

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
DOUTORADO EM QUÍMICA**

Jordana Santos da Cunha

**Caracterização por espectroscopias Raman e no infravermelho e microscopia  
de cabelos tratados com produtos cosméticos**

Juiz de Fora  
2023

**Jordana Santos da Cunha**

**Caracterização por espectroscopias Raman e no infravermelho e microscopia  
de cabelos tratados com produtos cosméticos**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial para à obtenção do título de Doutora em Química. Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira

Juiz de Fora

2023

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Cunha, Jordana Santos da.

Caracterização por espectroscopias Raman e no infravermelho e microscopia de cabelos tratados com produtos cosméticos / Jordana Santos da Cunha. -- 2023.

116 f. : il.

Orientador: Luiz Fernando Cappa de Oliveira

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2023.

1. Espectroscopia Raman. 2. cabelo. 3. Permeação cosmética. 4. Espectroscopia vibracional. 5. Espectroscopia no infravermelho. I. Oliveira, Luiz Fernando Cappa de , orient. II. Título.

**Jordana Santos da Cunha**

**"Caracterização por espectroscopias Raman e no infravermelho e microscopia de cabelostratados com produtos cosméticos"**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial para à obtenção do título de Doutora em Química. Área de concentração: Química.

Aprovada em 10 de fevereiro de 2023.

BANCA EXAMINADORA

**Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira** - Orientador  
Universidade Federal de Juiz de Fora

**Profa. Dra. Marcia Laudelina Arruda Temperini**  
Universidade de São Paulo

**Prof. Dr. Claudio Luis Donnici**  
Universidade Federal de Minas Gerais

**Prof. Dr. Gustavo Fernandes Souza Andrade**  
Universidade Federal de Juiz de Fora

**Prof. Dr. Luiz Antônio Sodré Costa**  
Universidade Federal de Juiz de Fora

**Juiz de Fora, 06/02/2023.**

---



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Fernando Cappa de Oliveira, Professor(a)**, em 10/02/2023, às 18:23, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Antonio Sodre Costa, Professor(a)**, em 10/02/2023, às 18:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Gustavo Fernandes Souza Andrade, Professor(a)**, em 10/02/2023, às 18:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **CLAUDIO LUIS DONNICI, Usuário Externo**, em 10/02/2023, às 18:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Marcia Laudelina Arruda Temperini, Usuário Externo**, em 10/02/2023, às 18:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf ([www2.ufjf.br/SEI](http://www2.ufjf.br/SEI)) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1140843** e o código CRC **66491968**.

---

Dedico este trabalho ao meu amado pai (*in memoriam*), que sempre fez o possível e o impossível pela minha felicidade.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ser minha fortaleza e inspiração todos os dias.

Aos meus pais Wilson (*in memoriam*) e Eliane e meus irmãos Jonathas e Jordan por todo o amor, força e apoio em toda a minha vida. À minha avó Sônia que doou as amostras de cabelo, serei eternamente grata.

Ao meu amigo e esposo Daniel pelo companheirismo e amor, pelo suporte e estímulo em todo momento, pela compreensão e por ter estado ao meu lado em todas as etapas acreditando e incentivando.

Ao meu orientador Luiz Fernando Cappa de Oliveira pela orientação, pela oportunidade de desenvolver este trabalho e por todo conhecimento científico a mim transmitido. Agradeço a todos do laboratório NEEM pelos bons momentos compartilhados.

À Universidade Federal de Juiz de Fora onde cursei a graduação, mestrado e o meu doutorado. Agradeço ao laboratório de estrutura e função de proteínas do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade Federal de Juiz de Fora e ao laboratório de espectroscopia molecular da faculdade de Química da Universidade de São Paulo (USP) pelas análises que enriqueceram meu trabalho. Meu agradecimento às agências de fomento à pesquisa CAPES, FAPEMIG e CNPq pela bolsa e pelo suporte financeiro ao laboratório.

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, o meu muito obrigada!

## RESUMO

Os estudos sobre cabelo evoluíram significativamente ao longo dos anos e as técnicas espectroscópicas vibracionais, tais como Raman e infravermelho, tornaram grandes aliadas. Percebendo essa evolução, este trabalho teve como objetivo estudar as estruturas químicas do cabelo natural e do cabelo tratado com cosméticos, tanto em regiões mais superficiais da fibra (região da cutícula) quanto internamente (região do córtex e medula), e analisar o efeito da permeação de tais produtos nas amostras de cabelo. Através da espectroscopia vibracional foi possível explorar as características superficiais e internas do fio, bem como verificar a sua interação com produto descolorante e produtos que propõem uma qualidade melhor para a fibra. Através dos espectros Raman foi observado que a banda em  $509\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento S-S, possui maior intensidade na região cuticular, devida a maior concentração de cistina nessa área. Por outro lado, a banda C-C em  $932\text{ cm}^{-1}$ , a qual é atribuída a conformação secundária  $\alpha$ -hélice, encontra-se principalmente na região do córtex, confirmando que a região central do cabelo é composta por grande parte de estrutura  $\alpha$ -helicoidal. Modos vibracionais de amidas, atribuídos a estruturas secundárias de proteínas, contribuíram para detectar um maior acúmulo da conformação folha  $\beta$  e estrutura desordenada na cutícula. As técnicas utilizadas também proporcionaram a identificação de amostras descoloridas, uma vez que os espectros vibracionais apresentaram um aumento na intensidade da banda atribuída ao resíduo de ácido cisteico, em torno de  $1044\text{ cm}^{-1}$ . Após a descoloração, dez diferentes tratamentos cosméticos foram aplicados individualmente nas amostras, sendo possível observar a difusão de quatro destes produtos no interior do cabelo. Constatou-se que os produtos aplicados permearam principalmente a região da cutícula, com uma menor difusão até o córtex. A microscopia de fluorescência demonstrou que em amostras descoloridas o corante foi capaz de difundir por toda a estrutura do cabelo. Entretanto, quando o corante é aplicado em amostras tratadas com certos cosméticos, a fluorescência é detectada apenas na região cuticular, indicando que o produto atuou como uma barreira na difusão do corante. Desta forma, a espectroscopia vibracional provou ser uma ferramenta valiosa para o estudo da permeação cosmética na fibra capilar e para a análise da sua estrutura superficial e interna.

**Palavras-chave:** Tratamento capilar. Espectroscopia vibracional. Espectroscopia Raman. Espectroscopia no infravermelho. Permeação cosmética. Descoloração.

## ABSTRACT

Hair studies have evolved significantly over the years and vibrational spectroscopic techniques, such as Raman and infrared, have become great allies. Understanding this evolution, this work aimed to study the chemical structures of natural hair and hair treated with cosmetics, both in more superficial regions of the fiber (cuticle region) and internally (cortex and medulla region), and to analyze the effect of permeation of such products in hair samples. Through vibrational spectroscopy it was possible to explore the surface and internal characteristics of the yarn, as well as to verify its interaction with bleaching products and products that propose a better quality for the fiber. Through the Raman spectra it was observed that the band at  $509\text{ cm}^{-1}$ , attributed to the S-S stretching, has greater intensity in the cuticular region, due to the higher concentration of cystine in this area. On the other hand, the C-C band at  $932\text{ cm}^{-1}$ , which is attributed to secondary  $\alpha$ -helix conformation, is found mainly in the cortex region, confirming that the central region of the hair is composed largely of  $\alpha$ -helix structure. Amide vibrational modes, assigned to protein secondary structures, contributed to detecting a greater accumulation of the  $\beta$ -sheet conformation and disordered structure in the cuticle. These techniques also provided the identification of discolored samples, since the vibrational spectra showed an increase in the intensity of the band assigned to the cysteic acid residue, around  $1044\text{ cm}^{-1}$ . After bleaching, ten different cosmetic treatments were applied individually to the samples, and it was possible to observe the diffusion of four of these products inside the hair. It was found that the applied products permeated mainly the cuticle region, with less diffusion into the cortex. Fluorescence microscopy showed that in bleached samples the dye was able to diffuse throughout the hair structure. However, when the dye is applied to samples treated with certain cosmetics, fluorescence is detected only in the cuticular region, indicating that the product acted as a barrier in diffusing the dye. Thus, vibrational spectroscopy has proven to be a valuable tool for studying cosmetic permeation into the hair fiber and for analyzing its surface and internal structure.

**Keywords:** Hair treatment. Vibrational spectroscopy. Raman spectroscopy. Infrared spectroscopy. Cosmetic permeation. Hair bleaching.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Participação no mercado consumidor global de HPPC – 10 maiores mercados .....	18
Figura 2 - Representação esquemática do folículo piloso destacando o fio de cabelo .....	19
Figura 3 - Representação esquemática do folículo piloso e sua influência no formato da fibra capilar, em conjunto com o corte da seção transversal do cabelo de cada etnia.....	20
Figura 4 - Representação esquemática da seção transversal de uma fibra de cabelo humano (A) e imagem de uma microscopia eletrônica de varredura do corte transversal do fio de cabelo (B).....	21
Figura 5 - Subestruturas que compõem a cutícula do cabelo. ....	22
Figura 6 - Estrutura hierárquica do fio de cabelo humano.....	23
Figura 7 - (A) Corte da seção transversal de um fio de cabelo por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), as camadas cuticulares (Cu) envolvem as células corticais (Co), que contém vários grânulos de melanina (Me). (B) Estruturas químicas dos pigmentos de eumelanina e feomelanina. ....	24
Figura 8 - Imagem MEV de um cabelo indicando a cutícula e o complexo de membrana celular com as suas camadas $\beta$ - $\delta$ - $\beta$ .....	25
Figura 9 - Reação de condensação de um aminoácido. ....	26
Figura 10 - Estrutura molecular do dímero cistina.....	26
Figura 11 - Representação esquemática das ligações e interações que ocorrem na estrutura capilar. ....	28
Figura 12 - Estruturas secundárias de proteína. ....	29
Figura 13 - Molécula de ácido cisteico. ....	31
Figura 14 - Principais vias de difusão para o interior da fibra de cabelo. ....	33
Figura 15 - Ilustração esquemática dos espalhamentos Raman e Rayleigh.....	36
Figura 16 - Esquema de absorção de radiação, onde o sistema é excitado do estado E1 para o estado E2. ....	40
Figura 17 - Representação esquemática da ATR. ....	42
Figura 18 - Representação esquemática do Diagrama de Jablonski. ....	45

Figura 19 - Cortes transversais, destacados em verde, das amostras de cabelo fixadas em uma placa metálica. ....	52
Figura 20 - Micrografia de microscopia óptica de uma amostra contendo fios de cabelo cortados transversalmente. ....	53
Figura 21 - Corte transversal do fio de cabelo demonstrando as regiões onde foram obtidos os espectros Raman. Os pontos em vermelho representam de forma esquemática a localização em que os espectros foram obtidos, da cutícula (região externa) até a medula (região interna). ....	54
Figura 22 - Espectro Raman e no infravermelho do fio de cabelo branco natural com as principais bandas identificadas, na faixa espectral de 1800 - 600 $\text{cm}^{-1}$ .....	56
Figura 23 - Espectro Raman da superfície do fio de cabelo branco natural, faixa espectral de 3500-360 $\text{cm}^{-1}$ e $\lambda_0 = 785\text{nm}$ .....	58
Figura 24 - Espectro Raman do cabelo natural com as principais bandas identificadas, 1 $\mu\text{m}$ de profundidade, na faixa espectral de 1800 - 400 $\text{cm}^{-1}$ , $\lambda_0 = 785 \text{ nm}$ . ....	59
Figura 25 - Estrutura molecular do aminoácido tirosina .....	61
Figura 26 - Representação esquemática dos estiramentos amida I e amida III.....	62
Figura 27 - Espectros Raman da amostra de cabelo natural nas profundidades de 1 $\mu\text{m}$ , 3 $\mu\text{m}$ , 5 $\mu\text{m}$ , 8 $\mu\text{m}$ , 10 $\mu\text{m}$ , 15 $\mu\text{m}$ , 20 $\mu\text{m}$ e medula (25 $\mu\text{m}$ ). Média de 20 espectros para cada resultado, $\lambda_0 = 785 \text{ nm}$ . ....	63
Figura 28 - Histograma da área da banda 509 $\text{cm}^{-1}$ da amostra de cabelo natural nas distâncias de 1 $\mu\text{m}$ , 3 $\mu\text{m}$ , 5 $\mu\text{m}$ , 8 $\mu\text{m}$ , 10 $\mu\text{m}$ , 15 $\mu\text{m}$ , 20 $\mu\text{m}$ e medula (25 $\mu\text{m}$ ).....	64
Figura 29 - Histograma da área da banda 932 $\text{cm}^{-1}$ da amostra de cabelo natural nas distâncias de 1 $\mu\text{m}$ , 3 $\mu\text{m}$ , 5 $\mu\text{m}$ , 8 $\mu\text{m}$ , 10 $\mu\text{m}$ , 15 $\mu\text{m}$ , 20 $\mu\text{m}$ e medula (25 $\mu\text{m}$ ).....	65
Figura 30 - Histograma da área da banda 1248 $\text{cm}^{-1}$ da amostra de cabelo natural nas profundidades de 1 $\mu\text{m}$ , 3 $\mu\text{m}$ , 5 $\mu\text{m}$ , 8 $\mu\text{m}$ , 10 $\mu\text{m}$ , 15 $\mu\text{m}$ , 20 $\mu\text{m}$ e medula (25 $\mu\text{m}$ ).....	66
Figura 31 - Espectro no infravermelho do fio de cabelo natural analisado através do corte transversal nas profundidades de 0 a 10 $\mu\text{m}$ (a) e 10 a 20 $\mu\text{m}$ (b).....	67
Figura 32 - Espectros Raman da amostra de cabelo descolorido (espectros coloridos) sobreposto aos espectros das amostras naturais (espectros na cor	

cinza escuro) nas profundidades de 1 $\mu\text{m}$ , 3 $\mu\text{m}$ , 5 $\mu\text{m}$ , 8 $\mu\text{m}$ , 10 $\mu\text{m}$ , 15 $\mu\text{m}$ e 20 $\mu\text{m}$ . Média de 20 espectros para cada resultado, $\lambda_0 = 785 \text{ nm}$ .....	71
Figura 33 - Histograma da razão da intensidade das bandas 852 $\text{cm}^{-1}$ e .....	72
Figura 34 - Histograma da área da banda 1044 $\text{cm}^{-1}$ da amostra da cabelo descolorido nas distâncias de 1 $\mu\text{m}$ , 3 $\mu\text{m}$ , 5 $\mu\text{m}$ , 8 $\mu\text{m}$ , 10 $\mu\text{m}$ , 15 $\mu\text{m}$ e 20 $\mu\text{m}$ . .....	73
Figura 35 - Histograma da área da banda 1248 $\text{cm}^{-1}$ das amostras de cabelo natural e descolorido nas profundidades de 1 $\mu\text{m}$ , 3 $\mu\text{m}$ , 5 $\mu\text{m}$ , 8 $\mu\text{m}$ , 10 $\mu\text{m}$ , 15 $\mu\text{m}$ e 20 $\mu\text{m}$ . .....	74
Figura 36 - Espectros Raman do fio de cabelo branco descolorido nas profundidades de 1 $\mu\text{m}$ , 3 $\mu\text{m}$ , 5 $\mu\text{m}$ , 8 $\mu\text{m}$ , 10 $\mu\text{m}$ , 15 $\mu\text{m}$ e 20 $\mu\text{m}$ . Média de 20 espectros para cada resultado, $\lambda_0 = 785 \text{ nm}$ . .....	75
Figura 37 - Espectros no infravermelho obtidos da superfície das amostras de cabelo natural (a) e da amostra de cabelo descolorida (b). Média de 20 espectros para cada resultado.....	77
Figura 38 - Espectros vibracionais Raman dos 10 produtos cosméticos para cabelo (codificados de A a J no item 3.2 das páginas 43 a 46). .....	78
Figura 39 - Espectros Raman do cabelo tratado com o produto A (colorido) sobreposto aos espectros do cabelo descolorido (cor cinza escuro) nas profundidades de 1 $\mu\text{m}$ , 3 $\mu\text{m}$ , 5 $\mu\text{m}$ , 8 $\mu\text{m}$ , 10 $\mu\text{m}$ , 15 $\mu\text{m}$ e 20 $\mu\text{m}$ e o espectro do produto cosmético A.....	79
Figura 40 - Estrutura básica de um silicone. ....	80
Figura 41 - Espectros Raman do cabelo tratado com o produto B (colorido) sobreposto aos espectros do cabelo descolorido (cor cinza escuro) nas distâncias de 1 $\mu\text{m}$ , 3 $\mu\text{m}$ , 5 $\mu\text{m}$ , 8 $\mu\text{m}$ , 10 $\mu\text{m}$ , 15 $\mu\text{m}$ e 20 $\mu\text{m}$ e o espectro do produto cosmético B. Média de 20 espectros para cada resultado, $\lambda_0 = 785 \text{ nm}$ . .....	82
Figura 42 - Espectros Raman do cabelo tratado com o produto C (colorido) sobreposto aos espectros do cabelo descolorido (cor cinza escuro) nas distâncias de 1 $\mu\text{m}$ , 3 $\mu\text{m}$ , 5 $\mu\text{m}$ , 8 $\mu\text{m}$ , 10 $\mu\text{m}$ , 15 $\mu\text{m}$ e 20 $\mu\text{m}$ e o espectro do produto cosmético C. Média de 20 espectros para cada resultado, $\lambda_0 = 785 \text{ nm}$ . .....	83

Figura 43 - Estrutura molecular dos álcoois graxos behenílico (22 carbonos), estearílico (18 carbonos) e cetílico (16 carbonos).....	84
Figura 44 - Espectros Raman do cabelo tratado com o produto D (colorido) sobreposto aos espectros do cabelo descolorido (cor cinza escuro) nas distâncias de 1 $\mu\text{m}$ , 3 $\mu\text{m}$ , 5 $\mu\text{m}$ , 8 $\mu\text{m}$ , 10 $\mu\text{m}$ , 15 $\mu\text{m}$ e 20 $\mu\text{m}$ e o espectro do produto cosmético D. Média de 20 espectros para cada resultado, $\lambda_0 = 785 \text{ nm}$ . .....	85
Figura 45 - Estrutura molecular do composto metoxicinamato de etilexila.....	86
Figura 46 - Mapa de intensidade Raman das amostras tratadas com produtos cosméticos. (A) Mapeamento da banda em 712 $\text{cm}^{-1}$ atribuída a amostra de cabelo tratada com produto A. (B) Mapeamento da banda em 509 $\text{cm}^{-1}$ atribuída a amostra de cabelo tratada com produto B. (C) Mapeamento da banda em 780 $\text{cm}^{-1}$ atribuída a amostra de cabelo tratada com produto C. (D) Mapeamento da banda em 1604 $\text{cm}^{-1}$ atribuída a amostra de cabelo tratada com produto D.....	87
Figura 47 - Gráfico de segmentos da permeação do produto A na fibra capilar. A área da banda 712 $\text{cm}^{-1}$ foi utilizada como banda marcadora.....	89
Figura 48 - Gráfico de segmentos da permeação do produto B na fibra capilar. A área da banda 509 $\text{cm}^{-1}$ foi utilizada como banda marcadora.....	90
Figura 49 - Gráfico de segmentos da permeação do produto C na fibra capilar. A área da banda 780 $\text{cm}^{-1}$ foi utilizada como banda marcadora.....	91
Figura 50 - Gráfico de segmentos da permeação do produto D na fibra capilar. A área da banda 1604 $\text{cm}^{-1}$ foi utilizada como banda marcadora.....	92
Figura 51 - Espectro no infravermelho do produto A (a), do cabelo somente descolorido (b) e espectro do cabelo tratado com o produto A (c).....	93
Figura 52 - Espectro no infravermelho do produto B (a), do cabelo somente descolorido (b) e espectro do cabelo tratado com o produto B (c).....	94
Figura 53 - Espectro no infravermelho do produto C (a), do cabelo somente descolorido (b) e espectro do cabelo tratado com o produto C (c).....	95
Figura 54 - Espectro no infravermelho do produto D (a), do cabelo somente descolorido (b) e espectro do cabelo tratado com o produto D (c).....	97
Figura 55 - Estrutura molecular do corante Rodamina B. ....	98

Figura 56 - Permeação do corante Rodamina B em fios de cabelos descoloridos e submetidos a tratamentos cosméticos. Em (A) pode ser observada a morfologia do fio descolorido que absorveu o cromóforo. (B) Marcação fluorescente em todas as regiões do fio: cutícula, córtex e medula. (C) Os fios tratados em C mantiveram sua integridade morfológica, mas não foram capazes de absorver o corante, mantendo a marcação restrita à cutícula (D). As imagens A e C foram obtidas em campo claro; As imagens B e D foram obtidas através da excitação com um laser de HeNe 543 de um microscópio de varredura confocal a laser (Leica SP5). Fios de cabelos foram expostos a uma solução de rodamina 2%. 99

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição de aminoácidos presentes no fio de cabelo humano.....	27
Tabela 2 - Tentativa de atribuição vibracional Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) para as bandas observadas nos espectros das amostras de cabelo branco natural.....	60
Tabela 3 - Tentativa de atribuição vibracional no infravermelho ( $\text{cm}^{-1}$ ) para as bandas observadas nos espectros das amostras de cabelo branco natural.....	69
Tabela 4 - Possíveis produtos da oxidação da ligação cisteídica.....	74

## LISTA DE ABREVIATURAS

18-MEA	<i>Ácido 18-metil eicosanóico</i>
ABIHPEC	<i>Associação Brasileira das Indústrias de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos</i>
ATR	<i>Refletância Total Atenuada (Attenuated Total Reflection)</i>
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i>
CI	<i>Conversão Interna</i>
FTIR	<i>Infravermelho com transformada de Fourier (Fourier Transform infrared)</i>
HPPC	<i>Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos</i>
INCI	<i>Internacional Nomenclature of Cosmetic Ingredients</i>
IV	<i>Infravermelho</i>
MEV	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>
P&D	<i>Pesquisa e Desenvolvimento</i>
Phe	<i>Fenilalanina</i>
Trp	<i>Triptofano</i>
Tyr	<i>Tirosina</i>

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
1.1	FISIOLOGIA E MORFOLOGIA DO CABELO.....	19
1.2	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CABELO .....	25
1.3	COSMÉTICOS E A FIBRA CAPILAR.....	29
<b>1.3.1</b>	<b>Difusão de compostos para o interior da fibra capilar</b> .....	<b>32</b>
1.4	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL E O ESTUDO DO CABELO.....	33
<b>1.4.1</b>	<b>Espectroscopia Raman</b> .....	<b>34</b>
1.4.1.1	<i>Mapeamento Raman</i> .....	37
1.4.1.2	Espectroscopia Raman como aliada no estudo de cabelo .....	38
<b>1.4.2</b>	<b>Espectroscopia no Infravermelho</b> .....	<b>40</b>
1.4.2.1	<i>Acessório de Reflectância Total Atenuada</i> .....	41
1.5	MICROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA .....	43
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>46</b>
2.1	OBJETIVOS GERAIS .....	46
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	46
<b>3</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>47</b>
3.1	AMOSTRAS DE CABELO .....	47
3.2	MATERIAIS .....	47
3.3	INSTRUMENTAÇÃO .....	51
3.4	METODOLOGIA .....	52
<b>3.4.1</b>	<b>Tratamentos</b> .....	<b>53</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>56</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CABELO NATURAL .....	56
<b>4.1.1</b>	<b>Espectroscopia Raman da amostra natural</b> .....	<b>57</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Espectroscopia no infravermelho da amostra natural</b> .....	<b>66</b>
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CABELO DESCOLORIDO .....	69
<b>4.2.1</b>	<b>Espectroscopia Raman da amostra descolorida</b> .....	<b>69</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Espectroscopia no infravermelho da amostra descolorida</b> .....	<b>76</b>

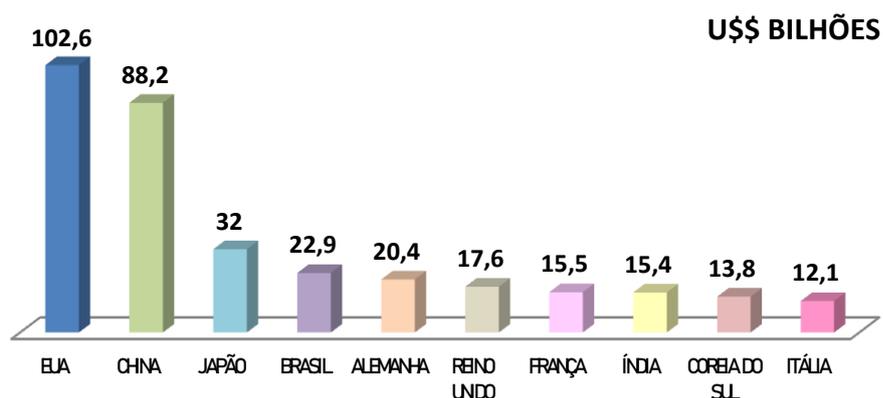
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CABELO TRATADAS COM PRODUTOS COSMÉTICOS .....	77
<b>4.3.1</b>	<b>Espectroscopia Raman das amostras tratadas com cosméticos .....</b>	<b>78</b>
4.3.1.1	<i>Mapeamento Raman das amostras tratadas com cosméticos A, B, C e D. .</i>	86
4.3.1.2	<i>Gráfico de segmentos da permeação dos produtos A, B, C e D nas amostras de cabelo.....</i>	88
<b>4.3.2</b>	<b>Espectroscopia no infravermelho das amostras tratadas com cosméticos.....</b>	<b>92</b>
4.4	MICROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA .....	97
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>101</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>104</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O cabelo desempenha um papel abrangente e importante na vida do ser humano, não existindo apenas com a função biológica. Além de suas variadas funções como isolante térmico, receptor sensorial, indicativo de doenças, proteção contra abrasão mecânica e radiação solar (ROBBINS, 2001), envolve um grande valor psicossocial atuando como símbolo identitário, de aceitação social e autoestima, mudança comportamental, demonstração de poder, como veículo de expressão e símbolo de resistência cultural (GOMES, 2002).

Através de dados mercadológicos, o Brasil é o quarto maior mercado consumidor global de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos (HPPC) (Figura 1), representando 4,3% desse consumo com um total de US\$ 22,9 bilhões em vendas ao consumidor no ano de 2021. O país fica atrás somente dos Estados Unidos (US\$ 102,6), China (US\$ 88,2) e Japão (US\$ 32,0). A categoria produtos para cabelo fica na quarta posição de maior consumo mundial (ABIHPEC, 2022). Assim, estudos sobre este material biológico e sua interação com os cosméticos têm sido alvo de um crescente interesse ao decorrer dos anos.

Figura 1 - Participação no mercado consumidor global de HPPC – 10 maiores mercados.

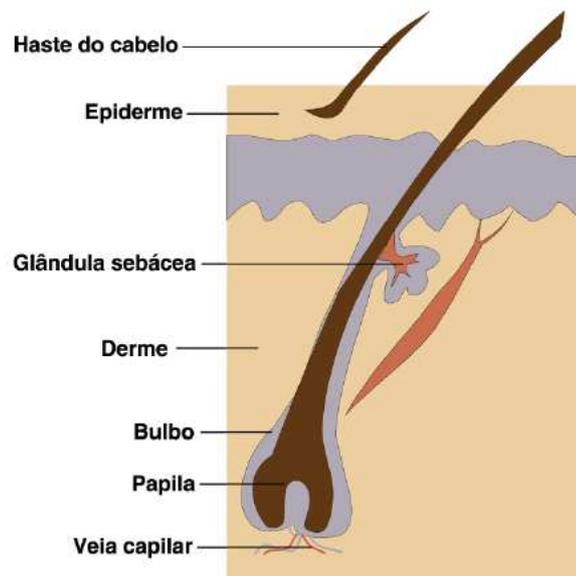


Fonte: Adaptado de ABIHPEC (2022).

## 1.1 FISILOGIA E MORFOLOGIA DO CABELO

A fibra capilar possui uma estrutura multicelular física e quimicamente complexa, constituída principalmente de proteínas estruturais fibrosas denominadas queratinas (NAKANO, 2006), que crescem a partir de cavidades chamadas de folículos pilosos (Figura 2). É neste folículo que ocorre o desenvolvimento e a queratinização do fio, ou seja, transformação de grupos sulfídricos em ligações de dissulfeto (MOITA, 1989; ROBBINS, 2001).

Figura 2 - Representação esquemática do folículo piloso destacando o fio de cabelo.



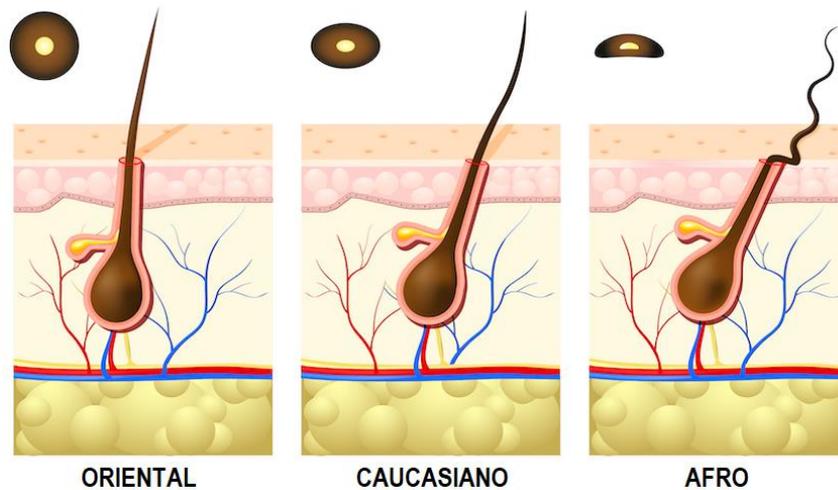
Fonte: Lima, 2016.

Durante a síntese proteica, as fibras capilares ainda carecem de ligações covalentes cruzadas S-S (ligações entre as fibras de queratina) (ANDRADE, 2011) e a medida que as células se movem em direção à superfície da pele um processo de desidratação se inicia, formando uma estrutura permanente através das pontes de dissulfeto (ROBBINS, 2001). A partir do momento em que o fio de cabelo emerge na superfície da pele, as alterações biológicas são interrompidas, ou seja, a partir deste ponto a fibra capilar é considerada uma estrutura morta, e todos os danos causados a esta estrutura são acumulativos (NOGUEIRA, 2008).

Durante esse processo de desenvolvimento o fio tem a sua forma estabelecida, especialmente no decorrer da queratinização quando a rigidez da fibra

se inicia. A variação da forma dos cabelos está ligada a genética de cada indivíduo, dependendo da raça ou mistura de raças de cada ser humano, de modo que os diferentes tipos de cabelos podem ser classificados em três grandes grupos: oriental, caucasiano e afro-étnico (ou negroide) (ROBBINS, 2001) (Figura 3).

Figura 3 - Representação esquemática do folículo piloso e sua influência no formato da fibra capilar, em conjunto com o corte da seção transversal do cabelo de cada etnia.



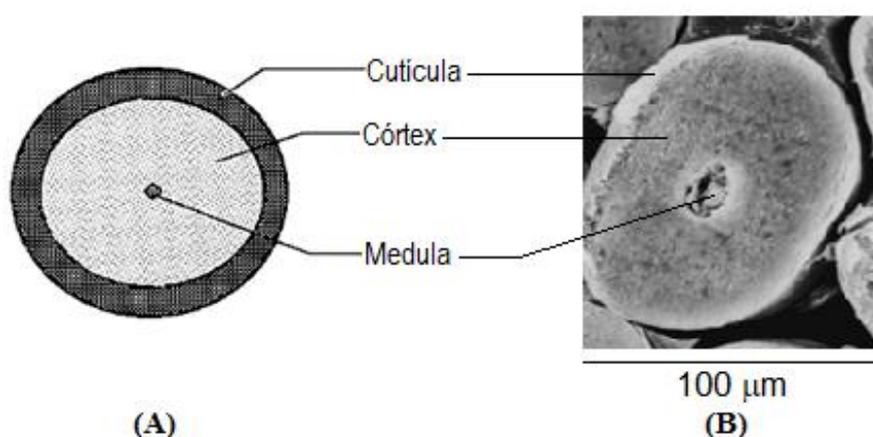
Fonte: Strehlow, 2005.

O cabelo do tipo oriental possui um fio liso, é o mais resistente e de maior diâmetro, apresentando sua seção transversal em formato cilíndrico. O cabelo caucasiano demonstra um formato ovalar, tem uma alta variação na forma da sua seção transversal, levando a variadas formas da fibra e podendo alternar de ondulado para muito encaracolado. O cabelo afro possui uma seção transversal achatada e fina de formato elíptico, classificado como crespo demonstrando uma menor resistência, com um maior grau de ressecamento devido a dificuldade que o sebo, produzido pela glândula sebácea, tem de percorrer a extensão da haste (MIRANDA-VILELA, 2014; SILVA, 2012).

Apesar das diferentes formas da fibra capilar, analisando sob o aspecto químico, os cabelos caucasiano, oriental e afro são similares em termos de proteínas e aminoácidos (FRANBOURG et al., 2003). A estrutura do cabelo humano tornou-se conhecida, particularmente através da técnica de difração de raios X, que

contribuiu para o entendimento da estrutura molecular e organização dentro da fibra capilar (PAULING; COREY; BRANSON, 1951). Desta forma, a haste capilar foi dividida em quatro regiões principais: cutícula, córtex, medula (Figura 4) e complexo de membrana celular (CMC) (Figura 5) (ROBBINS, 2001; YANG; ZHANG; RHEINSTÄDTER, 2014).

Figura 4 - Representação esquemática da seção transversal de uma fibra de cabelo humano (A) e imagem de uma microscopia eletrônica de varredura do corte transversal do fio de cabelo (B).

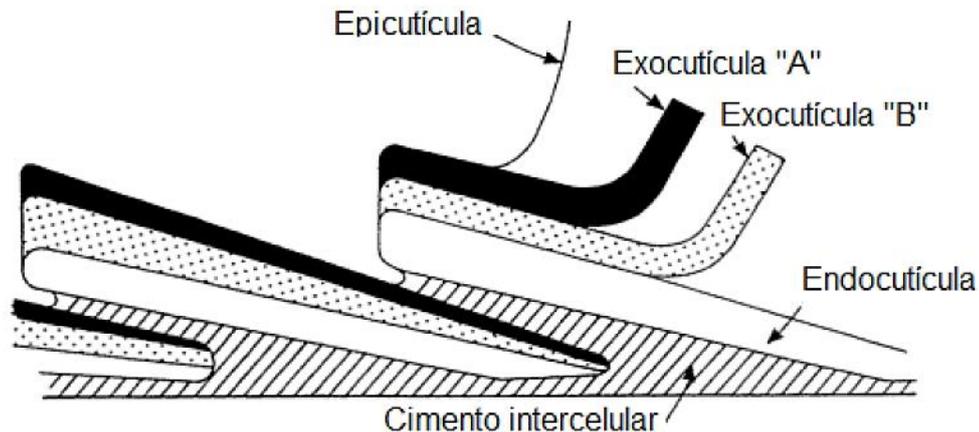


Fonte: Santos, 2017.

A cutícula é a camada mais superficial da fibra capilar, sua principal função é de proteção contra agentes externos, funcionando como barreira protetora e possuindo grande influência sobre a permeação de substâncias no cabelo (ROBBINS, 2001). Estruturalmente amorfa e incolor (FEUGHELMAN, 2002), a cutícula possui células em forma de “escamas” que se sobrepõem, podendo cada uma medir de 350 a 450 nm de espessura, formando 5 a 10 camadas (DRAELOS, 2000; VELASCO et al., 2009). Cada célula é constituída por uma membrana fina externa denominada epicutícula (Figura 5), que é uma camada proteolipídica, hidrofóbica e com teor de cistina aproximado de 12%. A camada A possui um teor de cistina maior que 30%, é estruturalmente rígida e resistente a ataques químicos e físicos. Localizada abaixo da camada A, a exocutícula possui um teor de cistina de 15%, constituindo a maior área cuticular, 55%. A próxima camada adjacente é a endocutícula, situada na parte inferior da célula, apresenta baixo teor de cistina

(~3%) e não é tão resistente, podendo intumescer ao absorver água tornando-se mais quebradiça deixando o fio mais frágil (VELASCO et al., 2009).

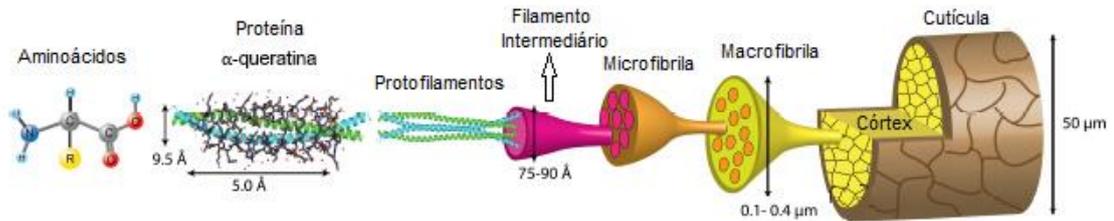
Figura 5 - Subestruturas que compõem a cutícula do cabelo.



Fonte: Adaptado de Feughelman, 1997.

O córtex é o maior constituinte da fibra capilar, sendo responsável pela flexibilidade, elasticidade e resistência do fio (SAKAI; KIKUCHI; FUJII, 2013). Conforme descrito por Yang, Zhang e Rheinstädter (2014), esta estrutura contém células em forma de espiral que se encontram em paralelo ao longo do eixo da fibra, com aproximadamente 0,1 a 0,4  $\mu\text{m}$  de diâmetro, e são denominada microfibrilas (Figura 6). Estas consistem de filamentos intermediários chamados de microfibrilas e de uma matriz amorfa que as envolve, já as microfibrilas são compostas por protofibrilas contendo cadeias polipeptídicas de conformação  $\alpha$ -hélice, onde sua estrutura é mantida por ligações e interações químicas (ABRAHAM, 2009a, 2009b; PAULA, 2001; SANT'ANNA, 2000).

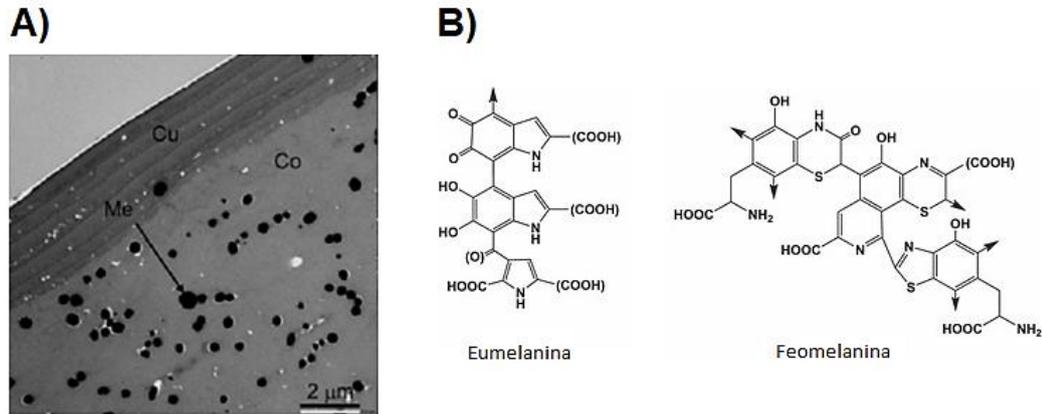
Figura 6 - Estrutura hierárquica do fio de cabelo humano.



Fonte: Adaptado de Yang et al., 2014.

Tipos diferentes de células corticais são observados na fibra capilar, designadas por ortocórtex, paracórtex e mesocórtex. De acordo com Thibaut et al. (2007) a diferença na distribuição dessas células é um fator importante para determinar a curvatura da fibra capilar. O cabelo liso tende a ter uma distribuição simétrica do ortocórtex, paracórtex e mesocórtex, com predominância do paracórtex na região central e o cabelo encaracolado/crespo tende a ter uma distribuição assimétrica destas células corticais, de modo que o ortocórtex localiza-se na porção convexa enquanto o paracórtex predomina na região côncava de uma fibra encaracolada. A concentração de ligações dissulfídicas difere entre as células, o ortocórtex apresenta uma menor concentração de ligações de dissulfeto se comparado ao paracórtex. Além dos variados tipos celulares, é também na região do córtex que se encontram distribuídos aleatoriamente os grânulos de melanina que concedem cor ao cabelo (Figura 7). Um tipo de célula, chamada melanócito, é responsável pela produção dessa melanina dentro do bulbo capilar, sendo composta por dois pigmentos: eumelanina e feomelanina (ITO; WAKAMATSU, 2008; MOITA, 1989).

Figura 7 - **(A)** Corte da seção transversal de um fio de cabelo por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), as camadas cuticulares (Cu) envolvem as células corticais (Co), que contém vários grânulos de melanina (Me). **(B)** Estruturas químicas dos pigmentos de eumelanina e feomelanina.



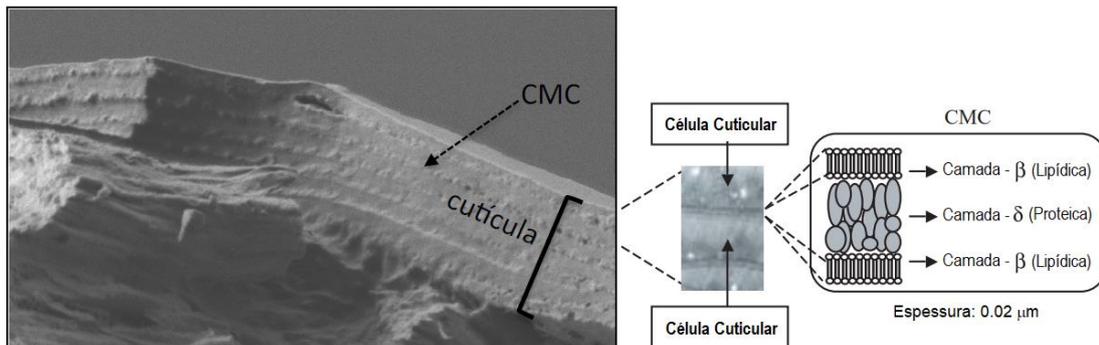
Fonte: Adaptado de Imai et al., 2016; Ito; Wakamatsu, 2008.

A eumelanina encontra-se presente em altas proporções em cabelos castanhos ou pretos, pois é um pigmento que confere tons que variam do preto ao marrom, enquanto feomelanina concede ao cabelo cores que variam do amarelo ao vermelho principalmente na população ruiva (DARIO, 2016; MOITA, 1989; TOBIN, 2006). Porém, os melanócitos podem deixar de produzir esses pigmentos, fazendo com que a fibra perca sua coloração, surgindo então o cabelo branco, e a aparência dos fios conhecida como grisalha, é produto da mistura de um cabelo pigmentado com um cabelo branco (RICHENA, 2014; TORRES, 2005).

Outra estrutura que compõe a fibra capilar é o complexo da membrana celular (CMC) (Figura 8), também conhecido como cimento intercelular, caracterizado por uma estrutura lamelar que consiste em uma camada lipídica interna  $\beta$ , camada proteica intermediária  $\delta$  e camada lipídica externa  $\beta$ . Segundo Velasco et al. (2009) e Colenci (2017) esta estrutura tripla representa cerca de 2% da fibra e consiste em unir as células cuticulares e corticais, sendo um caminho importante para a permeação de substâncias no interior do fio (CHEN; BHUSHAN, 2005). O ácido 18-metil eicosanóico (18-MEA) é um dos componentes lipídicos de grande importância do CMC fornecendo característica hidrofóbica ao fio. Este aspecto hidrofóbico da cutícula é importante porque os cosméticos que apresentam em suas formulações

compostos como silicones, óleos e polímeros no geral têm grande afinidade por estas superfícies (BHUSHAN, 2010).

Figura 8 - Imagem MEV de um cabelo indicando a cutícula e o complexo de membrana celular com as suas camadas  $\beta$ - $\delta$ - $\beta$ .



Fonte: Adaptado de Lima, 2016; Inoue, 2005.

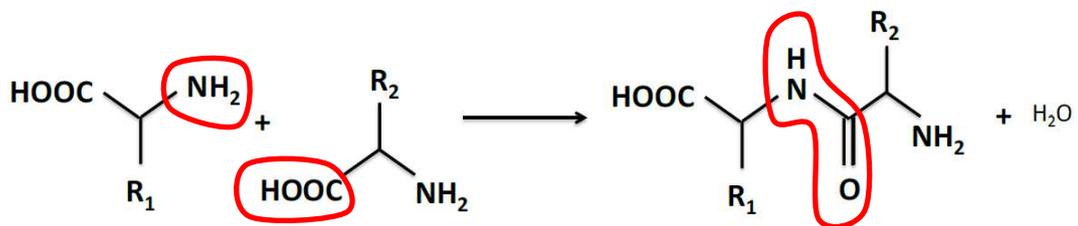
Localizada na parte central da fibra, a medula compõe uma pequena porcentagem da massa total do fio, podendo ser contínua, fragmentada ou estar completamente ausente; pobre em cistina, possui um alto teor de lipídios ao ser comparada ao restante da fibra (WAGNER, 2006). Estudos relatam que cabelos mais espessos são mais propensos a conter uma medula do que cabelos mais finos (DRAELOS, 2000). O canal medular orienta o processo de formação e desenvolvimento dos fios por meio do transporte de polipeptídios, entre outras substâncias essenciais para a estrutura (WAGNER, 2007). Velasco et al. (2009) citaram que as células medulares podem sofrer desidratação e seus espaços podem ser preenchidos com ar, podendo afetar tanto a cor e o brilho dos cabelos de coloração castanho claro e loiro, porém acredita-se na sua baixa contribuição para as propriedades químicas e mecânicas das fibras capilares humanas (MIRANDA-VILELA, 2014; ROBBINS, 2001;).

## 1.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CABELO

As proteínas são caracterizadas por apresentarem uma estrutura polimérica resultante da combinação entre vinte diferentes monômeros (aminoácidos), a qual gera dessa forma moléculas muito diversificadas estruturalmente quando

comparadas aos polímeros sintéticos e até mesmo aos demais polímeros biológicos (AREAS, 1990). O cabelo é um polímero biológico complexo, onde cerca de 65-95% de sua massa é formada pela proteína queratina, que é constituída por aminoácidos que se ligam mediante uma reação de condensação (Figura 9), formando as ligações peptídicas. Outros constituintes do cabelo são lipídios (estruturais e livres), água, pigmentos (melanina) e traços de metais (geralmente combinados quimicamente com cadeias laterais de grupos de proteínas ou com grupos de lipídeos) (BHUSHAN, 2010; HARRISON; SINCLAIR, 2004; ROBBINS, 2001).

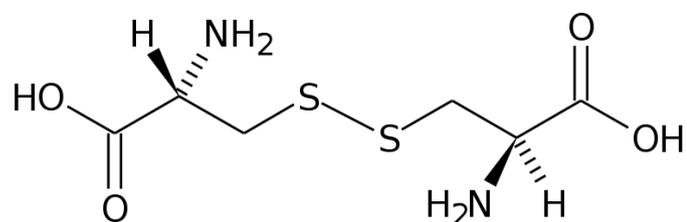
Figura 9 - Reação de condensação de um aminoácido.



Fonte: Lima, 2016.

Dentre os 20 aminoácidos presentes na queratina do cabelo (Tabela 1), a cisteína é um aminoácido de grande importância, pois estabelece uma ligação denominada ligação cisteídica, que ocorre entre dois átomos de enxofre (ponte de dissulfeto), gerando o dímero cistina (Figura 10) (ROBBINS, 2001; MIRANDA-VILELA, 2014).

Figura 10 - Estrutura molecular do dímero cistina.



Fonte: Santos, 2017.

Tabela 1 - Composição de aminoácidos presentes no fio de cabelo humano.

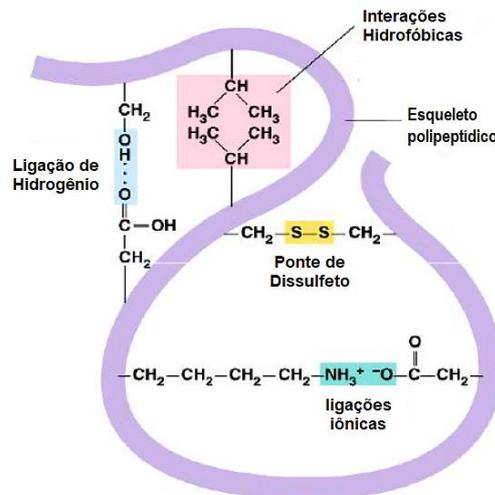
<b>Aminoácidos</b>	<b>µmol/g no cabelo</b>
Ácido Aspártico e asparagina	399
Treonina	554
Serina	967
Ácido Glutâmico e glutamina	916
Prolina	588
Glicina	437
Alanina	347
Valina	405
½ Cistina	1435
Metionina	13
Isoleucina	174
Leucina	457
Tirosina	158
Fenilalanina	124
Lisina	196
Histidina	62
Arginina	466
Triptofano	40

Fonte: POPESCU, C.; HOCKER, H. 2007

A queratina possui um alto teor de ponte de dissulfeto, formando uma rede de ligações cruzadas, o que confere ao cabelo extrema solidez, insolubilidade, alta estabilidade à degradação por calor, frio, luz, ataque biológico e deformação mecânica (ANDRADE, 2011; FEUGHELMAN, 2002; VELASCO, 2009). Estas ligações de dissulfeto permanecem intactas quando o cabelo é umedecido,

permitindo a fibra retomar a sua forma original, contudo outras ligações e interações fracas unem as cadeias polipeptídicas, tais como: ligações de hidrogênio, ligações iônicas, interações hidrofóbicas (Figura 11) (RICHENA, 2011; URRY, 2009).

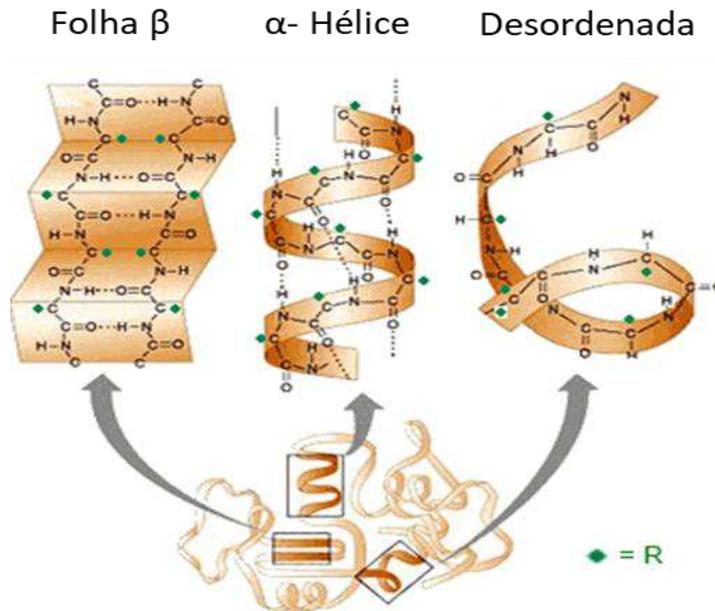
Figura 11 - Representação esquemática das ligações e interações que ocorrem na estrutura capilar.



Fonte: Adaptado de Silva, 2012.

Além dos tipos de ligações presentes na estrutura da queratina, a literatura cita duas classes de estruturas nesta proteína, a cristalina e a amorfa (SILVA, 2012; WHEWELL, 1961). Dentro da classe da queratina cristalina, encontram-se a  $\alpha$ -queratina ( $\alpha$ -hélice),  $\beta$ -queratina (folha  $\beta$ ) e estrutura desordenada (Figura 12). A  $\alpha$ -queratina está presente principalmente no córtex como microfibrilas de formato espiralado (PUDNEY, 2013), encontram-se imersas em uma fase amorfa, sendo o principal componente responsável pela sustentação, flexibilidade da fibra (VELASCO, 2009). A estrutura da  $\beta$ -queratina está localizada principalmente na região da cutícula, contém cadeias estendidas em um arranjo de lamina pregueadas (PUDNEY, 2013). Através de análise de difração de raios X foi observado que 30% da estrutura do cabelo é cristalina, enquanto que 70% é amorfa (peptídeos de conformação não definida) (POZEBON; DRESSLER; CURTIUS, 1999).

Figura 12 - Estruturas secundárias de proteína.



Fonte: Adaptado de Marco, 2015.

### 1.3 COSMÉTICOS E A FIBRA CAPILAR

A fibra capilar está sujeita a vários tipos de danos em sua estrutura, o próprio ato de lavar e pentear os cabelos podem causar alterações ao longo do tempo nos fios e fontes de calor, como secador e chapas aquecidas, levam a degradação térmica da proteína pela alta temperatura. Produtos modificadores de cor e forma, como descolorantes e alisantes, podem causar deformações indesejadas na estrutura capilar por danos químicos. Além disso, intempéries causados por exposição a radiação solar, poluição do ar e umidade diminuem a qualidade dos fios a longo prazo (BOLDUC; SHAPIRO, 2001; LONGO et al., 2006).

O mercado dos cosméticos capilares tem se expandido cada vez mais e conquistado um público cada vez mais exigente, obtendo um grande avanço em pesquisa e desenvolvimento (P&D) aplicados à tecnologia cosmética capilar em produtos como: xampus, condicionadores, máscaras, finalizadores e óleos. Tais produtos prometem ao consumidor a manutenção de um cabelo saudável, tratamentos para recuperar a elasticidade, hidratação, brilho, maleabilidade e maciez, proteção térmica e reestruturação. Portanto, é necessário que os

cosméticos para os cabelos contenham diferentes substâncias em suas fórmulas, com funcionalidades distintas (BOLDUC; SHAPIRO, 2001).

Os xampus possuem a função primária de limpeza dos cabelos e couro cabeludo, apresentando principalmente em sua composição os tensoativos aniônicos, como lauril sulfato de sódio, lauril éter sulfato de sódio, lauril éter sulfosuccinato de sódio. Estes são constituídos por moléculas que detêm uma parte hidrofílica (polar) e outra lipofílica (apolar), formando micelas capazes de reduzir a tensão superficial da água e de outros líquidos, promovendo a remoção do excesso de oleosidade, resíduos de produtos, células mortas e outras sujidades acumuladas no fio do cabelo e couro cabeludo (BOUILLON, 1996).

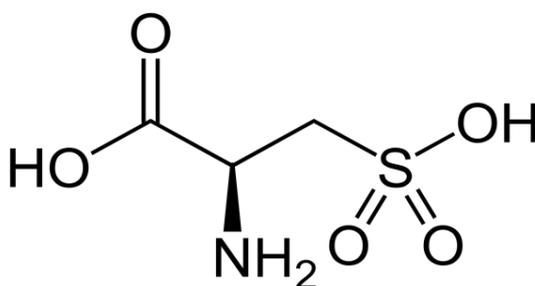
Os condicionadores são produtos cosméticos formulados para serem utilizados após o xampu, possuindo tensoativos catiônicos (como cloreto de cetrimônio, cloreto de behentrimônio, metosulfato de behentrimônio), álcoois graxos, silicones, água e outros componentes. As substâncias catiônicas tendem a se adsorverem na superfície do fio de cabelo através de forças de van der Waals, contribuindo para a redução da eletricidade estática, normalizam o pH, melhoram a penteabilidade, maciez e brilho dos cabelos (COLOMBERA, 2004; HOSHOWSKI, 1997). Outra classe de cosméticos utilizada para a melhoria do aspecto dos cabelos são as máscaras capilares, constituídas por uma emulsão catiônica ou não-iônica, possuem uma formulação similar a dos condicionadores e apenas diferem nas concentrações por conter maiores quantidades dos ativos e agentes espessantes do que os condicionadores (HALAL, 2016; ROBBINS, 2001).

Para um cabelo continuar alinhado e definido existem produtos denominados finalizares, conhecidos também por creme de pentear, leave-in (produto finalizador que deve ser deixado nos cabelos sem necessidade de enxágue) e óleos reparadores. Com propriedades condicionantes, esse tipo de produto polimérico cria uma fina película na superfície da haste capilar, melhorando o brilho, eliminando a eletricidade estática devido à sua natureza catiônica, e proporcionando ao consumidor o aumento ou diminuição do volume dos cabelos, aumento da resistência, pode ser utilizado para definir os cachos ou deixar os cabelos mais lisos sem necessidade de enxágue (DRAELOS, 2013).

Além dos cosméticos utilizados com a finalidade de limpeza e tratamento, o mercado também oferece os modificadores de forma e cor dos cabelos.

Procedimentos químicos alisantes utilizam compostos alcalinos, como hidróxido de sódio, guanidina e tioglicolatos, que interagem diretamente com as pontes de enxofre da queratina e proporcionam uma nova modelagem para os fios (MIRANDA-VILELA, 2014). A descoloração dos cabelos é frequentemente utilizada para clarear os fios, ocasionando a dissolução dos grânulos de melanina pela ação do oxidante peróxido de hidrogênio, no entanto a reação de oxidação não só altera a melanina, mas como reação secundária ocorre a clivagem oxidativa das pontes de dissulfeto no interior da queratina, com formação de ácido cisteico (Figura 13), o qual enfraquece a fibra capilar quando produzido em excesso. A descoloração reduz a concentração de grupos sulfidrílo e, em menor grau, degrada outros resíduos de aminoácidos, como tirosina, treonina e metionina. Como consequência a estrutura fibrosa é enfraquecida, sua natureza hidrofílica aumenta devido a formação de sítios aniônicos, como exemplo os resíduos de ácido cisteico (FRANÇA, 2015; ROBBINS, 2001; SIGNORI; LEWIS, 1997).

Figura 13 - Molécula de ácido cisteico.



Fonte: Santos, 2017.

A indústria cosmética voltada para o mercado capilar vem investigando cada vez mais a aplicação e os efeitos de certos compostos nos cabelos, formulações contendo silicones, polímeros, óleos vegetais e essenciais, proteínas e aminoácidos estão entre os mais estudados. Os silicones são compostos inertes, inodoros, incolores e insípidos, que possuem silício em sua cadeia principal combinado principalmente com oxigênio, oferecendo à fibra capilar proteção contra danos térmicos, condicionamento, melhora do aspecto sensorial, da penteabilidade e também mantêm a umidade do cabelo (HU et al. 2012; LIMA, 2016). Os óleos

vegetais são geralmente extraídos de sementes de plantas, constituem de uma mistura diversa de lipídeos, tais como: ácidos graxos, triglicerídeos e fosfolipídios. Além do apelo natural, os óleos de origem vegetal são utilizados para repor os lipídios perdidos nos diversos tratamentos químicos e físicos, são emolientes e condicionantes (ROSSAN, 2011). A queratina, geralmente é utilizada na forma de proteína hidrolisada (polipeptídeo) ou aminoácidos, tendo como objetivo reparar os danos capilares por meio da difusão em camadas mais profundas da fibra, este fato é devido ao baixo peso molecular. Portanto, este tipo de cosmético visa restaurar os danos aparentes do cabelo, devolvendo sua resistência e coesão (KUZUHARA, 2011).

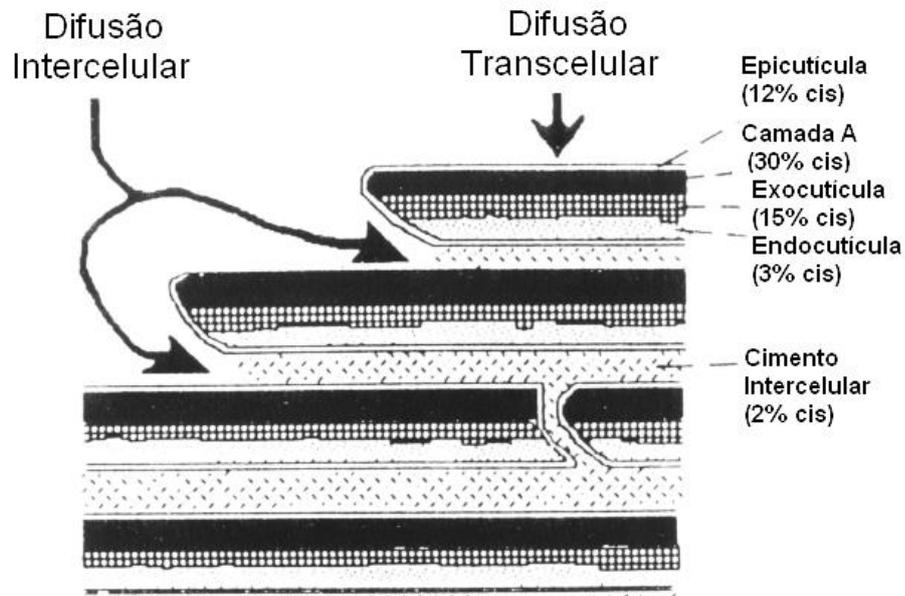
### **1.3.1 Difusão de compostos para o interior da fibra capilar**

A cutícula é a primeira barreira que o ingresso de substâncias no interior do cabelo enfrenta, visto que é uma estrutura rígida, composta por várias camadas e um alto teor de ligações dissulfídicas (ROBBINS, 2001). A sorção de um cosmético pela fibra capilar, a partir de uma solução aquosa, depende de certos fatores, como o caráter iônico do soluto, tamanho de partícula, ponto isoelétrico do cabelo, pH e força iônica do meio (PINHEIRO et al., 2013). O processo de sorção pode ser descrito como a distribuição da molécula entre duas ou mais fases incluindo adsorção, absorção, incorporação, formação de camada de solvatação e outros modos de mistura (ROGERS, 1985).

O potencial de sorção de um composto pelo cabelo é determinado por interações com a queratina, pela hidrofília (interação com fase aquosa) e difusibilidade do ingrediente no cabelo (PINHEIRO et al., 2013). Podendo ocorrer em três etapas distintas, as moléculas são transportadas primeiramente para a interface fibra/solução pela combinação dos processos de difusão e convecção. Em seguida, as moléculas são adsorvidas na superfície da fibra para finalmente difundirem-se no interior da mesma. A última etapa é afetada principalmente pelos seguintes fatores: a difusão da molécula dentro da fibra, sua afinidade e a disponibilidade de sítios reativos no cabelo (HOLMES, 1964; COLOMBERA, 2004).

Teoricamente, dependendo do material cosmético utilizado, haverá duas vias de difusão principais, via de difusão transcelular e intercelular (Figura 14).

Figura 14 - Principais vias de difusão para o interior da fibra de cabelo.



Fonte: COLENCI, 2017.

A via transcelular prevê a penetração de substâncias no interior do cabelo através das células cuticulares, e a via intercelular, a difusão das substâncias entre as cutículas, isto é, esta difusão é realizada pelo CMC. No passado, a difusão transcelular era a via mais aceita por causa da maior área de superfície disponível para esse tipo de permeação, entretanto, atualmente sabe-se que a via intercelular é a mais aceita como a via de cosméticos em geral, pois a difusão se dá a partir de regiões com baixa densidade de ligações dissulfídicas (ROBBINS, 2001). Estudos mostraram que a difusão para o interior da fibra pode ocorrer de modo mais ágil quando o cabelo apresenta certo grau de desgaste, ou seja, menor concentração de pontes dissulfídicas na estrutura do cabelo (PINHEIRO et al., 2013; SCANAVEZ et al., 2003;). Para a indústria cosmética é de suma importância a otimização deste tipo de análise, e a espectroscopia vibracional vem demonstrando ser uma técnica interessante no estudo da fibra capilar e sua interação com compostos diversos.

#### 1.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL E O ESTUDO DO CABELO

A espectroscopia vibracional é uma técnica que envolve a interação da radiação eletromagnética e matéria visando investigar o comportamento vibracional

de moléculas. Em determinado modo normal de vibração a molécula vibra com a mesma frequência e os átomos passam pela posição de equilíbrio simultaneamente, o que torna possível a obtenção de informações tais como simetria, frequências em que tais vibrações ocorrem e a intensidade relativa associada a cada modo normal de vibração. Estas variáveis nos possibilitam concluir a respeito da estrutura molecular, a conformação, o ambiente químico no qual aquela espécie está inserida (tipo de interações com solvente, interações de caráter intra e intermolecular) (ILHARCO, 1998; OLIVEIRA, 2001; SALA, 2008).

No estudo das transições vibracionais duas técnicas são amplamente utilizadas, a espectroscopia Raman (espalhamento Raman) e a espectroscopia de absorção no infravermelho (IV). O espalhamento Raman e a espectroscopia no IV são consideradas como métodos complementares, para uma análise completa é importante realizar um estudo vibracional das duas técnicas, pois bandas que ativas em espectros de uma das técnicas podem não aparecer em espectros da outra (FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2003; SALA, 2008).

#### **1.4.1 Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman é uma técnica onde o espalhamento inelástico da radiação, decorrente da interação da matéria com uma radiação eletromagnética monocromática, fornece informações estruturais da espécie química em estudo. A luz monocromática é emitida através de um laser na região do infravermelho próximo, visível ou ultravioleta e a partir da interação com a amostra informações sobre a estrutura dos componentes químicos presentes são fornecidas (FARIA; GONÇALVES; SANTOS, 1997; FARIA, 2011).

Classicamente quando uma radiação monocromática incide em uma determinada amostra ocorre à interação do campo eletromagnético com a nuvem eletrônica molecular. O campo elétrico oscilante polariza um momento de dipolo ( $P$ ), que pode ser decomposto em componentes que oscilam com a mesma frequência do campo elétrico alternante. O vetor momento de dipolo induzido passa a ter uma relação proporcional com o vetor campo elétrico ( $E$ ) e pode ser representado em primeira ordem (OLIVEIRA, 1991), como:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (1)$$

Sendo  $\alpha$  a polarizabilidade da molécula, que pode ser entendida como a facilidade com que a molécula tem sua nuvem eletrônica modificada na presença de um campo elétrico. Considerando o campo elétrico incidente e a coordenada  $q$  para uma molécula diatômica:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t); \quad q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (2)$$

onde,  $\nu_0$  é a frequência do laser e  $\nu_v$  é a frequência vibracional da coordenada interna  $q$ , a única coordenada normal do sistema em estudo. Sabendo também que as vibrações moleculares induzirão modificações na polarizabilidade com frequência que correspondem aos modos normais de vibração, pode-se escrever uma série de Taylor para representar a polarizabilidade do sistema em relação a coordenada normal (Equação 3).

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q + \dots \quad (3)$$

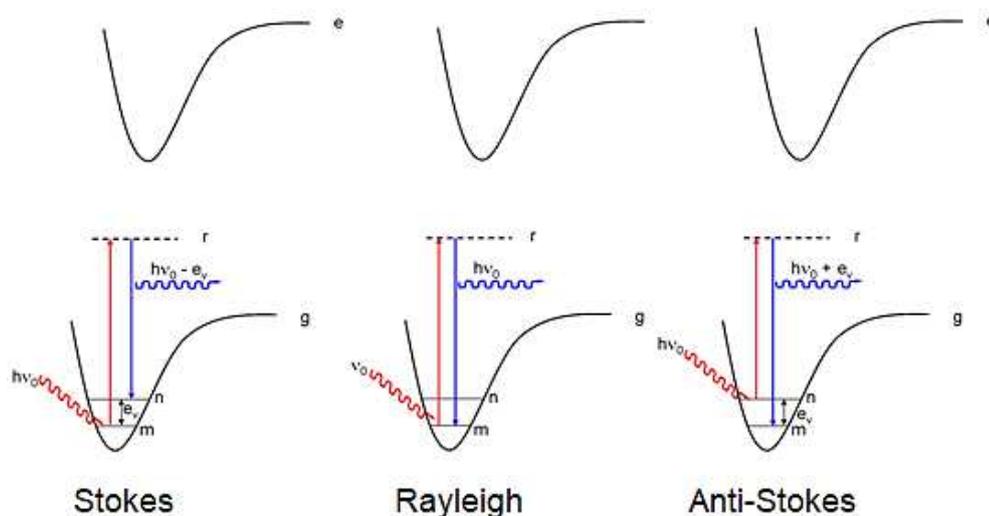
Os termos de ordem mais alta podem ser desprezados devido à pequena variação da coordenada  $q$ . Assim, substituindo as Equações 2 e 3 na Equação 1, o momento de dipolo induzido ficará:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0 \vec{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \} \quad (4)$$

A Equação 4 possui três termos, o primeiro contém somente a frequência da radiação incidente correspondendo ao espalhamento Rayleigh (espalhamento totalmente elástico). No segundo e terceiro termos têm-se radiação com frequências diferentes da radiação incidente,  $\nu_0 + \nu_v$  referente ao espalhamento anti-Stokes e com frequência  $\nu_0 - \nu_v$  que se refere ao espalhamento Stokes. Para que o segundo e terceiro termos tenham uma contribuição é necessário que obedecem a regra de seleção  $\partial\alpha/\partial q_i \neq 0$ , ou seja, que haja variação da polarizabilidade com o

deslocamento da coordenada  $q$  em torno da posição de equilíbrio. Os espalhamentos Stokes, anti-Stokes (espalhamentos inelásticos) e Rayleigh (espalhamento elástico) estão esquematizados na Figura 15 abaixo.

Figura 15 - Ilustração esquemática dos espalhamentos Raman e Rayleigh.



Fonte: Almeida, 2011.

O efeito de espalhamento Raman está relacionado aos estados vibracionais inicial e final, bem como a um conjunto de estados virtuais cujas energias não possuem valor limite. Isso poderia figurar um desafio para a avaliação da intensidade Raman, pois inicialmente seria necessário expressar a contribuição de infinitos estados virtuais para a polarizabilidade eletrônica durante os cálculos. Essa dificuldade pode ser contornada utilizando uma aproximação que permite reduzir esse problema, que envolve apenas a polarizabilidade do estado eletrônico fundamental. Esta aproximação foi desenvolvida por Placzek em 1934 e passou a ser conhecida como aproximação de Placzek ou teoria da polarizabilidade do efeito Raman. A principal condição imposta por essa aproximação é considerar que a energia do fóton de excitação seja muito menor do que a energia correspondente à energia da transição eletrônica mais baixa da molécula. Essa condição pode ser satisfeita quando é utilizada excitação na região visível, e a transição da molécula em questão está na região do ultravioleta (OLIVEIRA, 1991). Para uma transição

Raman entre dois estados inicial ( $i$ ) e final ( $f$ ), a intensidade Raman pode ser expressa pela equação 13:

$$I_{fi} \propto \frac{\pi^2}{\epsilon_0^2} (\nu_0 \pm \nu_{fi})^4 E_0 [\alpha]_{fi} [\alpha]_{fi}^* \quad (5)$$

onde  $E_0$  é a amplitude do campo elétrico da radiação incidente,  $\nu_0$  e  $\nu_{fi}$ , são números de onda da radiação de excitação e da transição Raman final e inicial respectivamente,  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo e  $[\alpha]_{fi}$  é o tensor polarizabilidade de transição. A expressão para  $[\alpha]_{fi}$  é obtida através da teoria de perturbação de segunda ordem, e é conhecida como equação de dispersão de Kramers-Heisenberg-Dirac, podendo ser expressa da seguinte maneira:

$$[\alpha]_{fi} = \frac{1}{hc} \sum_r \frac{[\alpha]_{fr} + [\alpha]_{ri}}{\nu_{ri} + \nu_0 + i\sqrt{r}} + \frac{[\alpha]_{fr} + [\alpha]_{ri}}{\nu_{ri} - \nu_0 + i\sqrt{r}} \quad (6)$$

sendo  $h$  a constante de Planck,  $c$  a velocidade da luz,  $\nu_{ri}$  a frequência de uma transição eletrônica e  $i\sqrt{r}$  o fator de amortecimento, que foi introduzido por Dirac para prevenir que a expressão se tornasse infinita quando  $\nu_{ri}$  se aproximasse ou se igualasse a  $\nu_0$ . A equação 6 representa a base para a compreensão para o Raman normal (ou ordinário) e também do ressonante. Pode-se observar que, quando se utiliza uma radiação eletromagnética  $\nu_0$  próxima de uma transição eletrônica  $\nu_{ri}$  ocorre uma intensificação do tensor polarizabilidade de transição e conseqüentemente, através da equação 5, ocorre um aumento da intensidade, originando o Raman ressonante. Entretanto, esse efeito de intensificação é seletivo, logo, não se apresenta de maneira uniforme por todo o espectro.

#### 1.4.1.1 Mapeamento Raman

A espectroscopia Raman permite um mapeamento das diferentes regiões do espectro, o que possibilita visualizar a distribuição da amostra analisada e observar o comportamento de uma determinada estrutura na região de interesse. Em

contraste com a espectroscopia Raman pontual que fornece informação química discreta em posições distintas dentro da amostra, o mapeamento fornece informação química juntamente com informação espacial.

O mapeamento Raman é uma técnica que consiste em medir o espectro Raman ponto a ponto em uma região conveniente da superfície da amostra. Desse modo, o laser varre a área investigada com um tamanho de passo predefinido e adquire espectro Raman em cada ponto determinado, vários espectros são obtidos e uma imagem da amostra que contém informação estrutural e química altamente precisa é gerada (COMAN; LEOPOLD, 2017).

Para a obtenção do mapa Raman foi necessário determinar a área de análise, que poderia ser uma linha ou uma área geométrica (quadrado, círculo...), a sua dimensão e foi selecionada uma determinada banda do espectro a ser mapeada. Em seguida, analisou-se que propriedade dessa banda estudada, como, por exemplo, sua área, sua largura ou o seu ponto central. O mais comum, no entanto, é usar a área sob a banda como filtro, analisando assim em que porção da amostra essa banda é mais intensa ou mais fraca. Essa diferença de intensidade é transformada em imagens considerando uma determinada escala de cor. Assim, em uma escala que vai do preto ao branco, o menor valor da área da banda em toda a região medida poderá ser associado ao preto (ou branco), o maior valor ao branco (ou preto) e os valores intermediários terão cores na escala de cinza. Da mesma forma, pode-se escolher escalas que vão desde o azul escuro (menor intensidade) até o vermelho (maior intensidade), como foi feito nesse trabalho.

#### *1.4.1.2 Espectroscopia Raman como aliada no estudo de cabelo*

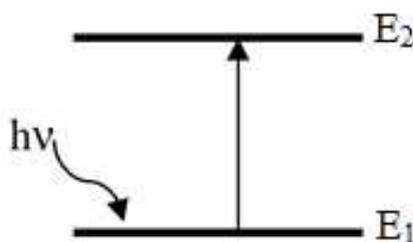
A espectroscopia vibracional tornou-se uma grande aliada para as pesquisas na área capilar, tendo uma evolução significativa ao longo dos anos, a técnica Raman é bastante atrativa perante outras técnicas espectroscópicas, sendo possível a aplicação diretamente sobre a amostra analisada, visto que não é destrutiva e não necessita de um pré-tratamento. Frushour e Koenig (1975) foram os pioneiros no uso da espectroscopia vibracional Raman na análise da queratina presente na lâ. Estudos utilizando FT-Raman em pele humana e em biopolímeros abriram o entendimento para atribuições de bandas espectrais em cabelo humano (BARRY;

EDWARDS; WILLIAMS, 1992; WILLIAMS; EDWARDS; BARRY, 1994). Wilson et al. (1999) analisaram através da espectroscopia Raman amostras de cabelos arqueológicas, demonstraram a capacidade da técnica para identificar material estranho adsorvido em cabelo humano proveniente do local de sepultamento, amostras de cabelo de treze ambientes foram analisados quanto à evidência de alteração estrutural e a degradação foi evidenciada pela alteração dos modos amida I e III perto de  $1651$  e  $1128\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, e modificações na ligação C-C do esqueleto polipeptídico foram observadas, bem como o impacto dos contaminantes ambientais. Um estudo espectroscópico Raman posterior de espécimes históricos de cabelos grisalhos de Sir Isaac Newton e Robert Stephenson (EDWARDS; HASSAN; WILSON, 2004), que foram preservados em coleções de museus, usou essas atribuições de bandas espectrais para facilitar uma comparação com cabelos atuais na identificação de regiões com ponteciais danos degradativos, a presença de uma banda fraca em torno de  $2590\text{ cm}^{-1}$  nas amostras de cabelo atribuídas ao estiramento simétrico SH poderia ser indicativo de um processo de redução nas ligações de cistina (CSSC) possivelmente causada pela biodegradação bacteriana. Akhtar et al. (1997) usaram a espectroscopia Raman para analisar cabelos humanos não tratados e descoloridos, demonstrando a formação de ácido cisteico e modificações espectrais após o tratamento. Kuzuhara (2018) estudou cabelos virgens tratados com tioglicerol usando análise espectroscópica Raman, concluiu que o cabelo ondulado virgem tratado com tioglicerol, ajustado a pH 9,0, foi menos danificado em comparação com os cabelos ondulados tratados com ácido tioglicólico. Enquanto Zhang, Senak e Moore (2011) estudaram mudanças na composição química e estrutural das fibras capilares por imagens espectroscópicas infravermelhas e Raman, destacando as microrregiões presentes no cabelo. Santos, Edwards e Oliveira (2019) caracterizaram fios de cabelos caucasiano e afro antes e após tratamentos físicos e químicos através da espectroscopia Raman e microscopia e constataram que o calor excessivo gerou uma maior taxa de alteração da intensidade da banda espectral Raman quando comparado aos outros tratamentos, como clareamento e alisamento.

### 1.4.2 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) utiliza uma radiação policromática com diferentes frequências que incidem e interagem com a amostra, sendo a intensidade da radiação transmitida medida para cada uma dessas frequências. Para que ocorra a absorção do fóton irradiado, é necessário que este esteja em ressonância com os diferentes níveis de energia vibracional da molécula (Figura 16).

Figura 16 - Esquema de absorção de radiação, onde o sistema é excitado do estado  $E_1$  para o estado  $E_2$ .



Fonte: Elaborado pela própria autora, 2022.

Portanto, para que ocorra a transição vibracional é necessário que a energia do fóton absorvido seja igual à diferença de energia entre dois estados vibracionais da molécula, como mostra a equação 7.

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (7)$$

Considerando o modelo do oscilador harmônico e um tratamento mecânico-quântico para as vibrações, tem-se que as transições somente serão permitidas se a diferença entre os dois níveis de energia ( $\nu$ ) envolvidos seja igual a  $\Delta\nu = \pm 1$ .

A absorção ou emissão de radiação por um sistema é devido à variação periódica do seu momento de dipolo elétrico. O momento de dipolo elétrico é determinado pela sua configuração nuclear, assim, quando uma molécula vibra seu momento de dipolo pode sofrer variações. As componentes do momento de dipolo ao longo dos eixos de um sistema de coordenadas normais ( $x$ ,  $y$  e  $z$ ) é, em geral,

função das coordenadas normais  $Q$ . A utilização das coordenadas normais permite fazer uma expansão em série de Taylor como observado na Equação 8.

$$\mu = \mu_0 + \left( \frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_0 q + \dots \quad (8)$$

onde  $\mu_0$  é o vetor do momento de dipolo permanente e a derivada é considerada na posição de equilíbrio.

A equação 8 fornece a primeira condição para que ocorra uma absorção no infravermelho: é preciso uma variação no momento de dipolo em pelo menos um dos eixos das coordenadas ( $x$ ,  $y$  e  $z$ ), ou seja,

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial q_i} \right)_q \neq 0 \quad (9)$$

onde  $q_i$  é a coordenada normal associada ao  $i$ -ésimo modo normal da molécula.

A probabilidade da transição entre dois estados depende das funções de onda do estado vibracional inicial ( $\Psi_m$ ) e estado vibracional final ( $\Psi_n$ ) e do operador momento de dipolo elétrico da molécula ( $\mu$ ). Desse modo, a expressão que representa o momento de transição de dipolo pode ser definida como (Equação 10):

$$\mu_{mn} = \sum_{i=x,y \text{ ou } z} \int_m^n \psi_m \mu_i \psi_n d\tau \quad (10)$$

O valor dessa integral está associado com a intensidade no infravermelho, que é proporcional à probabilidade de transição  $|\mu_{mn}|^2$ . Desta forma, para uma transição ser permitida é necessário que a integral da equação 10 seja diferente de zero, pelo menos pra uma das dimensões  $x$ ,  $y$  e  $z$  (SALA, 2008).

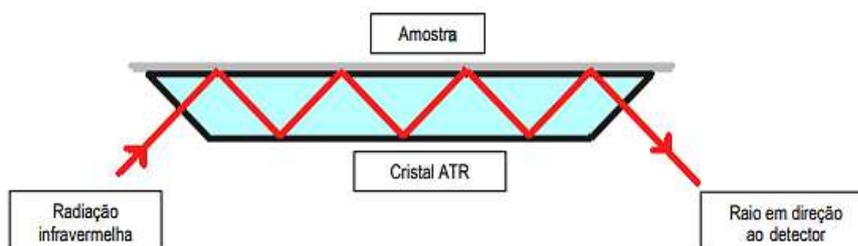
#### 1.4.2.1 Acessório de Reflectância Total Atenuada

A reflectância total atenuada (ATR, Attenuated Total Reflection) é uma técnica não destrutiva que permite a obtenção de espectros no Infravermelho de amostras

difíceis de serem manipuladas, como sólidos pouco solúveis, pós, pastas, polímeros, adesivos, e outros. Este tipo de reflexão baseia-se na passagem de um feixe de radiação de um meio mais denso para outro meio menos denso, o meio mais denso é o cristal de ATR que faz parte do acessório, e o meio menos denso é a amostra analisada. O cristal utilizado possui um alto índice de refração, podendo ser constituído de diamante, seleneto de zinco ou germânio.

A radiação penetrante, denominada de onda evanescente, é direcionada através do cristal em direção à amostra, sendo totalmente refletida em sua superfície interna. Desta forma, o feixe de luz penetra numa camada fina da superfície da amostra sofrendo uma perda de energia em determinados comprimentos de onda em que o material absorve (Figura 17). A intensidade da radiação é atenuada devido às múltiplas reflexões ao longo do comprimento da amostra, ou seja, ocorre refletância total atenuada e um espectro de superfície é produzido.

Figura 17 - Representação esquemática da ATR.



Fonte: Souza, 2009.

A profundidade de penetração é uma medida de quão longe a onda evanescente se estende na amostra, seu valor é uma função do comprimento de onda,  $\lambda$ , do índice de refração do cristal,  $n_1$ , do índice de refração da amostra,  $n_2$ , e do ângulo de incidência da radiação na interface entre o cristal e amostra,  $\theta$ . A profundidade de penetração,  $d_p$ , é dada pela equação 11 abaixo:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\text{sen}^2 \theta - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2}} \quad (11)$$

A vantagem da utilização de ATR é que os espectros são rapidamente obtidos em grande variedade de amostras sem necessidade de pré-tratamentos, além de permitir a análise de soluções aquosas, desde que o cristal não seja solúvel em água (BUFFETEAU; DESBAT; EYQUEM, 1996; SKOOG; JAMES; NIEMAN, 2002).

Com base no conteúdo científico literário, foi possível constatar a importância dos estudos que relacionam a espectroscopia vibracional às propriedades, características e comportamentos da fibra capilar, deste modo o referido trabalho se fundamentou em análises de fios de cabelo antes e após variados tratamentos cosméticos, utilizando principalmente como ferramentas de estudo as espectroscopias Raman e no infravermelho, em que por meio de observações nas mudanças de intensidade, deslocamento e novas bandas vibracionais, tornou-se possível analisar as principais regiões de um fio de cabelo e observar as modificações após os tratamentos, bem como a presença dos produtos cosméticos na superfície e no interior da estrutura capilar.

## 1.5 MICROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

A microscopia de fluorescência foi uma grande conquista no campo da microscopia e é utilizada para visualizar a localização ou o padrão de fluorescência em células e tecidos que foram marcados com moléculas fluorescentes. Essa técnica permite coletar imagens de alta resolução e construir imagens tridimensionais (3D) dos espécimes estudados, apresentando grande relevância para diversas áreas da ciência (MERCHANT, 2008).

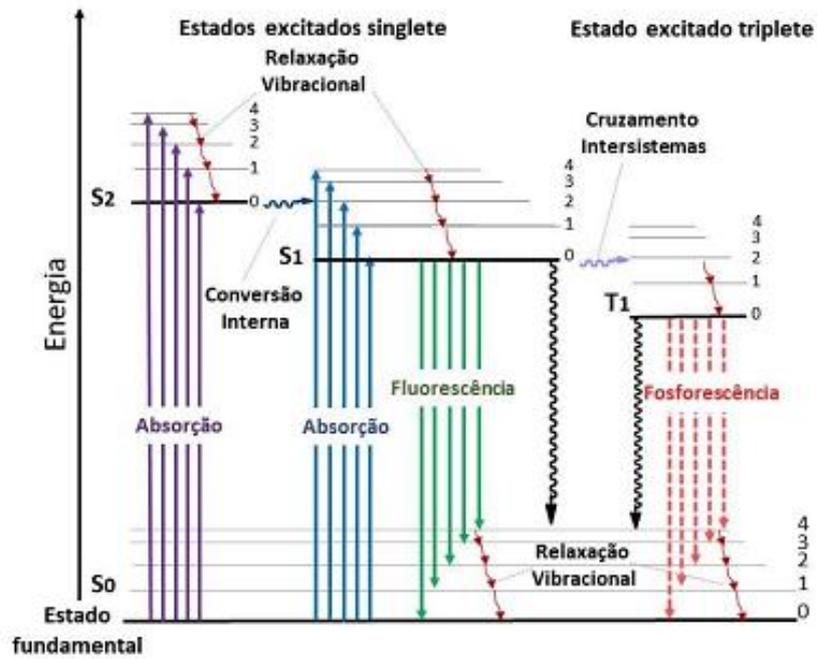
O desenvolvimento de técnicas de fluorescência permitiu utilizar a propriedade que algumas moléculas possuem de, quando excitadas por uma fonte de luz de um determinado comprimento de onda, emitir luz em um comprimento de onda diferente. Se for utilizado um filtro que permita a passagem apenas do comprimento de onda emitido, esse será visto brilhando contra um fundo escuro, permitindo que quantidades muito pequenas do composto sejam detectadas. Essas moléculas, denominadas fluorocromos ou fluoróforo, funcionam como corantes fluorescentes e se ligam a estruturas celulares específicas permitindo mapear exclusivamente as estruturas de interesse. Os marcadores mais utilizados são a

rodamina, que emite em vermelho, e a fluoresceína, que emite em verde (MERCHANT; PERIASAMY, 2008; ATTIAS; SILVA, 2010).

A fluorescência, de modo geral, é o fenômeno de emissão de luz por determinadas substâncias quando expostas à radiação eletromagnética. A diferença entre os comprimentos de onda excitados e emitidos é a propriedade que torna a fluorescência tão poderosa. Ao filtrar completamente a luz excitante sem bloquear a fluorescência emitida, é possível ver apenas os objetos que são fluorescentes (LAKOWICZ, 2006).

O diagrama de Jablonski (Figura 18) permite explicar, por meio de níveis energéticos, os processos envolvidos na absorção e emissão de luz. Estruturalmente o diagrama é constituído por estado eletrônico singleto não excitado ( $S_0$ ), estados eletrônicos singleto excitado ( $S_1$  e  $S_2$ ) e estado eletrônico tripleto excitado ( $T_1$ ). Em cada um desses estados eletrônicos existem níveis vibracionais, sendo esses subníveis classificados pelos números quânticos: 0, 1, 2,... Quando um fluoróforo é exposto a uma radiação eletromagnética, o mesmo pode absorver luz passando do estado eletrônico  $S_0$  para um dos estados eletrônicos excitados  $S_1$  ou  $S_2$ . Quando no estado eletrônico excitado, pode ocorrer a relaxação vibracional, um processo de transição não radiativa, de um nível vibracional de maior energia para outro de menor energia dentro de um mesmo estado eletrônico excitado. Outro processo de transição não radiativa é o da conversão interna (CI), que ocorre quando se tem uma transferência de um estado eletrônico excitado singleto para outro estado eletrônico excitado de mesma multiplicidade de spin. Quando no menor nível vibracional do estado eletrônico excitado  $S_1$ , pode ocorrer retorno para um dos níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental  $S_0$ , por meio de uma transição radiativa. Esse processo é denominado fluorescência, cuja taxa de emissão é da ordem de  $10^8 \text{ s}^{-1}$ , assim, o tempo de vida do estado excitado é próximo a 10 ns ( $10 \times 10^{-9} \text{ s}$ ) (CUGNASCA; SANTOS, 2021; LAKOWICZ, 2006; SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2007;).

Figura 18 - Representação esquemática do Diagrama de Jablonski.



Fonte: Cugnasca; Santos, 2021.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Analisar as características estruturais superficiais e internas de cabelo humano in vitro, natural e descolorido, e averiguar a permeação de diversos cosméticos no interior da fibra capilar.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- a) Caracterização das várias regiões estruturais de fios de cabelo humano natural, por técnicas de espectroscopia e microscopia;
- b) Realizar o tratamento de descoloração nas amostras de cabelo;
- c) Realizar a caracterização de diversas regiões do fio de cabelo tratado com o procedimento de descoloração;
- d) Aplicar em cada amostra de cabelo descolorido produtos cosméticos e realizar posteriormente as análises da permeação através das espectroscópicas e microscópicas;
- e) Elucidar as modificações ocorridas nas amostras de cabelo após a permeação cosmética frente as espectroscopias e microscopia.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 AMOSTRAS DE CABELO

Neste trabalho foram utilizados amostras de cabelo afro branco/grisalho de uma doadora do sexo feminino. Salienta-se que as amostras são de cabelos “virgens”, isto é, não sofreram nenhum tratamento químico prévio. Todos os exemplares foram coletados na região próxima à nuca e dispostos na mesma direção, da raiz à ponta em todas as análises. A razão por trabalhar com espécimes de cabelo branco é devido principalmente à minimização de emissão de fluorescência, uma vez que o cabelo branco é deficiente em grânulos de melanina que causam a deterioração da amostra através da absorção do laser e seus efeitos térmicos (KUZUHARA, 2005).

#### 3.2 MATERIAIS

- Produto a base de alquil benzeno sulfonato de sódio;
- Produto descolorante a base de persulfato de amônio, talco, metassilicato de sódio, sílica hidratada, extrato de *chamomilla recutita*;
- Água oxigenada cremosa 40% v/v;
- Gel Tissue Tek OCT Compound, FR/118mL, Sakura-4583;
- Placa metálica para suporte das amostras;
- Corante Rodamina B p.a. (C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl, MM:479,02g/mol, Synth);
- Solução Etanol/Água (9:1);
- Dez diferentes produtos cosméticos para cabelo. A composição descrita no rótulo está de acordo com o INCI name, sigla para INTERNACIONAL NOMENCLATURE OF COSMETIC INGREDIENTS, ou seja, Nomenclatura Internacional de Ingredientes Cosméticos (ANVISA, 2021). Trata-se de um sistema internacional de codificação para designar os ingredientes utilizados em produtos cosméticos, reconhecido e adotado mundialmente, portanto foi mantido o idioma inglês utilizado nas rotulagens dos produtos cosméticos.

- a) PRODUTO A: Dimethicone, Cyclopentasiloxane, Dimethiconol, Dimethicone Crosspolymer, Argania Spinosa Kernel Oil, Parfum, Aminopropyl Phenyl Trimethicone, Benzotriazolyl Dodecyl P-Cresol, Aqua, Acetamide Mea, Hydrolyzed Keratin, Panthenol, Glycerin, Sorbitol, Sodium Cocoyl Collagen Amino Acids, Cocoyl Sarcosine, *Triticum Vulgare* (Wheat) Germ Acid, Wheat Germ Oil, Polysorbate 20, Linoleic Acid, Linolenic Acid, Tocopherol, *Simmondsia Chinensis* Seed Oil, Tocopheryl Acetate, Polysorbate 80, Hydrolyzed Glycosaminoglycans, Sodium Hyaluronate, *Tamarindos Indica* Fruit Extract, Paraffinum Liquidum and CI 12700.

Este produto é indicado para cabelos quimicamente tratados, sua finalidade é proporcionar ação antioxidante e promover a normalização do pH, hidratando e preenchendo as imperfeições das cutículas. Recomenda-se sua aplicação nos cabelos e não há necessidade de enxágue.

- b) PRODUTO B: Aqua, Glycerin, Peg-90 m, Amino Bispropyl Dimethicone, Cyclopentasiloxane, Dimethiconol, Amodimethicone, C11-15, Pareth-7, Laureth-9, Trideceth-12, Acetic Acid, Diazolidinyl Urea, Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride, Parfum, Sodium Benzoate, Potassium Sorbate, Hydroxyethylcellulose, Citric Acid, Polyquaternium-37, Ppg-1, Tridecet-6, Propylene Glycol Dicaprylate/Dicaprate, Sorbin Oleate, Acrylates/Stearyl Methacrylate Copolymer, Acetamide Mea, Hydrolyzed Keratin, Panthenol, Sorbitol, Sodium Cocoyl Collagen Amino Acids, *Triticum Vulgare* (Wheat) Germ Oil, Polysorbate 20, Linoleic Acid, Linolenic Acid, Tocopherol, *Simmondsia Chinensis* (Jojoba) Seed Oil, Tocopheryl Acetate, Polysorbate 80, Hydrolyzed Glycosaminoglycans, Sodium Hyaluronate, Disodium Edta, Polyquaternium-10, Sodium Acetate, Sodium Chloride, Isopropyl Alcohol, *Astrocaryum Vulgare* Kernel Oil, *Butyrospermum Parkii* (Shea Butter) Oil, *Theobroma Grandiflorum* Seed Butter, Benzyl Salicylate, Butylphenyl Methylpropional, Citronellol, Geraniol, Hexyl Cinnamal, Hydroxyisohexyl 3-Cyclohexene Carboxaldehyde, D-Limonene And Linalool.

A proposta do produto B é reduzir a porosidade, melhorar a textura e ter ação antioxidante. Recomenda-se a aplicação no cabelo sem ser necessário enxaguar.

c) PRODUTO C: Water/Aqua/Eau, Butylene Glycol, Dimethicone, Sorbitol, Behenyl Alcohol, Behentrimonium Chloride, Stearyl Alcohol, Cetyl Alcohol, Hydrolyzed Silk, Hydrolyzed Vegetable Protein, *Hypnea Musciformis* Extract, Glycine Soja (Soybean) Seed Extract, Silk Amino Acids, *Silybum Marianum* Extract, Glycerin, Glyceryl Oleate, Lecithin, Octyldodecanol, PEG-6 Methyl Ether Dimethicone, PEG-90M, Phenoxyethanol, Retinyl Palmitate, Aminopropyl Dimethicone, Trehalose, Arginine, Ascorbic Acid, Cetareth-25, Glutamic Acid, Propylene Glycol, Sucrose, Steartrimonium Chloride, Stearyl Dihydroxypropyldimonium Oligosaccharides, Isopropyl Alcohol, Tetrasodium EDTA, DMDM Hydantoin, Iodopropynyl Butylcarbamate, Linalool, Fragrance/Parfum.

A proposta deste cosmético é de reparo profundo no fio de cabelo, para cabelos danificados. Recomenda-se aplicar, deixar agir por dez minutos e enxaguar.

d) PRODUTO D: Aqua, Cetearyl Alcohol, Behentrimonium Chloride, Cyclopentasiloxane, Parfum, Phenoxyethanol, Panthenol, Ethylhexyl Methoxycinnamate, Isopropyl Alcohol, Quaternium-80, Propylene Glycol, Disodium EDTA, Hexyl Cinnamal, Butylphenyl Methylpropional, Butyl Methoxydibenzoyl Methane, Alpha-Isomethyl Ionone, Silk Amino Acids, Limonene, Linalool, Benzyl Calicylate, Citronellol, Hydroxyisohexyl 3-Cyclohexene Carboxaldehyde, Mehtylisothiazolinone, Amyl Cinnamal and Eugenol.

Indicado para reparação, brilho, controle de frizz, proteção térmica e proteção solar. Recomenda-se que seja aplicado nos cabelos e não requer enxágue.

e) PRODUTO E: Aqua, Propylene Glycol, Glycerin, Propylene Glycol Dicaprylate/Dicaprate, Trideceth-6, Lactic Acid, Polyquaternium-7, Glycolic Acid, Polyquaternium-37, Behentrimonium Chloride, Dimethicone, Dimethiconol,

Arginine, Aspartic Acid, Glycine, Alanine, Serine, Valine, Proline, Threonine, Isoleucine, Histidine, Phenylalanine, Parfumcoumarin, Geraniol, Linalool.

Este produto é Indicado para cabelos fracos e sem brilho. Recomenda-se aplicação nos cabelos e não há necessidade de enxágue.

f) PRODUTO F: Aqua, Cetearyl Alcohol, Behentrimonium Chloride, Glycerin, Amodimethicone, Cetyl Esters, Potato Starch Modified, Isopropyl Alcohol, Phenoxyethanol, Glycine Soja Oil, Methylparaben, Mica, Lactic Acid, Tocopheryl Acetate, Sodium Hydroxide, Glutamic Acid, Benzyl Salicylate, Spirulina Platensis Extract, Parfum.

Produto Indicado para recuperação dos fios quimicamente tratados. Recomenda-se que seja aplicado nos cabelos e enxaguar.

g) PRODUTO G: Aqua, Disodium EDTA, Cetareth-20, Citric Acid, Behentrimonium Methosulfate, Hydroxyethylcellulose, Glycerin, Hydrogenated Vegetable Oil, Cyclopentasiloxane, Parfum, *Tamarindos Indica Fruit Extract*.

Produto Indicado para melhora do ressecamento e frizz. Recomenda-se que seja aplicado nos cabelos sem necessidade de enxague.

h) PRODUTO H: Óleo vegetal de jojoba.

i) PRODUTO I: Óleo vegetal de semente uva.

j) PRODUTO J: Óleo essencial de lavanda francesa (*Lavandula Officinalis*)

Todos os materiais citados são de uso comercial.

### 3.3 INSTRUMENTAÇÃO

Os espectros Raman foram obtidos através de um espectrômetro SENTERRA Bruker, com excitação de um laser de estado sólido operando em 785 nm e detector CCD (charge-coupled device). As medidas foram feitas com resolução de  $3\sim 5\text{ cm}^{-1}$ , faixa espectral de 1780 a  $390\text{ cm}^{-1}$  e lente objetiva de 50x, com área confocal de  $4,5\text{ }\mu\text{m}^2$  (MARQUES, 2022). A potência do laser utilizada foi de 50 mW e 10 acumulações com tempo de aquisição de 40 segundos. Estes parâmetros foram previamente ajustados para obter a melhor relação sinal-ruído possível sem que a integridade física e química das amostras fosse alterada. Os espectros obtidos foram tratados com o software OPUS 7.0 da Bruker e Origin 2018 (9.5); Os espectros mostrados neste trabalho foram ajustados por linha base e normalizados de acordo com a intensidade da banda C-H em  $1449\text{ cm}^{-1}$ , pois foi demonstrado que é uma banda que não é influenciada por tratamentos realizados sobre os fios de cabelo (KUZUHARA, 2018).

O mapeamento Raman foi realizado através da aquisição de espectros Raman consecutivos, ponto a ponto (passos de  $3\text{ }\mu\text{m}$ ) ao longo de várias linhas horizontais de  $30\text{ }\mu\text{m}$  de comprimento, da região da cutícula até a medula do cabelo, utilizando um espectrômetro Bruker SENTERRA, excitação a laser de estado sólido operando no comprimento de onda de 785 nm e um detector CCD. A potência do laser foi de 50 mW e foram feitas 10 acumulações com tempo de aquisição de 40 segundo cada, utilizando uma lente microscópica objetiva de 100x. Os espectros obtidos foram tratados com o software OPUS 7.0 da Bruker.

As medidas de espectroscopia de absorção no infravermelho, obtidas na posição longitudinal das amostras de cabelo, foram realizadas no espectrômetro Alpha Bruker FTIR através do acessório de refletância total atenuada (ATR) de cristal de diamante, na região de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  e resolução espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$  e uma média de 256 varreduras. Foi também utilizado microscópio infravermelho, espectrômetro FTIR da Bruker, modelo Vertex 80v, equipado com sistema de vácuo no compartimento de amostra, e com sistema Hiperyon 3000, contando com seleção de detetores para diferentes faixas da região eletromagnética:  $\text{LN}_2$ -MCTs, MCT criogênico e NIR, trabalhando com objetiva 20x no modo de reflectância total atenuada, ATR (attenuated total reflectance), faixa espectral  $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ ,

resolução espectral de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , área:  $10 \text{ }\mu\text{m} \times 10 \text{ }\mu\text{m}$  para obtenção dos dados a partir dos cortes transversais.

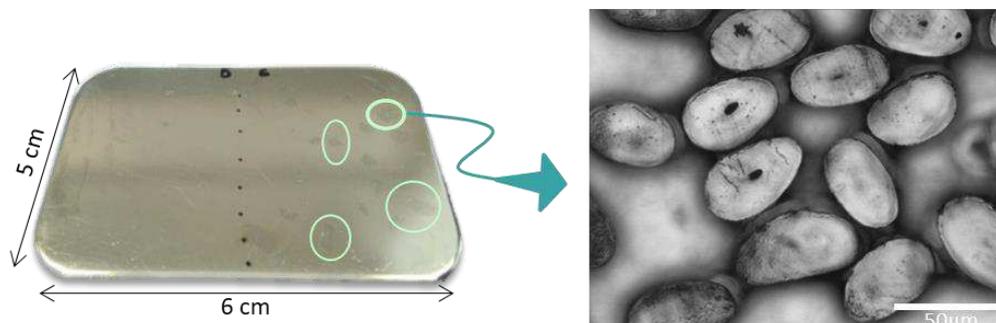
Os cortes transversais das amostras de cabelo foram realizados no criostato Leica CM1860, para cortes em congelação, cuja temperatura da câmara ajustável é de até  $-35^\circ\text{C}$ . Foi utilizada uma temperatura de  $-20^\circ\text{C}$  para os cortes, com espessura de  $15 \text{ }\mu\text{m}$ . Para fixar as amostras em placas metálicas, utilizou-se o gel Tissue-Tek OCT Compound, FR/118mL, Sakura-4583, que não apresenta sinal Raman.

A marcação fluorescente dos fios foi analisada em microscópio de varredura a laser confocal LEICA SP5, utilizando o corante rodamina B. As amostras foram excitadas com um laser HeNe 543 e a emissão adquirida foi entre 560 e 620 nm. O preparo das amostras foi adaptado da metodologia descrita em Hadjur et al. (2002). As imagens também foram obtidas no modo campo claro do equipamento para registrar a morfologia das fibras capilares.

### 3.4 METODOLOGIA

Os fios foram separados em mechas para o recebimento de variados tipos de produtos cosméticos específicos para cabelo. Os cortes transversais foram depositados em placas metálicas (figura 19) para o uso das técnicas espectroscópicas.

Figura 19 - Cortes transversais, destacados em verde, das amostras de cabelo fixadas em uma placa metálica.



Fonte: Elaborada pela própria autora (2022).

### 3.4.1 Tratamentos:

#### a) Limpeza e higienização das amostras:

Todos os fios foram umedecidos com água, em seguida receberam a aplicação uniforme de produto a base de alquil benzeno sulfonato de sódio, sendo suavemente friccionadas manualmente por um período de 1 minuto. Após este processo os fios foram lavados com água corrente e por último com água destilada e secos ao ar livre.

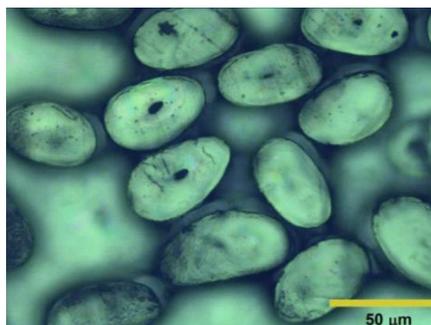
#### b) Aplicação do tratamento descolorante na fibra capilar:

A segunda etapa teve como objetivo a aplicação do produto descolorante, para obtenção de um fio de tratado quimicamente. O tratamento descolorante foi realizado através da junção do pó descolorante a água oxigenada em razão de 1:2, esta mistura foi aplicada em toda extensão do fio, agindo por 20 minutos e realizado a limpeza posteriormente.

#### c) Corte transversal das amostras através do equipamento micrótomo:

As amostras foram cortadas no micrótomo e fixadas em placas metálicas com o uso do gel Tissue. A disposição dos fios de cabelo cortados transversalmente pode ser observada na figura 20 abaixo:

Figura 20 - Micrografia de microscopia óptica de uma amostra contendo fios de cabelo cortados transversalmente.

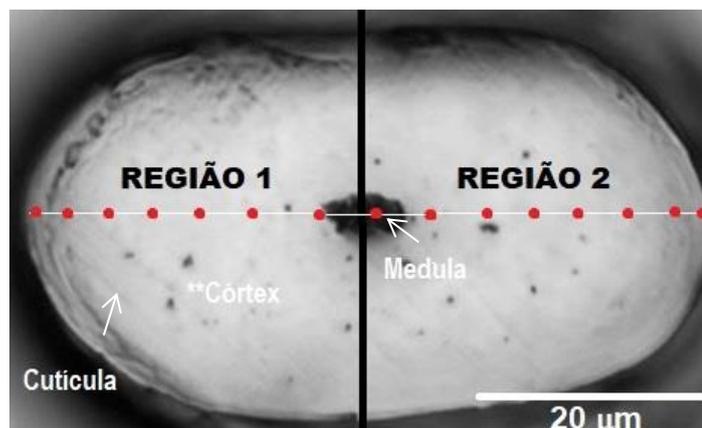


Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

**d) Caracterização:**

Nesta etapa o objetivo foi caracterizar por meio da espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho as amostras naturais e tratadas com descoloração. Todas as análises foram realizadas na região próxima a raiz do cabelo, onde mechas, contendo 10 fios cada, foram separadas para receber cada uma um tipo diferente de tratamento. Foi realizado um corte transversal por fio e a região cortada foi dividida em duas partes (Figura 21), em cada uma das regiões foram coletados espectros nas profundidades de 1  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$ , 8  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$  e 20  $\mu\text{m}$  da superfície da fibra até o centro, totalizando 2 espectros de cada posição por fio e 20 espectros de cada posição por tratamento (10 fios para cada tratamento), o resultado apresentado no decorrer do trabalho é a média dos espectros obtidos.

Figura 21 - Corte transversal do fio de cabelo demonstrando as regiões onde foram obtidos os espectros Raman. Os pontos em vermelho representam de forma esquemática a localização em que os espectros foram obtidos, da cutícula (região externa) até a medula (região interna).



Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

**e) Aplicação dos produtos cosméticos nas amostras de cabelo descoloridas:**

Separaram-se dez mechas de cabelo, onde cada mecha recebeu tratamento com um produto cosmético diferente (totalizando 10 tipos de produtos diferentes). Efetuado as aplicações de variados cosméticos capilares nas amostras de cabelo, cada mecha ficou em contato com o produto por 12 horas. Após o tempo estipulado, foi realizada a limpeza das mechas de acordo com a etapa 1.

**f) Caracterização final dos fios de cabelo após a aplicação do produto cosmético:**

Para analisar se os produtos utilizados permearam para o interior da fibra, foi realizada a caracterização das amostras. Por fim, com a análise por meio comparativo dos resultados obtidos, antes e após a utilização desses cosméticos, tornou-se possível averiguar a difusão dos produtos para o interior da fibra de cabelo.

**g) Preparo das amostras para realização da microscopia de fluorescência:**

As amostras foram limpas e lavadas por 1 minuto com água deionizada antes do preparo. Aderido às lâminas, os fios de cabelo foram incubados por 3 minutos com solução de rodamina 2%, preparada com uma solução de etanol/água (9:1). Em seguida, as amostras foram lavadas por mais 1 minuto em água para remoção do excesso de rodamina. Os fios foram armazenados em temperatura ambiente e ao abrigo da luz para secagem e posterior montagem da lâmina para análise.

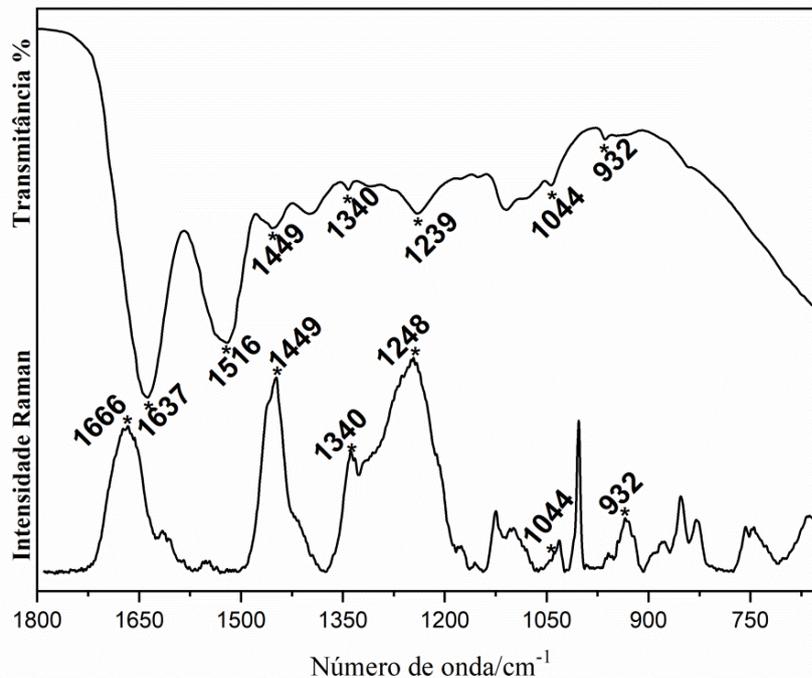
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CABELO NATURAL

O cabelo é constituído por uma matriz queratinosa complexa, alvo de um crescente objeto de estudo, que vem motivando certos questionamentos a respeito de sua estrutura. Este trabalho visa aplicar a espectroscopia vibracional em análise de cabelo e permeação cosmética, e demonstrar que essa ferramenta pode ser uma técnica de grande contribuição para estudos envolvendo as fibras de queratina.

Previamente foi realizada a análise de fios de cabelo sem tratamento, na qual as amostras foram higienizadas conforme descrito no item 3.4.1 e encaminhadas para a realização dos cortes transversais. Em seguida, as mesmas foram submetidas a estudos de caracterização por espectroscopia vibracional. Para elucidar a análise, a Figura 22 faz o comparativo dos espectros Raman e no infravermelho do cabelo natural, na região espectral de 1800 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

Figura 22 - Espectro Raman e no infravermelho do fio de cabelo branco natural com as principais bandas identificadas, na faixa espectral de 1800 - 600  $\text{cm}^{-1}$ .



Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

A banda localizada em  $932\text{ cm}^{-1}$  encontrada em ambos os espectros é atribuída ao estiramento simétrico da ligação C-C pertencente à conformação secundária  $\alpha$ -hélice da proteína. Em  $1044\text{ cm}^{-1}$ , pode-se observar o estiramento simétrico S-O do ácido cisteico presente na fibra de cabelo, o modo amida III é encontrado em torno de  $1248\text{ cm}^{-1}$  no espectro Raman, entretanto no infravermelho esse mesmo modo vibracional está presente em  $1239\text{ cm}^{-1}$ . Tem-se uma banda relacionada ao aminoácido triptofano em  $1340\text{ cm}^{-1}$  e a região de  $1449\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação no plano de  $\text{CH}_2$ . O modo amida II,  $1516\text{ cm}^{-1}$ , é ativo apenas no espectro infravermelho e o modo amida I pode ser visto em ambas as técnicas nas posições  $1637\text{ cm}^{-1}$  no IV e  $1666\text{ cm}^{-1}$  no Raman. Apesar do espectro vibracional no infravermelho conter bandas importantes sobre a estrutura da queratina, a região abaixo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  é pobre em informações vibracionais, diferente do espectro Raman que proporciona mais detalhes dessa região espectral.

Nos itens que se seguem os espectros vibracionais Raman e no infravermelho serão discutidos separadamente para um melhor detalhamento dos resultados.

#### **4.1.1 Espectroscopia Raman da amostra natural**

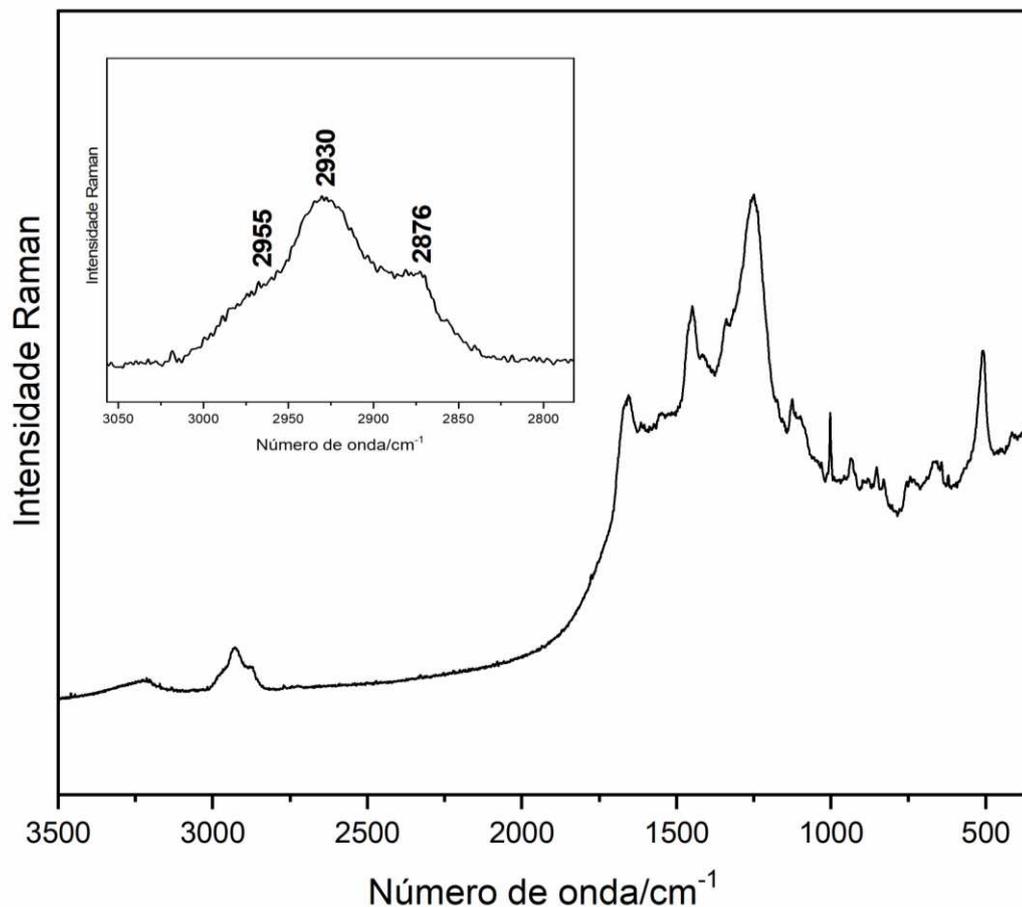
A análise por espectroscopia Raman demonstra-se eficiente na investigação de processos químicos e físicos na fibra capilar. Esta técnica além de fornecer informações químicas sobre os principais grupos e ligações, também é capaz de caracterizar estruturas secundárias de proteínas (KUZUHARA, 2007, 2014).

Inicialmente foi realizada a análise espectroscópica Raman dos fios de cabelo branco natural, isto é, sem nenhum tratamento químico. A escolha de trabalhar com o cabelo branco deve-se a fatores como, evitar fluorescência, uma vez que o cabelo branco não possui grânulos de melanina, bem como impedir a deterioração da amostra com a exposição ao laser do equipamento Raman (KUZUHARA, 2005).

Os espectros Raman foram obtidos de duas regiões distintas da fibra, como demonstrado anteriormente na Figura 18 do tópico 3.4.1 (d), sendo coletados nas profundidades de  $1\text{ }\mu\text{m}$ ,  $3\text{ }\mu\text{m}$ ,  $5\text{ }\mu\text{m}$ ,  $8\text{ }\mu\text{m}$ ,  $10\text{ }\mu\text{m}$ ,  $15\text{ }\mu\text{m}$  e  $20\text{ }\mu\text{m}$  no sentido da cutícula ao centro do cabelo.

A Figura 23 a seguir mostra o espectro Raman do fio de cabelo branco virgem, na faixa espectral de  $3500 - 360 \text{ cm}^{-1}$ . A atribuição vibracional da região ampliada corresponde aos estiramentos assimétricos e simétricos do grupo  $\text{CH}_3$ ,  $2955 \text{ cm}^{-1}$  e  $2930 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente, e em  $2876 \text{ cm}^{-1}$  tem-se o estiramento simétrico de  $\text{CH}_2$  (AKHTAR et al., 1997; PANAYIOTOU, 2004; ZHANG; SENAK; MOORE, 2011).

Figura 23 - Espectro Raman da superfície do fio de cabelo branco natural, faixa espectral de  $3500\text{-}360 \text{ cm}^{-1}$  e  $\lambda_0 = 785\text{nm}$ .

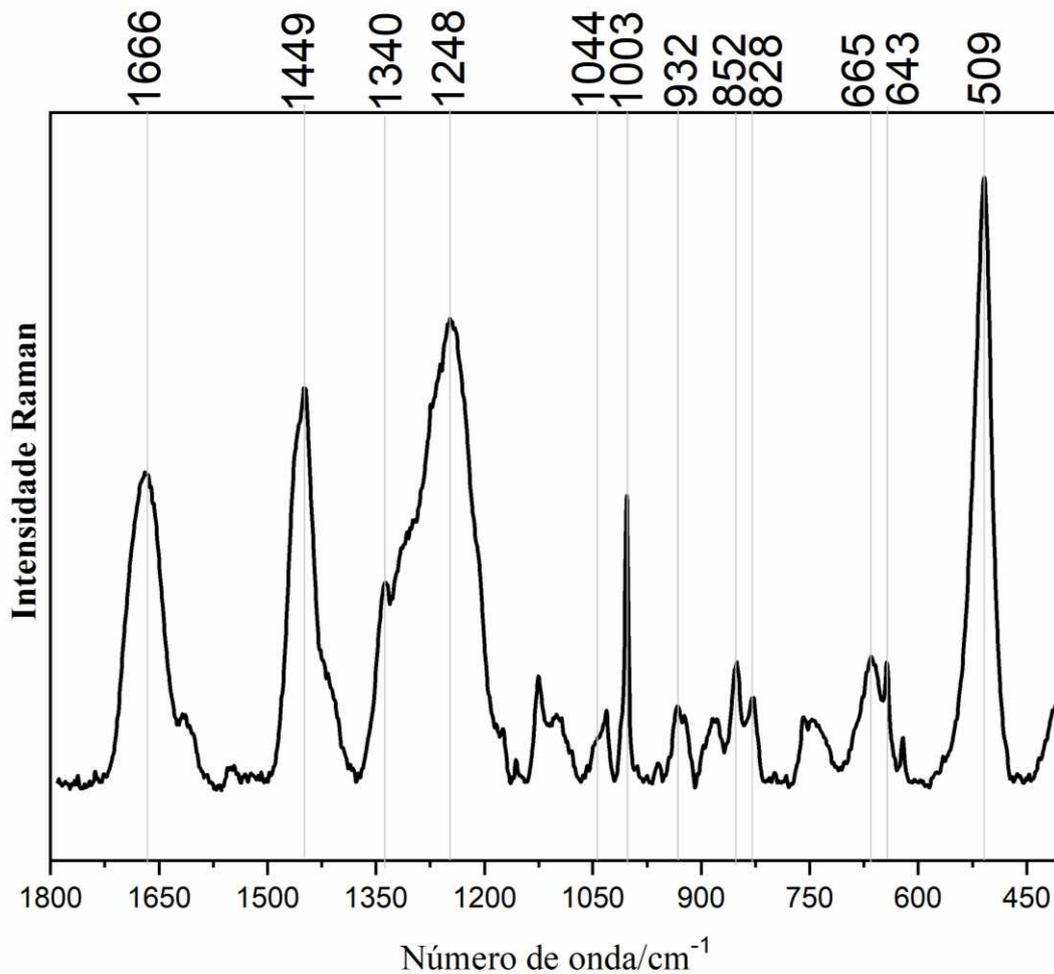


Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

Devido à riqueza de informações vibracionais das estruturas analisadas se encontrarem na faixa espectral  $1800 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 24), foi nesta região que este trabalho abordou os estudos apresentados, obtendo dados sobre os principais modos amida, como amida I e amida III, e vibrações de cadeias laterais de resíduos

de aminoácidos, como os resíduos do aminoácido cistina (S-S e C-S), aminoácidos triptofano, tirosina e fenilalanina, além da ligação C-C da conformação secundária  $\alpha$ -hélice, bem como outras estruturas secundárias.

Figura 24 - Espectro Raman do cabelo natural com as principais bandas identificadas, 1  $\mu\text{m}$  de profundidade, na faixa espectral de  $1800 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda_0 = 785 \text{ nm}$ .



Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

Sendo o cabelo uma matriz complexa, as tentativas de atribuição vibracional foram feitas baseadas em estudos anteriores, podendo ser observada na Tabela 2 (AKHTAR et al., 1997; KUZUHARA, 2007; KUZUHARA; HORI, 2013b; PANAYIOTOU, 2004; PUDNEY et al., 2013).

Tabela 2 - Tentativa de atribuição vibracional Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) para as bandas observadas nos espectros das amostras de cabelo branco natural.

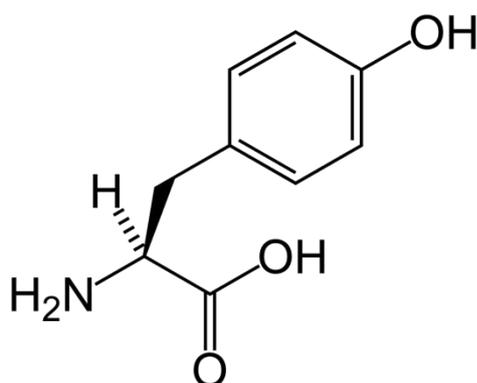
Atribuição	$\nu(\text{cm}^{-1})^*$
$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$	2955
$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$	2930
$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$	2876
Amida I ( $\alpha$ -hélice)	1666
Tyr e Trp	1617
Phe	1603
Trp	1550
$\delta_{\text{s}} \text{CH}_2$	1449
$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$ , Trp	1340
$\delta_{\text{s}} \text{C}_{(\alpha)} - \text{H}$	1317
Amida III (desordenada)	1248
Tyr, Phe	1210
Tyr	1176
$\nu_{\text{s}} \text{C-N}$	1126
$\nu_{\text{s}} \text{SO}_3$	1044
Phe	1003, 1030
$\delta_{\text{as}} \text{CH}_2$	959
$\nu_{\text{s}} \text{C-C}$	932
Trp	884
Tyr	852
Tyr	828
Trp	750
$\nu_{\text{s}} \text{C-S}$	665
Tyr, C-S	643
$\nu_{\text{s}} \text{S-S}$	509

Legenda: \* Distância de  $1\mu\text{m}$  da superfície do cabelo.  $\nu_{\text{s}}$ , estiramento simétrico;  $\nu_{\text{as}}$ , estiramento antissimétrico;  $\delta_{\text{s}}$ , deformação angular no plano;  $\delta_{\text{as}}$ , deformação angular antissimétrica no plano. Aminoácidos: tirosina (Tyr), triptofano (Trp), fenilalanina (Phe).

Fonte: AKHTAR et al., 1997; KUZUHARA, 2007; KUZUHARA; HORI, 2013b; PANAYIOTOU, 2004; PUDNEY et al., 2013.

A banda observada em  $509\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento simétrico da ligação de dissulfeto (S-S), esta é uma das principais ligações da proteína  $\alpha$ -queratina, conferindo a estrutura capilar estabilidade, flexibilidade e resistência (VELASCO, 2009). O anel fenil *para*-substituído da tirosina (Figura 25) produz o dubleto observado em  $828$  e  $852\text{ cm}^{-1}$ , resultante da ressonância de Fermi entre a vibração de respiração simétrica do anel e uma harmônica de vibração de deformação fora do plano do anel benzênico.

Figura 25 - Estrutura molecular do aminoácido tirosina



Fonte: Santos, 2017.

Siamwiza et al. (1975) mostraram que a razão das intensidades do dubleto ( $I_{852}/I_{828}$ ) pode ser usada para identificar o microambiente em torno dos resíduos de tirosina (podendo estar expostos ou enterrados no solvente) e essa condição está relacionada com a ligação de hidrogênio do grupo hidroxila fenólico. Quando a banda em  $852\text{ cm}^{-1}$  é mais intensa que a banda próxima a  $830\text{ cm}^{-1}$ , o resíduo de tirosina é exposto e o grupo fenólico  $-\text{OH}$  atua como acceptor, o que é observado nas intensidades das bandas na Figura 24. Por outro lado, quando a intensidade de  $I_{852}$  é menor que  $I_{828}$ , indica que os resíduos de tirosina estão enterrados em um ambiente hidrofóbico e o grupo fenólico tende a atuar como doador de hidrogênio (SHAO et al., 2011).

O espectro vibracional apresentado, também, mostra a banda relacionada ao estiramento simétrico C-C da  $\alpha$ -hélice,  $932\text{ cm}^{-1}$ , que está relacionada a integridade da proteína. A região acima de  $1200\text{ cm}^{-1}$  apresenta principalmente características de modos amida, as frequências das bandas do grupo amida são geralmente

analisadas para determinar a distribuição de estruturas secundárias em proteínas. No total, são permitidos nove modos normais para a banda amida de proteínas, que são denominados A, B e I ao VII. Contudo, observam-se apenas dois desses modos ativos no espectro Raman, amida I ( $1666\text{ cm}^{-1}$ ) e amida III ( $1248\text{ cm}^{-1}$ ) (PELTON; MCLEAN, 2000). A representação esquemática dos modos amida I e amida III pode ser encontrada na Figura 26 abaixo.

Figura 26 - Representação esquemática dos estiramentos amida I e amida III.



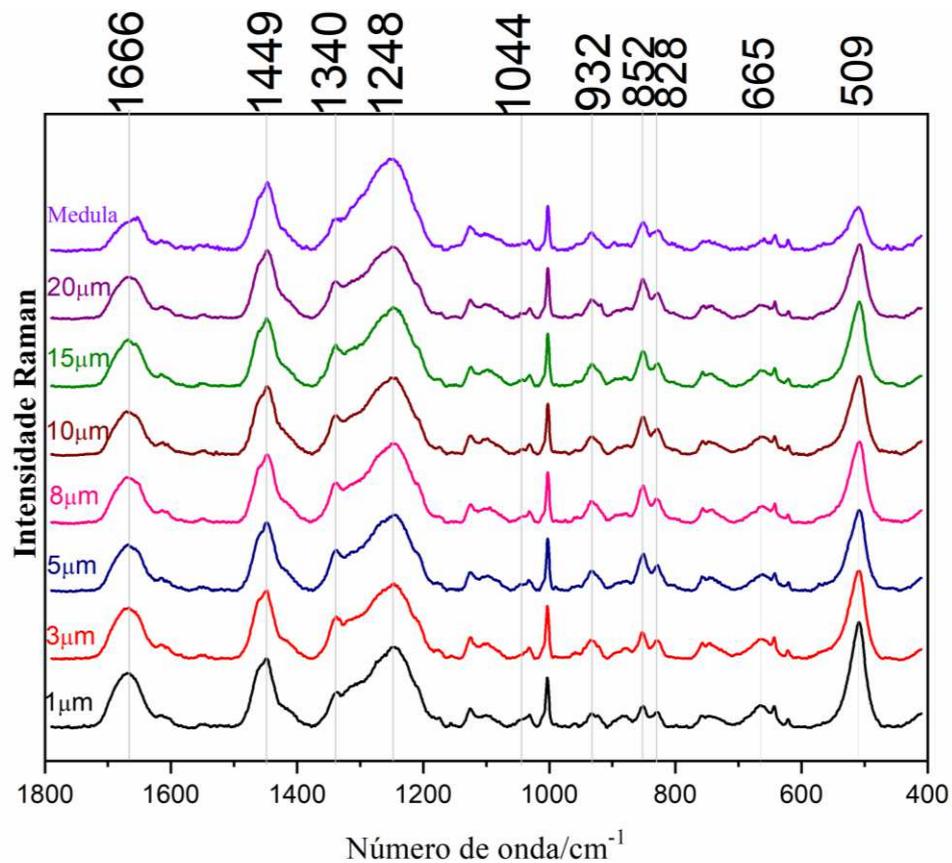
Fonte: Adaptado de sakai, Kikuchi, e Fujii, 2013.

A banda amida I, localizada em  $1666\text{ cm}^{-1}$ , está associada ao estiramento  $\text{C}=\text{O}$  ( $\sim 80\%$ ), com pequenas contribuições das vibrações de estiramento assimétrico  $\text{CN}$  e da deformação angular  $\text{CCN}$ . Já o modo amida III,  $1248\text{ cm}^{-1}$ , que é uma combinação do estiramento  $\text{CN}$  ( $\sim 40\%$ ) e deformação angular simétrica no plano  $\text{NH}$  ( $\sim 30\%$ ), com pequenas contribuições do estiramento vibracional  $\text{CC}$  e deformação angular simétrica no plano  $\text{CO}$  (AKHTAR et al., 1997; BANDEKAR, 1992; BARTH, 2007; PELTON; MCLEAN, 2000). Estudos anteriores mostraram que a deconvolução dos modos amida I e III é composta por bandas atribuídas às estruturas  $\alpha$ -hélice, folha  $\beta$  e estrutura desordenada de proteínas. A banda em  $1248\text{ cm}^{-1}$  é atribuída principalmente a esta estrutura desordenada (amorfa) que também é denominada de espiral aleatória, podendo ser descrita como qualquer estrutura não regular numa cadeia polipeptídica (PUDNEY et al., 2013; SCHOTT, 2006).

A banda existente em  $1449\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à deformação da ligação C-H, é uma banda importante, em razão de ser utilizada como referência após mudanças químicas e físicas na estrutura capilar, uma vez que esta banda não sofre influência dos tratamentos realizados (KUZUHARA, 2007). Todos os espectros apresentados a seguir foram submetidos a um ajuste da linha base e foram normalizados pela intensidade da banda de deformação angular C-H em  $1449\text{ cm}^{-1}$ .

A Figura 27 abaixo apresenta os espectros Raman em diferentes distâncias da fibra capilar (da cutícula em direção ao centro do cabelo, que neste caso apresentou ter medula). De acordo com as distintas regiões da estrutura do cabelo, espera-se observar diferenças entre os espectros vibracionais nas diversas profundidades.

Figura 27 - Espectros Raman da amostra de cabelo natural nas profundidades de  $1\text{ }\mu\text{m}$ ,  $3\text{ }\mu\text{m}$ ,  $5\text{ }\mu\text{m}$ ,  $8\text{ }\mu\text{m}$ ,  $10\text{ }\mu\text{m}$ ,  $15\text{ }\mu\text{m}$ ,  $20\text{ }\mu\text{m}$  e medula ( $25\text{ }\mu\text{m}$ ). Média de 20 espectros para cada resultado,  $\lambda_0 = 785\text{ nm}$ .

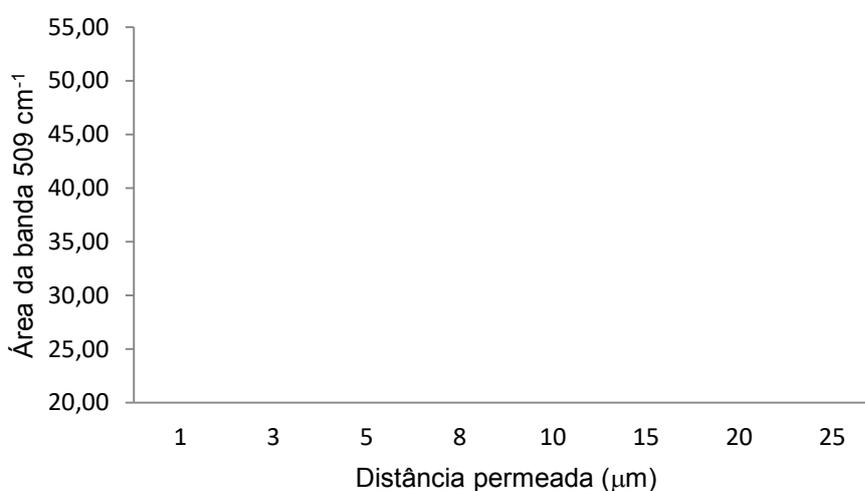


Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

De acordo com as diferentes regiões da estrutura do cabelo, é possível verificar mudanças entre os espectros vibracionais, embora não tenha sido possível obter um espectro vibracional puro da região da cutícula, visto que o diâmetro do ponto do laser utilizado (em torno de  $2,38 \mu\text{m}$ ) é um pouco maior que a espessura da cutícula capilar, atingindo uma pequena parte da região adjacente (região cortical), não discernindo claramente o limite entre a cutícula e o córtex. No corte transversal realizado dos fios de cabelo a profundidade de  $1 \mu\text{m}$  corresponde à região da cutícula, a profundidade de 3 a  $20 \mu\text{m}$  da superfície da fibra corresponde à região do córtex e em  $25 \mu\text{m}$  se encontra a medula, porém esta nem sempre é identificada em um fio de cabelo.

Diferenças são observadas de acordo com o aumento de profundidade na fibra capilar, a banda referente ao estiramento simétrico S-S ( $509 \text{ cm}^{-1}$ ) possui maior intensidade relativa na região cuticular, o que pode ser constatado de uma forma mais clara através do histograma da Figura 28, que apresenta a área sob a banda S-S em cada profundidade do fio. Esse decréscimo de intensidade está de acordo com o que diz Robbins (2001), que a quantidade de cistina nas camadas cuticulares é superior se comparada à área cortical e à medula. Seguindo este princípio, a banda em  $665 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento C-S, também é mais intensa na região da cutícula.

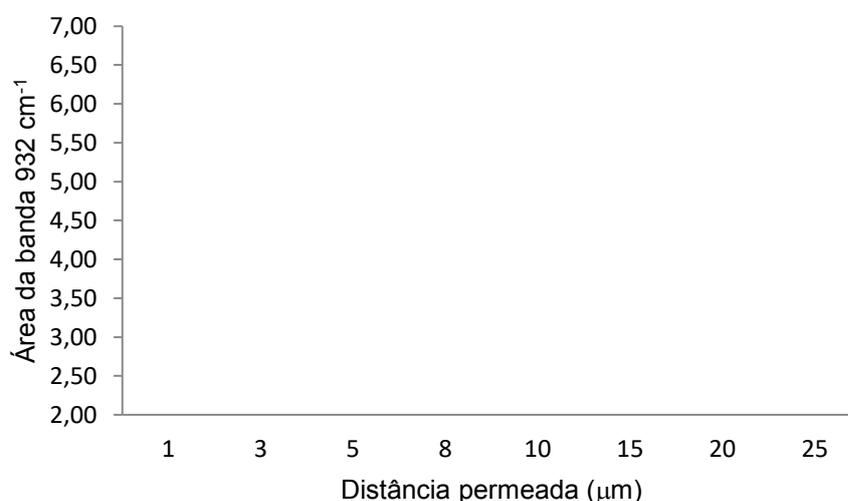
Figura 28 - Histograma da área da banda  $509 \text{ cm}^{-1}$  da amostra de cabelo natural nas distâncias de  $1 \mu\text{m}$ ,  $3 \mu\text{m}$ ,  $5 \mu\text{m}$ ,  $8 \mu\text{m}$ ,  $10 \mu\text{m}$ ,  $15 \mu\text{m}$ ,  $20 \mu\text{m}$  e medula ( $25 \mu\text{m}$ ).



Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

O duplete da tirosina em  $852\text{ cm}^{-1}$  e  $828\text{ cm}^{-1}$  apresenta menor intensidade relativa nas regiões da cutícula e medula, e uma maior intensidade na região cortical, indicando maior concentração deste aminoácido nesta região central. A intensidade da banda  $852\text{ cm}^{-1}$  é maior que a intensidade da banda  $828\text{ cm}^{-1}$ , apontando que o resíduo tirosina está exposto ao meio, já a razão da intensidade  $I_{852}/I_{828}$  não apresentou grande variação conforme a distância foi se alterando (SHAO et al. 2011 ). Outro fator observado foi em relação à banda de estiramento simétrico C-C em  $932\text{ cm}^{-1}$ , a qual é atribuída a estrutura  $\alpha$ -hélice da proteína e encontra-se principalmente na região do córtex, o que está de acordo com Fraser, Macrae e Rogers (1962), quando citaram que a microfibrila que se encontra no córtex é composta principalmente por proteína  $\alpha$ -helicoidal. O histograma da Figura 29 abaixo exemplifica essa variação no teor da ligação C-C, demonstrando a área da banda em  $932\text{ cm}^{-1}$  em todas as profundidades analisadas.

Figura 29 - Histograma da área da banda  $932\text{ cm}^{-1}$  da amostra de cabelo natural nas distâncias de  $1\text{ }\mu\text{m}$ ,  $3\text{ }\mu\text{m}$ ,  $5\text{ }\mu\text{m}$ ,  $8\text{ }\mu\text{m}$ ,  $10\text{ }\mu\text{m}$ ,  $15\text{ }\mu\text{m}$ ,  $20\text{ }\mu\text{m}$  e medula ( $25\text{ }\mu\text{m}$ ).

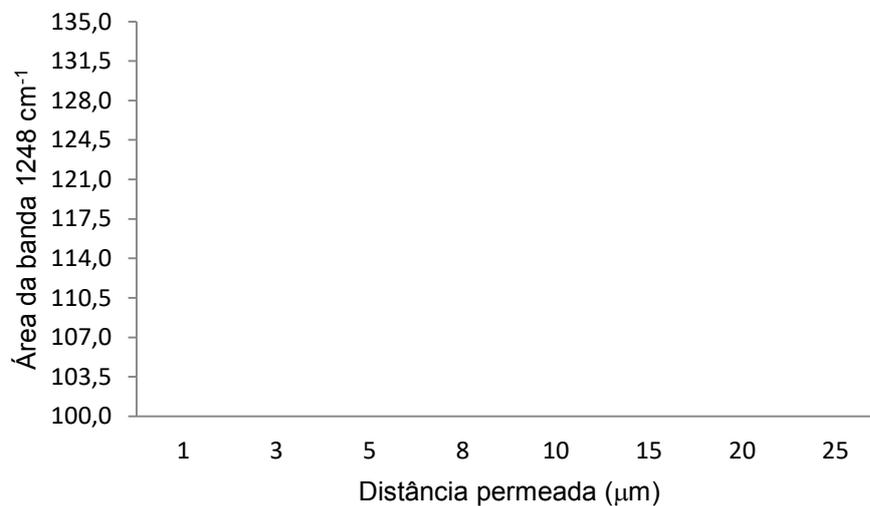


Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

O ácido cisteico, representado pelo estiramento da ligação  $\text{SO}_3$  em  $1044\text{ cm}^{-1}$ , é um dos constituintes da  $\alpha$ -queratina obtido através da oxidação fotoquímica a exposição do cabelo às radiações de fontes naturais (sol) ou artificiais (NOGUEIRA, 2008), portanto sua intensidade tende a ser maior na região externa do cabelo (cutícula) e mais fraca na região interna (córtex e medula). Outra banda que

demonstrou ser mais intensa na região cuticular e na medula do que na região cortical é a banda de amida III, em  $1248\text{ cm}^{-1}$ , uma vez que é atribuída à conformação desordenada de proteína indicando que a cutícula e a medula possuem uma estrutura mais amorfa (PUDNEY et al., 2013). No histograma da Figura 30 pode-se observar a diferença citada, principalmente na área da medula que é constituída por uma baixa concentração da estrutura  $\alpha$ -hélice e alta concentração lipídica.

Figura 30 - Histograma da área da banda  $1248\text{ cm}^{-1}$  da amostra de cabelo natural nas profundidades de  $1\text{ }\mu\text{m}$ ,  $3\text{ }\mu\text{m}$ ,  $5\text{ }\mu\text{m}$ ,  $8\text{ }\mu\text{m}$ ,  $10\text{ }\mu\text{m}$ ,  $15\text{ }\mu\text{m}$ ,  $20\text{ }\mu\text{m}$  e medula ( $25\text{ }\mu\text{m}$ ).



Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

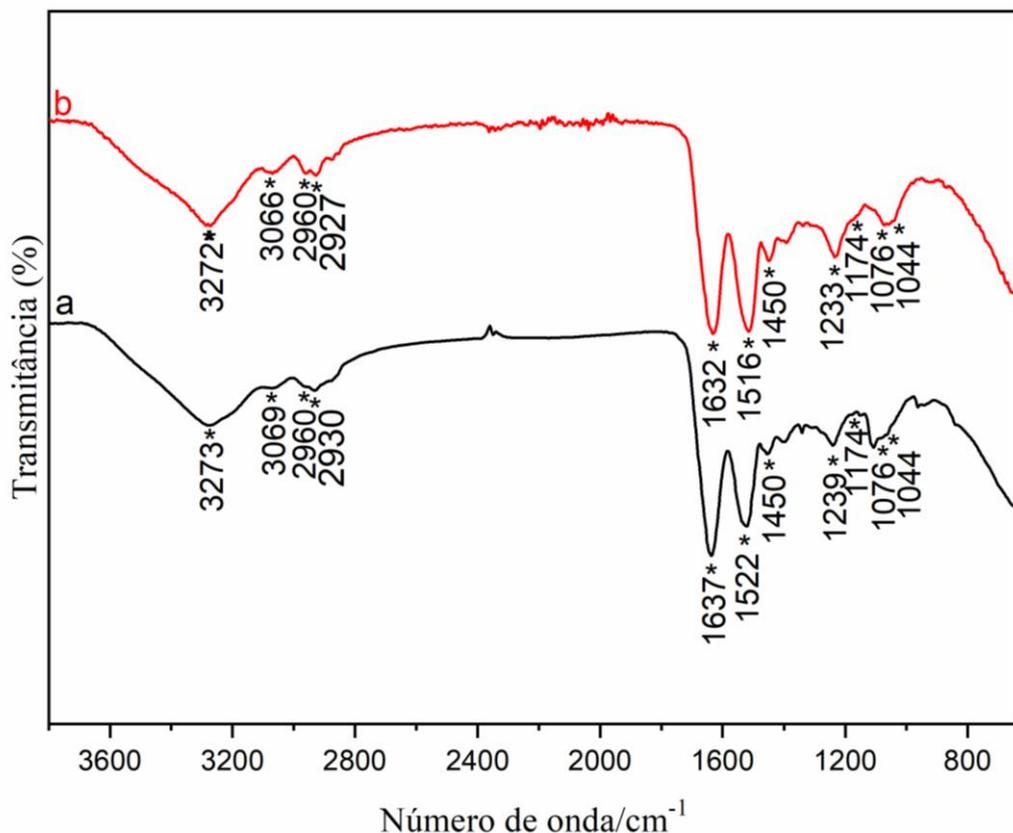
#### 4.1.2 Espectroscopia no infravermelho da amostra natural

As espectroscopias Raman e de absorção no infravermelho são técnicas complementares, ou seja, utilizando estas duas ferramentas espectroscópicas é possível obter informações mais precisas sobre o que ocorre nas estruturas químicas do cabelo.

Os espectros na região do infravermelho dos cabelos naturais foram registrados na região de  $3800\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$  (Figura 31). A princípio duas áreas distintas foram analisadas por esta técnica, uma região que abrangeu desde a

cutícula até 10  $\mu\text{m}$  de profundidade e outra região a partir dos 10  $\mu\text{m}$  até 20  $\mu\text{m}$ , envolvendo a superfície cuticular até o centro do cabelo.

Figura 31 - Espectro no infravermelho do fio de cabelo natural analisado através do corte transversal nas profundidades de 0 a 10  $\mu\text{m}$  (a) e 10 a 20  $\mu\text{m}$  (b).



Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

Ao conferir as duas regiões investigadas observam-se algumas diferenças entre os espectros da amostra de cabelo natural no infravermelho, que podem ser notadas principalmente nos deslocamentos de certas bandas. Na região mais externa (espectro a), o modo Amida I é identificado em  $1637\text{ cm}^{-1}$ , e ao analisar a região mais interna do cabelo (espectro b) esse mesmo modo é encontrado em  $1632\text{ cm}^{-1}$ . Esse deslocamento está relacionado a uma variação da conformação secundária da proteína de folha  $\beta$  e estrutura desordenada para um maior teor da conformação  $\alpha$ -hélice presente na região do córtex. O mesmo ocorre com o modo amida II, na região mais externa que é localizado em  $1522\text{ cm}^{-1}$  indicando a

predominância da conformação folha  $\beta$ , que se desloca para  $1516\text{ cm}^{-1}$  aponta uma presença maior da estrutura secundária  $\alpha$ -hélice. Este modo amida II não é ativo no espectro Raman, sendo uma combinação em grande parte de deformação angular no plano N-H e estiramento C-N com contribuições menores dos estiramentos C-C e C-N e deformação angular C-O (AKHTAR et al., 1997). A banda amida III na região mais externa está em  $1239\text{ cm}^{-1}$  e é atribuída à conformação desordenada da proteína.

A região entre  $1174$  a  $1044\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao ácido cisteico e seus compostos intermediários (Tabela 3), em  $1044\text{ cm}^{-1}$  pode-se notar a banda relacionada ao estiramento simétrico  $\text{SO}_3$  e em  $1174\text{ cm}^{-1}$  é possível verificar um pequeno ombro na banda Amida III ( $1230\text{ cm}^{-1}$ ) pertencente ao estiramento assimétrico do resíduo de ácido cisteico  $\text{SO}_3$ . A banda localizada em  $1076\text{ cm}^{-1}$  é característica do monóxido de dissulfeto (-SO-S-), porém na região mais externa (a) apresenta uma intensidade maior se comparara a banda em  $1044\text{ cm}^{-1}$ , esse resultado não era esperado e pode ter sido provocado pela interferência do gel utilizado para fixar as amostras na placa metálica. Como discutido, as intensificações desses tipos de bandas dão-se através da oxidação fotoquímica devida a exposição do cabelo às radiações de fontes naturais (sol), artificiais e procedimentos químicos (NOGUEIRA, 2008) que acontece primeiramente na ligação dissulfeto da cistina, gerando o resíduo ácido cisteico (BOLDUC, 2001, KUZUHARA, 2013a; ROBBINS, 2001). A tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais pode ser observada na Tabela 3.

Tabela 3 - Tentativa de atribuição vibracional no infravermelho ( $\text{cm}^{-1}$ ) para as bandas observadas nos espectros das amostras de cabelo branco natural.

Atribuição	$\nu(\text{cm}^{-1})^*$
Amida A	3273
Amida B	3069
$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$	2960
$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$	2930
$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$	2853
Amida I	1637
Amida II	1522
$\delta_{\text{s}} \text{CH}_2$	1450
Amida III	1239
$\nu_{\text{as}} \text{SO}_3$ (ácido cisteico)	1174
$\text{SO}_2$ (Dióxido de dissulfeto)	1120
$\text{SO}$ (Monóxido de dissulfeto)	1076
$\nu_{\text{s}} \text{SO}_3$ (ácido cisteico)	1044

Legenda: \* Distância de 0 a 10  $\mu\text{m}$  da superfície do cabelo.  $\nu_{\text{s}}$ , estiramento simétrico;  $\nu_{\text{as}}$ , estiramento antissimétrico;  $\delta_{\text{s}}$ , deformação angular no plano.

Fonte: BARTON, 2011; PANAYIOTOU, 2004; ZHOU et al., 2011.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CABELO DESCOLORIDO

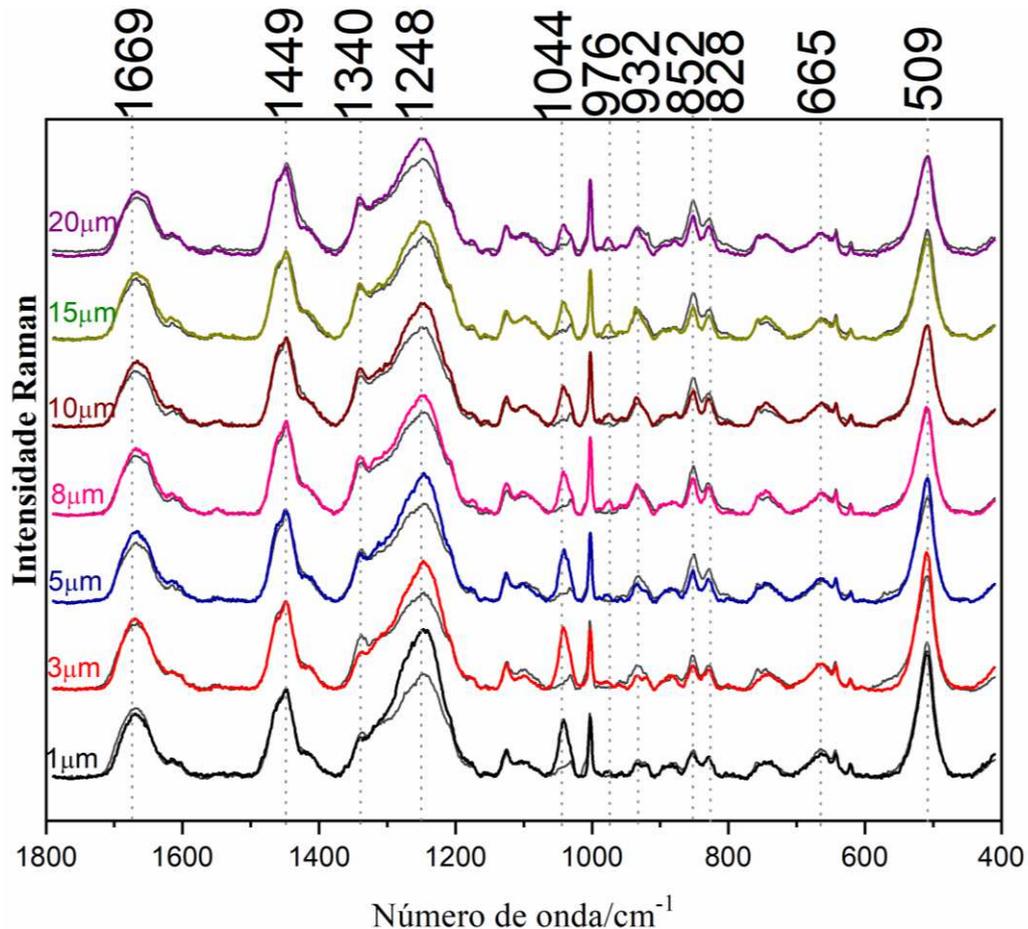
### 4.2.1 Espectroscopia Raman da amostra descolorida

Atualmente, uma parte da população busca significativamente por modificações na cor de seus cabelos, levando à utilização de produtos químicos,

como os descolorantes. Estes são à base de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), atuando na fibra como principal agente oxidante, provocando o clareamento.

O clareamento capilar ocorre através da oxidação dos grânulos de melanina presentes no córtex do fio de cabelo, no entanto, devido às condições reacionais requeridas para a destruição dos pigmentos, reações secundárias envolvendo as proteínas ocorrem simultaneamente. Como o cabelo contém uma grande porcentagem de agrupamentos oxidáveis (por exemplo, ligações dissulfeto), a degradação da proteína também ocorre durante a descoloração (VELASCO, 2009). Os espectros Raman das amostras de cabelo descolorido sobrepostos aos espectros das amostras de cabelo natural encontram-se na Figura 32.

Figura 32 - Espectros Raman da amostra de cabelo descolorido (espectros coloridos) sobreposto aos espectros das amostras naturais (espectros na cor cinza escuro) nas profundidades de 1  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$ , 8  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$  e 20  $\mu\text{m}$ . Média de 20 espectros para cada resultado,  $\lambda_0 = 785 \text{ nm}$ .

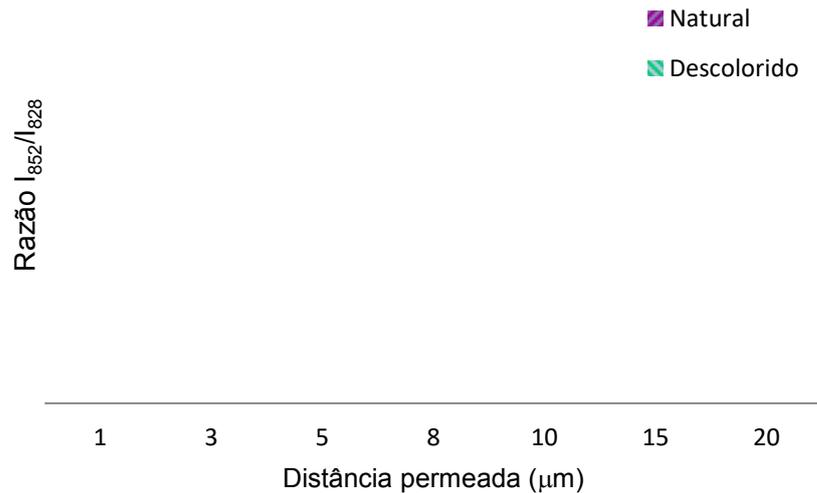


Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

A Figura 32 apresenta os espectros Raman da amostra de cabelo descolorido em diferentes distâncias da superfície da fibra até o seu interior (espectros coloridos) sobrepostos aos espectros do cabelo natural (espectros cinza escuro). Os espectros Raman dos fios de cabelo após o tratamento descolorante demonstraram modificações em determinadas regiões espectrais, como no duplete do aminoácido tirosina, em  $852 \text{ cm}^{-1}$  e  $828 \text{ cm}^{-1}$ , que apresentou menor intensidade após a descoloração, revelando que a quantidade de resíduos de tirosina sofreu um

decrécimo após este tratamento. A razão  $I_{852}/I_{828}$  da amostra natural e descolorida é visualizada na Figura 33.

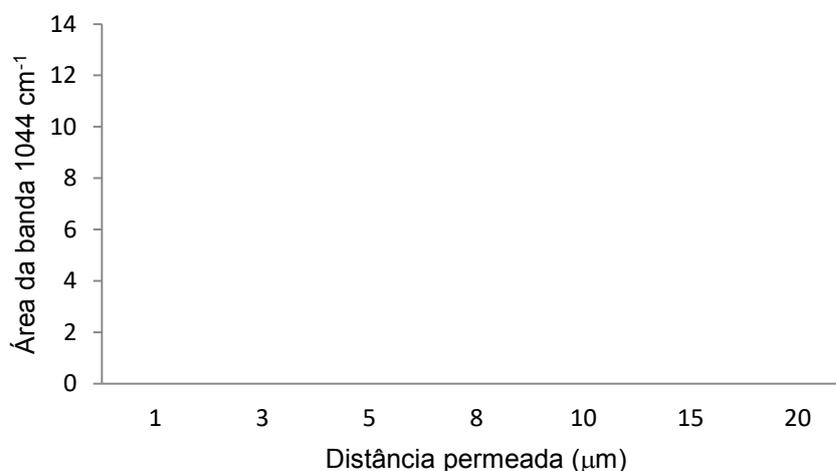
Figura 33 - Histograma da razão da intensidade das bandas  $852\text{ cm}^{-1}$  e  $828\text{ cm}^{-1}$  da amostra de cabelo natural e amostra de cabelo descolorido.



Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

A banda encontrada em  $1044\text{ cm}^{-1}$ , pertencente ao resíduo de ácido cisteico, sofreu um aumento de intensidade com o processo de descoloração, e ao analisar os espectros progressivamente em direção ao centro da fibra, constatou-se a atenuação dessa banda, demonstrando que a oxidação causada pelo produto descolorante atingiu principalmente a cutícula e regiões adjacentes, o que pode ser observado através do histograma da Figura 34.

Figura 34 - Histograma da área da banda  $1044\text{ cm}^{-1}$  da amostra da cabelo descolorido nas distâncias de  $1\text{ }\mu\text{m}$ ,  $3\text{ }\mu\text{m}$ ,  $5\text{ }\mu\text{m}$ ,  $8\text{ }\mu\text{m}$ ,  $10\text{ }\mu\text{m}$ ,  $15\text{ }\mu\text{m}$  e  $20\text{ }\mu\text{m}$ .



Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

Em  $976\text{ cm}^{-1}$  observa-se o surgimento de uma banda após o tratamento descolorante, estudos (SANTOS, 2017; KUZUHARA, 2005, 2013; SIGNORI; LEWIS, 1997) relatam que a esta banda é atribuída a certos óxidos de cistina (Tabela 4), uma das maneiras de provocar a formação desse resíduo na fibra capilar é a ação de um descolorante. Resíduos de cisteína são convertidos em resíduos de ácido cisteico pelo processo oxidativo, essa oxidação pode também gerar produtos intermediários entre a cistina e o ácido cisteico (Tabela 4), porém de baixa estabilidade. Uma explicação para o surgimento da banda em  $976\text{ cm}^{-1}$  é a formação de um desses óxidos intermediários. A degradação ocorre também nos resíduos de aminoácidos da tirosina, treonina e metionina durante o processo, porém em menores quantidades (BOLDUC; SHAPIRO, 2001; KUZUHARA, 2013b; VELASCO; 2009).

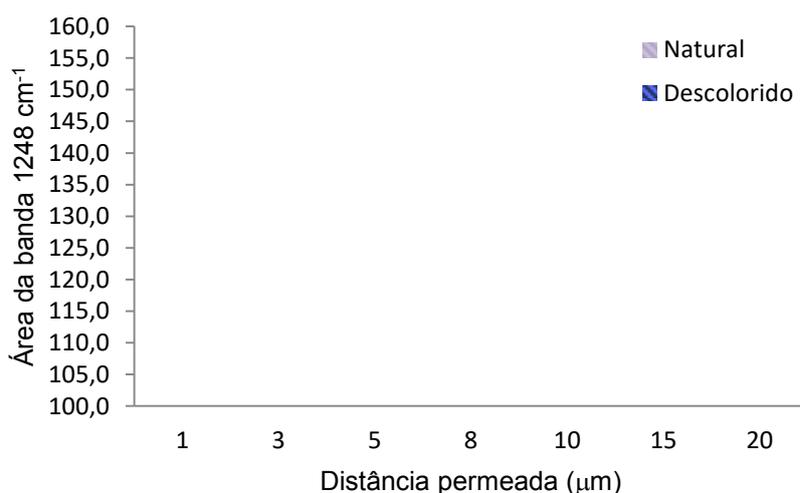
Tabela 4 - Possíveis produtos da oxidação da ligação cisteídica.

Fórmula	Nomes
R-SO-S-R	Monóxido de dissulfeto
R-SO <sub>2</sub> -S-R	Dióxido de dissulfeto
R-SO <sub>2</sub> -SOR	Trióxido de dissulfeto
R-SO <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> -R	Tetraóxido de dissulfeto
R-SO <sub>3</sub> H	Ácido cisteico

Fonte: ROBBINS, 2001.

Analisando-se a banda de amida III, em  $1248\text{ cm}^{-1}$ , é perceptível a maior intensidade dessa banda no cabelo descolorido do que no cabelo natural, como mostrado na Figura 35. Pode-se notar, também, que o processo de descoloração foi mais agressivo na região mais superficial do cabelo, levando ao conhecimento de que o clareamento dos fios contribuiu para formação de estruturas secundárias desordenadas, gerando um teor ainda maior de um arranjo amorfo.

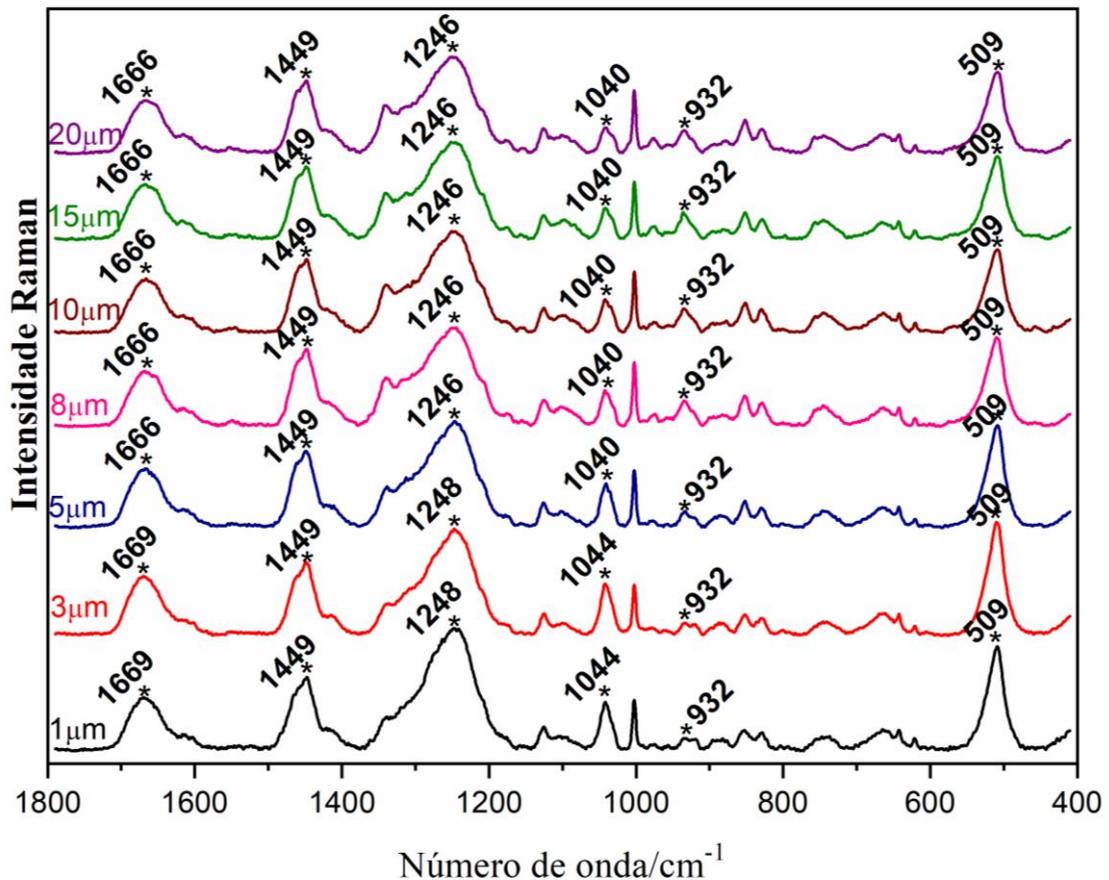
Figura 35 - Histograma da área da banda  $1248\text{ cm}^{-1}$  das amostras de cabelo natural e descolorido nas profundidades de  $1\text{ }\mu\text{m}$ ,  $3\text{ }\mu\text{m}$ ,  $5\text{ }\mu\text{m}$ ,  $8\text{ }\mu\text{m}$ ,  $10\text{ }\mu\text{m}$ ,  $15\text{ }\mu\text{m}$  e  $20\text{ }\mu\text{m}$ .



Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

Para uma melhor análise dos espectros da amostra descolorida, procurando evidenciar possíveis deslocamentos vibracionais, é apresentada a Figura 36 a seguir.

Figura 36 - Espectros Raman do fio de cabelo branco descolorido nas profundidades de 1  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$ , 8  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$  e 20  $\mu\text{m}$ . Média de 20 espectros para cada resultado,  $\lambda_0 = 785 \text{ nm}$ .



Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

O espectro Raman do cabelo descolorido demonstra um pequeno deslocamento da banda de ácido cisteico, situada em  $1044 \text{ cm}^{-1}$  na região mais externa e em  $1040 \text{ cm}^{-1}$  na região interno do fio. A banda amida III na região mais externa encontra-se em  $1248 \text{ cm}^{-1}$  e se desloca ligeiramente para  $1246 \text{ cm}^{-1}$  no córtex do cabelo, a região cuticular é caracterizada por uma maior concentração da conformação desordenada da proteína, ao aproximar da região central há um maior

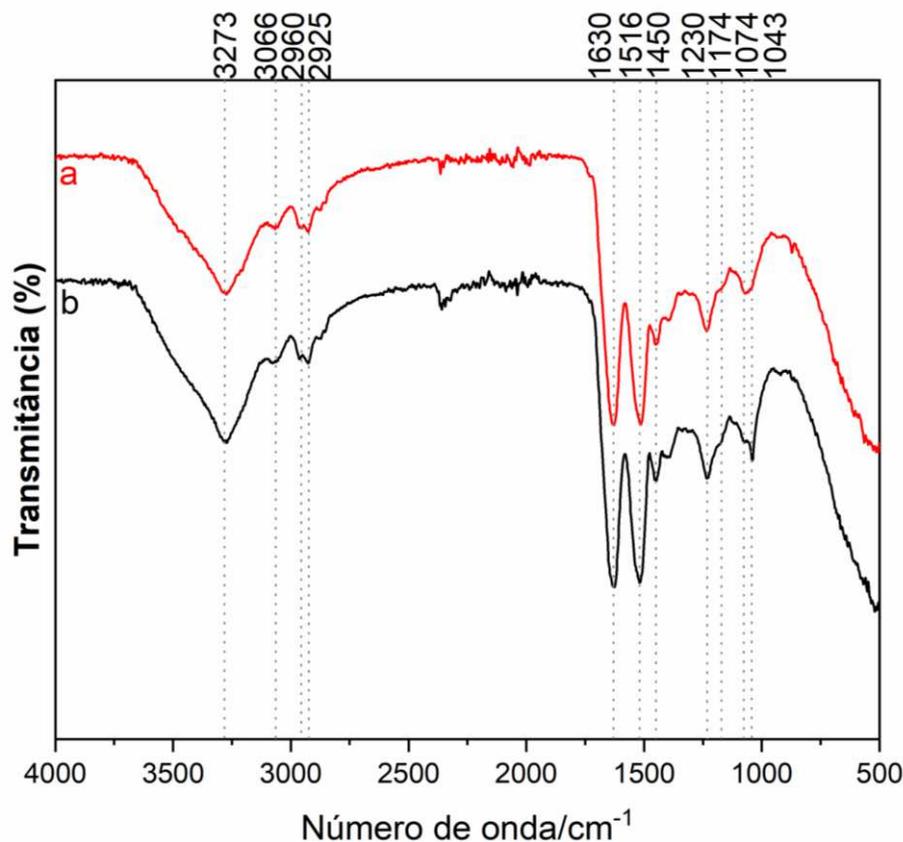
teor da estrutura  $\alpha$ -hélice. Verificou-se também que o pico máximo do modo amida I foi observado em  $1669\text{ cm}^{-1}$  na cutícula, atribuído às formas de folha  $\beta$  e/ou estrutura desordenada, porém o pico máximo na região do córtex foi em torno de  $1666\text{ cm}^{-1}$ , relacionado à conformação  $\alpha$ -hélice, que está mais presente nesta região.

#### 4.2.2 Espectroscopia no infravermelho da amostra descolorida

Para evitar a interferência causada pelo gel utilizado na fixação das amostras nos espectros obtidos no IV, os fios de cabelo descoloridos foram analisados na posição longitudinal, sem realização do corte transversal.

A ação do produto descolorante provocou modificações estruturais principalmente na faixa entre  $1230 - 900\text{ cm}^{-1}$  do espectro no infravermelho (Figura 37), esta região compreende a um conjunto de bandas relacionadas à oxidação da cistina, indicando cabelos que sofreram algum tipo de tratamento cosmético. Em  $1043\text{ cm}^{-1}$ , destaca-se o aumento na intensidade da banda relacionada ao estiramento simétrico S-O do resíduo de ácido cisteico após a descoloração e em  $1174\text{ cm}^{-1}$  é possível verificar um ombro na banda Amida III ( $1230\text{ cm}^{-1}$ ) que pertence ao estiramento assimétrico desse mesmo resíduo. As bandas localizadas em  $1120$  e  $1074\text{ cm}^{-1}$  são características de dióxido ( $-\text{SO}_2-$ ) e monóxido ( $-\text{SO}-$ ) de dissulfeto, respectivamente. Como já foi discutido, o surgimento desses tipos de bandas deve-se à reação dos agentes oxidantes com as proteínas do cabelo humano, que acontece primeiramente na ligação dissulfeto da cistina, gerando o resíduo ácido cisteico (BOLDUC; SHAPIRO, 2001, KUZUHARA, 2013a; ROBBINS, 2001).

Figura 37 - Espectros no infravermelho obtidos da superfície das amostras de cabelo natural (a) e da amostra de cabelo descolorida (b). Média de 20 espectros para cada resultado.



Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CABELO TRATADAS COM PRODUTOS COSMÉTICOS

A busca por produtos capilares pela população vem aumentando a cada dia, cosméticos que possuem a capacidade de melhorar os aspectos dos fios são amplamente procurados. Nos últimos anos as empresas presenciaram o surgimento de mais uma nova necessidade apresentada pelos consumidores, a atenção para os cabelos cacheados e afros cresceu significativamente, ampliando o número de pessoas que assumiram seus cabelos naturais. No ano de 2018, a expressão “cabelos cacheados” ultrapassou pela primeira vez na história mundial a busca pelos cabelos lisos na plataforma de busca Google, categorizando um crescimento de 232%. No mesmo ritmo, o interesse por “cabelos afro” aumentou 309% nos últimos

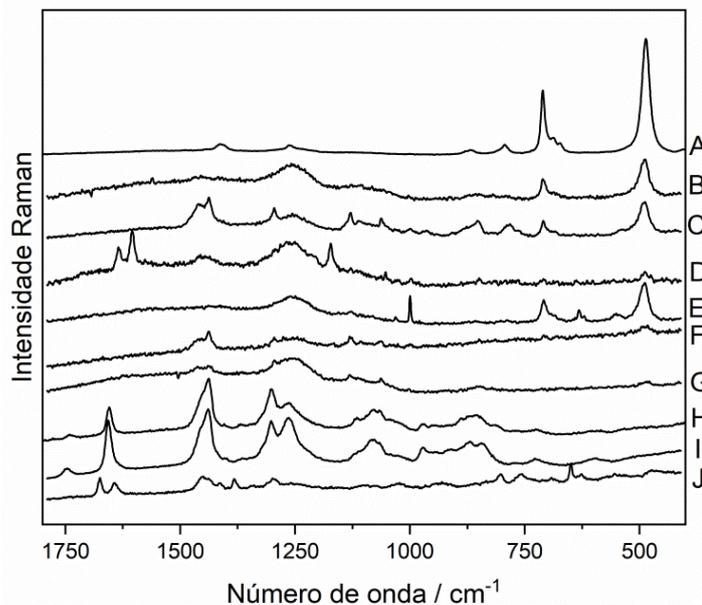
dois anos (CARVALHO, 2019; REIS, 2018), confirmando a importância do setor pesquisa e desenvolvimento nessa área, para melhor atender a todos os tipos de consumidores.

Neste tópico 4.3 é apresentado os resultados das análises vibracionais de cabelo afro tratado com variados produtos, reforçando que o objetivo não é comprovar a eficácia dos cosméticos analisados, mas sim a permeação na fibra capilar.

#### 4.3.1 Espectroscopia Raman das amostras tratadas com cosméticos

A espectroscopia Raman é uma técnica eficiente para analisar amostras de cabelo, exibindo importantes bandas marcadoras da estrutura proteica. Com a aplicação dos cosméticos espera-se encontrar bandas espectrais incomuns ao espectro vibracional da queratina, constatando a permeação do produto no fio de cabelo. Foram analisados dez tipos de cosméticos capilares comerciais, os espectros Raman de cada um dos produtos podem ser observados na Figura 38 abaixo.

Figura 38 - Espectros vibracionais Raman dos 10 produtos cosméticos para cabelo (codificados de A a J no item 3.2 das páginas 43 a 46).

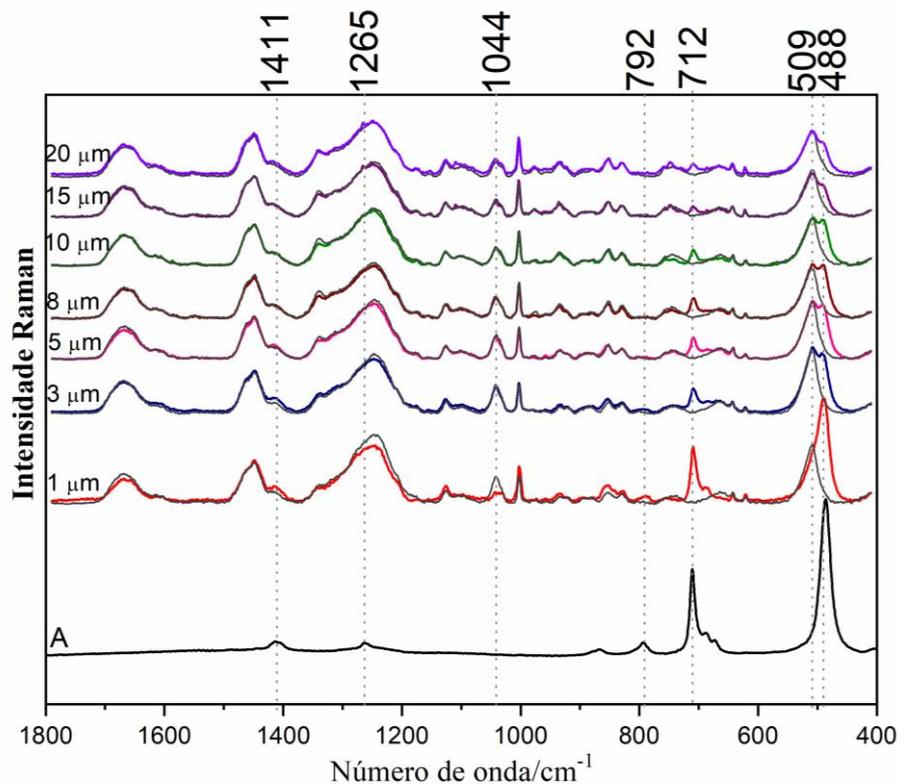


Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

Apesar de uma grande parte dos produtos utilizados apresentarem bandas no espectro vibracional Raman quando analisados puramente, não foi possível obter o mesmo resultado ao serem analisados após a aplicação no fio de cabelo. Dentre os dez produtos selecionados, quatro foram detectados na fibra capilar durante os estudos, constatando a permeação, e outros seis não apresentaram sinal Raman, visto que nem todos os cosméticos possuem a capacidade de permear a estrutura capilar.

As Figuras 39, 41, 42 e 43 expõem os espectros vibracionais Raman das amostras tratadas com os produtos A, B, C e D, constatando a capacidade que estes produtos apresentaram de permearem a estrutura capilar.

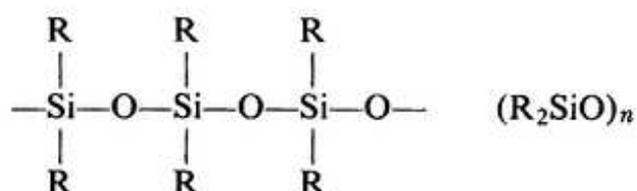
Figura 39 - Espectros Raman do cabelo tratado com o produto A (colorido) sobreposto aos espectros do cabelo descolorido (cor cinza escuro) nas profundidades de 1  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$ , 8  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$  e 20  $\mu\text{m}$  e o espectro do produto cosmético A.



Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

O produto A é composto por uma grande parte de silicones, como ciclopentasiloxano, dimeticona e dimeticonol. A estrutura química básica destes polímeros está demonstrada a seguir (Figura 40).

Figura 40 - Estrutura básica de um silicone.



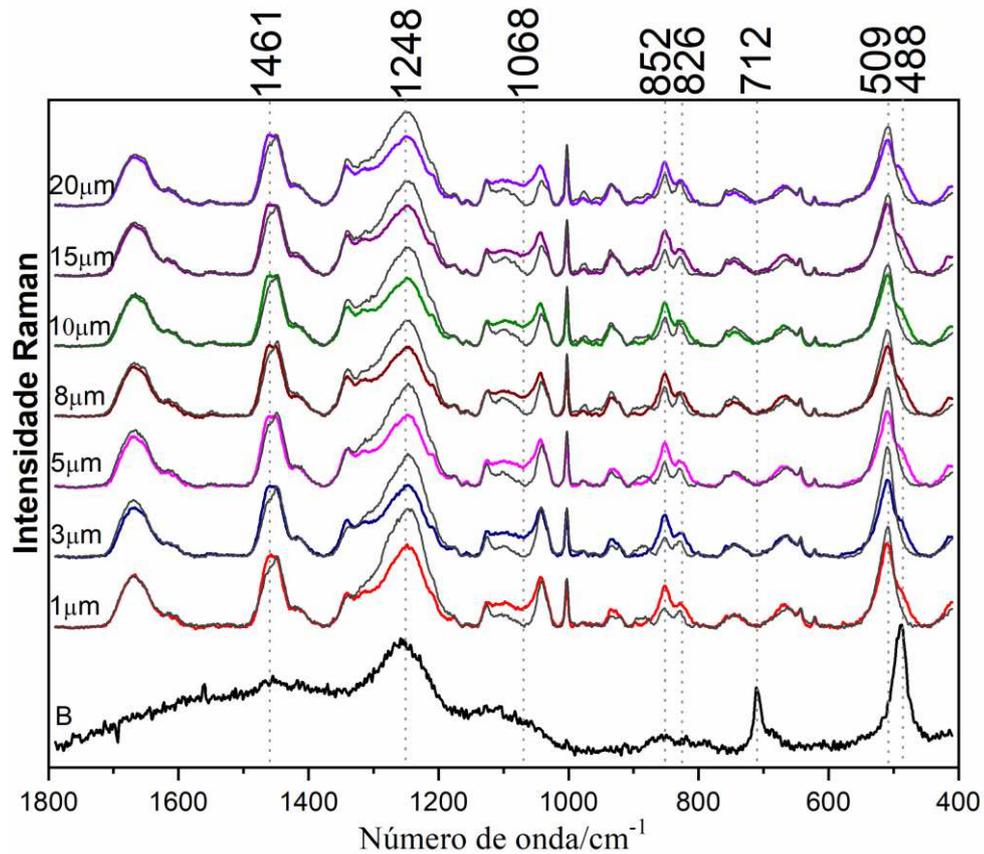
Fonte: NOLL, 1968.

Segundo dados da literatura (CAI et al., 2010; LARKIN, 2011), o estiramento Si-O-Si se apresenta como uma banda em  $490 \text{ cm}^{-1}$ , portanto na Figura 39 a banda em  $488 \text{ cm}^{-1}$  está em concordância com os dados literários, afirmando a presença de silicones provenientes do produto A, uma vez que no cabelo apenas descolorido (espectro cor cinza) não há a presença dessa banda. Observa-se uma maior intensidade da banda Si-O-Si na região de cutícula, sobrepondo a banda S-S do cabelo e também uma diminuição na intensidade da banda em  $1044 \text{ cm}^{-1}$  relacionada ao resíduo de ácido cisteico, e ao verificar os espectros na região cortical nota-se ainda a banda Si-O-Si, porém com menor intensidade em forma de um ombro. Uma possível explicação para a diminuição da intensidade da banda em  $1044 \text{ cm}^{-1}$  é a interação do produto cosmético aplicado com os resíduos de ácido cisteico, isso ocorre devido às características catiônicas do cosmético utilizado, que se liga ao ácido cisteico de caráter aniônico, causando a diminuição na intensidade desta banda. Essa mudança é mais perceptível na região próxima à cutícula, pois é na superfície do cabelo que há maior concentração do produto cosmético aplicado. As bandas em  $712$  e  $792 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação Si-C, respectivamente, e em  $1265$  e  $1411 \text{ cm}^{-1}$  há duas bandas menos intensas, relacionadas à deformação angular simétrica e assimétrica de  $\text{CH}_3$ , respectivamente. Apesar dos outros componentes desse produto, como queratina hidrolisada, lipídios, parafina líquida, foi o silicone que apresentou o melhor sinal Raman. A permeação do cosmético A é observada em todas as

profundidades analisadas, porém com um decréscimo constatado através das menores intensidades das bandas espectroscópicas de interesse.

O espectro vibracional do produto B pode ser analisado através da Figura 41, em que se assemelha ao espectro do produto A, porém com uma menor relação sinal ruído. A banda característica de silicões pode ser vista em  $488\text{ cm}^{-1}$ , não sobrepondo completamente a banda em  $509\text{ cm}^{-1}$ , todavia apresentando-se como um ombro. A banda Si-C, localizada em  $712\text{ cm}^{-1}$  no espectro do produto B, não é encontrada nos espectros de cabelos tratados. As bandas referentes ao aminoácido tirosina, em  $826$  e  $852\text{ cm}^{-1}$ , apresentaram aumento de intensidade após o tratamento, principalmente a banda em  $852\text{ cm}^{-1}$ , este aminoácido possui caráter hidrofílico estando mais exposto ao produto B que utiliza água em sua composição, sofrendo maior influência das ligações de hidrogênio; em torno de  $1068\text{ cm}^{-1}$  há alteração na região devido ao cosmético aplicado. A banda em  $1248\text{ cm}^{-1}$  apresenta-se com menor intensidade indicando diminuição da conformação desordenada após a adição do produto cosmético B, o que não era esperado visto que a intensidade dessa região no espectro do cosmético é maior, a explicação para o observado pode estar relacionada ao fato da camada vítrea que cobre a objetiva causar fluorescência nessa região, principalmente em espectros com baixo sinal ruído. A permeação do cosmético B é observada em todas as profundidades analisadas.

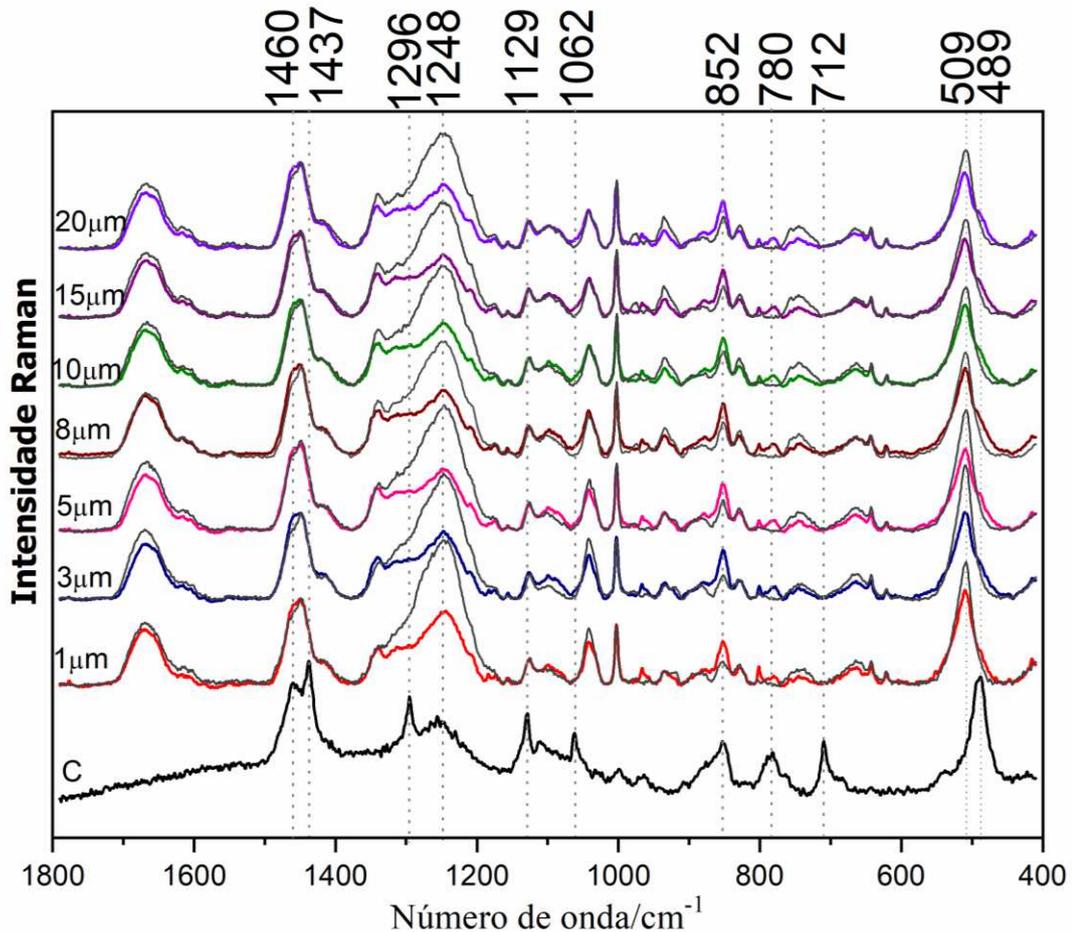
Figura 41 - Espectros Raman do cabelo tratado com o produto B (colorido) sobreposto aos espectros do cabelo descolorido (cor cinza escuro) nas distâncias de 1  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$ , 8  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$  e 20  $\mu\text{m}$  e o espectro do produto cosmético B. Média de 20 espectros para cada resultado,  $\lambda_0 = 785 \text{ nm}$ .



Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

Alguns dos componentes do produto C são butilenoglicol e sorbitol (umectantes), silicones, proteínas hidrolisadas e álcoois graxos, como o álcool behenílico, álcool estearílico e álcool cetílico (emolientes, emulsificantes e agentes de viscosidade). Os espectros Raman deste cosmético podem ser encontrados na Figura 42 a seguir.

Figura 42 - Espectros Raman do cabelo tratado com o produto C (colorido) sobreposto aos espectros do cabelo descolorido (cor cinza escuro) nas distâncias de 1  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$ , 8  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$  e 20  $\mu\text{m}$  e o espectro do produto cosmético C. Média de 20 espectros para cada resultado,  $\lambda_0 = 785 \text{ nm}$ .



Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

Repetidamente, bandas características de silicões estão presentes no espectro desse produto, localizadas em 489 e 712  $\text{cm}^{-1}$  (estiramentos Si-O-Si e Si-C, respectivamente), um ombro é observado em 489  $\text{cm}^{-1}$  e a banda S-S demonstra uma intensidade reduzida podendo estar relacionada com a interação entre o cosmético e a rede de ligações cruzadas de dissulfeto, porém o espectro do cabelo tratado não apresenta a banda Si-C em 712  $\text{cm}^{-1}$ . As regiões em torno de 780 e 852  $\text{cm}^{-1}$  também são modificadas pela presença do cosmético, principalmente pelo álcool graxo; a banda em 1044  $\text{cm}^{-1}$  tem uma pequena diminuição de intensidade após a aplicação do cosmético C, isso ocorreu devido à interação do resíduo de

ácido cisteico com os tensoativos catiônicos do produto. O espectro do cosmético C exibe também bandas referentes a álcoois graxos (como álcool behenílico, álcool estearílico e álcool cetílico) (Figura 43) em  $1062\text{ cm}^{-1}$  e  $1129\text{ cm}^{-1}$  relacionadas aos estiramentos assimétrico e simétrico da ligação C-C-C, respectivamente, no entanto estas não são observadas no espectro Raman do cabelo tratado.

Figura 43 - Estrutura molecular dos álcoois graxos behenílico (22 carbonos), estearílico (18 carbonos) e cetílico (16 carbonos).



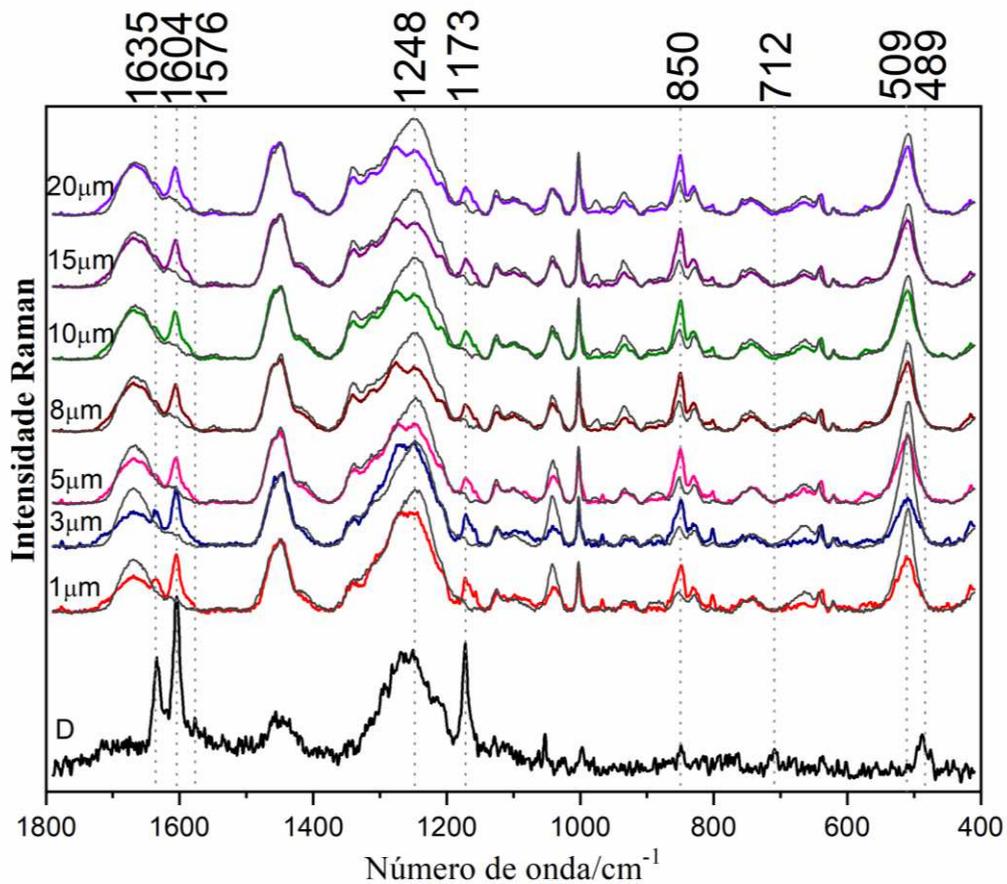
Fonte: Elaborada pela própria autora (2022).

Apesar do espectro do produto C demonstrar maior intensidade na região de Amida III, essa banda sofreu diminuição de intensidade após o tratamento, apresentando o mesmo padrão do produto B nessa região, visto que o espectro com baixo sinal ruído do cosmético sofre interferência da fluorescência proveniente do material presente na objetiva. A banda em  $1296\text{ cm}^{-1}$  está ligada a deformação angular assimétrica fora do plano  $\text{CH}_2$  e em  $1460\text{ cm}^{-1}$  deformação angular simétrica no plano de  $\text{CH}_2$  (KARTHA; LEITCH; MANTSCH, 1984; VENTOLA et al., 2002; LARKIN, 2011). A permeação deste produto C é observada em todas as profundidades.

O produto D (Figura 44) possui em sua composição alguns compostos como água, álcool cetosteárico (emulsionante e emoliente), ciclopentasiloxano (silicone), pantenol (hidratante), aminoácidos da seda e metoxicinamato de etilexila (protetor solar). A presença do silicone na formulação do produto D é detectada pelas bandas de baixa intensidade em  $489$  e  $712\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $509\text{ cm}^{-1}$  apresentou diminuição de intensidade após a aplicação do produto D, possivelmente devido à interação das ligações cruzadas de dissulfeto com o produto aplicado. Assim como nos produtos A e C, a banda em  $1044\text{ cm}^{-1}$  teve um enfraquecimento da intensidade

devido à interação do cosmético com o resíduo do ácido cisteico, em virtude das propriedades catiônicas presentes no produto D.

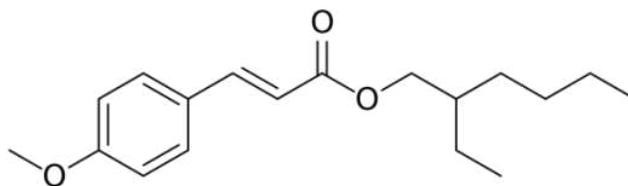
Figura 44 - Espectros Raman do cabelo tratado com o produto D (colorido) sobreposto aos espectros do cabelo descolorido (cor cinza escuro) nas distâncias de 1  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$ , 8  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$  e 20  $\mu\text{m}$  e o espectro do produto cosmético D. Média de 20 espectros para cada resultado,  $\lambda_0 = 785 \text{ nm}$ .



Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

Bandas espectroscópicas comumente relacionadas a determinados protetores solares também são observados nos espectros deste produto, indicando a presença do composto metoxicinamato de etilexila (Figura 45) na formulação, que é utilizado como protetor contra a radiação solar em cosméticos.

Figura 45 - Estrutura molecular do composto metoxicinamato de etilexila.



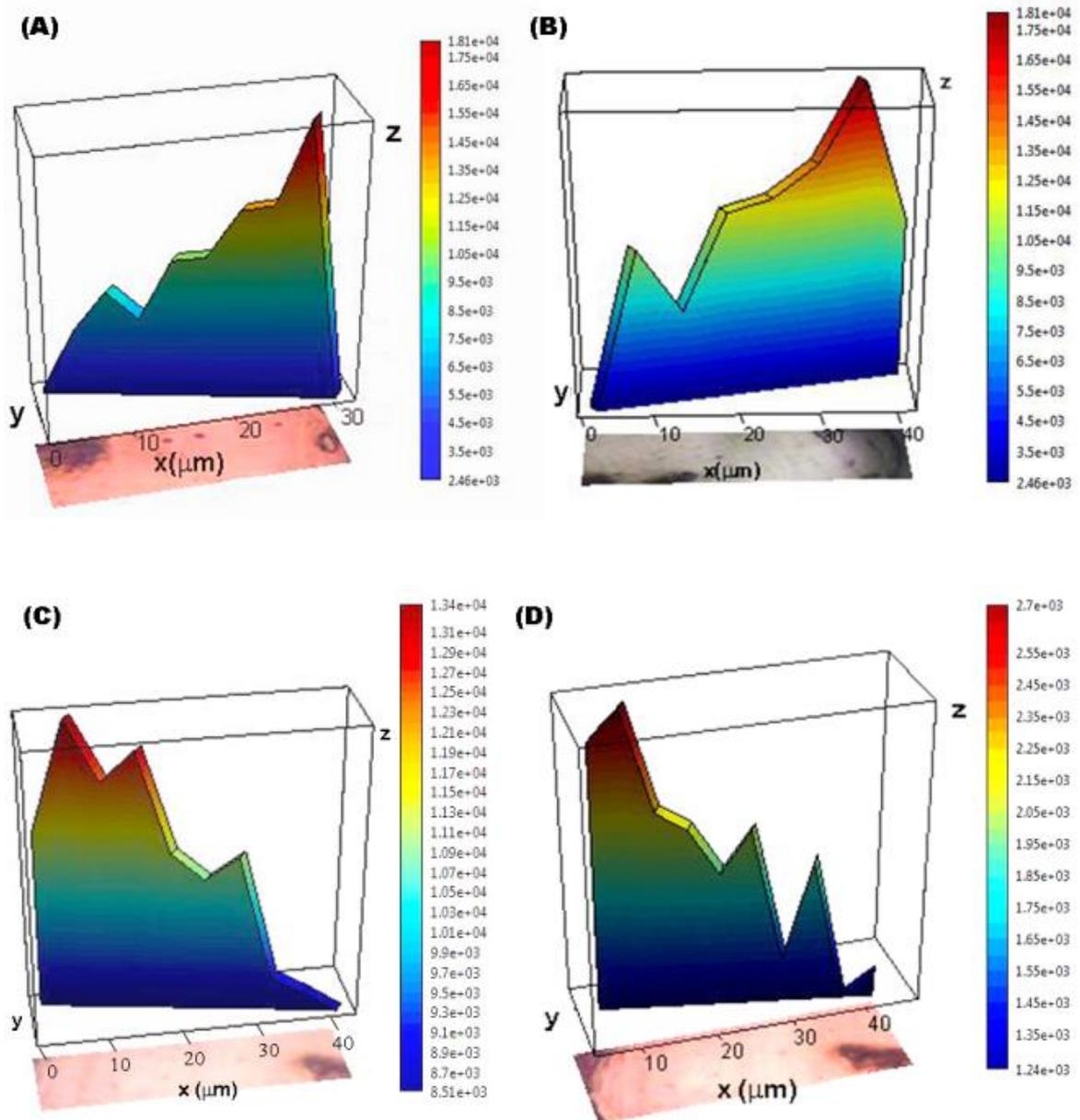
Fonte: Wong et al., 2002.

A banda em  $1173\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação angular de C-H presente no cosmético, outro ponto a ser considerado é a possível interferência causada pela fluorescência oriunda do material da objetiva no espectro do produto D, visto como uma banda de alta intensidade na região de amida III ( $1248\text{ cm}^{-1}$ ), porém, nos espectros do cabelo tratado ocorre uma atenuação dessa banda, evidenciando a diminuição do teor da estrutura desordenada da proteína, os modos a  $1576$  e  $1604\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos às vibrações do anel aromático, já a banda em  $1635\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento C=C exocíclico (BEYERE; YARASI; LOPPNOW, 2003; CHENG et al., 1997; FORSTER et al., 2011; OLADEPO; LOPPNOW, 2008; TIPPAVAJHALA; MENDES; MARTIN, 2018). As características deste cosmético são observadas com maiores intensidades nas regiões da cutícula, a  $1\text{ }\mu\text{m}$  e  $3\text{ }\mu\text{m}$ , e a permeação do produto foi observada em todas as profundidades analisadas.

#### 4.3.1.1 Mapeamento Raman das amostras tratadas com cosméticos A, B, C e D.

A Figura 46 exhibe o mapeamento Raman ponto a ponto das amostras de cabelo tratadas com os cosméticos A, B, C e D. A imagem espectral final é um conjunto de espectros, cada um associado a um ponto, e destes espectros adquiridos formam-se os mapas finais. Como os espectros estão associados a determinadas coordenadas que facilmente se consegue formar uma imagem com a distribuição dos compostos através de uma área de interesse.

Figura 46 - Mapa de intensidade Raman das amostras tratadas com produtos cosméticos. (A) Mapeamento da banda em  $712\text{ cm}^{-1}$  atribuída a amostra de cabelo tratada com produto A. (B) Mapeamento da banda em  $509\text{ cm}^{-1}$  atribuída a amostra de cabelo tratada com produto B. (C) Mapeamento da banda em  $780\text{ cm}^{-1}$  atribuída a amostra de cabelo tratada com produto C. (D) Mapeamento da banda em  $1604\text{ cm}^{-1}$  atribuída a amostra de cabelo tratada com produto D.



Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

O mapeamento Raman das amostras de cabelo tratadas com os produtos A, B, C e D pode ser analisado na Figura 46 acima. As bandas importantes para a

construção de cada mapa são referentes aos modos vibracionais localizados em  $712\text{ cm}^{-1}$  para o tratamento A (A), atribuído ao estiramento simétrico da ligação Si-C presente nos silicones; a região em  $509\text{ cm}^{-1}$  foi utilizada para mapear o tratamento B (B), sendo atribuída ao estiramento da ligação S-S juntamente com a banda em  $488\text{ cm}^{-1}$  do estiramento Si-O-Si; a banda em  $780\text{ cm}^{-1}$  para o tratamento C (C) característica de silicones; a banda em  $1604\text{ cm}^{-1}$  para o tratamento D (D), atribuída às vibrações do anel aromático. As regiões em vermelho do mapeamento correspondem às áreas de maior intensidade das bandas selecionadas e indicam, portanto, a localização de maior concentração do produto cosmético aplicado no cabelo após a permeação. A presença do cosmético é observada principalmente na região da cutícula, diminuindo progressivamente em direção ao centro do cabelo (região azul).

Um perfil de intensidade é observado nas imagens da figura 46, em certos pontos a intensidade diminui drasticamente e retorna a um nível de maior intensidade posterior, esse fato observado pode estar relacionado com regiões da fibra em que o CMC não se faz presente e conseqüentemente o produto cosmético também não, uma vez que a via principal de permeação cosmética se dá através do complexo de membrana celular.

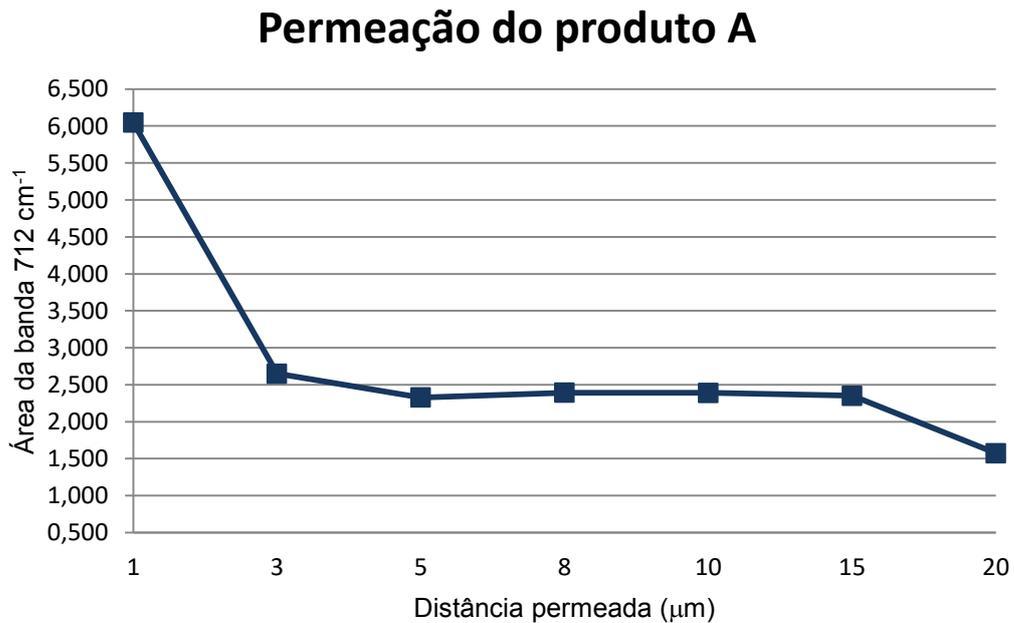
#### 4.3.1.2 *Gráfico de segmentos da permeação dos produtos A, B, C e D nas amostras de cabelo.*

A construção de gráficos de segmentos, ou gráfico de linhas, permite uma visualização mais clara e uma análise mais rápida do nível de permeação dos cosméticos nas amostras de cabelo. Portanto, foram construídos gráficos de segmentos que relacionam as áreas de bandas marcadoras de cada produto com a distância permeada em micrômetros na fibra capilar (Figuras 47, 48, 49 e 50).

A Figura 47 refere-se à distribuição gráfica do nível de permeação do produto A nas amostras de cabelo, em que foi utilizada a banda presente em  $712\text{ cm}^{-1}$  como banda marcadora. Para obtenção desse resultado, o cálculo da área da banda marcadora foi realizado para todas as distâncias de  $1\text{ }\mu\text{m}$ ,  $3\text{ }\mu\text{m}$ ,  $5\text{ }\mu\text{m}$ ,  $8\text{ }\mu\text{m}$ ,  $10\text{ }\mu\text{m}$ ,  $15\text{ }\mu\text{m}$  e  $20\text{ }\mu\text{m}$ . Pode-se notar que a maior concentração do produto A nas amostras de cabelo foi encontrada na região cuticular ( $1\text{ }\mu\text{m}$ ), ao adentrar a região cortical ( $3$

$\mu\text{m}$ ) o teor permeado diminuiu significativamente, encontrando uma maior resistência, quase constante, até o centro do cabelo (região cortical e medular).

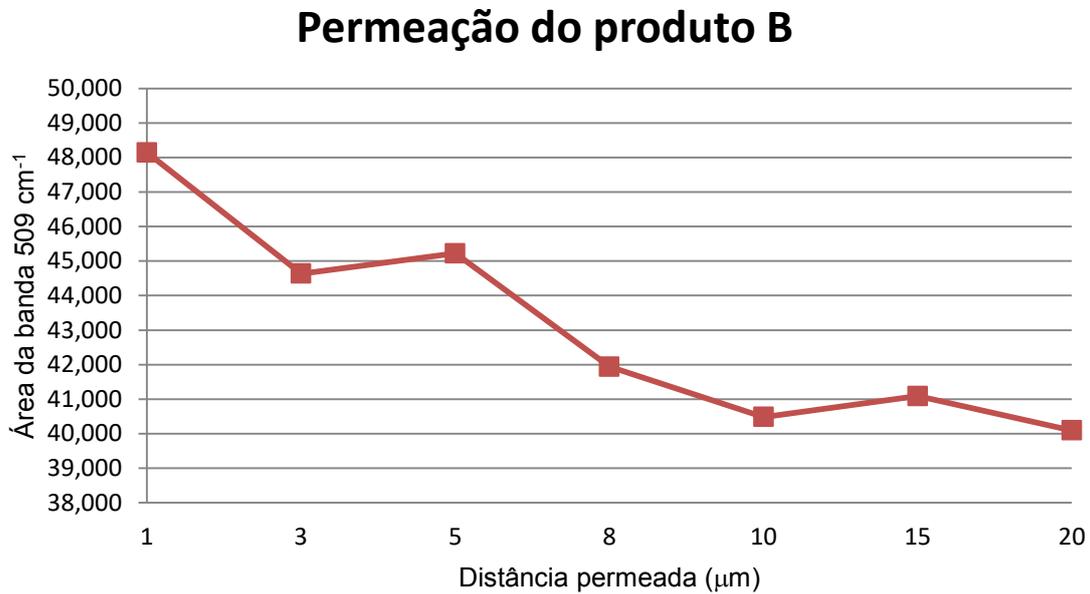
Figura 47 - Gráfico de segmentos da permeação do produto A na fibra capilar. A área da banda  $712\text{ cm}^{-1}$  foi utilizada como banda marcadora.



Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

A Figura 48 representa o gráfico da permeação do produto B na fibra capilar, utilizando como marcador a banda em  $509\text{ cm}^{-1}$  (que abrange a banda em  $488\text{ cm}^{-1}$  característica de silicones). A cutícula foi a região com maior teor do produto B, que em menores proporções foi permeando até a distância de  $20\ \mu\text{m}$ .

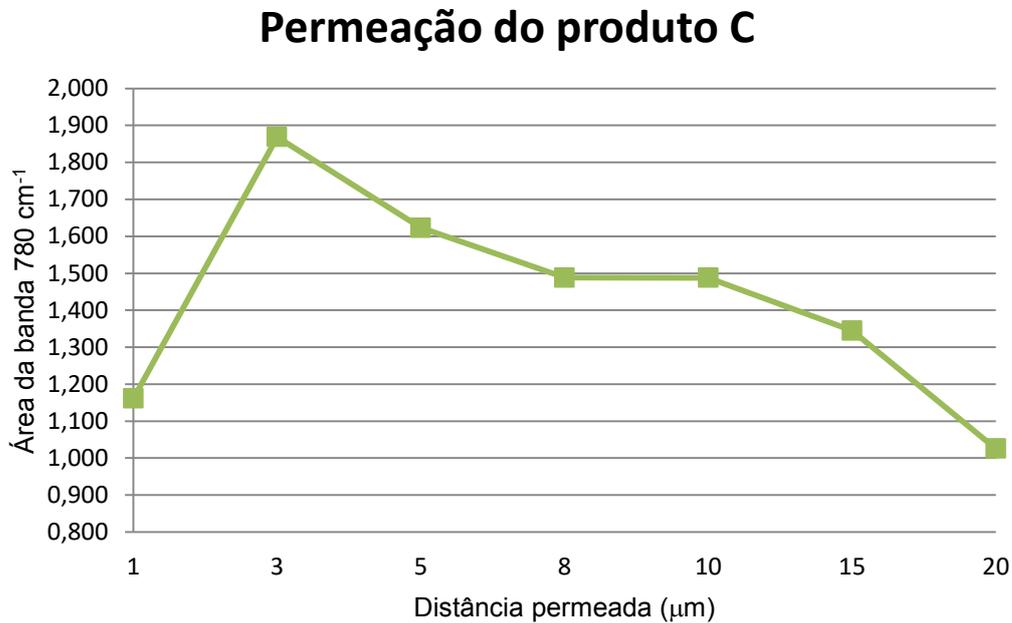
Figura 48 - Gráfico de segmentos da permeação do produto B na fibra capilar. A área da banda  $509\text{ cm}^{-1}$  foi utilizada como banda marcadora.



Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

A permeação do produto C pode ser analisada no gráfico da Figura 49 abaixo, sendo a banda em  $780\text{ cm}^{-1}$  escolhida como um marcador da permeação. Na região mais superficial do cabelo ( $1\ \mu\text{m}$ ) a permeação foi menor do que a observada nas regiões mais internas, o que pode estar relacionado ao ato de higienização e limpeza da amostra após o tempo de ação do tratamento, levando a remoção parcial do produto aplicado nas regiões mais externa do fio.

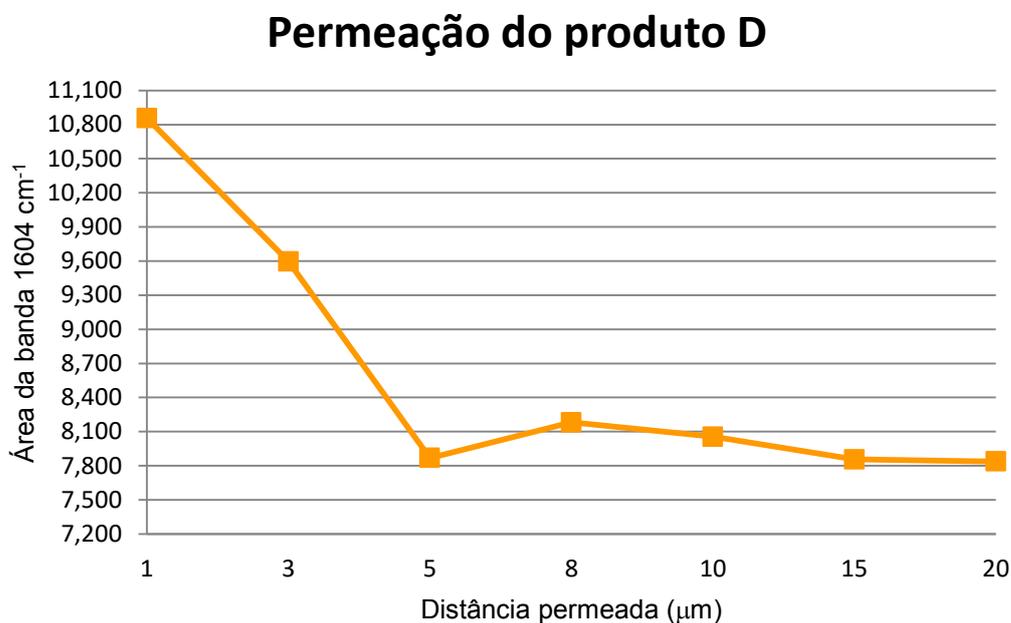
Figura 49 - Gráfico de segmentos da permeação do produto C na fibra capilar. A área da banda  $780\text{ cm}^{-1}$  foi utilizada como banda marcadora.



Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

O gráfico da Figura 50 apresenta a permeação do produto D nas amostras de cabelo, utilizando como marcador a banda em  $1604\text{ cm}^{-1}$ . O padrão se repete, encontrando um maior teor do cosmético D na região cuticular, e neste caso demonstrando uma grande resistência para permeação na região entre cutícula e córtex.

Figura 50 - Gráfico de segmentos da permeação do produto D na fibra capilar. A área da banda  $1604\text{ cm}^{-1}$  foi utilizada como banda marcadora.



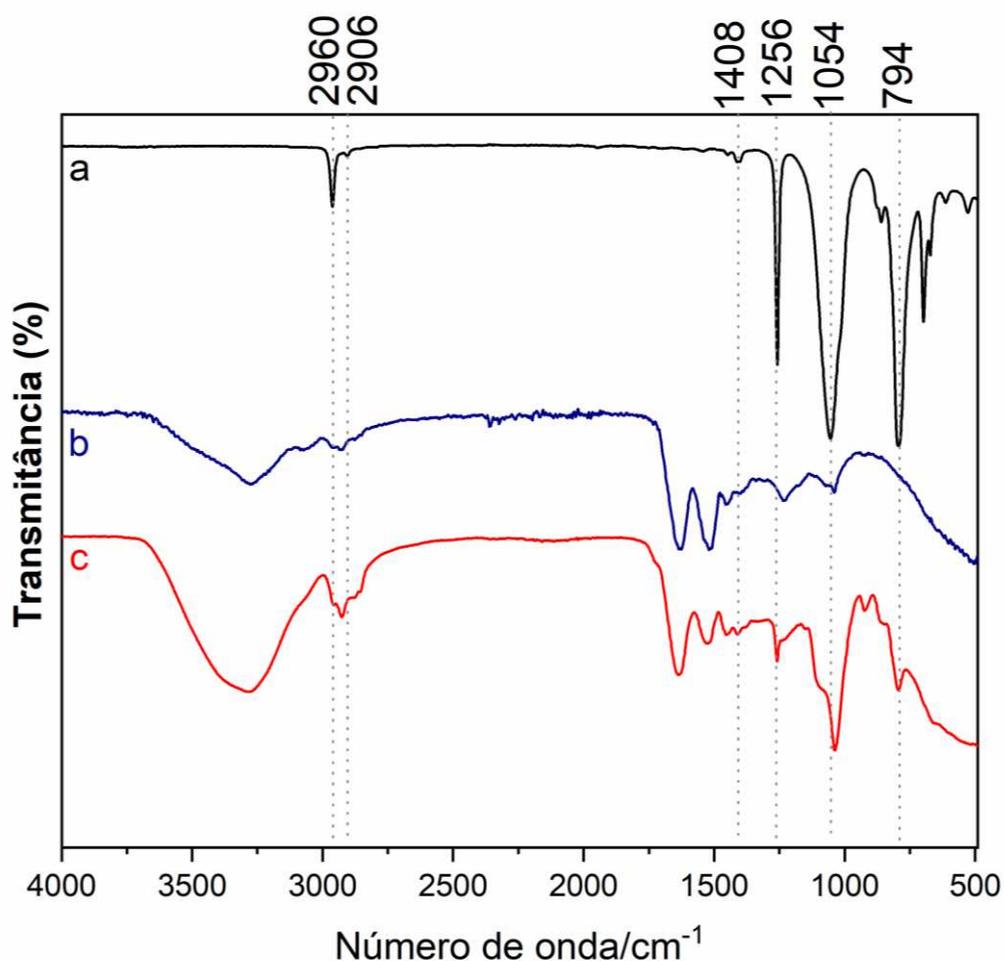
Fonte: Elaborado pela própria autora, 2022.

#### 4.3.2 Espectroscopia no infravermelho das amostras tratadas com cosméticos

As espectroscopias vibracionais no infravermelho das amostras de cabelo tratadas com os produtos A, B, C e D estão apresentadas abaixo (Figuras 51, 52, 53 e 54), do mesmo modo os espectros dos produtos isolados, bem como o infravermelho do cabelo descolorido.

Como já foi discutido anteriormente, sabe-se que o produto A possui em grande parte de sua composição silicones, como ciclopentasiloxano, dimeticona e dimeticonol. A banda posicionada em  $794\text{ cm}^{-1}$  (Figura 51) é atribuída ao estiramento assimétricos da ligação Si-C presente nos silicones, e a banda em  $1054\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento assimétrico Si-O-Si (SOUZA et al., 2016). As bandas a  $1256$  e  $1408\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas com a deformação angular simétrica e assimétrica do grupo Si-CH<sub>3</sub>, respectivamente, e o estiramento simétrico e assimétrico do grupo Si-CH<sub>3</sub> pode ser atribuído à banda a  $2906\text{ cm}^{-1}$  e  $2960\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Figura 51 - Espectro no infravermelho do produto A (a), do cabelo somente descolorido (b) e espectro do cabelo tratado com o produto A (c).

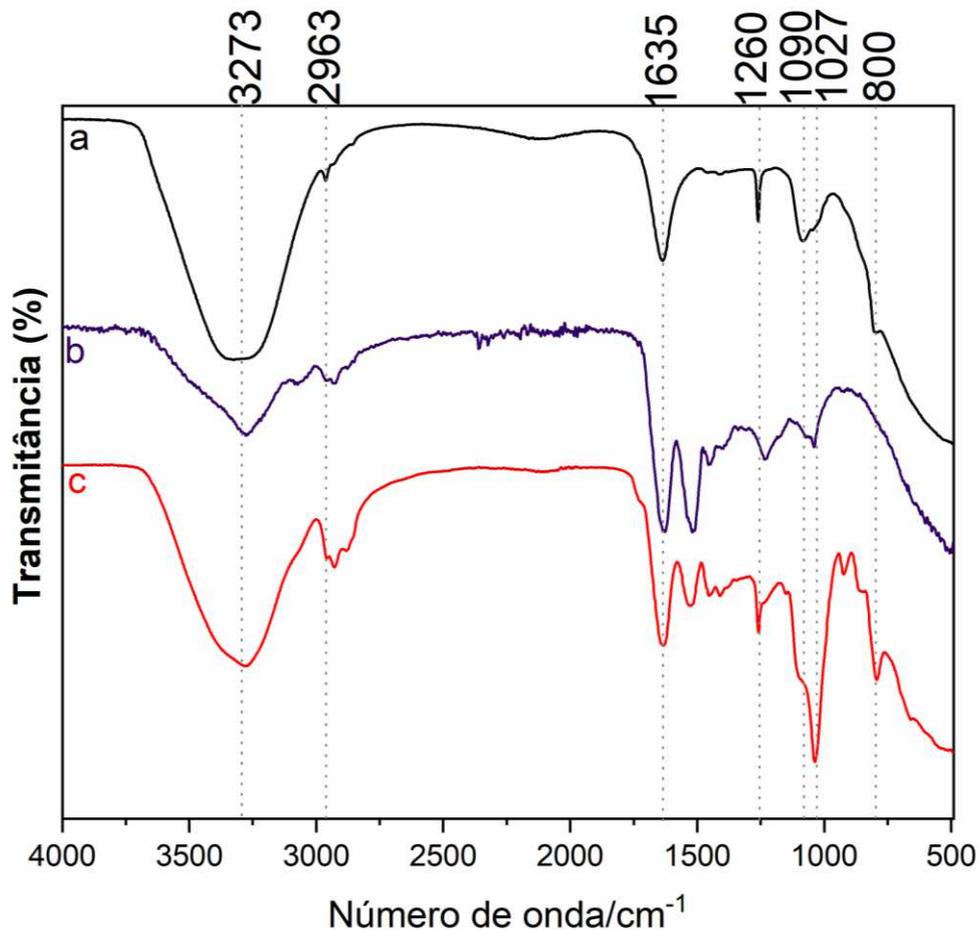


Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

A Figura 52 apresenta o espectro vibracional do produto B, pode-se verificar a banda Si-C com baixa intensidade, característica de silicones, em 800 cm<sup>-1</sup>. A região de 1027 a 1090 cm<sup>-1</sup> corresponde ao estiramento assimétrico Si-O-Si. Em 1260 cm<sup>-1</sup> ocorre a deformação angular simétrica do grupo Si-CH<sub>3</sub>, em 1635 cm<sup>-1</sup> é observada uma banda de deformação angular da água, porém esta banda não é indicativa de permeação do produto, uma vez que a água é capaz de permear independentemente de outros componentes (WORTMANN; HULLMANN; POPESCU, 2008; BARBA et al., 2010). A baixa intensidade da banda em 2963 cm<sup>-1</sup> corresponde ao estiramento assimétrico Si-CH<sub>3</sub> do silicone, enquanto a banda presente na região de 3273 cm<sup>-1</sup>, apesar de cair na mesma região do estiramento N-

H do modo amida A, pode ter uma maior contribuição atribuída ao estiramento simétrico e assimétrico de água.

Figura 52 - Espectro no infravermelho do produto B (a), do cabelo somente descolorido (b) e espectro do cabelo tratado com o produto B (c).

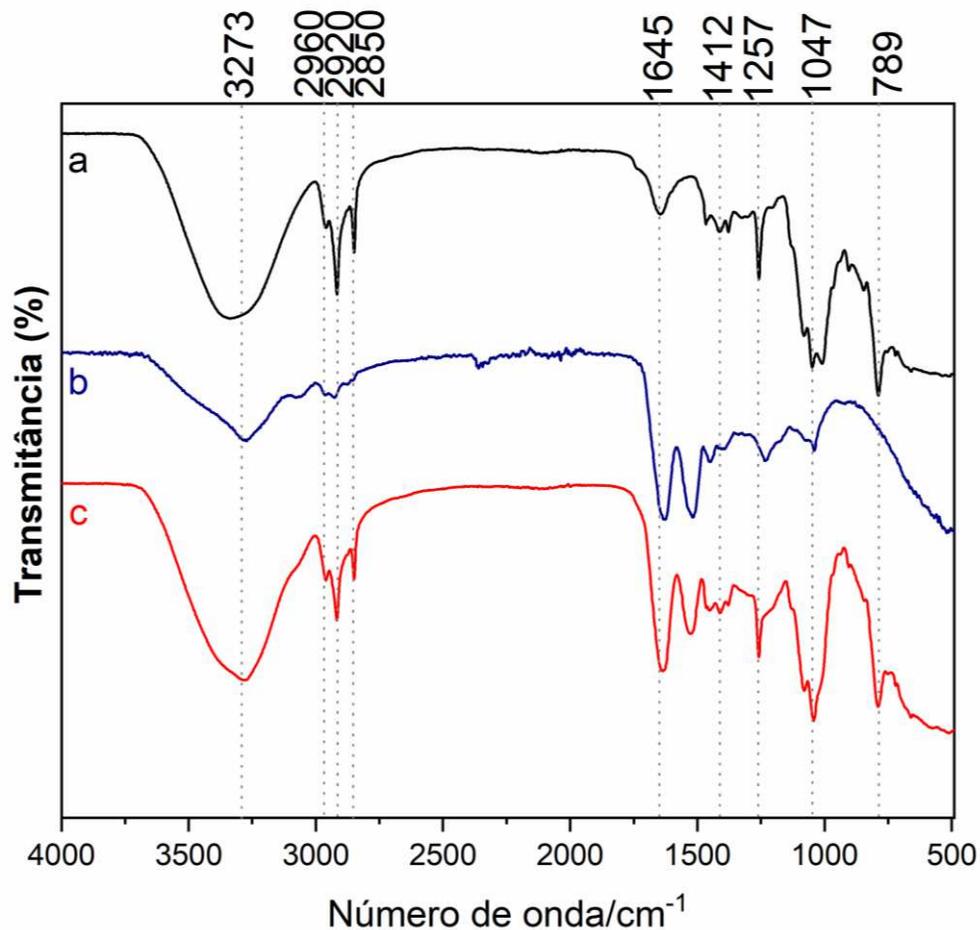


Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

O espectro no infravermelho da permeação do cosmético C (Figura 53) demonstra principalmente a presença de silicones e álcoois graxos na fibra capilar. A banda em  $789\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com o estiramento Si-C presente nos silicones e a região de  $1006\text{ a }1080\text{ cm}^{-1}$  aborda os estiramentos assimétricos Si-O-Si e C-C-O. O espectro vibracional do cabelo é também modificado pelas bandas em  $1257\text{ e }1412\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas à deformação angular simétrica e assimétrica do grupo  $\text{CH}_3$ , respectivamente. A deformação angular que ocorre na molécula  $\text{H}_2\text{O}$  é visível em  $1645\text{ cm}^{-1}$ , e seus modos simétricos e assimétricos na região de  $3273\text{ cm}^{-1}$ ,

todavia como mencionado acima, a água não pode ser considerada como permeação cosmética (BARBA et al., 2010). Pode-se observar em  $2850\text{ cm}^{-1}$  o estiramento simétrico de  $\text{CH}_2$  e a  $2960\text{ cm}^{-1}$  o estiramento assimétrico de  $\text{CH}_3$ . A região a  $3273\text{ cm}^{-1}$  é também relacionada ao estiramento N-H do modo amida A e ao estiramento OH de álcoois graxos, mas com menor intensidade neste espectro.

Figura 53 - Espectro no infravermelho do produto C (a), do cabelo somente descolorido (b) e espectro do cabelo tratado com o produto C (c).

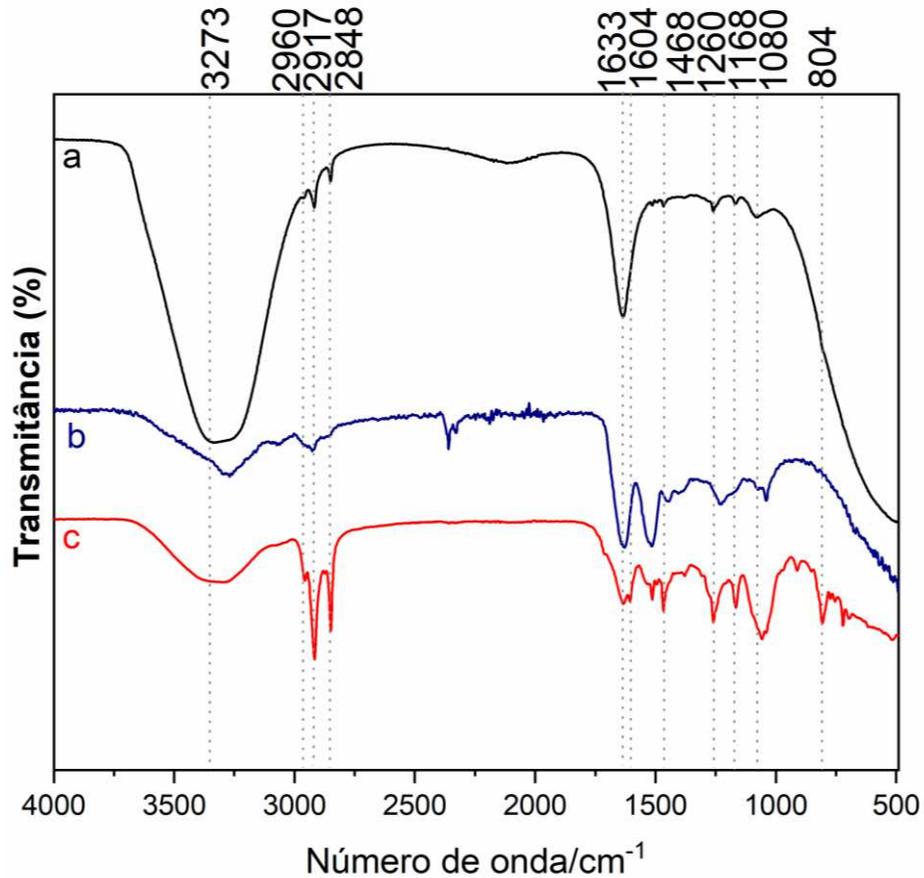


Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

A presença de silicões na formulação do produto D (Figura 54) é apresentada através da banda a  $804\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento assimétrico Si-C, contudo no espectro do produto puro (a) esta banda é praticamente imperceptível devido à alta intensidade dos modos vibracionais relacionados a água, enquanto no espectro do cabelo tratado com o cosmético (c) é mais clara a visualização das

bandas, porque a água mostrou uma menor contribuição espectral. A região de  $1080\text{ cm}^{-1}$  está associada com o estiramento do grupo siloxano Si-O-Si (BARBA et al., 2010). A banda  $1168\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a deformação C-H e a banda em  $1260\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação angular simétrica do Si-CH<sub>3</sub>. O modo vibracional de deformação do grupo CH<sub>2</sub> em  $1468\text{ cm}^{-1}$  adquiriu maior intensidade após tratamento com cosméticos D, mas bandas como amida I ( $1633\text{ cm}^{-1}$ ) e amida II ( $1513\text{ cm}^{-1}$ ) diminuíram de intensidade após a aplicação deste produto. A banda em  $1604\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a vibrações de anel aromático, a banda em  $2848\text{ cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento simétrico do grupo CH<sub>2</sub>, enquanto a banda a  $2917\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao estiramento simétrico CH<sub>3</sub> e  $3273\text{ cm}^{-1}$  é característico do modo amida A e a banda em  $2960\text{ cm}^{-1}$  ao estiramento assimétrico de CH<sub>3</sub>. A região a  $3273\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao estiramento N-H do modo amida A e ao estiramento simétrico e assimétrico da molécula de água.

Figura 54 - Espectro no infravermelho do produto D (a), do cabelo somente descolorido (b) e espectro do cabelo tratado com o produto D (c).



Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

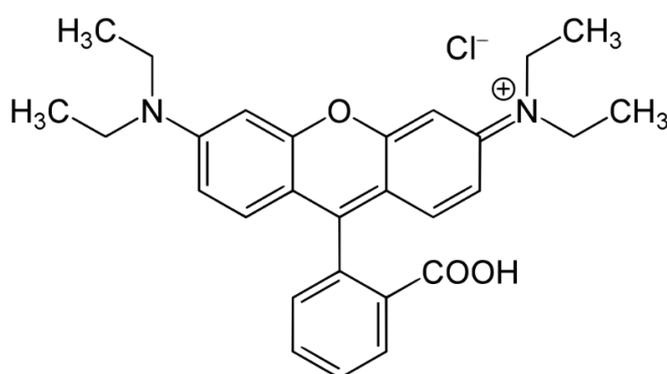
#### 4.4 MICROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

A microscopia de fluorescência é uma das técnicas que contribui para análise da permeação de compostos na fibra capilar, utilizando moléculas marcadoras fluorescentes que interagem com certos grupos na estrutura da queratina. Hoje em dia existem diferentes fluoróforos usados como marcadores em proteínas e para obter bons resultados a escolha do fluoróforo correto é necessária, sendo adicionados à amostra para fornecer fluorescência quando esta não existe ou para alterar as propriedades espectrais da amostra.

Neste estudo, foi utilizado o composto rodamina B (Figura 55) como marcador extrínseco nas amostras de cabelo. Identificada por ser uma molécula fluorescente pertencente à família dos compostos orgânicos xantenos, sua localização na fibra

pode ser prontamente determinada por microscopia de fluorescência, mesmo com concentrações de corantes muito baixas, graças a sua intensa fluorescência na região visível do espectro. A Rodamina B é um corante catiônico, altamente luminescente com um máximo de emissão entre 500 a 700 nm, demonstrando ser solúvel em água e em diversos álcoois (LAKOWICZ, 2006; FREDERICE, 2009). O grupo geral das rodaminas é muito utilizado em microscopia de fluorescência devido ao seu alto rendimento quântico, em razão da sua estrutura molecular rígida, esta propriedade tem o valor aproximado de 0,70 em solução etanólica (ARBELOA; OJEDA; ARBELOA, 1989; BOLTON et al., 2017; SOUSA, 2021).

Figura 55 - Estrutura molecular do corante Rodamina B.

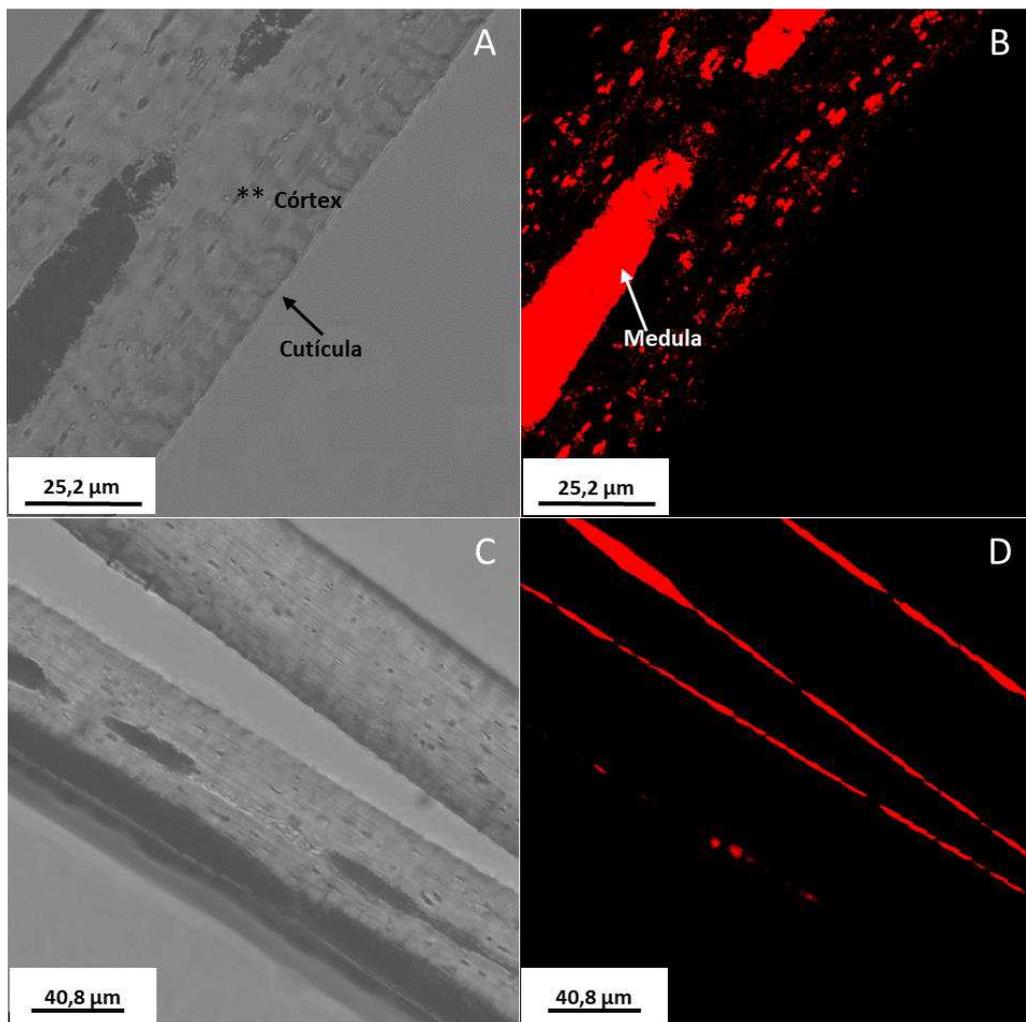


Fonte: Macedo, 2012.

A difusão de corantes na estrutura capilar ocorre principalmente através da via intercelular, isto é, a permeação é favorecida pelo complexo de membrana celular que se encontra entre as células cuticulares e corticais do cabelo. Embora o CMC seja um componente de baixa concentração na queratina, ele exerce uma grande influência nas propriedades da fibra, além de fornecer uma via para a permeação, sendo o local preferido para certos tipos de corantes fluorescentes (SIDERIS; HOLT; LEAVER, 1990). Apresentando caráter catiônico, a rodamina B exibe uma alta afinidade com regiões carregadas negativamente na fibra capilar, interagindo principalmente com os grupos de ácido sulfônico produzidos por processos oxidativos, como na clivagem da ligação S-S presente no cabelo (PÖTSCH; MOELLER, 1996).

A Figura 56 abaixo apresenta o resultado da microscopia de fluorescência na amostra de cabelo descolorido (a, b) e na amostra de cabelo descolorido tratado com o produto A (c, d).

Figura 56 - Permeação do corante Rodamina B em fios de cabelos descoloridos e submetidos a tratamentos cosméticos. Em (A) pode ser observada a morfologia do fio descolorido que absorveu o cromóforo. (B) Marcação fluorescente em todas as regiões do fio: cutícula, córtex e medula. (C) Os fios tratados em C mantiveram sua integridade morfológica, mas não foram capazes de absorver o corante, mantendo a marcação restrita à cutícula (D). As imagens A e C foram obtidas em campo claro; As imagens B e D foram obtidas através da excitação com um laser de HeNe 543 de um microscópio de varredura confocal a laser (Leica SP5). Fios de cabelos foram expostos a uma solução de rodamina 2%.



Fonte: Elaborado pela própria autora (2022).

Os fios descoloridos (A e B) permitiram a permeação do corante rodamina B através de sua estrutura, o corante foi capaz de permear e marcar todas as três regiões do cabelo, como observado em (B) pela revelação da coloração vermelha fluorescente da rodamina. A marcação pode ser notada na cutícula (região mais externa do fio), seguida pelo córtex (porção central) e mais internamente, na região descrita como medula. Esta região mais interna demonstrou alta intensidade fluorescente, o que pode ser explicado pela porosidade que a estrutura medular possui (VELASCO, et al. 2009), absorvendo maior quantidade do corante aplicado. Após a aplicação dos cosméticos nas amostras de cabelo, a microscopia apresentou um novo padrão de fluorescência. Quando as amostras são submetidas aos tratamentos capilares, o corante é apenas aderido à superfície da cutícula (D), sem ser capaz de marcar as áreas internas do cabelo, pois sua difusão é impedida pela presença do cosmético já permeado, como observado na imagem D da Figura 56 para o produto A.

## 5 CONCLUSÕES

Este trabalho utilizou a espectroscopia Raman e a espectroscopia na região do infravermelho como ferramentas na análise da fibra capilar, da sua interação com um agente químico clareador e a influencia da permeação cosmética em sua estrutura molecular. Foi demonstrado ao decorrer do estudo que a espectroscopia vibracional é uma técnica eficaz e de grande contribuição para estudos envolvendo fibras de queratina, apresentando resultados relativos às características superficiais e internas da fibra capilar, bem como a interação desta com produtos cosméticos.

A espectroscopia Raman e a espectroscopia no infravermelho além de fornecerem informações químicas sobre os principais grupos e ligações da queratina, também, demonstraram a capacidade de extrair informações sobre estruturas secundárias desta proteína presente no cabelo humano. Consideradas como técnicas espectroscópicas complementares, foi possível observar através do espalhamento Raman modos referentes à conformação secundária da amida I ( $1666\text{ cm}^{-1}$ ) e da amida III ( $1248\text{ cm}^{-1}$ ) e na espectroscopia no infravermelho conformações secundárias relacionadas aos modos vibracionais da amida A ( $3273\text{ cm}^{-1}$ ), amida B ( $3069\text{ cm}^{-1}$ ), amida I ( $1637\text{ cm}^{-1}$ ), amida II ( $1522\text{ cm}^{-1}$ ) e amida III ( $1239\text{ cm}^{-1}$ ).

Ao analisar os espectros Raman obtidos em diferentes profundidades na amostra de cabelo natural, foi observado que a banda em  $509\text{ cm}^{-1}$ , que representa uma das ligações mais importantes do cabelo (ligação de dissulfeto), possui maior intensidade na região cuticular do que no córtex e medula, isto se deve a maior concentração de cistina nas camadas cuticulares. Por outro lado, a banda C-C em  $932\text{ cm}^{-1}$ , a qual é atribuída a estrutura  $\alpha$ -hélice, encontra-se principalmente na região do córtex, confirmando que a microfibrila é composta principalmente por proteína  $\alpha$ -helicoidal. Outra banda que apresenta maior intensidade nas regiões da cutícula e da medula é o modo amida III em  $1248\text{ cm}^{-1}$ , uma vez que é atribuída à conformação desordenada de proteína indicando que a cutícula e a medula possuem uma estrutura mais amorfa. Da mesma forma, o modo amida I indica que na região mais superficial do cabelo há maior teor da estrutura secundária folha  $\beta$  e estrutura desordenada.

A aplicação do tratamento descolorante nos fios de cabelo acarretou em certas modificações no espectro vibracional, principalmente na região de  $1044\text{ cm}^{-1}$  que sofreu um aumento de intensidade, indicando a formação de resíduos de ácido cisteico após este procedimento. Contudo, ao observar cada um dos espectros obtidos foi possível notar a diminuição na intensidade dessa banda com aumento da profundidade, indicando que a oxidação causada pelo produto descolorante atingiu principalmente a cutícula e regiões adjacentes. Um aumento na intensidade da banda amida III também foi notado após a descoloração, inferindo que este tratamento contribuiu para um aumento de estruturas secundárias desordenadas, gerando um teor ainda maior de um arranjo amorfo cuticular, levando ao enfraquecimento da estrutura capilar.

A permeação cosmética na fibra capilar foi observada por quatro produtos diferentes (A, B, C e D) dentre os dez selecionados. A espectroscopia Raman do produto A apresentou bandas com características principais de silicones, como a banda em  $488\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento Si-O-Si. A banda relacionada ao resíduo de ácido cisteico, em  $1044\text{ cm}^{-1}$ , demonstrou uma diminuição em sua intensidade após o tratamento com o produto A, devido as características catiônicas deste cosmético que se liga ao ácido cisteico, de caráter aniônico, provocando uma diminuição na intensidade da banda. A neutralização do excesso de cargas negativas no cabelo proporciona fios com menos frizz, mais alinhados e macios.

O espectro Raman do produto B se assemelhou ao espectro do produto A, exibindo bandas características de silicones. A banda amida III teve sua intensidade reduzida, indicando alteração na conformação desordenada após a adição do produto cosmético B. Repetidamente, bandas de silicones são encontradas nos espectros Raman do composto C, que exhibe também bandas referentes à álcoois graxos. A banda Amida III atribuída a conformação desordenada, sofreu diminuição de intensidade, indicando uma alteração nessa estrutura após o tratamento C. As bandas relacionadas aos silicones são encontradas com baixa intensidade nos espectros dos cabelos tratados com o produto D, e a banda de ácido cisteico teve um enfraquecimento da intensidade em virtude das propriedades catiônicas presentes neste produto. Bandas espectroscópicas características de protetores solares também são observadas e novamente ocorreu a redução na intensidade do modo amida III.

A espectroscopia no infravermelho, apesar de não ter sido uma técnica capaz de fornecer informações de pequenas áreas, apresentou resultados compatíveis com a espectroscopia Raman. Esta técnica forneceu um maior detalhamento da região de ácido cisteico e dos produtos intermediários de sua oxidação, exibindo um aumento de intensidade quando as amostras são submetidas ao tratamento descolorante. Os espectros das amostras de cabelo obtidos após os tratamentos com os produtos A, B, C e D estão alinhados com os resultados observados na espectroscopia Raman.

A microscopia de fluorescência trouxe respostas rápidas, elegantes e não destrutivas sobre a capacidade que certos produtos cosméticos têm de, ao permear o fio, impedir que alguns cromóforos consigam a mesma permeação. Desta forma, foi possível avaliar a permeação cosmética ao observar o padrão de fluorescência nas amostras, dado que apenas a região cuticular apresentou regiões fluorescentes, o que não foi encontrado no córtex e medula. Apesar de ser uma técnica utilizada pela indústria cosmética, não foi possível obter uma informação clara sobre o nível de permeação dos produtos no interior da fibra capilar.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIHPEC, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS. **Panorama do setor , Higiene pessoal, Perfumaria e cosméticos**. São Paulo, 2022. Disponível em: <https://abihpec.org.br/publicacao/panorama-do-setor>. Acesso em: 15 set. 2022.

ABRAHAM, L. S. et al. Tratamentos estéticos e cuidados dos cabelos: uma visão médica (parte 1). **Surgical & Cosmetic Dermatology**, v. 1, n. 3, p. 130-136, 10 set. 2009a.

ABRAHAM, L. S. et al. Tratamentos estéticos e cuidados dos cabelos: uma visão médica (parte 2). **Surgical & Cosmetic Dermatology**, v.1, n. 4, p. 178-185, 15 nov. 2009b.

AKHTAR, W. et al. Fourier-transform Raman spectroscopic study of human hair. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 53, p. 1021-1031, 15 jul. 1997.

ALMEIDA, Mariana Ramos de. **Avaliação da qualidade e variedade de leite em pó e leite condensado por espectroscopia raman e análise multivariada**. 2011. Dissertação (Mestrado em química) – Faculdade de química, universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011.

ANDRADE, A. E. B. Estrutura e função de proteínas. In: ALBERTS, B. et al. **Fundamentos da biologia celular**. 3 ed. Porto Alegre: Artmed, 2011, p. 119-167.

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Nomenclatura de ingredientes**. 06 de ago. 2021. Ministério da saúde. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/acessoainformacao/perguntasfrequentescosmeticos/nomenclatura-de-ingredientes>. Acesso em: 20 jan. 2023.

ARBELOA, F. L.; OJEDA, P. R.; ARBELOA, I. L. Fluorescence self-quenching of the molecular forms of Rhodamine B in aqueous and ethanolic solutions. **Journal of Luminescence**, v. 44, n.2, p. 105-112, 1 set. 1989.

AREAS, Elizabeth Pinheiro Gomes. **Estudo conformacional de proteínas por espectroscopia Raman laser e de absorção no infravermelho: toxina  $\gamma$  de tityus serrulatus e fosfolipases A2 de crotalus durissus terrificus e de pâncreas de porco e seu zimogênio**. 1990. Tese (Doutorado em Bioquímica) - Faculdade de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1990.

ATTIAS, Marcia; SILVA, Narcisa Cunha e. **Biologia celular I**. v.1, 4 ed, Rio de Janeiro: Fundação CECIERJ, 2010.

BANDEKAR, J. Amide modes and protein conformation. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1120, p. 123-143, 8 abr.1992.

BARBA, C. et al. Water absorption/desorption of human hair and nails. **Thermochimica Acta**, v. 503, n. 1, p. 33–39, 20 maio 2010.

BARRY, B. W.; EDWARDS, H. G. M.; WILLIAMS, A. C. Fourier transform Raman and infrared vibrational study of human skin: assignment of spectral bands. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.23, n. 11, p. 641–645, 1 nov. 1992.

BARTH, A. Infrared spectroscopy of proteins. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1767, n. 9, p. 1073-1101, set. 2007.

BARTON, Paul Matthew John. **A forensic investigation of single human hair fibres using FTIR-ATR Spectroscopy and chemometrics**. 2011. Tese (Doutorado em físico-química) – Faculdade de Química, Queensland University of Technology, Brisbane, 2011.

BEYERE, L.; YARASI, S.; LOPPNOW, G. R.; Solvent effects on sunscreen active ingredients using Raman spectroscopy, **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 34, n. 10, p. 743–750, 13 out. 2003.

BHUSHAN, Bharat. **Biophysics of Human Hair: Structural, Nanomechanical, and Nanotribological Studies** (Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering). 1 ed. Berlin: Springer, 2010.

BOLDUC, C.; SHAPIRO, J. Hair care products: waving, straightening, conditioning, and coloring. **Clinics in Dermatology**, v. 19, n. 4, p. 431-436, jul./ago. 2001.

BOLTON, J. R. et al. Figures-of-Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation Processes. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 1, n. 1, p. 13–17, 26 jan. 2017.

BOUILLON, C. Shampoos. **Clinics in Dermatology**, v. 14, n. 1, p. 113-121, jan./fev. 1996.

BUFFETEAU, T.; DESBAT, B.; EYQUEM, D. Attenuated total reflection Fourier transform infrared microspectroscopy: Theory and application to polymer samples. **Vibrational Spectroscopy**, v. 11, n. 1, p. 29-36, 1996.

CAI, D. et al. Raman, mid-infrared, near-infrared and ultraviolet–visible spectroscopy of PDMS silicone rubber for characterization of polymer optical waveguide materials. **Journal of Molecular Structure**, v. 976, p. 274–281, 15 jul. 2010.

CARVALHO, Mayra Bernardes Medeiros de. **ESSE BOOM É NOSSO? Discursos sobre a transição capilar na publicidade de cosméticos**. 2019. Dissertação (Mestrado em Comunicação Social) – Faculdade de Filosofia e Ciências Humanas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

CHEN, N.; BHUSHAN, B. Morphological, nanomechanical and cellular structural characterization of human hair and conditioner distribution using torsional resonance

mode with an atomic force microscope. **Journal of Microscopy**, v. 220, p. 96-112, 28 nov. 2005.

CHENG, J. et al. Analysis of 2-ethylhexyl-p-methoxycinnamate in sunscreen products by HPLC and Raman spectroscopy. **Talanta**, v. 44, p. 1807–1813, out. 1997.

COLENCI, Ana Vivian Parrelli. **Degradação do cabelo humano causada pelo uso de alisantes contemporâneos e outros processos químicos**. 2017. Tese (doutorado em química) – Faculdade de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017.

COLOMBERA, Karla Michelli. **Efeito de condicionadores comerciais nas propriedades mecânicas e nos processos de difusão de fibras capilares**. 2004. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Química, Universidade estadual de Campinas, Campinas, 2004.

COMAN, C.; LEOPOLD, L. F. Raman Mapping: Emerging Applications. In: MAAZ, K. 1 ed. **Raman Spectroscopy and Applications**. London: IntechOpen, 2017.

CUGNASCA, B. S.; SANTOS, A. A. FLUORESCÊNCIA: PRINCÍPIOS E ALGUMAS APLICAÇÕES. In: 9º Workshop do Mestrado Profissional Instituto de Química Universidade de São Paulo. São Paulo: Blucher, 2021, p. 71 -79

DARIO, Michelli Ferrera. **Desenvolvimento e avaliação de eficácia de nanoemulsão catiônica bioativa na proteção capilar aos danos foto-oxidativos**. 2016. Tese (doutorado em ciências farmacêuticas) – Faculdade de Farmácia, Universidade de São paulo, São Paulo, 2016.

Draelos, Z. D. Shampoos, Conditioners, and Camouflage Techniques. **Dermatologic clinics**, v.31, p. 173-178, jan. 2013.

DRAELOS, Z. D. The biology of hair care. **Dermatologic Clinics**, v. 18, n. 4, p. 651-658, 1 out. 2000.

EDWARDS; H. G. M.; HASSAN, N. F. N.; WILSON, A. S. Raman spectroscopic analyses of preserved historical specimens of human hair attributed to Robert Stephenson and Sir Isaac Newton. **Analyst**, v. 129, n. 10, p. 956–962, 23 ago. 2004.

ENACHE, Teodor Adrian. **Mecanismos Redox de Compostos Aromáticos, Aminoácidos e Proteínas, em Eléctrodos de Carbono**. 2011. Tese (doutorado em bioquímica) – Faculdade de ciencias e tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2011.

FARIA, D. L. A. **Entenda o que é espectroscopia Raman**. USP/Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

FARIA, D. L. A.; GONÇALVES, N. S.; SANTOS, L. G. C. Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman. **Química nova**, v. 20, n. 3, p. 319-323, jun. 1997.

FERRARO, John R; NAKAMOTO, Kazuo.; BROWN, Chris W. **Introductory Raman Spectroscopy**. 2 ed. California: Academic Press, 2003.

FEUGHELMAN, M. Morphology and Properties of Hair. In: JOHNSON, D.H. **Hair and Hair Care**. New York: Marcel Dekker, 1997, p. 1-12.

FEUGHELMAN, M. Natural protein fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, Belmont, v. 83, n. 3, p. 489-507, 14 nov 2002.

FORSTER, M. et al. Confocal Raman microspectroscopy of the skin. **European Journal of Dermatology**, v. 21, n. 6, p. 851-863, nov./dez. 2011.

FRANBOURG, A. et al. Current research on ethnic hair. **Journal of the American Academy of Dermatology**. v. 48, n. 6, p. 115-119, jun. 2003.

FRANÇA, S. A. *et al.* Types of Hair Dye and Their Mechanisms of Action. **Cosmetics**, v. 2, p. 110-126, 22 abr. 2015.

FRASER, R. D. B.; MACRAE, T. P.; ROGERS, G. E. Molecular Organization in Alpha-Keratin. **Nature**, v. 193, p. 1052-1055, 28 fev. 1962.

FREDERICE, Rafael. **Fluorescência molecular em nanopartículas de sílica marcadas com quercetina e rodamina B**. 2009. Dissertação (mestrado em Físico-Química) - Faculdade de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009

FRUSHOUR, B. G; KOENIG, J. L. Raman spectroscopy of proteins. **Advances in Infrared and Raman Spectroscopy**. V.1, p. 35-97, 1975.

GOMES, N. L. Trajetórias escolares, corpo negro e cabelo crespo: reprodução de estereótipos ou ressignificação cultural? **Revista Brasileira de Educação**, v. 21, p. 40-51, dez. 2002.

HADJUR, C et al. Cosmetic assessment of the human hair by confocal microscopy. **Scanning: The Journal of Scanning Microscopies**, v. 24, n. 2, p. 59-64, 6 dez. 2002.

HALAL, John. **Tricologia e a química cosmética capilar**. 5 ed. Cengage, 2016.

HARRISON, S.; SINCLAIR, R. Hair colouring, permanent styling and hair structure. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v. 2, p. 180-185, 22 out. 2004.

HOLMES, A. W. Diffusion processes in human hair. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, v. 15, p. 595-607, 15 abr. 1964.

HU, Z. et al. A novel preparation method for silicone oil nanoemulsions and its application for coating hair with silicone. **International Journal of Nanomedicine**, v. 7, p. 5719-5724, 12 nov. 2012.

ILHARCO, L. M. Espectroscopia de Infravermelho uma Técnica Antiga, Sempre Actual. **Sociedade Portuguesa de Química**, v. 69, p. 34-45, 1998.

IMAI, T. et al. Sub-nm 3D observation of human hair melanin by high-voltage STEM. **Microscopy**, v. 65, n. 2, p. 185-189, 2016.

INOUE, T.; IWAMOTO, Y; OHTA, N. Structural Analysis of Human Hair Cuticle using Microbeam X-ray Diffraction: Relationship with Effects of Hair Dyeing. **Research Frontiers**, p. 135-136, 2005. Disponível em: [http://www.spring8.or.jp/pdf/en/res\\_fro/05/135-136.pdf](http://www.spring8.or.jp/pdf/en/res_fro/05/135-136.pdf). Acesso em: 15 nov. 2022.

ITO, S; WAKAMATSU, K. Chemistry of Mixed Melanogenesis—Pivotal Roles of Dopaquinone. **Photochemistry and Photobiology**, v. 84, p. 582–592, 16 nov. 2008.

JOHNSON, Dale.H. **Hair and Hair Care**. New York: Marcel Dekker, 1997.

KARTHA, V. B.; LEITCH, L. C; MANTSCH, H. H. Infrared and Raman Spectra of Alkali Palmityl Sulfates. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 62, p. 128-132, 28 jun. 1984.

KUZUHARA, A. Analysis of internal structure changes in black human hair keratin fibers resulting from bleaching treatments using Raman spectroscopy. **Journal of Molecular Structure**, v. 1047, p. 186-193, 5 set. 2013a.

KUZUHARA, A. Analysis of structural change in keratin fibers resulting from chemical treatments using Raman spectroscopy. **Biopolymers**, v. 77, n. 6, p. 335-344, 28 fev. 2005.

KUZUHARA, A. Analysis of structural changes in permanent waved human hair using Raman spectroscopy. **Biopolymers**, v. 85, n. 3, p. 274-283, 15 fev. 2007.

KUZUHARA, A. Internal structure changes in bleached black human hair resulting from chemical treatments: A Raman spectroscopic investigation. **Journal of Molecular Structure**, v. 1076, p. 373-381, 5 nov. 2014.

KUZUHARA, A. Protein structural changes in keratin fibers induced by chemical modification using 2-iminothiolane hydrochloride: A Raman spectroscopic investigation. **Biopolymers**, v. 79, n. 4, p. 173-184, 6 set. 2005.

KUZUHARA, A. Raman spectroscopic analysis of L-phenylalanine and hydrolyzed eggwhite protein penetration into keratin fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, p. 2680-2689, 27 jun. 2011.

KUZUHARA, A. Raman spectroscopic investigation of the mechanism of the reduction in hair with thioglycerol and the accompanying disulphide conformational changes. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 40, n. 1, p. 34–43, 18 set. 2017.

KUZUHARA, A.; HORI, T. Analysis of heterogeneous reaction between reducing agents and keratin fibers using Raman spectroscopy and microspectrophotometry. **Journal of Molecular Structure**, v. 1037, p. 85-92, 10 abr. 2013b.

LAKOWICZ, Joseph R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3 ed. Springer: New York. 2006.

LARKIN, Peter J. **IR and Raman spectroscopy: Principles and spectral interpretation**. 1ed. Elsevier: United States, 2011.

LIMA, Cibele Rosana Ribeiro de Castro. **Caracterização físico-química e analítica de fibras capilares e ingredientes cosméticos para proteção**. 2016. Tese (doutorado em ciências farmacêuticas) – Faculdade de Farmácia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

LONGO; V. M. et al. Charge density alterations in human hair fibers: an investigation using electrostatic force microscopy. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 28, n. 2, p. 95-101, 28 mar. 2006.

MACEDO, Ericleiton Rodrigues de. **Fotofísica das rodaminas B e 6g: processos fotocalíticos e de engrandecimento da fluorescência**. 2012. Dissertação (mestrado em ciência dos materiais) – Universidade Federal do Vale do São Francisco, Juazeiro, 2012.

MARCO, A. D. **La structure secondaire**. Luxemburgo, 2015. Disponível em: <http://www.chim.lu/ch1025.php>. Acesso em: 2 nov. 2022.

MARQUES, Flávia Campos. **Espalhamento Raman intensificado por superfície de uma única molécula do ácido 4-mercaptobenzóico e de corantes catiônicos e aniônicos**. 2022. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Faculdade de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2022.

MERCHANT, F. A. Three-Dimensional Imaging. In: WU, Q.; MERCHANT, F. A.; CASTLEMAN, K. R. **Microscope Image Processing**. 1 ed. Burlington: Academic Press, 2008, p.329–399.

MERCHANT, F. A.; PERIASAMY, A. Fluorescence Imaging. In: : WU, Q.; MERCHANT, F. A.; CASTLEMAN, K. R. **Microscope Image Processing**. 1 ed. Burlington: Academic Press, 2008, p.247–297.

MIRANDA-VILELA, A. L.; BOTELHO, A. J.; MUEHLMANN, L. A. An overview of chemical straightening of human hair: technical aspects, potential risks to hair fibre and health and legal issues. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 36, n. 1, p. 2-11, 2014.

MOITA, Graziella Ciaramella. **Propriedades físico-químicas de cabelo: avaliação de interações com corante e surfactantes**. 1989. Dissertação (mestrado em físico-química) – Faculdade de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1989.

NAKANO, Adelino Kaoru. **Comparação de danos induzidos em cabelos de três etnias por diferentes tratamento**. 2006. Dissertação (mestrado em físico-química) – Faculdade de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

NANOIL. **Hair Anatomy**. Part 2 - Hair Shaft Structure. 2018. Disponível em: <https://nanoil.us/blog/?s=Hair+Anatomy.+Part+2+-+Hair+Shaft+Structure>. Acesso em: 18 out. 2022.

NOGUEIRA, Ana Carolina Santos. **Foto-degradação do cabelo: influência da pigmentação da fibra**. 2008. Tese (doutorado em ciências) – Faculdade de Química, Universidade estadual de Campinas, Campinas, 2008.

OLADEPO, S. A.; LOPPNOW, G. R. Ultraviolet resonance Raman spectroscopy as a robust spectroscopic tool for in situ sunscreen analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 628, n. 1, p. 57–66, 17 out. 2008.

OLIVEIRA, L. F. C. Espectroscopia molecular. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n. 4, p. 24-30, maio 2001.

OLIVEIRA, Luiz Fernando Cappa de. **Estudo espectroscópico de compostos policarbonílicos e de suas espécies de coordenação**. 1991. Tese (Doutorado) – Faculdade de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

PANAYIOTOU, Helen. **Vibrational spectroscopy of keratin fibres : A forensic approach**. 2004. Tese (Doutorado em físico-química) – Faculdade de Química, Queensland University of Technology, Brisbane, 2004.

PAULA, Carla Maria Sanches Scanavez de. **Alterações na ultra-estrutura do cabelo induzidas por cuidados diários e seus efeitos nas propriedades de cor**. 2001. Tese (doutorado em química) – Faculdade de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

PAULING, L; COREY, R. B; BRANSON, H. R. The structure of proteins: two hydrogen-bonded helical configurations of the polypeptide chain. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 37, n. 4, p. 205-211, abr. 1951.

PELTON, J. T.; MCLEAN, L. R. Spectroscopic Methods for Analysis of Protein Secondary Structure. **Analytical Biochemistry**, v. 277, n. 2, p. 167-176, 15 jan. 2000.

PINHEIRO, A. S. et al. Fisiologia dos cabelos. **Cosmetics & Toiletries (Brasil)**, v. 25, p. 34-44, maio/jun. 2013.

POPESCU, C.; HOCKER, H. Hair-the most sophisticated biological composite material. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n.8, p. 1282-1291, 15 fev. 2007.

PÖTSCH, L.; MOELLER, M. R. On pathways for small molecules into and out of human hair fibers. **Journal of forensic sciences**, v. 41, n. 1, p. 121–125, jan. 1996.

POZEBON, D.; DRESSLER, V. L.; CURTIUS, A. J. Análise de cabelo: uma revisão dos procedimentos para a determinação de elementos traço e aplicações. **Química Nova**, v. 22, n. 6, p. 838-846, 18 fev. 1999.

PUDNEY, P. D. A. et al. Confocal Raman Spectroscopy of Whole Hairs. **Applied Spectroscopy**, v. 67, n. 12, p. 1408-1416, 1 dez. 2013.

REIS, F. Produtos para quem assume o cabelo cacheado vendem como nunca no país: Grupo quer cosméticos sem sulfatos e com limpeza mais suave. **Folha de São Paulo**, 19 ago. 2018. Disponível em: <https://www1.folha.uol.com.br/mercado/2018/08/produtos-para-quem-assume-o-cabelo-cacheado-vendem-como-nunca-no-pais.shtml>. Acesso em: 11 jun. 2022.

RICHENA, Marina. **Alterações nos cabelos não pigmentados causadas por radiação ultravioleta, visível e infravermelha**. 2011. Tese (Mestrado em físico-química) – Faculdade de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

RICHENA, M. et al. Yellowing and bleaching of grey hair caused by photo and thermal degradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 138, p. 172-181, 5 set. 2014.

ROBBINS, Clarence R. **Chemical and physical behavior of human hair**. 4 ed. New York: Springer, 2001.

ROGERS, C. E. PERMEATION OF GASES AND VAPOURS IN POLYMERS. In: COMYN, J. **Polymer Permeability**. Elsevier Applied Science Publishers, Belfast, 1985, p. 11-69.

ROSSAN, Marcos Roberto. **Preparação e caracterização de micro e nanopartículas lipídicas sólidas para a aplicação em cosméticos**. 2011. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Faculdade de engenharia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

SAKAI, M.; KIKUCHI, K.; FUJII, M. Quaternary and secondary structural imaging of a human hair by a VSFG-detected IR super-resolution microscope. **Chemical Physics**, v. 419, p. 261-265, 20 jun. 2013.

SALA, Oswaldo. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2 ed. São Paulo: Unesp, 2008.

SANT'ANNA, Ana Luisa Silva. **Estudo da deposição de ceramidas sobre a fibra capilar para o combate a danos cuticulares**. 2000. Dissertação (mestrado em química) – Faculdade de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

SANTOS, Jordana Dias dos. **Caracterização de fios de cabelo antes e após tratamentos químicos e físicos por espectroscopias Raman e no infravermelho**

**e microscopia eletrônica**. 2017. Dissertação (Mestrado em química) – Faculdade de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2017.

SANTOS, J. D.; EDWARDS, H. G. M.; OLIVEIRA, L. F. C. Raman spectroscopy and electronic microscopy structural studies of Caucasian and Afro human hair. **Heliyon**, v. 5, n. 5, e01582, 7 maio 2019.

SCANAVEZ, C. et al. Human hair: color changes caused by daily care damages on ultra-structure. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 28, p. 39-52, 1 abr. 2003.

SCHOTT, P. G. A. H. Fourier-transform midinfrared spectroscopy for analysis and screening of liquid protein formulations. **Bioprocess technical**, v. 1, p. 40-46, 1 maio 2006.

SHAO, J-H. et al. Evaluation of structural changes in raw and heated meat batters prepared with different lipids using Raman spectroscopy, **Food Research International**, Volume 44, n. 9, p. 2955-2961, nov. 2011.

SIAMWIZA M. N. et al. Interpretation of the doublet at 850 and 830  $\text{cm}^{-1}$  in the Raman spectra of tyrosyl residues in proteins and certain model compounds. **Biochemistry**. v. 14, n. 22, p. 4870-6, 4 nov. 1975.

SIDERIS, V.; HOLT, L. A.; LEAVER, I. H. A microscopical study of the pathway for diffusion of rhodamine B and octadecylrhodamine B into wool fibres. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 106, p. 131-135, abr. 1990.

SIGNORI, V.; LEWIS, D. M. FTIR investigation of the damage produced on human hair by weathering and bleaching processes: implementation of different sampling techniques and data processing. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 19, p. 1-13, jul. 1997.

SILVA, Elisabete Miranda da. **Caracterização físico-química e termoanalítica de amostras de cabelo humano**. 2012. Dissertação (mestrado em química) – Faculdade de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

SKOOG, Douglas. A.; HOLLER, F. James.; CROUCH, Stanley. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 6 ed. Belmont: Thomson Brooks, 2007.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, James F.; NIEMAN, Timothy A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOUSA, K. Z. R. et al. Incorporação de rodamina B em membrana de poliamida pelo método da adsorção. **Química Nova**, v. 44, n. 2, p. 154-160, fev. 2021.

SOUZA, E. A. et al. Modificação de membrana de poliamida via solgel e incorporação de composto de európio (III) luminescente. **Química Nova**, v. 39, n. 9, p.1044–1050, nov. 2016.

SOUZA, R. M. Atr: avanço da espectroscopia de infravermelho na análise de materiais plásticos. **Cetea informativo**, v. 21, n.3, p. 1-3, 2009.

STREHLOW, A. T. “**Why do people of African descent have a unique hair texture?**”. 26 abr. 2005. Disponível em: <https://www.thetech.org/ask-a-geneticist/ask107>. Acesso em: 10 out. 2022.

THIBAUT, S. et al. Human hair keratin network and curvature. **Internacional Journal of Dermatology**, v. 46, suppl.1, p. 7-10, 4 out. 2007.

TIPPAVAJHALA, V. K.; MENDES, T. O.; MARTIN, A. A. In Vivo Human Skin Penetration Study of Sunscreens by Confocal Raman Spectroscopy. **AAPS PharmSciTech**, v. 19, n. 2, p. 753–760, out. 2018.

TOBIN, D. J. Biochemistry of human skin-our brain on the outside. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 1, p. 52-67, 16 dez. 2006.

TORRES, B. B. et al. **Bioquímica da beleza**. USP/Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005. Disponível em: <http://www.iq.usp.br/bayardo/bioqbeleza/bioqbeleza.pdf>. Acesso em: 15 jul. 2022.

URRY, L. A. The structure and function of large biological molecules. In: REECE, J. B. et al. **Campbell Biology**. 9 ed. São francisco: Pearson, 2009, p. 68-91.

VELASCO, M. V. R. et al. Hair fiber characteristics and methods to evaluate hair physical and mechanical properties. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 45, n. 1, p. 153-162, mar. 2009.

VENTOLA, L. et al. Polymorphism of N -Alkanols: 1-Heptadecanol, 1-Octadecanol, 1-Nonadecanol, and 1-Eicosanol. **Chemistry of Materials**, v. 14. p. 508-517, 2002.

WAGNER, Rita de Cássia Comis. **A estrutura da medula e sua influência nas propriedades mecânicas e de cor do cabelo**. 2006. Tese (doutorado em química) – Faculdade de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2006.

WAGNER, R. C. C. et al. Electron microscopic observations of human hair medulla. **Journal of Microscopy**, v. 226, n. 1, p. 54-63, 21 mar. 2007.

WHEWELL, C. S. The chemistry of hair. **Society of cosmetic chemists**, p. 207-223, dez. 1961.

WILLIAMS, A. C.; EDWARDS, H. G. M.; BARRY, B. W. Raman spectra of human keratotic biopolymers: skin, callus, hair and nail. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 25, n. 1, p. 95–98, jan. 1994.

WILSON, A. S. et al. Fourier transform Raman spectroscopy: evaluation as a non-destructive technique for studying the degradation of human hair from archaeological and forensic environments. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 30, n. 5, p. 367–373, 12 jan. 1999.

WONG, N. G. K. et al. Photochemical Degradation of the UV Filter Octyl Methoxy Cinnamate Probed via Laser-Interfaced Mass Spectrometry. **Molecules**, v. 27, n. 24, 8796, 12 dez. 2022.

WORTMANN, F. J.; HULLMANN, A.; POPESCU, C. Water management of human hair. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 30, n. 5, p. 388–389, 8 set. 2008.

YANG, F-C.; ZHANG, Y.; RHEINSTÄDTER, M. C. The structure of people's hair. **PeerJ**, p. 1-19, 14 out. 2014.

ZHANG, G.; SENAK, L.; MOORE, D. J. Measuring changes in chemistry, composition, and molecular structure within hair fibers by infrared and Raman spectroscopic imaging. **Biomedical Optics**, v. 16. n. 5, p. 1-7, 1 maio 2011.

ZHOU, Y. et al. The effect of various cosmetic pretreatments on protecting hair from thermal damage by hot flat ironing. **Journal of cosmetic science**, v. 62, n. 2, p. 265-282, mar./abr. 2011.