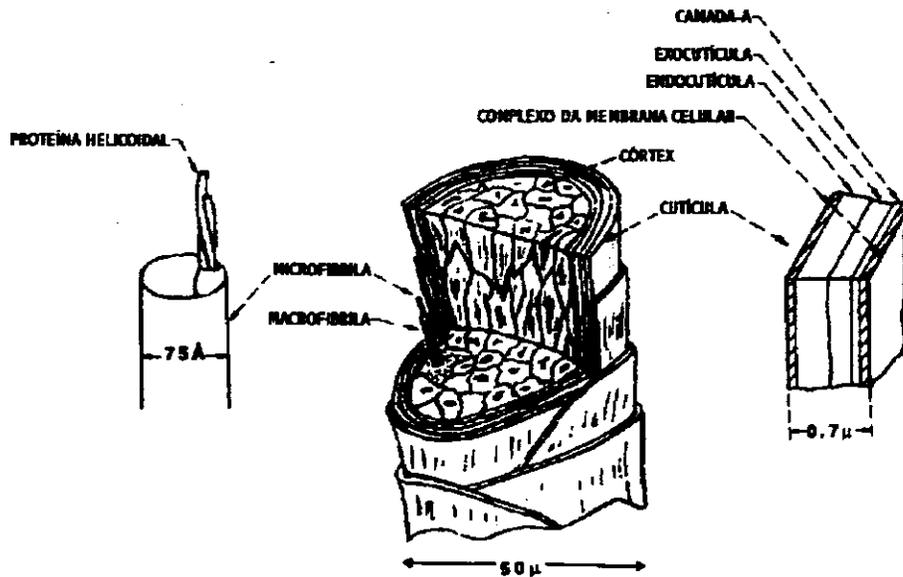


Figura 3. Representação esquemática da estrutura morfológica do cabelo.

1.1.1. Cutícula

As células cuticulares compõem cerca de 10% em massa da fibra formando uma barreira protetora contra processos agressivos químicos e físicos e são responsáveis pelas propriedades superficiais dos fios, como o brilho, coeficiente de atrito entre as fibras e pela proteção do córtex.^{11,6} A camada cuticular é composta de 6 a 10 cutículas sobrepostas cobrindo o perímetro da fibra.¹¹

Esta estrutura subdivide-se em uma série de camadas com cerca de 0,2 a 0,4 μm de espessura sobrepostas e orientadas no sentido das pontas da haste capilar. A Figura 4 mostra um diagrama da estrutura da cutícula.

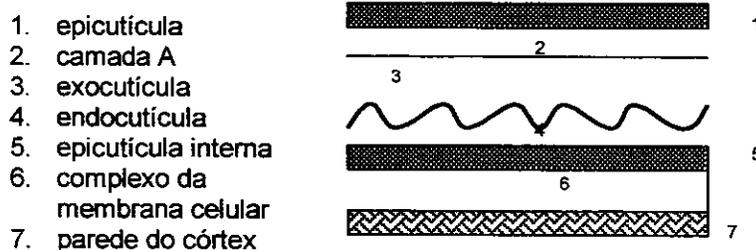


Figura 4. Diagrama da estrutura cuticular.

Cada célula cuticular é envolta numa membrana de baixa espessura (cerca de 25 A), a epicutícula. Os principais componentes da célula cuticular são a exocutícula e a endocutícula. Entre as células corticais, entre estas e as células cuticulares situa-se o complexo da membrana celular, uma substância cimentante que possui propriedades adesivas (nº 6 da Figura 4), que apesar de ser facilmente atacada por enzimas, é resistente a álcalis e a agentes redutores.¹¹

Cada célula cuticular é separada das adjacentes pelo complexo da membrana celular (CMC), que compõe cerca de 2% em massa da fibra. Micrografias eletrônicas mostram que este complexo consiste de 2 camadas lipídicas, as camadas β as quais envolvem uma camada protéica, a camada δ , que é formada durante o processo de queratinização.^{12,13}

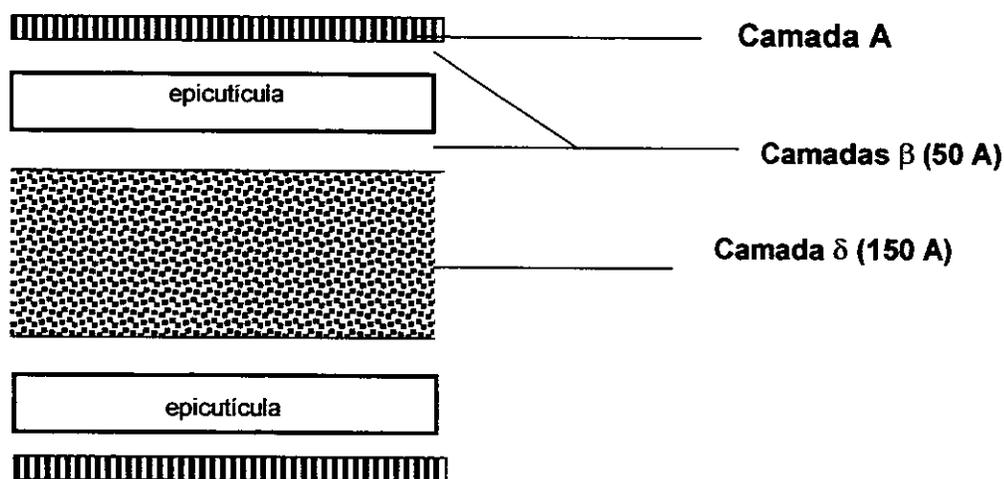


Figura 5. Ilustração esquemática do complexo da membrana celular.

A cutícula é a unidade morfológica responsável pela proteção das células corticais. Uma vez totalmente deteriorada, o córtex fica exposto, o que dá origem às pontas duplas. Por não se regenerarem, os danos são irreparáveis, logo, os principais meios de degradação cuticular devem ser estudados em suas causas e efeitos para que se possa estudar uma medida de prevenção.³⁷

1.1.2. Córtex

O córtex é o constituinte majoritário em massa da fibra capilar (cerca de 88%) e é responsável pelas propriedades mecânicas da fibra.⁸ É formado basicamente por material cristalino inserido em uma matriz amorfa. Cada célula cortical é formada por macrofibrilas (de aproximadamente 200 nm de diâmetro) alinhadas no sentido longitudinal do fio, que, por sua vez são compostas por microfibrilas (cerca de 0,8 nm de diâmetro), que são unidas pela matriz intercelular, que tem caráter protéico e amorfo. Cada microfibrila é formada por cerca de 4 protofibrilas (estrutura formada pelas cadeias de α -queratina em dupla hélice alinhadas paralelamente ao comprimento do fio).¹

As células corticais do cabelo geralmente possuem de 1 a 6 μm de espessura e aproximadamente 100 μm de comprimento. Contém os grânulos de melanina dispersos nas células (partículas ovais ou esféricas pequenas de 0,2-0,8 μm de diâmetro), responsáveis pela coloração do cabelo e os remanescentes nucleares (cavidades alongadas derivadas da extinção do núcleo celular no processo de fibrilação da célula epitelial que dá origem às estruturas capilares).⁶

As macrofibrilas possuem cerca de 15 μm de comprimento e constituem a maior porção das células corticais. Entre as macrofibrilas está a matriz intermacrofibrilar e entre as microfibrilas, a matriz intramacrofibrilar. A matriz, portanto, funciona como um material adesivo que mantém as estruturas fibrilares unidas por formação de pontes de sulfeto constituinte de resíduos cistéicos do alto conteúdo de queratina.^{6,14,8}

1.2. Composição e propriedades químicas do cabelo

Quimicamente, cerca de 80% em massa do cabelo consiste em queratina. Os outros 20% são componentes minoritários denominados não querationosos.¹⁵ A Tabela 1 a seguir apresenta a análise dos aminoácidos presentes no cabelo. Nela, nota-se o alto teor de cistina, que é a principal característica da queratina.

Tabela 1. Aminoácidos presentes no cabelo¹

Aminoácido	($\mu\text{mol g}^{-1}$ de cabelo seco)	Aminoácido	($\mu\text{mol g}^{-1}$ de cabelo seco)
Ácido aspártico	292-578	Metionina	47-67
Treonina	588-714	Isoleucina	244-366
Serina	705-1091	Leucina	489-529
Ácido glutâmico	930-1036	Tirosina	121-195
Prolina	374-708	Fenilalanina	132-226
Glicina	463-560	Lisina	130-222
Alanina	314-384	Histidina	40-86
Meia-cistina	1380-1512	Arginina	499-620
Valina	470-513	Triptofano	20-64

➤ **Cutícula:** Tem caráter amorfo. Seus subcomponentes têm composição e reatividades distintas. A camada A e a exocutícula são as subunidades mais queratinizadas e possuem caráter hidrofóbico, apresentando um maior teor de cistina (30% e 15%, respectivamente)^{6,9}. A endocutícula é feita de material não queratinoso oriundo da compressão ou achatamento do núcleo e de organelas citoplasmáticas, o que a faz ser rica em proteínas, enzimas, vitaminas, íons, ácido nucléicos, açúcares, carboidratos e ácidos graxos, que em sua maioria são solúveis em água¹⁰, o que lhe proporciona o caráter hidrofílico e sua menor resistência a ataques químicos se comparada às outras estruturas, pois possui cerca de 3% de cistina⁹. A epicutícula é formada basicamente de ácido 18- metileicosanóico ligado a uma membrana proteolipídica também rica em cistina (cerca de 12%)^{6,10} de alto caráter hidrofóbico.

➤ **Complexo da membrana celular:** contém somente 2% de cistina sendo composto em sua maior parte (camada δ) por proteína rica em aminoácidos polares e lisina, o que lhe confere um caráter hidrofílico.

Como resultado dessas diferenças de composição, é esperado que as subunidades da cutícula apresentem reatividades diferentes a tratamentos cosméticos

e mesmo à água e a surfactantes. Uma vez que a camada cuticular é responsável pelo egresso e ingresso de substâncias para o interior da fibra, dependendo do material um o qual está em contato, há duas vias de difusão principais para o interior da fibra, que estão apresentadas na Figura 6.

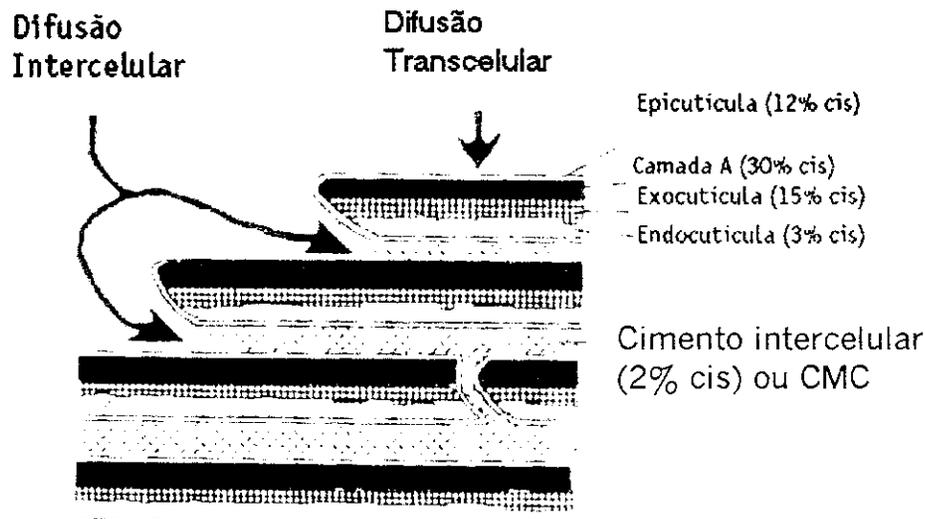


Figura 6. Principais vias de difusão para o interior do cabelo⁶.

A via transcelular prevê a penetração de substâncias para o interior do cabelo através da cutícula e a via intercelular, a difusão entre as cutículas, ou seja, pelo CMC. Esta última é a mais aceita em tratamentos cosméticos em geral, pois considera que a difusão se dá de componentes pobres em ligações cruzadas formadas pelas ponte de enxofre do aminoácido cistina (menos reticulados) para os componentes mais ricos. Estudos mostram que a difusão para o interior da fibra é mais rápida quando o cabelo está danificado.¹⁶

➤ **Córtex:** as células corticais são ricas em cisteína, compactas, pouco penetráveis por líquidos em geral. São menos reativas quimicamente, entretanto, são menos resistentes à ação de agentes oxidantes. Os filamentos intermediários são estruturas cristalinas pobres em cistina (6%) e ricas em leucina, ácido glutâmico e aminoácidos geralmente encontrados em proteínas de conformação α -hélice.^{6,8} A matrix é amorfa e rica em cistina (21%) e mantém os filamentos unidos por pontes de dissulfeto derivadas de resíduos cistéicos, como a meia-cistina.²

1.3. Extração de proteínas do cabelo pela água

Trabalhos anteriores sugerem que a agitação vigorosa do cabelo na presença de um líquido pode ser utilizada para a separação das cutículas do córtex^{17,18}. A adaptação do método de Lowry para determinar a perda protéica do cabelo submetido a tratamentos cosméticos^{17,19} utiliza esse princípio para extrair material protéico da fibra danificada colocando-o em água sob agitação vigorosa por cerca de quatro horas ou em ultra-som por cerca de 40 min. Quanto mais danificada a fibra, maior a quantidade de proteína extraída. Entretanto, não há trabalhos na literatura que quantifiquem a degradação gradual do cabelo pelo simples contato com a água nem a influência da temperatura nesse processo para que fosse possível relacionar possíveis danos ao cabelo causados por banhos muito demorados ou muito quentes. Também não foram encontrados trabalhos que utilizem esse estudo como controle para a quantificar a perda protéica devido a outros tratamentos cosméticos.

As vias de difusão para o interior da fibra são duas: intercelular (pela camada γ do CMC e cimento intermacrofibrilar) e transcelular (através da cutícula). A via mais provável feita pela água é a intercelular, pois o material constituinte da camada γ do CMC tem caráter mais hidrofílico do que a superfície da fibra que é recoberta por lipídeos da camada mais externa da epicutícula. Scanavez et al²⁰ sugerem que a água difunde pelas cutículas até a região da endocutícula onde se encontram os remanescentes nucleares solúveis em água e os remove. É provável, portanto, que haja perda protéica para a imersão em água e que ela seja proveniente do CMC, da endocutícula (que apresenta uma hidrofiliabilidade maior) ou das cutículas que se desprenderam da fibra pela degradação da endocutícula ou do CMC. Além disso, são estruturas não queratinosas com um conteúdo de cistina bem menor do que as outras estruturas, o que confere menor reticulação e por conseqüência, menor resistência a ataques químicos. É provável que a água, mesmo a temperaturas mais altas não afete estruturas mais reticuladas da fibra e principalmente o córtex, caso contrário, molhar o cabelo implicaria em danos perceptíveis a olho nu em um breve período de tempo. Portanto, a ação degradante da água no cabelo deve se limitar a estruturas polares e de baixo peso molecular.

1.4. Interações do cabelo com surfactantes aniônicos presentes em xampus

Os surfactantes aniônicos são a maior classe de surfactantes utilizados na limpeza em geral, principalmente por proporcionarem boa formação de espuma. O seu uso em xampus tem sido conhecido como causador de ressecamento do cabelo, deixando-o opaco e difícil de manusear.²¹

Polano²⁴ relaciona o uso de detergentes com a formação de eczemas na pele e atribui esse fato ao poder de dissolução de aminoácidos pelos surfactantes estudados. Em outro estudo, Imokawa et al²⁵ relacionam a rugosidade na pele causada por surfactantes de diferentes cadeias com a desnaturação de proteínas através do potencial de desnaturação da Albumina de soro bovino. Clarkson et al,²⁶ constataram a desnaturação de várias proteínas durante o processo de formação de espuma.

O surfactante pode ligar-se a sítios ativos específicos da proteína. Essa ligação é mais efetiva com monômeros do que com micelas. A desnaturação da proteína aumenta com o aumento da concentração de surfactante. Como o máximo de concentração de monômeros é obtido à cmc (concentração micelar crítica), é acima desse valor que se observa o maior grau de denaturação.²³ A ligação de um surfactante iônico com a proteína se dá em duas etapas distintas. Inicialmente, o surfactante liga-se a sítios específicos na superfície da proteína (resíduos de aminoácidos carregados positivamente, como a arginina). Para o LSS (lauril sulfato de sódio), espera-se uma interação eletrostática entre o ânion sulfato com sítios carregados positivamente, assim como interações de caráter hidrofóbico entre a cadeia alifática do LSS e regiões apolares adjacentes a esses sítios. A segunda etapa compreende uma interação cooperativa, ou seja, a proteína se desenrola para expor seu interior hidrofóbico e seus sítios de ligação potenciais. Essa interação é mais fraca, dirigida pela interação hidrofóbica entre a “cauda” do surfactante e os resíduos apolares da proteína. À medida que a concentração de surfactante se aproxima da CMC, esse complexo surfactante-proteína tende a parecer com uma micela de surfactante contendo a proteína solubilizada.²⁷ Estudos da interação entre LSS e albumina de soro bovino por RMN²⁸ confirmam que o surfactante pode interagir tanto com sítios carregados eletronicamente

quanto com a parte apolar da proteína. A Figura 7 a seguir mostra um esquema das interações entre a queratina e o LSS acima da CMC.

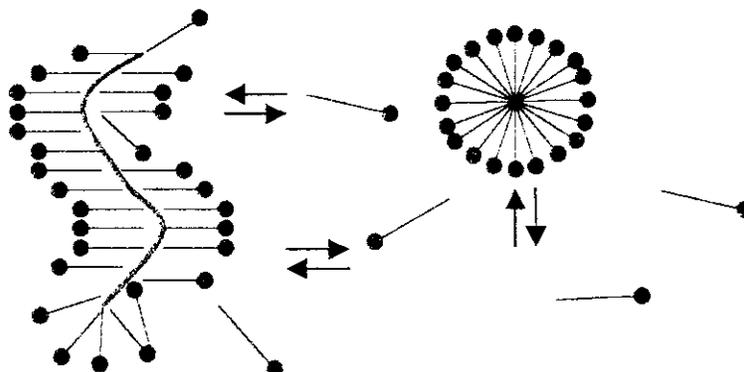


Figura 7. Representação esquemática para as interações entre a queratina e o LSS.

Pretende-se utilizar neste trabalho uma concentração de lauril sulfato de sódio na de 5% (m/V), que é equivalente a $1,73 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, bem acima da cmc para esse surfactante ($8,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$)⁵, indicando que o surfactante estará atuando como detergente nos ensaios a serem realizados e que a proteína provavelmente será dissolvida nas micelas do detergente.

Espera-se que os valores de perda protéica observados para os tratamentos com LSS sempre se mostrem superiores aos tratamentos com água (controle). Levando em consideração o poder de interação do surfactante em questão com a queratina, é lógico que haverá uma maior perda protéica quando o cabelo entrar em contato com a solução de LSS. No caso do cabelo, no qual há estruturas constituídas de lipídeos além das proteínas, a degradação é bem maior que na água. O LSS pode extrair tanto material polar quanto apolar, além de dissolver a camada lipídica da epicutícula nas micelas²², facilitando até mesmo a difusão da água e de monômeros de LSS para o interior da fibra.

Outro ponto a ser considerado seria se as micelas são capazes de difundir para a fibra. A primeira consideração é o seu tamanho médio de 2 nm.⁹ Antigamente, assumia-se que moléculas medindo acima de 0,6 nm eram incapazes de penetrar na fibra, mas estudos realizados por Holmes²⁹ mostraram que quando a lã é imersa em água e atinge o intumescimento máximo pode apresentar poros de até 3,5 nm. Tomando esse

princípio, as micelas seriam capazes de penetrar na fibra. Mas há outros fatores que controlam a difusão, como o tamanho da partícula, a afinidade, diferença no potencial químico entre as moléculas em solução e as moléculas que estão no cabelo e o número de sítios ativos disponíveis.²⁹ Considerando que há um equilíbrio entre a concentração de micelas e a de moléculas livres de surfactante em solução,²⁷ pelo tamanho da partícula é muito mais rápido o monômero difundir para o interior da fibra do que a micela. No entanto, pretende-se realizar um experimento longo (até 85 hs), é possível que haja difusão de micelas para o interior da fibra pelas vias “hidrofílicas” do cabelo.

Pela capacidade de dissolução de proteínas e de lipídeos do LSS, não se pode prever exatamente quais serão os danos causados à fibra capilar.

1.5. Silicone como agente condicionante em xampus

O silicone tem sido bastante empregado em formulações de xampus como agente condicionante. Neste trabalho, será empregado um silicone que foi desenvolvido para penetrar na fibra atuando como agente preventivo a danos causados à fibra.³⁰

2. Objetivos

O LSS pode dissolver lipídeos, proteínas e lipoproteínas, mas não há trabalhos na literatura que quantifiquem o efeito real desse surfactante presente em formulações de xampus no cabelo. Assim, este trabalho tem como objetivos

- Avaliar a degradação do cabelo pela ação contínua do LSS;
 - Quantificar a perda protéica do cabelo utilizando o método de Lowry em 3 tipos de cabelo: castanho escuro comum, castanho escuro padrão e loiro padrão (regiões da raiz e da ponta);
 - Avaliar diferentes variáveis: o tempo de contato com a amostra, a temperatura e aplicação de abrasão mecânica às fibras;
- Verificar os efeitos de um silicone comercial sobre a perda protéica causada pelo surfactante e pela água, uma vez que a maioria dos xampus possui silicone em sua formulação;
- Avaliar o efeito da perda protéica sobre as propriedades mecânicas, na cor e na variação de diâmetro do cabelo.

3. Parte Experimental

3.1. Amostras

1) Cabelo castanho escuro comum:

1.a) utilizados nos ensaios de fricção: discriminado como cabelo virgem porém de origem desconhecida, aparentemente caucasiano de aproximadamente 15 cm de comprimento.

1.b) utilizados nos ensaios de imersão: com aproximadamente 15 cm de comprimento obtido de uma doadora de origem mestiça (oriental e caucasiano) a partir do corte da região da ponta de um total de aproximadamente 45 cm. O crescimento desse cabelo foi acompanhado e portanto há a garantia de que não foi oxidado nem sofreu tratamentos abrasivos.

Ambas as mechas apresentavam cor e brilho uniformes e ausência de pontas duplas.

2) Cabelo padrão: cabelo comercializado pela De Meo Brothers Inc., New York, com garantia de que não sofreu nenhum processo oxidativo como descoloração, tingimento ou permanente. A história prévia do cabelo, contudo, não é fornecida. Além disso, há a possibilidade de escolha da origem do cabelo, se de um mesmo indivíduo ou de vários. Neste trabalho optou-se pelo cabelo oriundo de vários indivíduos (de 6 a 8). O cabelo padrão é utilizado mundialmente para trabalhos de pesquisas acadêmicas e da indústria cosmética e portanto, o emprego desse tipo de cabelo possibilita a comparação de resultados com a literatura especializada.

2.a) cabelo loiro médio padrão: doado pela Natura Cosméticos S.A. medindo aproximadamente 20 cm, cortados ao meio e divididos em regiões denominadas raiz e ponta.

2.b) cabelo castanho escuro padrão (região da raiz): medindo cerca de 8 cm.

3.2. Limpeza do Cabelo

Para garantir que tratamentos cosméticos anteriores e o sebo natural das mechas de cabelo não interferissem no estudo proposto, as amostras de cabelo passaram por um processo de limpeza inicial. Existem basicamente duas maneiras de limpar o cabelo.

A primeira é utilizando surfactantes como o lauril sulfato de sódio ou o lauril éter sulfato de sódio e a outra é utilizando solventes voláteis como o éter, etanol e mistura de solventes como metanol com clorofórmio. Neste trabalho optou-se por utilizar a limpeza em solvente orgânico primeiramente porque este não afeta a estrutura do cabelo, extraindo do mesmo somente substâncias mais voláteis e também porque pretendia-se estudar o efeito do surfactante no cabelo. A limpeza com etanol é complicada, pois o ponto de ebulição do solvente é relativamente alto (78°C), podendo afetar a estrutura protéica do cabelo. A limpeza do cabelo com éter etílico á foi bastante empregada em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa e o solvente apresenta baixo ponto de ebulição (34°C). Assim, uma massa de cada mecha de cabelo com cerca de 2,0g foi lavada com 300 mL de éter etílico p.a. em Soxhlet sob refluxo por 8 h. Depois, o material permaneceu na capela por 24 h para secar.³¹

3.2.1. Armazenamento das amostras

Uma vez que o cabelo é bastante higroscópico, após a secagem as amostras foram condicionadas em ambiente de umidade relativa controlada (50% UR) para que as medidas de cor e de massa das amostras não fossem afetadas.

3.3. Tratamento das amostras

3.3.1. Silicone utilizado

Foi utilizada para os tratamentos com silicone uma microemulsão denominada SM 2115 contendo 20% de trimetilsililamodimeticona, octoxynol-40, isolareth-6 e glicerina da marca GE Silicones distribuída e fornecida pela Cosmotec® Especialidades Cosméticas Ltda. Esse silicone possui um alto teor de grupos amínicos e tamanho reduzido de partículas (10-40 nm), razões de sua empregabilidade em tratamentos de prevenção de danos às fibras.³⁰

A fórmula molecular do trimetilsililamodimeticona está apresentada na Figura 8.

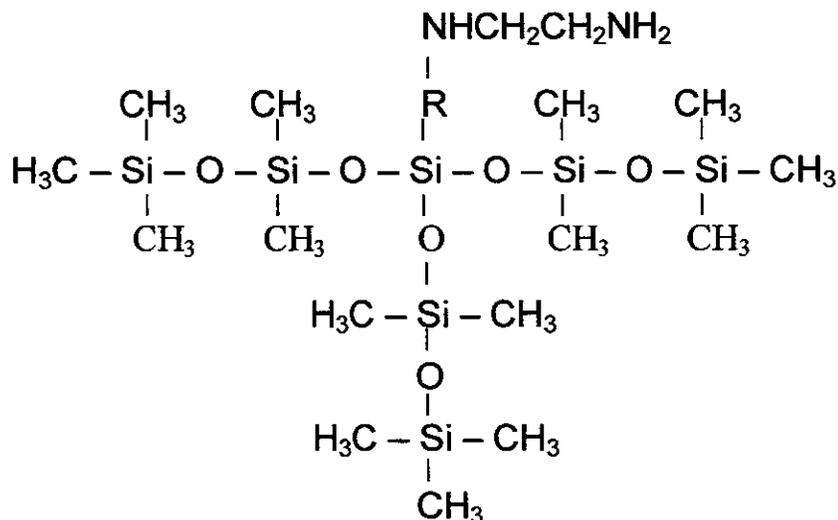


Figura 8. Fórmula molecular do silicone utilizado (trimetilsililamodimeticona).

3.3.2. Ensaio de fricção

As amostras de 0,5 a 1,5 g foram tratadas de forma que fosse simulado o procedimento de lavagem diária consecutiva com xampus. O experimento visava aplicar às amostras seqüências de 5 a 120 repetições do tratamento, que obedeceu à ordem a seguir:

- a) Molhar os fios em 100 mL de água destilada contida em um erlenmeyer de 250 mL;
- b) Retirar o excesso de água da amostra escorrendo pela parede do frasco;
- c) Aplicar 0,5 mL de uma das soluções para tratamento propostas para cada grama de amostra. (água, solução 10% (m/v) de LSS ou microemulsão 0,5% de SM 2115 fornecido ^{30,32,33});
- d) Friccionar com as mãos, com luvas de plástico, para que houvesse a formação de espuma;
- e) Mergulhar a amostra na água, agitar (mantendo o mesmo frasco para todas as seqüências, conservando as proteínas liberadas em outros ciclos de lavagens).

Esta seqüência corresponde a um ciclo de tratamento. Foram retiradas alíquotas para a determinação de proteínas a cada 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 90 e 120 ciclos de tratamento e os ensaios foram feitos em duplicata de amostra.

Como o objetivo deste trabalho é avaliar a ação danificadora do surfactante presente nos xampus no cabelo e não da ação do processo de lavagens diárias, as amostras controles foram as amostras tratadas com água.

3.3.3. Ensaio de imersão

Foi realizada uma tentativa mal sucedida de fazer esse ensaio de maneira cumulativa, ou seja, não se trocando a solução de imersão. Para realizá-lo, utilizaram-se amostras pesando entre 0,5 e 1,0 g que foram imersas em 100 mL de água, LSS 5% ou microemulsão de silicone 0,1% (0,5 % de SM 2115), em agitação constante (100 rpm) em banho Dubnoff a 25 °C. Em tempos definidos, de 15 em 15 minutos durante as 3 primeiras horas e depois de 24 em 24 horas, foram retiradas alíquotas de 0,2 mL para quantificação de proteínas pelo método de Lowry. Alguns dos ensaios duraram até 500 horas. Foram utilizadas alíquotas de 0,2 mL de água, solução de LSS 5% e SM 2115 0,5% para obtenção do branco de cada ensaio (0,5 mL com a adição dos reagentes). Este ensaio foi realizado em duplicata de amostra. Os resultados mostraram-se bastante incoerentes com relação à continuidade das curvas de perda protéica obtidas, que não eram crescentes como se esperava. Para eliminar esse efeito, os ensaios de imersão foram realizados de maneira diferencial, ou seja, trocava-se a solução de imersão à medida que era quantificada a proteína das mesmas, de forma que cada ponto das curvas de perda protéica representa a somatória de todos os outros, fornecendo uma curva crescente. Esse procedimento está descrito a seguir.

Amostras de cabelo pesando cerca de 1,0 g foram imersas em erlenmeyers de 50 mL contendo 5 ml de água, 5 ml solução de LSS 5% , 5 ml microemulsão de silicone de SM 2115 0,5% ou 5 ml de LSS 5% com a adição de 0,5% de SM 2115 (para os cabelos loiro padrão- raiz e castanho padrão). O ensaio foi realizado com agitação manual ocasional (no momento da adição das soluções e para homogeneizar antes das medidas). Após 1h, as soluções de imersão foram retiradas para a quantificação de proteínas, sendo descartadas em seguida. Foram adicionados mais 5 mL de cada

solução de tratamento e o procedimento foi repetido para os tempos de 2, 2, 8, 26 e 39 h totalizando 84 horas de contato com a amostra. Os ensaios foram realizados em duplicata de amostra a 4, 25, 40 e 70°C para o cabelo castanho comum e a 25, 40 e 70°C para o cabelo loiro padrão e 25 (para amostras tratadas com LSS e água), 40 e 70°C para o cabelo castanho padrão.

3.4. Delineamento experimental

A rota experimental utilizada neste trabalho está apresentada na Figura 9 a seguir.

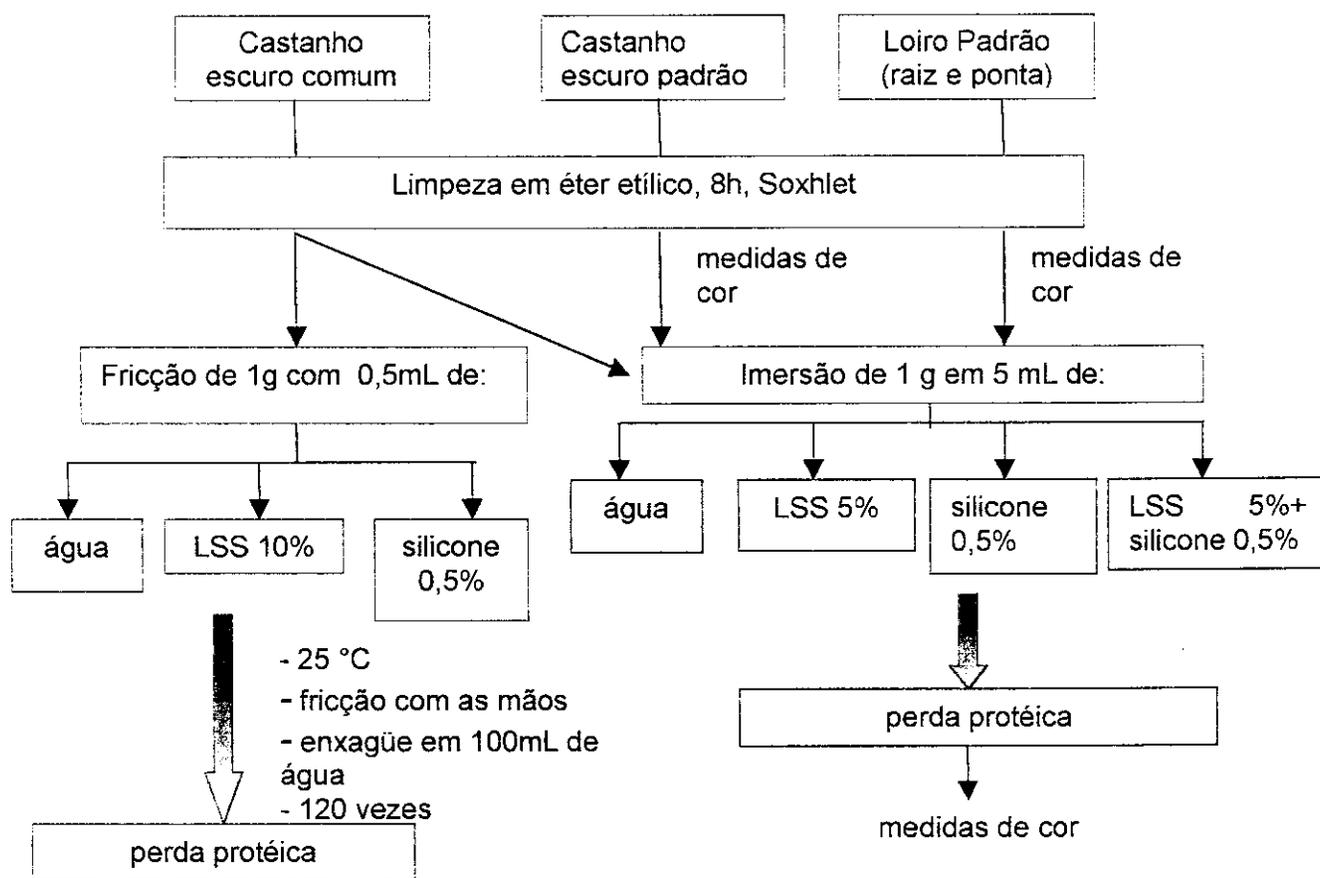


Figura 9. Rota experimental simplificada utilizada neste trabalho.

3.5. Caracterização das amostras

3.5.1. Espectroscopia na região do IV

A fim de verificar se o silicone ficou impregnado no cabelo após o tratamento de fricção, foi realizada uma análise por espectroscopia na região do infravermelho. A técnica empregada foi de pastilhamento da amostra de cabelo triturada em KBr e de janela de KBr para a análise da microemulsão de silicone. A amostra de cabelo foi deixada em estufa por 24 horas a 40°C e amostra contendo o silicone foi deixada a 80°C para a evaporação da água. Os espectros obtidos referentes a 10, 20, 30, 60, 90 e 120 ciclos de tratamento da amostra não apresentaram diferenças entre si e nenhuma semelhança com o espectro obtido através de janela de KBr para o silicone utilizado.

Uma das amostras tratadas com silicone foi submetida à análise na região do infravermelho utilizando a técnica de ATR (refletância total atenuada), que é amplamente empregada em análises superficiais de materiais mais opacos. Após a comprovação da eficiência da técnica para esse tipo de análise, foram obtidos espectros de todas as amostras tratadas por imersão com LSS + silicone, tendo como controle o respectivo tipo de cabelo tratado com água e com silicone. As amostras submetidas ao espectrofotômetro com ATR não precisaram ser destruídas. Este procedimento foi realizado por Flávio Aparecido Rodrigues na Universidade de Mogi das Cruzes.

Também foi analisada a água utilizada para extração de proteínas do cabelo castanho padrão no ensaio de imersão a 70°C, que foi separada em um béquer de 20 mL e evaporada em estufa a 70 °C. Em seguida foi obtido um espectro na região do infravermelho do material residual utilizando a técnica de pastilhamento em KBr.

3.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Amostras de cada tratamento de fricção foram coladas em suporte específico para MEV (“stub”) utilizando fita adesiva de cobre. Os fios foram fixados com o auxílio de pinças, sem contato com a região a ser observada. Depois o “stub” foi recoberto com um filme de ouro (~0,4 nm) pelo processo de pulverização anódica (“sputtering”) em um aparelho Edwards 150S. Este procedimento foi realizado por Paula Hanao Filloy e

Flávia Maria Cassiola em um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 840A operando a 25K no Laboratório de Microscopia Eletrônica do instituto de física da USP.

3.5.3. Espectrofotometria na região do UV-VIS

Foi obtido um espectro na região do UV-VIS da água utilizada no ensaio de imersão do cabelo castanho padrão a 70 °C utilizando um espectrofotômetro UV-VIS HP8452A/ “diode array”.

3.5.4. Sorção/dessorção de água no cabelo

Cerca de 0,15 g de cada amostra submetida ao ensaio de imersão foi colocada em tubos do tipo Eppendorf de 1,5 mL a umidade relativa (UR) de 0% (frasco contendo P₂O₅) em dessecador contendo um termohigrômetro em sala de umidade e temperatura ambientes controladas (50% e 25°C, respectivamente). Além dessas, mais duas amostras denominadas “controles” (que só passaram pela etapa de limpeza com éter etílico) foram submetidas ao mesmo tratamento. Após 5 dias em contato com o ambiente de UR controlada, as amostras foram pesadas em balança analítica (0,00005 de limite de confiança) e colocadas novamente em um dessecador com UR controlada na faixa de 20-23% (obtida com um frasco contendo CaCl₂.2H₂O). Seguiu-se o mesmo procedimento também para URs na faixa de 49-51%(Ca(NO₃)₂), de 77-78% (NaCl) e 98-99% (H₂O). Com os valores de massa das amostras, foi construída uma curva de sorção de água em cabelo para cada tratamento. Para a obtenção das curvas de dessorção, as amostras foram submetidas ao processo inverso, ou seja, UR decrescentes.

3.5.4.1. Variação de diâmetro com a umidade relativa

As amostras de cabelo comum tratados por imersão a 70 °C foram colocadas em uma câmara para controle de umidade acoplada com luvas de borracha (para que fosse possível manusear o material dentro da câmara) a UR de 18% por 5 dias. Após esse período, com o auxílio de um micrômetro Mitutoyo, foram medidos os valores do diâmetro das fibras (triplicata de medida) na região central do fio. O ensaio foi repetido a 50% e 97% de UR.

3.5.5. Curvas de tensão-deformação

Cerca de 20 fios de cada uma das amostras de cabelo castanho comum tratado por imersão e mais 20 fios de uma amostra controle (mesmo cabelo lavado com éter etílico) foram deixados por 24 h em uma sala de temperatura e UR controladas (25°C e 50%, respectivamente) para a obtenção das curvas de tensão-deformação numa máquina universal de ensaios (EMIC), utilizando-se garras especiais para cabelo, célula de carga de 10 N e velocidade constante de 10 mm/min.

3.6. Determinação de proteínas pelo método de Lowry

Esse método baseia-se na redução do ácido fosfomolibdico-tungstico (reagente de Folin Ciocalteu), que consiste nas seguintes espécies químicas: $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 13\text{WO}_3 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ e $3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 14\text{WO}_3 \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. A proteína desempenha o papel de agente redutor e o processo de redução envolve a perda de 1, 2 ou 3 átomos de oxigênio do tungstato e/ou molibdato, produzindo uma ou mais espécies reduzidas que apresentam coloração azul característica ($\lambda_{\text{máx}}$ 750 nm), portanto, correlacionam-se os níveis de proteína com a intensidade absorção por intermédio de um espectrofotômetro UV-VIS. O padrão mais indicado para esse tipo de determinação é a albumina de soro bovino (ASB) na forma pura e cristalizada.³⁴

A partir de uma solução-mãe de $1,00 \text{ g L}^{-1}$ de ASB foram obtidas soluções padrão com concentrações de 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 e 60 mg L^{-1} de ASB. Foi retirada de cada padrão uma alíquota de 0,400 mL, que foi colocada em um tubo de ensaio. Foi adicionado 0,100 mL de solução de NaOH $0,8 \text{ mol L}^{-1}$, agitaram-se em sistema de vortex por 20 seg, deixando em repouso por 30 min, para a solubilização total da proteína. Em seguida, adicionou-se 0,100 mL de CTC (cobre-tartarato-carbonato) 0,1% m/V, agitou-se e deixou-se em contato por mais 15 minutos à temperatura ambiente, para que se formasse um complexo entre a proteína e o cobre, completando em seguida com 0,200 mL de água. Em seguida, adicionou-se 0,100 mL de reagente B (Reagente de Folin Ciocalteu 2 N + água deionizada na proporção 1:5, respectivamente), aguardando-se 1 minuto entre a adição em cada amostra. Os reagentes foram misturados rapidamente para que o reagente B não se decompusesse

em meio básico. Foi aguardado 30 min a partir da primeira adição do reagente B e o espectro no UV-VIS foi obtido (Espectrofotômetro UV-VIS HP8452A/ "diode array") para a mistura. Após a determinação do ponto máximo do espectro (750 nm), foi obtida a curva de calibração do valor de absorvância *versus* o valor da concentração da solução padrão. A curva analítica tem comportamento linear até 60 mg L⁻¹ de ASB, como pode ser observado no exemplo de uma das curvas utilizadas neste trabalho apresentado na Figura 10. Para as alíquotas das amostras tratadas com silicone, foi adicionado 0,200 mL de solução de LSS 5% no lugar da água, para que a solução de medida se tornasse límpida³⁵. Os brancos foram diferentes para cada tratamento: para o tratamento com água foi adicionado 0,400 mL de água no lugar da alíquota de amostra. Para as amostras tratadas com LSS 5%, adicionou-se 0,400 mL da solução do surfactante e o mesmo foi realizado para as amostras tratadas com o silicone.

Um dos pontos importantes do bom funcionamento do método é a armazenagem e a preparação dos reagentes. Com exceção da solução de LSS, todas as outras foram armazenadas em geladeira e todas as vezes que uma das soluções era preparada novamente, outra curva analítica era obtida.

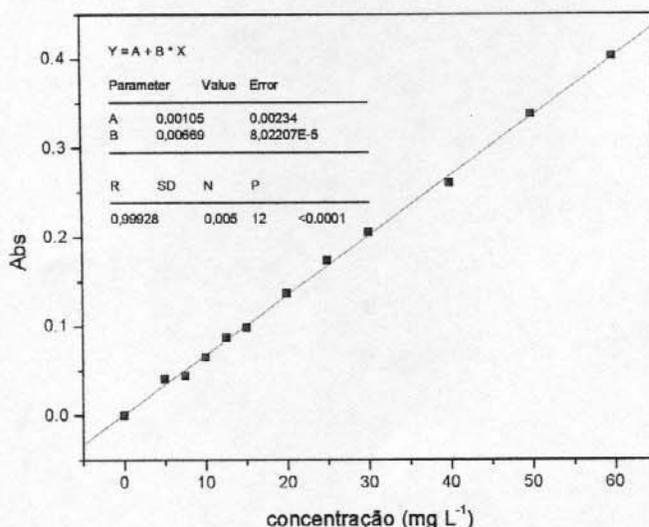


Figura 10. Curva analítica obtida para o método de Lowry utilizando a albumina de soro bovino como padrão.

3.6.1. Interferência do silicone no método de Lowry

Uma vez que o silicone utilizado nos tratamentos das amostras possui um alto teor de grupos amínicos que poderiam reagir com o reagente de Folin-Ciocalteu tal como a proteína, foi investigada a interferência do silicone nas medidas de perda de proteínas, já que estas são grandes interferentes no método espectrofotométrico de determinação de silicões pela formação do complexo silicomolibdato. Para tanto, foi construída uma curva analítica a partir de diluições do SM2115, o que gerou as seguintes concentrações de silicone em água: 0; 0,010; 0,015; 0,020; 0,025; 0,030; 0,035 e 0,04% (m/V), que estão apresentadas na Tabela 2 a seguir.

Esta faixa de concentração compreende os teores calculados de silicone que poderiam estar livres em solução no caso do ensaio cumulativo de fricção. Além da tentativa de construção de uma curva analítica de silicone, foi medida a absorbância de uma solução de 35 mg L⁻¹ de ASB sem a presença de silicone e com adição de quantidades diferentes do polímero (0,010; 0,020 e 0,04% (m/V)), que estão no gráfico da Figura 11.

Os valores de absorbância da Tabela 1 não possuem diferenças mesmo para as várias concentrações de silicone. Isto mostra que, a princípio, o silicone não interfere diretamente no método de Lowry na faixa de concentração estudada e sua interferência pode ser eliminada adicionando-se silicone ao branco. O gráfico da Figura 11 a seguir apresenta os resultados obtidos para o ensaio de variação da concentração de silicone para uma solução de 35 mg L⁻¹ de ASB. Nesse gráfico, nota-se o aumento na intensidade da absorbância em 750 nm com o aumento da concentração de silicone, mostrando que o polímero exerce uma interferência positiva nas medidas quando há proteína no meio.

Tabela 2. Valores de absorvância em 750 nm obtidos pelo método de Lowry para uma curva analítica de silicone à temperatura ambiente.

[silicone] (% m/V)	Abs em 750 nm
0	0,1123
0,010	0,1015
0,015	0,1151
0,020	0,1060
0,025	0,1103
0,030	0,1221
0,035	0,1114
0,040	0,1106

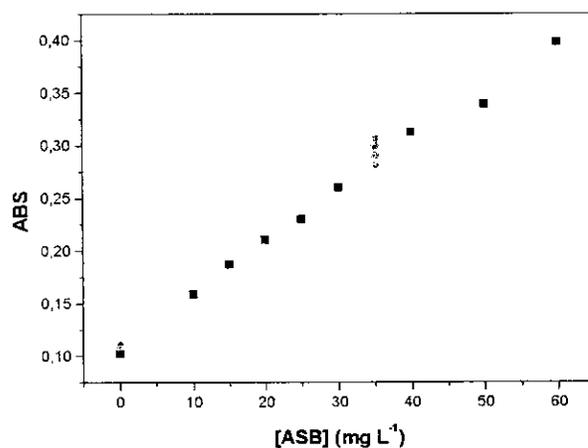


Figura 11. Absorvâncias obtidas em 750 nm para soluções de ASB 35 mg L⁻¹ com adição de 0,010; 0,020 e 0,04% (m/V) de silicone (★) em comparação a uma curva analítica de ASB (■) para o método de Lowry a temperatura ambiente.

3.6.2. Ajustes do método de Lowry

Para fins de otimização do método, uma amostra de cabelo foi submetida ao tratamento com solução de LSS 10% e as absorvâncias medidas através do método de Lowry estão apresentadas no gráfico da Figura 12. Este ensaio foi realizado em duplicata de medida.

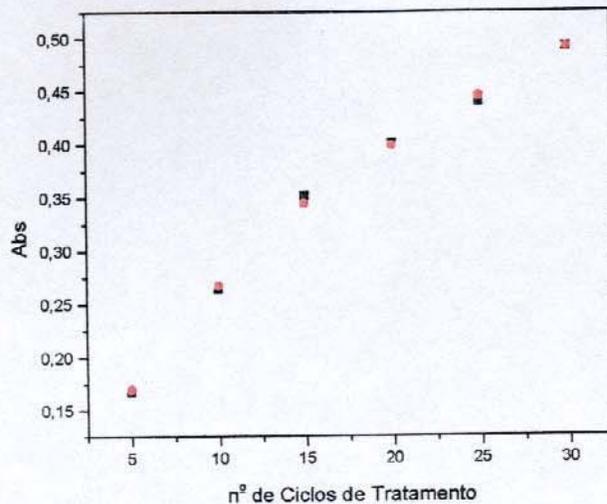


Figura 12. Absorbância obtida em duplicata de medida pelo método de Lowry da água de enxágüe de uma amostra de cabelo tratada com LSS 10% à temperatura ambiente. $\lambda=750$ nm

Mesmo não sendo calculados os valores de perda protéica, nota-se no gráfico da Figura 12, a reprodutibilidade das medidas de absorbâncias obtidas para cada conjunto de ciclos de tratamento e o aumento não linear da absorbância com o maior número de ciclos, conforme previsto. Como foi atingida a absorbância referente ao ponto da curva de calibração de maior concentração com apenas 30 lavagens, foram ajustadas as condições do experimento (diminuindo a massa da amostra e aumentando o volume da água de enxágüe).

3.7. Medidas dos parâmetros de cor

Os parâmetros de cor (sistema CIE-LAB) das amostras de cabelo padrão foram medidos utilizando um espectrofotômetro de reflectância difusa (Gretag Macbeth Color-eye 2180) após 84 horas de tratamento. As amostras foram secas com secador a jato de ar frio e deixadas em ambiente de UR controlada de 50%. O método adotado para definir o padrão das amostras foi denominado referência interna no qual cada uma das amostras de cabelo tratado foi utilizada como sua própria referência para as medidas.

4. Resultados

Primeiramente, serão apresentados os resultados obtidos para os ensaios de perda protéica por fricção seguidos da caracterização das amostras friccionadas. Em seguida, serão apresentadas as curvas de perda protéica para as amostras tratadas por imersão e, consecutivamente, a caracterização dessas amostras. Por último, serão apresentados os resultados de mudança de cor ocasionada pela perda protéica do cabelo tratado por imersão.

4.1. Perda protéica por tratamento com fricção

Este ensaio foi planejado de modo que fosse simulada a lavagem do cabelo com xampu, tal qual feita nos cuidados de higiene pessoal, que consiste em adicionar o produto ao cabelo molhado, friccionar com as mãos e enxaguar. A concentração das soluções de tratamento bem como das quantidades utilizadas foram calculadas de acordo com o procedimento de limpeza diária do cabelo. A Figura 13 a seguir apresenta as curvas de perda de proteína para cada solução de tratamento empregada.

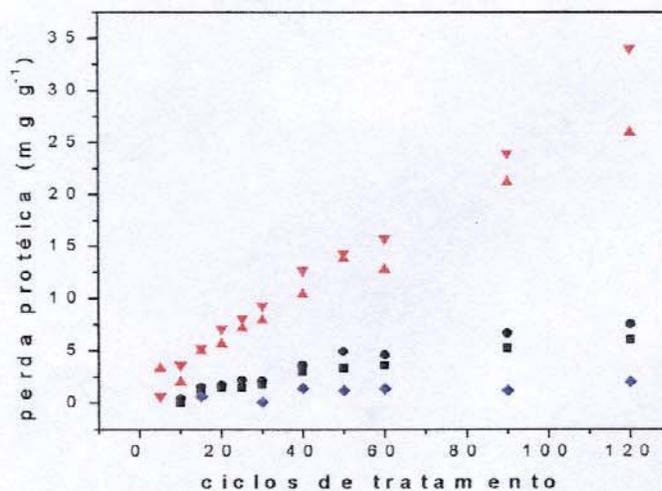


Figura 13. Perda protéica do cabelo friccionado na presença de: (■) (●): H₂O; (▼) (▲): LSS 10% e (◆) silicone. Cada ciclo simula uma lavagem normal, mantendo-se a água de enxágüe. T ≅ 25 °C.

Observa-se que a solução de LSS 10% remove até 7 vezes mais proteínas do que a água e esta remove cerca de duas vezes mais do que o silicone. Nota-se também a concordância de comportamento para amostras tratadas nas mesmas condições (duplicatas). E mesmo havendo aumento na medida de absorvância para soluções de proteína que contém silicone como visto no estudo da interferência do silicone no método de Lowry, a perda protéica para essa amostra foi menor do que para a perda protéica em água. É evidente também que mesmo após 120 ciclos de tratamento não se observa formação de patamar, indicando que a perda protéica pode continuar por tempo indeterminado. Se as cutículas mais o CMC representam 12% em massa da fibra, uma perda protéica de 35 mg g^{-1} consiste em pelo menos 3,5% de perda de massa da fibra, como será discutido mais adiante. Isso leva a crer que boa parte das cutículas (que se supõem serem degradadas antes do córtex) foi removida da superfície da fibra.

4.1.1. Caracterização das amostras tratadas por fricção

4.1.1.1. Absorção na região do IV

A análise do silicone na superfície do cabelo por espectroscopia FT-IR foi apenas comparativa, não foi aprofundada nenhuma atribuição de bandas porque, não foi observada nenhuma diferença entre os espectros obtidos para a amostra em diferentes fases do tratamento com silicone e não foi observada nenhuma banda característica do silicone nesses espectros. Isso porque a amostra ao ser preparada em pastilha de KBr precisa ser triturada e a concentração de queratina fica muito maior do que a concentração de silicone sendo difícil a observação de bandas referentes ao silicone no espectro FT-IR de cabelo.

4.1.1.2. Superfície das fibras (MEV)

O intuito deste ensaio foi avaliar a superfície cuticular das amostras tratadas por fricção mecânica comparadas ao controle por meio das micrografias eletrônicas de varredura. Como a perda protéica foi bem diferente de um tratamento para o outro e pela quantidade medida deve se limitar aos danos cuticulares, esperava-se que se observassem diferenças na superfície da fibra tratada se comparada a uma amostra que

não sofreu nenhum tratamento mais abrasivo. As micrografias a seguir são representativas das diferenças observadas.

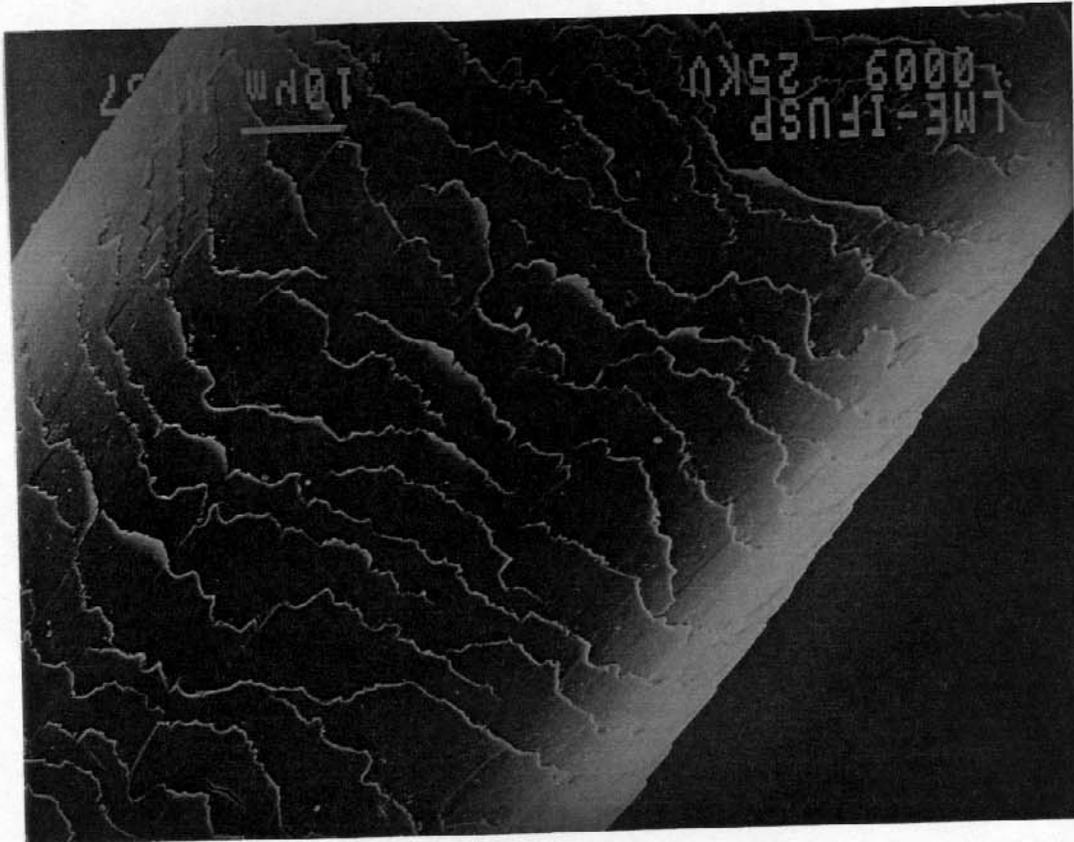


Figura 14-A. Micrografia eletrônica de varredura para um fio de cabelo controle (submetido à limpeza com éter etílico por 8h).

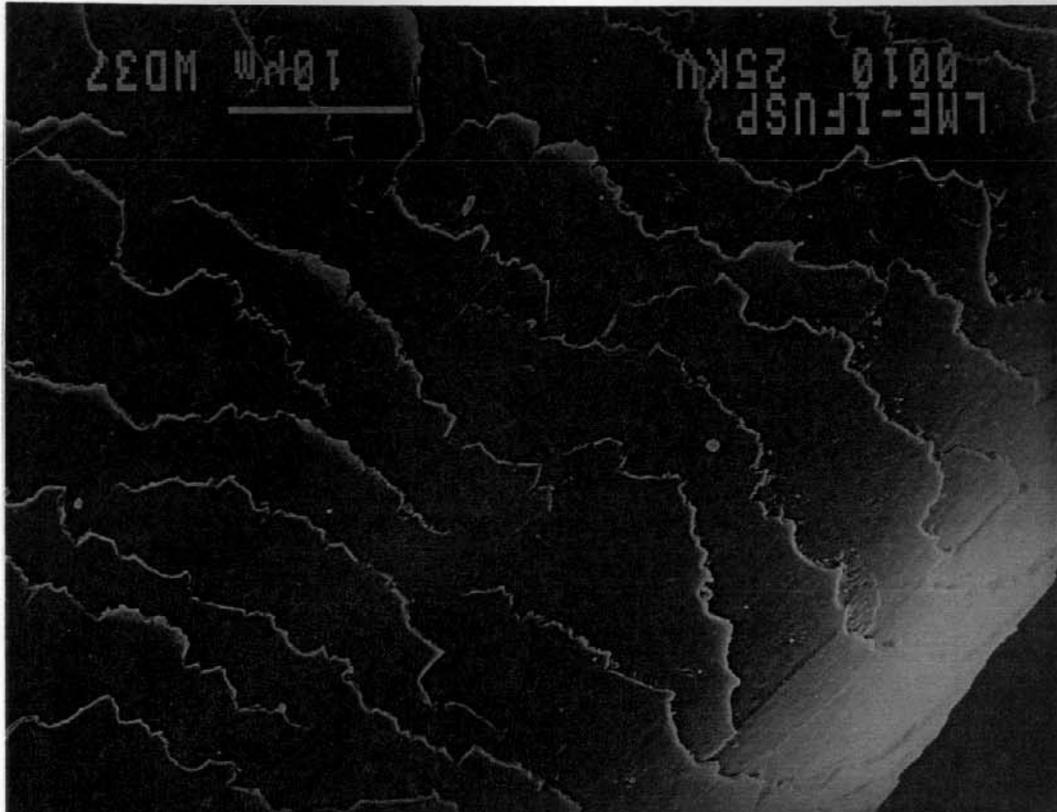


Figura 14-B. Ampliação de uma região da micrografia da Figura 14-A.

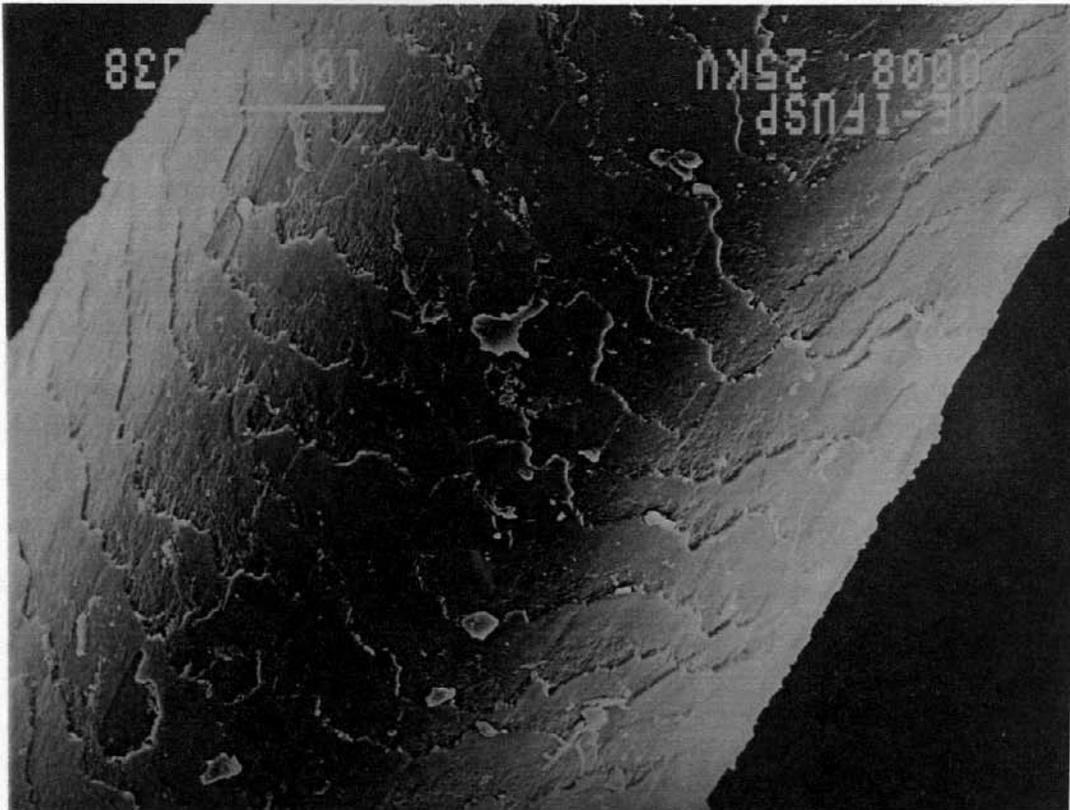


Figura 15. Micrografia eletrônica de varredura de um fio de cabelo submetido a 120 ciclos de tratamento com água.

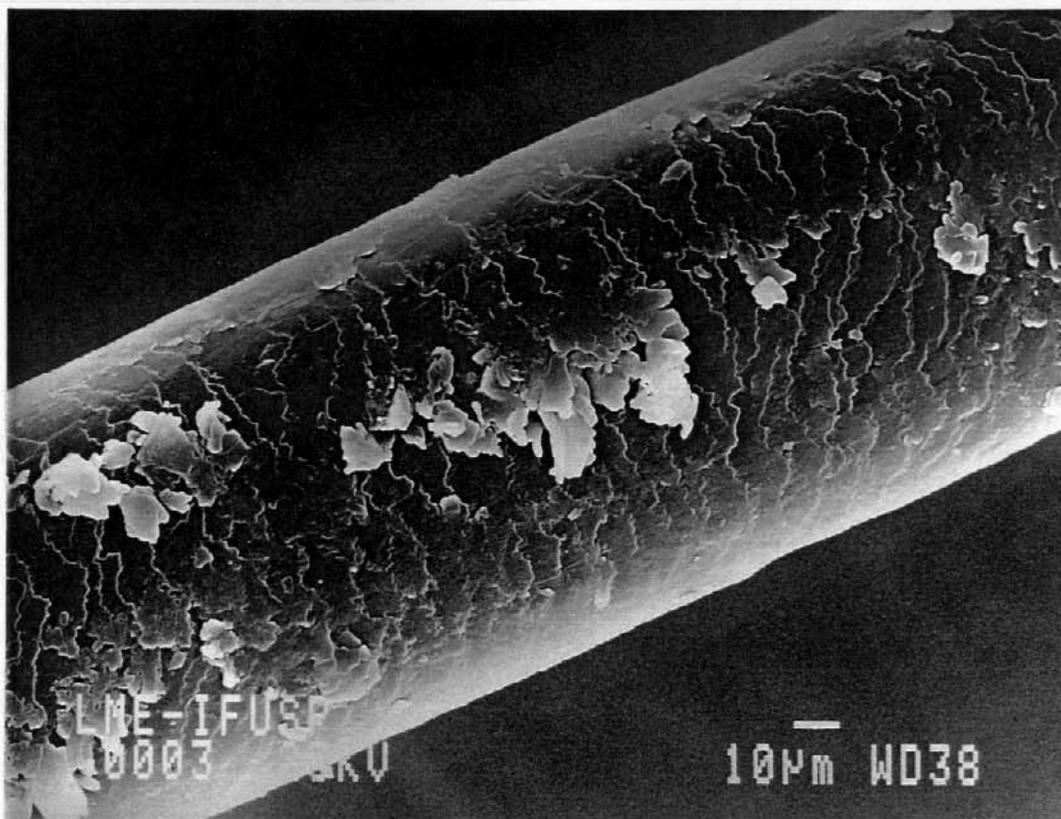


Figura 16-A. Micrografia eletrônica de varredura para um fio de cabelo submetido a 120 ciclos de tratamento com solução de LSS 10%.

As Figuras 14-A e 14-B se referem ao controle, ou seja, uma amostra que foi submetida apenas à limpeza com éter etílico. Pode ser observado que as cutículas já apresentam um contorno irregular, trincas na superfície e algumas estão com as extremidades descoladas da superfície, possivelmente por danos causados por tratamentos diários no cabelo. Nota-se também que algumas cutículas se soltaram da superfície do cabelo, pois há a presença de CMC ou de endocutícula expostos em pequenas áreas da superfície da fibra.²⁰

Nota-se na micrografia da Figura 15 que a amostra tratada com água apresenta uma superfície mais rugosa, com uma grande área de CMC exposto, um contorno mais irregular das cutículas e alguns fragmentos de cutícula ainda aderidos à superfície do fio, mostrando que houve perda de material queratinoso.

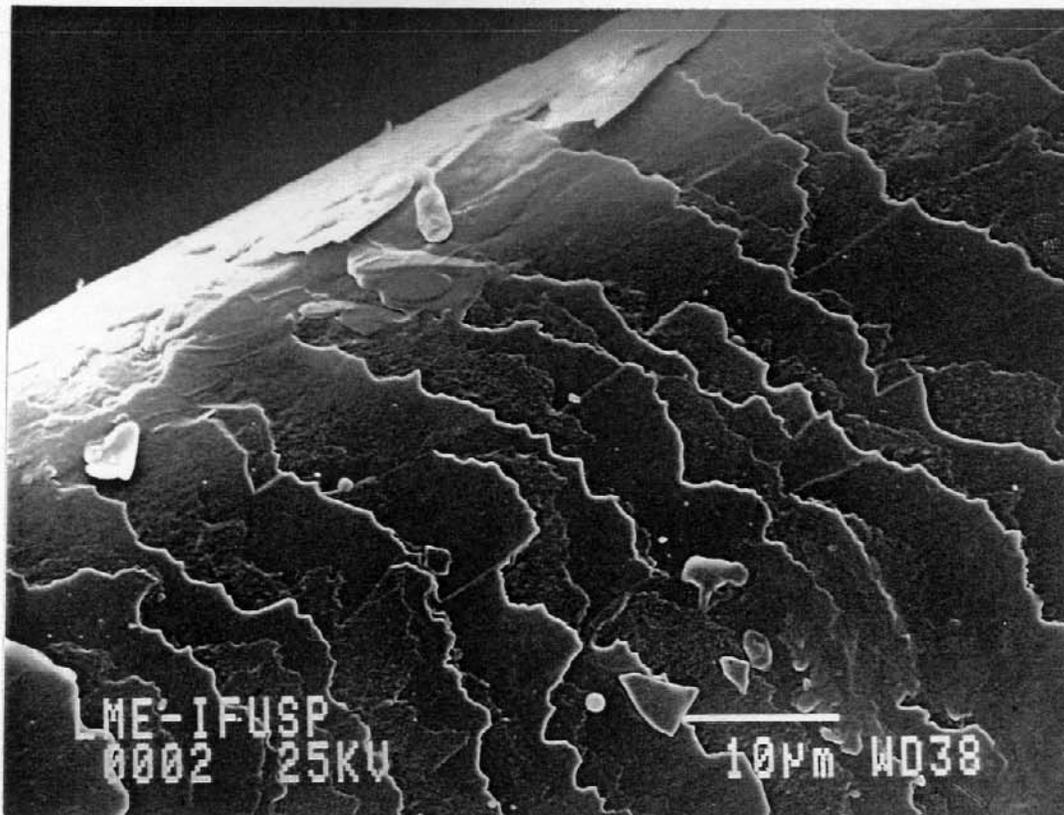


Figura 16-B. Ampliação de uma região da micrografia da Figura 16-A.

É possível observar na Figura 16-A a alta irregularidade na superfície da fibra capilar submetida a 120 ciclos de tratamento com LSS 10%, bem como uma grande quantidade de cutículas soltas e danificadas. A ampliação na Figura 16-B mostra a presença de partes rugosas no fio indicando que houve perda de material queratinoso.

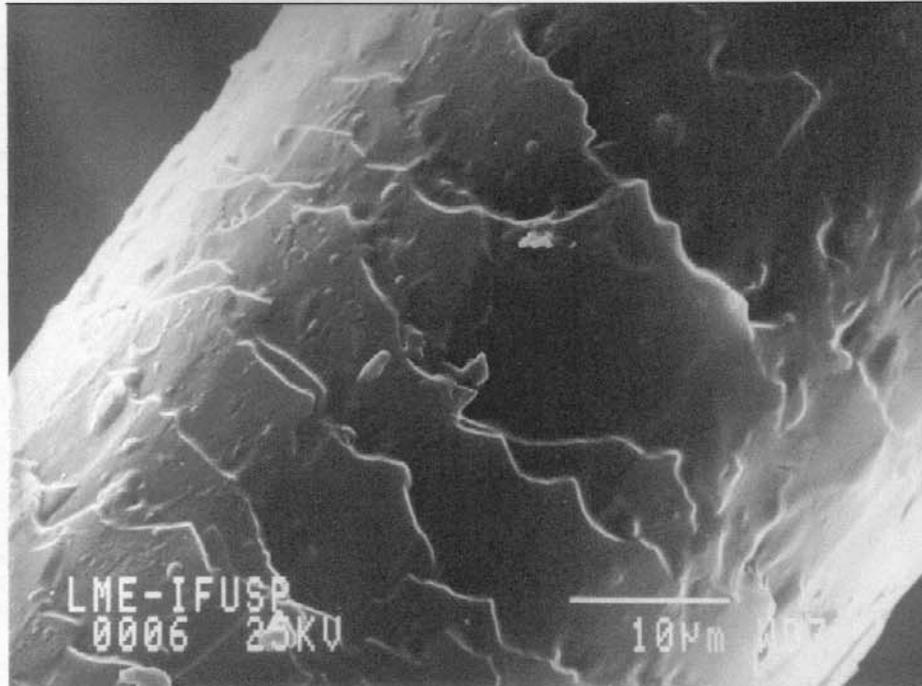


Figura 17. Micrografia eletrônica de varredura de um fio de cabelo submetido a 120 ciclos de tratamento com SM 2115 0,5%.

Nota-se na micrografia da amostra tratada com silicone apresentada na Figura 17, a deposição de silicone na superfície da fibra, que promoveu um contorno mais regular das cutículas. Nota-se também a presença de gotículas na superfície da fibra que provavelmente coalescem para a formação da deposição de silicone sobre a fibra.

Comparando-se todas as micrografias, é nítida a diferença em termos de erosão cuticular das quatro amostras. O processo que envolve tratamento com LSS 10% apresenta-se muito mais agressivo do que o com água e este, por sua vez, mais agressivo do que o tratamento com silicone, o que está de acordo com os resultados de perda protéica da Figura 13.

4.1.1.3. Reflectância total atenuada (ATR)

No intuito de encontrar uma medida que pudesse fornecer dados sobre a presença de silicone na superfície da fibra, foi obtido um espectro FT-IR utilizando a técnica de ATR para uma amostra tratada com SM2115 0,5% e para uma amostra sem tratamento, que está apresentado na Figura 19.

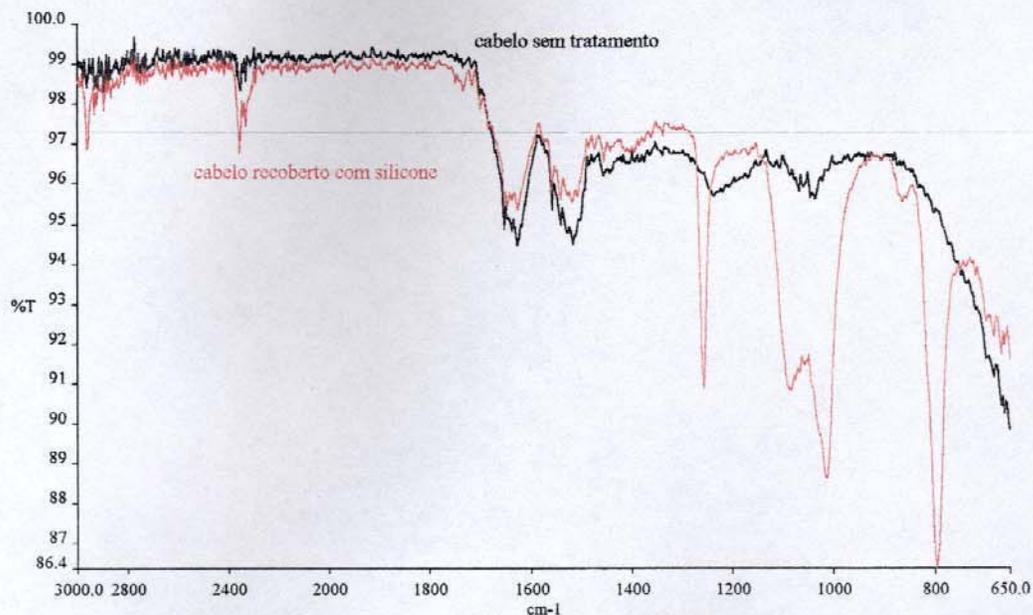


Figura 19. Espectros de FT-IR utilizando ATR para uma amostra de cabelo virgem(-) e para uma amostra tratada com SM 2115 0,5% (-) por imersão.

Nota-se que o espectro referente ao cabelo tratado com silicone apresenta algumas bandas diferentes e de intensidade maior do que espectro do cabelo não-tratado, que apresentam semelhança com o espectro FT-IR obtido em janela de KBr para o silicone, (Figura 20) mostrando que a técnica empregada é sensível à presença de silicone.

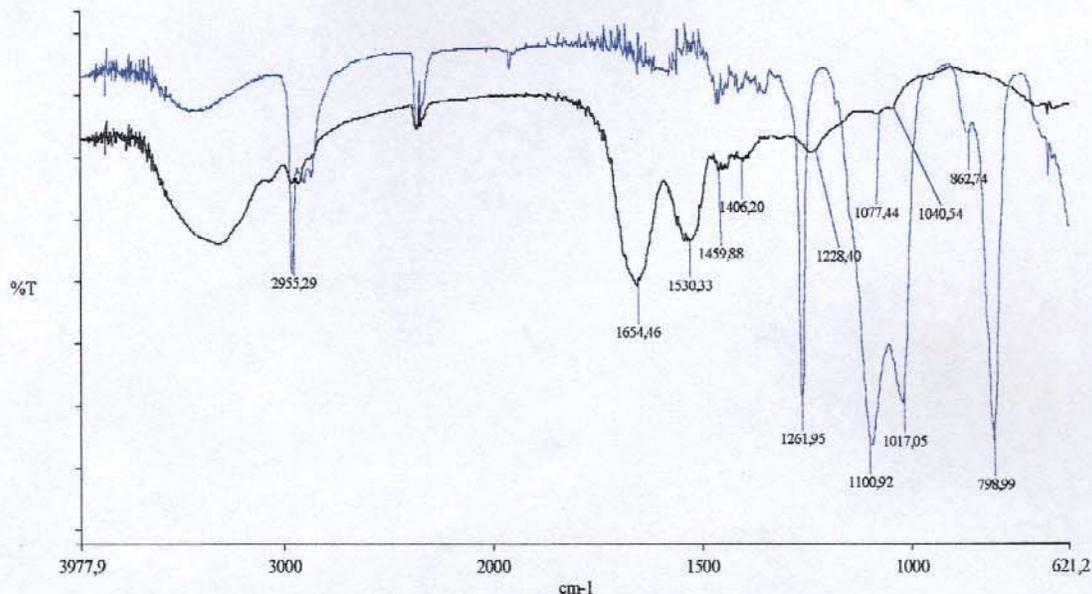


Figura 20. Espectro obtido por FT-IR do cabelo virgem (pastilhamento em KBr) (-) e do silicone utilizado nos ensaios (janela de KBr) (-).

4.2. Perda protéica por de imersão

As micrografias do cabelo tratadas por fricção geraram uma dúvida: a erosão cuticular observada foi causada pelas soluções de tratamento utilizadas ou foi ocasionada pelo processo de fricção? Qual é o efeito real das soluções de tratamento na degradação do cabelo? Por esse motivo, foram realizados ensaios onde esta variável fosse eliminada, ou seja, as amostras foram imersas nas soluções de tratamento, medindo-se o teor de perda protéica das mesmas em diversos períodos de tempo de imersão.

Foi realizado um ensaio de imersão de cabelo em água para verificar se essa perda protéica era mensurável para que pudessem ser feitas medidas confiáveis. A Figura 21 a seguir apresenta os resultados para a perda de proteínas em água desse ensaio.

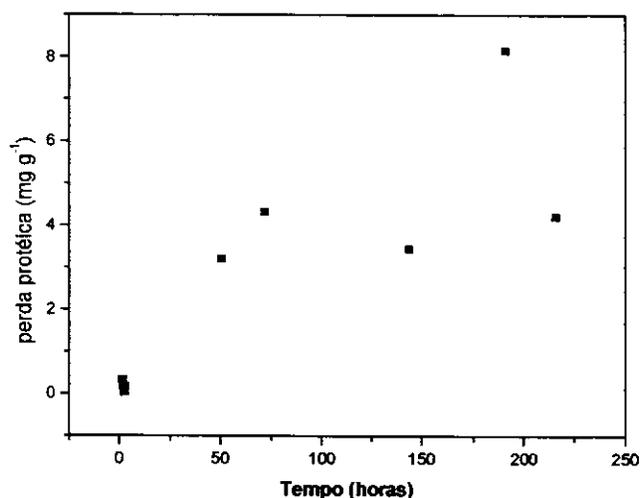


Figura 21. Perda protéica para uma amostra de cabelo tratado por 191 horas por imersão em água a 25°C e agitação de aproximadamente 6,5 rpm.

Na Figura 21 é possível notar o aumento do teor de proteínas em solução quanto maior o tempo de contato do cabelo com água, chegando até aproximadamente 8,0 mg g⁻¹ de perda protéica. Entretanto, esse crescimento não é constante e este ponto da curva (referente a 200 h) pode conter erros. Mas depois de verificada essa correlação, o ensaio foi estendido para os outros tratamentos. A quantidade de proteína retirada do cabelo pela água no processo de imersão depois de 225 horas (cerca de 4 mg g⁻¹) é

próxima do valor encontrado para perda protéica pelo processo de fricção após 60 ciclos de tratamento (cerca de 5 mg g^{-1} – Figura 13), mostrando que o processo envolvendo abrasão mecânica é mais agressivo ao cabelo do que o processo de imersão.

Na tentativa de obter curvas de perda protéica crescentes ao contrário dos tratamentos em que mantinha-se a solução de imersão, realizou-se um experimento no qual cada ponto da curva de perda protéica representa a somatória de todos os outros mais o teor de perda protéica medido para aquele ponto. Isso pôde ser feito porque as soluções de imersão foram descartadas e nova solução foi repostada após a medida do conteúdo de proteínas delas. A Figura 22 mostra a perda protéica do cabelo castanho escuro comum por imersão para esse ensaio.

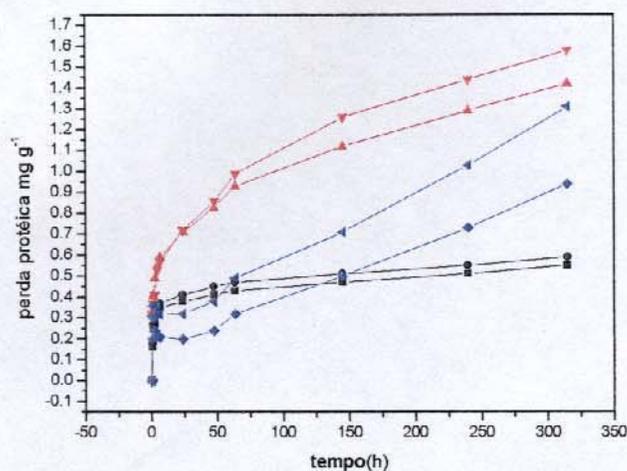


Figura 22. Perda protéica do cabelo castanho escuro comum imerso em: (■),(●) água, (▲),(▼) LSS 5% e (◄), (◆) SM 2115 0,5%. T=25

Nota-se que após o período de 315 h, a presença do surfactante em água proporciona uma perda protéica cerca de 4 vezes maior do que a água pura, conforme esperado e que após 68hs inicia-se a formação de algo próximo a um patamar para ambos os tratamentos. Até 68 hs de contato com a microemulsão de silicone, o cabelo perde menos proteína do que em água e observa-se uma queda de perda protéica provavelmente devida à adsorção do silicone na fibra. Entretanto, após esse período, quando deveria ser formado um patamar, como nos outros tratamentos, a perda

protéica aumenta bastante, mas devido às limitações do método de Lowry não é possível afirmar que foi medido somente teor de proteína ou se o silicone desissorvido da fibra também foi detectado pelo método. Nota-se também que a perda protéica é bem menor que no ensaio com fricção, mostrando que as soluções de tratamento são responsáveis por uma pequena porção da perda protéica obtida naquele ensaio e que os danos cuticulares observados nas micrografias foram gerados pelo processo de fricção e não pelas soluções utilizadas.

4.2.1. Efeito da temperatura na perda protéica

A fim de verificar o efeito da temperatura na perda protéica do cabelo por imersão em água, solução de LSS e microemulsão de silicone, foram feitos ensaios de imersão em diferentes temperaturas, o que poderia ser relacionado com a temperatura do banho. As Figuras 23, 24 e 25, a seguir, mostram os resultados referentes à perda protéica do cabelo castanho escuro comum em 4, 40 e 70°C, respectivamente.

Observa-se o aumento da perda protéica com o aumento da temperatura, o que também já era esperado. A temperatura aumenta a velocidade de difusão de substâncias para o interior da fibra, aumentando o intumescimento do material não queratinoso (CMC e endocutícula) e facilitando a extração de material protéico. Nota-se também que a proporção de perda protéica entre a imersão em água e em solução de LSS também aumenta, o que pode ser observado na Figura 26, que representa o resultado gerado pela diferença entre a perda protéica do cabelo em solução de LSS e em água a diferentes temperaturas. A perda protéica referente ao tratamento com silicone é menor do que a perda protéica por imersão do cabelo em água a 4°C e até 68 hs de imersão a 25 °C, sendo maior a partir de 40 °C. Nota-se também que quanto menor a temperatura, menor é a inclinação da região das curvas que se assemelha a um patamar e que em nenhuma das temperaturas a perda protéica se encerra por completo; a quantidade de proteína liberada pela fibra diminui, mas não cessa.

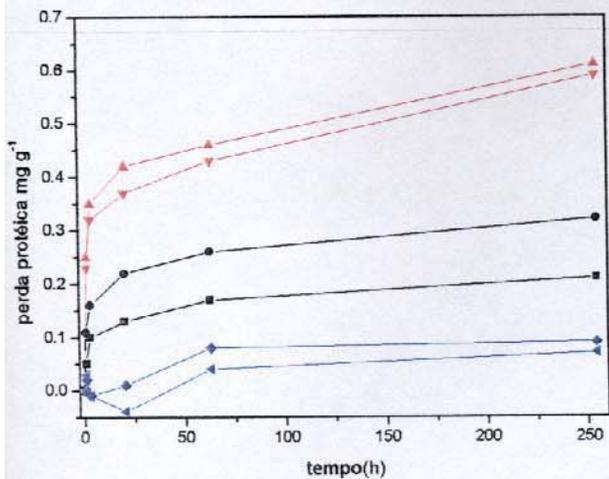


Figura 23. Perda protéica do cabelo castanho escuro comum imerso em: (■),(●) água, (▲),(▼) LSS 5% e (◄),(◆) SM 2115 0,5%. T=4°C

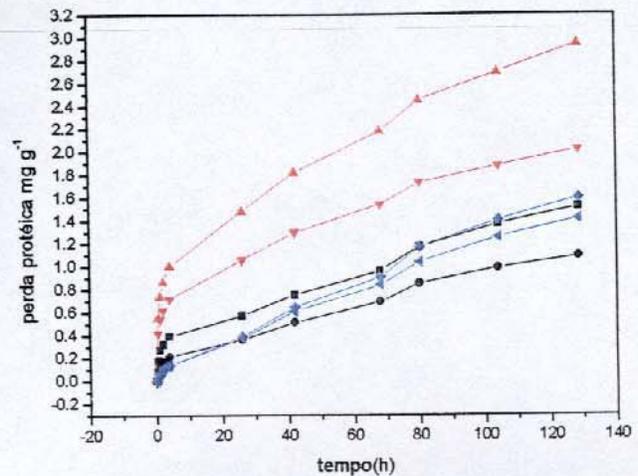


Figura 24. Perda protéica do cabelo castanho escuro comum imerso em: (■),(●) água, (▲),(▼) LSS 5% e (◄),(◆) SM 2115 0,5%. T=40°C

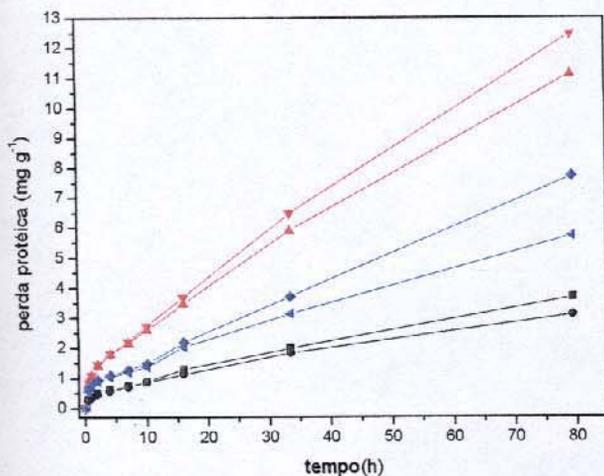


Figura 25. Perda protéica do cabelo castanho escuro comum imerso em: (■),(●) água, (▲),(▼) LSS 5% e (◄),(◆) SM 2115 0,5%. T=70°C

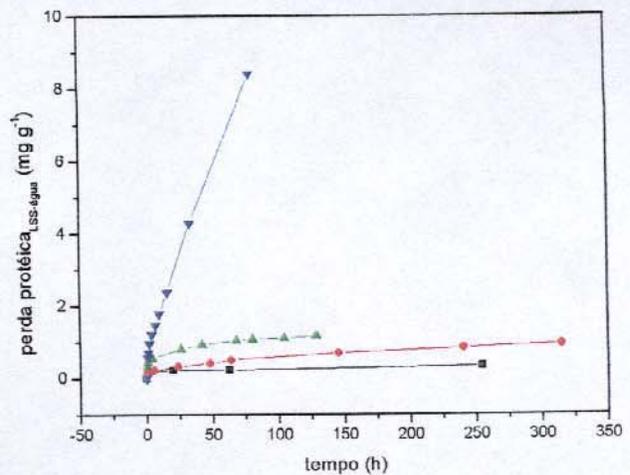


Figura 26. Diferença na perda protéica do cabelo castanho escuro comum entre imersão em água e em LSS 5%: (■)4°C, (●)25°C, (▲)40°C e (◄)70°C.

No intuito de explorar se o comportamento observado poderia ser generalizado para outros tipos de cabelo, foi realizado o mesmo experimento utilizando tipos de cabelo diferentes. Desta forma, as Figuras 27, 29, 31 a seguir apresentam as isotermas de perda protéica para o cabelo loiro padrão (região da ponta) e a Figura 33 apresenta a diferença de perda protéica entre os tratamentos com LSS e com a água.

Foi realizado também o mesmo ensaio com a raiz do cabelo loiro padrão, porque de acordo com Sandhu et al.¹⁹, quanto mais danificada, mais fácil é a extração de proteínas da fibra por uma solução aquosa. Como a raiz do cabelo geralmente é mais preservada porque não sofreu tantos danos quanto a ponta, esse ensaio foi realizado para confirmar se essa afirmação se aplica aos tratamentos propostos. As Figuras 28, 30, 32 a seguir apresentam as isotermas de perda protéica para o cabelo loiro padrão (região da raiz) e a Figura 34 apresenta a diferença de perda protéica entre os tratamentos com LSS e com a água.

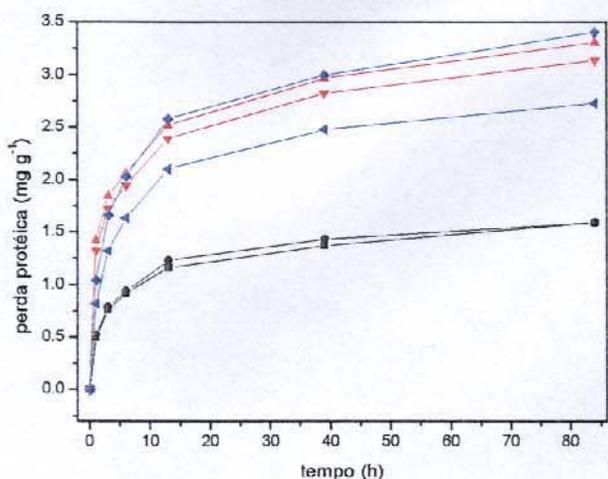


Figura 27: Perda protéica do cabelo loiro padrão (ponta) imerso em: (■),(●) água, (▲),(▼) LSS 5% e (◄), (◆) SM 2115 0,5%. T=25°C

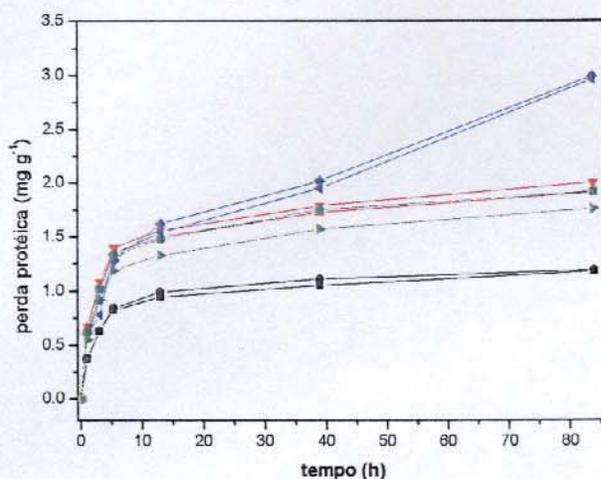


Figura 28: Perda protéica do cabelo loiro padrão (raiz) imerso em: (■),(●) água, (▲),(▼) LSS 5% e (◄), (◆) SM 2115 0,5%. e (►),(◉) LSS 5% + SM 2115 0,5%. T=25°C

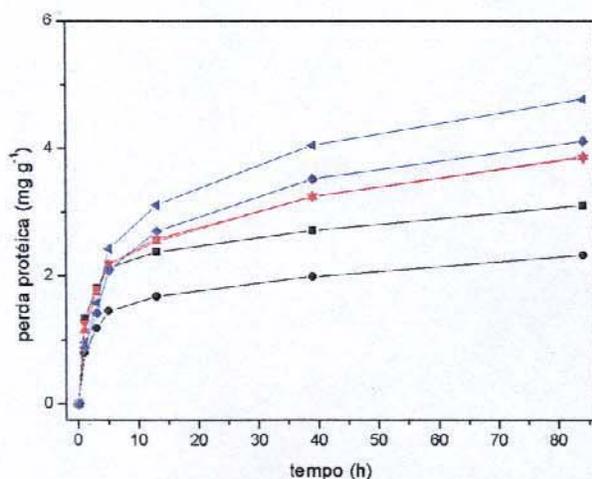


Figura 29. Perda protéica do cabelo loiro padrão (ponta) imerso em: (■),(●) água, (▲),(▼) LSS 5% e (◄), (◆) SM 2115 0,5%. T=40°C

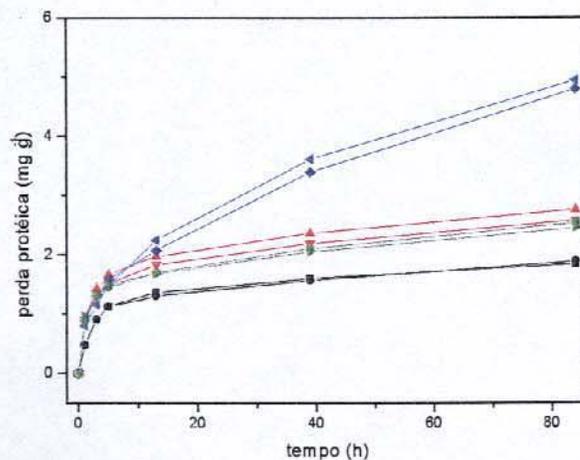


Figura 30. Perda protéica do cabelo loiro padrão (raiz) imerso em: (■),(●) água, (▲),(▼) LSS 5% e (◄), (◆) SM 2115 0,5%. e (►),(◉) LSS 5% + SM 2115 0,5%. T=40°C

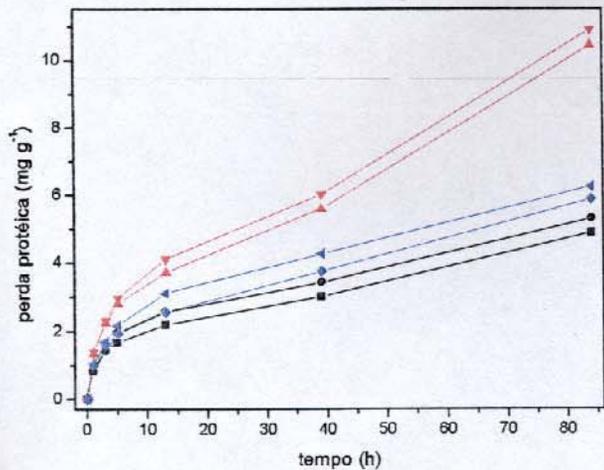


Figura 31. Perda protéica do cabelo loiro padrão (ponta) imerso em: (■),(●) água, (▲),(▼) LSS 5% e (◄), (◇) SM 2115 0,5%. T=70°C

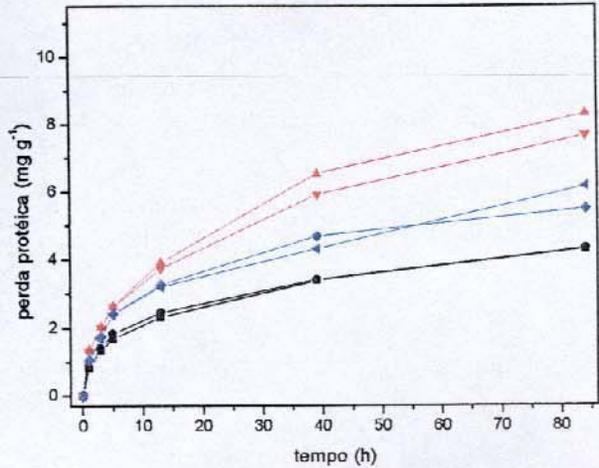


Figura 32. Perda protéica do cabelo loiro padrão (raiz) imerso em: (■),(●) água, (▲),(▼) LSS 5% e (◄), (◇) SM 2115 0,5%. T=70°C

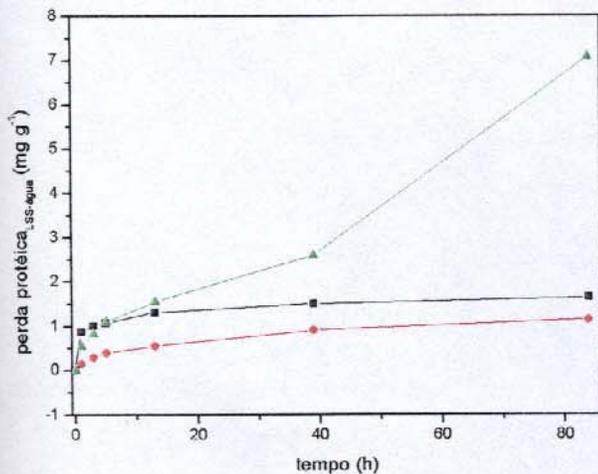


Figura 33. Diferença na perda protéica do cabelo loiro padrão (ponta) entre imersão em água e em LSS 5%: (■)25°C, (●) 40°C, (▲)70°C.

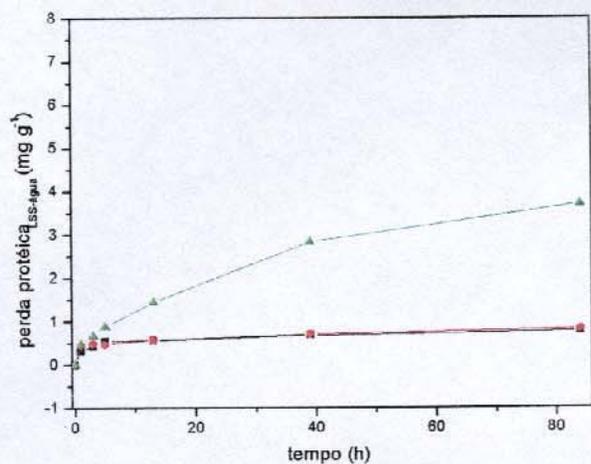


Figura 34. Diferença na perda protéica do cabelo loiro padrão (ponta) entre imersão em água e em LSS 5%: (■)25°C, (●) 40°C, (▲)70°C.

Novamente é observado o aumento da perda protéica com o aumento da temperatura, tanto para a região da ponta do cabelo loiro, quanto para a região da raiz. Entretanto, as isotermas para as diferentes regiões do cabelo não são iguais. A perda protéica para a região da raiz é ligeiramente menor que a perda protéica da região da ponta em todas as temperaturas e na maioria dos tratamentos. As regiões das curvas que se assemelham a um patamar são menos inclinadas. Nota-se que a adição de

silicone na solução de LSS para os tratamentos da região da raiz do cabelo a 25 e 40°C não muda a perda protéica do cabelo, que apresenta semelhança com a perda protéica ocasionada pela ação do surfactante em solução aquosa.

O terceiro tipo de cabelo estudado foi o castanho escuro padrão (região da raiz) e os resultados obtidos para esses ensaios estão nas Figuras 35, 36 e 37.

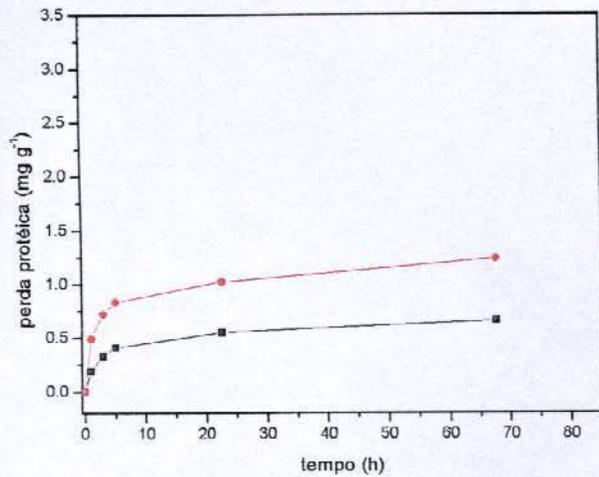


Figura 35. Perda protéica do cabelo castanho padrão (raiz) imerso em: (■) água e (●) LSS 5%. T=25°C

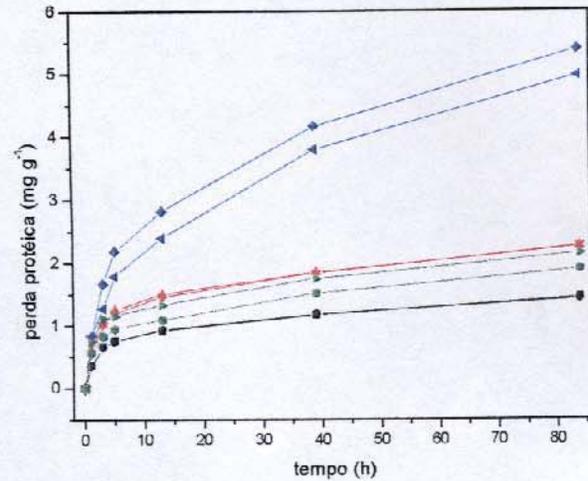


Figura 36. Perda protéica do cabelo castanho padrão (raiz) imerso em: (■),(●) água, (▲),(▼) LSS 5% e (◀), (♦) SM 2115 0,5%. e (▶),(⊙) LSS 5% + SM 2115 0,5%. T=40°C

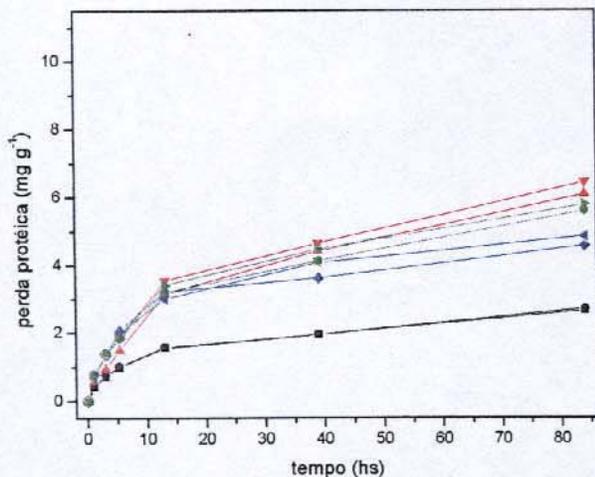


Figura 37. Perda protéica do cabelo castanho padrão (raiz) imerso em: (■),(●) água, (▲),(▼) LSS 5% e (◀), (♦) SM 2115 0,5%. e (▶),(⊙) LSS 5% + SM 2115 0,5%. T=70°C

O cabelo castanho escuro padrão foi o que menos perdeu proteína se comparado aos outros. Mesmo assim, perdeu mais proteínas com o aumento da temperatura. Já que o mesmo comportamento foi observado para três tipos de cabelo diferentes, é provável que se observe o mesmo resultado com outros tipos de cabelo.

Observa-se que todas as amostras reproduziram resultados coerentes com suas duplicatas, mesmo tratando-se de um material tão heterogêneo, como é o caso do cabelo, o que aumenta a confiabilidade dos resultados obtidos.

É possível que a perda protéica esteja relacionada com as condições de preservação iniciais da fibra, quanto mais danificada maior a perda protéica associada, como foi observado nos ensaios envolvendo estudo das regiões da ponta e da raiz da fibra.

4.2.2. Caracterização das amostras tratadas por imersão

A Figura 38 apresenta os espectros de absorção na região do IV para um cabelo castanho escuro padrão sem tratamento e para o resíduo obtido da evaporação da água de imersão do mesmo tipo de cabelo.

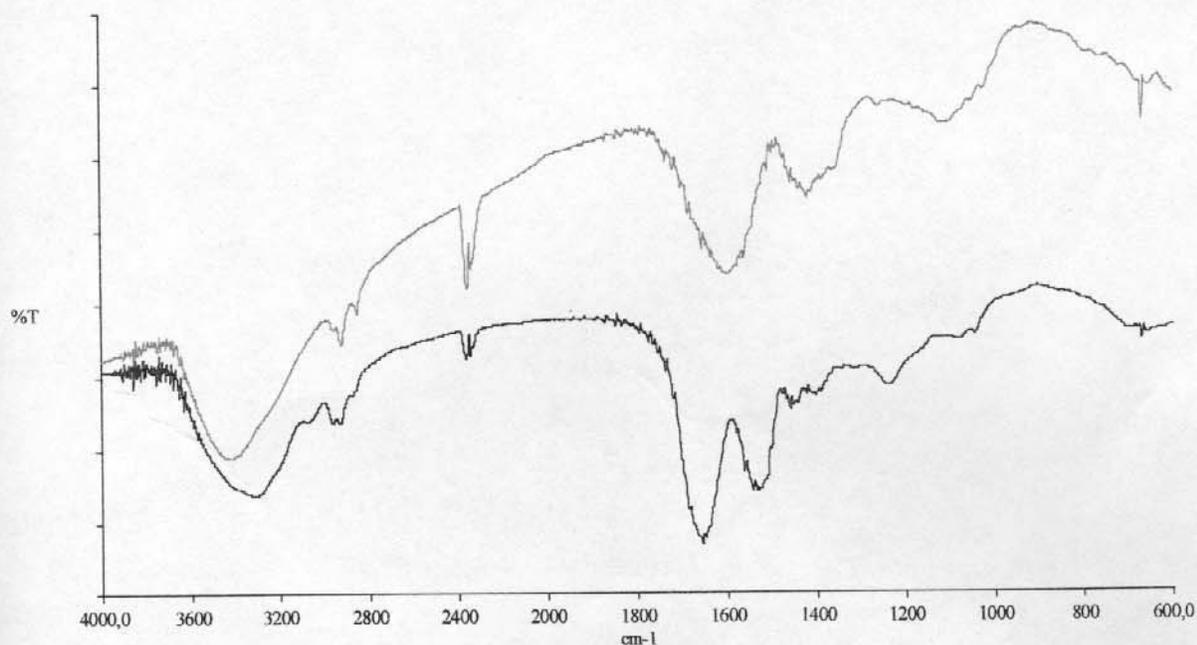


Figura 38. Espectros de absorção na região do IV de uma amostra de cabelo sem tratamento (—) e do resíduo gerado pela imersão do mesmo cabelo em água por 84hs a 70°C (---).

Nota-se uma diferença inesperada entre os dois espectros. Esperava-se que as proteínas que foram extraídas do cabelo fossem da mesma constituição das proteínas do cabelo triturado, que, de certa forma, foi degradado durante esse processo. Talvez possa ser um indício da composição química diferente da cutícula e do córtex e que a extração em água não chegou a atingir as proteínas do córtex. Entretanto, não é possível fazer essa afirmação sem realizar um estudo mais detalhado, o que não é nosso objetivo.

Uma vez que o extrato aquoso resultante do ensaio de imersão do cabelo castanho escuro padrão em água apresentava coloração bege, foi obtido um espectro na região do UV-VIS para verificar se havia alguma semelhança com o espectro de melanina. A Figura 39 a seguir apresenta o espectro obtido e a Figura 40 apresenta o espectro referente à eumelanina.

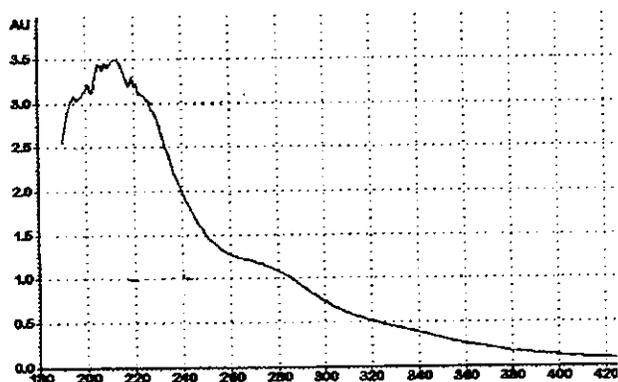


Figura 39. Espectro de absorção na região do UV-Vis para o resíduo obtido pela imersão do cabelo castanho escuro em água.

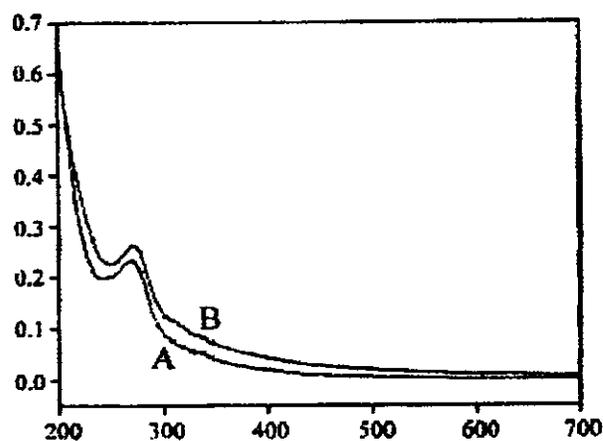


Figura 40. Espectro de absorção na região do UV-Vis para eumelanina originada de *Sepia officinalis*⁴⁹.

Nota-se que os espectros são pouco semelhantes e, portanto, a maior parte do substrato obtido pela imersão do cabelo em água não é melanina, visto que alguns aminoácidos também são capazes de absorver a radiação UV, como o triptofano, por exemplo.

Como não foi observada nenhuma alteração na perda protéica do cabelo tratado com LSS + silicone se comparado com o cabelo tratado somente com LSS, foram

obtidos espectros de absorção na região do infravermelho da superfície do cabelo utilizando a técnica de ATR a fim de verificar se o silicone estava presente na superfície da fibra. As Figuras 42, 43 e 44 a seguir mostram os espectros de ATR e a Figura 41 o espectro para o LSS utilizado.

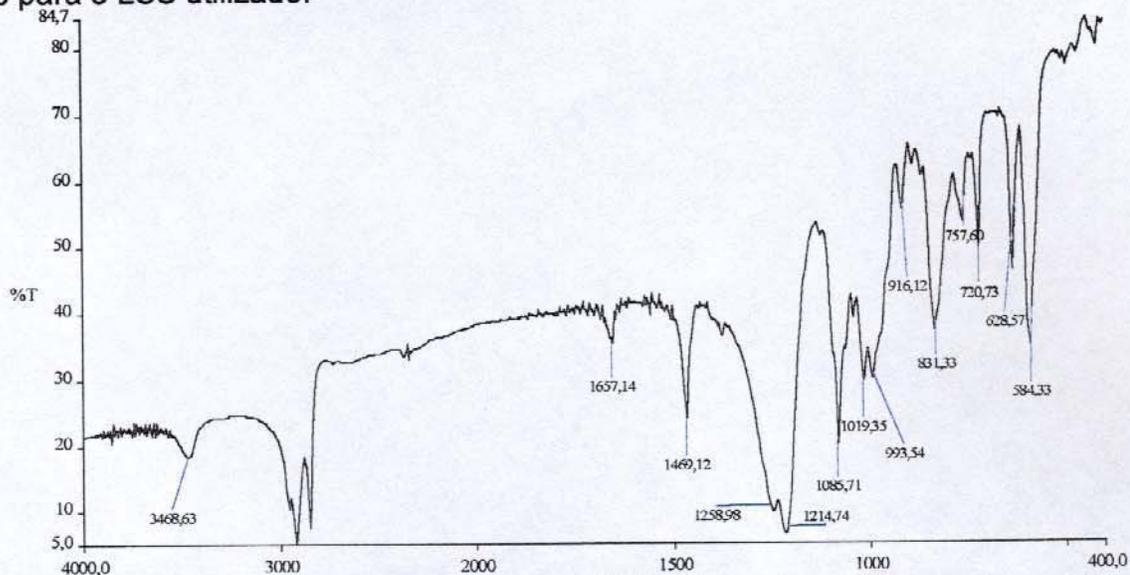


Figura 41. Espectro na região do IV para o LSS utilizando pastilhamento em KBr.

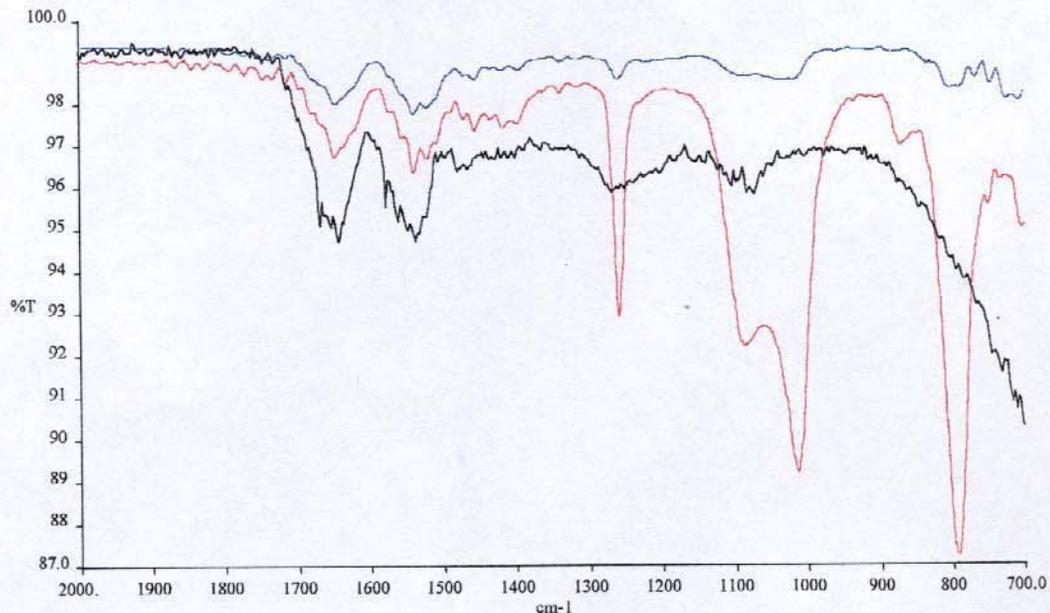


Figura 42. Espectro de absorção da região do IV (ATR, cristal de seleneto de zinco) do cabelo loiro padrão (raiz) tratado por imersão em: (■) controle, (■) silicone 0,5%, (■) silicone + LSS 5% a 40 °C por 84h.

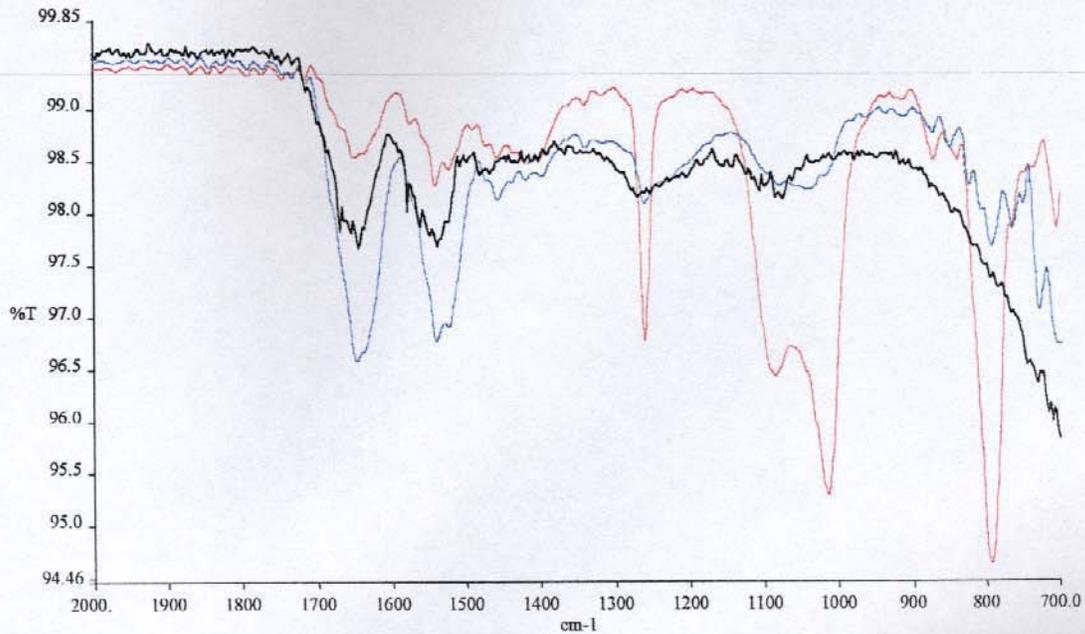


Figura 43. Espectro de absorção da região do IV (ATR, cristal de seleneto de zinco) do cabelo castanho escuro padrão tratado por imersão em: (■) controle, (■) silicone 0,5%, (■) silicone + LSS 5% a 40 °C por 84 h.

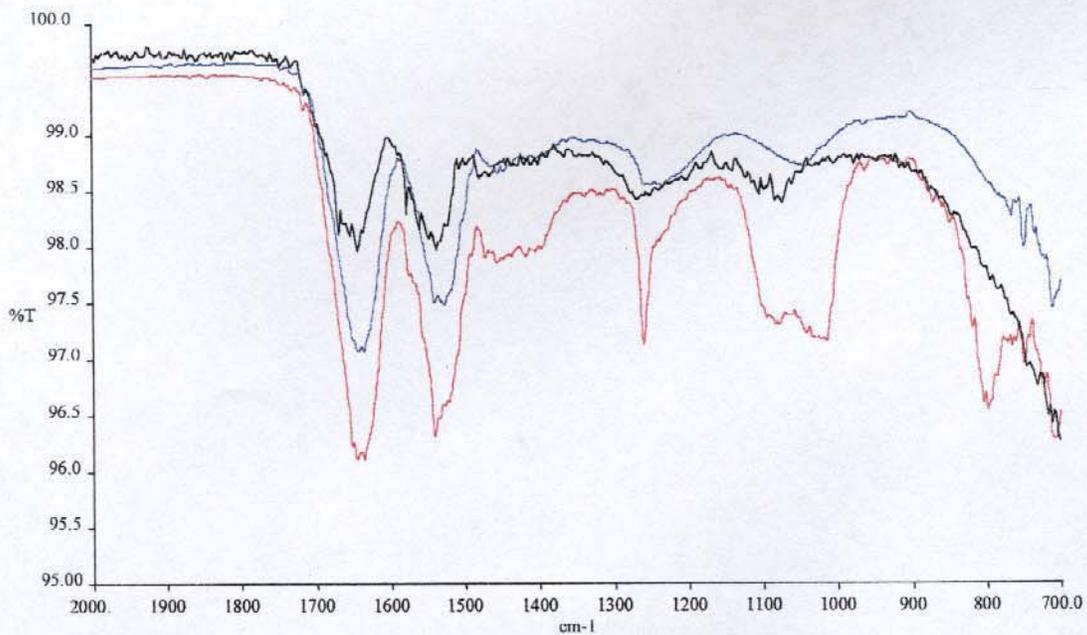


Figura 44. Espectro de absorção da região do IV (ATR, cristal de seleneto de zinco) do cabelo castanho escuro padrão tratado por imersão em: (■) controle, (■) silicone 0,5%, (■) silicone + LSS 5% a 70 °C por 84h.

Assim como no espectro de Figura 19, o cabelo tratado com silicone apresenta bandas mais intensas do que o cabelo controle, que são atribuídas ao silicone por causa da semelhança com o espectro apresentado na Figura 20. Entretanto, nenhuma das amostras de cabelo tratadas com LSS + silicone apresentou intensidade significativa na região dessas bandas, mostrando que o polímero não ficou aderido na superfície da fibra. Isto explica porque o silicone não causa efeito na perda protéica quando adicionado à solução de LSS 5%. Nota-se também que o LSS foi retirado da fibra durante o enxágüe em água corrente, pois as bandas características desse composto não aparecem nos espectros de ATR.

As medidas de sorção/dessorção de água no cabelo foram realizadas com o propósito de avaliar por outra técnica a extensão dos danos nas fibras capilares decorrentes dos tratamentos utilizados. Como não foi observada diferença na sorção/dessorção de água entre as amostras tratadas por imersão em água, LSS 5% e o controle, a Figura 45, a seguir, apresentam as curvas de sorção/dessorção de água para o controle e as amostras tratadas por imersão em SM 2115 0,5%.

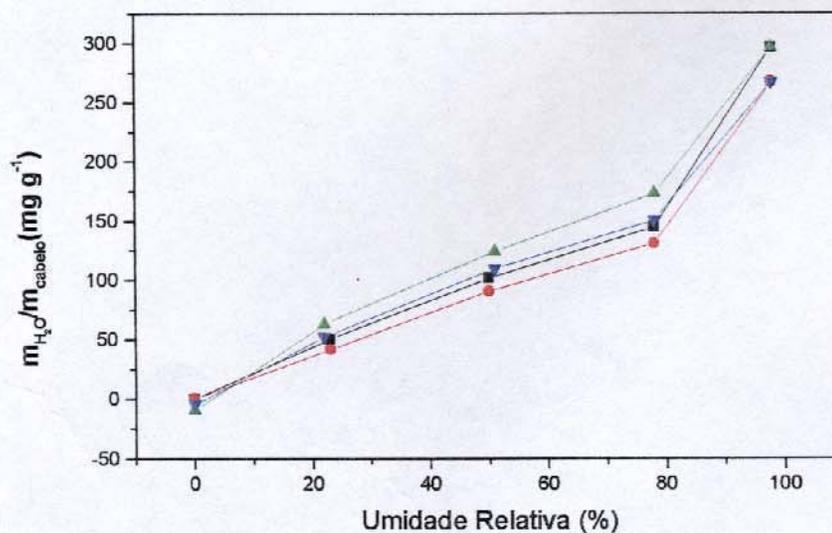


Figura 45. Curvas de sorção de água para as amostras de cabelo castanho escuro comum tratadas com SM 2115 0,5% (●) e para o controle (■) e de dessorção de água para as amostras tratadas com SM 2115 0,5% (▼) e para o controle (▲). T ~22-25°C.

Nota-se ligeira histerese para as duas amostras e que a amostra tratada com SM 2115 0,5% tende a sorver menos água do que o cabelo sem tratamento. Esperava-se que estes resultados fossem mais pronunciados, pois o cabelo mais danificado tende a intumescer mais²⁰. Para comprovar esta hipótese, foram feitas medidas do diâmetro das fibras durante o processo de sorção/dessorção de água dentro de uma câmara para controle de umidade. Os resultados desse ensaio foram analisados por ANOVA e estão nas Figuras 46 e 47.

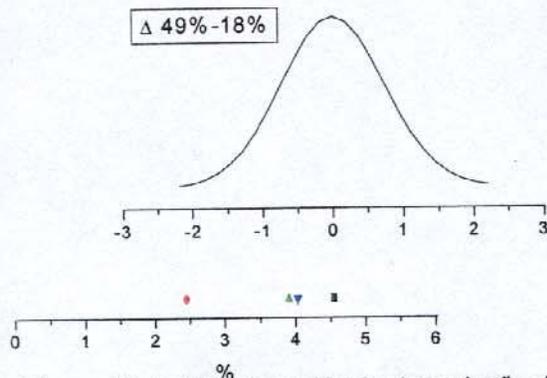


Figura 46. Análise de variância da variação de diâmetro das amostras de cabelo de 18% para 49% de umidade relativa: (■) controle, (●) água, (▲) LSS 5% e (▼) SM2115 0,5%.

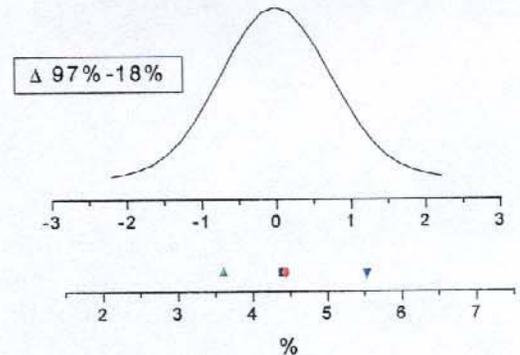


Figura 47. Análise de variância da variação de diâmetro das amostras de cabelo de 18% para 97% de umidade relativa: (■) controle, (●) água, (▲) LSS 5% e (▼) SM2115 0,5%.

Nota-se que não há diferença estatística entre a variação de diâmetro para o controle e para as amostras tratadas. Outra observação é que o tratamento por imersão em água parece estar bem diferente entre 18 e 49% de UR. Esperava-se que com o aumento da umidade relativa para 97% essa diferença aumentasse, o que não aconteceu; mostrando que realmente não há diferença significativa entre eles.

Nas curvas de tensão/deformação não foram observadas diferenças significativas nas propriedades mecânicas das fibras tratadas em relação ao controle, mostrando que os tratamentos empregados não danificaram o córtex.

4.3. Alterações na cor do cabelo

Observou-se que as soluções de imersão do cabelo apresentavam coloração bege para o cabelo castanho escuro e amareladas para o cabelo loiro. Por isso, foram realizados ensaios de refletância difusa a fim de verificar se as propriedades de cor do cabelo foram alteradas. Esse ensaio foi realizado a fim de observar diferença na mudança de cor entre as amostras imersas em água, solução de LSS e microemulsão de silicone e relacionar os resultados com a perda protéica obtida. Era esperado que o tratamento com água escurecesse as amostras, pois esse ensaio já foi realizado anteriormente²⁰ e foi observado que a imersão em água promoveu o preenchimento das cavidades do cabelo danificado, fazendo com que o cabelo ficasse mais escuro.

Os parâmetros de cor obtidos (DL^* , Da^* , Db^* e DE) foram analisados estatisticamente por *boxplots*, pois a variância de uma mesma amostra era muito grande, não sendo possível distinguir por parâmetros como média e desvio padrão, um resultado do outro. Como a distribuição dos resultados também não é do tipo normal, não foi possível utilizar ANOVA. As Figuras 48, 49, 50 e 51 mostram os resultados para cada parâmetro de cor estudado do cabelo loiro padrão (ponta) a 25, 40 e 70°C. Note-se que os valores obtidos são relativos à própria amostra sem tratamento, que foi usada como referência interna (padrão) para cada medida.

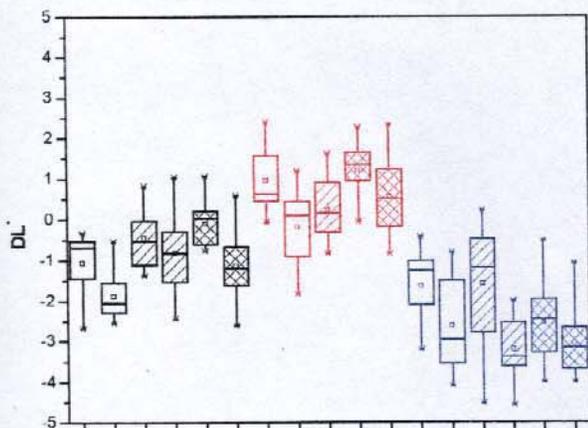


Figura 48. Valores de DL (coordenada claro-escuro) para o cabelo loiro padrão imerso em: (■) água, (■) LSS 5% e (■) SM 2115 0,5% a (□) 70°C, (▨) 40°C e (▩) 25°C.

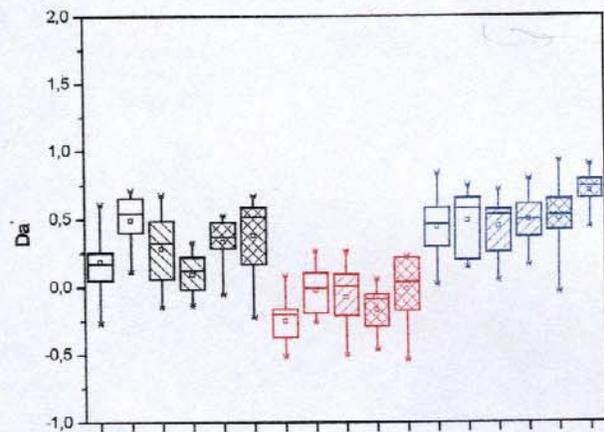


Figura 49. Valores de Da (coordenada vermelho-verde) para o cabelo loiro padrão imerso em: (■) água, (■) LSS 5% e (■) SM 2115 0,5% a (□) 70°C, (▨) 40°C e (▩) 25°C.

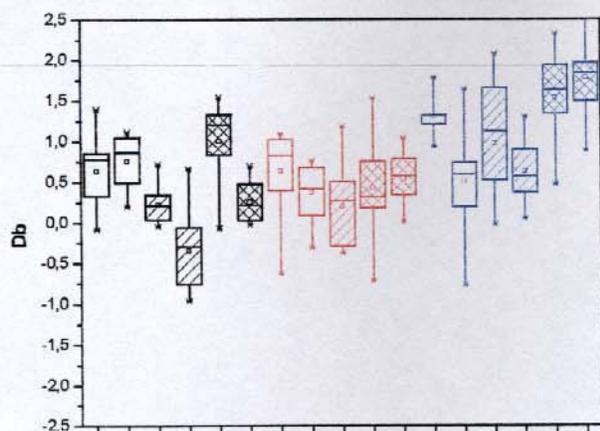


Figura 50. Valores de Db (coordenada amarelo-azul) para o cabelo loiro padrão imerso em: (■) água, (■) LSS 5% e (■) SM 2115 0,5% a (□) 70°C, (▨) 40°C e (▩) 25°C.

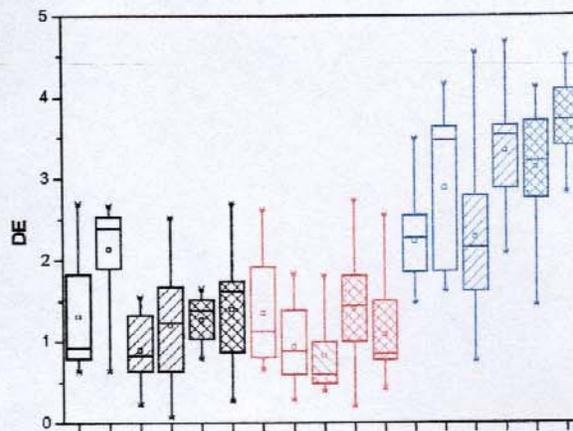


Figura 51. Valores de DE (variação total de cor) para o cabelo loiro padrão imerso em: (■) água, (■) LSS 5% e (■) SM 2115 0,5% a (□) 70°C, (▨) 40°C e (▩) 25°C.

Nota-se que a temperatura não influencia nenhuma mudança nos parâmetros de cor estudados. Na sua maioria, as amostras de cabelo se tornaram mais escuras (DL negativo), por causa da imersão em meio aquoso, sendo que esses valores foram os que mais contribuíram para a variação total de cor (DE) e se apresentaram maiores nas amostras tratadas com silicone, o que já era esperado, pois, de acordo com as micrografias eletrônicas de varredura das Figuras de 14 a 17, a rugosidade da superfície do cabelo diminui quando o mesmo é tratado com silicone, o que diminui o DL, pois a superfície reflete menos a luz incidida. O silicone também foi o responsável pelo maior amarelamento das amostras, representado pelo parâmetro Db*, que aparentemente tende a diminuir com a temperatura. As amostras tratadas com LSS foram as que escureceram menos e que ficaram menos amarelas.

A região da raiz do cabelo loiro padrão demonstrou o mesmo comportamento não apresentando diferenças significativas entre as duas regiões. Entretanto, alguns parâmetros de cor da região da raiz mostraram uma tendência a se modificarem com o aumento da temperatura, como pode ser observado nas Figuras 52 a 54 a seguir.

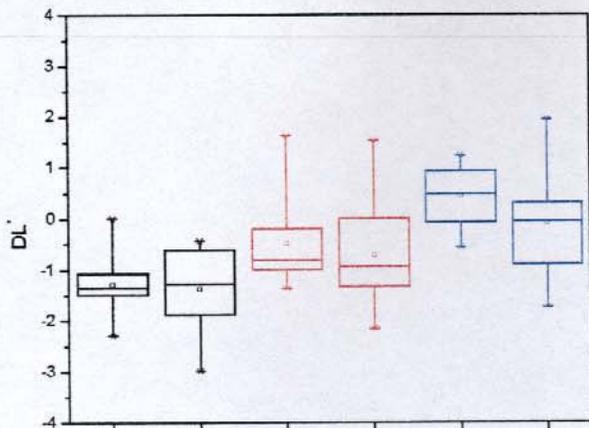


Figura 52. Valores de DL (coordenada claro-escuro) para o cabelo loiro padrão (raiz) imerso em LSS 5% a: (■) 25°C, (■) 40°C e (■) 70°C .

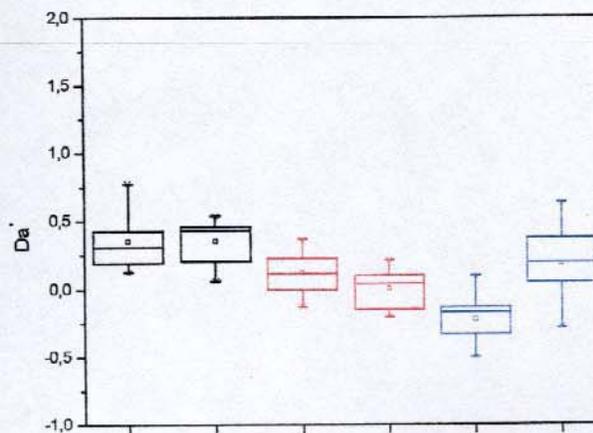


Figura 53. Valores de Da (coordenada vermelho-verde) para o cabelo loiro padrão (raiz) imerso em água a: (■) 25°C, (■) 40°C e (■) 70°C .

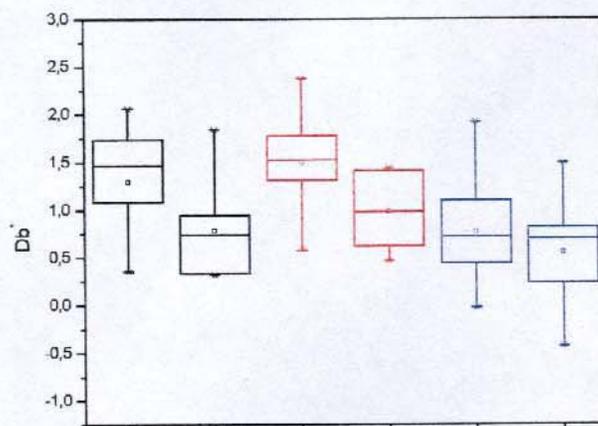


Figura 54. Valores de Db (coordenada amarelo-azul) para o cabelo loiro padrão (raiz) imerso em SM 2115 0,5% a: (■) 25°C, (■) 40°C e (■) 70°C .

Observa-se que aumentando a temperatura da solução de imersão, as amostras tendem a ficar menos vermelhas para a imersão em água, menos amarelas para a imersão em microemulsão de silicone e mais claras para as amostras tratadas com solução de LSS. As amostras de cabelo castanho escuro padrão se comportaram da mesma maneira que o cabelo loiro, mas o clareamento devido ao tratamento com LSS foi levemente maior. As Figuras 55 a 58 mostram os resultados de mudanças de cor para esse tipo de cabelo.

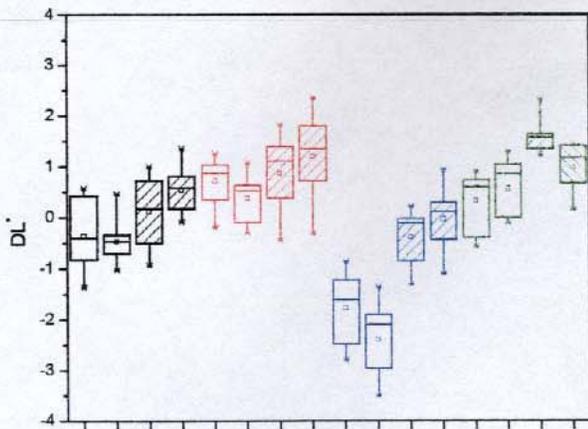


Figura 55. Valores de DL (coordenada claro-escuro) para o cabelo castanho padrão imerso em: (■)água, (■) LSS 5%, (■) SM 2115 0,5% e (■)Lss 5% + silicone a (□) 40°C, e (▨)70°C.

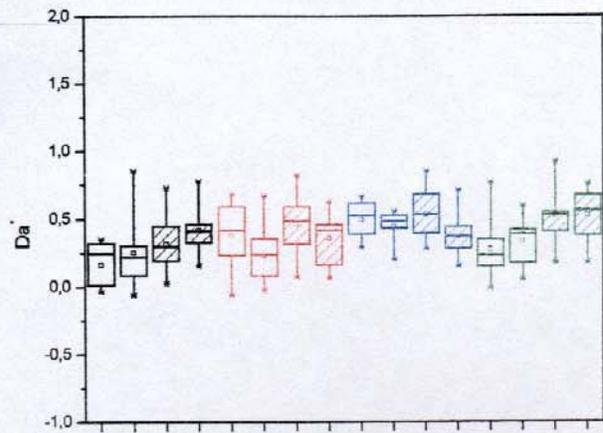


Figura 56. Valores de DL (coordenada vermelho-verde) para o cabelo castanho padrão imerso em: (■)água, (■) LSS 5%, (■) SM 2115 0,5% e (■)Lss 5% + silicone a (□) 40°C, e (▨)70°C.

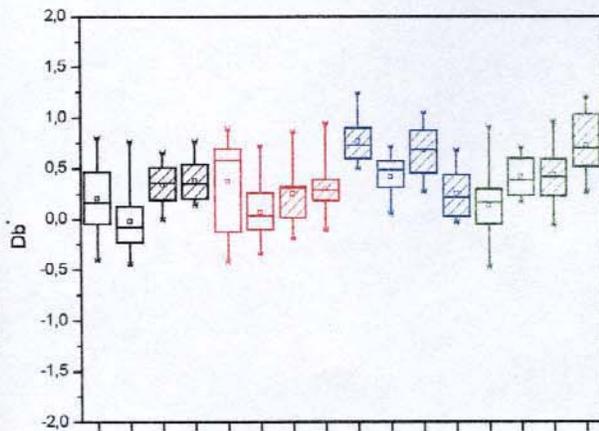


Figura 57. Valores de Db (coordenada amarelo-azul) para o cabelo castanho padrão imerso em: (■)água, (■) LSS 5%, (■) SM 2115 0,5% e (■)Lss 5% + silicone a (□) 40°C, e (▨)70°C.

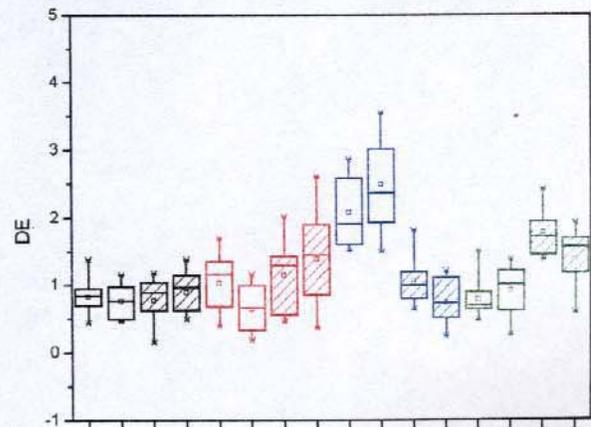


Figura 58. Valores de DE (variação total de cor) para o cabelo castanho padrão imerso em: (■)água, (■) LSS 5%, (■) SM 2115 0,5% e (■)Lss 5% + silicone a (□) 40°C, e (▨)70°C.

O parâmetro mais afetado pela temperatura é o DL*. A amostra tratada com silicone tende a ficar menos escura com o aumento da temperatura e as amostras tratadas com LSS com ou sem silicone tendem a clarear. Nota-se também que a adição de silicone na solução de LSS não faz com que seus parâmetros de cor variem diferentemente das amostras tratadas somente com o surfactante, o que está de acordo com os dados de perda protéica.

Nota-se também que as caixas referentes às amostras tratadas com silicone são maiores, o que quer dizer que a variação de cor é maior para elas. Isto pode ser uma indicação de que o recobrimento da fibra pelo silicone não é uniforme.

Resumindo, a perda protéica por imersão apresentou valores menores do que a perda protéica utilizando fricção. Todos os tipos de cabelo perderam menos proteína quando tratados por imersão em água do que em LSS. Os resultados para a perda protéica no tratamento com silicone foram diferentes para cada tipo de cabelo, o que impossibilita que se estabeleça um padrão de comportamento. A adição do silicone na solução de LSS não teve efeito sobre a perda protéica, que se manteve igual à perda protéica utilizando somente o surfactante. Os espectros de ATR confirmaram que o polímero não está presente na superfície da fibra tratada também com LSS na mesma quantidade que as amostras tratadas somente com o silicone. Observou-se também que o cabelo fica mais escuro e mais vermelho quando imerso em água e em silicone, mas isso não acontece com as amostras tratadas com LSS e LSS + silicone, cujos parâmetros de cor variam muito pouco em relação às medidas feitas para as amostras iniciais, sem tratamento. Todas as amostras ficaram mais amarelas. A temperatura influencia na perda protéica, aumentando-a, mas sua influência não é tão evidente na mudança das propriedades de cor do cabelo.

5. Discussão

➤ *O que o método de Lowry detecta?*

O método de determinação de proteínas adotado tem sido considerado como relativo, ou seja, a quantidade medida não é a real por dois motivos: o primeiro, porque a curva de calibração é feita com albumina de soro bovino e não com queratina, o segundo é que o método é mais sensível a certos tipos de aminoácidos, como a cistina (e seu derivado, a cisteína) e histidina em menor grau, triptofano e tirosina (em maior grau)³⁵, cujas concentrações encontradas no cabelo⁶ são cerca de 1.380-1534, 17-70, 40-86, 0-64 e 121-175 $\mu\text{mol g}^{-1}$ de cabelo seco, respectivamente. Entretanto, a albumina de soro bovino possui cerca de 23%^{36,37} em massa desses aminoácidos, ao passo que o cabelo tem entre 20 e 25%.⁶ Como as quantidades de proteína medidas são em massa, teoricamente a correlação entre a albumina de soro bovino e o cabelo é muito boa para utilizá-la na curva de calibração, pois as porcentagens de aminoácidos reativos são muito próximas.

➤ *Houve desprendimento de cutículas nos tratamentos de imersão?*

Nos ensaios realizados neste trabalho, não foi observada nenhuma suspensão de cutículas nos extratos obtidos, o que difere de outros trabalhos da literatura.

Sandhu et. al.¹⁷ realizou um experimento de perda protéica do cabelo e em sua metodologia, o cabelo picado era colocado em água sob agitação vigorosa. O autor observou uma fina suspensão após o período de 4 horas e atribui essa suspensão às cutículas do cabelo. Isso faz sentido, porque, por terem uma superfície mais hidrofóbica (se intactas) tenderiam a ficar na superfície da solução aquosa. Swift e Bews¹⁸ desenvolveram um método de isolamento da cutícula por agitação em água no ultrassom e também constataram o aparecimento da suspensão de cutículas, que foi observada por microscopia eletrônica de varredura. Os autores constataram que se tratava de um material fragmentado e a microscopia eletrônica de transmissão revelou que esse material era a exocutícula juntamente com a camada A. Sant'Anna³⁸, em seu trabalho do estudo da deposição de ceramidas no cabelo utilizando como um dos

métodos de análise a perda protéica, também observou a suspensão de cutículas após agitação do cabelo picado em solução aquosa no ultra-som.

Neste trabalho não houve grande desprendimento de cutículas nos tratamentos de imersão porque as fibras não foram picadas nem submetidas a agitações vigorosas e, portanto, a perda protéica foi menor do que nos trabalhos de Swift¹⁸, Sant'Anna³⁸ e Sandhu¹⁷ e é causada somente pelos tratamentos utilizados, ou seja, o que o cabelo realmente perde durante o contato com água ou xampus. Sandhu¹⁷ encontrou uma perda protéica de cerca de 12 mg g⁻¹ para o cabelo tratado com LSS por 4 horas em sistema de agitação vigorosa à temperatura ambiente. Em nossos ensaios, o cabelo demorou mais de 80 horas para perder a mesma quantidade de proteínas em uma temperatura mais elevada (70 °C).

➤ *Como a cutícula se dissolve em meio alcalino?*

A cutícula possui uma resistência química razoável a álcalis³⁹ sendo parcialmente solúvel nesse meio (42,5%)⁶. A parte da cutícula que se dissolve primeiro é a endocutícula que ocupa 35% desta camada e contém cerca de 3% de cistina e alta concentração de aminoácidos ácidos e básicos,⁴⁰ seguida da camada A (11%) cujo conteúdo de cistina é menor que na exocutícula.

Segundo Sandhu¹⁷, a digestão em NaOH é suficiente para solubilizar todo o material cuticular, o que entra em contradição com a porcentagem da cutícula que é solúvel em meio alcalino. Entretanto, a literatura que apresentou essa porcentagem não fornece dados sobre concentração nem tempo de contato com a solução alcalina. Atsuta *et al*⁴¹, realizaram um trabalho de remoção das cutículas do cabelo utilizando KOH 5% em 1-butanol em vários tempos e níveis de agitação a 50 °C. Os autores observaram mudanças na ultraestrutura da cutícula mesmo quando a agitação foi manual e que a dissolução dessas estruturas se dá das camadas mais externas para as camadas mais internas, ou seja, a exocutícula se dissolve antes da endocutícula, mostrando que provavelmente por causa do solvente utilizado, a dissolução se dá da superfície para o interior da fibra.

➤ *O método de Lowry detectou as proteínas da cutícula?*

Se o CMC em volta de uma cutícula for totalmente dissolvido, ela se desprenderá da superfície do fio. Será essa cutícula detectada pelo método de Lowry? Ou a perda protéica observada se refere somente aos materiais “solúveis” do cabelo?

A primeira etapa do método de Lowry consiste em adicionar NaOH 0,8 mol L⁻¹ (ou 4% m/V) para “digerir” a amostra, ou seja, desenovelar a proteína para que possa ser detectada. Esse procedimento é suficiente para dissolver a exocutícula?

Considerando os trabalhos de Sandhu¹⁷, Swift¹⁸ e Atsuta⁴¹, a quantidade de proteína medida foi total, ou seja, mesmo as cutículas do cabelo foram detectadas pelo método. De acordo com Swift¹⁸, a endocutícula pode se dissolver em água e, portanto, a etapa de digestão em NaOH do método de Lowry teria que dissolver a exocutícula e a camada A. De acordo com Atsuta⁴¹, a KOH pode dissolver a exocutícula. Considerando que NaOH é uma base mais forte do que KOH e o solvente é a água e que a quantidade de cutículas em solução foi muito pequena, pois não foi observada suspensão nos extratos de cabelo, a solução de NaOH 4% dissolveu todo o material que foi extraído da fibra capilar. Isto pôde ser constatado no desaparecimento da turbidez dos extratos do cabelo quando se adicionou solução de NaOH, com exceção das amostras que continham silicone, que continuaram turvas por conta da presença do polímero em solução aquosa.

➤ *O xampu pode “dissolver” o cabelo?*

As isotermas para os ensaios de perda protéica (Figuras 11 a 25) não apresentaram patamar, mesmo para os ensaios a 25°C, o que significa que com 84 horas de imersão nas soluções de tratamento (o que equivale a 336 banhos de 15 minutos, pouco menos de 1 ano, se considerarmos 1 banho por dia) a quantidade de material “extraível” da fibra ainda não acabou.

O cabelo cresce, no máximo, 15 cm por ano.⁴² Portanto, um cabelo comprido (de 45 cm), demoraria 3 anos para crescer. Em 3 anos, esse cabelo seria submetido a 1095 banhos, ou 274 horas contínuas de tratamento com água e xampu. Qual seria a projeção de degradação para esse cabelo?

A quantidade máxima de proteína retirada do cabelo foi de cerca de $12,5 \text{ mg g}^{-1}$ para o cabelo castanho escuro comum tratado com LSS por 84 horas (Figura 14), ou 1,25% de sua massa. Em 3 anos projeta-se uma perda de aproximadamente 4,0%. Sabe-se que o complexo da membrana celular compõe cerca de 2% e a endocutícula 3,5 % (35% da cutícula) em massa da fibra e são as estruturas mais facilmente deterioradas por agentes químicos, pois não são queratinosas, possuindo um menor teor de ligações cruzadas de ponte de sulfeto, além de serem hidrofílicas por causa da maior concentração de aminoácidos polares⁴⁰. Essas estruturas devem ser as primeiras a serem dissolvidas. Entretanto, quando o CMC é totalmente removido, a cutícula “descola” da superfície da fibra e pelo que discutimos aqui, é detectada no método de Lowry. Levando isso em consideração, a remoção total das cutículas levaria a uma perda protéica de cerca de 12% em massa da fibra, ou seja, só o contato do cabelo com a solução de LSS 5% por imersão a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ é suficiente para remover cerca de um terço da camada cuticular, de acordo com as projeções feitas neste trabalho e considerando que a perda protéica mantém o mesmo ritmo até 3 anos de tratamento. O mesmo contato com xampu durante 3 anos não seria suficiente para dissolver 12% do cabelo (CMC mais cutículas), portanto, esses efeitos não seriam perceptíveis em cabelos curtos. Mas a remoção de um terço da camada cuticular em 3 anos já promoveria efeitos macroscópicos, como o ressecamento, a dificuldade de desembaraçar e a perda de brilho⁶.

Este trabalho analisou mais a fundo somente o contato com as soluções de imersão. Os hábitos de lavagens diárias estão associados com outros processos abrasivos, como friccionar as fibras uma contra as outras, secar com a toalha, pentear ou escovar, que geralmente proporcionam maior danos ao cabelo,⁶ o que também pode ser visto neste trabalho, nos experimentos de fricção (Figura 13). Obteve-se uma perda protéica cerca de 3,5% (m/m) para as fibras friccionadas com 120 ciclos de tratamento para a temperatura de 25°C , que equivalem a 4 meses de banhos diários. Projetando-se para 3 anos, o cabelo perderia cerca de 31,5% de sua massa. Além da camada cuticular, a matriz do córtex também seria afetada. Essa degradação promoveria outros efeitos macroscópicos além dos observados para uma perda protéica de menos de 12% (m/m), como a baixa resistência mecânica (cabelos quebradiços) e pontas duplas. Se o

material cimentante da fibra estiver danificado, arrancar as cutículas mecanicamente, ou quebrar os fios é muito mais fácil. O material cristalino está mais “solto” e pode se separar com menor esforço. A remoção total desses componentes mais a remoção do cimento intermacrofibrilar levaria à dissolução do cabelo, pois não haveria material cimentante unindo uma fibrila à outra.

Quem pratica esportes aquáticos e ainda associa esses hábitos a tinturas, descoloração e alisamentos, causa uma deterioração da fibra muito maior. Mesmo quem submete o cabelo a tratamentos suaves como lavar e pentear, percebe que as pontas dos cabelos são mais danificadas que a raiz da fibra, mesmo sem ter feito nenhum tratamento abrasivo no cabelo. Logo, para a degradação do cabelo devido ao uso de xampu e dos procedimentos abrasivos associados a ele ser perceptível aos sentidos humanos não seria necessário tanto tempo. Um cabelo submetido a 1 ano de cuidados diários (15 cm) já deve apresentar sinais visuais e táteis de degradação.

➤ *A perda protéica observada é proveniente da difusão de material do cabelo para o meio aquoso ou da degradação de proteínas?*

Em todos os ensaios de imersão foi observado um aumento na perda protéica do cabelo imerso em solução de LSS em relação à imersão em água, além do aumento devido à mudança de temperatura. Mas no que isso implica considerando alguns parâmetros físico-químicos? Como foram obtidos gráficos de perda protéica versus o tempo, pode-se estudar essas diferenças por parâmetros de cinética de reação. A energia de ativação de um processo pode fornecer informações sobre sua origem, se é controlado por difusão ou por ativação. No caso do cabelo, essas informações são importantes para que se tenha idéia se a perda protéica observada é proveniente da difusão de matéria orgânica de menor peso molecular da fibra para o meio aquoso ou se há de fato a degradação de proteínas da fibra.

O primeiro passo, seria encontrar a ordem de reação, entretanto, pela ausência de patamar nas curvas cinéticas e pela complexidade das variáveis envolvidas na “dissolução” do cabelo, que é um processo ainda desconhecido, optou-se por utilizar a velocidade inicial das curvas para os cálculos da energia de ativação de cada procedimento. Consideramos que na primeira porção linear das curvas a ordem de

reação é zero⁴³ (a perda protéica varia linearmente com o tempo), posto que a quantidade de reagente consumido (cabelo não degradado) é desprezível em relação à quantidade inicial, ou seja, a concentração do reagente não se altera nesse período de tempo. Desta forma, a constante de velocidade é igual à velocidade da reação e pode ser calculada a partir da inclinação das retas obtidas. A Tabela 3 apresenta os valores de k para as curvas de perda protéica em água e LSS 5% para os cabelos padrão, calculados a partir da inclinação da reta formada nos pontos referentes aos tempos de 0, 1 e 3 horas de imersão.

Tabela 3. Valores da constante de velocidade, k , para as curvas de perda protéica.

k (g mg ⁻¹ h ⁻¹)		Castanho escuro padrão	Loiro padrão (ponta)	Loiro padrão (raiz)
água	25°C	-	0,236 ± 0,087	0,199 ± 0,059
		-	0,245 ± 0,095	0,199 ± 0,059
	40°C	0,210 ± 0,052	0,554 ± 0,272	0,288 ± 0,063
		0,210 ± 0,049	0,365 ± 0,147	0,291 ± 0,062
70°C	0,224 ± 0,068	0,469 ± 0,1250	0,409 ± 0,146	
	0,596 ± 0,051	0,444 ± 0,134	0,432 ± 0,162	
LSS 5%	25°C	-	0,556 ± 0,299	0,328 ± 0,115
		-	0,520 ± 0,277	0,338 ± 0,115
	40°C	0,320 ± 0,104	0,552 ± 0,240	0,441 ± 0,169
		0,323 ± 0,085	0,543 ± 0,210	0,418 ± 0,167
70°C	0,290 ± 0,104	0,707 ± 0,222	0,628 ± 0,254	
	0,426 ± 0,122	0,726 ± 0,226	0,624 ± 0,238	

De acordo com a equação de Arrhenius ($\ln k = \ln A - E_a/RT$)(1), construindo-se um gráfico de $\ln k$ versus $1/T$, teremos uma reta cuja inclinação será de $-E_a/R$.⁴⁴ Desta forma, a partir dos valores de k apresentados na Tabela 3, podemos calcular a energia de ativação para a perda protéica do cabelo em água e em solução de LSS 5%. A Tabela 4 a seguir apresenta os valores obtidos para esse procedimento.

Tabela 4. Energia de ativação da perda protéica do cabelo em água e em LSS 5%.

E_a (kJ mol ⁻¹) 1)	Castanho escuro padrão	Loiro padrão (ponta)	Loiro padrão (raiz)
água	2,13	10,69	13,78
LSS 5%	1,37	5,70	11,81

Observando os valores obtidos para a energia de ativação da perda protéica do cabelo em água e em LSS 5% nota-se que a perda protéica em LSS tem menor energia de ativação, ou seja, ocorre mais rapidamente do que a perda protéica em água, como pode ser também comprovado pelas curvas de perda protéica. Apesar desses resultados serem esperados, foram feitas muitas aproximações, como considerar que nos primeiros pontos da curva de perda protéica a ordem de reação é zero, além disso, o erro obtido nos valores calculados para k é muito alto e por isso foram realizados alguns cálculos para a ordem de reação da perda protéica do cabelo em água e em LSS 5%. Os métodos gráficos para adequar as curvas cinéticas ao que se espera de reações de zero, primeira e segunda ordem não se mostraram eficientes, porque provavelmente a ordem de reação que se pretende calcular é maior ou intermediária. Levando isso em consideração, a ordem de reação foi calculada a partir da equação a seguir⁴⁵:

$$dA/dt = -k_A A^n \quad (2)$$

onde: dA/dt é a variação de concentração do reagente com o tempo, k_A é a constante de velocidade, A é uma concentração intermediária entre as concentrações utilizadas no cálculo de dA e n é a ordem de reação.

Aplicando-se a função de logaritmo na equação 2:

$$\text{Log}(-dA/dt) = \log k_A + n \log A \quad (3)$$

É possível construir um gráfico de $\log(-dA/dt)$ versus $\log A$ onde n , a ordem de reação relativa, é o coeficiente angular da reta formada. Os valores de n obtidos para a perda protéica do cabelo castanho escuro padrão e para o cabelo loiro padrão estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Ordem de reação relativa(n) para as curvas de perda protéica.

n		Castanho escuro padrão	Loiro padrão (ponta)	Loiro padrão (raiz)
água	25°C	0,42 ± 0,15	2,49 ± 0,78	2,58 ± 0,71
		-	2,56 ± 0,53	2,60 ± 0,77
	40°C	2,02 ± 0,33	2,24 ± 0,28	2,18 ± 0,57
		2,10 ± 0,39	2,58 ± 0,61	2,12 ± 0,53
	70°C	1,44 ± 0,26	1,44 ± 0,26	1,66 ± 0,15
		0,70 ± 0,11	1,30 ± 0,22	1,75 ± 0,13
LSS 5%	25°C	1,56 ± 0,21	3,32 ± 0,53	2,81 ± 0,71
		-	3,26 ± 0,55	2,73 ± 0,70
	40°C	2,29 ± 0,42	2,35 ± 0,48	2,73 ± 0,48
		3,21 ± 0,35	2,55 ± 0,46	2,82 ± 0,42
	70°C	0,74 ± 0,31	1,10 ± 0,23	1,40 ± 0,10
		1,02 ± 0,21	1,07 ± 0,16	1,47 ± 0,10

Observa-se que a ordem de reação relativa diminui com o aumento da temperatura e que a ordem de reação para a perda protéica em água e em LSS 5% são muito próximas para todos os tipos de cabelo. Utilizando as retas obtidas para a equação 3, o coeficiente linear das retas corresponde a $\log k$ e utilizando a equação de Arrhenius (1) obtém-se a energia de ativação construindo-se um gráfico de $\ln k$ versus $1/T$, cujos valores estão listados na Tabela 6.

Tabela 6: Energia de ativação da perda protéica do cabelo em água e em LSS 5%.

E_a (kJ mol ⁻¹)	Castanho escuro padrão	Loiro padrão (ponta)	Loiro padrão (raiz)
água	70 ± 22	40 ± 12	61 ± 4
LSS 5%	53 ± 8	7 ± 5	32 ± 8

Nota-se que a energia de ativação da perda protéica do cabelo em água é cerca de duas vezes maior do que em LSS 5% para o cabelo loiro padrão para a região da raiz e cerca de 5,7 vezes para a região da ponta. Já o cabelo castanho escuro padrão apresentou uma energia de ativação cerca de 1,3 vez maior. Esses resultados estão concordantes com os do método da velocidade inicial. Observa-se também que os cabelos que apresentaram maior perda protéica também apresentaram menor energia de ativação e menor a diferença entre os valores obtidos para o tratamento com água e com LSS.

Os valores de energia de ativação obtidos pelo método da velocidade inicial se encaixam na faixa dos processos dirigidos pela difusão (de 8,4 a 25,2 kJ mol⁻¹)⁴⁶, o que não acontece com os valores encontrados pelo método do cálculo da ordem de reação fracionária, que estão um pouco acima dessa faixa, indicando que a perda protéica pode ser um processo controlado pela ativação, com exceção da energia de ativação para o cabelo loiro padrão (região da ponta) imerso em LSS, que apresentou um valor bem mais baixo. Entretanto, os valores encontrados são relativamente baixos se comparados com a energia de ativação de reações controladas pela ativação (cerca de 100 kJ mol⁻¹),⁴⁴ mostrando que a difusão provavelmente desempenha um papel importante no processo de perda protéica do cabelo em meio aquoso.

Apesar das proteínas serem potencialmente denaturadas por surfactantes¹, o LSS pode aumentar o caráter hidrofílico do cabelo, interagindo com os lipídeos da fibra, permitindo que a água difunda melhor, extraindo material orgânico mais facilmente.

Nota-se também que a região da ponta do cabelo loiro apresenta menor energia de ativação para perda protéica do que a região da raiz, para os dois métodos utilizados

para calcular esses valores. Isso mostra que ao avaliar o cabelo e tratamentos cosméticos por medidas de perda protéica é necessário considerar as condições de preservação iniciais da fibra. E por causa disso, não pode ser realizado apenas com um tipo de cabelo para que se possa tirar conclusões mais precisas, pois os tratamentos cosméticos podem ter efeitos diferentes para cabelos em níveis de preservação diferentes, uma vez que essas condições estão relacionadas com propriedades químicas importantes da fibra, como o caráter hidrofóbico/hidrofílico. Além disso, há a necessidade de se obter controles adequados para se assegurar de que as amostras a serem comparadas estejam nas mesmas condições.

➤ *Quais as vantagens de adicionar silicone em formulações de xampus?*

Os silicones têm sido empregados em formulações de xampus como agentes condicionantes.⁴⁸ Neste trabalho, o silicone foi utilizado na tentativa de prevenir a perda protéica causada pelo uso de xampus adicionado-o à solução de um surfactante aniônico, que é empregado em formulações de xampus. No entanto, não foi observado efeito algum da adição do polímero na perda protéica e na mudança nas propriedades de cor ocasionadas pelo surfactante (ensaios de imersão). Também não foi observada nenhuma diferença macroscópica entre as amostras tratadas com LSS e as amostras tratadas com LSS+silicone, como era de se esperar, de acordo com a literatura³⁹. Mas foi observada uma diminuição da perda protéica do cabelo tratado somente com silicone sob fricção mecânica (Figura 13)

Segundo a literatura⁴⁸, no processo de aplicação de um silicone, as partículas de óleo são depositadas na superfície do cabelo ou da pele e se espalham numa camada fina promovendo uma barreira umectante ou reduzindo a fricção. Isto não foi observado nas micrografias obtidas por MEV do cabelo tratado com silicone, onde observou-se uma deposição espessa e irregular de um material sobre a fibra, que apresentou uma topografia diferente da amostra controle. Bethiaume e colaboradores³⁰ estudaram o efeito do silicone amínico estudado neste trabalho sobre a degradação do cabelo devido a processos oxidativos e encontraram que mesmo após várias lavagens o efeito visual e tátil do silicone permanecia sobre a fibra. Os espectros na região do IV

utilizando a técnica de ATR confirmam que o silicone permaneceu na superfície da fibra tratada com o polímero mesmo após enxágüe em água corrente e manuseio para realizar as medidas de cor do cabelo. Entretanto, essas amostras não foram lavadas com surfactante aniônico, no caso o LSS, para verificar se o silicone permanecia na fibra. De acordo com os resultados de perda protéica, o silicone adicionado à solução de LSS não chegou a adsorver na fibra e provavelmente ficou no interior das micelas do surfactante. É possível que a interação do silicone com o LSS seja maior do que a interação com o cabelo e se o cabelo recoberto com silicone fosse lavado com LSS, o polímero seria removido da superfície da fibra.

De acordo com os resultados de imersão apresentados neste trabalho, a adição do silicone em xampus não parece trazer muitos benefícios ao cabelo, mas, de acordo com os resultados de fricção, a aplicação do silicone sobre a fibra pode diminuir a perda protéica em relação à água e ao LSS, pois diminui o atrito entre as fibras,^{30,46} que se apresentou como principal fator responsável pela perda protéica do cabelo friccionado.

6. Conclusões

- ✓ Os ensaios de perda protéica mostraram que o cabelo imerso em água perde cerca de duas vezes menos proteína do que o cabelo imerso na solução de LSS 5%.
- ✓ Quanto maior a temperatura do banho de imersão, maior a perda protéica.
- ✓ As curvas de perda protéica não apresentaram patamar mesmo após o equivalente a 1 ano de banhos diários, o que leva a crer que a perda protéica observada pode continuar até a degradação total da fibra.
- ✓ Os valores encontrados de perda protéica são muito próximos dos reais porque além da correlação entre o padrão utilizado na curva de calibração e o conteúdo de aminoácidos do cabelo ser muito boa, não foi aplicado nenhum outro processo para extrair proteínas do cabelo, como por exemplo, submeter as amostras ao ultrassom.
- ✓ A perda protéica está relacionada com as condições de preservação iniciais da fibra, pois o cabelo castanho comum apresentou uma perda protéica de até $12,5 \text{ mg g}^{-1}$ e o cabelo castanho padrão, que era da região da raiz apresentou uma perda protéica quase duas vezes menor ($6,5 \text{ mg g}^{-1}$). E o cabelo loiro padrão apresentou uma perda protéica de até $10,5 \text{ mg g}^{-1}$ para a região da ponta e $8,0 \text{ mg g}^{-1}$ para a região da raiz.
- ✓ A fricção aplicada é responsável por mais de 80% da perda protéica, o que significa que a degradação do cabelo por lavagens diárias se deve mais ao atrito aplicado às fibras do que pela ação do xampu e da água em si.
- ✓ A adição de silicone na solução de LSS não teve nenhum efeito sobre a perda protéica causada pelo LSS no processo de imersão, posto que não ficou aderido na superfície da fibra, como comprovado nos espectros obtidos na região do IV utilizando a técnica de ATR para as amostras tratadas com o silicone e com o silicone +LSS 5%. Entretanto, o uso do silicone em água no processo de fricção proporcionou uma menor perda protéica do que para a água, provavelmente por diminuir o coeficiente de atrito entre as fibras.
- ✓ As medidas de cor do cabelo tratado por imersão não mostraram grandes alterações nas suas propriedades de cor. Apesar da mudança de cor do cabelo ser na

maioria dos resultados significativa, não houve correlação com a perda protéica promovida pelas soluções de tratamento e pelo aumento da temperatura.

✓ A região do córtex da fibra não foi afetada pelo tratamento de imersão, pois os ensaios de tensão/deformação e de variação de diâmetro do cabelo em diferentes umidades relativas não mostraram resultados significativos.

✓ Através dos parâmetros cinéticos obtidos pelas curvas de perda protéica em diferentes temperaturas foi possível estimar a energia de ativação para a perda protéica do cabelo em água e em LSS 5%. Esses valores foram maiores para a água do que para o LSS 5%. De acordo com a faixa encontrada, de 7 a 70 kJ mol⁻¹, esse processo é controlado principalmente pela difusão.

7. Bibliografia

- 1) Voet, D., Voet, J. G., "Biochemistry", University of Pennsylvania, Swarthmore College, John Wiley & Sons, Inc., Cap.7, 1995.
- 2) Jones, L.N., Simon, M., Watts, N.R., Booy, F.P., Steven, A.C., Parry, D.A.D., "Intermediate filament structure: hard α -keratin", *Biophysical Chemistry*, 68, 83-93, 1997.
- 3) Naito, S., Arai, K., Hirano, M., Nagasawa, N, Sakamoto, M., "Crosslinking Structure of Keratin. V. Number and Type of Crosslinks in Microstructures of Untreated and Potassium Cyanide Treated Human Hair", *Journal of Applied Polymer Science*, 61, 1913-1925, 1996.
- 4) Naito, S., Arai, K., "Type and Location of SS Linkages in Human Hair and Their Relation to Fiber Properties in Water", *Journal of Applied Polymer Science*, 61, 2113-1918, 1996.
- 5) Gillespie, J.M., Marshall, R.C., "Proteins of human hair and nail", *Cosmetics & Toiletries*, 95, 29-34, 1980.
- 6) Robbins, C. R., "Chemical and Physical Behavior of Human Hair", Springer-Verlag, New York, Cap. 1,2,5, 1994.
- 7) Fraser, R.D.B., Macrae, T.P., Rogers, G.E., "Molecular Organization in Alpha-Keratin", *Nature*, 193, 1052-1055, 1962.
- 8) Feughelman, M., "Intermicrofibrillar Linkages in α -Keratin Fibers", *Textile Research Journal*, 49, 704-709, 1979.
- 9) Smith, J.R., Swift, J.A., "Lamellar subcomponents of the cuticular cell membrane complex of mammalian keratin fibres show friction and hardness contrast by AFM", *Journal of Microscopy*, 206, 182-193, 2002.
- 10) Jones, L. N., Rivetti, D.E., "The Role of 18-Methyleicosanoic Acid in the Structure and Formation of Mammalian Hair Fibers", *Micron*, 28 (6), 469-485, 1997.
- 11) Wall, R.A., Hunter, L.D., "Normal adult hair", *Cosmetics and Perfumery*, 89 (2), 31-36, 1974.
- 12) Röper, K., Föhles, J., Peters, D., "Morfological Composition of the Cuticle from Chemically treated Wool –Part 1", *Journal of Textile. Research*, 54, 139, 1984.
- 13) Bendit, E.G., Feughelman, M., "Keratin, Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 8, 1, 1967.
- 14) Bradbury, H., "The Structure and Chemistry of Keratin Fibers", *Protein Chemistry*, 27, 111, 1973.
- 15) Kaplin, I.J., Schwan, A., Zahn, H., "Effects of cosmetic treatments on the ultrastructure of hair", *Cosmetics & Toiletries*, 97, 22-26, 1982.
- 16) Pötsch, L., Moeller, M.R., "On Pathways for small molecules into and out of human hair fibers", *Journal of Forensic. Science*, 41, 1, 121-125, 1996.
- 17) Sandhu, S. S., Robbins, C. R., "A simple and sensitive technique, based on protein loss measurements, to assess surface damage to human hair", *Journal of the Society Cosmetic Chemists*, 44, 163-175, 1993.
- 18) 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 Cosmetic Chemists*, 25, 13-22, 1974.

- 19) Sandhu, S. S., Robbins, C. R., "A simple and sensitive method using protein loss measurements to evaluate damage to human hair during combing", *Journal of the Society Cosmetic Chemists*, 46 (1), 39-52, 1995.
- 20) C. Scanavez, M. Silveira and I. Joekes, "Human hair: Color changes caused by daily care damages on ultra-structure", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 28, 39-52 (2003).
- 21) Riso, R.R., " Surfactant effects on the hair", *Drug and Cosmetic Industry*, 113, 5, 39-43, 1973.
- 22) Jönsson, B., Lindman, B., Holmberg, K., Kronberg, B., "Surfactants and polymers in aqueous solutions", John Wiley & Sons Ltd, 1st ed., 1998.
- 23) Moita, G. C., "Propriedades físico-químicas de cabelo: avaliação de interações com corante e surfactantes", Tese de Mestrado do Instituto de Química, Unicamp, 1989.
- 24) Polano, M. K., "The interactions of detergents and the human skin", *Journal of the Society Cosmetic Chemists*, 19, 3-20, 1968.
- 25) Imokawa, G., Sumura, K., Katsumi, M., "Study on skin roughness caused by surfactants: II. Correlation between protein denaturation and skin roughness", *Journal of the American Oil Chemical Society*, 52, 484-489, 1975.
- 26) Clarkson, J.R., Cui, Z.F., Darton, R.C., "Protein denaturation in foam – II. Surface activity and conformational change"- *Journal of Colloids Interface Science*, 215, 333-338, 1999.
- 27) Schrooyen, P. M. M., Dijkstra, P. J., Oberhür, R. C., Bantjes, A., Feijen, J., "Stabilization of solutions of feathers keratins by sodium dodecyl sulfate", *Journal of Colloids Interface Science*, 240, 30-39, 2001.
- 28) Oakes, J., "Protein-surfactant interactions: nuclear magnetic resonance and binding isotherm studies of interactions between bovine serum albumin and sodium dodecyl sulfate", *Journal of the Chemical Society Farad T1* , 2200-2209, 1974.
- 29) Holmes, A. W., "Diffusion process in human hair", *Journal of the Society Cosmetic Chemists*, 15, 595-608, 1964.
- 30) Berthiaume, MD., Merrifield, JH., Riccio, DA. , Effects of silicone pretreatment on oxidative hair damage, *Journal of the Society Cosmetic Chemists*, 46 (5), 231-235, 1995.
- 31) Curry, K. V., Golding, S., "Hair lipids – I. The extraction of fatty materials from human hair clippings", *Journal of the Society Cosmetic Chemists*, 46, 181-190, 1995.
- 32) Bennett, H., "Bennett's Cosmetic Formulary", Chemical Publishing, 1993.
- 33) Ash. M., *A Formulary of Cosmetic Preparations*, Chemical Publishing, New York, N. Y., 1977.
- 34) Peterson, G. L., "Review of the Folin Phenol Protein Quantitation Method of Lowry, Rosebrough, Farr and Randall", *Analytical Biochemistry*, 100, 201, 1979.
- 35) Peterson, G. H., "A Simplification of the protein Assay Method of Lowry *et al.* which is More Generally Applicable", *Analytical Biochemistry*, 83, 346-356, 1977.
- 36) <http://www.friedli.com/research/PhD/chapter5a.html#struc> - "Interaction of swp with bovine serum albumin"
- 37) <http://www.kratos.com/Mapps/NewApps/Apps15.html> - "Analysis of high molecular weight biopolymers"
- 38) Sant'Anna, A. L. S., "Estudo da deposição de ceramidas sobre a fibra capilar para o combate a danos cuticulares", Dissertação de Mestrado do Instituto de Química – Unicamp, 1999.

- 39) Tucci, A. M. F., "Propriedades físico-químicas de cabelo: desenvolvimento de métodos de avaliação de alterações estruturais induzidas por irradiação", Dissertação de mestrado do Instituto de Química – Unicamp, 1989.
- 40) Swift, J. A., "Chemical composition of various morphological components isolated from human hair cuticle", *Cosmetics & Toiletries*, 91, 46-48, 1976.
- 41) Atsuta, C., Fukumashi, A., "Mechanism of isolation of human hair cuticle with KOH/1-butanol solutions", *Journal of the Society Cosmetic Chemists*, 46, 281-290, 1995.
- 42) <http://www.keratin.com>
- 43) Kotz, J.C., Treichel, P.Jr., "Chemistry & Chemical Reactivity", 3rd ed., Saunders College Publishing, Cp 15, 1996.
- 44) Atkins, P.W., "Physical Chemistry", 6th ed., Oxford University Press, Cp.25, 1998.
- 45) Benson, S.W., "The foundation of Chemical Kinetics", 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, 1960.
- 46) Connors, K.A., "Chemical Kinetics – The study of reaction rates in solutions", VCH Publishers Inc., p136, 1990.
- 47) Yahagi, K., "Silicones as conditioning agents in shampoos", *Journal of the Society Cosmetic Chemists*, 43, 275-284, 1992.
- 48) Jachowicz, J., Berthiaume, M.D., "Heterocoagulation of silicone emulsions on keratin fibers", *Journal of Colloids Interface Science*, 133, 1, 118-134, 1989.
- 49) Nofsinger, J.B., Liu, Y., Simon, J.D., "Aggregation of eumelanin mitigates photogeneration of reactive oxygen species", *Free radical biology & medicine*, 33,8,720-730, 2002.