

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS, EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
DE POLÍMEROS

LÍVIA GONÇALVES FERREIRA RODRIGUES

**DESENVOLVIMENTO DE NANOEMULSÕES À BASE DE ÓLEOS VEGETAIS E
SILICONE POLIÉTER PARA TRATAMENTO DA FIBRA CAPILAR**

Rio de Janeiro
2018

LÍVIA GONÇALVES FERREIRA RODRIGUES

**DESENVOLVIMENTO DE NANOEMULSÕES À BASE DE ÓLEOS VEGETAIS E
SILICONE POLIÉTER PARA TRATAMENTO DA FIBRA CAPILAR**

Dissertação submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte para a obtenção do grau de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientadoras: Prof^a Claudia Regina Elias Mansur
Coorientadora: Cristal dos Santos Cerqueira Pinto
Coorientadora: Prof^a Elisabete Pereira dos Santos

Rio de Janeiro
2018

CIP - Catalogação na Publicação

R696d Rodrigues, Livia Gonçalves Ferreira
DESENVOLVIMENTO DE NANOEMULSÕES À BASE DE ÓLEOS
VEGETAIS E SILICONE POLIÉTER PARA TRATAMENTO DA
FIBRA CAPILAR / Livia Gonçalves Ferreira Rodrigues.
- Rio de Janeiro, 2018.
113 f.

Orientadora: Claudia Regina Elias Mansur.
Coorientadora: Cristal dos Santos Cerqueira
Pinto.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas
Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2018.

1. cabelo. 2. nanoemulsão. 3. óleos vegetais. 4.
silicone poliéter. 5. tratamento capilar. I.
Mansur, Claudia Regina Elias , orient. II. Pinto,
Cristal dos Santos Cerqueira, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

LÍVIA GONÇALVES FERREIRA RODRIGUES

DESENVOLVIMENTO DE NANOEMULSÕES À BASE DE ÓLEOS VEGETAIS E SILICONE POLIÉTER PARA TRATAMENTO DA FIBRA CAPILAR

Dissertação submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte para a obtenção do grau de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Aprovado em: 23 de fevereiro de 2018

BANCA EXAMINADORA



Orientadora Prof^a Dr^a Claudja Regina Elias Mansur
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

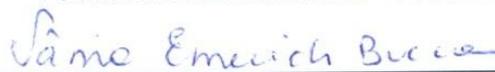
Coorientadora Dr^a Cristal dos Santos Cerqueira Pinto
Instituto Nacional de Patente – INP



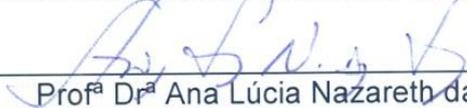
Coorientadora Prof^a Dr^a Elisabete Pereira dos Santos
Faculdade de Farmácia – FF/UFRJ



Prof Dr Eduardo Ricci Junior
Faculdade de Farmácia – FF/UFRJ



Prof^a Dr^a Vania Emerich Bucco de Campos
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ



Prof^a Dr^a Ana Lúcia Nazareth da Silva
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Dedico este trabalho integralmente a minha mãe,
a maior incentivadora dos meus estudos.

AGRADECIMENTOS

À Deus, que na Trindade Santa nunca me deixou caminhar só.

À minha família, que sempre me apoiou nos meus estudos, especialmente a minha mãe, que fez o possível e o impossível pelo bem dos meus estudos.

À minha orientadora Cláudia Mansur, pela oportunidade desta pesquisa e por todo empenho ao longo do processo.

À minha coorientadora Cristal Pinto, que se empenhou em me ajudar em todo momento, independente da hora.

À minha coorientadora Elizabete dos Santos e ao LADEG, por estarem à disposição, sempre contribuindo para minha pesquisa.

À minha aluna de iniciação científica, Juliana Falcão por sua dedicação e trabalho para a conclusão desta pesquisa.

Ao meu namorado William, que esteve ao meu lado me incentivando e acreditado no meu potencial.

À minha turma de mestrado, que se tornou a minha família acadêmica, sempre incentivando uns aos outros.

À toda equipe do LMCP, que além de me ajudarem na construção deste trabalho, fizeram o meu dia-a-dia no laboratório ser bastante agradável.

À professora Leila Pacheco, pela cessão de aparelhos do seu laboratório que contribuíram para os estudos desta pesquisa.

À técnica Viviane da Silva, que prontamente se disponibilizou a me ajudar na realização dos ensaios mecânicos.

Aos meus amigos, companheiros nas horas boas e ruins, que sempre acreditaram que eu alcançaria meus objetivos.

“Combati o bom combate, completei a corrida, guardei a fé.”

São Paulo Apóstolo

RESUMO

Um fio de cabelo é basicamente composto por proteínas, majoritariamente a queratina, e os lipídios. Tratamentos químicos podem danificar a fibra, levando a uma diminuição do brilho, tornando o fio áspero e quebradiço, reduzindo as propriedades mecânicas. Na presente dissertação foram utilizadas nanoemulsões O/A para reparação do dano químico às mechas de cabelo humano. O uso de polímeros em produtos para cabelo é bastante difundido e como tensoativo das nanoemulsões foi utilizado um silicone poliéter, um tipo de polímero que tem sua hidrofobicidade ajustada em função das ramificações com cadeias de óxido de etileno. Os silicones, como os polímeros em geral, depositam-se sobre o fio, formando um filme dependendo da massa molar. Três tipos de fases oleosas foram preparadas utilizando os óleos vegetais de coco, buriti e ojon. A partir de processamento ultrassônico foram obtidas formulações estáveis com tamanho de gota em torno de 100nm. O tensoativo polimérico foi caracterizado quanto a sua estrutura, utilizando espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, e quanto a sua massa molar e distribuição, utilizando a cromatografia de permeação em gel. A fase oleosa foi caracterizada quanto ao balanço hidrófilo-lipófilo e quanto à absorção no ultravioleta, utilizando o espectrofotômetro de ultravioleta. As nanoemulsões foram caracterizadas quanto ao seu diâmetro médio e estabilidade através da análise de espalhamento de luz dinâmico. As nanoemulsões foram então aplicadas a mechas de cabelo previamente danificadas com hidróxido de sódio e comparou-se os efeitos com mechas virgens e mechas que foram danificadas e não receberam as nanoemulsões. A avaliação da eficiência das formulações foi realizada utilizando microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica, ensaios de hidratação e ensaios mecânicos. Ao fim dos estudos considerou-se que as nanomeulsões preparadas foram eficazes para o tratamento da fibra, recuperando em até 94% a força do fio após dano químico e tratamento com a formulação.

Palavras-chave: cabelo; nanoemulsão; óleos vegetais; silicone poliéter; tratamento capilar.

ABSTRACT

Hair is basically compound by proteins, mainly keratin, and lipids. Chemical treatments can damage hair fiber leading to loss of gloss, harshness and reduction of mechanical properties, what can lead to hair breakage. In the present work oil-in-water nanoemulsions were used to repair damaged human hair. The use of polymers are very common in hair treatment. Silicone polyether is a kind of polymer where the hydrophilicity can be controlled by the number or grafts of ethylene oxide in the chain, and was used as the surfactant of the nanoemulsions. Silicones, like the the majority of polymers, can deposit in hair fiber coating hair depending of their molar mass. Three types of oily phases were prepared using coconut, buriti and ojon oil. Ultrasonic processing was applied to obtain stable droplets around 100nm. The characterization of the polymeric surfactant structure was done using nuclear magnetic resonance spectroscopy of Hydrogen, and size exclusion chromatography was used to characterize its molar mass and distribution. The oily phase was characterized by its hydrophilic- lipophilic balance and ultraviolet absorption, using the ultraviolet spectrophotometer. The nanoemulsions were characterized by its size and stability using dynamic light scattering. After, the nanoemulsions were applied to hair damaged by sodium hydroxide to make a comparison between the virgin hair, treated hair and damaged hair. The treatment efficacy was done by scanning electronic microscopy, thermogravimetric analys, hydration assay and tensile-strength tests. By the end of the studies, the nanoemulsions were considered effective to hair treatment recovering up to 94% of hair strength after chemical damaged and treatment.

Keywords: hair; nanoemulsion; vegetable oils; silicone polyether; hair treatment.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Evolução do número de publicações relacionados ao tema cabelo e ao tema de nanoemulsões.

Figura 2: Esquema representativo da estrutura da fibra capilar.

Figura 3: Representação das duas conformações da queratina; traços amarelos: ligações hidrogênio.

Figura 4: Resultado das análises de TEM no eixo capilar: A) Antes da irradiação. B) Após a irradiação UVA. C) Após a irradiação UVB. Cabeça de seta: Buracos na endocutícula. Seta: Quebra ao longo da endocutícula devido à confluência de buracos na superfície.

Figura 5: Topografia realizada por AFM para as mechas de cabelo em água deionizada. A) e B) virgem; C) danificado por KOH; D) descolorido; Alta resolução E) virgem F) danificado com KOH; G) descolorido.

Figura 6: Imagens de contraste de diferentes superfícies de cabelo sob diferentes condições de umidade.

Figura 7: Curva de tensão-deformação obtida para os três tipos de amostra.

Figura 8: a) curva de tensão-deformação de engenharia onde a linha vermelha representa a curva de tensão-deformação verdadeira e a curva verde representa a curva de engenharia e b) curva de tensão-deformação verdadeira ampliada nas regiões 1, 2 e 3, obtida em conjunto com captura de imagens.

Figura 9: Curva de DSC obtida a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera inerte (50mL min^{-1}), parcialmente fechada em cápsula de alumínio contendo 2mg das amostras de cabelo caucasiano, oriental, afro e queratina animal.

Figura 10: Representação esquemática da formação de uma micela a partir o uso de um tensoativo.

Figura 11: Síntese do copolímero SBPS onde R é um ácido graxo do óleo de soja podendo ser linolato, oleato, palmitato, linolenato ou estearato.

Figura 12: Estrutura química da molécula de dideceno hidrogenado.

Figura 13: (a) Estrutura química do Poliquartênio-7; (b) Estrutura química do poliquartênio-6.

Figura 14: (a) Estrutura química do poliquartênio-47; (b) Estrutura química do poliquartênio-11.

Figura 15: Estrutura química do poliquartênio-10.

Figura 16: Estrutura química do polímero de látex bifásico.

Figura 17: Processos de desestabilização de emulsões.

Figura 18: Imagem de um coqueiro com o fruto do qual é extraído o óleo de coco.

Figura 19: Estrutura química do a) ácido láurico b) ácido mirístico.

Figura 20: Fruto da palma *Elaeis oleifera*.

Figura 21: a) Estrutura química do ácido palmítico b) Estrutura química do ácido oleico.

Figura 22: Fruto do buriti.

Figura 23: Estrutura genérica de um poliquatênio.

Figura 24: Estrutura molecular de um tensoativo trisiloxano.

Figura 25: Estruturas químicas dos tensoativos utilizados para a estabilização das emulsões a) silicone poliéter OFX b) Cremophor RH40 c) Span 80.

Figura 26: Aparelho de ensaio universal (EMIC) onde foi realizado o ensaio de tração da fibra capilar, que encontra-se presa nas garras do maquinário.

Figura 27: Formulações escolhidas visualmente como valor de HLB de cada óleo vegetal. À esquerda óleo de coco, ao centro óleo de buriti e a direita óleo de ojon.

Figura 28: Espectro de absorção UV do óleo de coco.

Figura 29: Espectro de absorção UV do óleo de buriti.

Figura 30: Espectro de absorção UV do óleo de ojon.

Figura 31: Estrutura química do OFX-0193 fornecida pelo fabricante.

Figura 32: Espectro de ressonância magnética nuclear referente ao tensoativo OFX.

Figura 33: Exemplos de algumas das nanoemulsões preparadas e analisadas.

Figura 34: Distribuição de tamanho médio de gota das nanoemulsões a base de óleo de coco/OFX.

Figura 35: Distribuição do tamanho médio de gota das nanoemulsões a base de óleo de buriti/OFX.

Figura 36: Distribuição de tamanho médio das gotas das nanoemulsões a base de óleo de ojon/OFX.

Figura 37: Distribuição do tamanho médio das gotas das nanoemulsões a base de óleo de coco/KH40.

Figura 38: Distribuição do tamanho médio das gotas da nanoemulsão a base de óleo de buriti/KH40.

Figura 39: Distribuição do tamanho médio de gota das nanoemulsões a base de óleo de ojon/KH40.

Figura 40: Estabilidade física das nanoemulsões a) base de óleo de coco e OFX b) a base de óleo de coco e KH40.

Figura 41: Estabilidade física das nanoemulsões a) base de óleo de buriti e OFX b) a base de óleo de buriti e KH40.

Figura 42: Estabilidade física das nanoemulsões a) base de óleo de ojon e OFX b) a base de óleo de ojon e KH40.

Figura 43: Imagem do cabelo virgem (à esquerda), cabelo tratado apenas com hidróxido (ao centro) e cabelo tratado com hidróxido e posteriormente com as nanoemulsões (à direita).

Figura 44: Micrografia de um fio de cabelo do grupo A: a) virgem b) tratado com hidróxido.

Figura 45: Micrografia de um fio de cabelo do grupo B : a) virgem b) tratado com hidróxido.

Figura 46: Micrografia de um fio de cabelo do grupo A : a) virgem b) tratado com hidróxido.

Figura 47: Micrografia dos fios de cabelo tratado com formulação a base de óleo de coco/OFX.

Figura 48: Micrografia dos fios de cabelo tratado com formulação a base de óleo de coco/KH40.

Figura 49: Micrografia dos fios de cabelo tratado com formulação a base de óleo de buriti/OFX.

Figura 50: Micrografia dos fios de cabelo tratado com formulação a base de óleo de buriti/KH40.

Figura 51: Micrografia dos fios de cabelo tratado com formulação a base de óleo de ojon/OFX.

Figura 52: Micrografia dos fios de cabelo tratado com formulação a base de óleo de ojon/KH40.

Figura 53: Termogramas das amostras dos cabelos das mechas A, B e C.

Figura 54: Curvas referentes à derivada primeira das curvas referente a cada amostra de cabelo A , B e C.

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Determinação da concentração do tensoativo.

Equação 2: Determinação do número de hidrogênios metálicos do tensoativo.

Equação 3: Determinação das unidades de óxido de etileno do tensoativo.

Equação 4: Equação de Laplace.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Componentes da fibra capilar analisados por análise elementar.

Tabela 2: Resultado da avaliação do tamanho médio de gota a partir da variação dos componentes.

Tabela 3: Resultado da avaliação do tamanho médio de gota a partir da variação dos componentes.

Tabela 4: Formulações preparadas para determinação dos valores de HLB dos óleos vegetais.

Tabela 5: Percentual de tensoativos em cada sistema.

Tabela 6: Resultados dos dados obtidos após análise dos óleos por espectrofotometria UV/VIS.

Tabela 7: Valores de massa molar encontrados referentes ao OFX.

Tabela 8: Variação percentual do diâmetro médio das gotas após 4 meses de estudo.

Tabela 9: Legendas utilizadas para as mechas estudadas por TGA, ensaios de hidratação e ensaios mecânicos.

Tabela 10: Temperatura máxima do segundo pico de degradação das amostras de cabelo por TGA

Tabela 11: Variação percentual dos níveis de hidratação da fibra capilar comparado ao nível basal (cabelo virgem).

Tabela 12: Variação percentual das propriedades mecânicas estudadas comparando os cabelos tratados apenas com o cabelo virgem.

Tabela 13: Valores médios de força máxima na ruptura e tensão máxima na ruptura para as mechas estudadas.

Tabela 14: Variação percentual das propriedades mecânicas estudadas comparando os cabelos tratados com as formulações com o cabelo virgem.

Tabela 15: Variação percentual das propriedades mecânicas estudadas comparando os cabelos tratados com as formulações com o cabelo tratado apenas com NaOH.

LISTA DE SIMBOLOS E UNIDADES

% (m/m): Percentual massa (g)/massa (g)

%: Porcentagem

A_a : Área da região a do espectro

A_d : Área da região d do espectro

A_H : Área de um hidrogênio metílico

cm- Centímetro

g/mL: Grama(s) por mililitro

g/mol: Concentração molar

g/mol: Massa molar

h: hora

Kgf- Quilograma força

mg: Miligrama

min: Minuto

mm: Milimetro

M_n : Massa molar numérica média da amostra.

M_w/M_i : Polidispersão da amostra.

M_w : Massa molar ponderal média da amostra.

M_z : Massa molar média z.

N_{EO} : Número de unidades de óxido de etileno

Nm- Nanômetro

°C: Graus Celsius

P: Pressão de Laplace

r : Raio da gota

γ : Tensão superficial

$\lambda_{\text{máx}}$: Comprimento de onda de absorbância máxima

$\mu\text{g/mL}$: Micrograma(s) por mililitro

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

18-MEA: ácido 18-metil eicosanóico

A/O: Água em óleo

ABIHPEC: Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos.

AFM: Microscopia de força atômica

DSC: Calorimetria exploratória diferencial

$F_{rup}^{máx}$: Força máxima na ruptura

FFM: Microscopia de força de fricção

HLB- balanço hidrofílico-lipofílico

KH40- Cremophor RH40

O/A: Óleo em água

OFX- Tensoativo a base de silicone

P.A.: Pro analyses

SEC: Cromatografia de exclusão de tamanho

SEM: Microscopia eletrônica de varredura

TEM: Microscopia eletrônica de transmissão

TGA: Análise termogravimétrica

$T_{rup}^{máx}$: Tensão máxima na ruptura

UV: Ultravioleta

UVA: Ultravioleta A

UVB: Ultravioleta B

UVC: Ultravioleta C

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVOS	24
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
3.1	A FIBRA CAPILAR	26
3.1.2	Queratina	28
3.1.3	Caracterização da fibra capilar	29
3.2	FORMULAÇÕES CAPILARES COSMÉTICAS	37
3.2.1	Xampu	37
3.3.2	Condicionadores	38
3.4	POLÍMEROS EM FORMULAÇÕES COSMÉTICAS	39
3.5	NANOEMULSÕES	44
3.6	ÓLEOS VEGETAIS	49
3.6.1	Óleo de coco	49
3.6.2	Óleo de ojon	51
3.6.3	Óleo de buriti	52
3.7	SILICONES	53
4	MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1	PRODUTOS QUÍMICOS	55
4.2	EQUIPAMENTOS	55
4.3	METODOLOGIA	56
4.3.1	Preparo e caracterização das nanoemulsões O/A	56
4.3.1.1	Seleção e caracterização dos óleos vegetais	56
4.3.1.2	Seleção e caracterização dos tensoativos utilizados	58
4.3.2	Avaliação da ação das nanoemulsões O/A em mechas de cabelo	62
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	64

5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS	64
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO SILICONE OFX-0193.....	68
5.2.1	RMN	68
5.1.2	Cromatografia de exclusão de tamanho (SEC)	70
5.1.3	Análise de tamanho e estabilidade das emulsões a partir de DLS	71
5.2	CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA CAPILAR.....	79
5.2.1	Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	79
5.2.2	Análise termogravimétrica (TGA)	86
5.2.3	Ensaio de hidratação das mechas	91
5.2.4	Caracterização mecânica da fibra capilar	92
6	CONCLUSÃO	97
7	SUGESTÕES	98
	REFERENCIAS	100

1 INTRODUÇÃO

O cabelo humano vem sendo estudado ao longo dos tempos devido a sua importância tanto social como biológica. Da antiguidade até os dias de hoje, muitos cuidados têm sido dedicados à fibra capilar. Biologicamente, o cabelo é basicamente composto por proteínas estruturais, principalmente a queratina, e também por lipídios. A queratina pode ser constituída de oito aminoácidos, sendo a cisteína o mais abundante, representando cerca de 18% do total de aminoácidos (HALAL, 2015; CRUZ et al, 2013). A queratina é uma proteína resistente e pouco reativa e, ainda, é responsável pelo suporte mecânico do cabelo, sendo quimicamente composta por carbono, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre (WANG et al., 2015; LIMA et al., 2016)

Diferentes técnicas podem ser utilizadas na caracterização da fibra capilar, dentre as quais se destacam a microscopia em suas diversas vertentes, análise calorimétrica, ensaios mecânicos, entre outros. Deste modo, pode-se observar a morfologia capilar, sua composição, as subestruturas presentes e, também, propriedades mecânicas e térmicas. Com o estudo da fibra capilar é então possível desenvolver produtos cada vez mais eficientes para o cabelo (JEON; PI; LEE, 2008; BUSHAN, 2008, LIMA, 2016; POPESCU; GAMMER 2016; LEE; KWON, 2013).

Existem diferentes formulações capilares disponíveis no mercado para o tratamento do cabelo e muitos destes produtos utilizam polímeros em sua composição, devido à versatilidade dessas macromoléculas. Geralmente, o tipo mais comum de polímero utilizado é o silicone, muito utilizado em xampus e condicionadores. Além destes, polímeros catiônicos podem ser utilizados como tensoativos e há polímeros que são utilizados como espessantes em formulações capilares (MAHAJAN, 2016; ROBBINS, 2012, EVANS; WICKETT, 2012).

Uma área muito explorada para a indústria cosmética como um todo é a nanotecnologia. Um tipo de formulação nanotecnológica muito utilizada são as nanoemulsões. Devido ao seu tamanho de gotas reduzido e fácil espalhamento, são muito atrativas por penetrarem mais internamente na região desejada. Uma nanoemulsão difere-se dos outros tipos de emulsão não apenas pelo tamanho de gota reduzido, mas também por apresentarem partículas esféricas e cineticamente estáveis. Deste modo, esse tipo de sistema coloidal se apresenta estável por meses e até mesmo anos, o que os torna atrativos para o uso em produtos cosméticos.

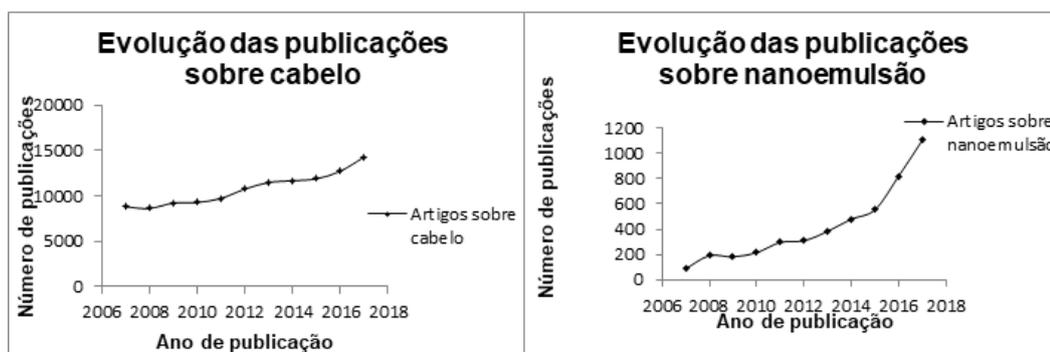
(SCHRAMM, 2005; CALDEIRON; SCHMITT; BIBETTE, 2007; MCCLEMENTS, 2012).

Diferentes tipos de tensoativos podem ser utilizados no preparo de uma nanoemulsão. Os tensoativos não-iônicos são bastante utilizados devido à possibilidade de controle entre a parte hidrofílica e lipofílica, levando à máxima eficiência nas formulações. Um exemplo são os tensoativos à base de poli(óxido de etileno), que conferem o caráter hidrofílico à molécula, e poli(óxido de propileno), que conferem o caráter hidrofóbico à molécula. (COSGROVE, 2005; GODWIN, 2004). Um tipo de tensoativo já muito utilizado para o preparo de emulsões, e que podem ser utilizados para nanoemulsões, são os silicones poliéter. Esse tipo de tensoativo apresenta boas propriedades como redução da tensão interfacial, o que os faz bons emulsionantes (PERRY, 2005).

A fase oleosa de uma nanoemulsão pode ser composta de um ou mais lipídios. Os óleos vegetais costumam ser bastante utilizados devido a sua alta disponibilidade e facilidade de preparação das emulsões. O óleo de coco é extraído da polpa do fruto do coqueiro e é bastante popular no Brasil. O óleo de buriti é outro óleo típico do Brasil, já bastante utilizado em formulações cosméticas e é encontrado principalmente na região amazônica. O óleo de ojon, também conhecido como óleo de caiaué, é extraído dos frutos de uma palmeira. Na região da América Central, é muito utilizado pelos povos nativos como produto cosmético.

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC, 2016), o Brasil é o quarto maior consumidor de produtos cosméticos; dentre estes, os produtos para cabelo ocupam também o quarto lugar entre os mais consumidos no país. O ramo cosmético nacional é o segundo que mais investe em pesquisa e inovação atualmente demonstrando a crescente demanda por pesquisa nesta área. A Figura 1 apresenta a evolução do número de artigos com o tema cabelo e também o número de artigos associados ao tema nanoemulsão entre os de 2007 e 2017 utilizando o site Science Direct.

Figura 1: Evolução do número de publicações relacionados ao tema cabelo e ao tema de nanoemulsões.



Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível observar um crescimento gradual nas pesquisas em ambas as áreas. Entretanto, ao realizar pesquisa combinando as palavras-chave “hair” e “nanoemulsion” não foram retornados artigos acerca do tema. O uso de nanoemulsões é em geral associado a diversas vias: oral, transdérmicas, entre outras. O uso para fins capilares é pouco explorado na área acadêmica, mesmo com cenário tão promissor.

Diante destes aspectos, nesta Dissertação foram desenvolvidas nanoemulsões óleo em água, contendo diferentes óleos vegetais e silicone poliéter para o tratamento da fibra queratínica após o dano químico.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo dessa Dissertação foi desenvolver e caracterizar nanoemulsões óleo em água (O/A) à base de silicone poliéter e óleos vegetais e avaliar sua ação em mechas de cabelo humano.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Seleção dos tensoativos não iônicos (polimérico ou não) e caracterização da estrutura química e da massa molar do tensoativo polimérico silicone poliéter utilizando as técnicas de espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN H^1) e cromatografia de exclusão de tamanho (SEC), respectivamente;

- Seleção e caracterização dos óleos vegetais utilizados quanto ao balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) e quanto ao comportamento de absorção por Espectrofotometria de UV/Vis.

- Desenvolvimento das nanoemulsões O/A, contendo os óleos vegetais (coco, ojon e buriti) e tensoativos não-iônicos (polimérico ou não), em processador ultrassônico, utilizando diferentes concentrações de componentes;

- Avaliação da estabilidade das nanoemulsões O/A por meio da determinação do tamanho médio e da distribuição dos tamanhos das gotas dispersas;

- Aplicação das nanoemulsões O/A selecionadas em mechas de cabelo humano danificadas e posterior caracterização dessas mechas por meio de diferentes técnicas:

- Análises de microscopia eletrônica de varredura para o estudo da morfologia do cabelo virgem e danificado, bem como avaliação da formação de filme ou não a partir do uso das nanoemulsões nas mechas.

- Análise termogravimétrica (TGA) para avaliação das perdas de massa das fibras capilares virgens, danificadas quimicamente e tratadas com as nanoemulsões selecionadas após o dano químico.

- Ensaio mecânico do tipo tração para avaliação da resistência da fibra queratínica virgem, danificada quimicamente e tratada com as nanoemulsões selecionadas após o dano químico.

- Ensaio de hidratação da fibra capilar utilizando unidade combinada de Corneometer CM825/ Skin-pH-Sebumeter pH 900/ Sebumeter CM 825 para avaliação dos valores de hidratação do cabelo virgem, danificado quimicamente e tratado com as nanoemulsões selecionadas após o dano químico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Inicialmente nesta revisão bibliográfica serão apresentados tópicos sobre o cabelo, desde o aspecto histórico, sua importância através dos anos, sua composição química e biológica, bem como as principais técnicas de caracterização da fibra com ou sem tratamentos químicos. Em seguida, serão apresentados os polímeros mais utilizados no tratamento da fibra capilar, dentre os quais destaca-se o silicone. Serão ainda abordados tópicos acerca da importância e principais técnicas de caracterização das nanoemulsões e seu uso como agente de tratamento de formulações capilares. Por fim, o uso dos óleos vegetais para tratamento da fibra capilar será discutido, ressaltando a relevância do uso desse componente em formulações cosméticas.

3.1 A FIBRA CAPILAR

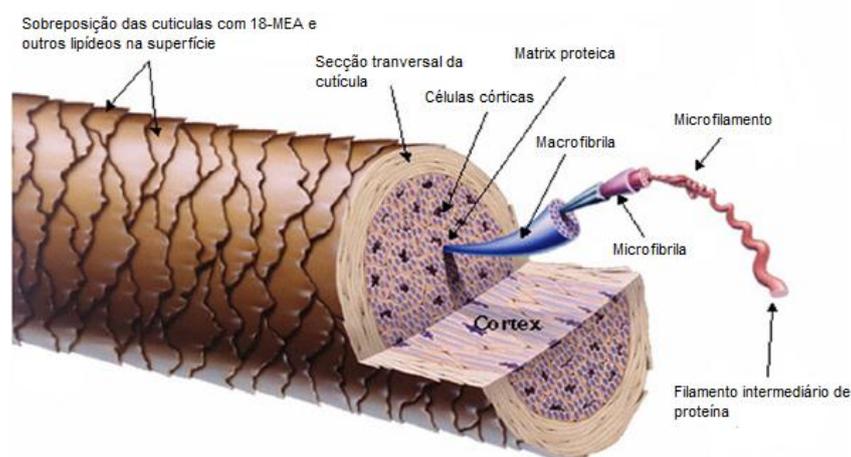
Desde o início dos tempos, o cabelo tem tido grande importância para os seres humanos. Segundo Halal (2015), os nossos mais primitivos ancestrais viam no cabelo uma forma de se manterem aquecidos. Cleópatra é retratada com seus cabelos brilhantes e bem cuidados. Na Bíblia, o personagem Sansão é retratado como um homem forte devido aos seus cabelos. O Nascimento de Vênus, quadro do pintor Botticelli retrata uma mulher com seus longos cabelos. Inúmeros exemplos ao longo da história mostram como o cabelo é importante para a sociedade em geral. Além de adorno, a função do cabelo do couro cabeludo é basicamente de proteção contra agentes externos, tais como: radiação, abrasão mecânica e queimaduras solares, mas também está associado à regulação térmica (ROBBINS, 2012).

Segundo Dias (2015) o cabelo é um sistema integrado com comportamento físico e químico peculiar, sendo composto de diferentes estruturas morfológicas complexas que agem em unidade. É basicamente dividido em cutícula, córtex e medula (Figura 2).

A cutícula protege o córtex e é composta de cutículas sobrepostas umas sobre as outras, cuja forma e tamanho variam. Sem a cutícula dura, que protege o córtex e a medula, o cabelo cairia. Além disso, a cutícula age como uma barreira para produtos químicos e, com o aumento do pH e/ou da temperatura pode ser aberta facilitando a entrada destes produtos no interior da fibra. Esta estrutura é transparente, sendo a melanina presente no córtex a responsável pela cor do cabelo. A camada mais externa da cutícula é também chamada de epicutícula,

sendo esta uma estrutura hidrofóbica. A proteção contra a água também é dada pela presença do ácido 18-metil eicosanóico (18MEA), que fica subjacente à epicutícula. Ao ser danificado, o cabelo perde sua camada hidrofóbica e, dessa forma, fica mais susceptível à entrada de água para o interior da fibra capilar e também aumenta a sensação de ressecamento e a dificuldade ao pentear (HALAL, 2015; EVANS; WICKETT, 2012; MADNANI'S; MADNANI, 2013; TANAMACHI et al., 2010).

Figura 2: Esquema representativo da estrutura da fibra capilar



Fonte: Adaptado de: <http://i.imgur.com/1lgt0bU.jpg>

A medula é a parte central da fibra capilar, não estando sempre presente e sendo geralmente encontrada em fios mais grossos (CHEONG; MCGRATH, 2013; HALAL, 2015). As células medulares são esféricas e pouco empacotadas e ao sofrerem desidratação, levam à formação de espaços na fibra capilar. Por representarem uma pequena porcentagem de massa em relação à fibra e pouca influência nas propriedades químicas e mecânicas do cabelo, a medula é pouco estudada (ROBBINS, 2012). Já o córtex representa cerca de 90% do peso do fio e é responsável pelas características mecânicas do cabelo, tais como flexibilidade e elasticidade e também pela cor do cabelo (HALAL, 2015).

De acordo com Mano e Mendes (2010), o córtex pode ainda ser subdividido em macrofibrila, microfibrila, protofibrila e a queratina; a protofibrila seria constituída da α -hélice de queratina, sendo esta, segundo os autores, “uma haste fibrosa cujo diâmetro varia de acordo com a raça e é basicamente constituída por células mortas”.

Quimicamente, o cabelo é composto por lipídios, alguns elementos metálicos como cálcio, magnésio, estrôncio, zinco, potássio, chumbo, titânio entre outros, que podem advir de fontes endógenas ou exógenas, como a poluição, e também

proteínas (representando aproximadamente 91% do peso total do cabelo) (DAWBER, 1996; HALAL, 2015). A queratina é a principal proteína presente no cabelo, podendo ser formada por até oito diferentes aminoácidos. Dentre estes, destaca-se a cistina, um aminoácido sulfuroso, principal responsável pela resistência química e estrutural do cabelo (EVANS e WICKETT, 2012).

A forma como o cabelo se apresenta é uma característica da etnicidade, onde cabelos lisos são, em geral, os asiáticos; os cabelos variando do liso ao levemente ondulado pertencem ao grupo caucasiano e cabelos cacheados ao pertencem ao grupo afro (CHEN; XU, 2011). O folículo capilar é o responsável pela produção do fio e também por sua forma (SCHLAKE, 2007). Quanto mais elíptica for a seção, mais encaracolado será o fio; o cabelo afro é o mais frágil entre os três tipos e apresenta uma seção transversal elíptica com o folículo em formato espiral e o fio mais achatado; enquanto o cabelo asiático é mais resistente e mais grosso em espessura, tendo um eixo capilar mais arredondado e formato do fio também circular. O cabelo caucasiano apresenta, em geral, uma seção transversal oval e o folículo moderadamente curvo (MCMICHAEL, 2003; BUSHAN; SESHADRI, 2008; HALAL, 2015; LINDELOF et al, 1988).

3.1.2 QUERATINA

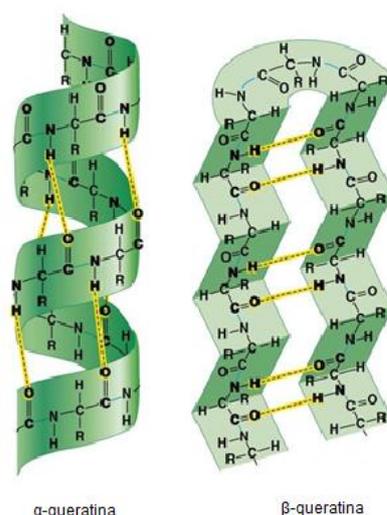
De acordo com Robbins (2012), entre 65 e 95% do peso do cabelo é dado pelas proteínas que são polímeros condensados de aminoácidos. “A principal função das proteínas é estrutural, dando suporte mecânico para membrana plasmática quando esta entra em contato com outras células ou com a matriz extracelular” (USP, 2005). A queratina é a principal proteína constituinte da fibra capilar (HALAL, 2015), sendo basicamente insolúvel e rica em cisteína, constituinte sulfuroso (WANG, 2015). Segundo Hwang e colaboradores (2014), este polímero pode ser classificado em rígido ou flexível, diferindo pela composição dos seus aminoácidos; no tipo rígido (que é o principal tipo presente no cabelo) observam-se maiores teores de cistina, enquanto para o tipo flexível o mesmo não é observado.

De acordo com Mano e Mendes (2010), a queratina se distingue de outras proteínas devido ao elevado número de ligações dissulfídicas, oriundas das ligações do aminoácido cistina. A conformação da proteína se divide em α -queratina e β -queratina. Enquanto a β -queratina apresenta a estrutura de folha pregueada, a α -

queratina tem conformação helicoidal e fornece sustentação ao cabelo (Figura 3). Materiais queratinosos são sensíveis à tensão e tem forte dependência do efeito da hidratação (WANG, 2015; Mano e Mendes, 2010).

Quanto às ligações químicas presentes no cabelo, as ligações laterais têm grande importância na estrutura capilar e, segundo Halal (2015), essas ligações são essenciais para “assentar cabelos molhados, estilizações térmicas, relaxamentos químicos e em processos de ondulação permanente”. Podem ser divididas em ligações hidrogênio, representando um terço da força total do cabelo; ligações iônicas, que são dependentes do pH, e ligações de dissulfeto, um tipo de ligação covalente forte e que não se rompe facilmente com água ou variações na temperatura.

Figura 3: Representação das duas conformações da queratina; traços amarelos: ligações hidrogênio



Fonte: <https://1.bp.blogspot.com/-SHkJrdOqe9w/VrQDRV4G3DI/AAAAAAAAAFI/oFGdl5nyl6Y/s1600/proteins-can-be-shaped-as-an-alpha-helix-a-beta-pleated-sheet-or-a-glob.jpg>

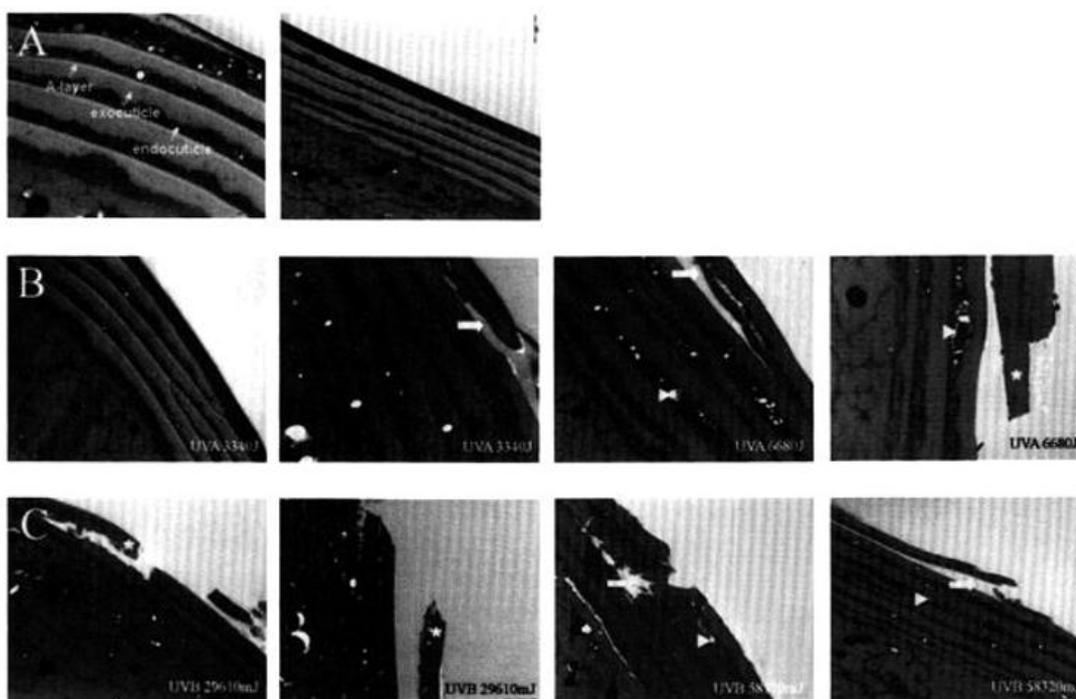
3.1.3 CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA CAPILAR

Diferentes técnicas podem ser usadas para realizar a caracterização da fibra capilar, dependendo do tipo de informação que se deseja obter. As principais técnicas usadas são a microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de transmissão (TEM), a calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA), a microscopia de força atômica (AFM) e a microscopia de força de fricção (FFM).

A principal vantagem no uso do SEM em relação ao TEM é a maior profundidade de foco que a primeira técnica oferece, fazendo com que esta seja a

técnica mais usada. Já a microscopia de força atômica (AFM) não é considerada um tipo de microscopia eletrônica, mas é muito utilizada como complemento de SEM e TEM, fornecendo dados apenas morfológicos sobre a fibra capilar (GODEHARDT et al, 2008; EGERTON, 2005). Jeon, Pi e Lee (2008), utilizaram as técnicas SEM e TEM para observar a influência dos raios ultravioleta A e B (UVA e UVB) na fibra capilar, avaliando o fio antes e após a exposição ao dano. A partir da técnica de SEM verificou-se mudanças superficiais na cutícula e com a técnica TEM mudanças mais profundas na cutícula foram notadas. A Figura 4 apresenta o resultado das análises de TEM.

Figura 4 Resultado das análises de TEM no eixo capilar: A) Antes da irradiação. B) Após a irradiação UVA. C) Após a irradiação UVB. Cabeça de seta: Buracos na endocutícula. Seta: Quebra ao longo da endocutícula devido à confluência de buracos na superfície



Fonte: JEON; PI; LEE, 2008

Nas imagens, é possível observar a fibra intacta antes da irradiação e apresentando buracos na estrutura após a irradiação. É possível observar ainda, que os danos provocados pela radiação UVB são de maior intensidade do que os danos provocados pela radiação UVA. Ambas as modalidades sugerem que estes comprimentos de onda são danosos à fibra capilar, alterando sua estrutura. Esse fato foi explicado pelos autores devido à queratina absorver principalmente o comprimento de onda UVB que leva à clivagem das ligações proteicas. A profundidade de penetração deste tipo de radiação seria em torno $5\mu\text{m}$ e, considerando que as camadas da cutícula teriam em torno entre $1,8\mu\text{m}$ e $5\mu\text{m}$, é

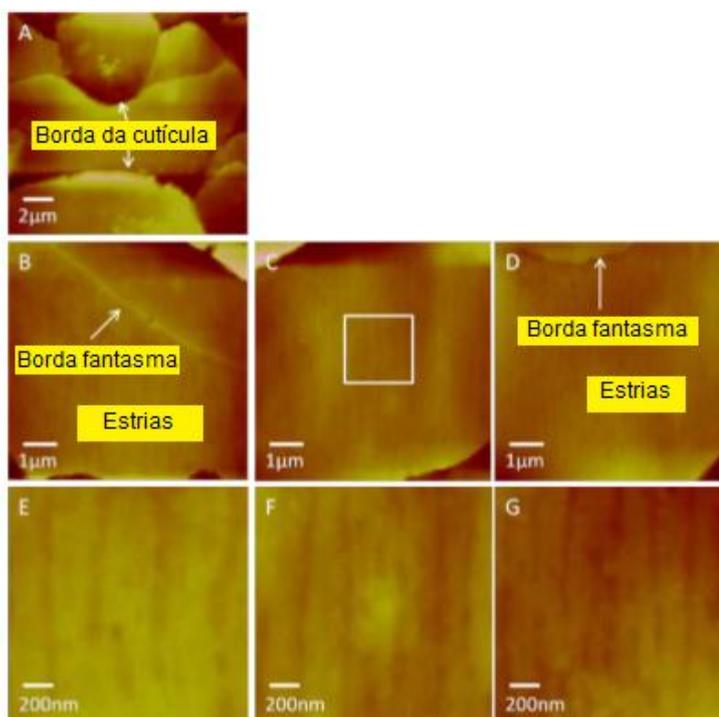
possível compreender que o dano por este tipo de radiação fique confinado às camadas mais superficiais, sendo bastante severo. Já a radiação UVA causou danos mais profundos ao córtex, alterando a estrutura bioquímica dos fios (JEON; PI; LEE, 2008).

Nikogeorgos e colaboradores (2010) realizaram estudos da morfologia capilar utilizando a técnica AFM para analisar cabelos virgens e cabelos danificados por diferentes agentes. Foram separadas cinco mechas de cabelo de um mesmo indivíduo caucasiano de aproximadamente 1 cm de comprimento, sendo coletadas com uma distância de aproximadamente 1 cm da raiz. Uma mecha de cabelo virgem foi lavada apenas com solução do tensoativo dodecilsulfato de sódio em água deionizada para remoção de detritos da superfície; a segunda mecha foi danificada com solução de hidróxido de potássio (KOH); a terceira mecha foi descolorida com uma solução preparada a partir de ureia, cloreto de potássio e hidróxido de amônio em água deionizada, misturada a uma segunda solução oxidante de peróxido de hidrogênio; na quarta mecha foi aplicado um condicionador comercial (principais componentes da fórmula são um sal de amônio quaternário e silicone) e a quinta mecha foi danificada por KOH e condicionada com o mesmo condicionador. As imagens e as medidas de fricção foram obtidas tanto em ambiente com umidade quanto seco. As análises de AFM em ambiente úmido encontram-se na Figura 5 (NIKOGORGOS *et al.*, 2010).

Ao analisar as imagens de AFM (Figura 5) observou-se que os cabelos virgens apresentavam estrias típicas de cabelos virgens e presença de detritos provavelmente provenientes da ineficácia da remoção de detritos com o tensoativo usado. Nas fibras submetidas aos tratamentos químicos, foi observada a presença de detritos na superfície, porém não foram observadas diferenças significantes na topografia dessas amostras que alterassem valores de coeficiente de fricção. Logo, a diferença no coeficiente de fricção foi atribuída a mudanças na estrutura química. Ao analisar os resultados obtidos em ambiente seco ou em presença de umidade, foi observado que, em ambos os ambientes, o coeficiente e fricção é maior para as amostras quimicamente tratadas do que para os cabelos virgens; porém, essa diferença se torna muito maior em ambientes aquosos. Este fato foi atribuído à perda da camada lipídica hidrofóbica, onde, então, o cabelo absorve uma maior quantidade de água enfraquecendo a fibra e tornando mais profunda a penetração

da ponteira do instrumento, levando a um aumento no coeficiente de fricção (NIKOGORGOS *et al.*, 2010)

Figura 5 (Colorida online) topografia realizada por AFM para as mechas de cabelo em água deionizada. A) e B) virgem; C) danificado por KOH; D) descolorido; Alta resolução E) virgem F) danificado com KOH; G) descolorido.



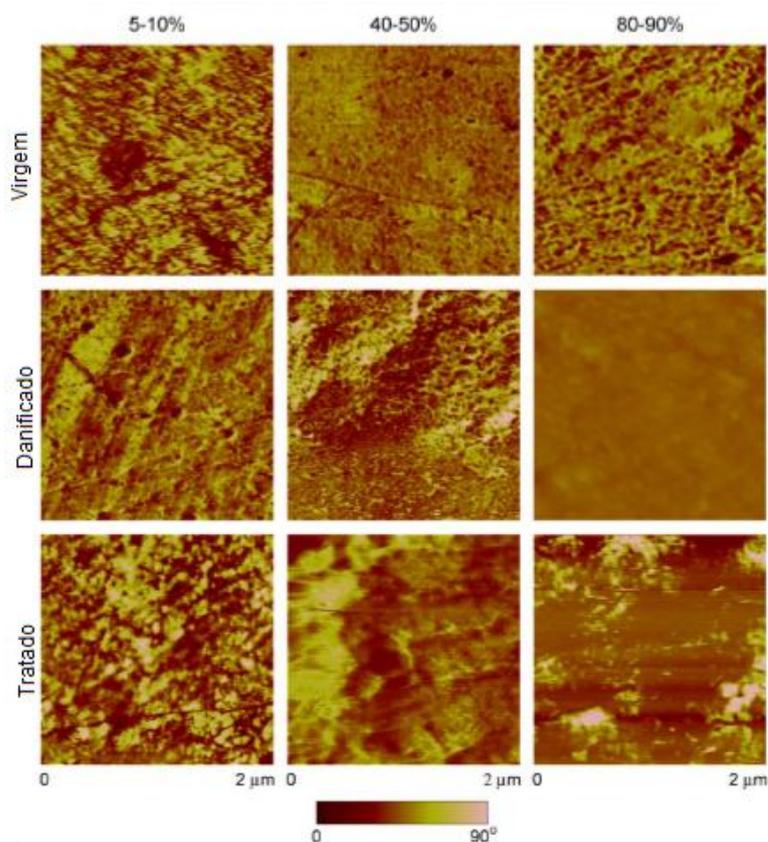
Fonte: (NIKOGORGOS *et al.*, 2010)

O efeito da umidade em conjunto com o efeito de condicionadores foi o alvo da pesquisa de Bushan e Chen (2006). Utilizando um aparelho comercial de AFM, acoplado a uma sonda de silício ligada a uma força de modulação, os autores realizaram estudos acerca das forças de adesão e módulo de Young quando na utilização de condicionadores. A umidade foi sendo variada e a temperatura manteve-se constante, utilizando amostras de cabelo do tipo caucasiano, dividido em três grupos: virgem, quimicamente danificado e danificado seguido de tratamento (BUSHAN; CHEN, 2006).

Ao analisar as imagens de AFM (Figura 6), os autores observaram que a umidade tem efeito menor em cabelos virgens devido à camada lipídica da superfície estar menos danificada e, sendo assim, o módulo de Young é pouco alterado; já as forças de adesão são maiores neste tipo de amostra, devido às forças de van der Waals. Para o cabelo danificado e o cabelo tratado observou-se a formação de uma camada de condicionador que absorve maiores quantidades de água à medida que a umidade aumenta. Em baixa umidade, essa camada colapsa e

ocorre à formação de domínios isolados de condicionador, como pode ser visto na imagem. Esse aumento da umidade para os cabelos quimicamente tratados levou à diminuição do módulo de Young, agindo como um plastificante, e também foram observadas maiores forças de adesão para ambas as amostras (BUSHAN; CHEN, 2006).

Figura 6 Imagens de contraste de diferentes superfícies de cabelo sob diferentes condições de umidade.



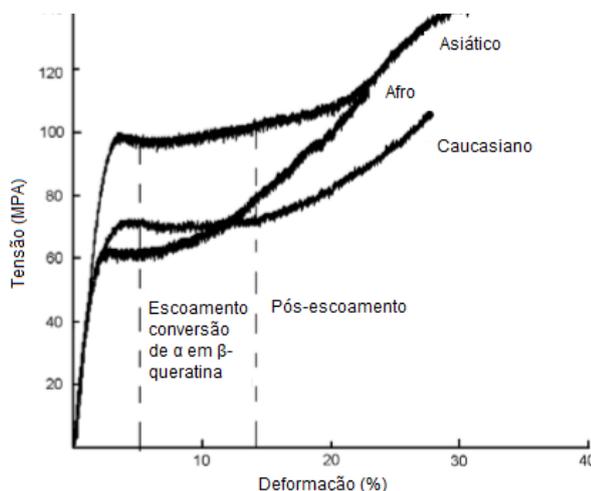
Fonte: BUSHAN; CHEN, 2006

No cabelo danificado e tratado, a camada de condicionador, embora absorva água, impede que essa água seja drenada para dentro dos fios, o que faz com que essa amostra apresente módulo de Young semelhante ao do cabelo virgem. A diminuição do módulo de Young em função da umidade ocorre devido às ligações laterais do cabelo: em alta umidade, córtex e cutícula absorvem grande quantidade de água, o que enfraquece as ligações iônicas e hidrogênio entre as proteínas no cabelo (BUSHAN; CHEN, 2006).

Bushan e Seshadri (2008) realizaram estudos de AFM junto a um teste de tensão-deformação para avaliar a diferença nas propriedades mecânicas dos diferentes tipos de cabelo (caucasiano, asiático e afro). Na Figura 7 é possível observar a curva de tensão-deformação obtida após a análise das amostras. Na

imagem, é possível observar diferenças significativas entre os três tipos de cabelo; os cabelos do tipo asiático apresentaram maior módulo elástico e o cabelo do tipo afro, o menor. A região de escoamento presente na curva é a região onde há a conversão da α -queratina em β -queratina. O ponto de escoamento é significativamente maior para cabelos asiáticos do que para cabelos caucasiano e afro, que apresentaram resultados próximos. O alongamento na ruptura também se apresentou mais elevado para o cabelo asiático e mais baixo para o cabelo afro. Os autores observaram que a etnicidade altera as propriedades mecânicas do cabelo. As baixas propriedades mecânicas da amostra de cabelo afro foram atribuídas à característica curva dos fios, que faz com que a tensão para pentear e desembaraçar os fios seja maior (BUSHAN; SESHADRI, 2008).

Figura 7 Curva de tensão-deformação obtida para os três tipos de amostra.

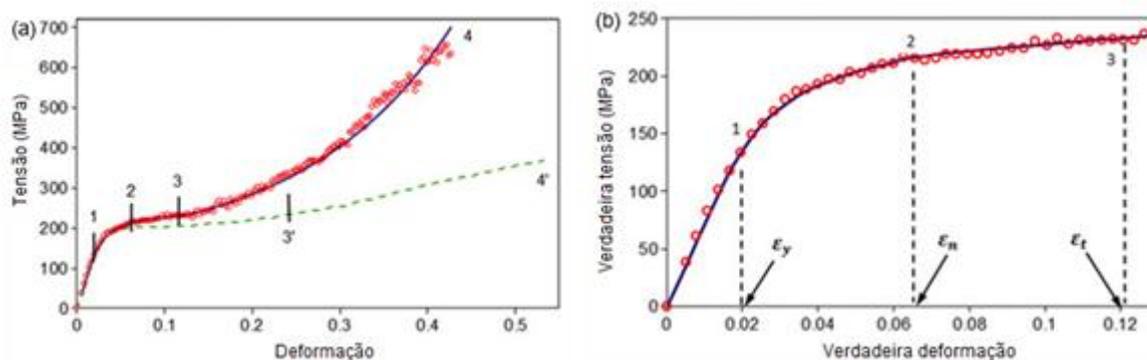


Fonte: BUSHAN; SESHADRI, 2008

Embora Bushan e Seshadri (2008) tenham usado AFM em conjunto com teste de tensão para ensaios de tensão-deformação, segundo Lee e Kwon (2012), o método mais eficaz para descrever este tipo de curva, e avaliar algumas das propriedades mecânicas do cabelo, seria usando um teste de tensão junto à captura de imagens. De acordo com os autores, este método seria mais interessante, pois traz os valores reais de tensão-deformação, diferente de uma curva de tensão-deformação da engenharia, que não leva em conta as variações de diâmetro da fibra sob aplicação de uma carga. Os testes foram realizados utilizando uma máquina de micro-teste TA com uma célula de 1kgf e imagens do cabelo foram capturadas ao longo do teste com cinco imagens por segundo. Os pesquisadores utilizaram cabelo do tipo asiático de um único indivíduo. Ao analisar as imagens, cada pixel foi convertido em aproximadamente 0,37 μm (quando o aumento na imagem foi de 10x)

e em $0,095\mu\text{m}$ (quando o aumento foi de 40x) e as variações de diâmetro puderam então ser avaliadas. Ao comparar as curvas de tensão-deformação (Figura 8a) observou-se que os valores obtidos por este método se encontram em valores mais elevados do que os valores encontrados em ensaios de tensão-deformação de engenharia. A região 1 é referente à região elástica linear, a região 2 é referente à região de transição não linear, a região 3 é a região de escoamento e a região 4 sendo referente ao rompimento da fibra. A curva representada na Figura 8b apresenta de forma ampliada o comportamento da deformação nas regiões 1, 2 e 3 (LEE; KNOW, 2007).

Figura 8: a) curva de tensão-deformação de engenharia onde a linha vermelha representa a curva de tensão-deformação verdadeira e a curva verde representa a curva de engenharia e b) curva de tensão-deformação verdadeira ampliada nas regiões 1, 2 e 3, obtida em conjunto com captura de



Fonte: Lee; Know, 2007

Outras técnicas, além das análises microscópicas, podem ser utilizadas para a caracterização do cabelo. Lima e colaboradores (2016) utilizaram diferentes métodos para investigar a fibra capilar e, dentre eles, a análise elementar (EA), a análise termogravimétrica (TGA) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC). Mechas de cabelo caucasiano, oriental e afro, com peso aproximado de 2mg cada e comprimento aproximado de 10cm, foram utilizadas para realizar as análises. As amostras foram tratadas com lauril éter sulfato de sódio e armazenadas para evitar perda de umidade. Os pesquisadores utilizaram um aparelho de análise elementar para quantificar as porcentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre nos três grupos étnicos comparando os resultados obtidos com um padrão de queratina (Tabela 1).

A partir da análise de EA, os autores concluíram que o cabelo do tipo afro possui uma porcentagem menor de hidrogênio do que os outros dois grupos.

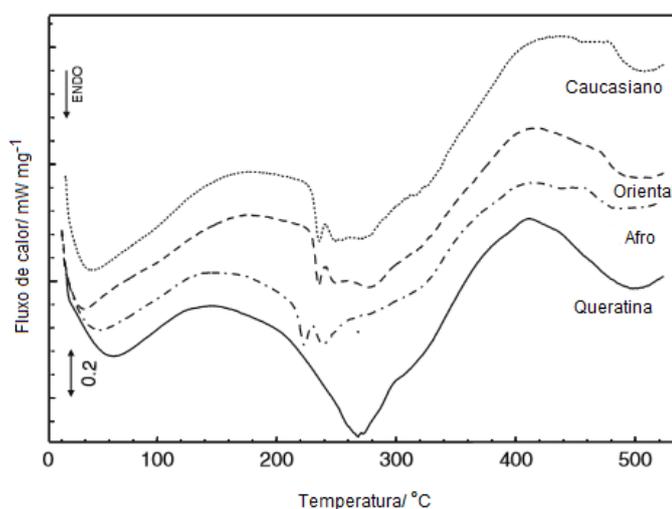
Ao realizar a análise de TGA, os autores obtiveram resultados que corroboraram com os obtidos na análise elementar, apresentando menor percentual de perda de água, confirmando o menor teor de hidrogênio. Por DSC em atmosfera inerte (Figura 9) foi observada a presença de picos endotérmicos bimodais que estão relacionados à fusão da α -queratina. Os cabelos do tipo afro apresentaram T_m menor do que os outros dois tipos (variação aproximada de 12°C), o que pode estar associado à maior fragilidade deste tipo de cabelo. Este resultado também vai ao encontro aos resultados obtidos pelas técnicas anteriormente citadas, já a água é uma das responsáveis por manter a queratina mais estável e resistente à temperatura (LIMA *et al.*, 2016).

Tabela 1: Componentes da fibra capilar analisados por análise elementar

Amostra	Carbono(%)	Hidrogênio(%)	Nitrogênio(%)	Enxofre (%)
Queratina	47,00	4,76	13,41	3,86
Caucasiano	42,96	7,31	13,81	3,64
Oriental	42,89	7,08	13,84	3,47
Afro	41,34	6,38	12,28	3,43

Fonte: LIMA, C.R.R.C., ALMEIDA, M. M., VELASCO, M. V. R., MATOS, R. J., 2016

Figura 9: Curva de DSC obtida a 10°C min⁻¹ em atmosfera inerte (50mL min⁻¹), parcialmente fechada em cápsula de alumínio contendo 2mg das amostras de cabelo caucasiano, oriental, afro e queratina animal.



Fonte: LIMA, C.R.R.C., ALMEIDA, M. M., VELASCO, M. V. R., MATOS, R. J., 2016

3.2 FORMULAÇÕES CAPILARES COSMÉTICAS

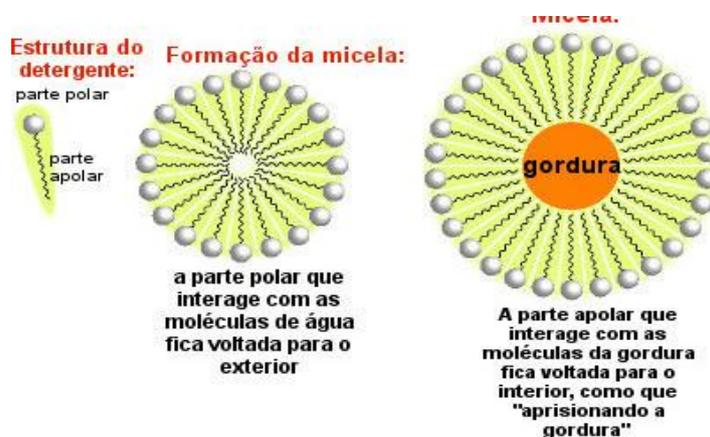
3.2.1 Xampu

Os xampus são formulações cosméticas muito populares e, segundo Powers (1972, p.73) eram originalmente um sabão ou mesmo uma mistura de sabões. Segundo Barata (1995, p. 146), os xampus atuais são em geral em forma de líquidos, cremes ou espumas e apresentam propriedades molhantes, detergentes, emulsionantes e formadoras de espuma. Os detergentes sintéticos são amplamente utilizados; no entanto, a sua função primária permanece a mesma: promover a limpeza dos cabelos e do couro cabeludo (USP, 2005, p.34).

A escolha do detergente é baseada em alguns fatores importantes, como descrito por Wilkinson e Moore (1990), onde nove fatores devem ser levados em consideração na escolha do tipo de detergente, sendo eles: “facilidade de aplicação, poder de espuma, eliminação da sujeira, facilidade de enxágue, facilidade de pentear o cabelo úmido, brilho do cabelo, velocidade de secagem do cabelo, facilidade de pentear e definir o cabelo seco e também a segurança do produto”.

A capacidade de limpeza do detergente presente nos xampus é oriunda dos tensoativos que são moléculas anfifílicas, onde a parte polar é capaz de interagir com a água e a parte apolar da molécula interage com o sebo produzido no couro cabeludo, levando à formação de micelas (Figura 10) (HALAL, 2015; EVANS; WICKETT, 2012; ZANIN *et al.*, 2002).

Figura 10: Representação esquemática da formação de uma micela a partir o uso de um tensoativo.



Fonte: <http://alunosonline.uol.com.br/quimica/xampus-que-nao-ardem-nos-olhos.html>

A proporção em massa entre os grupos polares e apolares em uma molécula de tensoativo indicará qual será o comportamento esperado, dependendo do meio utilizado (meio aquoso ou meio oleoso). Para essa classificação das melhores condições de uso de um tensoativo, foi desenvolvido um sistema de classificação chamado de balanço hidrófilo-lipófilo (HLB). Nesse sistema, quanto menor for o HLB, mais solúvel em óleo é o tensoativo e, por outro lado, quanto maior este valor, mais solúvel em água é o tensoativo (GADHAVE, 2014).

Os tensoativos podem ser de diferentes naturezas: aniônico, catiônico, anfótero e não iônico. Os do tipo aniônico, que apresenta cargas negativas, são os mais utilizados em xampus e tem bom poder de limpeza; um exemplo é o lauril sulfato de sódio, um dos tensoativos mais utilizados para xampus. São em geral de baixo custo e de fácil preparo, o que justifica seu uso em larga escala. Entretanto, por serem mais agressivos, em geral, são utilizados em combinação com outros tensoativos para amenizar as agressões à fibra. Os tensoativos catiônicos, que apresentam cargas positivas, são em geral utilizados em condicionadores por terem boa afinidade com a queratina presente no fio. Têm propriedades antimicrobianas, neutralizam as cargas negativas deixadas no cabelo após o uso do xampu e aumentam a penteabilidade dos fios. Os anfóteros, são aqueles em que a natureza das cargas depende do pH do meio e, embora sejam bem tolerados pelo cabelo, apresentam menor poder de limpeza e de espuma e são geralmente utilizados em formulações para bebês. Os tensoativos não iônicos são aqueles que não apresentam cargas e têm um fraco poder de espuma e em geral são utilizados em conjunto com tensoativos aniônicos para torná-los menos irritantes (USP, 2005; HALAL, 2015).

3.3.2 Condicionadores

De acordo com Bolduc e Shapiro (2001), os condicionadores têm a função de imitar o sebo que é naturalmente produzido pelo cabelo e é retirado na hora da lavagem pelo xampu; sendo assim, os condicionadores apresentam potencial sobre-engordurante podendo restaurar o brilho e a maciez dos fios.

Tanto o potencial sobre-engordurante como a ação anti-estática dos condicionadores atuam no aumento da penteabilidade dos fios. O cabelo tem pH entre 4-5 e, após o uso dos tensoativos aniônicos, esse valor pode ser aumentado;

por isso, os condicionadores são geralmente formulados com o pH ácido (USP, 2005, p. 40).

Além disso, o condicionador geralmente apresenta cargas positivas, devido à utilização de tensoativos catiônicos. Dessa forma, o condicionador neutraliza as cargas negativas deixadas pelo xampu, apresentando ação anti-estática, além de aumentar sua aderência às cutículas devido ao baixo ponto isoelétrico do cabelo, aumentando o brilho (DRAELOS, 2013; ROBBINS, 2002). Segundo Evans e Wickett (2012, p.106), diversos polímeros catiônicos vêm sendo estudados com a finalidade de condicionar os fios; dentre os quais se destacam a quitosana, os sais quaternários de amônio e compostos à base de silicone.

3.4 POLÍMEROS EM FORMULAÇÕES COSMÉTICAS

Mahajan (2016) destacou a importância dos polímeros em veiculações cosméticas, onde são usados com diferentes finalidades, dentre as quais se destacam tensoativos em xampus e condicionadores, umectantes, produtos para modelagem do cabelo, modificadores de propriedades reológicas, veiculação em tinturas, entre outras.

Picard e colaboradores (2013) utilizaram polímeros hidrofílicos diferentes divididos entre naturais, naturais modificados e sintéticos para analisar sua efetividade quanto às propriedades reológicas e mecânicas de emulsões. Os autores prepararam oito emulsões de óleo em água (O/W) com cerca de 1% m/m de cada polímero, conservantes, hidrocarbonetos, silicones e butilenoglicol. Após a realização dos testes reológicos, os autores observaram que os polímeros sintéticos (poli(ácido acrílico) e poliacrilamida) apresentaram maiores valores de tensão de escoamento e maior viscosidade devido à formação de géis com a fase aquosa. A goma xantana apresentou valores altos de viscosidade aparente devido à estrutura semi-rígida que suas moléculas adotam em água. Os testes evidenciaram que os géis preparados a partir das emulsões com polímeros sintéticos apresentaram-se mais consistentes do que aqueles preparados com polímeros naturais ou naturais modificados. A goma xantana apresentou resultados diferentes de ambos os grupos, pois embora tenha baixa consistência e apresente um valor intermediário de módulo de elasticidade, apresentou boa deformabilidade o que, segundo os autores, evidenciou o seu poder de aumentar a viscosidade, embora não haja formação de géis fisicamente estruturados. Ao fim dos estudos, os autores concluíram que os

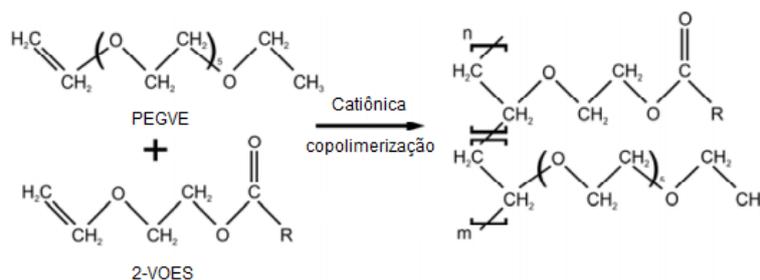
polímeros sintéticos apresentaram melhores propriedades reológicas do que os polímeros naturais (goma xantana e goma guar) e semi-naturais (Hidroxi-etil-celulose, hidroxi-propil-guar e hidroxi-propil-metil-celulose); no entanto, os autores pontuaram que a goma xantana, embora seja um polímero natural, apresentou características distintas dos polímeros de seu grupo, mostrando boas propriedades reológicas (PICARD *et al.*, 2013)

Embora os resultados de Picard e colaboradores (2013) apresentem os polímeros naturais com propriedades de interesse inferiores aos sintéticos, é necessário pensar que o uso de polímeros biodegradáveis na indústria cosmética apresenta vantagens sob o uso dos não-biodegradáveis. Os primeiros, em geral, são não reativos com o organismo e podem ser eliminados pelo corpo naturalmente, enquanto os sintéticos podem acumular-se no organismo (AMMALA, 2013).

Liu e colaboradores (2016) utilizaram polímeros para estilização do cabelo. Os pesquisadores utilizaram um filme de poliuretano para desenvolver produtos que mantenham a forma do cabelo após penteado, como uma espécie de memória; estes produtos são conhecidos como efeito de memória da forma (SME). A preparação do filme de poliuretano ocorreu a partir de uma solução contendo o polímero diluído em acetato de etila, para 6% em massa. Após a secagem, o filme obtido foi submetido a testes para análise da eficiência do SME e foi observado que o cabelo apresentou uma recuperação de até 94% à temperatura de 75°C após a deformação e esse percentual diminuiu à medida que mais deformações foram feitas, chegando a 65% em seu estado final. Ao realizar os estudos nesta temperatura, os autores sugeriram que mesmo ao utilizar água quente nos cabelos não seria alterado de modo brusco o efeito do filme.

Voronov e colaboradores (2014) atentaram-se ao uso de tensoativos de origem natural em alternativa aos tensoativos sintéticos comumente utilizados, como o lauril sulfato de sódio (SLS). Os autores utilizaram um tensoativo polimérico obtido a partir do óleo de soja (SBPS) e esperavam avaliar se nas condições de uso, este tipo de tensoativo teria desempenho comparável ao SLS. A obtenção do SBPS é mostrada na Figura 11.

Figura 11: Síntese do copolímero SBPS onde R é um ácido graxo do óleo de soja podendo ser linolato, oleato, palmitato, linolenato ou estearato.



Fonte: VORONOV et al., 2014

Após a obtenção do tensoativo, os autores realizaram estudos para averiguar a capacidade de o SBPS solubilizar substâncias pouco solúveis em água. Para tal, uma tinta hidrofóbica foi adicionada em água e observou-se que não havia absorção no espectrofotômetro naquele sistema. Ao adicionar o SBPS e medir novamente a atividade óptica, observou-se um comprimento de onda na faixa de 547nm, que foi associado à presença dessa tintura. Os autores então confirmaram que essas micelas poliméricas teriam a capacidade de sequestrarem moléculas hidrofóbicas em meio aquoso. Os pesquisadores avaliaram ainda a perda proteica (referente ao dano mecânico causado por pentear o cabelo) após o uso dos xampus contendo os tensoativos. O SBPS mostrou-se menos agressivo à fibra do que SLS, principalmente se associado à *aloe vera*; comparando ao controle feito com água deionizada, o SBPS (associado à *aloe vera*) reduziu a perda de proteína em até 23,89%, enquanto o SLS (associado à *aloe vera*) reduziu em apenas 0,24%. Ao fim dos estudos, os autores sugeriram que o uso do SBPS seria uma alternativa para diminuir o uso do SLS sem perda da eficiência do produto (VORONOV et al., 2014).

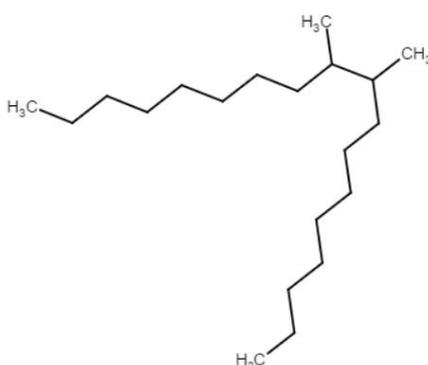
Lim e colaboradores (2010) realizaram estudos sobre o efeito de silicones utilizando apenas amostras de cabelo virgem. Comparando o uso do polidimetilsiloxilano (PDMS) e siloxilanos funcionalizados com grupos amino em diferentes concentrações e diferentes ciclos de lavagem, os autores avaliaram mudanças na topografia da fibra, brilho, penteabilidade e também adesão do silicone ao cabelo. A partir desses estudos, observou-se que os polímeros funcionalizados com grupamentos amino apresentaram melhores resultados de adesão à fibra, bem como diminuição da força para pentear o cabelo, mesmo em menores concentrações do que os silicones não funcionalizados. Esses resultados foram atribuídos pela maior absorção deste tipo de silicone pela fibra. Bushan (2008)

explicou essa maior absorção como sendo resultado da forte atração desses silicones modificados e carregados positivamente pela superfície negativa do cabelo, já que a interação eletrostática seria mais forte do que as interações de Van der Waals, que geralmente ocorrem entre polímeros não funcionalizados e o cabelo.

Haake e colaboradores (2007) fizeram um estudo comparativo do poder emoliente e de deposição de um hidrocarboneto (o dideceno hidrogenado – Figura 12) e silicones. O hidrocarboneto estava presente em xampu formulado pelos autores, enquanto os silicones estavam presentes em formulações comerciais.

Amostras de cabelo caucasiano foram utilizadas neste estudo e cada mecha foi tratada com 1g de xampu para cada 1g de cabelo. Ao realizar espectroscopia de emissão óptica por plasma acoplado (ICP-OES), os pesquisadores observaram que a quantidade de silicone absorvido é quase dez vezes maior do que a quantidade de dideceno hidrogenado absorvido, mostrando que a fibra capilar adere preferencialmente ao silicone do que ao hidrocarboneto. Concomitantemente, com a maior deposição de silicone na fibra, ocorreu uma diminuição da força necessária para pentear os cabelos. O xampu com silicone apresentou uma redução de aproximadamente 80% com apenas uma aplicação, enquanto o xampu contendo dideceno apresentou uma redução de aproximadamente 70% (HAAKE et al., 2007).

Figura 12: Estrutura química da molécula de dideceno hidrogenado



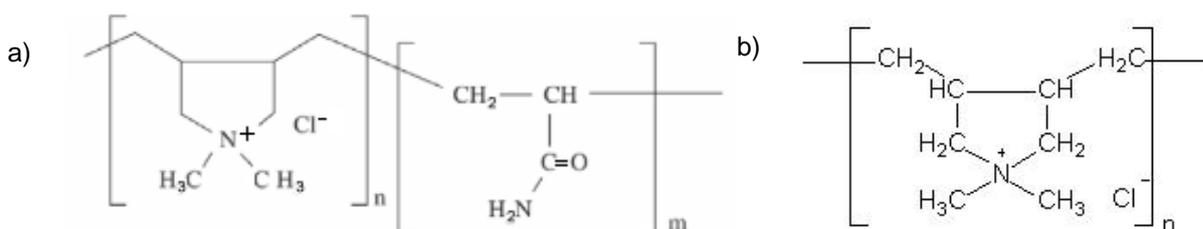
Fonte: <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/structure/viewer/68649-11-6>

Jordan e colaboradores (2009) também realizaram estudos sob a deposição de silicone na fibra capilar, porém associado a polímeros catiônicos, onde um dos objetivos foi avaliar a penteabilidade úmida dos cabelos. Os autores utilizaram uma emulsão de silicone não especificada, proveniente da empresa Dow Corning, em conjunto com polímeros poliuretano 10 (PQ10) e goma guar catiônica como controle e mais outros quatro polímeros diferentes - poliuretano 11, 6, 47 e 7- e

duas misturas. As estruturas químicas dos polímeros encontram-se nas Figuras 13 a 15 (JORDAN et al., 2009).

A força necessária para pentear as mechas de cabelo após o uso dos polímeros foi calculada utilizando um aparato para teste de tensão, onde a diferença da força necessária para pentear o cabelo com e sem o polímero foi calculada. Os pesquisadores utilizaram a goma guar e o poliqrtênio-10 como controle positivo. Dentre os polímeros analisados, o poliqrtênio-7 apresentou a maior redução na força para pentear os fios. Esse resultado foi atribuído à combinação de alta massa molar e alta densidade de carga, o que levou a uma deposição maior do polímero sobre a fibra e, conseqüentemente, reduziu a força necessária para pentear os fios (JORDAN et al., 2009).

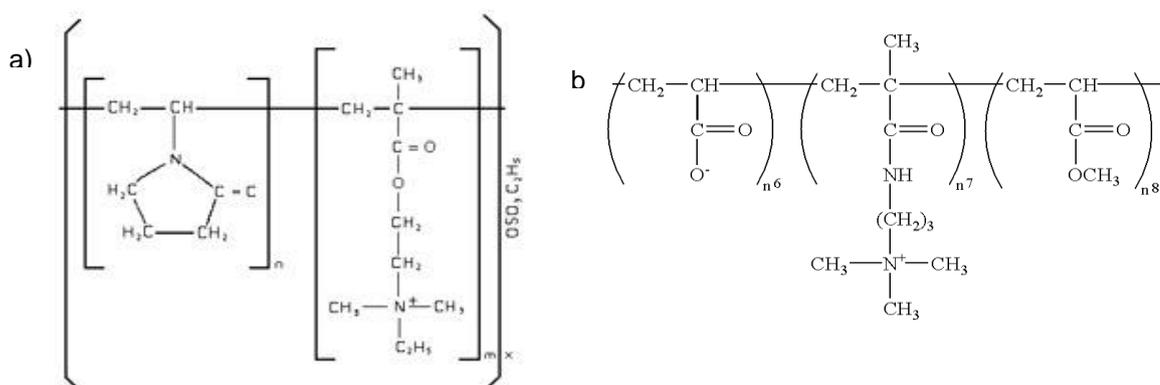
Figura 13: (a) Estrutura química do Poliqrtênio-7; (b)Estrutura química do poliqrtênio-6



Fonte: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392003000400013#figura1

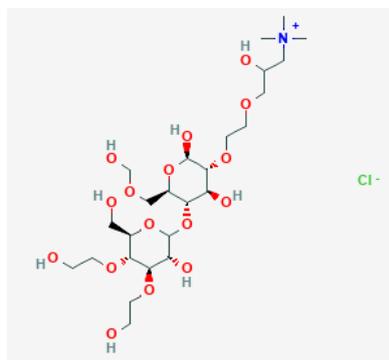
Fonte: <http://www.luyuechemical.com/pic/other/2010-07-16-08-59-587.jpg>

Figura 14: (a)Estrutura química do poliqrtênio-47; (b) Estrutura química do poliqrtênio-11



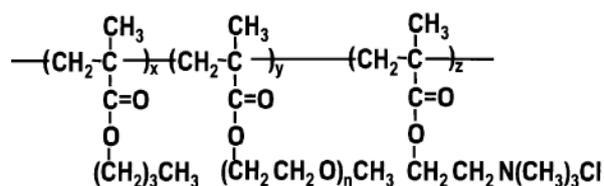
Fonte: <https://www.google.com/patents/US6709648>

Fonte: <http://www.colorific-chem.com/pages/en/cationic-copolymers.htm>

Figura 15: Estrutura química do poliquartênio-10

Fonte: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/71307057#section=2D-Structure>

Kim e colaboradores (2003) sintetizaram um filme polimérico bifásico à base de látex com grupamentos PEG (polietileno glicol) em sua estrutura com a finalidade da veiculação em produtos para modelar o cabelo. O látex foi sintetizado em uma polimerização em emulsão sem tensoativos resultando na molécula da Figura 16.

Figura 16: Estrutura química do polímero de látex bifásico

Fonte: KIM et al., 2003

As amostras de cabelo receberam tratamento com o polímero sendo impregnadas em uma dispersão 1% m/m e pH 6,5. Para observar a formação do filme no cabelo, foi utilizada a técnica de SEM onde foi possível confirmar a formação de um filme fino na superfície da fibra. Essa cobertura depende da presença de grupos catiônicos devido à interação íon-íon entre o cabelo e as cargas positivas do látex. A topologia do filme no cabelo foi analisada usando AFM onde foi observada uma camada de estrutura esférica. Os autores acreditam que seja possível a utilização desse tipo de filme em produtos de modelagem do cabelo (KIM et al., 2003).

3.5 NANOEMULSÕES

Uma dispersão coloidal é um sistema o qual apresenta partículas pequenas, gotas ou bolhas com dimensão em entre 1 e 1000nm dispersas numa segunda fase. Uma dispersão líquido-líquido é chamada de emulsão (SCHRAMM, 2005). Esse

sistema é considerado metaestável por necessitar de algum tipo de energia para o preparo e é formado por dois líquidos imiscíveis na presença de um tensoativo. Quanto a sua natureza, podem ser classificadas como emulsões do tipo óleo em água (O/A) e água em óleo (A/O). O uso de emulsões tem sido cada vez mais explorado devido às suas propriedades reológicas que variam desde um líquido newtoniano até um sólido elástico e são de interesse para a indústria farmacêutica, alimentícia, agroquímica e em outras áreas que utilizem essas dispersões coloidais para encapsulamento de ativos (CALDEIRON; SCHMITT; BIBETTE, 2007; MCCLEMENTS, 2012).

Os tensoativos utilizados para a formulação de emulsões podem ser mais lipofílicos ou mais hidrofílicos, dependendo de sua estrutura. Um tensoativo mais hidrofílico tende a formar emulsões O/A, enquanto um tensoativo mais hidrofóbico tende a formar emulsões do tipo A/O (MASON *et al*, 2006). Sendo os tensoativos moléculas anfifílicas, existe então uma relação entre a parte polar e apolar, chamada de equilíbrio hidrófilo-lipófilo (do inglês *hydrophilic-lipophilic balance* (HLB)). O HLB é determinado por uma escala numérica, onde os valores mais baixos são atribuídos aos tensoativos de caráter mais hidrofóbico e os tensoativos com valores mais altos possuem caráter mais hidrofílico (ICI Americas Inc., 1980) Sendo assim, a escolha do tensoativo para o desenvolvimento de uma emulsão deve levar em conta o HLB da fase oleosa e o tipo de emulsão que se deseja obter.

Dentre os tipos de emulsão temos as macroemulsões, microemulsões e nanoemulsões. Além do tamanho, o que diferencia os três tipos é a estabilidade. Microemulsões são termodinamicamente estáveis em equilíbrio, mas sensíveis a mudanças em temperatura e concentração. Já as nanoemulsões e macroemulsões são termodinamicamente instáveis. As nanoemulsões, devido ao seu tamanho reduzido, apresentam estabilidade cinética. Além disso, esse tipo específico de coloide apresenta uma estabilidade muito longa, por meses e até mesmo anos sem apresentar desestabilização (DOYLE *et al*, 2016). Existem divergências entre pesquisadores sobre a faixa de tamanho que se enquadra uma nanoemulsão. Alguns consideram entre 10-100 nm, enquanto alguns autores consideram que esse valor varie até 1000 nm. Entretanto, como as propriedades dos materiais são bastante alteradas quando na escala nanométrica, o tamanho exato não é considerado relevante (YUKUYAMA, *et al*, 2016; FESSI *et al*, 2004; GUTIERREZ *et al*, 2008; MCCLEMENTS, 2012, REZAEI *et al*, 2014). Considerando tamanhos

diferentes, as nanoemulsões podem se apresentar como soluções translúcidas, quando o tamanho das partículas do sistema se encontra entre 50-200 nm ou leitosas, quando o tamanho das partículas se encontra até 500 nm (YUKUYAMA, *et al*, 2016).

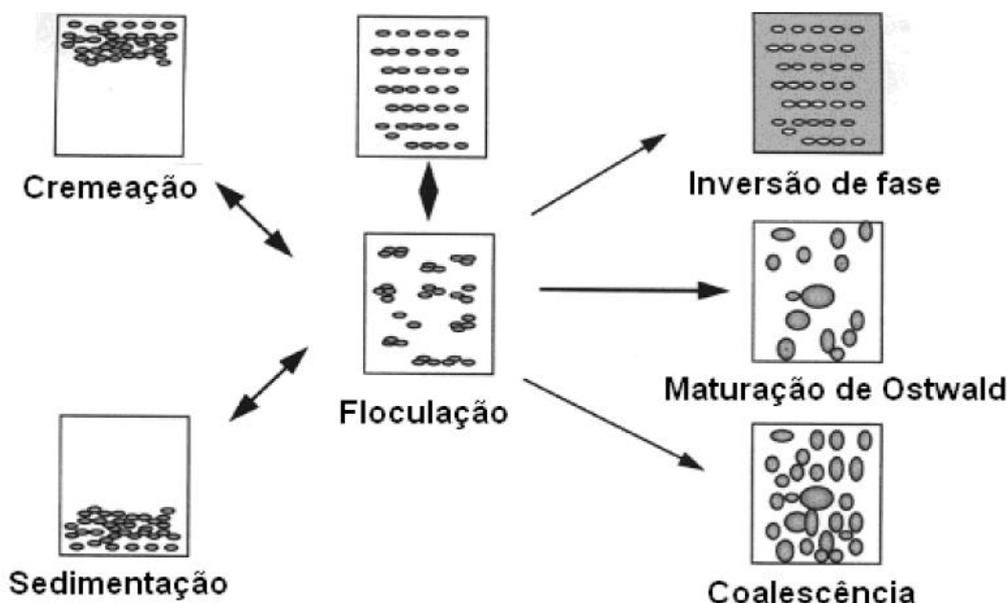
Os processos de obtenção de uma nanoemulsão podem ser basicamente dividido em dois tipos: processos de baixa energia, que utilizam basicamente o potencial químico dos componentes do sistema para preparação e os métodos de alta energia, que utilizam altas taxas de cisalhamento para a formação de gotas de tamanho reduzido (REZAEI *et al*, 2014). Na área cosmética, os métodos de obtenção de alta energia, bem como as emulsões O/A são os mais estudados (YUKUYAMA *et al*, 2016).

Os tensoativos apresentam papel fundamental na estabilização de uma emulsão: diminuem a tensão interfacial, aumentam a elasticidade da superfície e a viscosidade do sistema (SCHRÄMM, 2005). Uma nanoemulsão poderia ser obtida sem a presença do tensoativo, mas seria altamente instável (MCCLEMENTS, 2012). Os tensoativos podem ser iônicos ou não-iônicos. Os do tipo não-iônicos têm grande afinidade pela água devido às interações do tipo dipolo-dipolo nos grupos etoxilados. Uma vantagem sobre os tensoativos não-iônicos é o tamanho das cadeias hidrofílicas e lipofílicas que pode ser variado para obter máxima eficiência no uso (COSGROVE, 2005). Um tipo de tensoativo não iônico muito utilizado são os tensoativos poliméricos com cadeias de poli(óxido de etileno) (que confere o caráter hidrofílico) e cadeias de poli(óxido de propileno) (que confere o caráter hidrófobo) (GODWIN, 2004).

As emulsões sofrem diferentes processos de desestabilização, como mostrado na Figura 17. Devido o seu tamanho de gota reduzido, as nanoemulsões são resistentes à separação, cremeação, floculação e coalescência. Entretanto, essas formulações estão sujeitas ao processo conhecido como maturação de Ostwald, onde moléculas menores são agregadas pelas moléculas maiores devido à difusão molecular de óleo entre as gotas pela fase contínua. Esse processo é consequência do efeito Kelvin, onde moléculas menores possui alta solubilidade local do óleo do que gotas grandes devido à diferença na pressão de Laplace (WOOSTER; GOLDING; SANGUANSRI, 2008). Esse efeito leva ao aumento do tamanho médio de gota do sistema e sua posterior desestabilização. O uso de óleos com o mínimo possível de solubilidade em água pode ser uma forma de prevenção

desse tipo de desestabilização (MCCLEMENTS, 2012, SCHRAMM, 2005, LEAL-CALDEIRON; SCHMITT; BIBETTE, 2007).

Figura 17: Processos de desestabilização de emulsões.



Fonte: Adaptado de ABISMAIL et al., 1999

O método de espalhamento de luz dinâmico, DLS, é muito comum para avaliar o tamanho médio, distribuição e também a polidispersividade das nanoemulsões. Sakeena e colaboradores (2011) utilizaram essa técnica para o estudo da variação do tamanho das micelas de acordo com a concentração de óleo e fármacos em uma nanoemulsão de óleo de palma. As formulações analisadas foram preparadas em três etapas: a primeira etapa consistiu na mistura do tensoativo Tween 80 com éster de óleo de palma homogeneizados em agitação magnética a 25°C, em rotação de 600 rpm por 30 min. Após esse tempo, uma quantidade do fármaco ketoprofen foi adicionado e homogeneizado ao sistema. Na última etapa, água foi titulada dentro do sistema sob agitação magnética, a 25°C. Os resultados da análise de DLS foram obtidos em gráficos de distribuição de densidade pelo tamanho médio das partículas, onde também foi possível observar o perfil de distribuição de tamanho a partir da curva. Os resultados deste trabalho encontram-se na Tabela 2.

A partir dos dados da Tabela 2 foi sugerido que o aumento no teor de óleo e consequentemente diminuição do teor de tensoativo levou a um aumento significativo do tamanho de gota. Uma redução de 5% do teor de tensoativo levou a um aumento de mais de doze vezes do tamanho do diâmetro médio de gota. Os

autores atribuem este resultado ao fato de que a presença de maiores quantidades de tensoativo tendem a cobrir e estabilizar uma área maior, o que reduz o tamanho das gotas.

Tabela 2: Resultado da avaliação do tamanho médio de gota a partir da variação dos componentes

Ketoprofen (%m/m)	Óleo (%m/m)	Tensoativo (%m/m)	Água (% m/m)	Tamanho médio de gota (nm)
0	25	38	37	84,75
1,25	24,69	37,52	36,54	116,68
2,5	24,35	37,05	36,1	229,64
5	23,75	36,1	35,15	1049,62

Fonte: Adaptado de Sakeena et al, 2011

Galvão, Vicente e Sobral (2017) realizaram estudo semelhante à Sakeena e colaboradores (2011). Os autores prepararam uma nanoemulsão à base de extrato de pimenta em óleo de soja e tensoativos não iônicos, como o Span (20, 40, 60,80) e o Twen (20, 40, 60, 80). As formulações foram preparadas utilizando um método de alta energia, a homogeneização em alta pressão, utilizando um turrax para o cisalhamento do sistema. Um dos fatores observados pelos autores foi a diminuição ou aumento do teor de óleo e tensoativos e a influencia dessas proporções no tamanho de gota e na polidispersividade utilizando o método de DLS. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3.

Assim como no estudo de Sakeena e colaboradores (2011), foi possível observar que o tamanho das gotas aumentou à medida que o teor de óleo foi aumentado ou o teor de tensoativo foi diminuído. Além disso, a polidispersividade também sofreu influência pela concentração do tensoativo. Sistemas com teor de óleo maior que o de tensoativo tenderam a índices de polidispersividade maiores que sistemas com teor menor de óleo. Os autores sugeriram que é necessária uma quantidade suficiente de tensoativo para estabilizar o sistema levando a gotas menores.

Tabela 3: Resultado da avaliação do tamanho médio de gota a partir da variação dos componentes

Óleo de soja (g/100g)	Tensoativo (g/100g)	Água (g/100g)	Tamanho médio de gota (nm)	Polidispersividade
7,5	2,5	90	918 ± 67	0,399 ± 0,014
5	2,5	92,5	334 ± 10	0,316 ± 0,090
2,5	2,5	95	213 ± 2	0,165 ± 0,018
5	1,5	93,5	426 ± 23	0,323 ± 0,011
2,5	1	96,5	386 ± 8	0,270 ± 0,008
1,25	0,5	98,25	451 ± 29	0,341 ± 0,009

Fonte: Adaptado de Galvão, Vicente e Sobral, 2017

3.6 ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais são amplamente utilizados nos mais diversos setores como alimentos, cosméticos, fármacos, lubrificantes, polímeros, tintas e produção de biocombustível (FONSECA, 2009). O uso para tratamento da fibra capilar é bastante popular em países da África e Ásia. Esses óleos são conhecidos por trazer benefícios para o a fibra e folículo capilar. Devido ao poder de lubrificação dos triglicerídeos, são também conhecidos por diminuir a abrasão entre os fios, principalmente na hora do desembaraço dos fios (GODE *et al*, 2011).

Essas moléculas são compostas basicamente de ácidos graxos, ácidos carboxílicos de cadeias longas, podendo ser saturados ou insaturados (ALMEIDA, 2015). Alguns dos principais ácidos graxos saturados presentes nesses óleos são o ácido láurico, mirístico, palmítico e oleico. Para aplicação na fibra capilar é desejável que o triglicerídeo tenha cadeia linear e baixa massa molar, para que penetração na fibra capilar seja mais eficiente (MOHILE; RELE, 2003).

Ácidos graxos são utilizados em formulações capilares (como os condicionadores e xampus condicionantes) como engordurantes. Os mais utilizados são os ácidos láurico mirístico e palmítico. Esses lipídios interagem com os íons cálcio e magnésio presentes na água e depositam-se sobre a fibra capilar (ROBBINS, 2002).

3.6.1 Óleo de coco

O óleo de coco é extraído do fruto do coqueiro do gênero *Cocos nucifera* L. (família *Palmea*) (Figura 18). Este óleo contém um alto teor de ácidos graxos de

baixa massa molar, como o ácido láurico (entre 55-65%) e ácido mirístico (entre 15-25%). O óleo em geral apresenta uma coloração entre transparente e um tom pálido de marrom amarelado, além de uma alta absorvidade. A poupa do coco, de onde o óleo é extraído, é conhecida por suas propriedades antibacterianas, antifúngicas, antivirais e antioxidantes. Devido ao seu valor terapêutico, este produto do fruto do coqueiro tem sido cada vez mais utilizado em formulações cosméticas (MAN *et al*, 2009; KRISHNA *et al*; 2009; MANDAL; DEBMANDAL, 2011).

Rele e Mohile (2003) realizaram estudo no qual comparam o efeito do óleo de coco aos óleos mineral e de girassol na fibra capilar. O estudo foi realizado utilizando diferentes tipos de cabelos, sendo estes virgens ou danificados por algum processo químico ou físico. Após a aplicação dos óleos, os autores observaram os seus efeitos. Comparando os três óleos, foi observado que o óleo de coco não apenas reduziu a perda de proteína, como também formou um filme ao redor da fibra que impediu a drenagem excessiva de água para dentro dos fios, o que leva a um enfraquecimento dos fios. A superioridade do tratamento com este óleo foi atribuída a sua composição com ácidos graxos de cadeia curta, como ácido láurico, que aumentam o poder difusão para dentro da fibra queratínica (RELE; MOHILE, 2003).

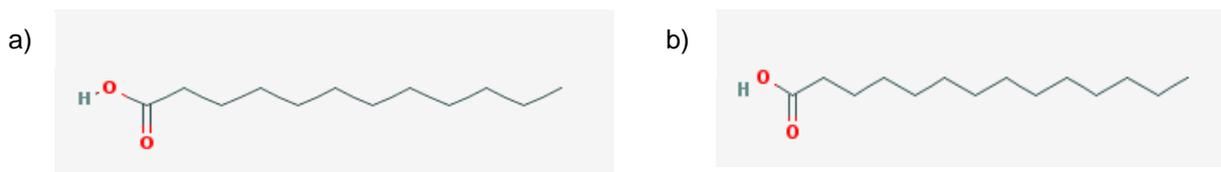
Figura 18: Imagem de um coqueiro com o fruto do qual é extraído o óleo de coco.



Fonte: <http://haisa.com.br/site/wp-content/uploads/2012/01/coconut.jpg>

O ácido láurico é também conhecido como ácido dodecanóico, um ácido graxo de cadeia linear, saturado e com 12 carbonos (C12:0) (Figura 19a). O ácido mirístico é também conhecido como ácido tetradecanóico, tem cadeia linear, saturada e possui 14 carbonos (C14:0) (Figura 19b) em sua cadeia (National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database).

Figura 19 a) Estrutura química do ácido palmítico b) Estrutura química do ácido oleico



Fonte: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/image/imagefly.cgi?cid=3893&width=300&height=300>

Fonte: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/image/imagefly.cgi?cid=11005&width=300&height=300>

3.6.2 óleo de ojon

O óleo de ojon ou caiaué é extraído da palma do gênero *Elaeis oleífera*, árvore muito comum na América do Sul e Central. Em Honduras, o povo local utiliza o óleo na alimentação e em tratamento de pele e de cabelo (LIMA et al, 2017). Do fruto da árvore (Figura 20) é extraído o óleo, rico em ácidos graxos saturados e insaturados como os ácidos palmítico, oleico, mirístico, além de uma grande concentração de vitamina E, esteróis e tocotrienós (GUTIERREZ, 2017).

Figura 11: Fruto da palma *Elaeis oleífera*.



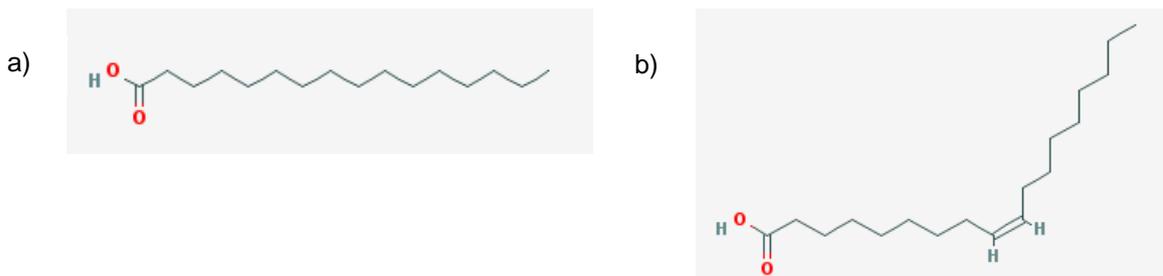
Fonte: EMBRAPA

Gutierrez (2017) realizou um estudo do perfil dos ácidos graxos presentes neste óleo. Após a extração e caracterização, foi encontrado majoritariamente como ácido graxo saturado, ácido palmítico (25-30%), e majoritariamente como ácido graxo insaturado o ácido oleico (em torno de 50%).

O ácido palmítico é também conhecido como ácido hexadecanóico, é saturado, linear e apresenta 16 carbonos (C16:0) em sua estrutura química (Figura

Figura 12 a) Estrutura química do ácido palmítico **b)** Estrutura química do ácido oleico

21a). Já o ácido oleico (Figura 21b) é também conhecido como ácido octadecanóico, apresenta uma instauração na estrutura linear e possui 18 carbonos (C18:1) (National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database)



Fonte: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/image/imagefly.cgi?cid=445639&width=300&height=300>

Fonte: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/image/imagefly.cgi?cid=985&width=300&height=300>

3.6.3 Óleo de buriti

O óleo de buriti é obtido da polpa dos frutos da palmeira buriti (Figura 22) (*Mauritia flexuosa* L). Essa espécie é muito comum no Brasil e na região amazônica, sendo assim um óleo de fácil acesso para desenvolvimento de formulações nacionais (FONSECA, 2009). Da polpa do fruto, pode ser extraído o óleo, rico em carotenoides, tocoferóis, antioxidantes e ácidos graxos, principalmente os ácidos oleico e palmítico (MANHÃES et al, 2015; NETO et al, 2005).

Esse óleo apresenta aspecto semelhante ao óleo de ojon em relação a sua cor e aspecto. A população local costuma utilizar o óleo de buriti como curativo para queimaduras, protetor solar, como anti-idade e anti-inflamatório. Embora diversos benefícios sejam associados a este tipo de óleo, a maior parte dos estudos diz respeito apenas à caracterização físico-química ou quantificação de lipídios presentes (SPERANZA et al, 2016).

Figura 13: Fruto do buriti



Fonte: <https://cdn4.ecycle.com.br/cache/images/50-600-buriti-525.jpg>

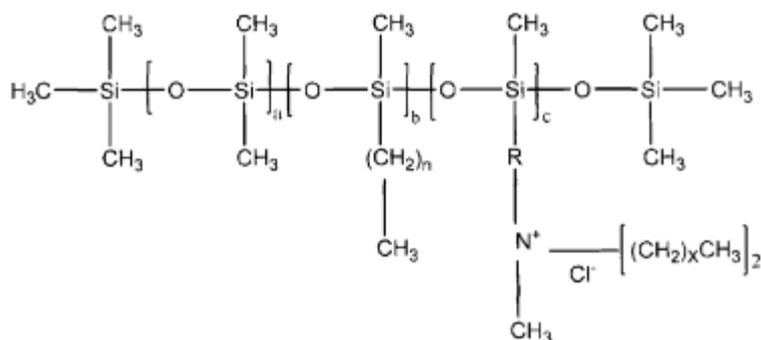
3.7 SILICONES

Silicones são polímeros que contêm em sua estrutura átomos de silício e de oxigênio, onde na cadeia principal são encontradas ligações silício-oxigênio, ligadas a grupos metil (ZHU; REETH, 2016). Segundo Robbins (2002), esses polímeros, de modo geral, interagem apenas com a superfície do cabelo. As interações químicas entre o polímero e o cabelo se dividem em ligações de valência primária (ligações covalentes e iônicas), interações polares (principalmente de hidrogênio) e forças de dispersão (forças de Van der Waals). Em caso de polímeros de alta massa molar, não apenas essas interações são importantes; a entropia torna-se um fator importante para que ocorra a interação entre o polímero e a fibra capilar. Quanto maior o grau de desorganização estrutural, mais fácil ocorre a ligação entre o polímero de alta massa molar e a superfície da fibra. Os silicones são muito utilizados em condicionares, e segundo Bushan (2008), esses produtos se depositam sobre a fibra formando um filme que, principalmente em cabelos danificados, impede a drenagem excessiva da água para dentro da fibra capilar.

Os silicones têm grande aplicação na indústria cosmética desde a década de 1970. Por serem bastante versáteis, podem ser usados para diversos fins nas formulações: aumento do brilho dos fios e da penteabilidade, proteção térmica, proteção da cor, manter o penteado, controlar o *frizz*, entre outros. Para que sua ação seja efetiva, o silicone precisa se depositar sobre o fio e esta deposição pode variar dependendo de fatores, tais como o tipo de silicone empregado, a formulação, o polímero catiônico empregado e a quantidade de lavagens. Geralmente, o que ocorre é o aumento da hidrofobicidade da fibra capilar quando esta é tratada com este tipo de polímero (ZHU; REETH, 2016).

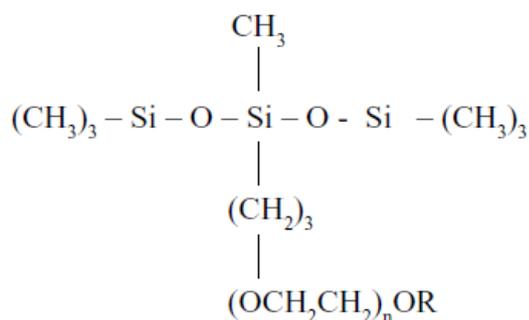
Um dos principais compostos à base de silicone utilizado são os silicones quaternários de amônio (Figura 23). Estes podem ser classificados como uma série de compostos que contêm grupos alquila e grupos de nitrogênio quaternários graxos em uma única molécula. Esse tipo de composto é muito utilizado em cosméticos devido a sua ação condicionante (O'LENICK et al, 2010).

Outro tipo de silicone muito utilizado é o dimeticone. Este polímero é muito utilizado em xampus do tipo 2 em 1 devido a sua estrutura hidrofóbica, que confere brilho à fibra (DIAS; REIS, 2015). Todavia, a sua solubilidade pode ser modificada com adição de óxido de propileno ou etileno. A adição dessas cadeias à estrutura principal conduz a uma nova classe de polímeros, os silicones poliéter.

Figura 14: Estrutura genérica de um poliquatérnio

Fonte: O'LENICK et al, 2010

Os silicones poliéteres são basicamente compostos de uma cadeia de silicone com uma ramificação contendo cadeias de óxido de etileno (EO) e/ou óxido de propileno (PO) (Figura 24). Agindo como tensoativos de caráter não iônico, reduzem a tensão interfacial da água, sendo amplamente utilizados como emulsificantes, na indústria têxtil e aditivos em tintas (SNOW; GENTLE, 1995). Devido ao caráter não-iônico, são menos agressivos à fibra capilar. A quantidade de unidades de óxido de etileno e/ou de óxido de propileno é responsável pela hidrofiliicidade do sistema, aumentando ou diminuindo o HLB do sistema. As propriedades desses compostos variam de acordo com a massa molar, estrutura molecular, teor de EO/PO, e razão siloxano/ poliéter (PERRY, 2005).

Figura 15: Estrutura molecular de um tensoativo trisiloxano

Fonte: PERRY, 2005

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os principais produtos usados na elaboração desta Dissertação estão relacionados a seguir

- Água deuterada, Sigma Aldrich, usada como recebida.
- Água destilada e deionizada, obtida no próprio laboratório.
- Álcool propílico P.A., VETEC, usado como recebido.
- Amostra de silicone poliéter OFX-0193 fluid Xiameter, Dow Corning, usada como recebida.
- Hidróxido de sódio micropérolas PA ACS, VETEC, usado como recebido.
- Mechas de cabelo humano de três indivíduos diferentes coletadas após descarte em salão de beleza.
- Óleo de buriti, Fabric Plantus Ind. Comércio de óleos e extratos, usado como recebido.
- Óleo de coco extra-virgem, Ferquima, usado como recebido.
- Óleo de ojon, Ferquima, usado como recebido.
- Tensoativo Kolliphor RH40, à base de óleo de rícino hidrogenado contendo 40 unidades de óxido de etileno em suas cadeias, Sigma-Aldrich, usado como recebido.
- Tensoativo monooleato sorbitano (Span 80), Sigma Aldrich, usado como recebido.
- Tensoativo monooleato de polioxietileno sorbitano contendo 20 unidades de óxido de etileno (Tween 20), FARMOS, usado como recebido.
- Tensoativo lauril sulfato de sódio, Sigma Aldrich

4.2 EQUIPAMENTOS

Para a elaboração desta Dissertação foram utilizados, além das aparelhagens comuns dos laboratórios, os seguintes equipamentos:

- Analisador de tamanho de partículas Zetasizer Nano ZS, Malvern¹
- Cromatógrafo de permeação em gel (SEC) Max Viscotek VE2001¹
- Densímetro DMA 4 -500 M, Anton Paar¹

- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear, modelo Mercury 300, 300 MHz, Varian¹
- Máquina de ensaio universal EMIC linha DL
- Placa de agitação e aquecimento de dez pontos RT10P IKA®-WERK 220V¹
- Processador ultrassônico Cole Parmer Instruments CPX 500¹
- Analisador termogravimétrico (TGA) modelo Q50, TA instruments ¹
- Unidade combinada de Corneometer CM 825/ Skin-ph-meter pH 900/ Sebumeter CM 825, Courage + Khazaka²
- Microscópio eletrônico de varredura Tescan VEGA 3³
- Espectrofotômetro UV-Vis. Varian Cary 50¹

1: Equipamentos localizados no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, IMA-UFRJ

2: Laboratório de Desenvolvimento Galênico, LADEG-UFRJ

3: Nucleo de Microscopia Eletrônica da COPPE- UFRJ

4.3 METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho foi dividida em: preparo e caracterização das nanoemulsões O/A e avaliação da ação das nanoemulsões O/A em mechas de cabelo humano.

4.3.1 Preparo e caracterização das nanoemulsões O/A

4.3.1.1 Seleção e caracterização dos óleos vegetais

Os óleos vegetais utilizados nesta Dissertação foram escolhidos com base na literatura e de acordo com o seu tamanho de cadeia, sendo levado em consideração a disponibilidade e propriedades. Deste modo, três óleos vegetais foram utilizados: óleo de coco, óleo de buriti e óleo de ojon.

- Determinação do balanço hidrófilo-lipófilo (HLB) dos óleos vegetais

Os valores de HLB dos óleos vegetais foram determinados de acordo com Zanin (2002), onde um par de tensoativos com valores de HLB conhecidos foi utilizado para determinar o HLB de cada um dos óleos.

Para tanto, foram preparadas emulsões seriadas com valores de HLB conhecidos utilizando os tensoativos não-iônicos Tween 20, de HLB 16, e Span 80, de HLB 4,3. Para cada um dos óleos foram preparadas formulações com valores de

HLB variando entre 4,3 e 16, calculados de acordo com a Equação 1. As formulações preparadas são mostradas na Tabela 4.

Equação 1

$$\text{Concentração de tensoativo (\%)}_a = \frac{(HLB^* - HLB B)}{(HLB a - HLB b)} \times 100$$

a – tensoativo a

HLB* - HLB desejado

HLBa – valor de HLB do tensoativo a

HLBb – valor de HLB do tensoativo b

Tabela 4: Formulações preparadas para determinação dos valores de HLB dos óleos vegetais

HLB requerido	Massa (g) Tween20	Massa (g) Span80	Massa (g) óleo	Massa (g) água
4,30	0	1,500	0,5	8,0
6,00	0,2056	1,294	0,5	8,0
6,25	0,2358	1,264	0,5	8,0
6,50	0,2661	1,233	0,5	8,0
6,75	0,2963	1,203	0,5	8,0
7,00	0,3266	1,173	0,5	8,0
7,25	0,3568	1,143	0,5	8,0
7,50	0,3870	1,112	0,5	8,0
7,75	0,4173	1,082	0,5	8,0
8,00	0,4475	1,052	0,5	8,0
8,25	0,4778	1,022	0,5	8,0
8,50	0,5080	0,9919	0,5	8,0
8,75	0,5383	0,9616	0,5	8,0
9,00	0,5685	0,9314	0,5	8,0
16,70	1,500	0	0,5	8,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

As formulações foram obtidas adicionando-se primeiramente os tensoativos na fase aquosa e, após sua solubilização nesta fase, a fase oleosa foi adicionada, sob agitação constante com agitador magnético durante 15 minutos. Estas então foram deixadas em repouso por cerca de 24 horas, à temperatura ambiente. Após o repouso, as dispersões foram avaliadas visualmente para identificar quais delas apresentaram maior estabilidade. O valor de HLB do óleo foi correspondente ao

valor de HLB da dispersão que apresentou a maior estabilidade, ou seja, que não apresentou grumos e visual separação de fases.

- *Caracterização dos óleos por espectrofotometria de ultravioleta*

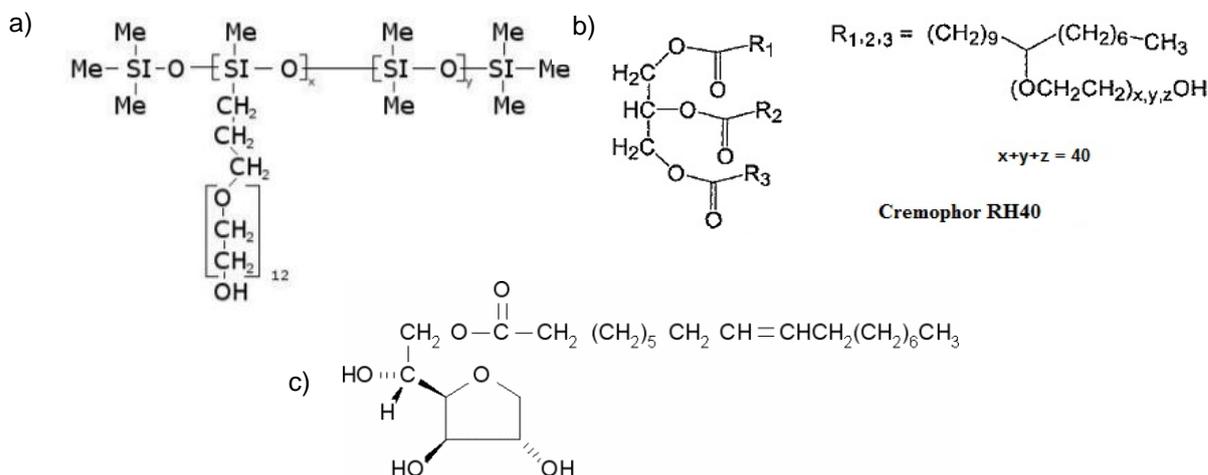
A fim de obter informações sobre o perfil de absorção dos óleos vegetais utilizados neste trabalho foram realizadas análises em Espectrofotômetro de UV/Vis. Foram preparadas soluções de concentração 3,75µg/mL de cada um dos óleos em álcool propílico. Cada solução foi individualmente analisada em cubeta de quartzo com caminho óptico de 10 mm, sendo a varredura entre 800-200 nm.

4.3.1.2 Seleção e caracterização dos tensoativos utilizados

Nesta Dissertação, três tensoativos não-iônicos foram escolhidos de acordo com seus valores de HLB, sendo eles: o silicone poliéter OFX 0193 (Figura 25a), de HLB 12; Span 80 (Figura 25b), de HLB 4,3, e Cremophor RH40 (Figura 25c), de HLB entre 14-16, conforme informado por cada um dos fabricantes.

Para identificação dos tensoativos neste trabalho foi usada a sigla SP80 para o Span 80, KH40 para Cremophor RH40 e OFX para a amostra de silicone poliéter.

Figura 16: Estruturas químicas dos tensoativos utilizados para a estabilização das emulsões a) silicone poliéter OFX b) Cremophor RH40 c) Span 80



Fontes: Dow Corning; BASF e Sigma-Aldrich

A amostra de silicone poliéter OFX, segundo o fornecedor, é composta por cadeias de silicone graftizadas com grupos de poli(óxido de etileno) (PEO).

- *Caracterização do tensoativo silicone poliéter por espectrometria de ressonância magnética nuclear*

A caracterização química do silicone poliéter OFX foi realizada a fim de confirmar sua estrutura química, bem como a composição dos grupos EO presentes na estrutura. A espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H) é uma técnica utilizada para investigação estrutural de compostos químicos. O uso da mesma permite a observação dos deslocamentos em diferentes ambientes químicos quando submetidos um campo magnético intenso.

Para a realização destas análises, a amostra de tensoativo foi solubilizada em água deuterada e analisadas através da localização e da multiplicidade dos picos existentes no espectro, para a confirmação da sua estrutura química. O espectro de RMN-¹H da amostra foi obtido em espectrômetro Mercury 300, modelo com frequência de 300 MHz, utilizando como referência interna Tetrametilsilano (TMS), à temperatura de 30°C ± 0,1°C. O tubo utilizado foi o de 5 mm e a concentração da amostra foi de aproximadamente 0,1% m/v.

- Caracterização do tensoativo silicone poliéter por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)

Para a determinação da massa molar da amostra de silicone poliéter foi utilizada a técnica de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC). Esta é uma das técnicas mais utilizadas para determinação de massa molar de polímeros e usa a relação entre o tamanho dos poros de uma coluna porosa (fase estacionária) e o tamanho das moléculas (fase móvel) (FELINGER; SEPSEY; BACKSAY, 2014). Quanto maiores as moléculas, mais rapidamente sairão da coluna, enquanto moléculas menores percorrem mais espaços dentro da coluna, tendo tempo de retenção maior.

Para a realização da análise, a amostra de OFX-0193 foi diluída para 5 mg/mL em uma fase móvel composta de solução de água ultrapura com 0,1 mol/L de nitrato de sódio e 0,02% azida sódica. 100µL de amostra foram então injetados no cromatógrafo com uma vazão de 0,8mL/min a uma temperatura de 40°C, sendo utilizados um set de colunas P2000, P3000 e P4000. O equipamento utiliza como detectores o infravermelho e espalhamento de luz. O resultado da massa é absoluto, dispensando o uso de padrões tendo o dn/dc sido calculados e apresentados juntamente ao resultado.

4.3.1.3 Preparo das nanoemulsões

Após a caracterização do silicone poliéter e dos óleos utilizados, foi realizado o preparo das formulações. As nanoemulsões, em geral, são elaboradas em duas etapas: a primeira consiste na preparação de uma macroemulsão e a segunda na nanoemulsão propriamente dita, já com utilização de energia, sendo esta alta ou baixa (DOYLE *et al.*, 2016; TADROS; IZQUIERDO; ESQUENA; SOLANS, 2004; MEHMOOD *et al.*, 2017). Nesta Dissertação, optou-se pelo método de alta energia, utilizando o processamento ultrassônico.

Baseando-se em duas metodologias descritas na literatura (REIS,2014; BARRADAS *et al.*, 2014), seis sistemas foram preparados utilizando os diferentes óleos e tensoativos, de acordo com o HLB determinado para cada óleo. A Tabela 5 apresenta as proporções entre os tensoativos que foram utilizadas na preparação de cada um dos sistemas de acordo com o HLB requerido.

Tabela 5: Percentual de tensoativos em cada sistema

	OFX m/m (%)	SP80 m/m (%)	KH40 m/m (%)
Sistema 1 (coco/OFX)	52	48	--
Sistema 2 (coco/KH40)	--	65	35
Sistema 3 (buriti/OFX)	35	65	
Sistema 4 (buriti/KH40)		75	25
Sistema 5 (ojon/OFX)	32	68	--
Sistema 6 (ojon/KH40)		77	23

Fonte: Elaborado pelo autor.

Foram utilizados dois tensoativos em cada sistema e o teor de cada um deles na mistura foi determinado de acordo com o HLB de cada óleo. Foram utilizadas concentrações de tensoativos e co-tensoativos que resultassem em uma formulação com valores semelhantes de HLB de cada um dos óleos utilizados, o que diminui o número de tentativas de obtenção de uma emulsão estável (SCHIMITDS *et al.*, 2012).

Cada sistema foi constituído inicialmente de nove misturas, onde o teor de tensoativos/óleo variou entre 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2 e 9:1. Ao fim do preparo de cada mistura, estas foram homogeneizadas com auxílio de agitação magnética por 15 minutos com 1579 mg de água. Após esse período, cada amostra foi processada por 1 minuto em ultrassom em potência de 500W e amplitude de

40%, utilizando banho de gelo. A cada amostra foram então adicionadas as seguintes alíquotas de água 1754mg, 3031mg, 6193mg, 7143mg e 16667mg, ocorrendo o processamento em ultrassom entre cada adição. Concluída esta etapa, as formulações preparadas foram levadas para agitação magnética por 15 minutos antes de serem armazenadas para as análises posteriores.

4.3.1.4 Caracterização das formulações

Após a etapa de preparo, as formulações foram caracterizadas quanto ao diâmetro médio e distribuição do tamanho das gotas utilizando a técnica de espalhamento de luz com o uso do equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, UK). Este mesmo tipo de análise foi utilizado para avaliar a estabilidade das nanoemulsões obtidas de acordo com o tempo; as análises foram feitas em triplicata após uma semana do preparo de cada formulação e sua estabilidade acompanhada a cada 30 dias.

O espalhamento de luz dinâmico, o DLS (Dynamic Light Scattering), tem como base as medidas de espectroscopia de correlação de fótons, resultantes do movimento browniano das partículas do sistema. Partículas pequenas e isométricas tem tendência a se difundir com mais rapidez que partículas grandes; esse fato leva a flutuações mais rápidas na intensidade da luz de espalhamento quando comparado a partículas maiores. (AVENDANO-GOMEZ *et al.*, 2005; SADURNÍ *et al.*, 2005).

Ao ser incidido sobre a amostra, a maior parte do laser passa de forma retilínea através da amostra, enquanto uma parte sofre espalhamento pelas partículas presentes no sistema. Como uma partícula espalha luz em todas as direções, é possível colocar um detector em qualquer posição e ainda detectar o espalhamento (POHLMANN, 2002).

A leitura das amostras foi realizada em triplicada, entretanto o aparelho realiza um número de medidas aleatório e correlaciona todas elas para cada medição. Após as três leituras de cada amostra, o equipamento faz o cálculo do valor médio tamanho e seu desvio padrão e apresenta os resultados em forma de tabelas e gráficos percentuais de intensidade de luz espalhada, volume e número de partículas em função do tamanho (nm). O índice de polidispersividade, PDI, calculado pelo equipamento reflete a homogeneidade do sistema. O PDI abaixo de 0,4 foi considerado satisfatório para as análises.

Por conta da utilização do método DLS pelo aparelho, alguns parâmetros precisaram ser informados tais como o índice de refração da fase dispersa, do solvente e a viscosidade da solução e da absorvância do sistema, para que assim fossem obtidos os gráficos de volume ou de número de partículas.

4.3.2 Avaliação da ação das nanoemulsões O/A em mechas de cabelo

Para avaliar a eficácia das formulações quanto à aplicação na fibra capilar, as nanoemulsões O/A consideradas mais promissoras após as caracterizações, foram aplicadas a mechas de cabelo, que foram avaliadas por SEM, TGA, ensaio de hidratação e de resistência a tração.

-Preparo e caracterização das mechas de cabelo humano

As amostras de cabelo humano utilizadas para avaliação da eficiência das nanoemulsões O/A selecionadas foram coletadas após descarte em salão de beleza. Foram utilizadas mechas de três indivíduos diferentes, sendo legendadas em A, B e C. Tais amostras de cabelo não foram submetidas a tratamentos químicos, sendo tratadas nesta Dissertação como amostras de cabelo virgem. Cada amostra recebida foi separada em 8 mechas de aproximadamente 1g e lavadas com uma solução de tensoativo lauril sulfato de sódio. Após a lavagem, as amostras foram deixadas para secagem à temperatura ambiente de 25°C por 48h, sendo posteriormente acondicionadas separadamente em sacos Ziploc®.

Para a realização dos testes de eficácia, as amostras foram previamente danificadas. Para gerar esse dano, cada mecha foi submetida a tratamento químico com hidróxido de sódio 0,1 mol/L por 30 min. Após o tempo de ação do agente químico, as amostras foram lavadas com água deionizada e acondicionadas para secagem ao natural no laboratório. Após 48h, as mechas foram então submetidas ao tratamento com as nanoemulsões O/A em imersão por 5 min, na razão de 2,5mL de nanoemulsão para cada grama de cabelo. Após o tempo de ação, as amostras secaram ao natural no ambiente do laboratório, sendo acondicionadas separadamente até a realização dos ensaios.

4.3.2.1 Caracterização das mechas de cabelo por microscopia eletrônica de varredura (SEM).

Para avaliar a morfologia das mechas virgens, quimicamente danificadas e quimicamente danificadas e tratadas com as nanoemulsões, foi utilizada a técnica

de microscopia eletrônica de varredura. A partir do uso de SEM é possível obter imagens e avaliar a morfologia da fibra capilar (KALIYADAN et al., 2016).

Para a análise, os fios de cabelo de cada mecha foram cortados em segmentos de aproximadamente 2 cm e fixados em fita condutora de carbono dupla face em uma placa de alumínio, sendo devidamente identificados. As amostras receberam um recobrimento de ouro por 30 segundos. Foram feitas imagens com aumento de 950x.

4.3.2.2 Caracterização térmica da fibra capilar utilizando Análise Termogravimétrica (TGA).

Análises termogravimétricas são bastante comuns para avaliar as propriedades térmicas de fibras capilares. A partir do uso da técnica é possível estudar o comportamento da fibra a partir das perdas de massa do sistema. Para execução das análises foram pesados em panelinha de platina 4g de cada mecha, que foram cortada em pedaços menores que 1 cm. A análise foi feita utilizando o analisador termogravimétrico (TGA) modelo Q50, TA instruments, entre 24°C e 600°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.3.2.3 Caracterização das mechas quanto à hidratação utilizando o Corneometer

As mechas de cabelo (virgens, quimicamente danificadas e quimicamente danificadas e tratadas com as nanoemulsões) foram analisadas quanto a sua hidratação utilizando uma unidade combinada de Corneometer CM825/ Skin-pH-Sebumeter pH 900/ Sebumeter CM 825. Após o tratamento, secagem e armazenamento, cada mecha foi analisada em três pontos diferentes, à temperatura ambiente, sendo obtidos valores de hidratação em uma escala arbitrária. Quanto maiores os valores, maior o nível de hidratação para cada amostra. A média e desvio padrão para cada mecha foram calculados.

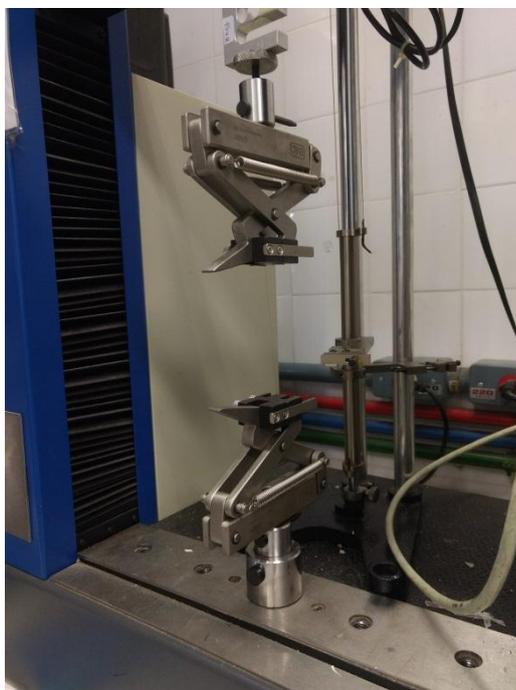
4.3.2.4 Caracterização das propriedades mecânicas das mechas de cabelo.

As propriedades mecânicas da fibra capilar estão diretamente ligadas ao córtex, pois é esta subestrutura que fornece a característica estrutural ao fio de cabelo. Quando ocorre um tratamento químico que modifica a integridade física da fibra, a ruptura dos fios pode ocorrer, levando ao que é conhecido como queda capilar (ROBBINS, 2002, HALAL, 2015). Para estudar o efeito das nanoemulsões O/A após o tratamento químico, foi realizado o ensaio mecânico a fim de comparar a

resistência dos fios antes do tratamento químico, após o tratamento químico e após o dano químico e aplicação das nanoemulsões.

Os ensaios foram realizados utilizando a máquina de ensaios EMIC modelo DL (Figura 26), com célula de força de 10 kgf. As análises foram realizadas em triplicata e foi necessário um fio de cabelo de aproximadamente 0,18 m de cada amostra para a realização dos testes. Cada fio foi preso pelas extremidades utilizando fita crepe e a própria força da garra. O comprimento base utilizado foi de 0,1 m, e o diâmetro de 0,00003 m.

Figura 17: Aparelho de ensaio universal (EMIC) onde foi realizado o ensaio de tração da fibra capilar, que encontra-se presa nas garras do maquinário.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS

5.1.1 Determinação do HLB dos óleos de coco, buriti e ojon.

Após o preparo das emulsões seriadas, o HLB de cada óleo vegetal utilizado nesta Dissertação foi determinado a partir de observação visual (Figura 27). Para o óleo de coco, encontrou-se o valor de HLB em torno de 8,0, para o óleo de buriti foi encontrado HLB em torno de 7,0 e para o óleo de ojon em torno de 6,8. Sabendo que a escala de HLB varia entre 0-20 e os valores mais baixos são de moléculas

mais lipofílicas, nota-se que os óleos de buriti e de ojon possuem as características um pouco mais hidrofóbicas, o que pode estar relacionado ao teor dos diferentes ácidos graxos presentes. O ácido graxo predominante tanto no óleo de ojon, quanto no óleo de buriti (de acordo com o fabricante) é o ácido oleico, que apresenta uma cadeia com 18 átomos de carbono. Como a composição de ambos é semelhante, não houve diferenças significativas quanto ao HLB desses óleos. Por outro lado, o óleo de coco apresenta em sua composição predominantemente ácidos graxos de menores cadeias (ácido láurico e ácido mirístico).

Com conhecimento do HLB de cada um dos óleos, as proporções entre o tensoativo e cotensoativo foram estimadas para a obtenção de valores de HLB semelhantes de cada um dos óleos, buscando assim a obtenção de emulsões mais estáveis.

Figura 18: Formulações escolhidas visualmente como valor de HLB de cada óleo vegetal. À esquerda óleo de coco, ao centro óleo de buriti e a direita óleo de ojon.



Fonte: Elaborado pelo autor.

-Caracterização dos óleos vegetais por espectrofotometria de ultravioleta.

As radiações do tipo UV estão relacionadas a alterações da cor da fibra capilar, além de alterações no aspecto do cabelo e também alterações químicas, que podem levar à quebra do fio (JOEKES; NOGUEIRA, 2004). Alguns produtos comerciais de cuidados para cabelos possuem em sua composição agentes fotoprotetores. Os raios ultravioletas são nocivos tanto à pele quanto ao cabelo devido ao seu poder de penetração. Esses raios podem ser divididos em UVA, UVB e UVC; 95% dos raios ultravioleta que chegam a terra são do tipo UVA, aproximadamente 5% são o tipo UVB. A quantidade de raios UVC que atingem a superfície da terra não é mensurada devido a sua baixa incidência, já que a maior

parte fica retida na camada de ozônio. O que basicamente diferencia os dois principais tipos de radiação UV é o seu comprimento de onda; os raios do tipo UVA têm comprimento de onda entre 320 e 400nm, já os raios UVB têm comprimento de onda entre 290-320nm; a radiação UVC tem comprimento de onda entre 100-290nm. Este último tipo de radiação é praticamente absorvido pela camada de ozônio (BIRCH-MACHIN et al, 2012; NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM, USA). Jeon, Pi e Lee (2008) demonstraram, após estudos, que a radiação UVA e UVB são bastante danosas a fibra capilar, causando danos tanto à cutícula (em caso dos raios UVA) quanto ao córtex (caso dos raios UVB).

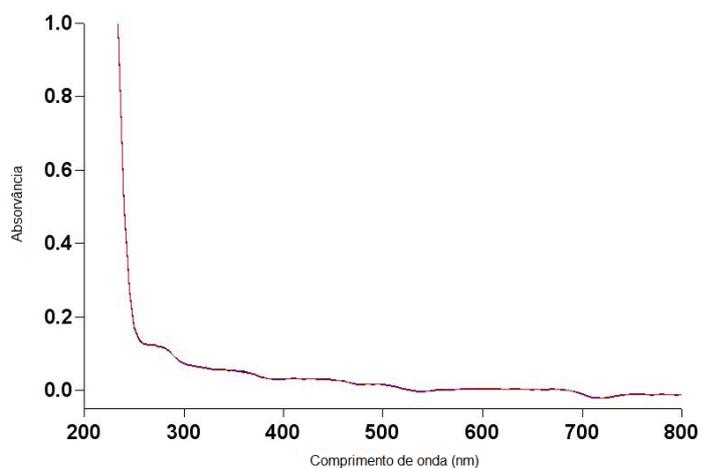
Diante desses aspectos, os óleos vegetais usados nessa Dissertação foram avaliados quando ao seu espectro de absorção da radiação UV e visível em espectrofotômetro UV/Vis, sendo os espectros obtidos apresentados na Figura 28-30, e os máximos de absorvância e comprimento de onda na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados dos dados obtidos após análise dos óleos por espectrofotometria UV.

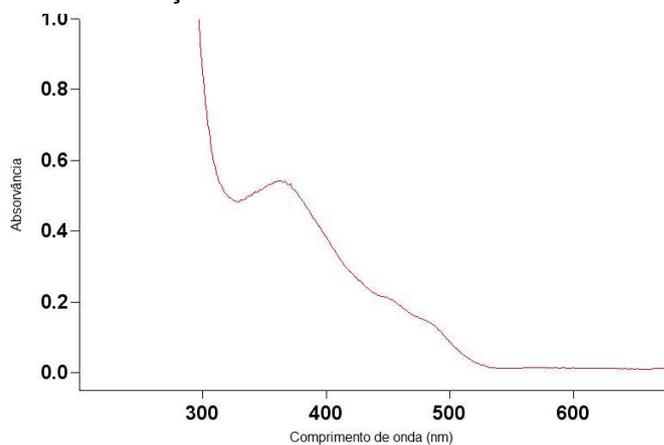
Óleo	Região que absorve (nm)	Comprimento máximo de onda onde ocorre a máxima absorção (nm)
Coco	265-294	271
Buriti	313-512	313
Ojon	313-518	447

Fonte: Elaborado pelo autor.

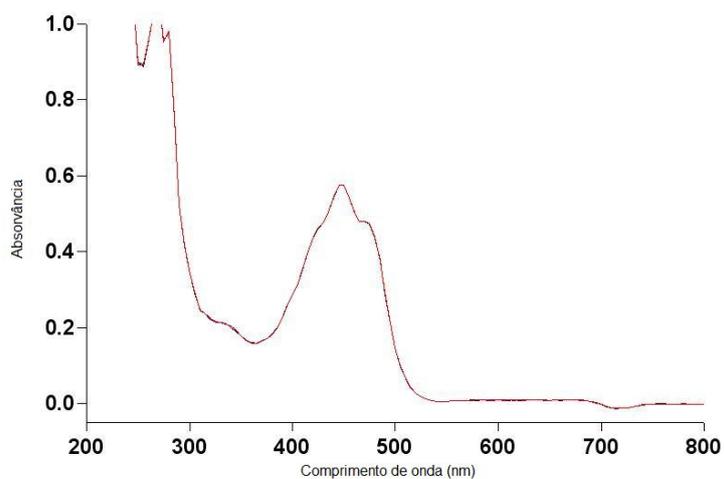
A partir da Tabela 6 é possível observar que todos os óleos escolhidos absorvem na região da radiação UVB. Entretanto, ao observar os espectros, percebe-se que a absorção para o óleo de coco (Figura 28) é menos intensa que para os outros dois óleos e que este óleo não tem absorção na região dos raios UVA. Por outro lado, os óleos de ojon e buriti apresentam absorção tanto na região UVA quanto na região UVB. Esses dados são relevantes devido à importância da proteção dos fios de cabelo contra os efeitos nocivos dos raios ultravioletas. Além de promover o tratamento da fibra capilar, é sugestivo que as nanoemulsões com esses óleos teriam fator de proteção UVA e UVB, dependendo do tipo de óleo utilizado.

Figura 19: Espectro de absorção UV do óleo de coco

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 20: Espectro de absorção UV do óleo de buriti

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 21: Espectro de absorção UV do óleo de ojon

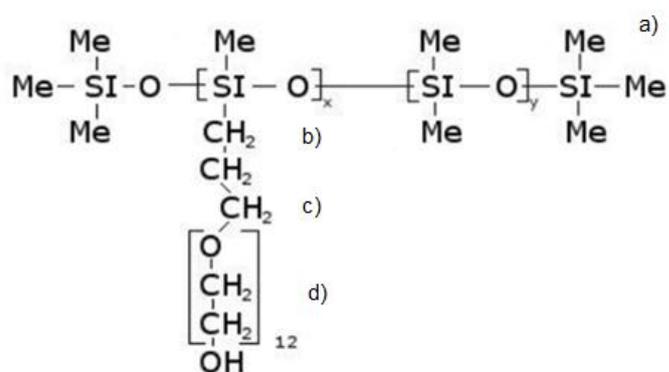
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO SILICONE OFX-0193

5.2.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A técnica de espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- ^1H) foi utilizada a fim de confirmar a estrutura química fornecida pelo fabricante para o tensoativo não-iônico OFX. Segundo as especificações do fabricante, este produto é um copolímero de silicone poliéter (Figura 31) e apresenta HLB 12.

Figura 22: Estrutura química do OFX-0193 fornecida pelo fabricante



Fonte: Dow Corning

No espectro obtido (Figura 32), as principais regiões observadas foram:

- a) 0,3- atribuído aos hidrogênios metílicos
- b) 1,37- atribuído aos hidrogênios metilênicos ligados à cadeia do silício
- c) 1,74-1,82- atribuído aos hidrogênios metilênicos próximos à cadeia de PEO (entre os grupamentos CH_2 (b) e CH_2 (d), próximos à cadeia de PEO).
- d) 3,89- atribuído aos hidrogênios metilênicos da cadeia de PEO.

O deslocamento em 2,41 ppm foi atribuído à possível contaminação por acetona utilizada na lavagem do tubo e o deslocamento em 4,80 ppm foi atribuído ao solvente utilizado, a água deuterada.

Inicialmente, pode-se afirmar que a caracterização dessa amostra de silicone poliéter confirmou a presença da cadeia de PEO na estrutura do silicone, levando ao aumento da hidrofiliabilidade do sistema. Os silicones são comumente utilizados em formulações capilares devido às interações que podem ocorrer com a fibra capilar. Entretanto, formulações deste tipo podem levar a uma acumulação do produto sobre

os fios, o que pode acarretar em opacidade da fibra capilar. A presença de uma cadeia hidrofílica na estrutura facilita a remoção deste produto durante a lavagem do cabelo evitando efeitos negativos do seu uso.

Quanto ao teor de unidades de PEO nas cadeias da amostra avaliada, sabendo-se que a região (a) corresponde aos hidrogênios metílicos (CH₃), foi possível atribuir que a área desta região dividida por 12 unidades (quatro unidades metílicas) irá fornecer a área correspondente a 1 hidrogênio (A_H), Equação 2.

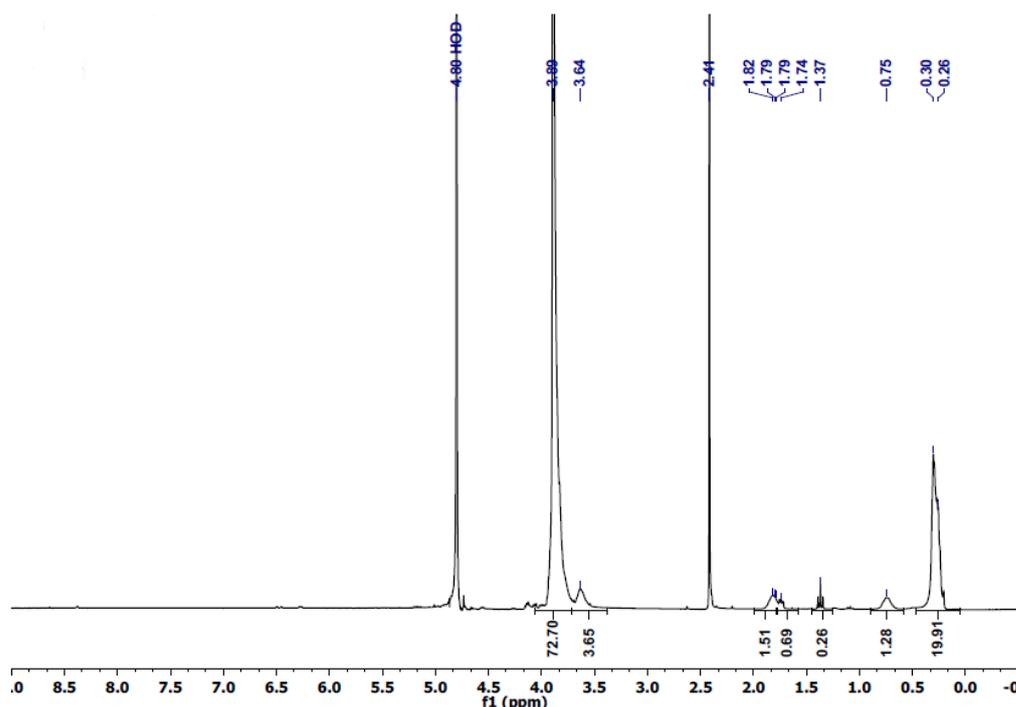
$$A_H = A_a \text{ (hidrogênios metílicos)} / 12 \quad \text{(Equação 2)}$$

O número de unidades de óxido de etileno (N_{EO}) foi calculado usando o mesmo princípio de relação de áreas, utilizando a Equação 2, sendo A_a, a área da região (a) do espectro.

$$N_{EO} = A_e / 4A_H \quad \text{(Equação 3)}$$

O número de unidades de PEO encontrado foi de aproximadamente 12, sendo o mesmo valor informado pelo fabricante. Deste modo, o HLB utilizado nessa Dissertação para o cálculo do teor desse tensoativo para o preparo das nanoemulsões desenvolvidas foi o mesmo informado pelo fabricante.

Figura 23: Espectro de ressonância magnética nuclear referente ao tensoativo OFX.



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.2 Cromatografia de exclusão de tamanho (SEC)

A análise de SEC para o tensoativo silicone poliéter OFX revelou dn/dc de 0,0677 e os seguintes valores de massa molar (g/mol) (Tabela 7) :

Tabela 7: Valores de massa molar encontrados referentes ao OFX

Mn	Mw	Mz	Mw/Mi
240.654	253.117	277.368	1,052

Mn: Massa molar numérica média da amostra.

Mw: Massa molar ponderal média da amostra.

Mz: Massa molar média z.

Mw/Mi: Polidispersão da amostra.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de massa molar fornecido pelos fabricantes dos tensoativos Span 80 e Cremophor RH40 é de respectivamente 428,62 g/mol e 2500g/mol, valores muito diferentes do encontrado para o silicone poliéter.

A massa molar de silicones poliéteres acarreta em algumas diferenças de propriedade que devem ser levadas em consideração para o melhor desempenho da formulação. A baixa massa molar leva a uma redução mais acentuada da tensão interfacial da água devido à maior mobilidade das moléculas menores. Entretanto, o aumento da massa molar leva ao aumento da viscosidade, o que pode elevar a substantividade do silicone e, conseqüentemente, o brilho do cabelo (PERRY, 2005). Polímeros com massa molar em torno de 10.000 Da tendem a difundir mais facilmente para dentro da fibra; polímeros com massa molar até 500.000Da, podem difundir até certo ponto e também formar filme, principalmente em cabelos danificados quimicamente (como em caso de cabelo descolorido). Já polímeros com massa molar em torno de 600.000 tendem a se acumular na superfície da fibra. O aumento da massa molar está intimamente ligado ao aumento do tamanho das cadeias poliméricas e, quanto maior esse parâmetro, maior a quantidade das interações de Van der Waals. O aumento da adesão do polímero pode ser atribuído à influência das interações químicas entre este e a fibra capilar. O OFX apresentou massa molar mediana de acordo com a análise de SEC, o que leva a acreditar que o

uso das formulações com esse polímero pode difundir parcialmente para dentro da fibra (ROBBINS, 2002, DIAS; REIS, 2015).

5.1.3 Análise de tamanho e estabilidade das emulsões a partir de DLS

Após o preparo das formulações apresentadas na Figura 33, o tamanho médio das gotas presentes em cada uma das formulações dos seis sistemas foi analisado pelo método DLS, a fim de escolher a formulação mais adequada para o tratamento das fibras levando em consideração o tamanho médio e, também, a estabilidade física das nanoemulsões.

Figura 24: Exemplos de algumas das nanoemulsões preparadas e analisadas.

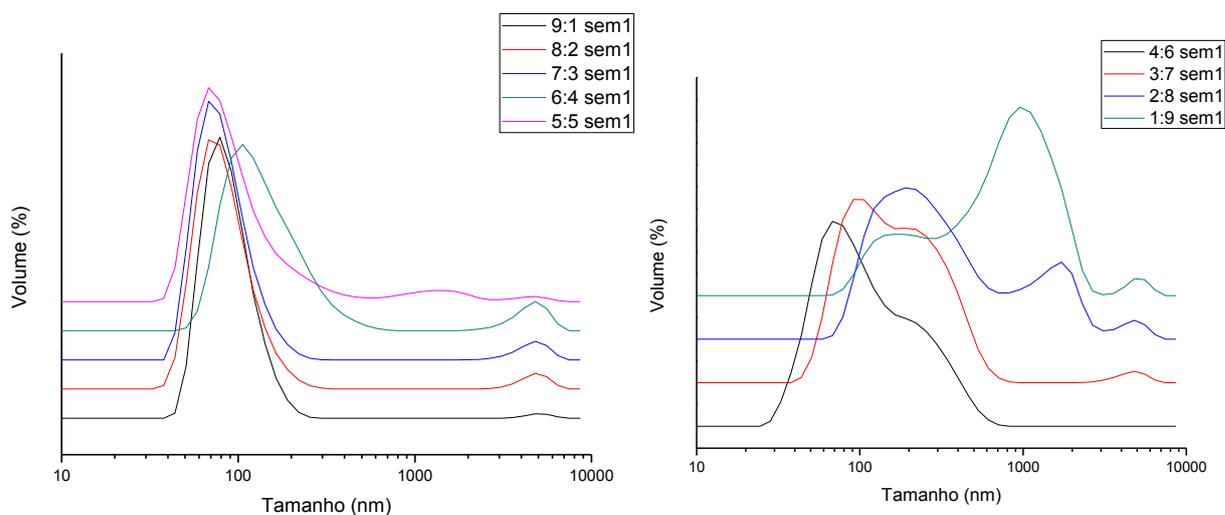


Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.3.1 ANÁLISE DO DIÂMETRO MÉDIO DAS MICELAS DAS FORMULAÇÕES À BASE DE OFX

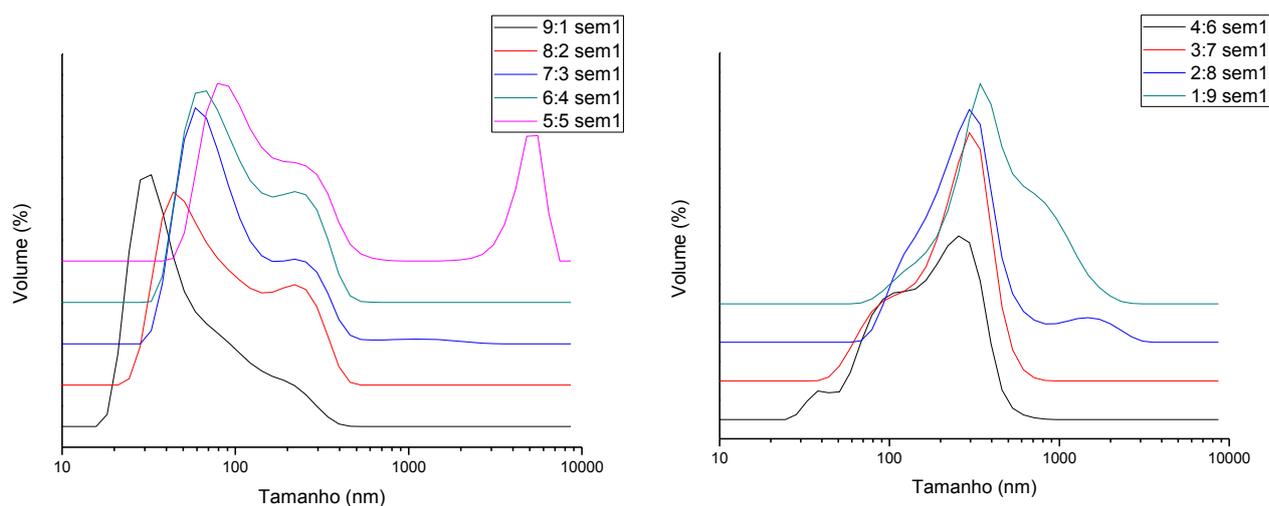
O tamanho médio das gotas presentes nas nanoemulsões mostrou-se dependente da razão tensoativo/silicone para os três óleos estudados, como mostrado nas Figuras 35-37. Quanto maior o teor de óleo adicionado, maior o diâmetro médio das gotas e também o valor de PDI (MEKHLOUFI et al., 2016; SAKEENA et al, 2011).

Figura 25: Distribuição de tamanho médio de gota das nanoemulsões a base de óleo de coco/OFX



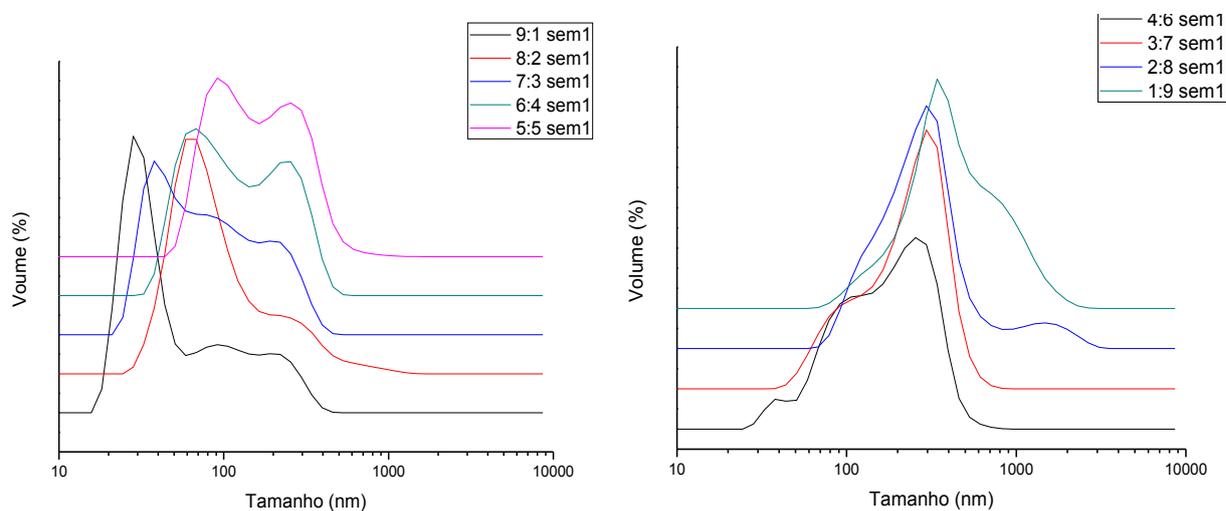
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 26: Distribuição do tamanho médio de gota das nanoemulsões a base de óleo de buriti/OFX



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 27: Distribuição de tamanho médio das gotas das nanoemulsões a base de óleo de ojon/OFX



Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma semana após o preparo das nanoemulsões foi possível observar que as formulações à base de óleo de coco (Figura 34) apresentaram distribuição estreita e tamanho médio de gota em torno de 100nm até a proporção 5:5 (tensoativos/óleo) quando formuladas com o tensoativo OFX. O reduzido tamanho de gota pode estar relacionado a sua composição; o óleo de coco é basicamente composto de ácidos graxos de cadeia curta, como o ácido láurico. Aproximadamente 50% dos triglicerídeos presentes no óleo de coco têm 12 átomos de carbono em sua estrutura (MISURCOVA et al, 2015). Além disso, o ácido láurico é dotado de linearidade estrutural; essa característica facilita o empacotamento da molécula (SOLOMONS; FRYLHE, 2009), o que pode levar a uma conformação menor dentro da micela.

Entretanto, utilizando o óleo de buriti ou de ojon (Figura 35 e 36), a aparência das curvas mostrou-se diferente quando comparadas às curvas obtidas para as formulações contendo óleo de coco. As curvas para esses óleos não se apresentaram estreitas, revelando um aumento no PDI em relação ao primeiro óleo utilizado. O tamanho médio de gota apresentou-se semelhante para os três óleos, ainda que tenha sido observado um comportamento crescente deste parâmetro de acordo com o tipo de óleo. É possível que esse comportamento esteja atrelado à diferença no tamanho das cadeias dos ácidos graxos presente em cada óleo. Ali e colaboradores (2016) avaliaram nanoemulsões formuladas por métodos de alta pressão utilizando fases oleosas diferentes. Ao realizar o estudo do diâmetro das micelas, foram observadas diferenças entre o tamanho das gotas formadas. Quando a fase oleosa era composta de um triglicerídeo de cadeia curta, o tamanho das gotas decaía. O mesmo não foi observado para os triglicerídeos com maiores tamanhos de cadeias.

O óleo de buriti, apresenta em sua composição lipídica aproximadamente 75% de ácido oleico (C18:1) e cerca de 19% de ácido palmítico (C16:0) (SILVA et al, 2011); o óleo de ojon, apresenta perfil lipídico bastante semelhante, apresentando em torno de 50% de ácido oleico e em torno de 25% de ácido palmítico (GUTIERREZ, 2017). O ácido palmítico, embora linear, apresenta uma cadeia carbônica maior do que a do ácido láurico. Já o ácido oleico, apresenta uma cadeia longa e uma insaturação, o que dificulta a rotação e empacotamento da molécula, o que levaria a uma diminuição das micelas. Além disso, o aumento da cadeia dos

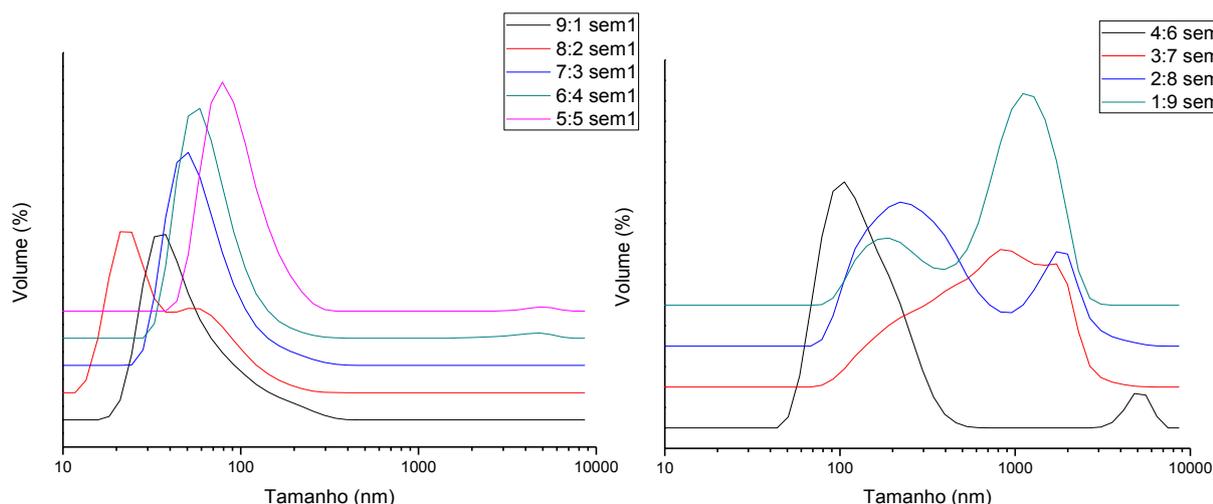
triglicerídeos leva a um aumento da viscosidade, fator que também pode levar ao aumento do tamanho das micelas (WOOSTER, GOLDING, SANGUANSRI, 2008).

Embora exista uma diferença de distribuição do tamanho de gotas, este resultado não foi considerado um fator negativo para a eficácia das nanoemulsões. Ainda que a divergência no tamanho das gotas possa levar a uma desestabilização mais rápida do sistema (devido à maturação de Ostwald), esse também pode ser considerado um ponto chave para a penetração dos ativos em diferentes níveis da fibra capilar. Embora um menor tamanho de partícula possa penetrar em áreas mais profundas do folículo capilar, Friedman, Rosen e Landriscina (2015) abordaram em seu trabalho que partículas de até 700nm têm poder de penetração no folículo capilar.

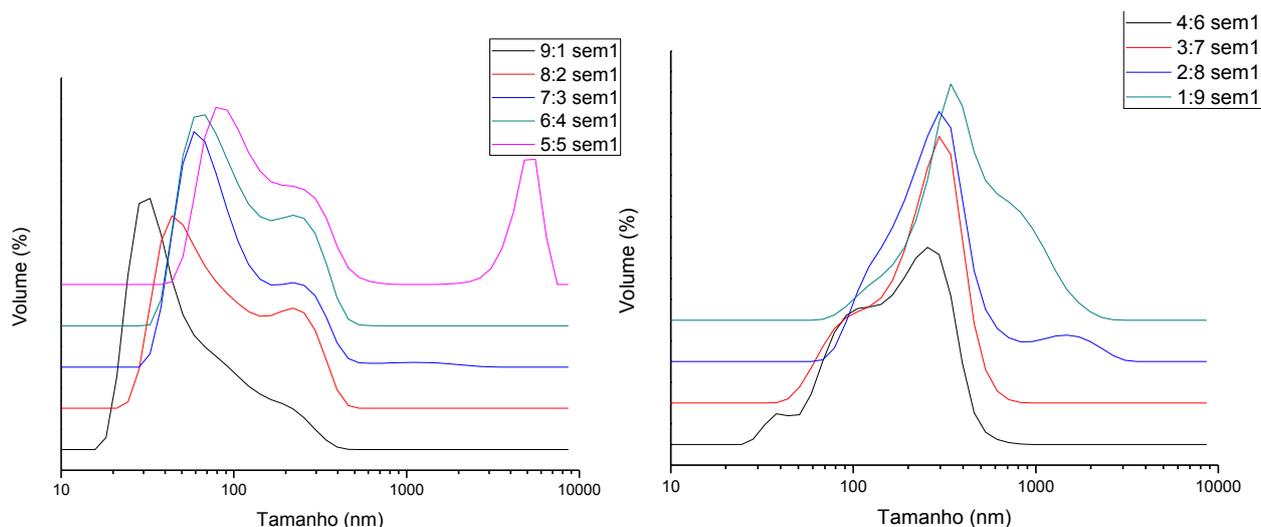
5.3.1.2 ANÁLISE DO DIÂMETRO MÉDIO DAS MICELAS DAS FORMULAÇÕES A BASE DE KH40

As amostras a base de KH40 encontram-se representadas nas Figuras 37 a 39. A partir da análise dos gráficos de distribuição de tamanho, foi possível observar que há semelhança no perfil das curvas quando comparados os óleos entre si, que pode confirmar a hipótese de que eventuais diferenças no diâmetro, quando comparando uma mesma concentração, estão intimamente ligadas com o tamanho de cadeia dos ácidos graxos presentes nos óleos.

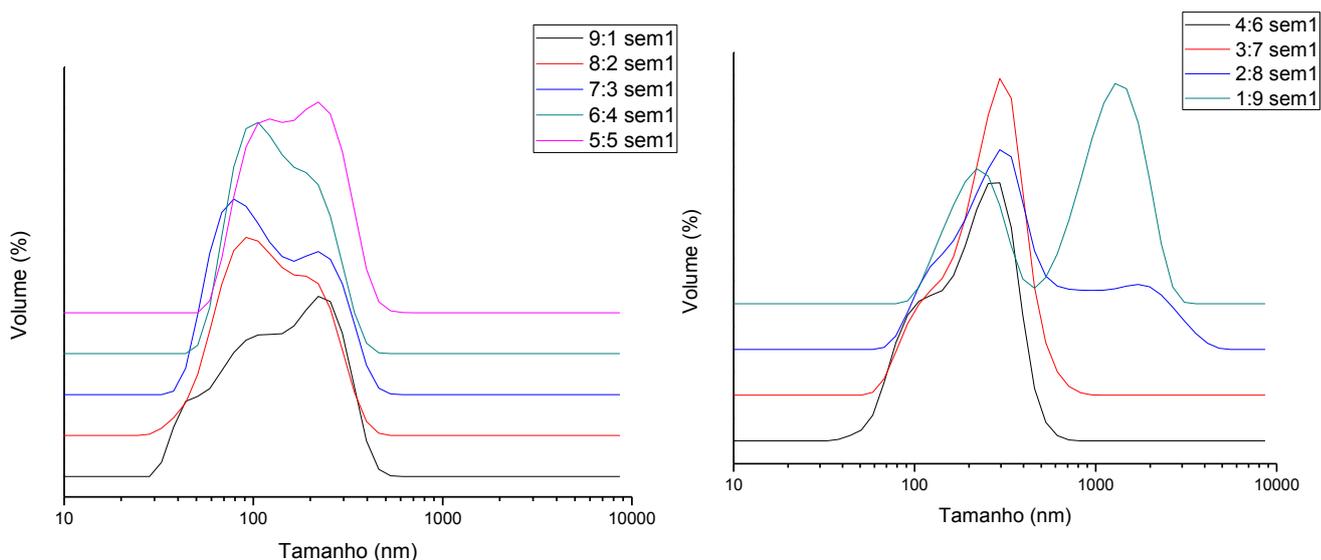
Figura 28: Distribuição do tamanho médio das gotas das nanoemulsões à base de óleo de coco/KH40



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 29: Distribuição do tamanho médio das gotas da nanoemulsão à base de óleo de buriti/KH40

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 30: Distribuição do tamanho médio de gota das nanoemulsões à base de óleo de ojon/KH40

Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando comparando ambos os tensoativos, observou-se que as nanoemulsões preparadas utilizando KH40 apresentaram diâmetro médio reduzido até a proporção 4:6 (tensoativo: óleo), indicando que as formulações com este tensoativo são mais estáveis com uma maior quantidade de óleo que as formulações à base de silicone. É sugerido que essa diferença entre os tamanhos seja devido à estrutura do KH40; este é um tensoativo não-iônico etoxilado, já conhecido por produzir sistemas com tamanho de gotas reduzido (ROSSAN, 2011); ademais, a partir da análise de SEC, observou-se que o tensoativo OFX apresenta massa molar

muito elevada, o que poderia estar colaborando para a formação de um sistema com tamanho médio de gotas maior do que observado para o tensoativo KH40.

As formulações à base de óleo de ojon encontram-se com tamanho de gotas médio de até 200nm, mesmo quando na proporção 2:8 (tensoativo:óleo). Embora este óleo apresente curvas de distribuição mais largas do que o primeiro óleo, observa-se que o tamanho médio de gota é mais regular do que aquele observado para os outros dois óleos.

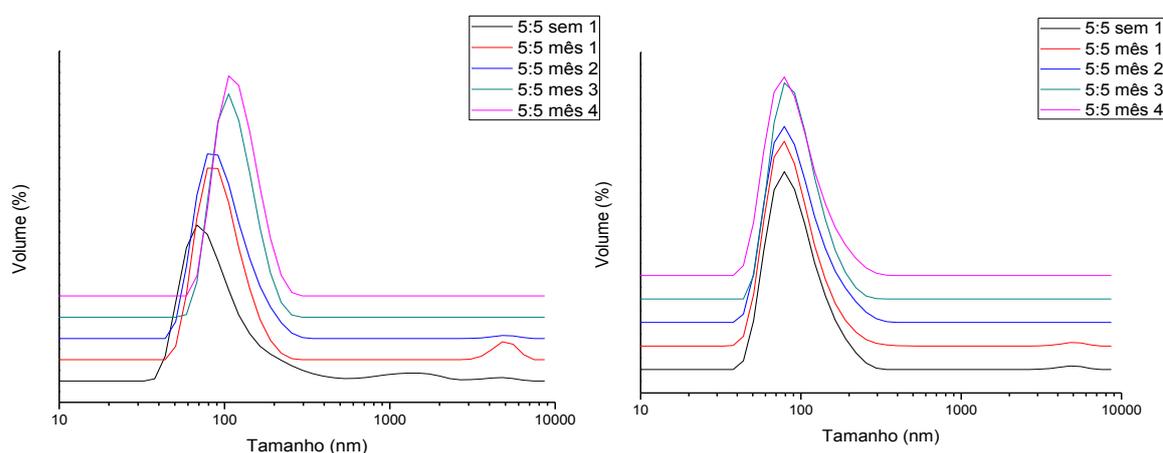
Comparando-se os seis sistemas, observou-se que o tamanho médio de gota variou de acordo com o óleo utilizado e também de acordo com o tipo de tensoativo. Em relação ao tamanho, observou-se que o menor tamanho se deu para as emulsões à base de óleo de coco, que é o óleo com menor tamanho de cadeias e o tensoativo KH40, que apresenta massa molar menor, formando micelas menores. De acordo com a análise de tamanho e teor de tensoativos/óleo foram escolhidas as formulações na proporção 5:5 (tensoativo:óleo) de cada sistema, a fim de ter um produto com tamanho de gotas reduzido e adequado teor de óleo e tensoativo.

5.1.3.4 ESTABILIDADE FÍSICA DOS SISTEMAS

As nanoemulsões caracterizam-se por serem cineticamente estáveis, podendo permanecer com as mesmas características por longos períodos de tempo. E é justamente essa característica que torna o seu uso atraente para a indústria cosmética e farmacêutica (CARPENTER; SAHARAN, 2017).

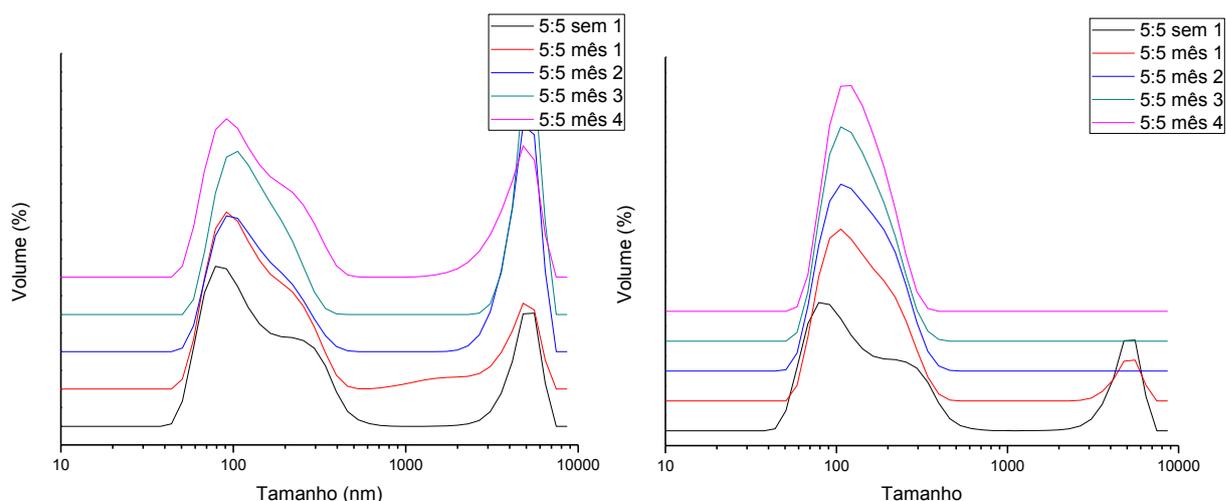
A estabilidade física das formulações escolhidas para o tratamento das mechas foi avaliada em diferentes tempos: uma semana, um mês, dois meses, três meses e quatro meses após o processo de obtenção. Nas Figuras 40-42 encontram-se os resultados da avaliação da estabilidade física dos sistemas.

Figura 31: Estabilidade física das nanoemulsões a) base de óleo de coco e OFX b) à base de óleo de coco e KH40.



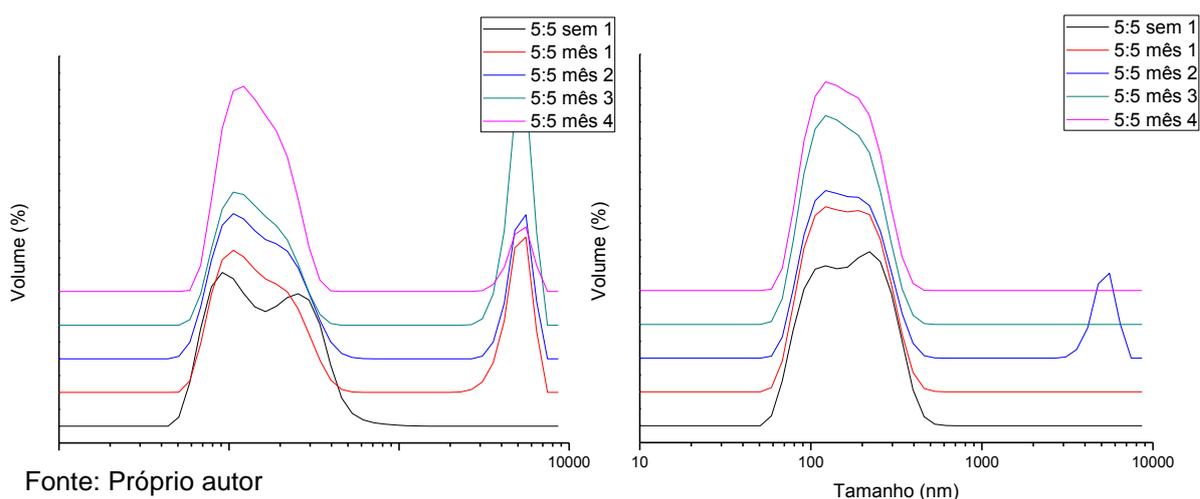
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 32: Estabilidade física das nanoemulsões a) base de óleo de buriti e OFX b) à base de óleo de buriti e KH40.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 33: Estabilidade física das nanoemulsões a) base de óleo de ojon e OFX b) à base de óleo de ojon e KH40.



Fonte: Próprio autor

As formulações analisadas foram consideradas estáveis durante o período de avaliação, independentemente do tipo de óleo e de tensoativo utilizado. O aspecto de cada uma das curvas é muito semelhante mesmo com o passar do tempo, embora ocorram pequenas variações.

Analisando-se as formulações à base de óleo de coco, foi observado um deslocamento sutil das curvas referentes aos meses 3 e 4 para as formulações à base de silicone, enquanto que para as formulações à base do tensoativo KH40 as curvas aparentaram sobreposição.

Para as formulações à base de óleo de buriti e óleo de ojon foi observado comportamento semelhante às formulações à base de óleo de coco. Entretanto, para esses óleos mais viscosos, foi observada uma mudança mais acentuada entre

o perfil da curva da primeira semana para as demais avaliações. Essa variação pode estar associada ao tamanho ao maior tamanho de cadeia dos triglicerídeos da fase oleosa, que aparentemente necessitam de um tempo maior para estabilização do tamanho. Ao observar as curvas de ambos os óleos, é possível notar uma distribuição larga, o que sugere maior variação entre o tamanho das micelas levando a diferentes valores de pressão interna. Na Equação de Laplace (Equação 4) observa-se a relação entre a pressão e o tamanho das micelas:

Equação 4

$$P = 2\gamma/r$$

Onde P é a pressão de Laplace, γ é a tensão superficial e r é o raio da gota.

A partir da equação, nota-se que quanto menor o diâmetro médio, maior a pressão. Devido à diferença de pressão entre micelas grandes e pequenas a difusão é facilitada para diminuir a pressão do sistema; deste modo, gotas grandes crescem a partir de gotas menores, levando a um equilíbrio do sistema (PARTICLE SCIENCES, 2011; KINYANJUI; ARTZ; MAHUNGU, 2003). Isso explica também porque embora o tamanho médio das micelas aumente, as curvas tornam-se mais estreitas.

Comparando-se os tensoativos, observou-se que estabilidade semelhante, entretanto, as formulações à base do tensoativo KH40 apresentassem curvas com maior sobreposição do que as formulações à base do tensoativo OFX. É sugerido que isso ocorra devido a já conhecida capacidade do KH40 formar emulsões estáveis e com tamanho de gota reduzido (ROSSAN, 2011). Na Tabela 8 é possível avaliar a variação percentual do tamanho das gotas das nanoemulsões calculadas comparando o diâmetro médio analisado após a primeira semana de obtenção das nanoemulsões e o quarto mês após o seu preparo.

A partir da Tabela 8, nota-se uma leve redução de tamanho médio para as formulações à base do tensoativo KH40 e do tensoativo OFX e um aumento de tamanho médio para as formulações à base de óleo coco e do tensoativo OFX. Entretanto, de maneira geral as formulações mostraram-se estáveis, evidenciando a eficiência do método e obtenção. Carpenter e Saharan (2017) avaliaram a estabilidade a longo prazo (3 meses) de nanoemulsões à base de óleo de mostarda obtidas a alta pressão, também observando pequenas variações de PDI e de diâmetro médio das micelas das nanoemulsões.

Tabela 8: Variação percentual do diâmetro médio das gotas após 4 meses de estudo.

Formulação	Variação de tamanho (%)
Coco/OFX	11,94
Coco/KH40	-0,92
Buriti/ OFX	0
Buriti/ KH40	-1,83
Ojon/OFX	-0,956
Ojon/KH40	-1,66

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA FIBRA CAPILAR

5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Devido à massa molar do tensoativo OFX determinada no item 5.1.2, era esperado que o comportamento das nanoemulsões à base deste silicone quando aplicadas à fibra capilar variasse entre a difusão e a formação de filme, sendo a difusão o comportamento preferencial, pois para formação de filme, o polímero precisaria de uma massa molar mais alta, em torno de 600.000 Da (DIAS; REIS, 2015). Entretanto, o tamanho das gotas dispersas nas nanoemulsões pode influenciar na intensidade da difusão, pois gotas menores teriam mais facilidade para penetrar na fibra do que gotas maiores.

A Figura 43 apresenta algumas das mechas estudadas. A partir da imagem é possível observar diferenças no aspecto das mechas; a mecha danificada com hidróxido de sódio (NaOH) apresenta-se com aspecto mais ressecado quando comparada ao cabelo sem nenhum tratamento (virgem). Já a mecha que foi danificada e tratada com uma das nanoemulsões apresenta-se com mais brilho quando comparada com ambas as mechas virgem e danificada. Para um estudo mais aprofundado da mudança de aspecto visual das mechas, a análise de SEM foi realizada para todas as mechas. Os três grupos de mechas foram legendados em A, B e C por serem de indivíduos diferentes.

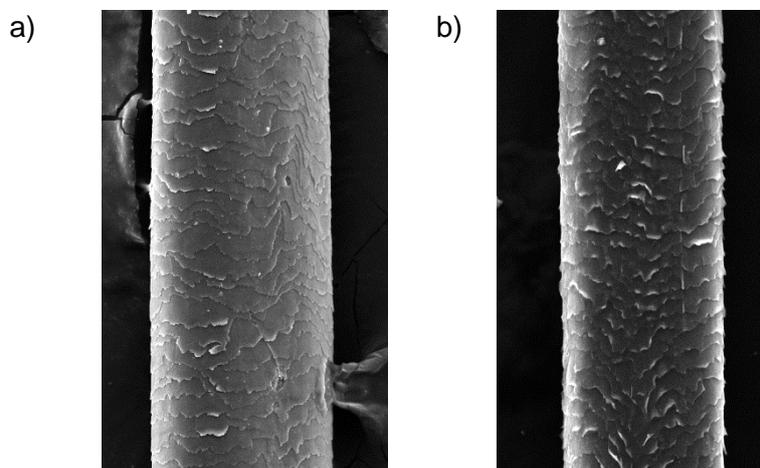
Figura 34: Imagem do cabelo virgem (à esquerda), cabelo tratado apenas com hidróxido (ao centro) e cabelo tratado com hidróxido e posteriormente com as nanoemulsões (à direita)



Fonte: Elaborado pelo autor.

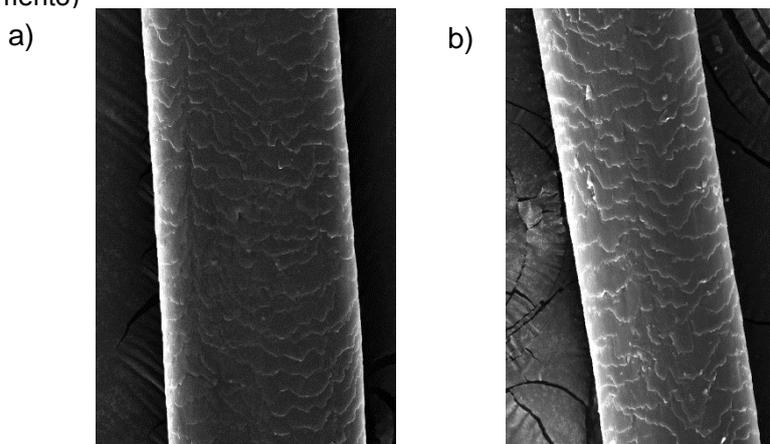
As micrografias das amostras de cabelo virgem (Figuras 44a, 45a e 46a) apresentaram cutículas de forma regular, em geral pouco danificadas, típicas de um cabelo que não foi submetido a tratamento químico. As cutículas de fato não são responsáveis pelas propriedades mecânicas da fibra, mas acabam por proteger o córtex de agentes externos como radiação UV e drenagem excessiva de água para dentro da fibra, que pode levar ao inchamento e rompimento da fibra. Deste modo, ao proteger o córtex, a cutícula acaba por evitar a quebra da fibra (HALAL, 2015; ROBBINS, 2002; EVANS; WICKET, 2002).

Figura 35: Micrografia de um fio de cabelo do grupo A : a) virgem b) tratado com hidróxido de sódio (950x aumento)



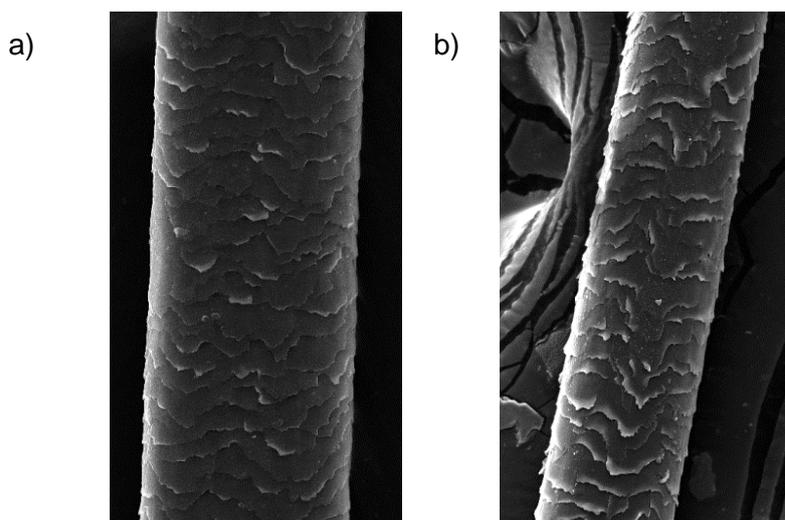
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 36: Micrografia de um fio de cabelo do grupo B : a) virgem b) tratado com hidróxido de sódio (950x aumento)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 37: Micrografia de um fio de cabelo do grupo C : a) virgem b) tratado com hidróxido de sódio (950x aumento)



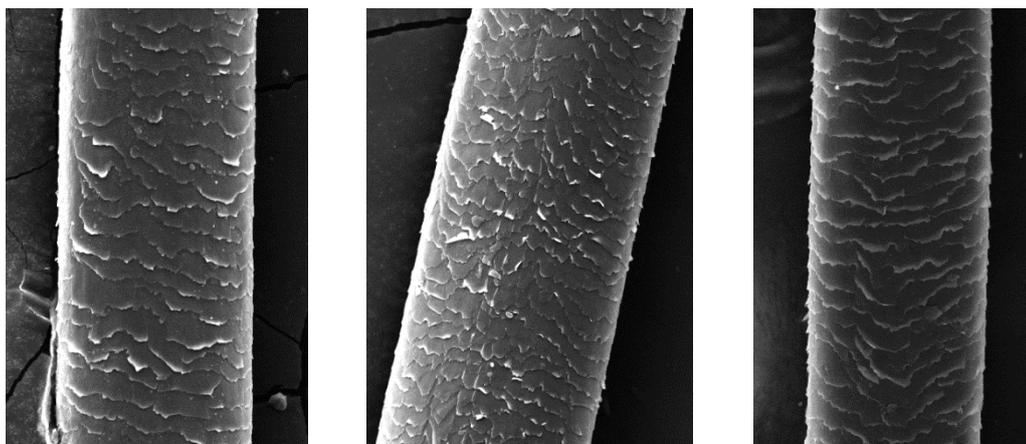
Fonte: Elaborado pelo autor.

Diferentemente da fibra virgem, que apresenta poucos danos, do cabelo submetido a tratamento químico, como o alisamento, é esperado dano à estrutura externa da fibra capilar que pode levar a fragmentação, quebra, levantamento ou aumento da rugosidade da cutícula (ALI et al., 2015). Observando cada uma das imagens da fibra danificada com hidróxido de sódio 0,1 mol, observou-se ligeira modificação da aparência das cutículas para as amostras A e B. Na Figura 44b foi possível observar o levantamento das bordas das cutículas, evidenciando de forma mais clara o dano à fibra. A modificação mais evidente está relacionada com a amostra C tratada com hidróxido (Figura 46b), onde as cutículas aparentam ter sofrido maior dano. Tratamentos capilares alcalinos como relaxamentos e tinturas

levam a um levantamento das cutículas, como é possível observar mais claramente nas imagens da direita das Figuras 44 e 46 (MUMTAZ et al, 2015)

A Figura 47 refere-se ao tratamento das amostras com a formulação à base de óleo de coco e silicone. A partir das microscopias das amostras analisadas, notou-se que não houve formação de um filme ao redor do fio. Como já citado anteriormente, e de acordo com a literatura, os silicones costumam recobrir a fibra capilar com uma espécie de filme, protegendo o fio da drenagem excessiva de água, além de conferir brilho e maciez (ROBBINS, 2002; BUSHAN, 2008), entretanto esse recobrimento depende da massa molar do polímero (DIAS; REIS, 2015). Desta forma, para as formulações onde não houve formação de filme, é sugerido então que o mecanismo de ação foi a difusão das nanoemulsões para dentro da fibra. Além da massa molar do polímero utilizado, outro fator pode ser responsável pela difusão das nanoemulsões: o tamanho das gotas. No item 5.1.3, a análise de tamanho de partículas indicou que as nanoemulsões à base de óleo de coco apresentaram um tamanho reduzido de diâmetro médio, em torno de 100nm. Quanto menor o tamanho das gotas, mais fácil será a difusão para dentro da fibra. Essa hipótese poderia ser confirmada com os estudos termogravimétricos ou ensaios mecânicos, pois em caso de difusão das nanoemulsões para dentro da fibra é esperado que ocorram mudanças no deslocamento das curvas de TGA e alterações das propriedades mecânicas da fibra.

Figura 38: Micrografia dos fios de cabelo tratado com formulação a base de óleo de coco/OFX (950x aumento)

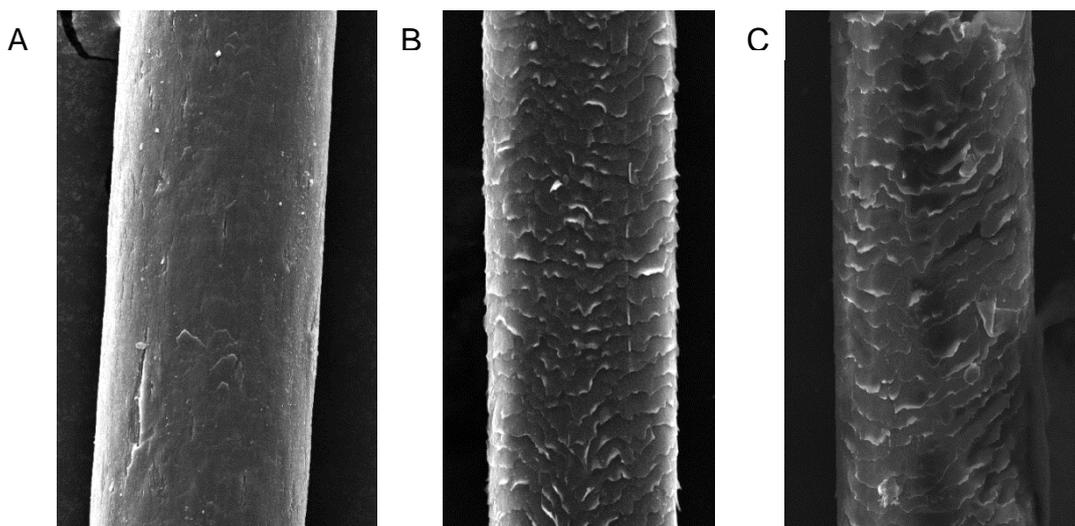


Fonte: Elaborado pelo autor.

Para as mechas tratadas com a formulação à base de óleo de coco e tensoativo KH40 não houve uma convergência de resultados para os segmentos

analisados (Figura 48). Para o grupo A, foi observada uma superfície quase totalmente lisa sugerindo a ocorrência de formação de filme ao redor do fio. Para o grupo B, a formação de filme não se apresenta de forma clara, estando a fibra similar à fibra danificada com hidróxido de sódio 0,1mol/L. Para o grupo C, aparentemente ocorreu uma formação parcial de filme ao redor do fio.

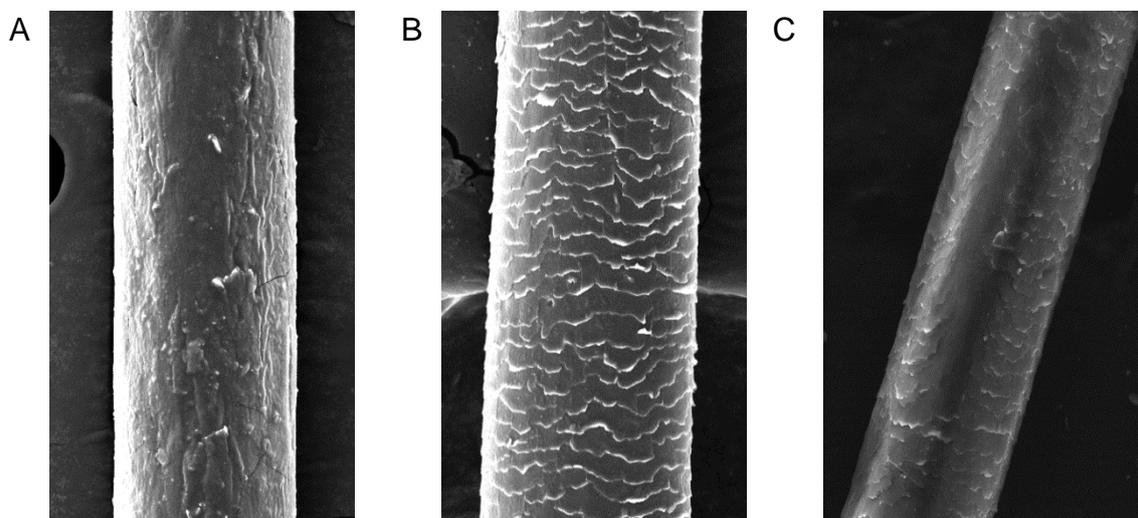
Figura 48: Micrografia dos fios de cabelo tratado com formulação a base de óleo de coco/OFX (950x aumento)



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 49 apresenta as micrografias das amostras tratadas com a formulação à base de óleo de buriti e do tensoativo OFX. Para os grupos A e C, foi sugerido que ocorreu formação de um filme ao redor da fibra, assim como apresentado na Figura 48. Entretanto, o grupo B não apresentou morfologia similar aos outros dois grupos.

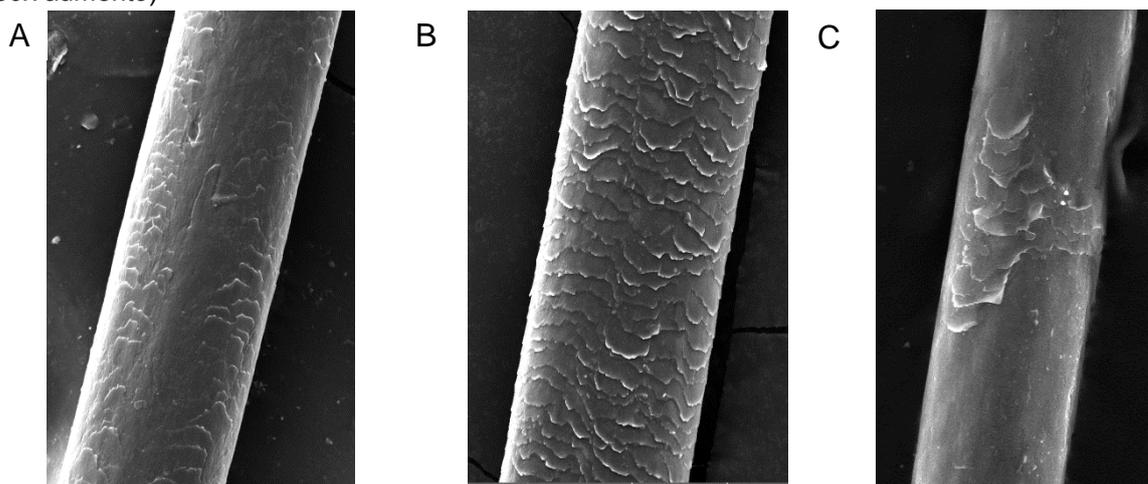
Figura 40: Micrografia dos fios de cabelo tratado com formulação a base de óleo de buriti/OFX



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 50 apresenta as micrografias das formulações à base de óleo de buriti e tensoativo KH40. A partir da análise das imagens é sugerido que houve a formação de filme ao redor da fibra capilar, encobrindo as cutículas total ou parcialmente apenas para as secções dos grupos A e C. Para o grupo B o mesmo efeito não foi observado.

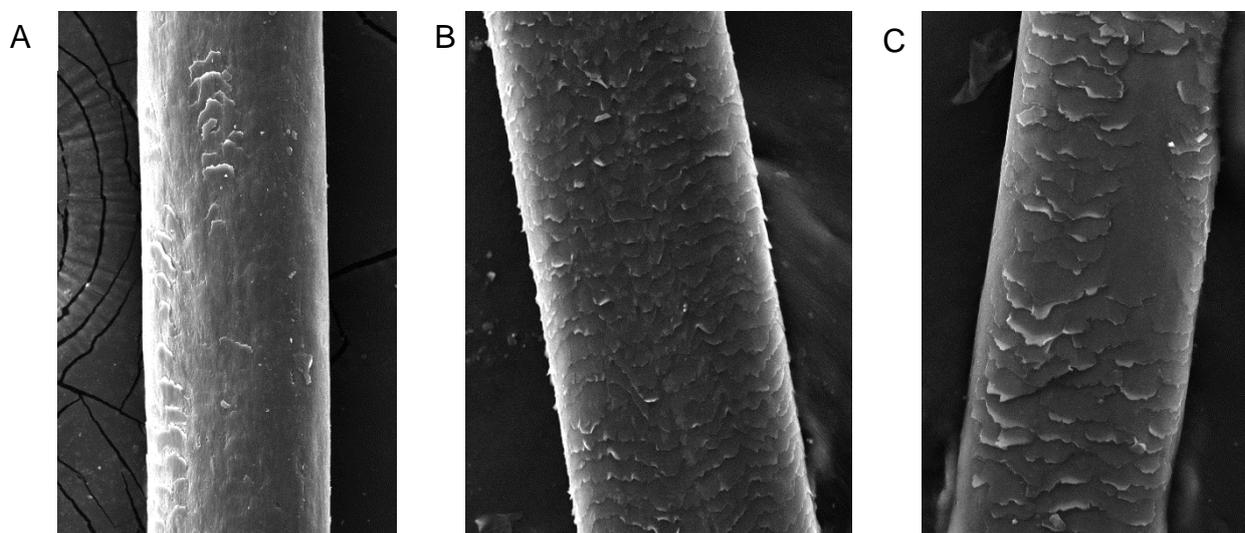
Figura 41: Micrografia dos fios de cabelo tratado com formulação a base de óleo de buriti/KH40 (950x aumento)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 51 são apresentadas as micrografias referentes às amostras tratadas com as nanoemulsões à base de óleo de ojon e tensoativo OFX. As micrografias referentes aos grupos A e C apresentaram superfície lisa total ou parcialmente, o que pode indicar a formação de um filme ao redor da fibra capilar. O mesmo efeito não foi observado para o grupo B, onde as cutículas encontram-se semelhante ao cabelo que não recebeu a formulação.

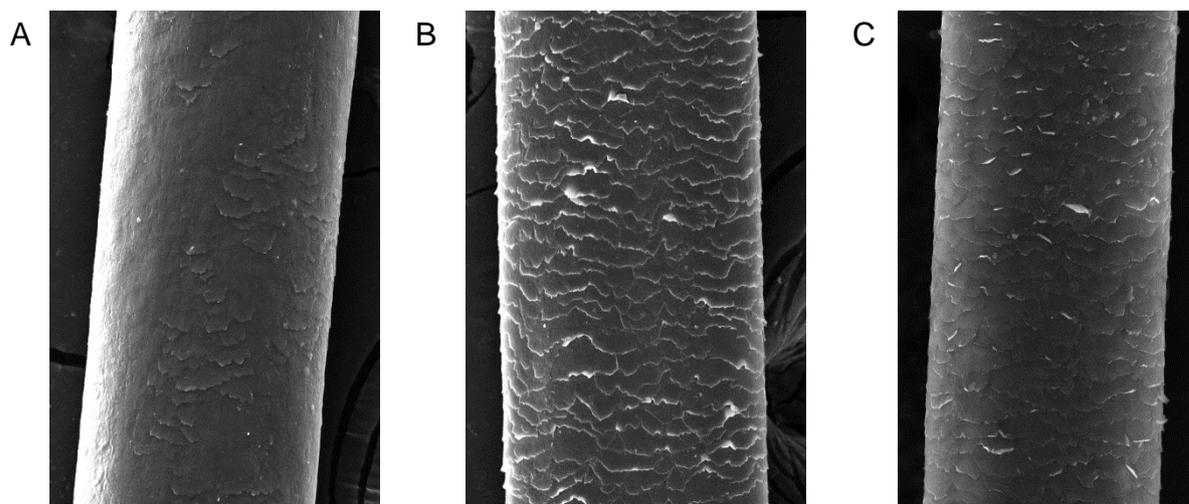
Figura 42: Micrografia dos fios de cabelo tratado com formulação a base de óleo de ojon/OFX



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 52 apresenta as micrografias referentes às mechas que receberam o tratamento com a formulação à base de óleo de ojon e KH40. A mecha A representada na primeira micrografia, apresentou formação parcial de filme ao redor da fibra capilar, assim como a mecha C. O cabelo B, novamente, não apresentou formação de filme.

Figura 43: Micrografia dos fios de cabelo tratado com formulação a base de óleo de ojon/KH40



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a caracterização do tensoativo OFX por SEC (item 5.1.2) eram esperados dois mecanismos de ação distintos: a formação de filme e a difusão para dentro da fibra queratínica. Com base nas micrografias, ambos os comportamentos foram observados, dependendo do tipo de óleo utilizado e até mesmo do grupo de mechas utilizado. Essa variação de resultados pode estar relacionada à variação no tamanho das gotas entre as formulações, conforme apresentado no item 5.1.3. Para gotas menores, é esperado que ocorra mais facilmente a difusão para dentro da fibra. Sendo as formulações com óleo de coco as de menor tamanho de gota, era esperado que o mecanismo de ação preferencial seria a difusão, o que pode ser observado na Figura 48. Já os óleos de buriti e de ojon apresentaram maiores tamanho de gota, e também maior polidispersão, o que pode levar a difusão das gotas menores e formação de filme a partir das gotas maiores. As micrografias referentes às formulações à base de óleo de buriti e de ojon confirmam essa hipótese.

Ainda, mechas de indivíduos diferentes apresentam características químicas e biológicas diferentes, portanto não necessariamente o modo de ação das nanoemulsões seria o mesmo. As Figuras 47 a 52 sugerem que para a mecha B o mecanismo preferencial seja o de difusão. Nas Figuras 44 a 46 é possível observar

que este fio virgem apresenta cutículas menores, o que pode facilitar a difusão das gotas. O mecanismo de ação das formulações depende não apenas do tipo de óleo, de tensoativo e do tamanho das gotas dispersas das nanoemulsões, mas também do tipo de cabelo estudado.

Por fim, pode-se sugerir também que a variação do recobrimento da fibra capilar pela presença das nanoemulsões pode estar ligado ao modo de preparação das amostras para esse tipo de análise. Para que sejam feitas as imagens é necessário recobrimento metálico (com ouro) e secagem a vácuo das amostras. Essa metodologia de preparo pode levar a alterações no resultado. Duas alterações podem ser feitas com intuito da efetivação dos resultados. A primeira é a ampliação do número de análises, pois ao observar mais fios de um mesmo grupo, é possível observar melhor o comportamento das formulações. A segunda opção é a substituição, ou complementação das análises utilizando a microscopia de força atômica (AFM), que não demanda recobrimento da amostra e fornece dados mais completos da amostra.

5.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

O uso desta técnica traz resultados interessantes acerca da fibra capilar devido à possibilidade de explorar as propriedades térmicas do cabelo. Os termogramas para os três grupos de cabelo estudados apresentaram duas perdas de massa significativas (Figura 54). De acordo com a literatura, a primeira perda está relacionada com a perda de água e a segunda perda está relacionada com a desnaturação da queratina presente na fibra capilar (LIMA, 2016; IONASHIRO et al, 2004).

As mechas A, B e C foram nomeadas de acordo com o tipo de formulação utilizado como apresentado na Tabela 9.

Tabela 9: Legendas utilizadas para as mechas estudadas por TGA, ensaios de hidratação e ensaios mecânicos.

Legenda	Tipo de formulação
Virgem	Cabelo sem nenhum tratamento
NaOH	Cabelo danificado com hidróxido de sódio
C5	Cabelo tratado com formulação óleo de coco/OFX
5	Cabelo tratado com formulação óleo de coco/KH40
B5	Cabelo tratado com formulação óleo de buriti/OFX

BB5	Cabelo tratado com formulação óleo de buriti/KH40
O5	Cabelo tratado com formulação óleo de ojon/OFX
OO5	Cabelo tratado com formulação óleo de ojon/KH40

Fonte: Elaborado pelo autor.

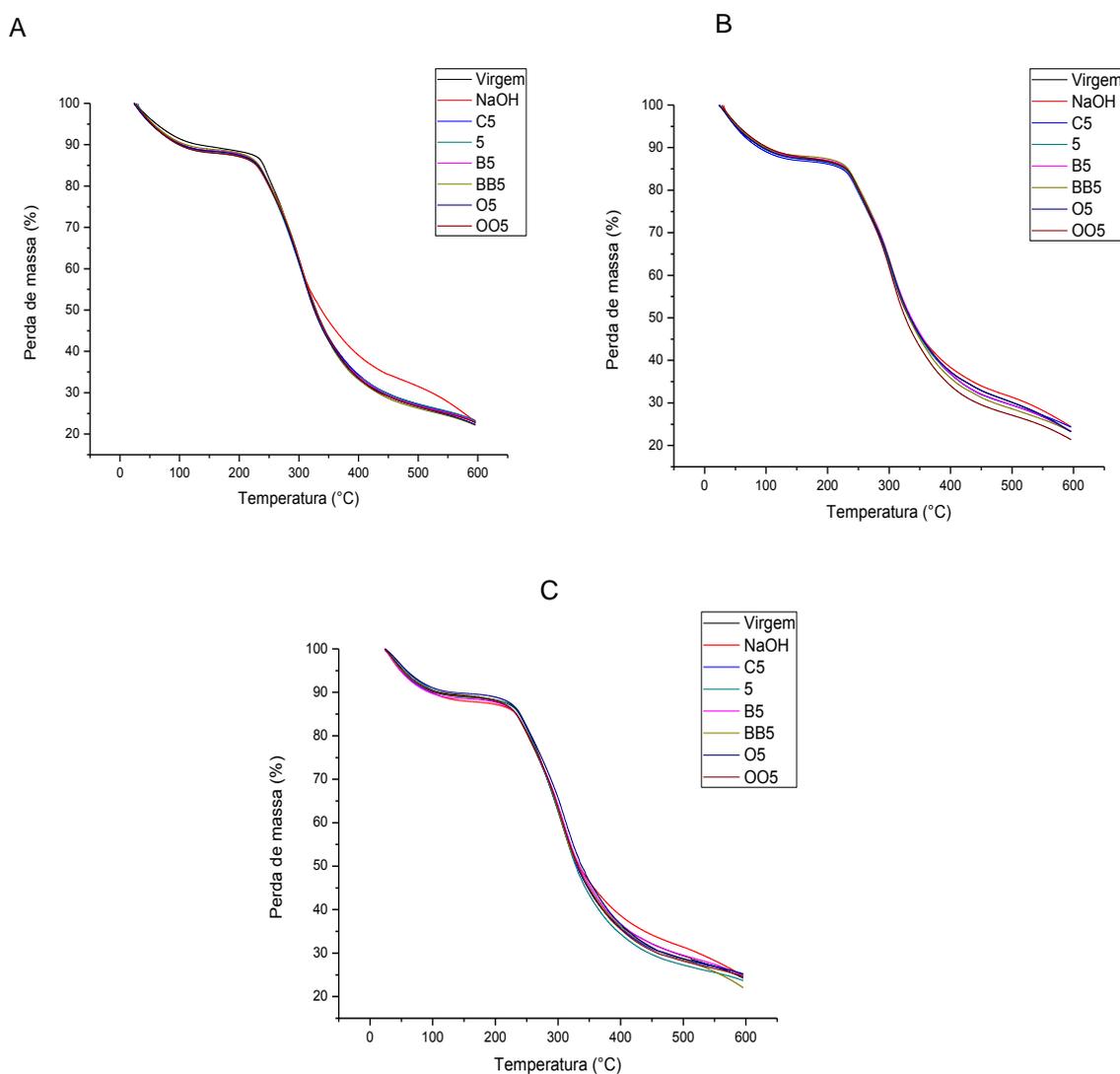
Nos três grupos de cabelo analisados, semelhanças quanto às perdas de água foram encontradas. As amostras de cabelo virgem apresentaram perda de massa em torno de 12% levemente maior que a perda de água entre 10 e 11%, referentes às mechas tratadas quimicamente e tratadas com a formulação após dano químico. Para os tipos A e B, as mecha analisadas apresentaram uma redução de hidratação percentual em torno de 12% quando comparado ao nível basal (amostra de cabelo virgem). Diferentemente das mechas A e B, para a mecha C foi observado leve aumento da hidratação para algumas amostras, em torno de 5%. Como observado a partir das microscopias dos cabelos virgens presentes no item 5.2.1, os fios apresentam diferenças quanto a sua morfologia; é sugerido que essas diferenças possam conduzir a diferentes valores de hidratação e de propriedades em geral. Barba e colaboradores (2009) realizaram estudos acerca da diferença dos níveis de hidratação utilizando cabelo não tratado e cabelos danificados com tratamentos químicos (descoloração e alisamento químico com NaOH). Os resultados encontrados pelos autores também não denotam diferença significativa entre os níveis de hidratação entre o cabelo virgem e os cabelos submetidos a algum tipo de tratamento químico.

Nas micrografias apresentadas no item 5.2.1, foram obtidos resultados não convergentes, pois aparentemente os dois mecanismos de ação esperados ocorreram no tratamento das fibras; ora havendo formação de filme e ora havendo difusão; entretanto, ao observar os termogramas apresentados na Figura 54, notou-se o modo de ação da nanoemulsões não influenciou de forma significativa na hidratação das mechas.

Quanto à segunda perda de massa do sistema, observou-se que a menor perda de massa foi atribuída as amostras que foram danificadas com NaOH e não receberam tratamento. Os relaxamentos à base de NaOH são muito comuns; o uso do íon hidróxido em altas concentrações rompe as ligações de dissulfeto por remover os íon hidrogênios ácidos localizados próximo aos átomos de enxofre na proteína capilar, o que pode levar a um enfraquecimento da fibra capilar (HALAL,

2012). As mechas quimicamente alisadas sem tratamento apresentaram a segunda perda de massa em torno de 50%, enquanto as demais tiveram a mesma perda em torno de 55%. Esta divergência pode ser atribuída ao tratamento químico, onde a fibra já perde parte de sua massa; durante a análise de TGA, a amostra teria então menos massa para ser perdida durante o aquecimento. A Figura 54 apresenta os termogramas dos cabelos A, B e C.

Figura 53: Termogramas das amostras dos cabelos das mechas A, B e C

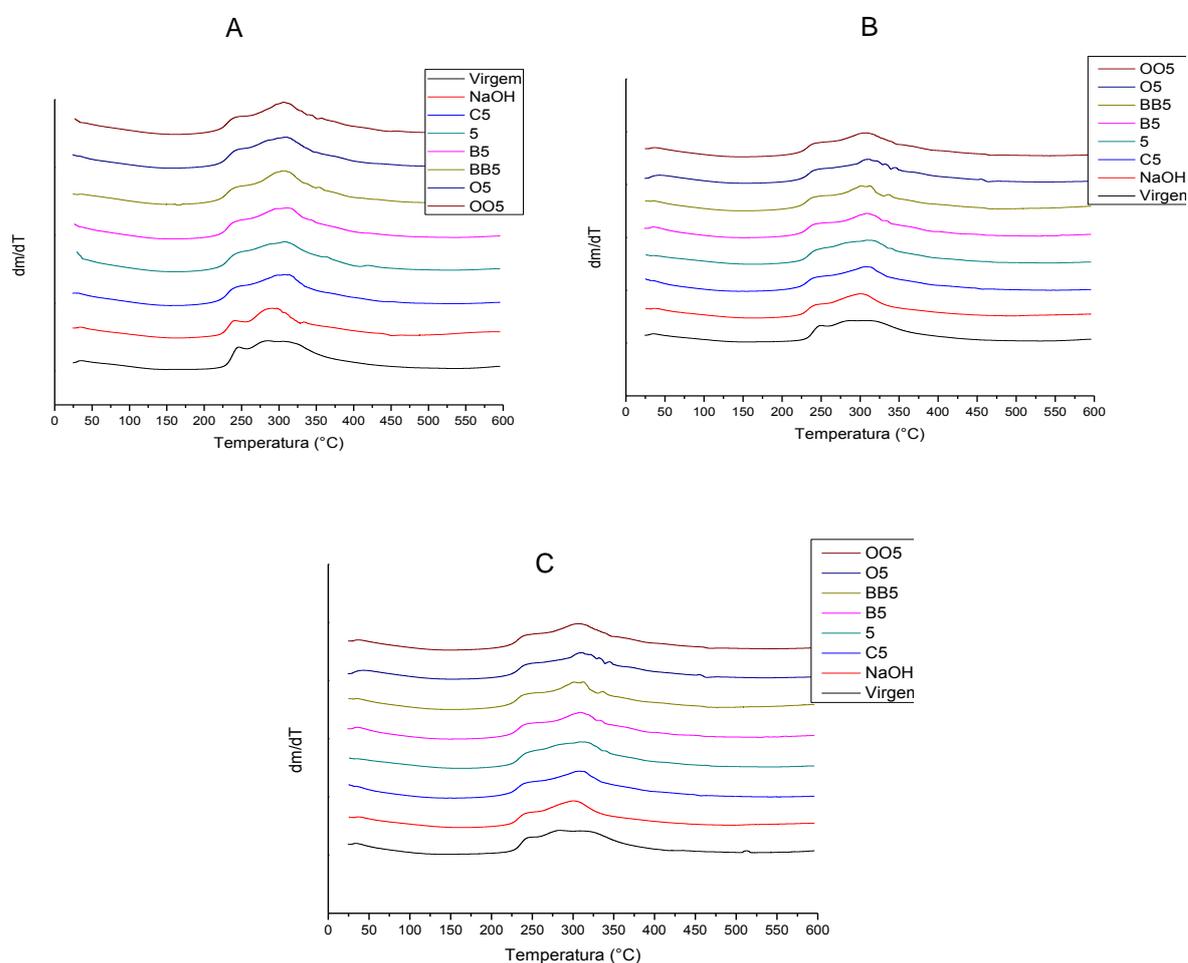


Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao observar os gráficos da derivada da segunda perda de massa (Figura 55) e os valores máximos dos picos de DTG (Tabela 10) observou-se um deslocamento entre as curvas. Os ácidos graxos livres presentes na fibra de capilar são majoritariamente de cadeia entre C12 e C16 (ROBBINS, 2002) muito semelhante ao tamanho de cadeia dos ácidos graxos presentes nos óleos escolhidos para a fase

oleosa das nanoemulsões. Esses óleos apresentam ácidos graxos de cadeia curta e linear e têm uma tendência maior de penetrar para dentro da fibra devido a maior afinidade com as proteínas da fibra capilar (RELE; MOHILE, 2002). Essa afinidade pode explicar o motivo das amostras quimicamente alisadas e tratadas se assemelharem a amostra de cabelo virgem; as formulações que contém o óleo em gotas nanométricas (como discutido no item 5.1.3) estariam facilitando a penetração na fibra capilar, unindo-se a queratina e repondo a massa perdida no processo de alisamento.

Figura 54: Curvas referentes à derivada primeira das curvas referente a cada amostra das mechas A, B e C



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao observar os gráficos da derivada da segunda perda de massa (Figura 55), observou-se um deslocamento entre as curvas. Os ácidos graxos livres presentes na fibra de capilar são majoritariamente de cadeia entre C12 e C16 (ROBBINS, 2002) muito semelhante ao tamanho de cadeia dos ácidos graxos presentes nos óleos escolhidos para a fase oleosa das nanoemulsões. Esses óleos apresentam ácidos

graxos de cadeia curta e linear e têm uma tendência maior de penetrar para dentro da fibra devido a maior afinidade com as proteínas da fibra capilar (RELE; MOHILE, 2002). Essa afinidade pode explicar o motivo das amostras quimicamente alisadas e tratadas se assemelharem à amostra de cabelo virgem; as formulações que contém o óleo em gotas nanométricas (como discutido no item 5.1.3) estariam facilitando a penetração na fibra capilar, unindo-se a queratina e repondo a massa perdida no processo de alisamento.

As curvas que representam as amostras tratadas com as formulações apresentam-se bastante semelhantes às curvas das amostras sem tratamento químico. De acordo com a Tabela 10, para a mecha A, o máximo da derivada encontra-se aproximadamente em 312°C, e para os demais por volta de 310°C. Essa transição está associada à desnaturação da queratina na fibra capilar. Entretanto, para a curva que representa o cabelo quimicamente tratado com hidróxido de sódio do cabelo A observou-se que o máximo da curva na temperatura de 295°C, o que representa um deslocamento de 17°C em relação às demais curvas. Para as mechas B e C, os picos se encontram em aproximadamente 300°, representando uma variação de 10°C. A partir dessas avaliações, sugere-se que a existe eficácia do produto como protetor térmico. Em altas temperaturas ocorre a desnaturação da fibra capilar que esta associada a ruptura das ligações intra e intermolecular da proteína, o que leva a uma fragilização mais acentuada da fibra capilar já que essas interações ajudam a estabilizar a cadeia de polipeptídeos (EVANS; WICKETT, 2012). Ao ser tratado com as nanoemulsões, o cabelo suportou uma temperatura maior antes de sofrer a desnaturação e conseqüentemente o enfraquecimento das interações químicas na queratina. Deste modo, é sugestivo que o uso das formulações como agentes de proteção térmica seja bastante adequado, por fornecer uma proteção maior à fibra capilar.

Tabela 10: Temperatura máxima do segundo pico de degradação das amostras de cabelo por TGA

Amostra	Cabelo A	Cabelo B	Cabelo C
	Temperatura máxima do pico (°C)		
Virgem	312	310	310
NaOH	295	300	300
C5	312	310	310
5	312	310	310
B5	312	310	310
BB5	312	310	310
O5	312	310	310
OO5	312	310	310

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.3 Ensaio de hidratação das mechas

A água tem papel importante na fibra capilar; sua falta pode ocasionar o ressecamento dos fios, porém o seu excesso pode levar a um inchamento da fibra e sua ruptura (ROBBINS, 2002). Após proceder com o ensaio de hidratação das mechas, os valores encontram-se na Tabela 11.

A partir da análise da Tabela 11, notou-se que em geral houve pequena variação positiva ou negativa dos valores de hidratação das mechas quando comparadas ao nível basal. Nos três sistemas analisados, observou-se que as mechas tratadas com hidróxido apresentaram os menores valores de hidratação. Esse resultado pode estar atrelado ao dano químico causado pela NaOH, que devido ao seu alto pH abre as cutículas da fibra, o que pode levar à perda de água (DIAS; REIS, 2015).

Por meio desses resultados pode ser observado apenas para o grupo C um aumento de hidratação mais relevante para as mechas tratadas com as formulações após o dano químico. As mechas tratadas com uso da nanoemulsão à base de óleo de buriti e silicone apresentaram os maiores valores de hidratação, chegando a 15% para o grupo C. O aumento mais relevante de hidratação foi encontrado para a mecha do grupo C que foi tratada com óleo de ojon e silicone, chegando a 20%. Entretanto, o mesmo resultado não foi encontrado para os outros tipos de mechas avaliadas. Para uma avaliação mais completa, seria necessária a realização de mais testes com um número maior de mechas. Devido às diferenças estruturais da fibra

capilar de indivíduo para indivíduo, foram observadas diferenças entre os sistemas analisados.

Tabela 11: Variação percentual média dos níveis de hidratação da fibra capilar e desvio padrão comparado ao nível basal (cabelo virgem).

Grupo A (%)		Grupo B (%)		Grupo C (%)	
NaOH	-4,71±0,943	NaOH	-4,71±0,943	NaOH	-10,00±0
C5	-4,71±0,471	C5	0±0,471	C5	-5,05±0
5	-4,71±0,471	5	0±0,943	5	9,95±0
B5	9,57±0,471	B5	9,57±1,247	B5	15,05±0,943
BB5	-4,71±,471	BB5	4,71±0,471	BB5	9,95±0,471
O5	0±0	O5	0±0,816	O5	20,00±0,816
OO5	4,71±0	OO5	4,71±0,471	OO5	0,05±0,471

Fonte: Elaborado pelo autor.

A variação discreta dos valores e hidratação pode estar diretamente ligada ao recobrimento parcial das mechas observado no item 5.2.1. O recobrimento do fio através de um fio pode evitar que ocorra a drenagem excessiva de água para dentro da fibra (ROBBINS, 2002; HALAL, 2015) o que pode diminuir a captação de água pelo fio.

Em resumo, de um modo geral, os resultados deste ensaio corroboraram com os resultados obtidos por TGA. Não foram verificados aumentos significativos da hidratação das fibras após o uso das nanoemulsões. O uso de silicones não está associado ao aumento da hidratação do fio, mas ao aumento do brilho, maciez, penteabilidade e, dependendo da massa molar, formação de um filme que impede que água em excesso seja drenada para dentro da fibra capilar (ROBBINS, 2002; BUSHAN, 2008; BELLETE et al., 2003) É então sugerido que devido a esses pontos, não haja agregação de moléculas de água à fibra capilar. Além disso, os lipídios presentes são hidrofóbicos, não contribuindo também para a hidratação do cabelo.

5.2.4 Caracterização mecânica da fibra capilar

O ensaio mecânico de tração foi realizado a fim de observar as variações nas propriedades mecânicas da fibra antes e após o tratamento. Todos os dias o cabelo é submetido à ação de uma força e tração quando o indivíduo realiza o

desembaraço dos fios; quanto mais o fio resistir à ruptura, mais resistente será o fio ao ato de pentear.

O córtex é basicamente composto de queratina, proteína que confere função estrutural a fibra capilar. A queratina é basicamente composta de aminoácidos, sendo o principal deles a cisteína, responsável pelas pontes de dissulfeto, tipo de ligação lateral que fornece sustentação ao fio (HALAL, 2015; USP, 2005; ROBBINS, 2002). Processos químicos que alterem a estrutura do fio podem levar à alteração das propriedades mecânicas da fibra.

A Tabela 12 apresenta os valores médios de força máxima na ruptura ($F_{rup}^{máx}$) e tensão máxima na ruptura ($T_{rup}^{máx}$) obtidos para as mechas analisadas. A partir desses dados, foram calculadas as variações percentuais presentes nas Tabelas 14 e 15.

A Tabela 13 apresenta a variação percentual de força máxima na ruptura ($F_{rup}^{máx}$) e tensão máxima na ruptura ($T_{rup}^{máx}$) entre as mechas de cabelo virgem e quimicamente danificado para os três sistemas.

Tabela 12: Valores médios de força máxima na ruptura e tensão máxima na ruptura para as mechas estudadas.

Amostr a	Tipo A		Tipo B		Tipo C	
	$F_{rup}^{máx}$	$T_{rup}^{máx}$	$F_{rup}^{máx}$	$T_{rup}^{máx}$	$F_{rup}^{máx}$	$T_{rup}^{máx}$
Virgem	1,04± 0,23	1482±280, 2	1,04 ± 0,18	1480 ± 333,2	0,86 ± 0,02	1218 ± 90,1
NaOH	0,41± 0,02	578±29,6	0,52± 0,10	733,55 ± 147	0,41±0,04	587,82± 56,7
C5	0,87± 0,05	1139 ±80,5	0,70± 0,01	970,98 ±23,1	0,37± 0,02	523,95±31 ,2
5	0,87± 0,14	1239,5 ± 204,4	0,97± 0,11	1380± 167,8	0,35± 0,01	502,36± 15,1
B5	0,73± 0,03	1042 ±46,7	0,86±0,04	1273± 62,3	0,35± 0,02	499,40± 15,3
BB5	0,77 ± 0,07	1087 ±102,2	0,92± 0,03	1300 ± 42,1	0,47±0,02	664,78± 25,10
O5	0,97 ± 0,04	1383 ±71,7	0,97± 0,06	1377± 89,1	0,42± 0,01	592,74± 16,1
OO5	0,80 ± 0,03	1142 ± 53,0	0,86± 0,05	1228± 28,1	0,47± 0,02	659,87± 27,04

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 13: Variação percentual das propriedades mecânicas estudadas comparando os cabelos danificados quimicamente com o cabelo virgem.

Tipo A		Tipo B		Tipo C	
%F _{rup} ^{máx}	%T _{rup} ^{máx}	%F _{rup} ^{máx}	%T _{rup} ^{máx}	%F _{rup} ^{máx}	%T _{rup} ^{máx}
-60,57	-38,99	-50,00	-49,55	-47,67	-48,25

Fonte: Próprio autor

A partir da análise dos dados, observou-se uma queda acentuada dos valores tanto de força de ruptura quanto de tensão na ruptura quando comparando ao cabelo virgem. A amostra do tipo A apresentou a maior redução da $F_{rup}^{máx}$; comparando com os tipos B e C, houve uma redução em torno de 22% a mais que nos outros dois sistemas. O decréscimo nos parâmetros estudados é resultado da reação entre o hidróxido de sódio e a cisteína da queratina capilar; devido ao pH alto, o fio incha e as cutículas se abrem permitindo a entrada dos íons $[OH^-]$, que reagem com a queratina, desfazendo as ligações em alfa-hélice e rearranjando-as de forma reta. Esse processo é prejudicial à fibra, tornando o fio mais fraco, quebradiço e áspero (DIAS; REIS, 2015; HALAL, 2015; HSIUNG; MUELLER, 1977).

Os resultados obtidos no item 5.2.2 indicaram que a menor perda de massa ocorre para as mechas tratadas com NaOH. É sugerido que o processo de alisamento levaria a uma perda de massa proteica; a partir dessa hipótese foi possível compreender porque o cabelo danificado quimicamente apresentou redução em suas propriedades mecânicas, visto que estas estão diretamente ligadas ao córtex e sua estrutura queratínica (EVANS; WICKET, 2012).

Ao comparar as amostras de cabelo tratadas com as nanoemulsões com o cabelo virgem (Tabela 14) foi observada redução das propriedades mecânicas para todos os sistemas. Em especial para o tipo C. Esse comportamento era esperado pois o tratamento químico refere-se a mudanças químicas na estrutura através de reações. Já o tratamento com as nanoemulsões trata-se de um tratamento de recuperação que não envolve ligações químicas de fato, mas interações entre a queratina e os ativos utilizados (ROBBINS, 2002; DIAS; REIS, 2015; EVANS; WICKET, 2012).

Tabela 14: Variação percentual das propriedades mecânicas estudadas comparando os cabelos tratados com as formulações com o cabelo virgem.

	Tipo A		Tipo B		Tipo C	
	%F _{rup} ^{máx}	%T _{rup} ^{máx}	%F _{rup} ^{máx}	%T _{rup} ^{máx}	%F _{rup} ^{máx}	%T _{rup} ^{máx}
C5	-16,34	-23,11	-32,69	-34,40	-56,97	-56,99
5	-16,34	-16,37	-6,73	-6,74	-59,30	-58,76
B5	-29,80	-29,69	-17,30	-13,93	-59,30	-59,00
BB5	-25,96	-26,64	-11,53	-12,16	-45,34	-45,43
O5	-6,73	-6,65	-6,73	-6,96	-51,16	-51,34
OO5	-23,07	-22,89	-17,30	-17,03	-45,34	-45,83

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ainda com relação aos resultados obtidos no item 5.2.2 foram observados deslocamentos dos máximos das derivadas da segunda perda de massa das mechas tratadas com as formulações, distanciando-se da curva referente ao cabelo quimicamente danificado. Esses resultados podem ser associados aos resultados obtidos na Tabela 15; comparando-se os cabelos danificados quimicamente e tratados com as nanoemulsões e os cabelos apenas danificados com NaOH observa-se um aumento das propriedades mecânicas.

Tabela 15: Variação percentual das propriedades mecânicas estudadas comparando os cabelos tratados com as formulações com o cabelo tratado apenas com NaOH.

	Tipo A		Tipo B		Tipo C	
	%F _{rup} ^{máx}	%T _{rup} ^{máx}	%F _{rup} ^{máx}	%T _{rup} ^{máx}	%F _{rup} ^{máx}	%T _{rup} ^{máx}
C5	112,20	97,16	34,61	32,36	-10,24	-11,13
5	112,20	114,44	86,53	88,16	-15,36	-15,46
B5	78,05	80,28	65,38	73,66	-15,36	-16,95
BB5	87,80	88,10	76,92	77,23	14,63	13,09
O5	136,58	139,37	86,53	87,72	2,43	0,84
OO5	95,12	97,73	65,38	67,41	14,63	12,25

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da Tabela 15 foi possível observar que em 83,33% das análises foram observados aumento das propriedades mecânicas da fibra com o uso das formulações e em 61,1% dos casos esse aumento ultrapassa 50%, quando comparando a formulação danificada sem nenhum tratamento. Esse aumento de

propriedade pode estar relacionado à interação entre as nanoemulsões e a fibra queratinica. A interação entre um produto capilar e a fibra queratinica ocorre devido à difusão das partículas e pode ocorrer por dois mecanismos: Difusão transcelular e difusão intercelular. A primeira opção envolve as subestruturas da fibra capilar (epicutícula, exocutícula e endocutícula) e acaba sendo dificultada devido a densidade de ligações cruzadas nessa região. A segunda opção é preferencial para moléculas grandes e envolve o cimento intercelular porque proteínas com baixa sulfuração ou não queratinosas incham mais facilmente facilitando a entrada das partículas. Entretanto, ambas as rotas podem ocorrer dependendo do tamanho das moléculas envolvidas no processo, tipo de dano químico e o sistema cosmético utilizado (REIS; DIAS, 2015; ROBBINS, 2002). No item 5.2.1 foi discutido que não houve aparentemente a formação de filme para todas amostras; este resultado pode estar intimamente ligado a essa teoria, confirmando que a formação ou não de filme sobre o fio, não são suficientes para determinação da eficiência do produto.

As formulações à base de óleo de ojon mostraram-se bastante promissoras no tratamento das mechas; em linhas gerais, foram estas formulações que apresentaram o maior aumento nas propriedades mecânicas para os três tipos de cabelos estudados. Devido à similaridade com a composição do óleo de buriti, eram esperados resultados semelhantes para ambos os óleos, entretanto, de acordo com a literatura e dados técnicos dos fabricantes, o óleo de buriti apresenta uma porcentagem maior de ácido oleico (Por volta de 45% para o óleo de ojon e 65% para o óleo de buriti), que devido ao longo tamanho de cadeia e instauração (C18:1) poderia estar tendo maior dificuldade de difundir para dentro da fibra, reduzindo assim sua contribuição para o fortalecimento do fio (GUTIERREZ, 2017; SPERANZA et al, 2016).

O cabelo do tipo C foi o único grupo a apresentar valores negativos quanto à variação das propriedades mecânicas, comparando-se ao cabelo danificado sem tratamento, também apresentando a maior redução de propriedades quando comparado ao nível basal. É sugerido que essa diferença esteja ligada a diferenças estruturais entre os tipos de cabelo. As micrografias apresentadas no item 5.2.1 revelam um fio pouco mais fino que os demais, o que pode levar a menores valores de resistência mecânica. É possível que com uma maior quantidade de nanoemulsão aplicada ou maior tempo de uso, o resultado poderia sofrer variações positivas quanto às propriedades mecânicas.

De maneira geral, a partir da análise dos dados foi possível afirmar que para as mechas estudadas, as nanoemulsões se mostraram eficazes no aumento das propriedades mecânicas, indicando que houve difusão das formulações para dentro da fibra, como apontado no item 5.2.1. Os resultados indicam que o uso das formulações poderia evitar a queda do fio devido à quebra quando comparado ao cabelo danificado sem tratamento.

6 CONCLUSÃO

1) As nanoemulsões O/A à base dos óleos de coco, buriti ou ojon obtidas através de processamento ultrassônico mostraram-se estáveis por pelo menos quatro meses de análise, tanto as formuladas empregando-se o tensoativo silicone poliéter OFX quanto o tensoativo Cremophor KH40 na proporção 5:5 (tensoativo:óleo).

2) O aumento do tamanho médio e da distribuição de tamanho das gotas mostrou-se relacionado ao tipo de óleo utilizado. O óleo de coco, por ser composto de ácidos graxos com cadeias menores, apresentou os menores tamanhos de gota, seguidos dos óleos de buriti e ojon.

3) A variação de tamanho médio de gota também está relacionada ao tipo de tensoativo utilizado; o tensoativo silicone poliéter OFX apresenta maior massa molar do que o tensoativo KH40, o que levou a obtenção de nanoemulsões com tamanhos médios de gota maiores.

4) A partir da análise das imagens obtidas por SEM foram sugeridos dois mecanismos distintos de comportamento das nanoemulsões quando aplicadas na fibra capilar, sendo estes a difusão e a formação de filme. Entretanto, este pode não ser o tipo mais eficaz de análise devido ao método de preparo das amostras, que pode levar a distorções no resultado.

5) Os ensaios de TGA apresentaram duas curvas distintas; na curva referente à perda de água, não foram observadas mudanças significativas. Já para a segunda curva, referente à transição entre as estruturas da queratina, foi observado deslocamento da curva referente à transição entre a α -queratina e β -queratina, indicando que o cabelo danificado quimicamente e tratado com as nanoemulsões tornou-se mais resistente termicamente que o cabelo danificado e não tratado.

6) Os ensaios de hidratação, de maneira geral, não apresentaram variação significativa dos níveis de hidratação, resultado similar ao encontrado a partir da análise de TGA.

7) A partir da análise das propriedades mecânicas da fibra, observou-se que o uso das nanoemulsões elevou de forma significativa as propriedades mecânicas dos fios tratados. Esse resultado mostra que ao serem utilizadas, as nanoemulsões tornaram o cabelo mais resistente que o cabelo quimicamente danificado sem tratamento.

8) Com base nos estudos realizados nesta Dissertação pode-se concluir que as nanoemulsões mostraram-se eficazes para tratamento da fibra queratínica após dano químico, levando a fios mais resistentes mecanicamente.

7 SUGESTÕES

Tendo em vista os resultados promissores obtidos neste trabalho, alguns estudos podem ser realizados para complementação dos dados aqui obtidos:

1) Realizar uma caracterização mais profunda dos óleos de coco, ojon e buriti quanto a sua composição química, a partir de estudos cromatográficos.

2) Utilizar mais tipos de mechas de cabelo humano e realizar um número maior de análises para um estudo mais detalhado da ação das mechas na fibra capilar.

3) Realizar mais estudos sobre a ação fotoprotetora dos óleos, avaliando o fator de proteção solar das formulações das formulações, a fotoestabilidade e também avaliar a proteção na fibra capilar a partir de estudos com mais mechas de cabelo humano.

4) Realizar estudos da morfologia capilar antes e após os tratamentos com as nanoemulsões utilizando a Microscopia de Força Atômica, técnica que não requer recobrimento das amostras e fornece uma gama maior de dados.

5) Realizar ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para um estudo mais detalhado das transições proteicas da fibra capilar.

6) Realizar estudos acerca da toxicidade do sistema, a fim de explorar o potencial das nanoemulsões como formulações comerciais.

REFERENCIAS

ALI, A., MEKHOLOUFI, G., HUANG, N., AGNELY, F. b-lactoglobulin stabilized nanemulsions—Formulation and process factors affecting droplet size and nanoemulsion stability. **International Journal of Pharmaceutics** [S.l]. v.500, p. 291-304, 2016. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2016.01.035 Disponível em< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378517316300345>> Acesso em: 12 set 2018.

ALMEIDA, D. S. **CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS ATRAVÉS DA RADIAÇÃO ESPALHADA E ANÁLISE MULTIVARIADA**. 2015. 106f. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Nuclear COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015. Disponível em< http://antigo.nuclear.ufrj.br/MSc%20Dissertacoes/2015/Dissertacao_Danielle_Almeida.pdf> Acesso em: 20 out 2018.

AMMALA, A. Biodegradable polymers as encapsulation materials for cosmetics and personal care markets. **International Journal of Cosmetic Science** [S.l], v.35, n. 2, p. 113-124, 2013. DOI: 10.1111/ics.12017. Disponível em< <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/ics.12017>> Acesso em: 12 set 2016.

Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos. **Panorama do setor de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos**. 2017. Disponível em< <https://abihpec.org.br/publicacao/panorama-do-setor-2017/>>. Acesso em: 21 dez 2017.

BARATA, E.A. **Cosmetologia: princípios básicos**. São Paulo: Tecnopress, 1995

BARBA, C., MÉNDEZ, S., MARTÍ, M., PARRA, J.L., CODERCH, L. WATER CONTENT OF HAIR AND NAILS. **Thermochimica Acta** [S.l], v. 494, n. 1–2, p. 136-140, 2009 DOI: 10.1016/j.tca.2009.05.005. Disponível em< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603109002196>> Acesso em: 21 jan 2018

BELLETTI, K. M. S, FEFERMAN, I.H., MENDES, T. R. O., PIACESKI, A. D, MONTEIRO, V.F. CARRE'O, N.L.V., VALENTINI, A., LEITE, E. R., LONGO, E. Evaluation of hair fiber hydration by differential scanning calorimetry, gas chromatography, and sensory analysis. **Journal of Cosmetic Science** [S.l]. v..54, n.6, p.527-535. 2003. PMID: 14730369 Disponível em< https://www.researchgate.net/publication/8914467_Evaluation_of_hair_fiber_hydration_by_differential_scanning_calorimetry_gas_chromatography_and_sensory_analysis> Acesso em: 21 jan 2018

BHUSHAN, B. Nanoscale characterization of human hair and hair conditioners. **Progress in Materials Science**, Nova lorque v. 53, n. 4, p. 585-710, 2008. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2008.01.001. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642508000029>> Acesso em: 12 set 2016.

BHUSHAN, B., CHEN, N. AFM studies of environmental effects on nanomechanical properties and cellular structure of human hair. **Ultramicroscopy** [S.l.], v. 106, p. 755-764, 2006 DOI:10.1016/j.ultramic.2005.12.010. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304399106000428?via%3Dihub>> Acesso em: 12 set 2016.

BHUSHAN, B., SESHADRI, I.P. Effect of ethnicity and treatments on in situ tensile response and morphological changes of human hair characterized by atomic force microscopy. **Acta Materialia**, Nova lorque, v.56, p. 3585-3597, 2008b. DOI:10.1016/j.actamat.2008.03.039. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645408002486>> Acesso em: 12 set 2016

BIRCH-MACHIN, M.A., SWALWELL, H., LATIMER, J. HAYWOOD, R.M. Investigating the role of melanin in UVA/UVB- and hydrogen peroxide-induced cellular and mitochondrial ROS production and mitochondrial DNA damage in human melanoma cells. **Free radical Biology and Medicine** [S.l.], v. 52, n. 3, p. 626-634, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2011.11.019> Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0891584911012068?via%3Dihub>> Acesso em 21 jan 2018

BOLDUC, C.; SHAPIRO, J. Hair Care Products: Waving, Straightening, Conditioning, and Coloring. **Clinics in Dermatology**, Nova lorque v.19, n.4, p.431-436, 2001. DOI: 10.1016/S0738-081X(01)00201-2. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0738081X01002012?via%3Dihub>> Acesso em: 21 set 2016

CARPENTER, J., SAHARAN, V.K. Ultrasonic assisted formation and stability of mustard oil in water nanoemulsion: Effect of process parameters and their optimization. **Ultrasonics Sonochemistry** [S.l.], v.35, p. 422-430, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.10.021> Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417716303601>> Acesso em 10 out 2017

CHEN, X., XU, B. The role of mechanical stress on the formation of curly pattern of human hair. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, Nova lorque. v. 4, n. 2, p. 212-221, 2011. DOI:10.1016/j.jmbbm.2010.06.009. Disponível em < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1751616110000858> > Acesso em 10 out 2017

CHEONG, J.E.L., MCGRATH, J.A. Structure and function of skin, hair and nails. **Medicine Journal**, Kindlington v. 41, n.6, p. 317-320. DOI: 10.1016/j.mpmed.2013.04.017. Disponível em < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1357303917300695> > Acesso em: 10 out 2017.

CRUZ, C. F., FERNANDES, M.M., GOMES, A.C., CODERCH, I., MARTI, M., MENDEZ, S., GALES, I., AZOIA, N.G., SHIMANOVICH, U., CAVACO-PAULO, A. Keratins and lipids in ethnic hair. **International Journal of Cosmetic Science** [S.I.]. v.35, p. 244-349. DOI: 10.1111/ics.12035. Disponível em < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/ics.12035> > Acesso em: 12 set 2016.

DARNET, S. H., SILVA, L.H.M; RODRIGUES, A.M.C., LINS, R.T. **Nutritional composition, fatty acid and tocopherol contents of buriti (*Mauritia flexuosa*) and patawa (*Oenocarpus bataua*) fruit pulp from the amazon region. Ciênc. Tecnol. Aliment.** [S.I.]. v.31 n.2, 2011. DOI: 10.1590/S0101-20612011000200032 Disponível em < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612011000200032 > Acesso em 18 nov 2017.

DAWBER, R. Hair: Its Structure and Response to Cosmetic Preparations. **Clinics in Dermatology**, Nova lorque. v.14 n. 1, p. 105-112, 1996. DOI: 10.1016/0738-081X(95)00117-X. Disponível em < [https://www.cidjournal.com/article/0738-081X\(95\)00117-X/pdf](https://www.cidjournal.com/article/0738-081X(95)00117-X/pdf) > Acesso em: 12 set 2016.

DIAS, M. F. R. G. Hair Cosmetics: An Overview. **International Journal of Trichology**, Mumbai. v. 7, n. 1, p. 2-15, 2015. DOI: 10.4103/0974-7753.153450. Disponível em < <http://www.ijtrichology.com/article.asp?issn=0974-7753;year=2015;volume=7;issue=1;spage=2;epage=15;aulast=Gavazzoni> > Acesso em: 12 set 2016

DOYLE, P.S., GUPTA, A., ERAL, H.B, HATTON, A. Nanoemulsions: formation, properties and applications. **Royal Society of Chemistry**, [S.I.], v.12(11), p.2826-2841, 2016. DOI: 10.1039/c5sm02958a Disponível em <

https://www.researchgate.net/publication/295847717_Nanoemulsions_Formation_Properties_and_Applications> Acesso em: 21 nov 2017

DRAELOS, D.Z. Shampoos, Conditioners, and Camouflage Techniques.

Dermatologic Clinics, Nova Iorque. v. 31, n. 1, p. 173-178, 2013,

DOI:10.1016/j.det.2012.08.004. Disponível em<

[https://www.derm.theclinics.com/article/S0733-8635\(12\)00092-7/fulltext](https://www.derm.theclinics.com/article/S0733-8635(12)00092-7/fulltext)> Acesso em: 12 set 2016

EGERTON, R.F. **Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM**. Springer, Nova Iorque. 2005. Disponível em<
<https://www.springer.com/us/book/9780387258003>> Acesso em: 12 set 2016

EVANS, T., WICKETT, R.R. **Practical Modern Hair Science**. Illinois: Allured books, 2012.

FONSECA, V. V., **CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E REOLÓGICAS EM ÓLEO DE BURITI (Mauritia Flexuosa L.) E ÓLEO DE MACAÚBA (Acrocomia aculeata)**, Tese (Doutorado) 2009. 62f. Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009. Disponível em< <http://objdig.ufrj.br/13/dissert/730932.pdf>> Acesso em: 10 out 2017

GADHAVE, A., Determination of Hydrophilic-Lipophilic Balance Value. **International Journal of Science and Research**, Nagpur, v.3, n.4, 2014. Disponível em<
<https://www.ijsr.net/archive/v3i4/MDIwMTMxNTMw.pdf>> Acesso em: 10 out 2017

GODE, V.; BHALLA, N.; SHIRHATTI, V.; MHASKAB, S.; KAMATH, Y.; Quantitative measurement of the penetration of coconut oil into human hair using radiolabeled coconut oil. **Journal of Cosmetic Science** [S.l.], v.63, p. 27-31, 2012. PMID: 22487449 Disponível em<
https://www.researchgate.net/publication/223969077_Quantitative_measurement_of_the_penetration_of_coconut_oil_into_human_hair_using_radiolabeled_coconut_oil> Acesso em: 10 out 2017.

GODEHARDT, R., ADHIKARI, R., KIM, G.M., HENNING, S., SEYDEWITZ, V., LEBEK, W. **Electron Microscopy of Polymers**. Nova Iorque: Springer, 2008. Disponível em< <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-540-36352-1>> Acesso em: 12 set 2016.

GUTIERREZ, M. D. E. **Caracterização química do óleo do mesocarpo de acessos de *Elaeis oleifera* (H.B.K.) oriundos da Amazônia brasileira e mapeamento in silico de lipases putativas das classes 3 (GxSxG) e de GDSL nos genomas de palma de óleo.** 2017. 84f. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós-graduação em Biotecnologia vegetal, Biotecnologia Vegetal, Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2017. Disponível em< <http://repositorio.ufla.br/handle/1/13116>> Acesso em: 10 jan 2018

HAAKE, H.M., LAGRENÉ, H., BRANDS, A., EISFELD, W., MELCHIOR, D. Determination of the substantivity of emollients to human hair. **Journal of cosmetic Science** [S.l.]. v. 58 p. 443-450, 2007. PMID: 17728945. Disponível em< <http://www.nononsensecosmethic.org/wp-content/uploads/2015/05/Determination-of-the-substantivity-of-emollients-to-human-hair.pdf>> Acesso em 16 set 2016

HALAL, J. **Tricologia e a química cosmética capilar.** Tradução da quinta edição americana. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

HWANG, Y. S., LEE, H., NOH, K., LEE, S.C., KWON, I.K., HAN, W.D., LEE, I.S. Human Hair Keratin and Its-Based Biomaterials for Biomedical Applications. **Tissue Engineering and Regenerative Medicine** [S.l.]. v. 11, n. 4, p. 255-265, 2014 DOI: 10.1007/s13770-014-0029-4. Disponível em < <https://link.springer.com/article/10.1007/s13770-014-0029-4>> Acesso em 16 set 2016.

JEON, S.Y., PI, L.Q., LEE, W.S. Comparison of hair shaft damage after UVA and UVB irradiation. **Journal of Cosmetic Science** [S.l.], v. 59, p. 151-156, 2008. PMID:18408872. Disponível em< https://www.researchgate.net/publication/5443541_Comparison_of_hair_shaft_damage_after_UVA_and_UVB_irradiation> Acesso em 16 set 2016.

JOHNSON, HSIUNG, D. Y., MUELLER, W. H. Hair conditioning waving and straightening compositions and methods, Estados Unidos da América, US4175572A, 1977. Disponível em< <https://patents.google.com/patent/WO2014025686A1/en>> Acesso em: 16 set 2016.

JORDAN, S.L., ZHANG, X., AMOS, J., FRANK, D., MENON, R., GALLEY, R., DAVIS, C., KALANTAR, T., LADIKA, M. Evaluation of novel synthetic conditioning polymers for shampoos. **Journal of Cosmetic Science** [S.l.], v. 60, p. 239-250, 2009. PMID: 19450423. Disponível em<

https://www.researchgate.net/publication/43297898_Evaluation_of_novel_synthetic_conditioning_polymers_for_shampoos> Acesso em 16 set 2016

KALIYADAN, F., GOSAI, B.B., MELHIM, W. N. A., FERROZE, K., QURESHI, H.A., IBRAHIM, S. KURUVILLA, J. Scanning electron microscopy study of hair shaft damage secondary to cosmetic treatments of the hair. **Journal of Trichology** [S.l.], v.8, n. 2, p. 94-98, 2016. DOI: 10.4103/0974-7753.188035. Disponível em< <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4989398/>> Acesso em: 16 set 2016

KEMPSON, M. I., SKINNER, W. M. ToF-SIMS analysis of the elemental distributions in human hair. **Science of the Total Environment** [S.l.] v. 338, p. 213-227, 2005. DOI:10.1016/2004.07.017. Disponível em< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969704005443>> Acesso em: 16 set 2016

KIM, J.W., JU, K.H., PARK, J.Y., KANG, H.H., OH, S.G., SUH, K.D. Nano-structured biphasic polymer film on the hair surface from PEGylated polymer latexes. **Journal of Cosmetic Science** [S.l.] v. 4, p. 569-577, 2003. Disponível em< https://www.researchgate.net/publication/8914471_Nano-structured_biphasic_polymer_film_on_the_hair_surface_from_PEGylated_polymer_latexes> Acesso em 16 set 2016

KINYANJUI, W. E. T, MAHUNGU, A.S. Emulsifiers: Organic Emulsifiers. **Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second edition)** [S.l.]. p. 2070-2077, 2003. DOI: 10.1016/B0-12-227055-X/00401-6 Disponível em< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B012227055X00403X>> Acesso em: 15 out 2017

KRISHNA, A. G. G, BHATNAGAR, A. S., KUMAR, P. K. P., HEMAVATHY, J. Fatty Acid Composition, Oxidative Stability and Radical Scavenging Activity of vegetable oils blends with coconut oil. **Journal of the American Oil Chemistry Society** [S.l.], v. 86 n.10 p. 991-999, 2009. DOI: 10.1007/s11746-009-1435-y Disponível em< <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1007/s11746-009-1435-y>> Acesso em: 15 out 2017

LEE, J., KWON, H.J. Measurement of stress–strain behaviour of human hair fibres using optical techniques. **International Journal of Cosmetic Science**, Nova York, v. 35, n. 3, p. 238-243, 2013 DOI: 10.1111/ics.12031. Disponível em< <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/ics.12031>> Acesso em: 16 set 2016

LIM, Y.H., Park, C.H., Kim, J. KIM, J. Hair Conditioning Effect of Amino Silicone Softeners in varied Treatment Conditions. **Fibers and Polymers** [S.I.], v. 11, n. 3, p. 507-515, 2010. DOI: 10.1007/s12221-010-0507-9. Disponível em <<https://link.springer.com/article/10.1007/s12221-010-0507-9>> Acesso em 17 set 2016

LIMA, C.R.R.C., ALMEIDA, M. M., VELASCO, M. V. R., MATOS, R. J., Thermoanalytical characterization study of hair from diferent ethnicities. **Journal of Thermal Analisis and Calorimetry** [S.I.]. v. 123 p. 2321-2328, 2016 DOI 10.1007/s10973-015-5070-6. Disponível em <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-015-5070-6>> Acesso em: 20 out 2016

LINDELOF, B., FORSLIND, B., HEDBLAD, M.A., KAVEUS, U. Human Hair Form: Morphology Revealed by Light and Scanning Electron Microscopy and Computer Aided Three-Dimensional Reconstruction. **Archives of Dermatology**, Tennessee, v.124, p. 1359-1363, 1988. PMID: 3415278. Disponível em <<https://jamanetwork.com/journals/jamadermatology/article-abstract/549769>> Acesso em: 17 set 2016

LIU, Y., LIU, Y. J., HU, J., JI, F.L., LV, J., CHEN, S.J., ZHU, Y. Development of a smart, anti-water polyurethane polymer hair coating for style setting. **International Journal of Cosmetic Science** [S.I.]. v. 38, n.3, p. 305-311, 2016. DOI: 10.1111/ics.12294. Disponível em <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/ics.12294>> Acesso em: 20 out 2016

MADNANI, N., KHAN, K. Hair cosmetics. **Indian Journal of Dermatology, Venereology and Leprology**, Mumbai, v.79, n.5, p. 654-667, 2013. PMID: 23974582. Disponível em <<http://www.ijdvl.com/article.asp?issn=0378-6323;year=2013;volume=79;issue=5;spage=654;epage=667;aulast=Madnani>> Acesso em: 15 jan 2018

MAHAJAN, A. Advancements in polymers used in hair care: a review. **International Journal of Research in Cosmetic Science** [S.I.] v. 6, p. 6-16, 2016. ISSN 2277-7172 Disponível em <https://www.researchgate.net/publication/301221021_Advancements_in_polymers_used_in_hair_care_a_review> Acesso em: 17 set 2016

MAN, C. Y; B.; MARINA, A.M., NAZIMAH, S. A. H, AMIN, I. Chemical Properties of Virgin Coconut oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [S.I.], v. 86, p. 301-307, n.4, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11746-009-1351-1>. Disponível em< <https://link.springer.com/article/10.1007/s11746-009-1351-1>> Acesso em: 15 jan 2018

MANDAL, S.; DEBMANDAL, M., Coconut (Cocos nucifera L.: Areaceae): In health promotion and disease prevention. **Asian Pacific Journal of tropical Medicine** [S.I.], v. 4, n. 3, p. 241-247, 2011. DOI:10.1016/S1995-7645(11)60078-3

MANHÃES, L.; MENEZES, E.; MARQUES, A.; SRUR, A.S. Flavored Buriti Oil (Mauritia flexuosa, Mart.) for Culinary Usage: Innovation. **Production and Nutrition Value. Journal of Culinary Science & Technology** [S.I.], v. 13, n.4, 2015. DOI: 10.1080/15428052.2015.1058205 Disponível em< <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/15428052.2015.1058205>> Acesso em: 15 jan 2018

MANO, E. B., MENDES, L. C. **A Natureza e os Polímeros**. São Paulo: Blucher, 2013

MCCLEMENTS, D. J. Nanoemulsions versus microemulsions:terminology, differences, and similarities. **Soft Matter** [S.I.]. v. 8, 1719–1729, 2012. DOI: 10.1039/c2sm06903b Disponível em< <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/sm/c2sm06903b/unauth>> Acesso em: 10 out 2017

MCMICHAEL, J.A. Ethnic hair update: Past and present. **Journal of the American Academy of Dermatology** v. 48, n.6, p. 127-133, 2003. DOI: 10.1067/mjd.2003.278. Disponível em< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0190962203003499>> Acesso em: 10 out 2017

MISURCOVA,L., ORSAVOV, J., AMBROZOVA, J.V., VICHA, R., MLCEK, J. **Fatty Acids Composition of Vegetable Oils and Its Contribution to Dietary Energy Intake and Dependence of Cardiovascular Mortality on Dietary Intake of Fatty Acids. International Journal of Molecular Sciences** [S.I.], v. 16, p. 12871-12890; DOI:10.3390/ijms160612871 Disponível em<<http://www.mdpi.com/1422-0067/16/6/12871>> Acesso em: 15 jan 2018

MUMTAZ, M; ALI, N. ZOHRA, R.R.; QADER, S. A. U. Scanning Microscopy analysis of hair index on Karachi's population for social and professional appearance enhancement. **International Journal of cosmetic Science** [S.l.], v,37, p. 312-320. 2015 DOI: 10.1111/ics.12201 Disponível em <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/ics.12201>> Acesso em 15 out 2016

National Center for Biotechnology Information. **PubChem Compound Database; CID=445639**, Disponível em <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/445639>> Acesso em 21 nov 2017.

National Center for Biotechnology Information. **PubChem Compound Database; CID=985**, Disponível em <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/985>> Acesso em 21 nov 2017.

NETO, N. M. B.; ALBUQUERQUE, M.L. S.; GUEDES, I., ALCANTARA JR, P., MOREIRA, S. G. C.; CORREA, D. S., ZILLIO, S. C. Characterization of Buriti (*Mauritia flexuosa* L.) oil by absorption and emission spectroscopies. **Journal of the Brazilian Chemical Society** [S.l.]. v.16, n.6a, p.1113-1117, 2005. DOI: 10.1590/S0103-50532005000700004 Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532005000700004> Acesso em 15 out 2017

NIKOGEORGOS, N., LEGGETT, G. J., FLETCHER, I. W., BOARDMAN, C., ORTUOSTE, N. Nanotribological characterization of human head hair by friction force microscopy in dry atmosphere and aqueous environment. **Biointerphases: A Journal of Biomaterials and Biological Interfaces** [S.l.]. v.5, n.2, p.60-68, 2010. DOI: 10.1116/1.3432462. Disponível em <<https://link.springer.com/article/10.1116/1.3432462>> Acesso em: 12 set 2016

NTP (National Toxicology Program). Scientific Review of Ultraviolet (UV) radiation, spectrum broad and UVA, UVB, UVC. **Report on carcinogens** [S.l.], ed.14, 2016. Disponível em <<https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/roc/content/profiles/ultravioletradiationrelatedexposures.pdf>> Acesso em: 10 jan 2018.

O'LENICK, A. J., LU, J. Z., HOLERCA, M. N., RIDDLE, M., SZEWCZYK, G., VRCKOVNIK, R. **Alkyl quaternium silicone compounds**. EUA. n. PCT/US2009/031664 29 de julho de 2010. Disponível em <<https://patents.google.com/patent/US20110027206>> Acesso em: 12 set 2016

PARTICLE SCIENCES. **Drug development services: Technical brief** [S.l.]. v.2, 2011. Disponível em <

http://www.particlesciences.com/docs/technical_briefs/TB_2011_2.pdf>. Acesso em 08 jan 2018

PERRY, D. Silicone Surface-Active Agents. **Dow Corning**, 2005. Disponível em: <<http://www.dowcorning.com/content/publishedlit/26-1365.pdf>> acesso em 25 out 2017.

PICARD, C., GILBERT, L., SAVARY, G., GRISEL, M. Rheological and textural characterization of cosmetic emulsions containing natural and synthetic polymers: relationships between both data. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** [S.l.], v. 421, p. 150-163, 2013 DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.01. Disponível em< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775713000137>> Acesso em: 25 out 2017

POPUSCO, C., GUMMER, C. DSC of Human Hair: A tool for claim support of incorrect data analysis? **International Journal of Cosmetic Science** [S.l.] v. 38, n. 5. p. 433-439, 2016. DOI: 10.1111/ics.12306. Disponível em< <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/ics.12306>> Acesso em: 15 set 2016

POWERS, D. H. Shampoos. In: Editado por BLASAM, M.S., SAGARIN, E. **Cosmetics: Science and Technology**. Nova Iorque, 1972.

RELE, S. A.; MOHILE, R.B., Effect of mineral oil, sunfloweroil, and coconut oil on prevention of hair damage. **Journal of Cosmetic Science**, [S.l.], v.54(2), p.175-192, 2003. PMID: 12715094 Disponível em< <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12715094>> Acesso em: 25 out 2017

REZAEAA, M., BASRIA, M, RAHMANC, R.N.Z.R.A, SALLEHC, A. B., CHAIBAKHSHD, N. MASOUMI, H.R.F. A multivariate modeling for analysis of factors controlling the particle size and viscosity in palm kernel oil esters-based nanoemulsions. **Industrial Crops and products** [S.l.]. v.52, p. 506-511, 2014. DOI: 10.1016/j.indcrop.2013.10.046 Disponível em< <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669013005980>> Acesso em: 25 out 2017

ROBBINS, C. R. **Chemical and Physical Behavior of Human Hair**. Nova Iorque: Springer Verlag, 2002.

ROSEN, J., LANDRISCINA, A., FRIEDMAN, A.J. Nanotechnology-Based Cosmetics for Hair Care, **Cosmetics** [S.l.]. v. 2, p 211-224, 2015. DOI: 10.3390/cosmetics2030211 Disponível em<
https://www.researchgate.net/publication/282062282_Nanotechnology-Based_Cosmetics_for_Hair_Care> Acesso em: 25 out 2017

SAKEENA, M.H.F, ELRASHID, S.M, MUNAVVAR, A.S., AZMIN, M.N. Effects of oil and drug concentration on droplets size of Palm oil esters (POEs) nanoemulsion. **Journal of Oleo Science** [S.l.], v.60, n.4, p.155-158, 2011. PMID: 21427510 Disponível em<
<https://pdfs.semanticscholar.org/00b7/2cc557ee67a78e262265b48a6f48f295f8f3.pdf>
> Acesso em: 25 out 2017

SCHIMITDS, T.; SCHLUPP, P.; GROSS, A.; DOBLER, D.; RUNKEL, F. Required HLB determination of some pharmaceutical oils in submicron emulsions. **Journal of Dispersion Science of Technology** [S.l.], v.33, p. 816-820, 2012. DOI: 10.1080/01932691.2011.584800 Disponível em<
<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01932691.2011.584800>> Acesso em: 12 abr 2017

SCHLAKE, T. Determination of hair structure and shape. **Seminars in Cell & Developmental Biology** [S.l.], v. 18, n. 2, p. 267-273. DOI: 10.1016/j.semcdb.2007.01.005. Disponível em<
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1084952107000274>> Acesso em: 21 nov 2016

SNOW, S. A., GENTLE, T. E. Adsorption of Small Silicone Polyether Surfactants at the Airwater Interface, **Langmuir** [S.l.]. v.11, n.8, p.2905-2910, 1995. DOI: 10.1021/la00008a011 Disponível em<
<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la00008a011>> Acesso em: 18 nov 2016

Speranza, Falcão, P. A. O., Macedo, J. A., Silva, L.H.M., Rodrigues, A.M.C.; Macedo, G.A., Amazonian Buriti oil: chemical characterization and antioxidant potential. **GRASAS Y ACEITES** [S.l.]. v.67, n.2, p. 135, 2016. DOI: <https://doi.org/10.3989/gya.2016.v67.i2> Disponível em<
<http://grasasyaceites.revistas.csic.es/index.php/grasasyaceites/article/view/1601/1918>> Acesso em: 13 out 2017

TADROS, T.; IZQUIERDO, P.; ESQUENA, J.; SOLANS, C. Formation and stability of nano-emulsion. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S.l.], v. 108-109, p. 303-318, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2003.10.023> Disponível em<
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000186860300157X>> Acesso em 13 out 2017

TANAMACHI, H., SHINICHI, T., NORIYUKI, T., OGURI, M., INOUE, S. 18-MEA and hair appearance. **Journal of Cosmetic Science** [S.l.], v.61, n.2, p. 147-160, 2010. PMID: 20447366. Disponível em<<https://pdfs.semanticscholar.org/928c/28138744060809d1791f3e2679154a72da31.pdf>> Acesso em: 16 out 2016

USP. **MINICURSO BIOQUÍMICA DA BELEZA**, São Paulo 2005. Disponível em<<http://www.iq.usp.br/bayardo/bioqbeleza/bioqbeleza.pdf>> Acesso em: 20 nov 2016

VORONOV, A., CHISHOLM, B.J., KALITA, H., POPADYUK, A. Evaluation of soy-based surface active copolymers as surfactant ingredients in model shampoo formulations. **International journal of Cosmetic Science** [S.l.]. v.36, p. 537,545 2014. DOI: 10.1111/ics.12153. Disponível em<https://www.researchgate.net/publication/264289576_Evaluation_of_Soy-Based_Surface_Active_Copolymers_as_Surfactant_Ingredients_in_Model_Shampoo_Formulations> Acesso em: 16 set 2016

WANG, B., MEYERS, M.A., YANG, W., MCKITTRICK, J., Keratin: Structure, Mechanical Properties, Occurrence in Biological Organisms, and Efforts at Bioinspiration. **Progress in Materials Science** [S.l.], v.76, p. 229-318 Disponível em<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642515000596>> Acesso em: 20 nov 2016

WILKINSON, J.B., MOORE, R.J. **Cosmetologia de Harry**. Madri: Ediciones Dias de Santos, 1990.

WOOSTER, T. J., GOLDING, M., SANGUANSRI, P. Impact of oil type on nanoemulsion formatin and Ostwald ripening stability. **Langmuir** [S.l.], v.24(22), p.12758-12765, 2008. DOI: 10.1021/la801685v Disponível em<<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la801685v>> Acesso em: 15 jan 2018

YUKUYAMA, M. N.,GHISLENI, D. D. M., PINTO T. J. A., BOU-CHACRA, N. A. Nanoemulsion: process selection and application in cosmetics – a review. **International Journal of Cosmetic Science** [S.l.] v. 38, p.13–24, 2016. DOI: 10.1111/ics.12260 Disponível em<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/ics.12260>> Acesso em: 15 jan 2018

ZANIN, S. M. W. , MIGUEL, M. D. , CHIMELLI, M. C. , OLIVEIRA, A. B.
Determinação do equilíbrio hidrófilo-lipófilo (EHL) de óleos de origem vegetal. **Visão Acadêmica**, Curitiba, v. 3, n. 1, p. 13-18, 2002. DOI: 10.5380/acd.v3i1.494.
Disponível em< <https://revistas.ufpr.br/academica/article/view/494>> Acesso em: 12 abr 2017

ZHU, J., REETH, I.V. The Beauty of Silicone in Hair Cair Application. **Dow Corning (China) Holding Co., Ltd.**, China, 2016. Disponível em< <https://consumer.dow.com/content/dam/dcc/documents/en-us/tech-art/27/27-15/27-1550-01-the-beauty-of-silicone-in-hair-care-application.pdf?iframe=true>> Acesso em: 15 abr 2017.