

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

Jordana Dias dos Santos

**Caracterização de fios de cabelo antes e após tratamentos  
químicos e físicos por espectroscopias Raman e no  
infravermelho e microscopia eletrônica**

**Juiz de Fora**

**2017**

Jordana Dias dos Santos

Caracterização de fios de cabelo antes e após tratamentos químicos e físicos por espectroscopias Raman e no infravermelho e microscopia eletrônica

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração: Físico-Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de oliveira

Juiz de Fora

2017

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 memorian*) e Eliane e meus irmãos por todo o amor, força e apoio em toda a minha vida.

À minha avó Sônia e a Dona Sebastiana (*in memorian*) que doaram as amostras de cabelo, serei eternamente grata.

Ao meu amigo e namorado Daniel pelo companheirismo e amor.

Ao meu orientador Luiz Fernando Cappa de Oliveira pela oportunidade de trabalhar com aquilo que gosto e pelo amplo conhecimento científico a mim transmitido.

Às minhas amigas Rafaella e Lenize pelos conselhos e ajudas quando necessitei, e a todos do laboratório NEEM.

Às minhas amigas Yulliana e Bruna pela amizade e bons momentos compartilhados.

As agências de fomento à pesquisa CAPES, FAPEMIG e CNPq pela bolsa e pelo suporte financeiro ao laboratório.

À Universidade Federal de Juiz de Fora, onde cursei a graduação e o Mestrado.

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

"Eu sou um universo de átomos, e ainda  
assim, um átomo no universo."

- Richard P. Feynman

## RESUMO

A fibra capilar está sujeita a várias modificações estruturais devido à utilização de procedimentos químicos e/ou físicos, e frequentemente mais de um procedimento é realizado em um mesmo fio de cabelo. O presente trabalho visa analisar amostras de cabelos brancos de duas etnias (caucasiano e afro) antes e após mudanças provocadas por diferentes tratamentos: térmico, descoloração e relaxamento. Além de observar os danos causados por cada tratamento separadamente, foi realizado o estudo após aplicar os três tratamentos em uma mesma amostra de cada etnia.

Para a caracterização capilar foram utilizadas duas técnicas espectroscópicas vibracionais, Raman e infravermelho, e para análise morfológica utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta investigação demonstrou, através da espectroscopia vibracional, uma diferença predominante entre o cabelo natural caucasiano e o cabelo natural afro, diferença esta detectada na intensidade do modo amida III, que é maior no espectro do cabelo afro, significando que esta etnia possui um teor de estrutura desordenada mais elevado do que o cabelo caucasiano. Após os tratamentos foi possível observar que várias ligações importantes foram modificadas, como as ligações S-S, C-S e C-C, assim como as estruturas secundárias de proteínas que sofreram alterações em suas conformações. A ação exagerada de calor gerou uma taxa superior de modificações nas intensidades de bandas espectrais, quando comparada aos outros tratamentos, e que a ação de vários tratamentos em um mesmo fio causou alterações estruturais ainda mais acentuadas. Por fim, a microscopia eletrônica demonstrou que cada tratamento causou um padrão de deformação morfológica diferente na superfície capilar.

Palavras-chave: Tratamento capilar. Espectroscopia vibracional. Espectroscopia Raman. Espectroscopia no infravermelho. Microscopia eletrônica de varredura.

## ABSTRACT

Several different chemical and/or physical treatments can promote modifications of the hair fiber, and frequently more than one procedure is done on the same hair, as a part of a sequence of beauty requirements. In the present work we focus on the analysis of white hair from two different ethnic groups, Caucasian and African, before and after the changes promoted by distinct treatments: thermal, discoloration and straightening. Besides observing the damages caused by each the treatments separate, we have investigated all of the three processes in the same hair sample from each ethnic group. The characterization of all samples was performed with Raman and infrared vibrational spectroscopic techniques, and scanning electron microscopy for the morphological analysis. The vibrational spectroscopic results clearly pointed a prominent difference between the natural Caucasian and natural African hair samples, mainly based on the intensity of the amide III mode; this band is more intense in the African hair sample, meaning that this kind of hair presents a more disordered structure when compared to Caucasian hair. After the treatments it was possible to observe that several important chemical bonds, such as S-S, C-S, C-C and S-O in the hair structures, as well secondary protein structures were altered in their conformations. The exaggerated heat action generated changes in intensity for several bands in the Raman and infrared spectra when compared to the other treatments, whereas the action of all the treatments in the same hair sample caused even more pronounced structural alterations. Scanning electron microscopy analysis has also demonstrated that each of the individual treatments caused a different morphological deformation pattern at the hair surface, supporting the results observed by Raman and infrared techniques.

Keywords: Hair treatments. Vibrational spectroscopy. Raman spectroscopy. Infrared spectroscopy. Scanning electron microscopy.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Participação no mercado consumidor global de HPPC – 10 maiores mercados de 2016. ....	14
<b>Figura 2</b> - Investimento brasileiro nos setores: marca, ativos e P&D. ....	15
<b>Figura 3</b> - Representação esquemática da pele humana destacando o fio de cabelo.....	16
<b>Figura 4</b> - 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). ....	16
<b>Figura 5</b> - Componentes da cutícula de cabelo humano. ....	17
<b>Figura 6</b> - Estrutura hierárquica do fio de cabelo humano. ....	18
<b>Figura 7</b> - Corte da seção transversal de um fio de cabelo, as células achatadas cuticulares (Cu) envolvem as células corticais (Co), que contém vários grânulos de melanina (pontos escuros). ....	19
<b>Figura 8</b> - Estruturas químicas dos pigmentos de eumelanina e feomelanina.....	19
<b>Figura 9</b> - Representação esquemática do formato do folículo piloso e sua influência na formação da fibra capilar. ....	21
<b>Figura 10</b> - Representação esquemática da seção transversal da fibra de cabelo e o ângulo de sua curvatura. ....	21
<b>Figura 11</b> - Estrutura molecular do dímero cistina. ....	22
<b>Figura 12</b> - Representação esquemática da $\alpha$ -queratina. (A) Átomos da cadeia principal e das cadeias laterais representadas por R. (B) Átomos de carbono e nitrogênio da cadeia principal. (C) Representação esquemática utilizada para representar $\alpha$ -hélices no modelo de fitas. ....	23
<b>Figura 13</b> - Representação esquemática das ligações e interações que ocorrem no esqueleto polipeptídico da $\alpha$ -hélice. ....	24
<b>Figura 14</b> - Fios de cabelo fixados em uma lâmina de vidro.....	29
<b>Figura 15</b> - Espectro Raman do fio de cabelo branco natural, com faixa espectral de 3170-360 $\text{cm}^{-1}$ e $\lambda_0 = 785\text{nm}$ . ....	33
<b>Figura 16</b> - Espectro Raman do fio de cabelo branco natural com as principais bandas identificadas, na faixa espectral de 1900 - 360 $\text{cm}^{-1}$ , $\lambda_0 = 785\text{nm}$ , com ajuste da linha base. ....	33
<b>Figura 17</b> - Espectros Raman do fio de cabelo branco natural caucasiano (em vermelho) e branco natural afro (em preto), $\lambda_0 = 785\text{nm}$ , com ajuste da linha base. ....	35
<b>Figura 18</b> - Representação esquemática dos estiramentos amida I e amida III.....	36
<b>Figura 19</b> - Representação das estruturas secundárias $\alpha$ -queratina, $\beta$ -folha e estrutura desordenada. ....	37
<b>Figura 20</b> - Espectros vibracionais Raman dos fios de cabelo submetidos a diferentes tipos de tratamentos. Painel A) Cabelo caucasiano, painel B) Cabelo afro. Sendo, a. Cabelo natural, b. Tratamento térmico, c. Tratamento de descoloração, d. Tratamento relaxante e e. Tratamento total. $\lambda_0 = 785\text{nm}$ , com ajuste da linha base. ....	38
<b>Figura 21</b> - Sobreposição dos espectros vibracionais Raman das triplicatas dos fios de cabelo sem tratamento (azul) e com tratamento térmico (rosa). Painel (A): caucasiano, Painel (B): afro. $\lambda_0 = 785\text{nm}$ .....	40
<b>Figura 22</b> - Sobreposição da média espectral dos fios de cabelo das duas etnias, sem tratamento (azul) e com tratamento térmico (rosa). $\lambda_0 = 785\text{nm}$ .....	41
<b>Figura 23</b> - Sobreposição dos espectros vibracionais Raman das triplicatas dos fios de cabelo sem tratamento (azul) e com tratamento descolorante (rosa). Painel (A): caucasiano, Painel (B): afro. $\lambda_0 = 785\text{nm}$ . ....	43

<b>Figura 24</b> - Sobreposição da média espectral dos fios de cabelo das duas etnias, sem tratamento (azul) e com tratamento descolorante (rosa). $\lambda_0 = 785\text{nm}$ .....	44
<b>Figura 25</b> - Molécula de ácido cisteico.....	45
<b>Figura 26</b> - Esquema do processo de clivagem da ligação S-S provocado pela ação do clareador capilar. ....	45
<b>Figura 27</b> - Estrutura do tioglicolato de amônio.....	46
<b>Figura 28</b> - Mecanismo de reação da redução da ligação de dissulfeto. ....	47
<b>Figura 29</b> - Oxidação da cisteína. ....	47
<b>Figura 30</b> - Sobreposição dos espectros vibracionais Raman das triplicatas dos fios de cabelo sem tratamento (azul) e com tratamento de relaxamento (rosa). Painel (A): caucasiano, Painel (B): afro. $\lambda_0 = 785\text{nm}$ . ....	48
<b>Figura 31</b> - Sobreposição da média espectral dos fios de cabelo das duas etnias, sem tratamento (azul) e com tratamento de relaxamento (rosa). $\lambda_0 = 785\text{nm}$ . ....	49
<b>Figura 32</b> - Sobreposição dos espectros vibracionais Raman das triplicatas dos fios de cabelo sem tratamento (azul) e com tratamento total (rosa). Painel (A): caucasiano, Painel (B): afro. $\lambda_0 = 785\text{nm}$ .....	51
<b>Figura 33</b> - Sobreposição da média espectral dos fios de cabelo das duas etnias, sem tratamento (azul) e com tratamento total (rosa). $\lambda_0 = 785\text{nm}$ .....	52
<b>Figura 34</b> - Histograma da razão da área da banda S-S pela banda C-H de todos os tratamentos. ....	54
<b>Figura 35</b> - Histograma da razão da área da banda S-O pela banda C-H de todos os tratamentos. ....	55
<b>Figura 36</b> - Histograma da razão da área das bandas amida III pela banda C-H de todos os tratamentos.....	56
<b>Figura 37</b> - Histograma da razão da área da banda C-C pela banda C-H de todos os tratamentos. ....	57
<b>Figura 38</b> - Espectro no infravermelho do fio de cabelo natural branco: caucasiano (preto) e afro (vermelho). ....	58
<b>Figura 39</b> - Espectros vibracionais no infravermelho dos fios de cabelo submetidos a diferentes tipos de tratamentos. Painel A) Cabelo caucasiano. Painel B) Cabelo afro. Sendo, a. Cabelo natural, b. Tratamento térmico, c. Tratamento de descoloração, <b>d.</b> Tratamento de relaxamento e <b>e.</b> Tratamento total. ....	60
<b>Figura 40</b> - Sobreposição dos espectros vibracionais no infravermelho das triplicatas dos fios de cabelo sem tratamento (azul) e com tratamento térmico (rosa). Painel (A): caucasiano. Painel (B): afro.....	61
<b>Figura 41</b> - Sobreposição da média espectral no infravermelho dos fios de cabelo das duas etnias, sem tratamento (azul) e com tratamento térmico (rosa). ....	62
<b>Figura 42</b> - Sobreposição dos espectros vibracionais no infravermelho das triplicatas dos fios de cabelo sem tratamento (azul) e com tratamento descolorante (rosa). Painel (A): caucasiano, Painel (B): afro. ....	63
<b>Figura 43</b> - Sobreposição da média espectral no infravermelho dos fios de cabelo das duas etnias, sem tratamento (azul) e com tratamento descolorante (rosa). ....	64
<b>Figura 44</b> - Sobreposição dos espectros vibracionais no infravermelho das triplicatas dos fios de cabelo sem tratamento (azul) e com tratamento de relaxamento (rosa). Painel (A): caucasiano. Painel (B): afro. ....	65
<b>Figura 45</b> - Sobreposição da média espectral no infravermelho dos fios de cabelo das duas etnias, sem tratamento (azul) e com tratamento de relaxamento (rosa).....	66
<b>Figura 46</b> - Sobreposição dos espectros vibracionais no infravermelho das triplicatas dos fios de cabelo sem tratamento (azul) e com tratamento total (rosa). Painel (A): caucasiano, Painel (B): afro.....	67

<b>Figura 47</b> - Sobreposição da média espectral no infravermelho dos fios de cabelo das duas etnias, sem tratamento (azul) e com tratamento total (rosa). .....	68
<b>Figura 48</b> - Microscopia eletrônica de varredura dos fios de cabelo branco caucasiano (C) e afro (A): Natural (1C, 1A) e com tratamento térmico (2C, 3C, 2A, 3A). .....	69
<b>Figura 49</b> - Microscopia eletrônica de varredura dos fios de cabelo branco caucasiano (C) e afro (A): Natural (1C, 1A) e com tratamento descolorante (2C, 3C, 2A, 3A). .....	70
<b>Figura 50</b> - Microscopia eletrônica de varredura dos fios de cabelo branco caucasiano (C) e afro (A): Natural (1C, 1A) e com tratamento de relaxamento (2C, 3C, 2A, 3A)..	71
<b>Figura 51</b> - Microscopia eletrônica de varredura dos fios de cabelo branco caucasiano (C) e afro (A): Natural (1C, 1A) e com tratamento total (2C, 3C, 2A, 3A). .....	72
<b>Figura 52</b> - Microscopia Eletrônica de Varredura do fio Caucasiano preto com tratamento total. ....	72

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Tentativa de atribuição vibracional Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) para as bandas observadas nos espectros das amostras de cabelo branco natural. ....	34
<b>Tabela 2</b> - Possíveis produtos da oxidação da ligação cisteídica.....	45
<b>Tabela 3</b> - Diferença entre as razões das áreas das bandas S-S do fio de cabelo natural e do tratado. ....	54
<b>Tabela 4</b> - Diferença entre as razões das áreas da banda S-O do fio de cabelo natural e do tratado. ....	55
<b>Tabela 5</b> - Diferença entre as razões das áreas da banda amida III do fio de cabelo natural e do tratado. ....	56
<b>Tabela 6</b> - Diferença entre as razões das áreas da banda C-C do fio de cabelo natural e do tratado. ....	57
<b>Tabela 7</b> - Tentativa de atribuição vibracional no infravermelho ( $\text{cm}^{-1}$ ) para as bandas observadas nos espectros das amostras de cabelo branco natural. ....	59

## LISTA DE ABREVIATURAS

HPPC	Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos
ABIHPEC	Associação Brasileira das Indústrias de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos
P&D	Pesquisa e Desenvolvimento
Cu	Cuticulares
Co	Corticais
IV	Infravermelho
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier (Fourier Transform infrared)
ATR	Refletância Total Atenuada (Attenuated Total Reflection)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Tyr	Tirosina
Trp	Triptofano
Phe	Fenilalanina

## Sumário

<b>1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>1.1. O cabelo e sua importância econômica .....</b>	<b>14</b>
<b>1.2. Morfologia .....</b>	<b>15</b>
<b>1.3. Fisiologia .....</b>	<b>20</b>
<b>1.4. Composição química .....</b>	<b>22</b>
<b>1.5. O estudo do cabelo e a espectroscopia vibracional.....</b>	<b>25</b>
<b>2 - OBJETIVOS.....</b>	<b>27</b>
<b>2.1. Objetivos Gerais .....</b>	<b>27</b>
<b>2.2. Objetivos Específicos.....</b>	<b>27</b>
<b>3 - EXPERIMENTAL .....</b>	<b>28</b>
<b>3.1. Amostras de cabelo.....</b>	<b>28</b>
<b>3.2. Materiais.....</b>	<b>28</b>
<b>3.3. Instrumentação .....</b>	<b>28</b>
<b>3.4. Metodologia .....</b>	<b>29</b>
3.4.1. Tratamento.....	30
<b>4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>32</b>
<b>4.1. Caracterização dos fios de cabelo por espectroscopia Raman.....</b>	<b>32</b>
4.1.1. Amostras de cabelo branco natural .....	32
4.1.2. Tratamentos .....	37
4.1.3. Cálculo das razões das áreas das bandas marcadoras .....	53
<b>4.2. Caracterização dos fios de cabelo por espectroscopia de absorção no infravermelho.....</b>	<b>58</b>
4.2.1. Tratamentos .....	60
<b>4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.....</b>	<b>68</b>
<b>5 – CONCLUSÕES.....</b>	<b>74</b>
<b>6 - PERSPECTIVAS FUTURAS .....</b>	<b>76</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>77</b>

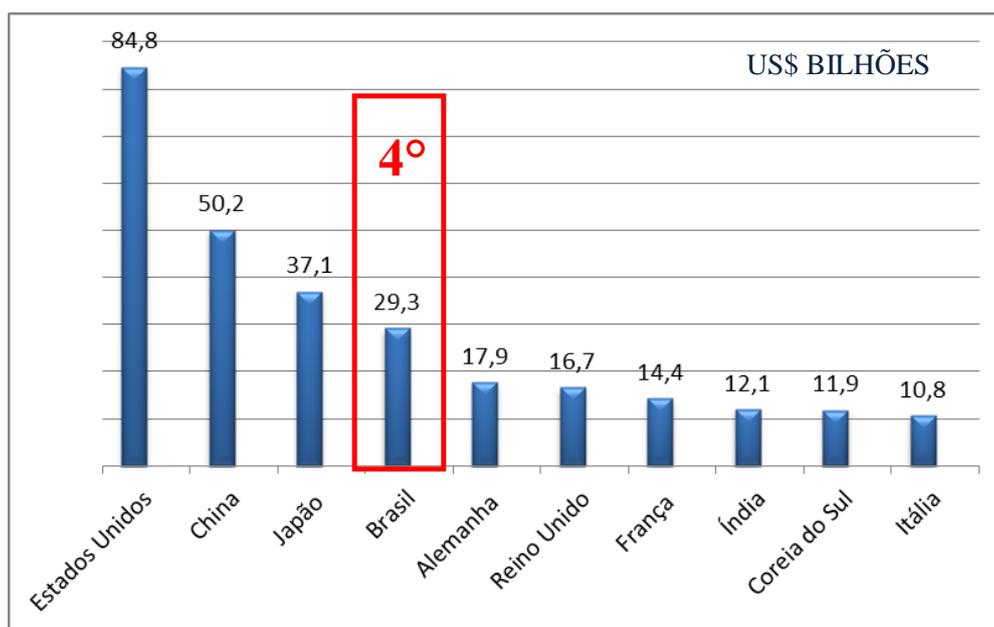
# 1 – INTRODUÇÃO

## 1.1. O cabelo e sua importância econômica

O cabelo presente no corpo humano não possui relação somente com a estética, uma vez que engloba várias outras funções como, isolante térmico, receptor sensorial, indicativo de doenças, proteção contra abrasão mecânica e radiação solar (ROBBINS, 2001).

Estudos sobre este material tem sido de grande importância, pois há um crescente interesse mundial sobre suas propriedades e manipulações. No Brasil, o mercado de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos (HPPC) apresentou um crescimento médio de 11,4% nos últimos 20 anos, tendo um faturamento de R\$ 4,9 bilhões em 1996 para R\$ 42,6 bilhões em 2015 (líquido de impostos sobre vendas). Em comparação com o mercado mundial, em 2016 o Brasil ocupou a quarta posição no ranking de maior consumidor global de HPPC, ficando atrás dos Estados Unidos, China e Japão (Figura 1). A categoria produtos para cabelo fica na terceira posição de maior consumo mundial (ABIHPEC, 2017).

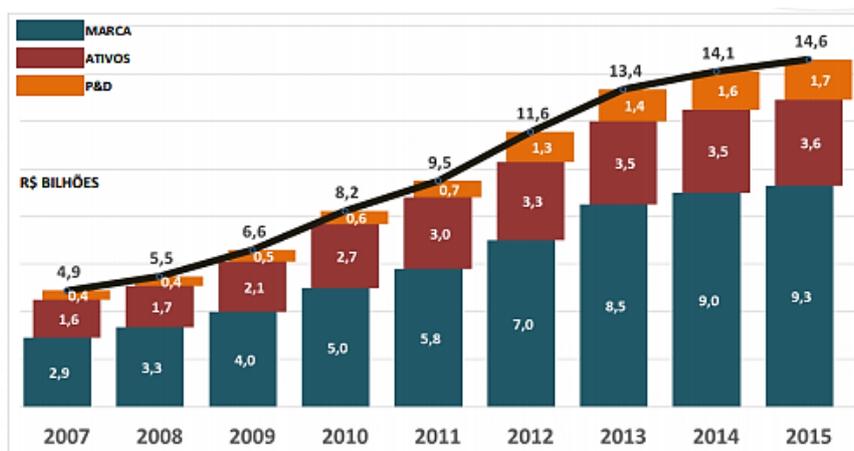
**Figura 1-** Participação no mercado consumidor global de HPPC – 10 maiores mercados de 2016.



Fonte: ABIHPEC, 2017.

Em relação à pesquisa e desenvolvimento (P&D), o setor industrial brasileiro de HPPC atingiu a posição de segundo maior setor de investimento em inovação (Figura 2).

**Figura 2** - Investimento brasileiro nos setores: marca, ativos e P&D.

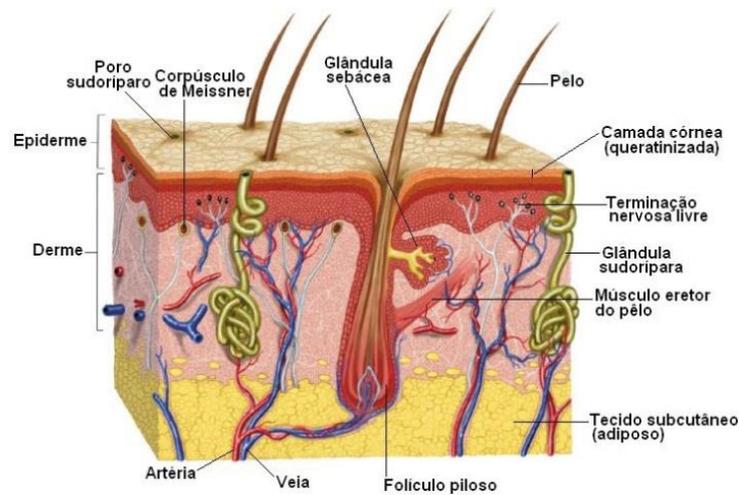


Fonte: ABIHPEC, 2017.

## 1.2. Morfologia

O cabelo é um polímero natural constituído principalmente de proteínas estruturais fibrosas denominadas queratinas (NAKANO, 2006), que crescem a partir de cavidades denominadas folículos pilosos (Figura 3). É neste folículo que ocorre o desenvolvimento e a queratinização do fio, ou seja, transformação de grupos sulfídricos em ligações de dissulfeto (ROBBINS, 2001; MOITA, 1989).

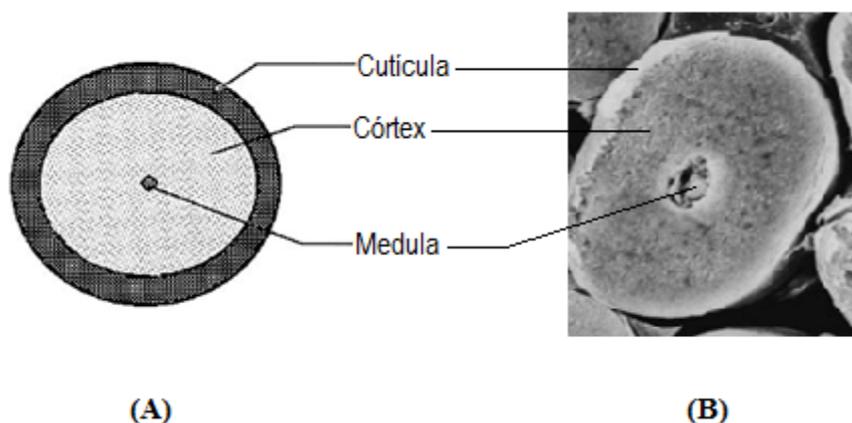
**Figura 3** - Representação esquemática da pele humana destacando o fio de cabelo.



Fonte: SISTEMA TEGUMENTAR.

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. Linus Pauling e Robert Corey em 1951 (PAULING; COREY; BRANSON, 1951), pela primeira vez, propuseram a haste capilar sendo composta principalmente por três regiões distintas: cutícula, córtex e medula (ROBBINS, 2001; YANG; ZHANG; RHEINSTÄDTER, 2014) (Figura 4).

**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).

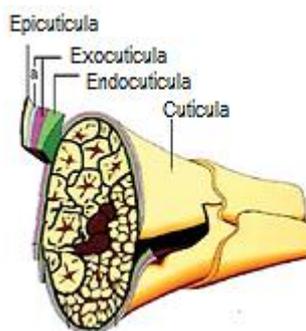


Fonte: ADAPTADO DE ROBBINS, 2001 E WAGNER, 2006.

A cutícula é estruturalmente amorfa (FEUGHELMAN, 2002), incolor e possui células em forma de “escamas” que se sobrepõem (VELASCO, *et. al.*, 2009), podendo medir de 350 a 450 nm de espessura, formando 5 a 10 camadas (DRAELOS, 2000). Cada camada é constituída por quatro subunidades (Figura 5):

- **Epicutícula:** uma fina membrana externa proteolípídica, hidrofóbica e com teor de cistina aproximado de 12%.
- **Camada A:** possui um teor de cistina maior que 30%, é estruturalmente rígida e resistente a ataques químicos e físicos.
- **Exocutícula:** localizada abaixo da camada A, possui um teor de cistina de 15% e constitui a maior área da cutícula, 55%.
- **Endocutícula:** encontra-se na parte interna, com baixo teor de cistina (~3%), não sendo tão resistente, podendo inchar ao absorver água (Velasco, *et al.*, 2009).

**Figura 5** - Componentes da cutícula de cabelo humano.



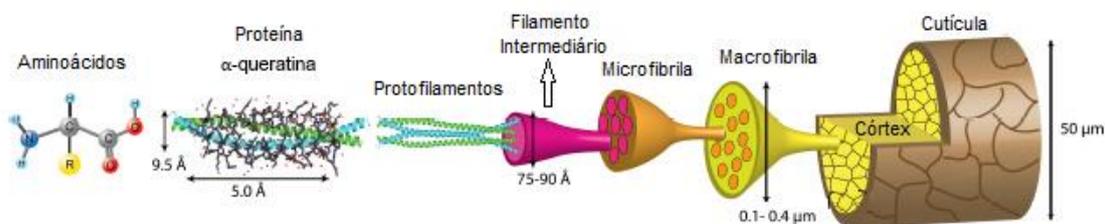
Fonte: ADAPTADO DE POPESCU, HOCKER, 2007.

A principal função da matriz cuticular é de proteção contra agressões externas, funcionando como barreira para moléculas maiores, portanto como é a região de maior contato com o meio externo torna-se a área que mais sofre danos (FEUGHELMAN, 2002).

O córtex constitui cerca de 90% da fibra capilar (SAKAI; KIKUCHI; FUJII, 2013), com estruturas alongadas e paralelas à direção da fibra (SANT'ANNA, 2000), estas são compostas por microfibrilas de 0,1-0,4 µm de diâmetro, que por sua vez são constituídas de filamentos denominados microfibrilas e por uma matriz amorfa que as envolve. As microfibrilas são formadas por protofibrilas, compostas por cadeias

polipeptídicas de conformação  $\alpha$ -hélice, onde sua estrutura é mantida por ligações e interações químicas (Figura 6) (PAULA, 2001; ABRAHAM, 2009).

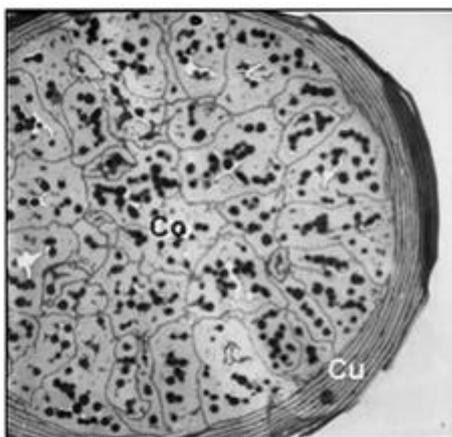
**Figura 6** - Estrutura hierárquica do fio de cabelo humano.



Fonte: YANG, *et. al.*, 2014.

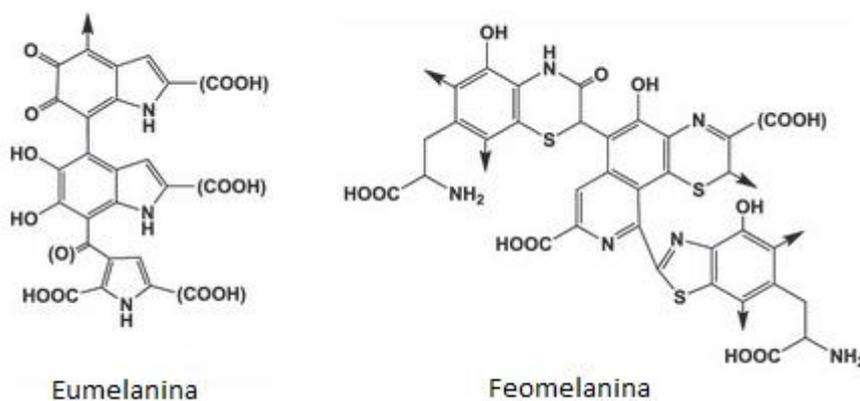
Responsável pelas propriedades de resistência mecânica e elasticidade do fio, é também no córtex que se encontram os grânulos de melanina (Figura 7) que concedem cor e fotoproteção ao cabelo. Um tipo de célula, chamada de melanócito, é responsável pela produção dessa melanina dentro do bulbo capilar, sendo composta por dois pigmentos: eumelanina e feomelanina (Figura 8). A eumelanina é um pigmento que confere tons que variam do preto ao marrom, encontrando-se presente em altas proporções em cabelos castanhos ou negros, enquanto feomelanina concede ao cabelo cores que variam do amarelo ao vermelho principalmente na população ruiva (MOITA, 1989; TOBIN, 2006; DARIO, 2016). 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 colorido com um cabelo branco (TORRES, 2005; RICHENA, 2014).

**Figura 7** – Corte da seção transversal de um fio de cabelo, as células achatadas cuticulares (Cu) envolvem as células corticais (Co), que contém vários grânulos de melanina (pontos escuros).



Fonte: TOBIN, 2005.

**Figura 8-** Estruturas químicas dos pigmentos de eumelanina e feomelanina.



Fonte: ITO; WAKAMATSU, 2008.

Compondo uma pequena porcentagem da massa capilar, a medula está localizada no centro da fibra, 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, 2007). Estudos relatam que cabelos mais espessos são mais propensos a conter uma medula do que pelos finos (DRAELOS, 2000). Embora, Velasco, *et. al.* (2009) tenham citado 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. Acredita-se na sua baixa

contribuição para as propriedades químicas e mecânicas das fibras capilares humanas (ROBBINS, 2001; MIRANDA-VILELA, 2014).

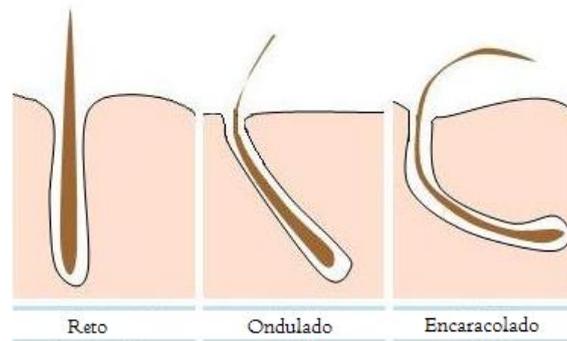
### **1.3. Fisiologia**

Como mencionado anteriormente, o fio cresce a partir do folículo piloso, localizado a cerca de 2,0 a 2,5 mm da superfície da pele, se estende da derme para a epiderme, chegando à superfície da pele. As subestruturas do cabelo são formadas por processos de diferenciação celular no sentido de fora para dentro da fibra (NOGUEIRA, 2008; MIRANDA-VILELA, 2014). Durante a síntese proteica, as proteínas capilares ainda não possuem as ligações covalentes cruzadas (ligações entre as fibras de queratina) (ANDRADE, 2011), e à medida que as células continuam a moverem-se em direção à superfície, inicia-se um processo de desidratação, ligações de dissulfeto formam-se através de um processo oxidativo brando, e em última instância a fibra capilar permanente é formada (ROBBINS, 2001).

Os seres humanos possuem entre 90 e 150 mil fibras de cabelo no couro cabeludo que crescem, aproximadamente, um centímetro por mês, e a quantidade normal de cabelo perdido por dia está entre 50 a 100 fibras. O diâmetro do fio de cabelo varia de 15 a 110  $\mu\text{m}$ , dependendo do grupo étnico capilar (FRANÇA, 2015). Depois que sai do couro cabeludo, o cabelo não sofre mais alterações biológicas, ou seja, a partir deste ponto, o mesmo é uma estrutura morta, e todos os danos causados a esta estrutura são acumulativos (NOGUEIRA, 2008).

A forma do fio é definida durante seu desenvolvimento, especialmente durante a queratinização, quando a rigidez da fibra se inicia. Assim, foi proposto que o formato do folículo na zona de queratinização determina a forma da fibra capilar. Portanto, se o folículo onde a fibra é formada for curvado na área de queratinização, o fio será altamente ondulado, neste sentido se o folículo é relativamente reto, o cabelo emergente também assim será (Figura 9). Neste contexto, a forma da seção transversal do cabelo e a forma como ele cresce parecem estar particularmente relacionadas com a forma do folículo piloso e a sua posição no couro cabeludo (DRAELOS, 2009; MIRANDA-VILELA, 2014).

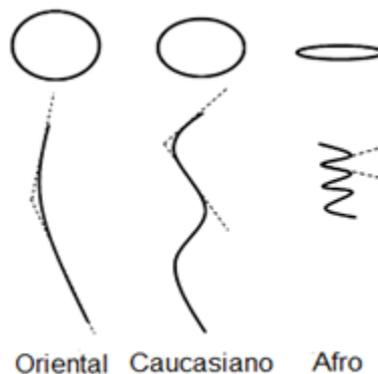
**Figura 9** - Representação esquemática do formato do folículo piloso e sua influência na formação da fibra capilar.



Fonte: ADAPTADO DE TIRADO-LEE, 2014.

Todos os tipos de cabelo apresentam características comuns como composição química e estrutura molecular, mas a sua forma pode variar entre os diferentes grupos étnicos. Os diversos tipos de cabelo classificam-se em três grandes grupos: orientais, caucasianos e afros (Figura 10).

**Figura 10** - Representação esquemática da seção transversal da fibra de cabelo e o ângulo de sua curvatura.



Fonte: ADAPTADO DE MIRANDA-VILELA, 2014.

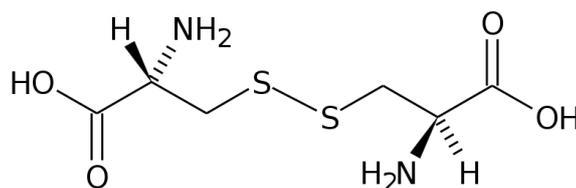
O cabelo do tipo oriental possui um fio reto, apresentando sua seção transversal em formato cilíndrico. O cabelo caucasiano, seguindo um formato ovalar, tem uma alta variação na forma da sua seção transversal, levando a variadas formas da fibra e podendo alternar de ondulado para muito encaracolado. Já o tipo afro, possui uma seção

transversal achatada e fina, tende a ser altamente encaracolado (MIRANDA-VILELA, 2014; SILVA, 2012).

#### 1.4. Composição química

O cabelo é uma matriz complexa, constituída por várias espécies químicas diferentes, onde cerca de 65-95% de sua massa é formada por proteínas compostas por aminoácidos ligados entre si por ligações peptídicas, sendo cerca de 21 estruturas de aminoácidos encontradas no cabelo humano. Dentre estes, a cisteína é um aminoácido de grande importância, estabelecendo uma ligação denominada ligação cisteídica, que ocorre entre dois átomos de enxofre, gerando o dímero cistina (Figura 11) (ROBBINS, 2001; MIRANDA-VILELA, 2014).

**Figura 11** - Estrutura molecular do dímero cistina.



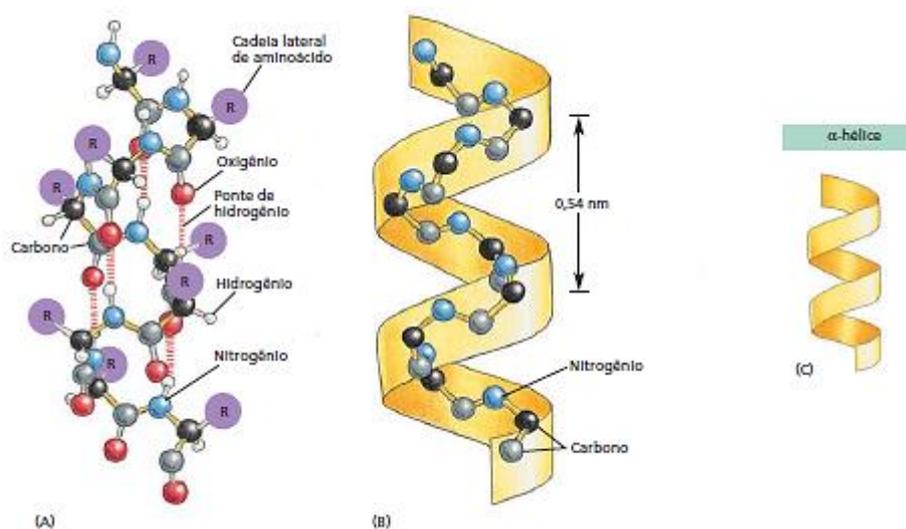
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A queratina possui um alto teor de ligações de dissulfeto, formando uma rede de ligações cruzadas, o que confere ao cabelo alta estabilidade à degradação por calor, frio, luz, água, ataque biológico e deformação mecânica (ANDRADE, 2011; FEUGHELMAN, 2002; VELASCO, 2009).

A literatura cita dois tipos de queratinas presente no fio de cabelo, a cristalina e a amorfa (SILVA, 2012; WHEWELL, 1961). Dentro da classe da queratina cristalina, encontram-se a  $\alpha$ -queratina ( $\alpha$ -hélice) e  $\beta$ -queratina ( $\beta$ -folha). A  $\alpha$ -queratina (Figura 12) 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  $\beta$ -queratina está localizada principalmente na região da cutícula (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, 1999).

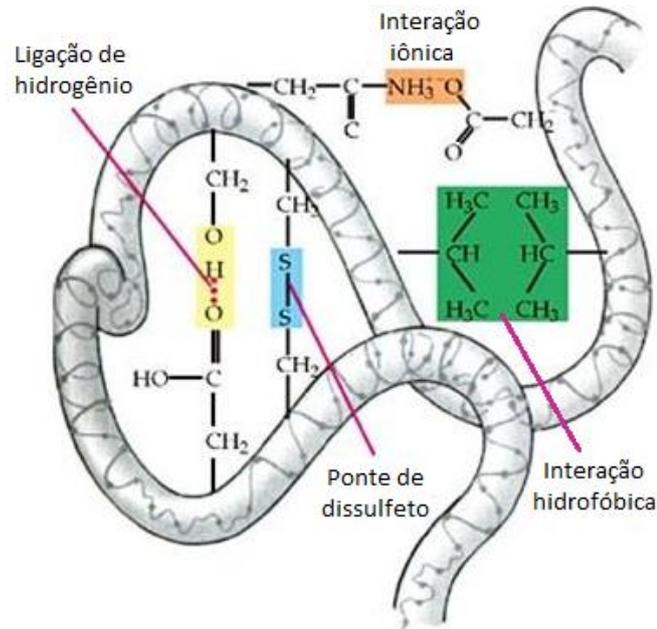
**Figura 12-** Representação esquemática da  $\alpha$ -queratina. (A) Átomos da cadeia principal e das cadeias laterais representadas por R. (B) Átomos de carbono e nitrogênio da cadeia principal. (C) Representação esquemática utilizada para representar  $\alpha$ -hélices no modelo de fitas.



Fonte: ANDRADE, 2011.

Como citado, a queratina é formada por cadeias com um alto teor de ligações de dissulfeto (S-S) provenientes da cistina. Estas pontes formam uma rede tridimensional com alta densidade de ligações cruzadas, proporcionando ao cabelo uma boa resistência mecânica e química. A coesão dessas cadeias de queratina se faz, também, por ligações de hidrogênio, interações iônicas e interações hidrofóbicas, que dão uma forma única à proteína (URRY, 2009) (Figura 13), portanto a ruptura de qualquer dessas forças de ligação provoca uma instabilidade molecular (RICHENA, 2011). Os constituintes restantes do fio são água, lipídeos, pigmentos e traços de metais (geralmente combinados quimicamente com cadeias laterais de grupos de proteínas ou com grupos de lipídeos) (ROBBINS, 2001).

**Figura 13** - Representação esquemática das ligações e interações que ocorrem no esqueleto polipeptídico da  $\alpha$ -hélice.



Fonte: GALLO, 2012.

O cabelo está exposto a diversos tipos de intempéries, causados por exposição ao sol, ar e água. Há ainda danos mecânicos, tais como pentear e lavar; danos térmicos gerados pela utilização de secadores, chapas aquecidas e danos diretos à estrutura provocados por produtos químicos. Todos estes procedimentos causam uma deformação na fibra a curto ou a longo prazo.

A deformação temporária do cabelo causada, por exemplo, quando o cabelo é lavado e logo após submetido ao calor do secador, é devida a presença de água na fibra capilar ocasionando os rompimentos das ligações de hidrogênio e interações iônicas, essa ruptura torna possível a ação mecânica da escova, para criar a forma desejada. A secagem do cabelo molhado gera novas interações, que o mantém na forma desejada, desde que não entre em contato novamente com umidade. Contudo, a deformação permanente é obtida pela ruptura das interações iônicas, das ligações de dissulfeto e de hidrogênio, tornando a fibra momentaneamente plástica, ou seja, deformada sem elasticidade. Em seguida, reconstroem-se as ligações de dissulfeto para moldar a estrutura do fio na forma desejada e é desta maneira que as cadeias de queratina recuperam sua coesão (CLAERHOUT).

## 1.5. O estudo do cabelo e a espectroscopia vibracional

Uma ferramenta interessante para realização da análise em cabelo é a espectroscopia Raman, uma técnica não destrutiva na qual é possível a aplicação diretamente sobre a amostra analisada e não necessita de um pré-tratamento.

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 a nível vibracional. 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, sondas moleculares de vibração (estiramento, torção, deformação, dentre outros) e, conseqüentes informações sobre a estrutura dos componentes químicos presentes na amostra investigada são fornecidas (FARIA, 1997; FARIA, 2011).

O espectro vibracional na região do infravermelho (IV) pode ser obtido através da emissão ou absorção de energia, mas a última é a forma mais utilizada. A radiação IV emitida por uma fonte de laser atravessa a amostra e é depois analisada por um detector apropriado. As bandas de absorção detectadas são verdadeiras "impressões digitais" das moléculas analisadas, podendo ser objeto de estudo amostras em fase gasosa, líquida e sólida (ILHARCO, 1998).

Com o passar dos anos, estudos voltados para análise de cabelo tem evoluído significativamente, e a espectroscopia vibracional vem sendo utilizada cada vez mais para tais fins. Existe no mercado mundial uma gama de produtos destinados a mudar, recuperar e fortalecer o cabelo, e por conseqüência o estudo voltado para essa área tem demonstrado um grande interesse e investimento. Kuzuhara (2014) estudou a ação de produtos redutores, oxidantes e proteína hidrolisada do ovo em fios de cabelo danificados por meio da espectroscopia Raman, tendo observado que a aplicação da proteína favoreceu a recuperação da fibra. Zhou (2015) estudou, através da espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica, as propriedades e estruturas secundárias da proteína capilar das etnias asiática e caucasiana, verificou uma mudança nas estruturas secundárias após o tratamento alisante. Pudney, *et. al.* (2013) utilizaram a espectroscopia Raman confocal para estudar a penetração de produtos na fibra capilar. Com base no conteúdo científico literário, foi possível constatar a importância dos estudos relacionados 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 químicos e físicos, utilizando como ferramentas de estudo as espectroscopias Raman e no infravermelho, em que por meio de observações nas mudanças de intensidade e deslocamento de bandas características, tornou-se possível observar as alterações na estrutura capilar.

Há na literatura livros, artigos, dissertações e teses que falam sobre a espectroscopia vibracional, como o livro Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho (SALA, 2008), o artigo espectroscopia molecular (OLIVEIRA, 2001), a tese estudo da degradação de polímeros e blendas aplicados à bovinocultura (SOUZA, 2015).

## **2 - OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivos Gerais**

Caracterização de fios brancos de cabelo humano de duas etnias, caucasiano e afro, por espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura, antes e após o uso de tratamentos químicos e físicos.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- Caracterizar os fios de cabelo natural por técnicas de espectroscopia e microscopia;
- Realizar tratamentos térmico, descolorante e relaxamento nos fios das amostras de cabelo caucasiano e afro.
- Realizar a caracterização espectroscópica e microscópica dos fios de cabelo após os tratamentos;
- Analisar as intensidades das bandas principais e as imagens microscópicas, e por meio comparativo observar as modificações ocorridas após os tratamentos.

### **3 - EXPERIMENTAL**

#### **3.1. Amostras de cabelo**

Neste trabalho foram utilizados amostras de cabelo caucasiano branco de um doador do sexo feminino de 70 anos, e de cabelo afro branco, proveniente de uma mulher de 65 anos. Salienta-se que, as amostras são de cabelos “virgens”, isto é, não sofreram nenhum tratamento modificador anteriormente. Todos os exemplares foram coletados na região próxima à nuca.

#### **3.2. Materiais**

- ✓ Prancha térmica Babyliss Pro Nano Titanium, 230°C;
- ✓ Produto a base de linear alquil benzeno sulfonato de sódio, marca Ypê;
- ✓ Produto descolorante a base de persulfato de amônio, talco, metassilicato de sódio, sílica hidratada, extrato de chamomilla recutita. Marca Care Liss;
- ✓ Água oxigenada cremosa 40% v/v, marca Farmax;
- ✓ Produto alisante a base de tioglicolato de amônio, X-Tenso Moisturist L’Oréal, para cabelos naturais resistentes.

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 3~5  $\text{cm}^{-1}$  e faixa espectral de 1780 a 390  $\text{cm}^{-1}$ . A potência do laser utilizada foi de 50 mW e 10 acumulações com tempo de aquisição de 50s. 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; vários dos espectros mostrados neste trabalho foram ajustados por linha base.

As medidas de espectroscopia de absorção no infravermelho foram realizadas no espectrômetro Alpha Bruker FTIR através do acessório de refletância total atenuada (ATR) de cristal de diamante, na região de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  e resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$  e uma média de 256 varreduras.

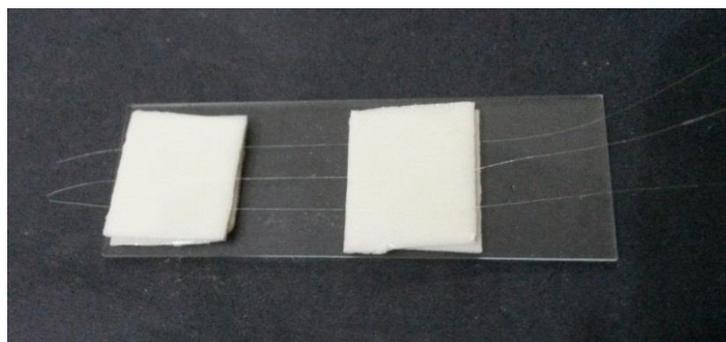
Medidas de MEV foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura combinado com fluorescência de raios X (EDS), modelo Hitachi TM 3000 compacto, com ampliação suave de 15x até 30.000x (zoom digital: 2x e 4x), que permite imagens topográficas com grande profundidade de foco.

Nenhuma preparação das amostras foi necessária ao realizar as espectroscopias e a microscopia.

### 3.4. Metodologia

Os fios das duas etnias foram separados em triplicatas para cada tipo de tratamento. As réplicas foram fixadas em lâminas de vidro por meio de uma fita dupla-face em suas extremidades (Figura 14), sendo desta forma utilizadas para a aplicação dos tratamentos e uso das técnicas citadas. Realizaram-se os tratamentos químicos e físicos, e, por fim, os fios foram novamente caracterizados e os resultados analisados.

**Figura 14** - Fios de cabelo fixados em uma lâmina de vidro.



Fonte: ELABORADA PELO PRÓPRIO AUTOR.

### 3.4.1. Tratamento

#### **a) Limpeza dos fios**

Todos os fios foram umedecidos com água, em seguida receberam a aplicação uniforme de produto a base de linear 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) Calor**

Os fios receberam a aplicação de calor proveniente da prancha térmica, em sua temperatura máxima (~ 230°C), em todo o comprimento do fio, processo este repetido por 10 vezes.

#### **c) Descoloração**

Realizou-se a junção do pó descolorante a água oxigenada em razão de 1:2, aplicando esta mistura em toda extensão do fio, agindo por 40 minutos. Os fios foram lavados com água corrente durante 2 minutos e depois com água destilada.

#### **d) Relaxamento**

Os fios receberam uniformemente o produto de relaxamento (produto cujo intuito é minimizar os efeitos dos cachos ou promover alisamento completo do cabelo) durante 45 minutos, posteriormente os fios foram lavados com água para que em seguida fosse aplicada água oxigenada, processo denominado de neutralização, por toda extensão dos fios por 10 minutos. Após estes processos, os fios foram lavados com água corrente durante 2 minutos e depois com água destilada.

### **e) Total**

Este tratamento foi denominado como total, pois os fios receberam todos os três procedimentos citados: relaxamento, descoloração e calor. Primeiramente foi realizado o tratamento de relaxamento nos fios de cabelo, em seguida, com o fio já seco, foi aplicado o tratamento descolorante e por último, também com a fibra seca, o tratamento térmico foi efetuado.

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Caracterização dos fios de cabelo por espectroscopia Raman

A análise por espectroscopia Raman é eficiente para investigação da influência dos 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).

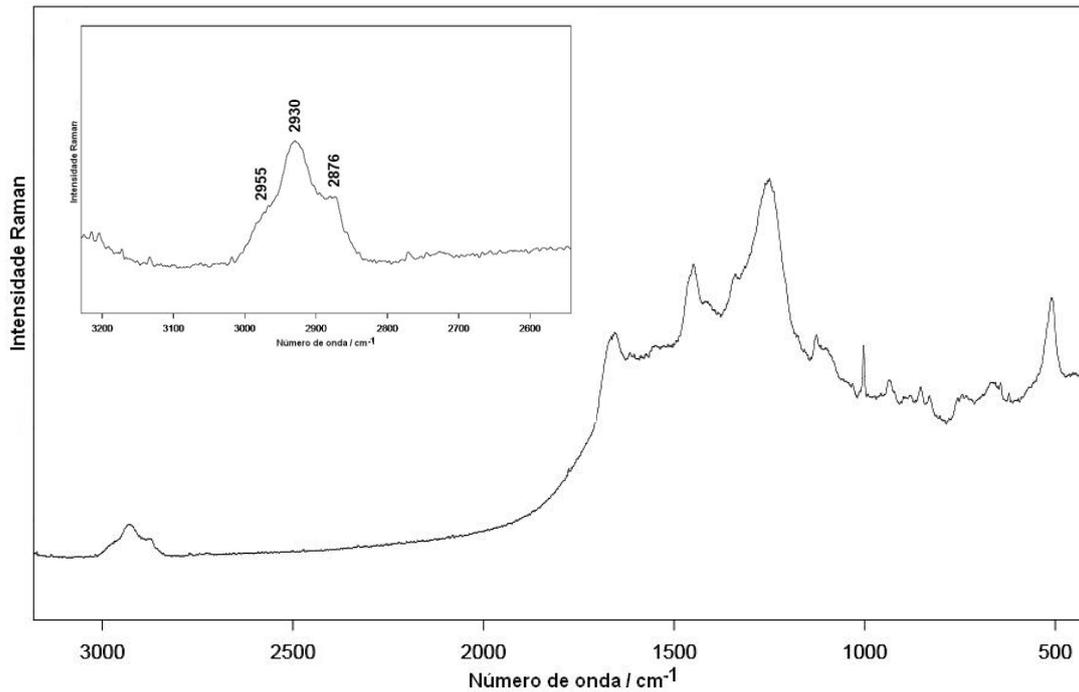
#### 4.1.1. Amostras de cabelo branco natural

Como forma de melhor avaliar as modificações estruturais ocorridas após os tratamentos realizados, caracterizou-se, de início, os fios naturais das duas etnias. Foram obtidos os espectros Raman das triplicatas das amostras de cabelo branco: quatro triplicatas pertencentes ao tipo caucasiano e outras quatro ao cabelo afro. A escolha de trabalhar com o cabelo branco deve-se a fatores como, evitar fluorescência, já que o cabelo branco não possui grânulos de melanina, bem como impedir a deterioração da amostra com a exposição ao laser (KUZUHARA, 2005).

A Figura 15 mostra o espectro Raman do fio de cabelo branco virgem com faixa espectral de  $3170 - 360 \text{ cm}^{-1}$ . 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, 1997; PANAYIOTOU, 2004; ZHANG, 2011).

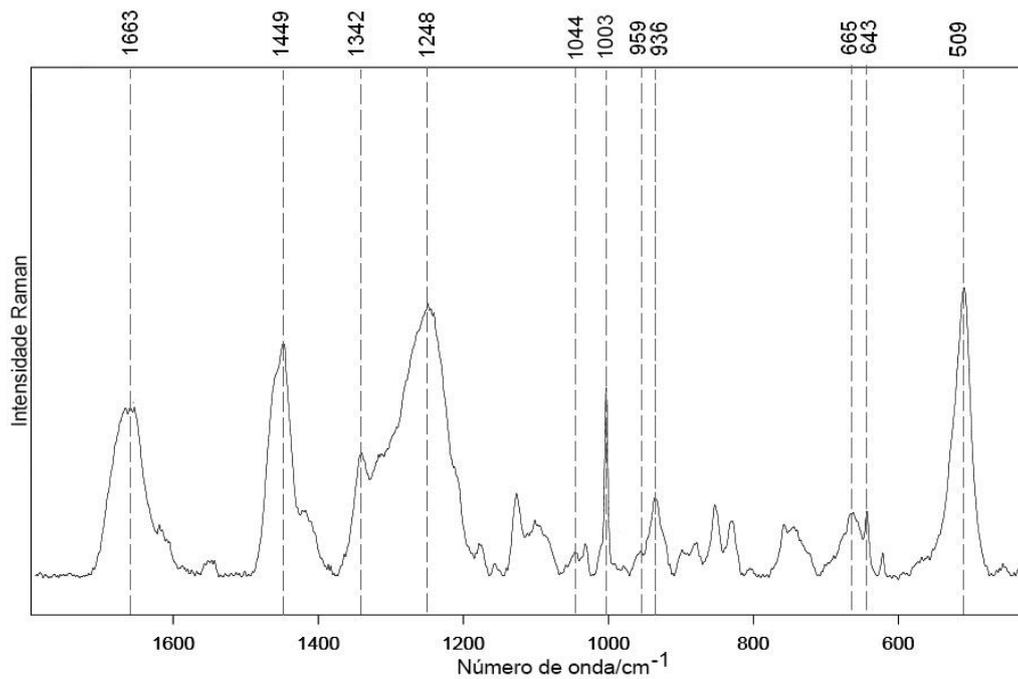
Este trabalho abordou os estudos na faixa espectral  $1900 - 360 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 16), devido à riqueza de informações vibracionais características das estruturas químicas a serem analisadas nessa região, bem como onde são observadas as principais bandas vibracionais que sofreram modificações com os devidos tratamentos realizados.

**Figura 15** - Espectro Raman do fio de cabelo branco natural, com faixa espectral de 3170-360  $\text{cm}^{-1}$  e  $\lambda_0 = 785\text{nm}$ .



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

**Figura 16** - Espectro Raman do fio de cabelo branco natural com as principais bandas identificadas, na faixa espectral de 1900 - 360  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\lambda_0 = 785\text{nm}$ , com ajuste da linha base.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Sendo o cabelo uma matriz complexa, as tentativas de atribuição vibracional foram feitas baseadas em estudos anteriores, que pode ser observada na Tabela 1 (AKHTAR, 1997; KUZUHARA, 2007, 2013b; PANAYIOTOU, 2004; PUDNEY, 2013).

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

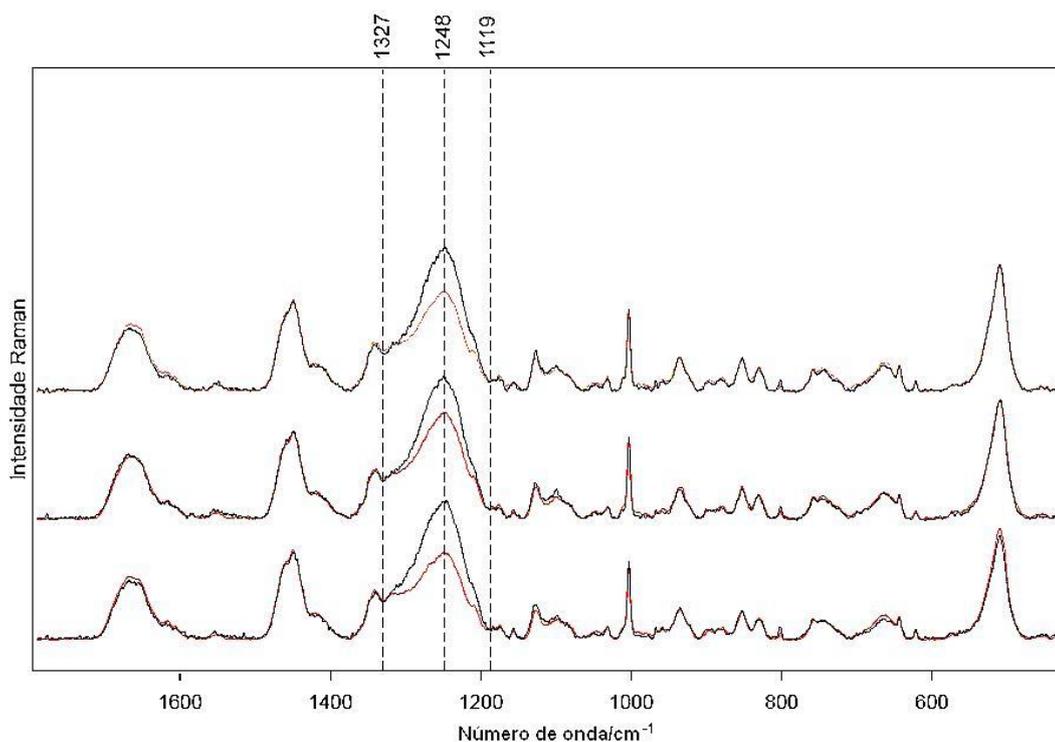
Atribuição	$\nu(\text{cm}^{-1})$
$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$	2955
$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$	2930
$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$	2876
Amida I	1663
Tyr e Trp	1617
Trp	1550
$\delta_{\text{s}} \text{CH}_2$	1449
$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$ , Trp	1342**
$\delta_{\text{s}} \text{C}(\alpha) - \text{H}$	1317**
Amida III (desordenada)	1248
Tyr, Phe	1210**
Tyr	1176**
$\nu_{\text{s}} \text{C-N}$	1126
$\nu_{\text{s}} \text{S-O}$	1044
Phe	1003,1030*
$\delta_{\text{as}} \text{CH}_2$	959*
$\nu_{\text{s}} \text{C-C}(\alpha)$ esqueleto	936**
Trp	884
Tyr	854
Trp	750
$\nu_{\text{s}} \text{C-S}$	665
Tyr, C-S	643
$\nu_{\text{s}} \text{S-S}$	509

Legenda: \*Modo vibracional presente somente na cutícula; \*\*modo vibracional presente somente no córtex;  $\nu_{\text{s}}$ , 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, 1997; KUZUHARA, 2007, 2013b; PANAYIOTOU, 2004; PUDNEY, 2013.

Com a finalidade de observar possíveis diferenças vibracionais entre os espectros dos fios de cabelo natural afro e caucasiano, foi realizada a sobreposição dos espectros das duas etnias (Figura 17).

**Figura 17** - Espectros Raman do fio de cabelo branco natural caucasiano (em vermelho) e branco natural afro (em preto),  $\lambda_0 = 785\text{nm}$ , com ajuste da linha base.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

É nítido perceber que a diferença predominante nos espectros Raman dos fios de cabelo dessas duas etnias se concentra na região de  $1327\text{-}1119\text{ cm}^{-1}$ , referente à intensidade do modo amida III. As frequências dos modos vibracionais correspondentes ao grupo amida são geralmente observadas para determinar a distribuição de estruturas secundárias em proteínas. São permitidos nove modos normais para a banda de amida de proteínas, que são denominados A, B e I-VII. Contudo, observam-se apenas dois desses modos no espectro Raman, amida I e amida III (Figura 18), uma vez que estes possuem intensidades espectrais perceptíveis (PELTON, 2000).

**Figura 18** - Representação esquemática dos estiramentos amida I e amida III.

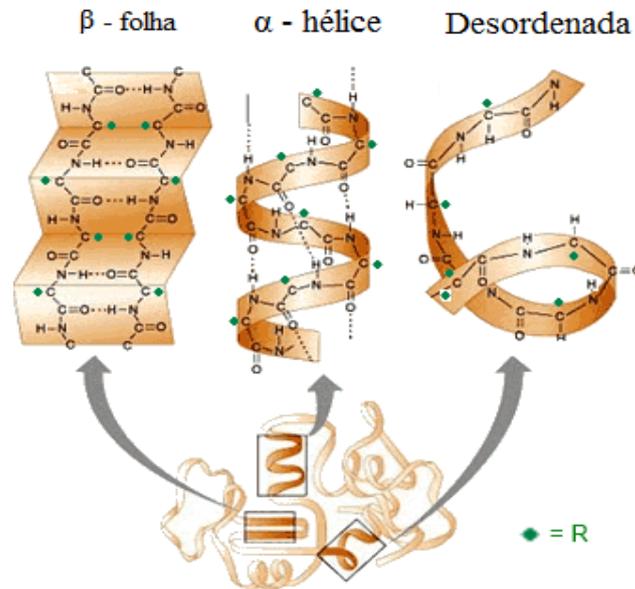


Fonte: ADAPTADO DE SAKAI, 2013.

A banda amida I, observada em  $1663\text{ cm}^{-1}$ , está associada principalmente ao estiramento C=O (~80%), com pequenas contribuições das vibrações de estiramento assimétrico CN e da deformação angular CCN. O modo amida III em  $1248\text{ cm}^{-1}$ , é uma combinação do estiramento CN (~40%) e deformação angular simétrica no plano NH (~30%), com pequenas contribuições do estiramento vibracional CC e deformação angular simétrica no plano CO (AKHTAR, 1997; BANDEKAR, 1992; BARTH, 2007; PELTON, 2000).

Estudos anteriores mostraram que a deconvolução dos modos amida I e III é composta por bandas atribuídas às estruturas  $\alpha$ -hélice,  $\beta$ -folha e espiral aleatória de proteínas (Figura 19). A banda em  $1248\text{ cm}^{-1}$  é atribuída principalmente a esta estrutura espiral aleatória (amorfa), que também é denominada desenovelada ou desordenada (PUDNEY, 2013; SCHOTT, 2006) e que pode ser descrita como qualquer estrutura não regular numa cadeia polipeptídica (LOPES). Assim, pela análise feita sobre os espectros da Figura 16, é possível concluir que o cabelo afro possui um teor maior de proteína com estrutura espiral aleatória se comparado ao cabelo caucasiano (KUZUHARA, 2013a).

**Figura 19** - Representação das estruturas secundárias  $\alpha$ -queratina,  $\beta$ -folha e estrutura desordenada.

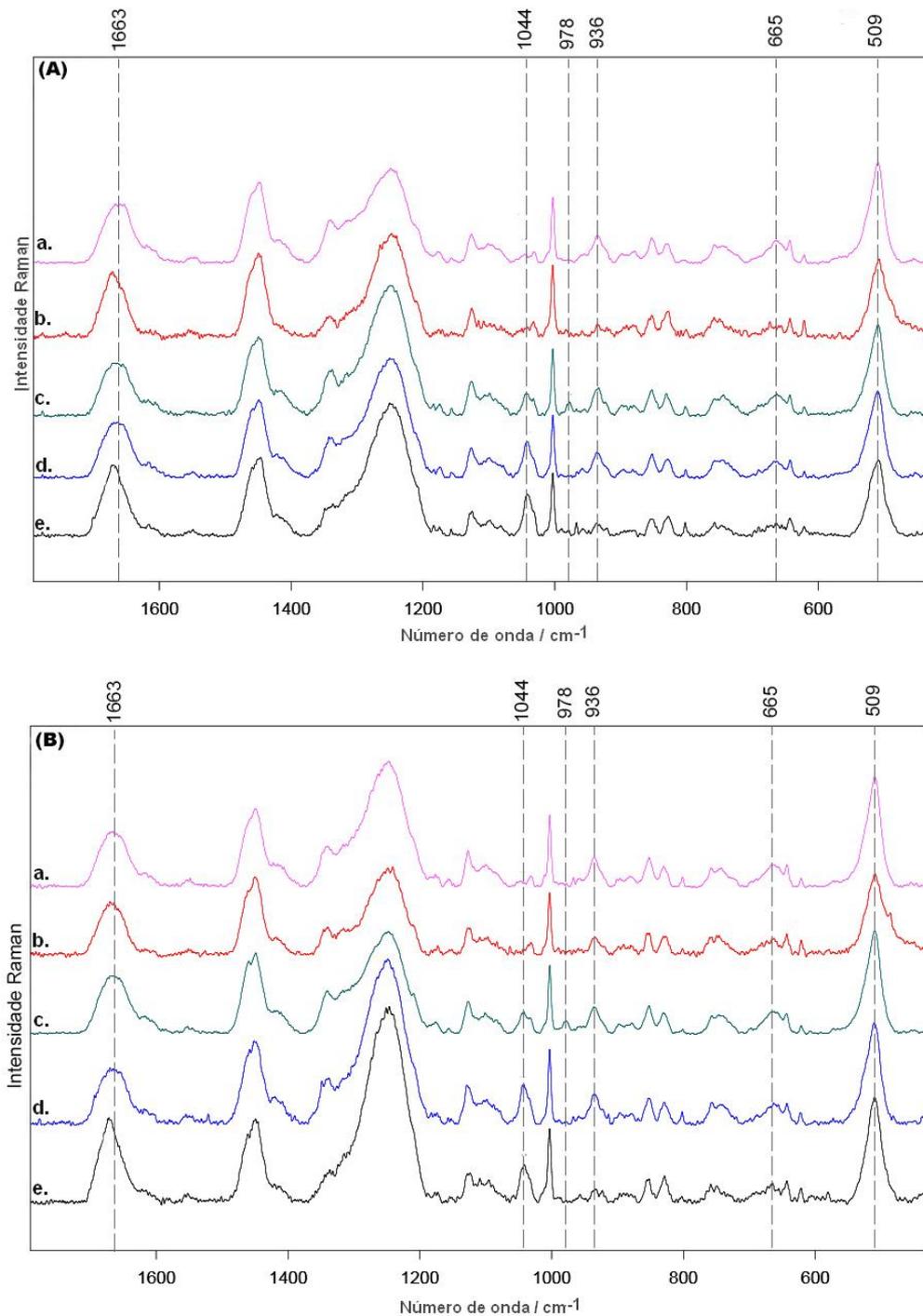


Fonte: ADAPTADO DE MARCO, 2015.

#### 4.1.2. Tratamentos

Para uma primeira e sucinta análise, o espectro obtido do cabelo natural e os espectros dos fios submetidos a cada um dos tratamentos são mostrados abaixo (Figura 20: painel **A** e painel **B**). Observam-se alterações nas intensidades de algumas bandas, como em  $1044\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento S-O, por decorrência da aplicação do relaxamento e descoloração na fibra, que será abordado logo abaixo ao discutir cada um destes tratamentos separadamente. Os espectros dos fios que receberam o tratamento térmico, espectros **b** e **e**, demonstram modificações em várias bandas, como os estiramentos S-S ( $509\text{ cm}^{-1}$ ), C-S ( $665\text{ cm}^{-1}$ ) e C-C ( $936\text{ cm}^{-1}$ ). Há, também, o surgimento de uma banda em  $978\text{ cm}^{-1}$  após a aplicação do produto descolorante, espectro **c**.

**Figura 20** - Espectros vibracionais Raman dos fios de cabelo submetidos a diferentes tipos de tratamentos. Painel A) Cabelo caucasiano, painel B) Cabelo afro. Sendo, a. Cabelo natural, b. Tratamento térmico, c. Tratamento de descoloração, d. Tratamento relaxante e e. Tratamento total.  $\lambda_0 = 785\text{nm}$ , com ajuste da linha base.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

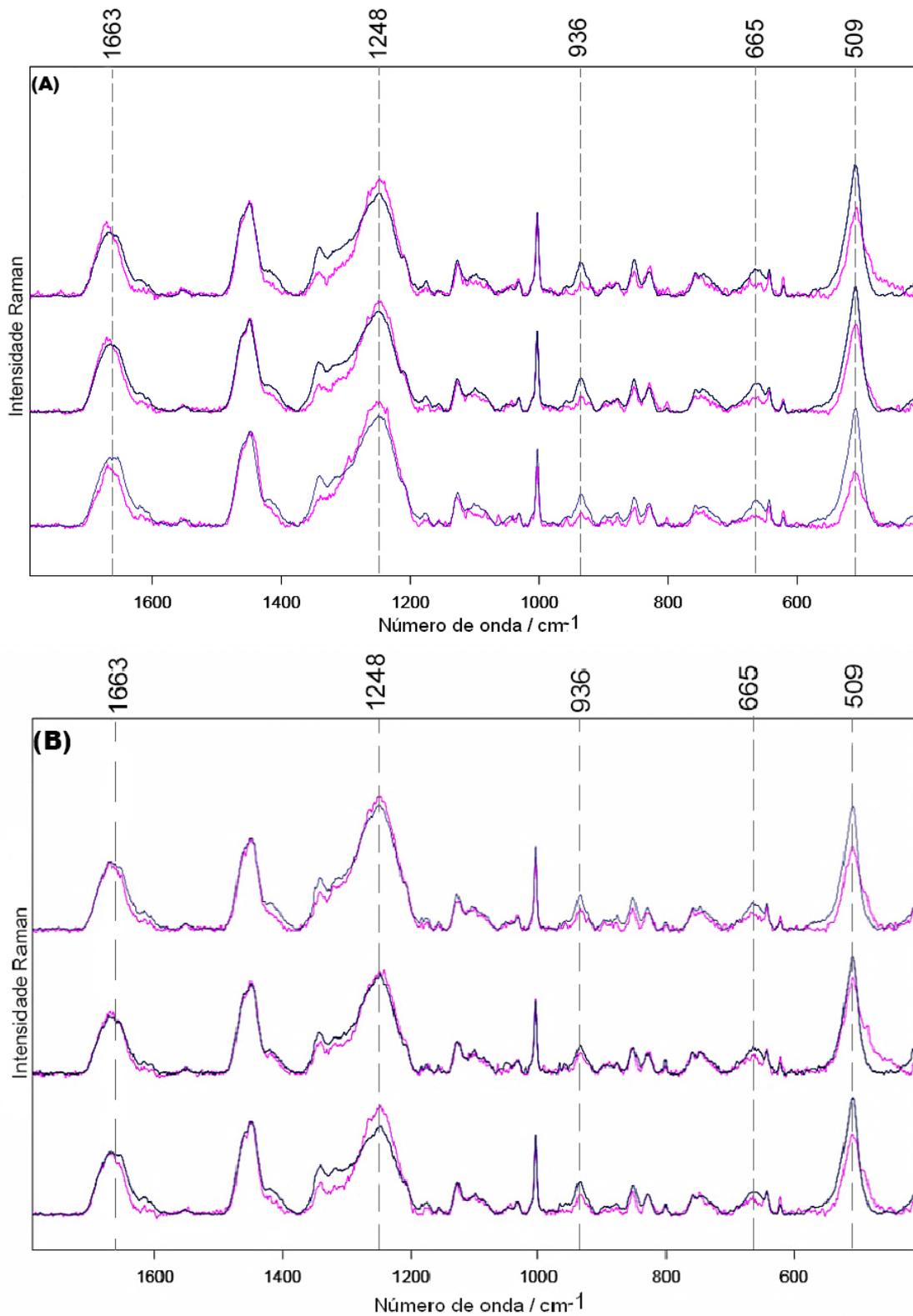
A fim de analisar e discutir mais criteriosamente estes resultados, realizou-se o estudo de cada tratamento separadamente. Todos os espectros apresentados a seguir foram submetidos a um ajuste da linha base e foram normalizados pela intensidade da banda C-H em  $1449\text{ cm}^{-1}$ , pois é uma banda que não sofre influência dos tratamentos realizados (KUZUHARA, 2007).

### ■ Tratamento térmico

A técnica de alisar o cabelo com a aplicação de uma fonte de calor existe desde o início do século XX, quando C. J. Walker teve a ideia de usar um pente metálico aquecido no cabelo embebido com óleo para dar forma aos fios (FRANÇA, 2014). Esse é um alisamento temporário, pois o fio consegue retomar sua forma original sempre que entrar em contato com água. Neste trabalho foi utilizada uma prancha térmica aquecida em aproximadamente  $230^{\circ}\text{C}$ , pois grande parte dos salões brasileiros utiliza a mesma prancha, exatamente nesta temperatura, para promover o alisamento.

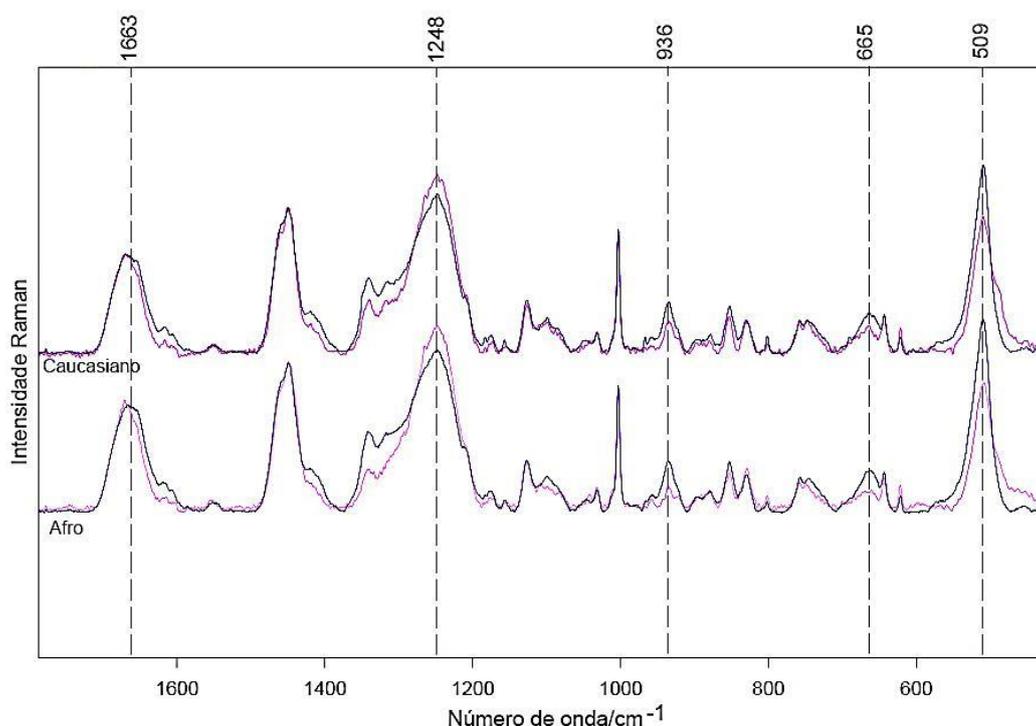
A Figura 21 exibe os espectros Raman dos fios caucasiano e afro em triplicatas, painel (A) e painel (B) respectivamente, que sofreram a ação de calor proveniente da prancha térmica e a Figura 22 mostra as médias destas triplicatas.

**Figura 21** - Sobreposição dos espectros vibracionais Raman das triplicatas dos fios de cabelo sem tratamento (azul) e com tratamento térmico (rosa). Pannel (A): caucasiano, Pannel (B): afro.  $\lambda_0 = 785\text{nm}$ .



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

**Figura 22** – Sobreposição da média espectral dos fios de cabelo das duas etnias, sem tratamento (azul) e com tratamento térmico (rosa).  $\lambda_0 = 785\text{nm}$ .



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Nos espectros tratados termicamente é possível observar perceptíveis modificações de intensidade em quase todas as bandas, fato este devido à exposição da fibra ao excesso de calor,  $\sim 230^{\circ}\text{C}$ , causando a decomposição térmica do material proteico (SILVA, 2012). Modificações nas intensidades de várias bandas podem ser observadas; tais como a banda em  $509\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento S-S, sofreu uma diminuição em sua intensidade, o que leva a considerar que parte das ligações de dissulfeto foi rompida causando danos permanentes ao cabelo, visto que essa é uma das ligações mais importantes da proteína  $\alpha$ -queratina, que proporciona resistência, flexibilidade, entre outras características à fibra (VELASCO, 2009). Verificam-se, também, modificações no modo amida I em  $1663\text{ cm}^{-1}$ , e diminuições nas intensidades das bandas situadas em  $665\text{ cm}^{-1}$  e  $936\text{ cm}^{-1}$ , que referem-se aos estiramentos C-S e C-C respectivamente, sendo duas ligações de grande importância para a estrutura proteica. Em contra partida, verifica-se um pequeno aumento na intensidade da banda pertencente ao modo amida III, esta banda situada em  $1248\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à presença de estrutura espiral aleatória de proteínas, assim pode-se inferir que parte da estrutura secundária  $\alpha$ -

hélice foi modificada para essa conformação espiral aleatória, pois quando a proteína é danificada, esta pode se desdobrar e se converter em cadeias proteicas diferentes, como  $\beta$ -folha e desordenada, onde estas alterações afetam a estrutura das ligações de hidrogênio que estabilizam a estrutura helicoidal (ZHOU, 2011). Este tipo de modificação estrutural, causado por diferentes tratamentos, pode ser encontrado em trabalhos realizados por Kuzuhara (2007) e Liu *et al.* (2013).

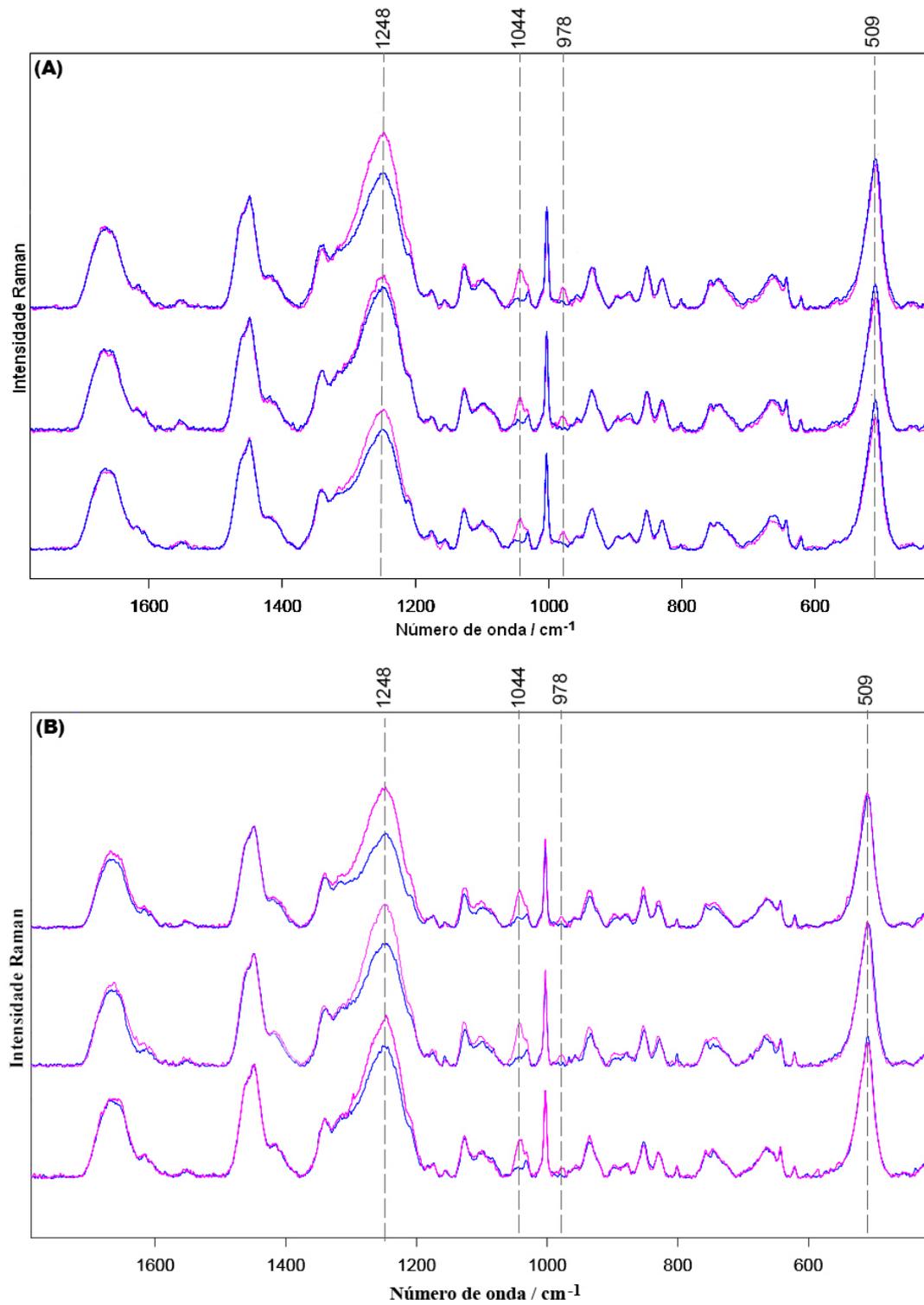
O resultado do tratamento térmico demonstra que o fio sofreu alterações em sua estrutura, atingindo as principais ligações e interações que conferem a forma estrutural à  $\alpha$ -queratina. Portanto, características principais foram alteradas, levando ao possível enfraquecimento e deterioração do fio após o uso demorado de prancha térmica.

### ■ Tratamento descolorante

Atualmente, uma grande parte da população busca significativamente por modificações na cor de seus cabelos, levando à utilização de produtos químicos, como os produtos descolorantes. Estes são à base de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), que atua na fibra como principal agente oxidante, provocando o clareamento.

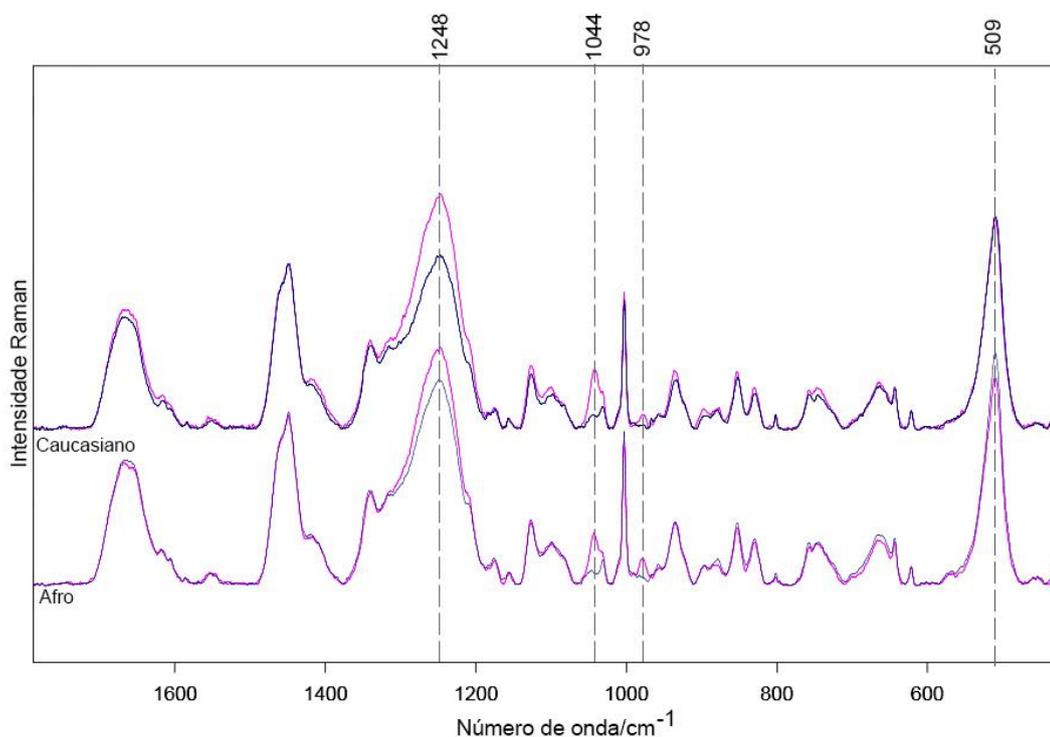
O clareamento capilar ocorre através da oxidação dos grânulos de melanina presentes no córtex do fio de cabelo, no entanto, devido às condições reacionais requeridas para a destruição dos pigmentos, reações secundárias envolvendo as proteínas ocorrem simultaneamente. Como o cabelo contém uma grande porcentagem de agrupamentos oxidáveis (por exemplo, ligações dissulfeto), a degradação das proteínas capilares também ocorre durante a descoloração (VELASCO, 2009). Os espectros Raman em triplicatas, referentes ao tratamento descolorante nos fios, encontram-se nos painéis da Figura 23, a Figura 24 mostra as médias destas triplicatas.

**Figura 23** - Sobreposição dos espectros vibracionais Raman das triplicatas dos fios de cabelo sem tratamento (azul) e com tratamento descolorante (rosa). Pannel (A): caucasiano, Pannel (B): afro.  $\lambda_0 = 785\text{nm}$ .



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

**Figura 24** – Sobreposição da média espectral dos fios de cabelo das duas etnias, sem tratamento (azul) e com tratamento descolorante (rosa).  $\lambda_0 = 785\text{nm}$ .



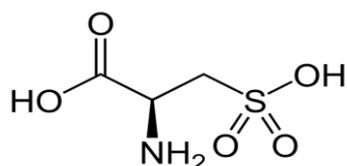
Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

Os espectros Raman dos fios de cabelo após o tratamento descolorante demonstraram modificações em determinadas regiões espectrais, verifica-se um aumento considerável da intensidade da banda em  $1044\text{ cm}^{-1}$  e o surgimento de uma banda em  $978\text{ cm}^{-1}$ . Estudos (KUZUHARA, 2005, 2013; SIGNORI; LEWIS, 1997) relatam que a banda em  $1044\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao estiramento simétrico S-O pertencente ao aminoácido ácido cisteico (Figura 25), e a banda em  $978\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a certos óxidos de cistina.

O ácido cisteico é um dos aminoácidos constituintes da  $\alpha$ -queratina (ROBBINS, 2001), porém seu teor pode ser intensificado através da oxidação fotoquímica dada a exposição do cabelo às radiações de fontes naturais (sol) ou artificiais (NOGUEIRA, 2008). Outra maneira de provocar a formação desse resíduo de ácido cisteico na fibra capilar é a ação de um descolorante, resíduos de cisteína são convertidos em resíduos de ácido cisteico, isto ocorre, pois a reação dos agentes oxidantes com as proteínas do cabelo humano acontece primeiramente na ligação dissulfeto, gerando o resíduo ácido

cisteico. Essa oxidação pode também gerar produtos intermediários entre a cistina e o ácido cisteico (Tabela 2), porém de baixa estabilidade. Uma explicação para o surgimento da banda em  $978\text{ cm}^{-1}$  é a formação de um desses óxidos intermediários. A degradação ocorre também aos resíduos de aminoácidos da tirosina, treonina e metionina durante o processo, porém em quantidades desprezíveis (BOLDUC, 2001; KUZUHARA, 2013; VELASCO; 2009).

**Figura 25** - Molécula de ácido cisteico.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

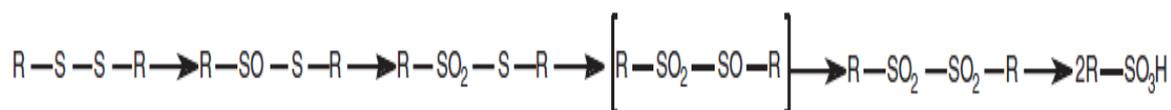
**Tabela 2** - Possíveis produtos da oxidação da ligação cisteídica.

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

O mecanismo abaixo (Figura 26) foi proposto para a degradação oxidativa das ligações de dissulfeto: um processo de fissão da ligação enxofre-enxofre (S-S).

**Figura 26** – Esquema do processo de clivagem da ligação S-S provocado pela ação do clareador capilar.



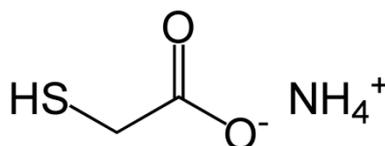
Fonte: ROBBINS, 2001.

Outra banda a ser analisada é a amida III em  $1248\text{ cm}^{-1}$ , que sofreu um aumento em sua intensidade após o tratamento descolorante nas amostras das duas etnias. O ocorrido pode ser explicado pela transformação da estrutura secundária  $\alpha$ -hélice para  $\beta$ -folha e espiral aleatória, que foram desencadeadas com rupturas de ligações e interações na estrutura da proteína. Assim, excesso de tratamento clareador pode deixar as fibras fragilizadas, mais suscetíveis à quebra e com porosidades (BARTON, 2011).

### ■ Tratamento de relaxamento

Denomina-se por relaxamento capilar o tratamento químico destinado a alisar ou diminuir o volume dos cabelos, este procedimento difere do alisamento por não usar calor. O princípio básico do relaxamento é a utilização de agentes alcalinos como ingrediente ativo, o tioglicolato de amônio (Figura 27) é um exemplo. Relaxamento à base deste composto consiste em reduzir a ligação de dissulfeto e em seguida promover uma oxidação (KUZUHARA, 2007). O tioglicolato de amônio é um sal derivado do ácido tioglicólico, e de acordo com a regulamentação da ANVISA de 2012, para uso profissional é permitido uma concentração máxima de 11% p/p e pH entre 7,0 - 9,5 (ABRAHAM, 2009; BRASIL, 2012).

**Figura 27** - Estrutura do tioglicolato de amônio.

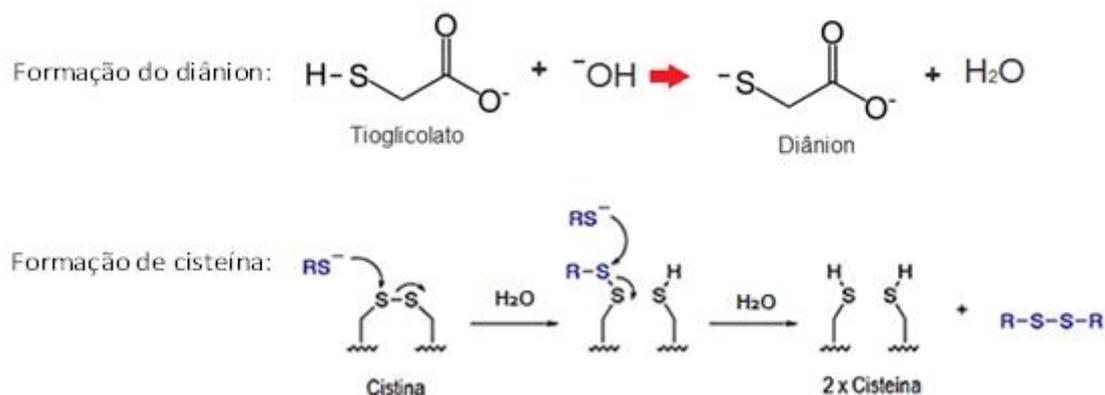


Fonte: FRANÇA, 2014.

Quando o fio de cabelo sofre o processo de redução, a fibra torna-se maleável para ser moldada na forma desejada. O relaxamento é realizado mantendo o fio reto, sem ondulações, para que o aspecto final seja de um cabelo liso ou mais próximo disso possível. Para fixar a forma almejada é necessário, após a ação do agente redutor, refazer as ligações de dissulfeto que foram rompidas, para tal finalidade utiliza-se uma solução neutralizante, isto é, um agente oxidante onde o mais comumente utilizado é o peróxido de hidrogênio.

A reação de redução da ligação S-S pode ser demonstrada pelo mecanismo abaixo (Figura 28). Em meio alcalino há a formação de um diânion a partir do tioglicolato e posterior quebra da ligação cisteídica. Essa reação gera duas moléculas de cisteína (FRANÇA, 2014; ROBBINS, 2001).

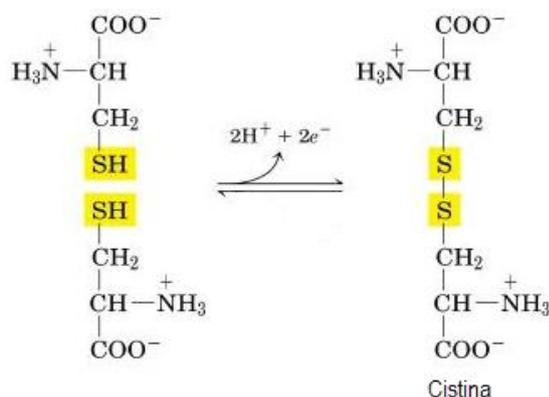
**Figura 28** - Mecanismo de reação da redução da ligação de dissulfeto.



Fonte: ADAPTADO DE FRANÇA, 2014; BENCKISER, 2013.

A próxima etapa é a oxidação da cisteína, realizada pelo peróxido de hidrogênio para que as ligações S-S sejam restauradas e forme a molécula de cistina (Figura 29).

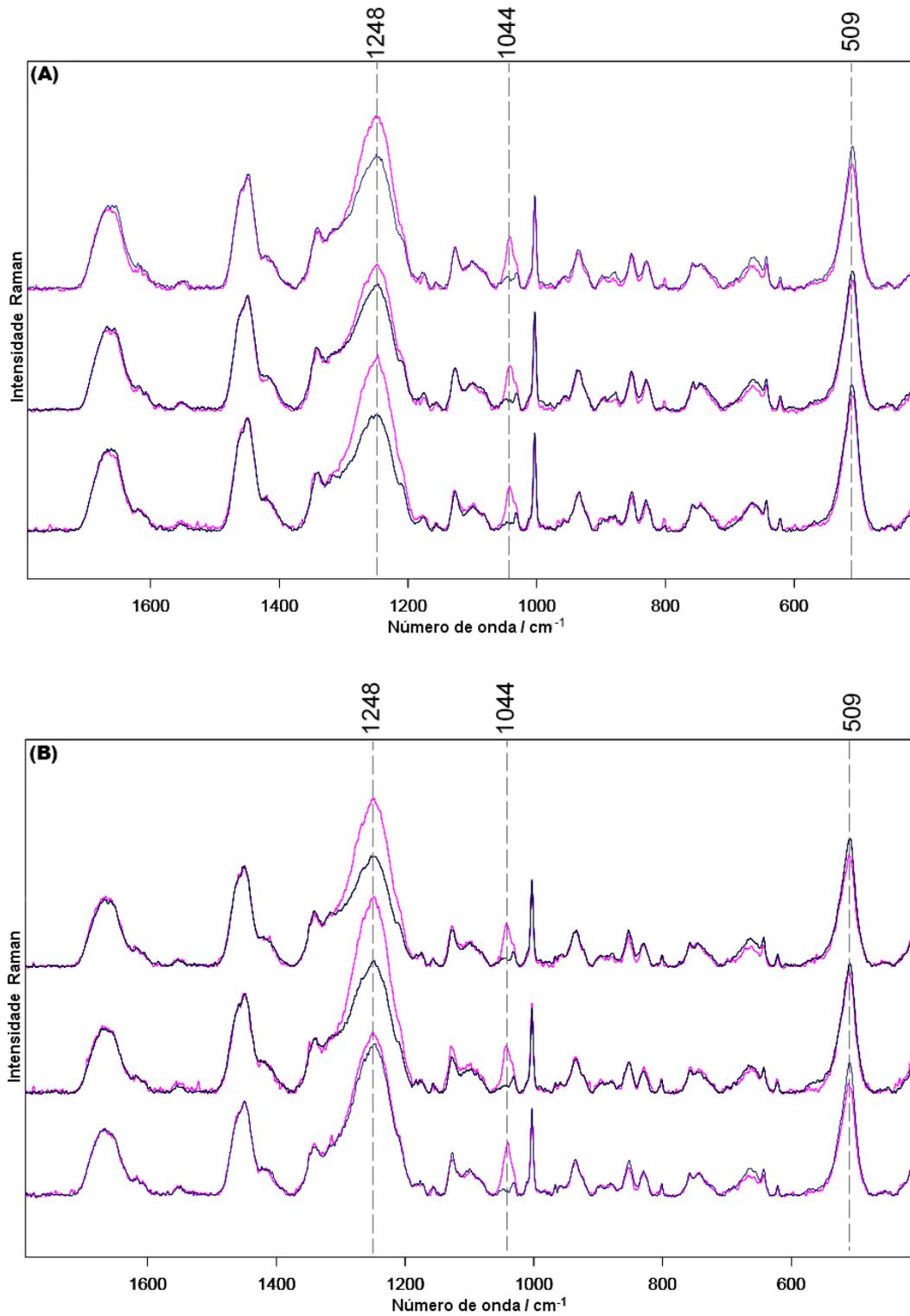
**Figura 29** - Oxidação da cisteína.



Fonte: MEOTTI, 2005.

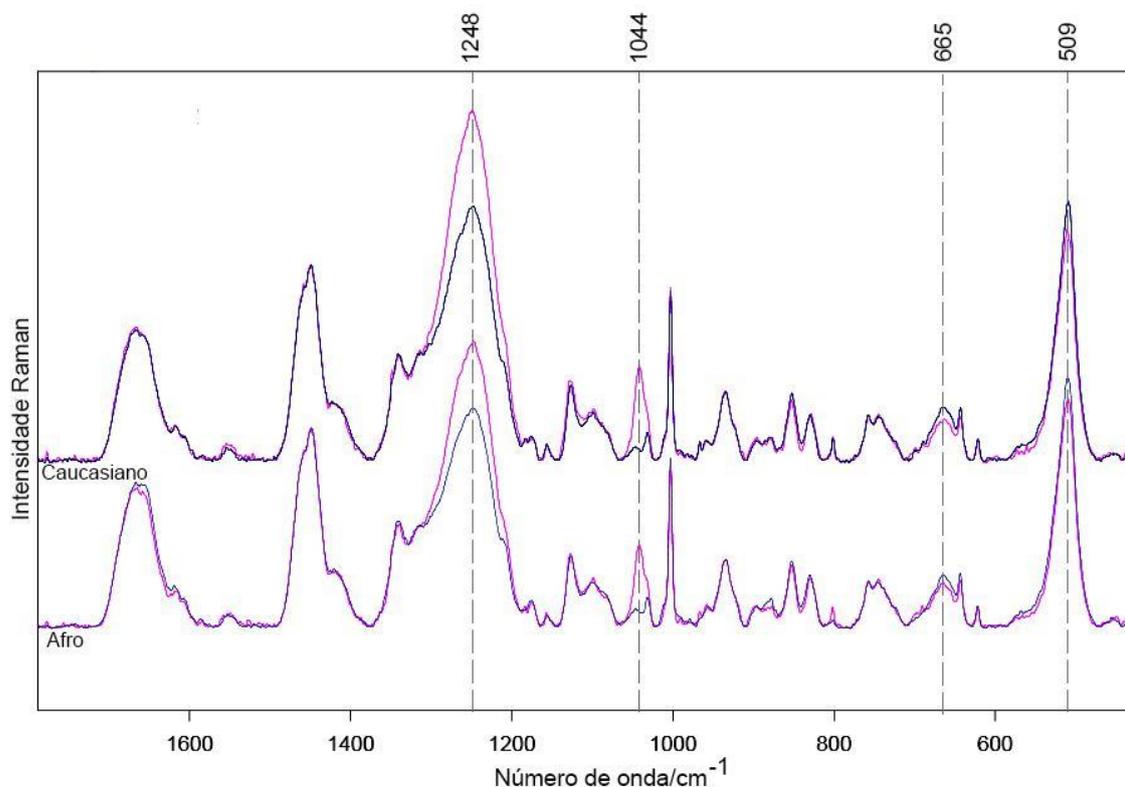
Com o tratamento de relaxamento foram obtidos os espectros vibracionais mostrados na Figura 30, e a média espectral se encontra na Figura 31.

**Figura 30** - Sobreposição dos espectros vibracionais Raman das triplicatas dos fios de cabelo sem tratamento (azul) e com tratamento de relaxamento (rosa). Pannel (A): caucasiano, Pannel (B): afro.  $\lambda_0 = 785\text{nm}$ .



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

**Figura 31** – Sobreposição da média espectral dos fios de cabelo das duas etnias, sem tratamento (azul) e com tratamento de relaxamento (rosa).  $\lambda_0 = 785\text{nm}$ .



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

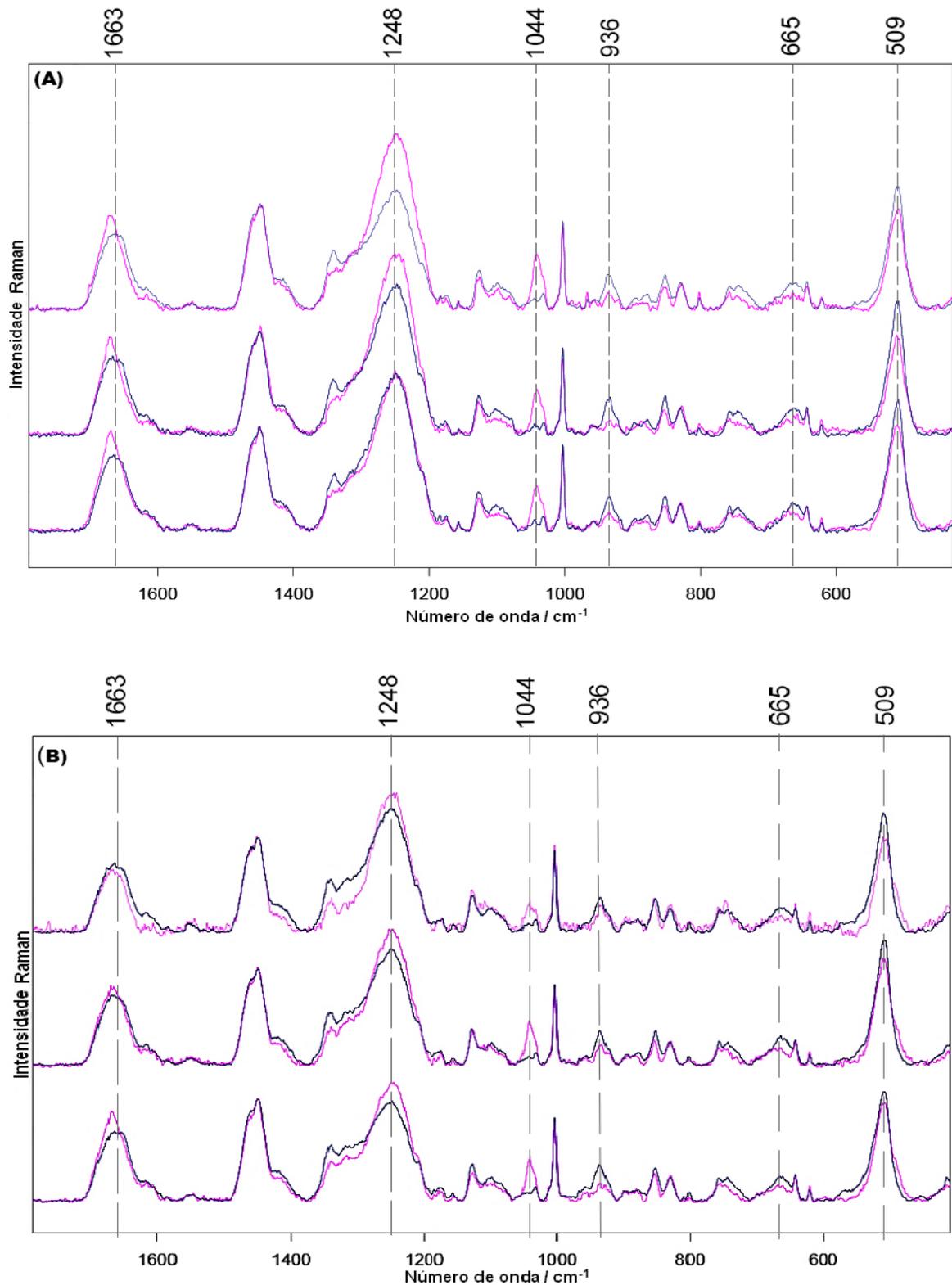
Após a aplicação do relaxamento, observa-se que o espectro do fio de cabelo possui o mesmo perfil espectral do fio de cabelo descolorido, porém as bandas em  $1044\text{ cm}^{-1}$  (S-O) e  $1248\text{ cm}^{-1}$  (amida III) adquiriram uma maior intensidade se comparada às mesmas bandas no espectro dos fios com tratamento descolorante. Kuzuhara (2006) utilizou o tioglicolato de amônio para promover o tratamento permanente (ondulação dos fios) em amostras de cabelo branco, em que através do monitoramento do modo amida constatou-se a ocorrência da mudança estrutural secundária  $\alpha$ -hélice para a estrutura espiral aleatória após a aplicação do tratamento. Portanto, pode-se concluir, pela análise da Figura 31, que o relaxamento causou a mudança da conformação  $\alpha$ -hélice para essa estrutura aleatória nas duas etnias.

A banda relacionada ao estiramento S-S ( $509\text{ cm}^{-1}$ ) sofreu um decaimento em sua intensidade, pois nem todo resíduo de cisteína, formada pela redução, voltou a sua forma inicial de cistina, o que pode ser comprovado pelo aumento da intensidade da banda S-O ( $1044\text{ cm}^{-1}$ ), já que houve a formação de resíduo de ácido cisteico. As mudanças provocadas na intensidade da banda S-S serão melhores discutidas no item 4.1.3.

#### ■ Tratamento total

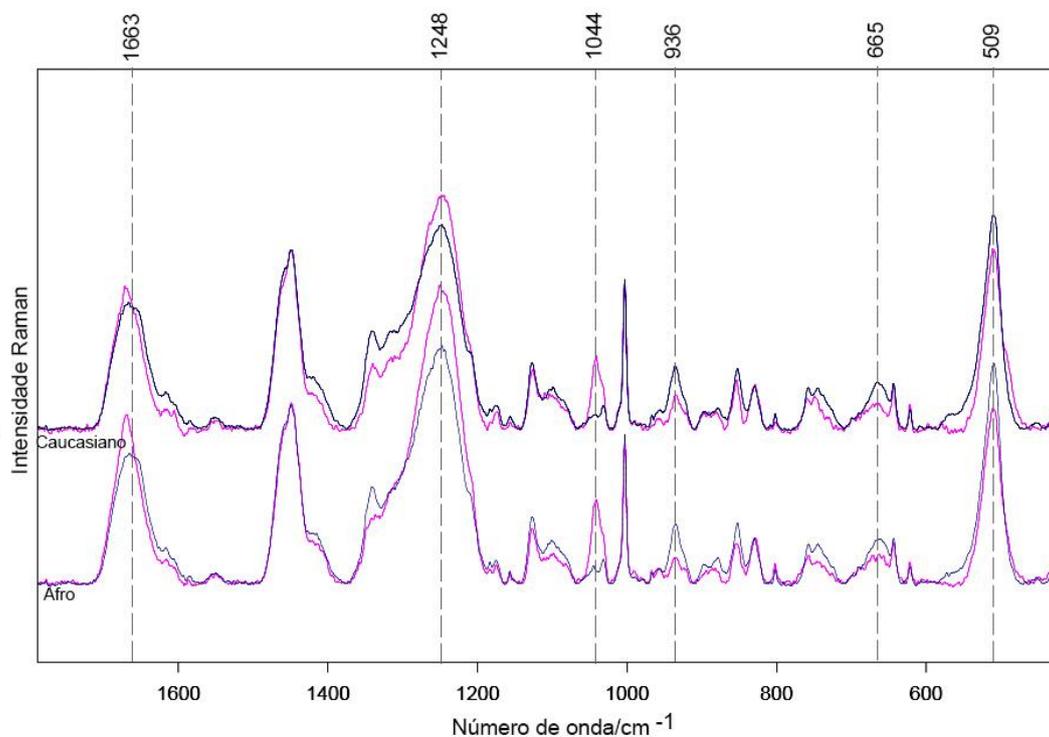
Com o objetivo de observar os danos causados em um mesmo fio de cabelo pelo uso de vários procedimentos modificadores, foram obtidos os espectros das fibras após receberem a aplicação dos três tratamentos seguidos: relaxamento, descoloração e calor (Figura 32), a média das triplicatas das duas etnias se encontra na Figura 33.

**Figura 32** - Sobreposição dos espectros vibracionais Raman das triplicatas dos fios de cabelo sem tratamento (azul) e com tratamento total (rosa). Pannel (A): caucasiano, Pannel (B): afro.  $\lambda_0 = 785\text{nm}$ .



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

**Figura 33** – Sobreposição da média espectral dos fios de cabelo das duas etnias, sem tratamento (azul) e com tratamento total (rosa).  $\lambda_0 = 785\text{nm}$ .



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

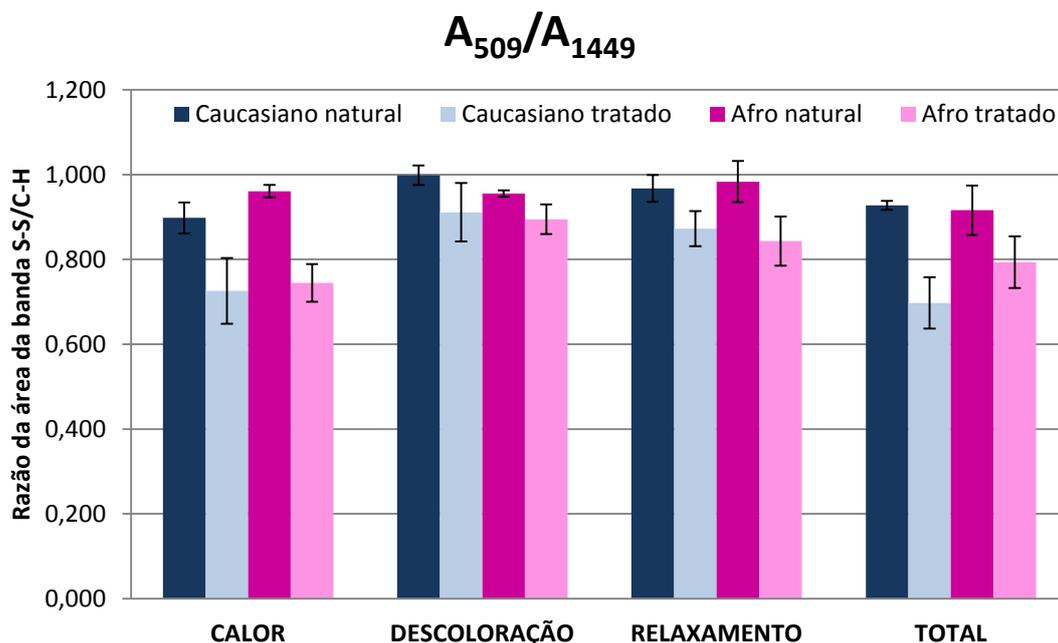
Ao analisar as Figuras 32 e 33 é possível constatar alterações em várias regiões do espectro vibracional das duas etnias. As bandas S-S ( $509\text{ cm}^{-1}$ ), C-S ( $665\text{ cm}^{-1}$ ) e C-C ( $936\text{ cm}^{-1}$ ) sofreram uma diminuição perceptível em suas intensidades, o que pode ser explicado pela ação drástica de tratamentos químicos e físicos, modificando sobretudo a principal estrutura do esqueleto polipeptídico, a  $\alpha$ -queratina, e gerando o enfraquecimento e desgaste das propriedades capilares. As bandas S-O ( $1044\text{ cm}^{-1}$ ) e amida III ( $1248\text{ cm}^{-1}$ ) tiveram um acréscimo em suas intensidades, provocados pelas formações de resíduos de ácido cisteico e da conformação espiral aleatório respectivamente, o modo amida I ( $1663\text{ cm}^{-1}$ ) teve um aumento em sua intensidade e deslocou-se para o número de onda  $1671\text{ cm}^{-1}$ , significando um acréscimo no teor de estruturas secundárias do tipo  $\beta$ -folha e/ou espiral aleatório (KUZUHARA, 2013).

#### 4.1.3. Cálculo das razões das áreas das bandas marcadoras

O cálculo das razões das áreas das bandas importantes dos espectros Raman dos fios de cabelo, chamadas de bandas marcadoras, foi realizado com base na banda de deformação da ligação C-H em  $1449\text{ cm}^{-1}$ , pois esta banda não sofre influência dos tratamentos realizados (KUZUHARA, 2007). O teor de ligações de dissulfeto foi comparado através da razão das áreas das bandas S-S (calculada a partir de uma linha base entre  $590$  e  $450\text{ cm}^{-1}$ ) e C-H (calculada a partir de uma linha base entre  $1500$  e  $1375\text{ cm}^{-1}$ ). O teor de resíduos de ácido cisteico das amostras foi comparado pela razão das áreas das bandas S-O (calculada a partir de uma linha base entre  $1066$  e  $1020\text{ cm}^{-1}$ ) e C-H. Neste sentido, o teor de estrutura secundária espiral aleatória foi comparado estimando a razão das áreas das bandas amida III (calculada a partir de uma linha base entre  $1327$  e  $1190\text{ cm}^{-1}$ ) e C-H. Já o teor C-C estrutural foi comparado pela razão das áreas das bandas C-C (calculada a partir de uma linha base entre  $971$  e  $910\text{ cm}^{-1}$ ) e C-H. Os resultados foram expressos em histogramas para uma melhor comparação das diferenças entre as amostras virgens e amostras tratadas.

A Figura 34 mostra o histograma da razão da área da banda S-S pela banda C-H, fica mais claro perceber o decréscimo que a banda S-S teve em sua intensidade após os tratamentos, com destaque para os fios que receberam o tratamento térmico. O excesso de calor em que a fibra foi exposta gerou uma decomposição térmica, danificando partes importantes da estrutura proteica, como a ligação de dissulfeto (S-S) que foi rompida.

**Figura 34** - Histograma da razão da área da banda S-S pela banda C-H de todos os tratamentos.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Para uma melhor compreensão da diferença entre o fio de cabelo natural e o fio tratado, tem-se a tabela abaixo (Tabela 3), onde são explicitados os valores das diferenças entre as razões das áreas das bandas S-S do cabelo natural e do cabelo tratado. Observa-se que as duas maiores diferenças estão relacionadas aos tratamentos térmico e total devido à ação do calor, e as amostras com valores mais baixos foram as que receberam o tratamento de descoloração. Conclui-se que o tratamento descolorante foi o que menos modificou a ligação de dissulfeto, e que o tratamento total foi o que mais influenciou nesta modificação.

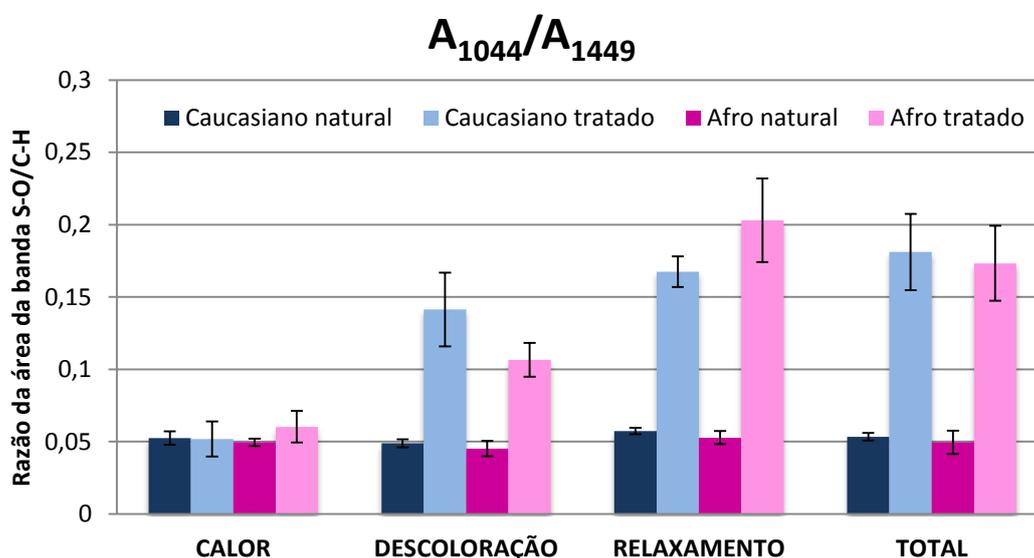
**Tabela 3** – Diferença entre as razões das áreas das bandas S-S do fio de cabelo natural e do tratado.

Diferença entre as razões (S-S)	CALOR	DESCOLORAÇÃO	RELAXAMENTO	TOTAL
Caucasiano	0,172	0,088	0,094	0,231
Afro	0,216	0,060	0,141	0,122

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A razão da área da banda S-O pela banda C-H é demonstrada na Figura 35, onde apenas o espectro da amostra tratada termicamente não demonstrou mudanças consideráveis na intensidade dessa banda S-O, indicando que não houve a formação de resíduos de ácido cisteico com a aplicação de calor. Contudo, os tratamentos de descoloração e relaxamento acarretaram numa formação nítida desses resíduos na fibra capilar, onde este último foi o que em maior grau gerou resíduos de ácido cisteico, podendo ser mais satisfatoriamente confirmado pelos dados da Tabela 4.

**Figura 35** - Histograma da razão da área da banda S-O pela banda C-H de todos os tratamentos.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

**Tabela 4** – Diferença entre as razões das áreas da banda S-O do fio de cabelo natural e do tratado.

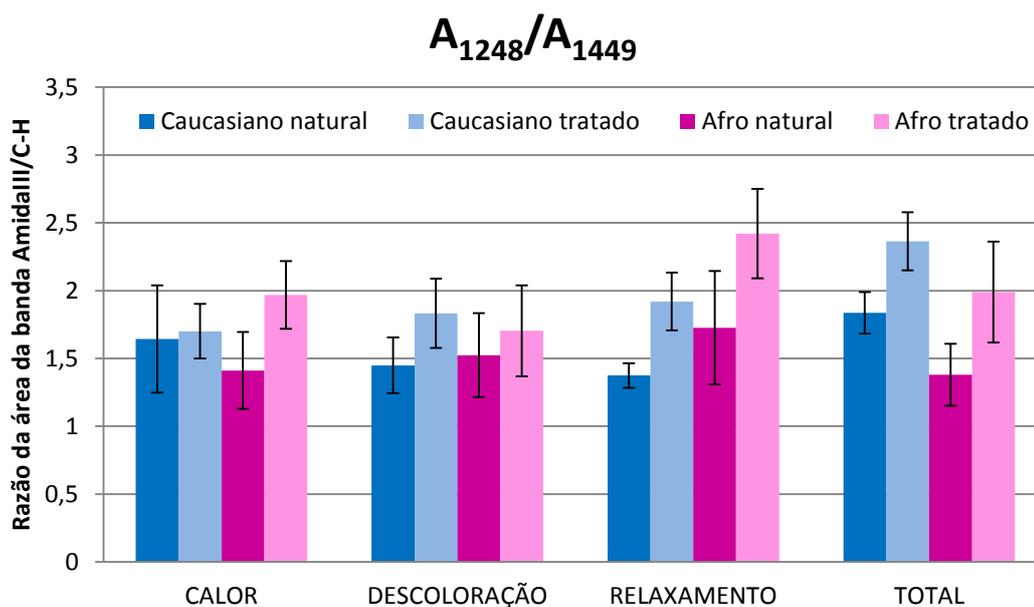
Diferença entre as razões (S-O)	CALOR	DESCOLORAÇÃO	RELAXAMENTO	TOTAL
Caucásiano	0,0007	0,0923	0,1100	0,1276
Afro	0,0108	0,0613	0,1502	0,1237

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Os histogramas das Figuras 36 e 37 informam sobre a estrutura proteica. A banda amida III, em  $1248\text{ cm}^{-1}$ , está associada à estrutura desordenada, e a banda C-C é

referente ao esqueleto polipeptídico. Na Figura 36 é possível observar que as razões da banda amida III aumentaram consideravelmente após os tratamentos, confirmando as modificações na estrutura secundária, aumentando o teor de espiral aleatório, e este aumento foi observado em maior grau após o tratamento de relaxamento (Tabela 5).

**Figura 36** - Histograma da razão da área das bandas amida III pela banda C-H de todos os tratamentos.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

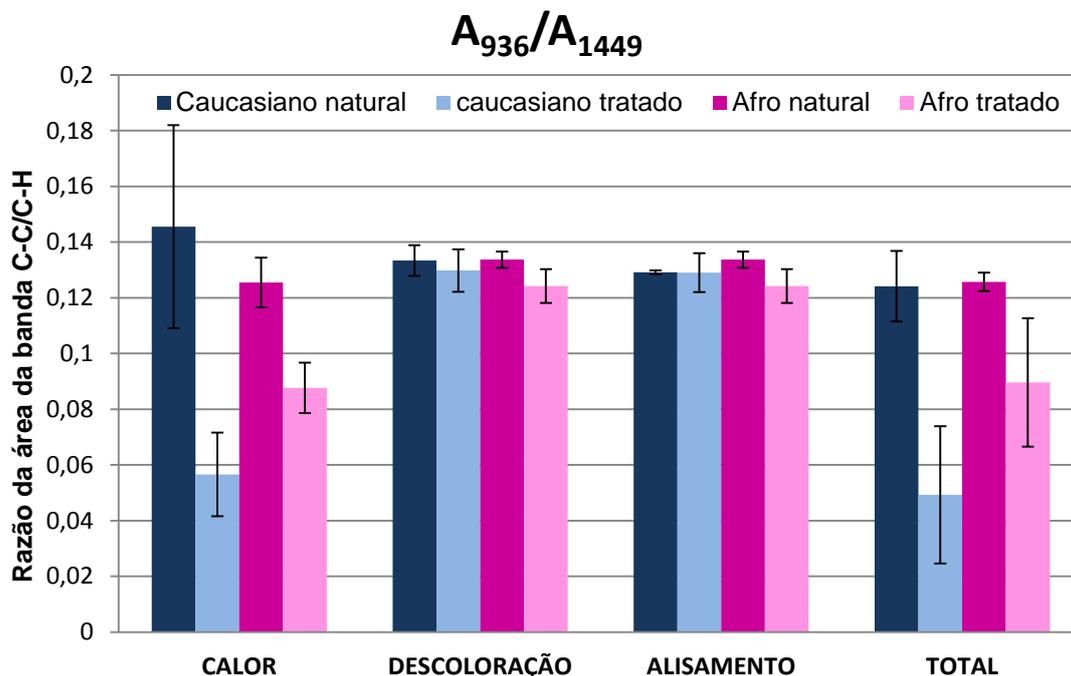
**Tabela 5** – Diferença entre as razões das áreas da banda amida III do fio de cabelo natural e do tratado.

Diferença entre as razões (amida III)	CALOR	DESCOLORAÇÃO	RELAXAMENTO	TOTAL
Caucásiano	0,0575	0,3834	0,5447	0,5281
Afro	0,4567	0,1799	0,6944	0,6101

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

As análises da Figura 37 e da Tabela 6 informam claramente que o tratamento térmico foi o que mais gerou modificações nas ligações C-C; como estas modificações são irreversíveis, o tratamento levou a uma desestabilidade da fibra capilar, tornando-a enfraquecida.

**Figura 37** - Histograma da razão da área da banda C-C pela banda C-H de todos os tratamentos.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

**Tabela 6** – Diferença entre as razões das áreas da banda C-C do fio de cabelo natural e do tratado.

Diferença entre as razões (C-C)	CALOR	DESCOLORAÇÃO	RELAXAMENTO	TOTAL
Caucasiano	0,0889	0,0003	0,0004	0,0749
Afro	0,0378	0,0095	0,0095	0,0361

Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

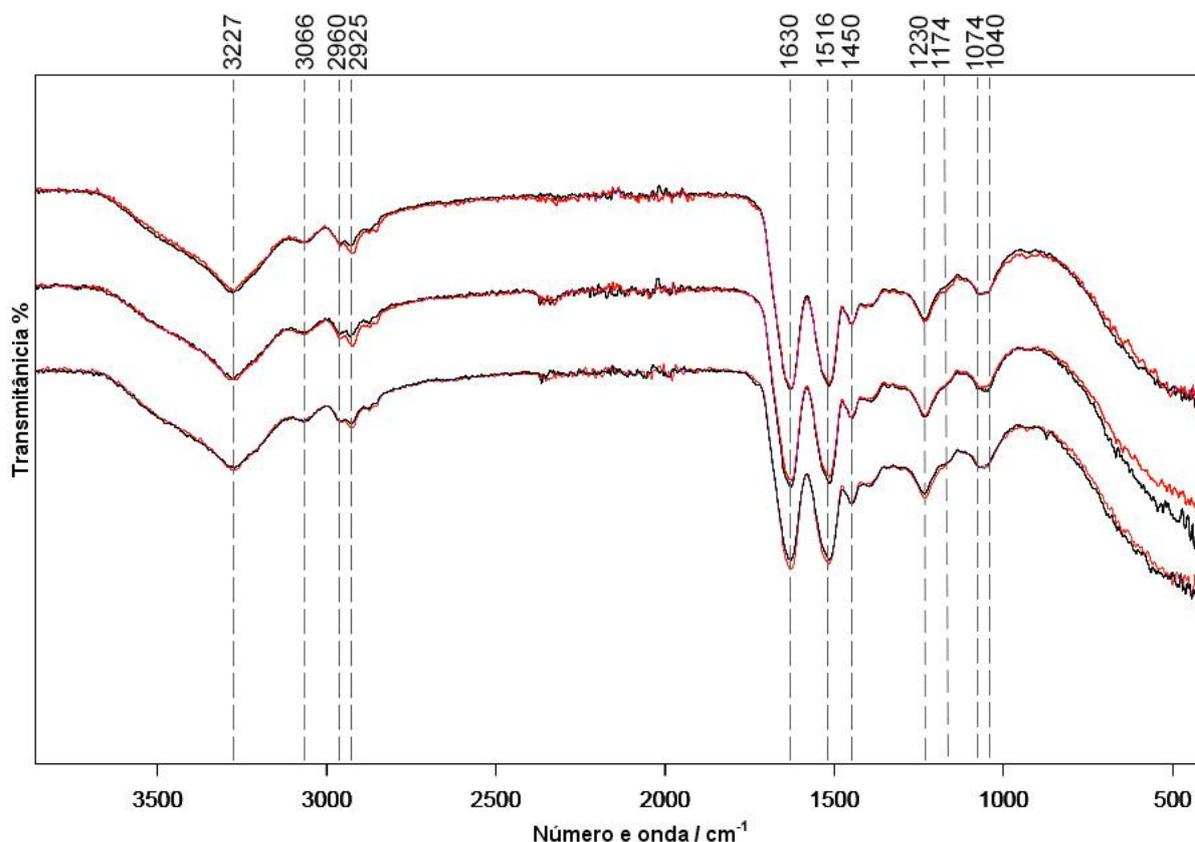
A partir das informações fornecidas pelos espectros Raman e pelos histogramas, foi possível constatar que os tratamentos que mais causaram modificações nas intensidades e deslocamentos das bandas foram os tratamentos térmico e total.

## 4.2. Caracterização dos fios de cabelo por espectroscopia de absorção no infravermelho

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 após cada tipo de tratamento.

Os espectros sobrepostos na região do infravermelho entre 3700-900  $\text{cm}^{-1}$  dos fios naturais das duas etnias encontram-se na Figura 38, observa-se que há diferenças sutis entre os espectros. A tentativa de atribuição dos principais modos vibracionais pode ser observada na Tabela 7.

**Figura 38** - Espectro no infravermelho do fio de cabelo natural branco: caucasiano (preto) e afro (vermelho).



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

**Tabela 7** - 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	3277
Amida B	3066
$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$	2960
$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$	2925
$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$	2853
Amida I	1630
Amida II	1516
$\delta_{\text{s}} \text{CH}_2$	1450
Amida III	1230
$\nu_{\text{as}} \text{S-O}_3$ (ácido cisteico)	1174
$\text{SO}_2$ (Dióxido de dissulfeto)	1120
$\text{SO}$ (Monóxido de dissulfeto)	1074
$\nu_{\text{s}} \text{S-O}_3$ (ácido cisteico)	1040

Legenda:  $\nu_{\text{s}}$ , estiramento simétrico;  $\nu_{\text{as}}$ , estiramento antissimétrico;  $\delta_{\text{s}}$ , deformação angular no plano.

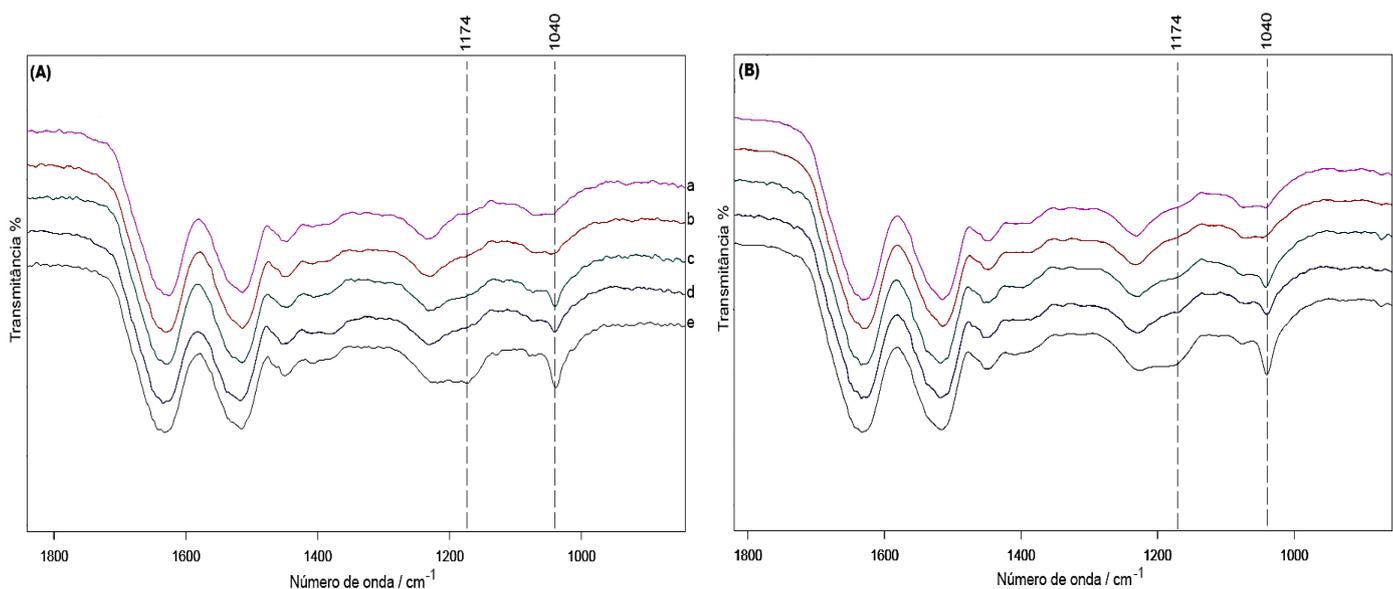
Fonte: BARTON, 2011; PANAYIOTOU, 2004; ZHOU *et al.*, 2011.

Ao comparar o espectro no infravermelho com o espectro Raman nota-se um deslocamento no modo amida III, onde a banda no espectro Raman encontra-se em  $1248 \text{ cm}^{-1}$  e no espectro no infravermelho está localizada em  $1230 \text{ cm}^{-1}$ . A banda amida II, ausente no espectro Raman, é observada no infravermelho em  $1516 \text{ cm}^{-1}$ , 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, 1997). Como a faixa espectral de interesse se concentra entre  $1800$  e  $900 \text{ cm}^{-1}$ , o estudo das modificações na estrutura capilar foi realizado dentro desta região.

#### 4.2.1. Tratamentos

Em uma primeira análise, os espectros no infravermelho de cada tipo de tratamento são mostrados abaixo (Figura 39). De acordo com cada procedimento modificador, é possível constatar a alteração na intensidade da banda S-O ( $1044\text{ cm}^{-1}$ ) e o surgimento de um ombro ( $1174\text{ cm}^{-1}$ ) na banda amida III ( $1230\text{ cm}^{-1}$ ), sendo este atribuído ao estiramento assimétrico do ácido cisteico.

**Figura 39** - Espectros vibracionais no infravermelho dos fios de cabelo submetidos a diferentes tipos de tratamentos. Painel A) Cabelo caucasiano. Painel B) Cabelo afro. Sendo, a. Cabelo natural, b. Tratamento térmico, c. Tratamento de descoloração, d. Tratamento de relaxamento e e. Tratamento total.



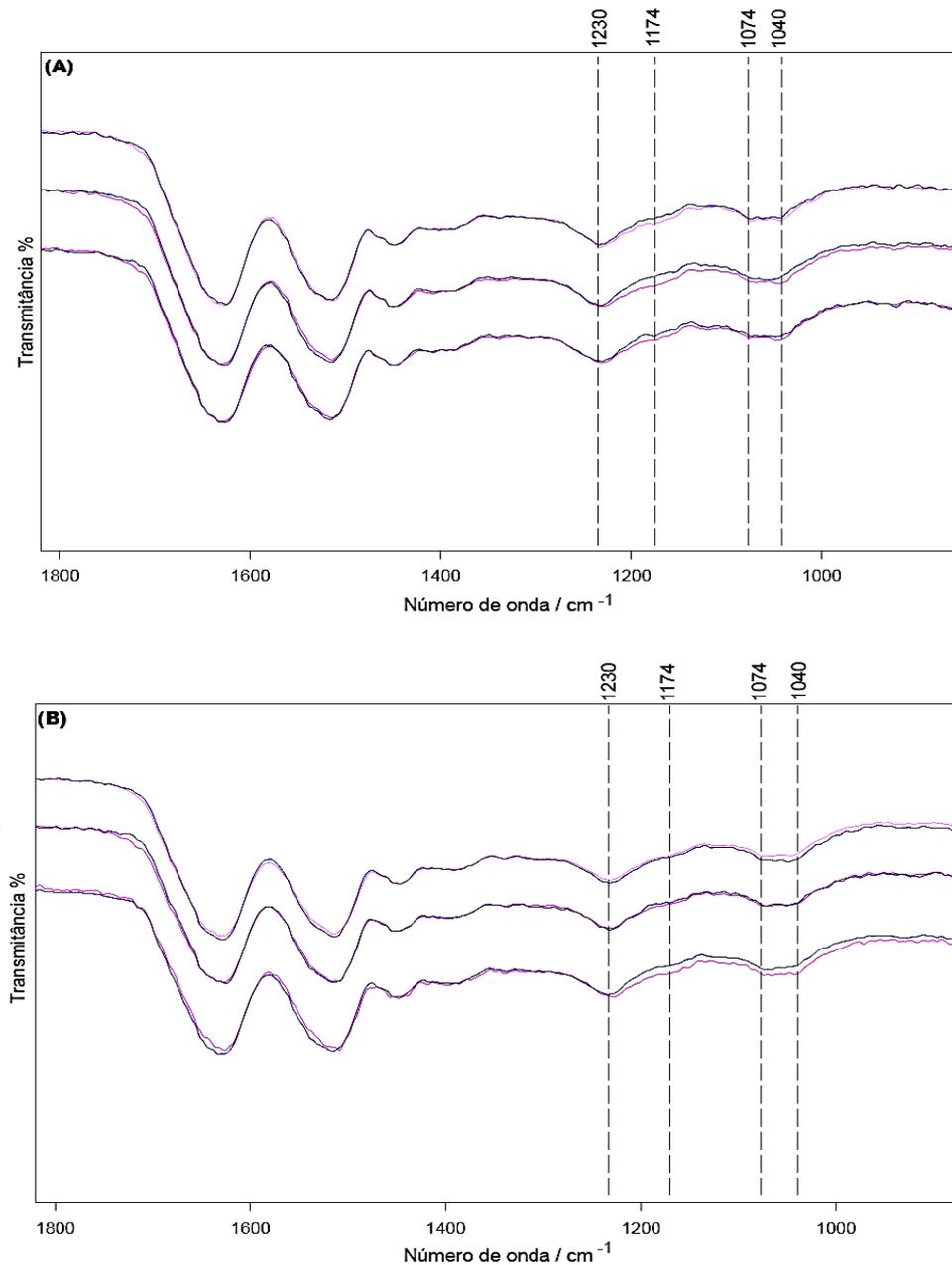
Fonte: ELABORADO PELO PRÓRIO AUTOR.

Para uma melhor análise dos resultados, os espectros vibracionais na região do infravermelho, antes e após cada tratamento, são mostrados separadamente. Todos os espectros apresentados a seguir foram normalizados pela intensidade da banda C-H em  $1450\text{ cm}^{-1}$ , pois como anteriormente citado, esta é uma banda que não sofre influência dos tratamentos realizados (KUZUHARA, 2007).

## ■ Tratamento térmico

A Figura 40 apresenta a sobreposição dos espectros vibracionais no infravermelho das amostras de cabelo branco caucasiano e cabelo branco afro, em sua forma natural e tratada termicamente.

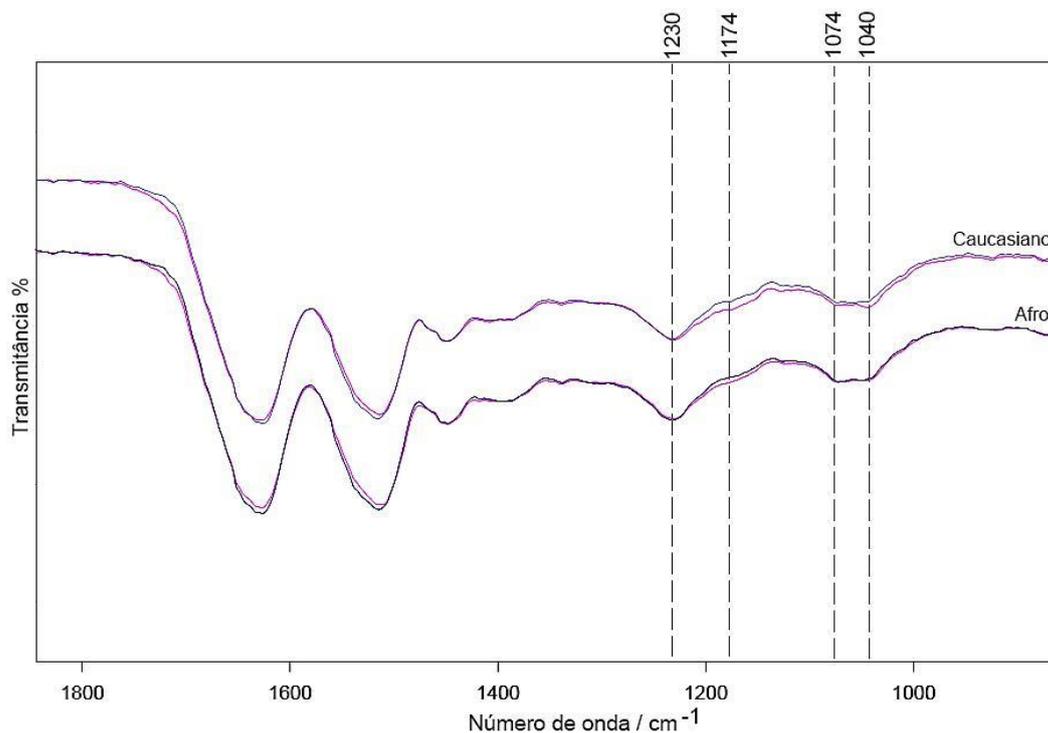
**Figura 40** - Sobreposição dos espectros vibracionais no infravermelho das triplicatas dos fios de cabelo sem tratamento (azul) e com tratamento térmico (rosa). Painel (A): caucasiano. Painel (B): afro.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓRIO AUTOR.

A média destes espectros vibracionais das duas etnias se encontra na Figura 41, nota-se uma tênue diferença nas intensidades espectrais do cabelo natural em relação ao cabelo tratado.

**Figura 41** – Sobreposição da média espectral no infravermelho dos fios de cabelo das duas etnias, sem tratamento (azul) e com tratamento térmico (rosa).



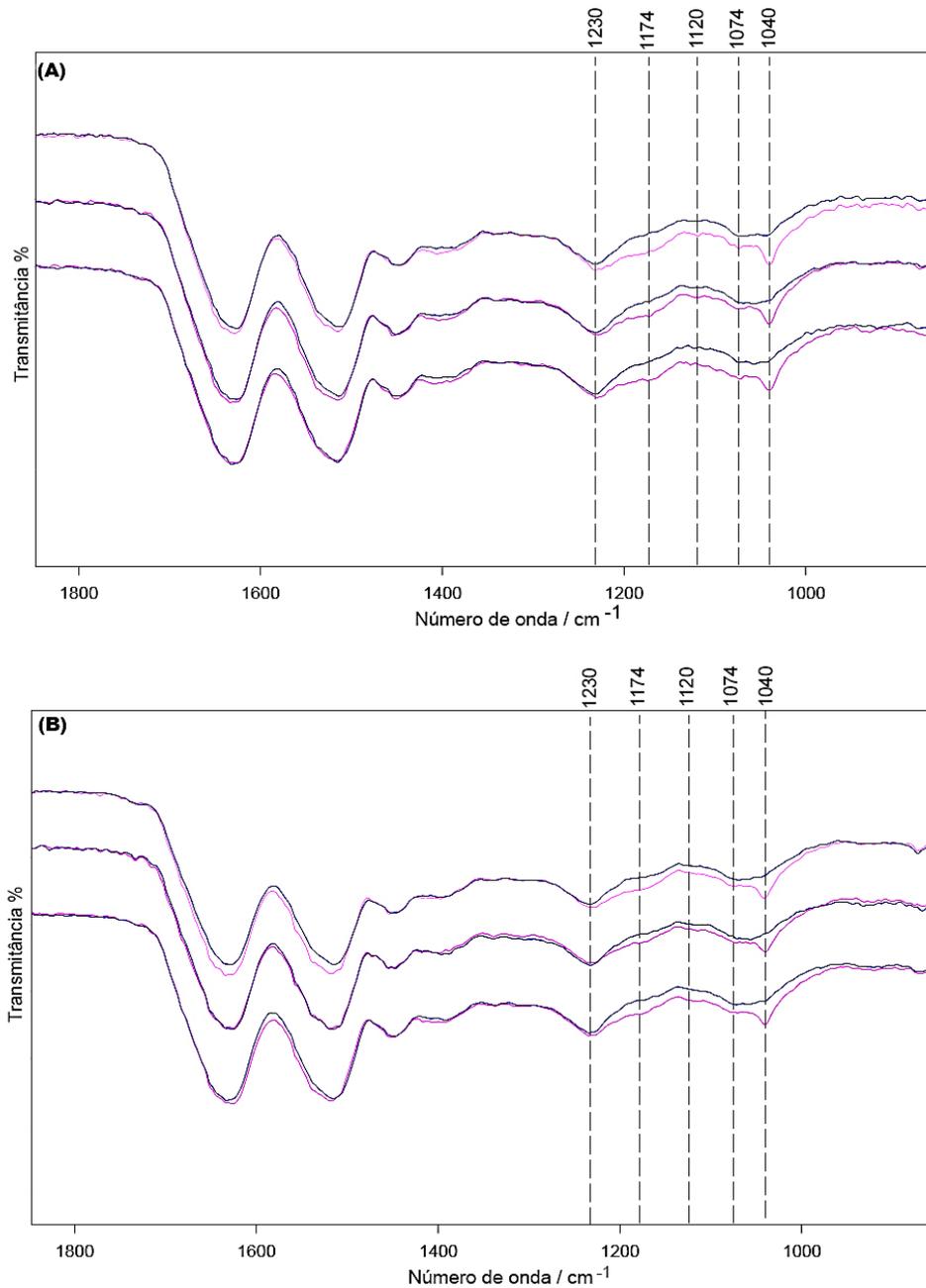
Fonte: ELABORADO PELO PRÓRIO AUTOR.

### ■ Tratamento descolorante

A ação do produto descolorante gerou no espectro vibracional no infravermelho algumas modificações estruturais (Figura 42), principalmente na faixa entre 1230 - 900 cm<sup>-1</sup>, esta região espectral compreende um conjunto de bandas relacionadas à oxidação da cistina, indicando fortemente cabelos que sofreram algum tipo de tratamento cosmético. Em 1040 cm<sup>-1</sup>, destaca-se o surgimento da banda relacionada ao estiramento simétrico S-O, e em 1174 cm<sup>-1</sup> é possível verificar um ombro na banda Amida III (1230 cm<sup>-1</sup>), essas duas bandas (1040 e 1174 cm<sup>-1</sup>) pertencem aos estiramentos simétrico e assimétrico do resíduo ácido cisteico, respectivamente. As bandas localizadas em 1120 e 1074 cm<sup>-1</sup> são características de dióxido (-SO<sub>2</sub>-) e monóxido de dissulfeto (-SO-),

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, 2001, KUZUHARA, 2013; ROBBINS, 2001).

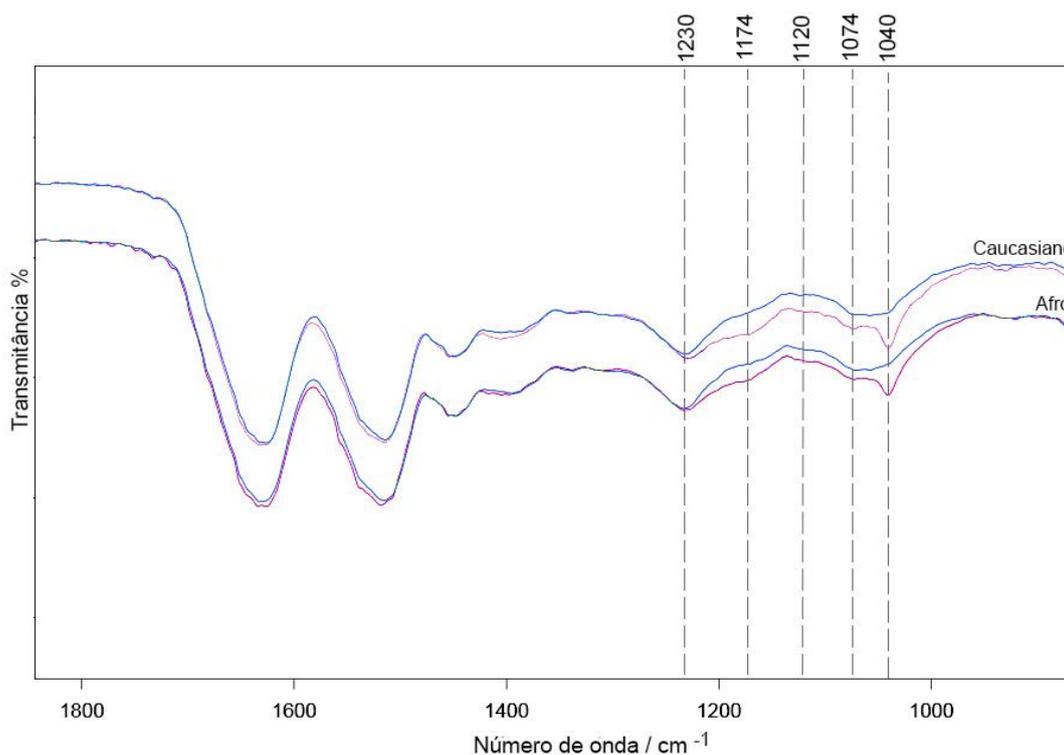
**Figura 42** - Sobreposição dos espectros vibracionais no infravermelho das triplicatas dos fios de cabelo sem tratamento (azul) e com tratamento descolorante (rosa). Paineis (A): caucasiano, Paineis (B): afro.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓRIO AUTOR.

A média dos espectros apresentados no painel A e B estão apresentadas na figura abaixo (Figura 43).

**Figura 43** – Sobreposição da média espectral no infravermelho dos fios de cabelo das duas etnias, sem tratamento (azul) e com tratamento descolorante (rosa).

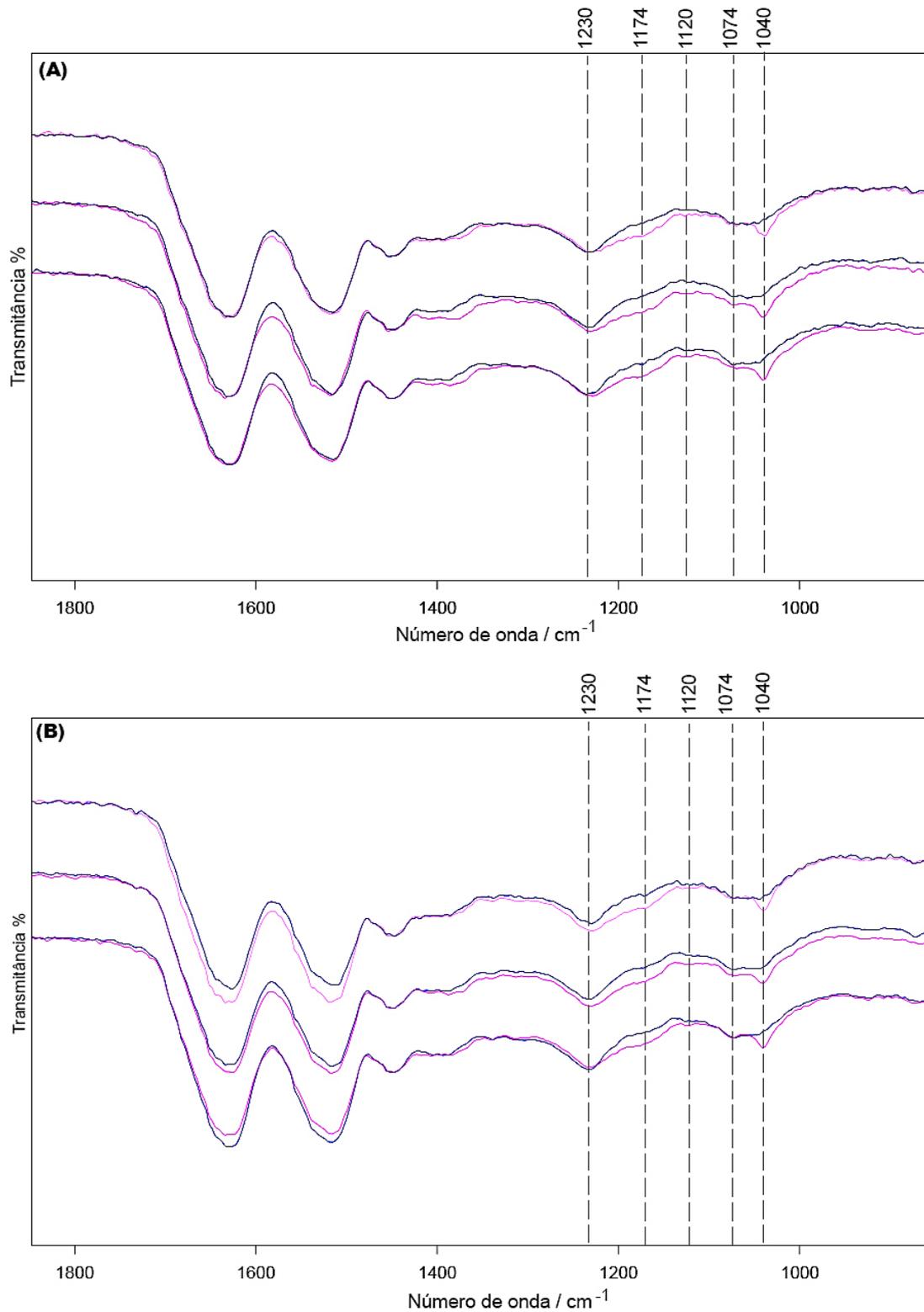


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

### ■ Tratamento de relaxamento

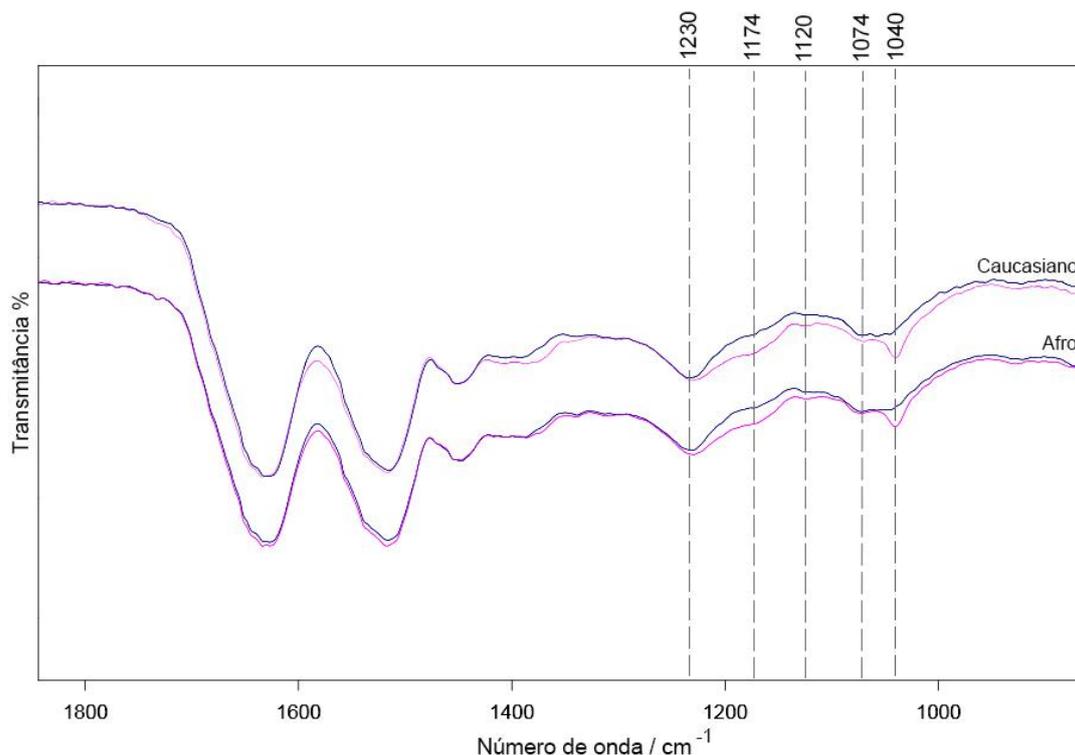
Os espectros vibracionais no infravermelho, antes e após o relaxamento, das triplicatas e suas médias estão apresentados nas Figuras 44 e 45 respectivamente. Apresentam características semelhantes aos espectros do fio descolorido, com modificações estruturais na região entre 1230 e 900 cm<sup>-1</sup>. Nesta faixa espectral são observadas bandas relacionadas ao resíduo ácido cisteico (-SO<sub>3</sub>) em 1174 e 1040 cm<sup>-1</sup>, bem como os óxidos de sulfato (-SO- e -SO<sub>2</sub>-) em 1077 e 1120 cm<sup>-1</sup>.

**Figura 44** - Sobreposição dos espectros vibracionais no infravermelho das triplicatas dos fios de cabelo sem tratamento (azul) e com tratamento de relaxamento (rosa). Painel (A): caucasiano. Painel (B): afro.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

**Figura 45** – Sobreposição da média espectral no infravermelho dos fios de cabelo das duas etnias, sem tratamento (azul) e com tratamento de relaxamento (rosa).

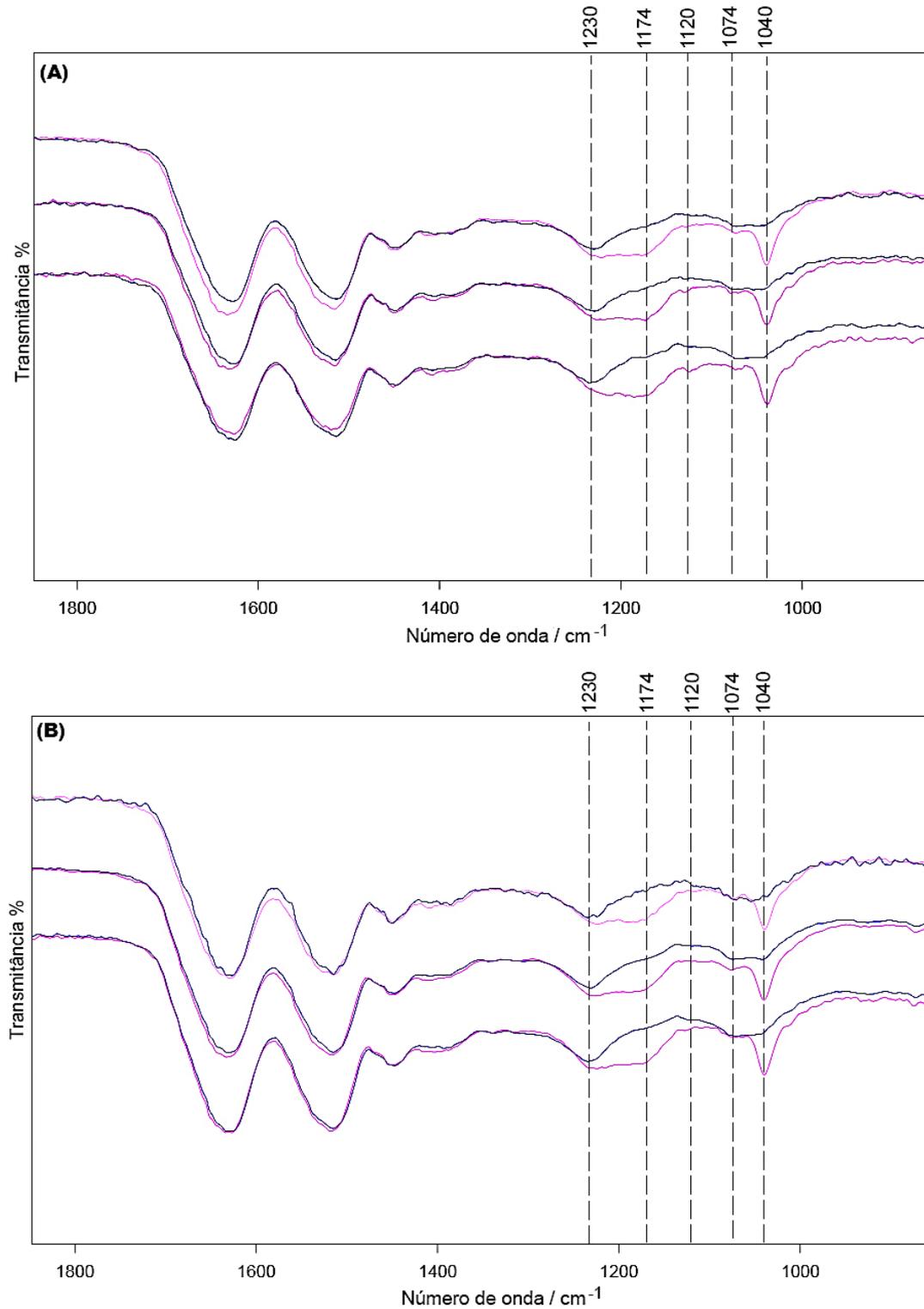


Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

### ■ Tratamento total

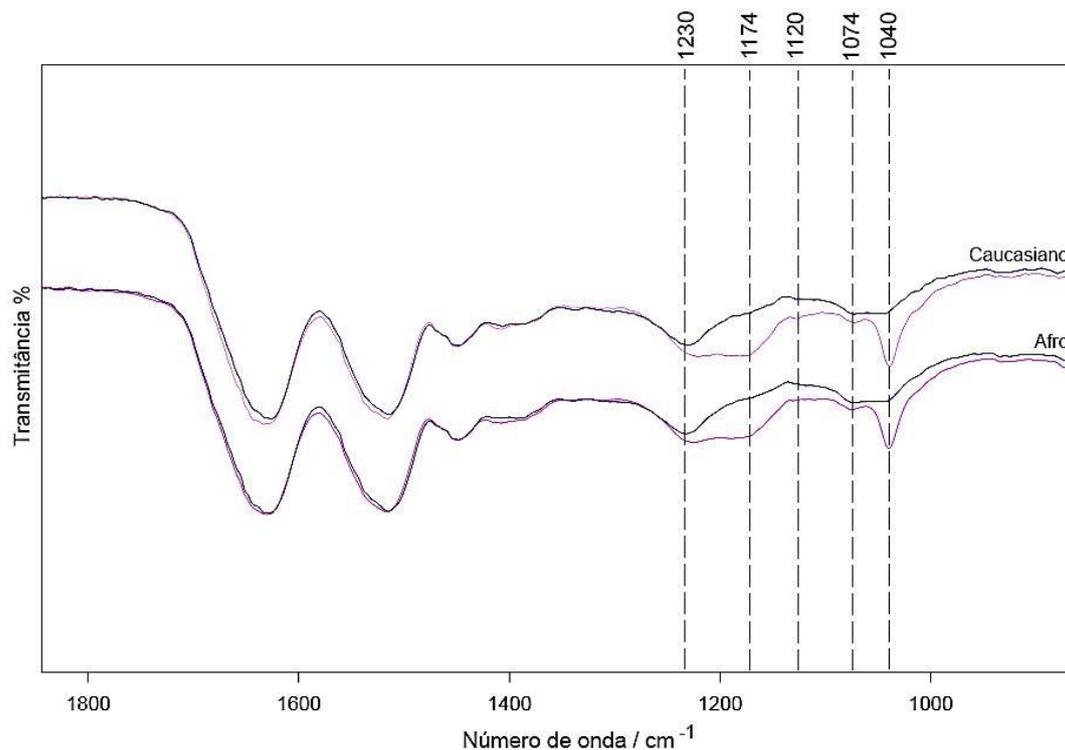
Espera-se uma maior alteração no espectro vibracional após a aplicação de todos os tratamentos em um mesmo fio. Os espectros mostrados na Figura 46 mostram com clareza as mudanças geradas nas intensidades de bandas da região que diz respeito às respostas da oxidação do resíduo de cistina ( $1230-900\text{ cm}^{-1}$ ); é visível a intensificação das bandas em  $1174\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{ S-O}$ ) e em  $1040\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}\text{ S-O}$ ). O modo vibracional amida III ( $1230\text{ cm}^{-1}$ ) aparece como uma sobreposição devido ao aumento na intensidade dessa banda em  $1174\text{ cm}^{-1}$ .

**Figura 46** - Sobreposição dos espectros vibracionais no infravermelho das triplicatas dos fios de cabelo sem tratamento (azul) e com tratamento total (rosa). Painel (A): caucasiano, Painel (B): afro.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

**Figura 47** – Sobreposição da média espectral no infravermelho dos fios de cabelo das duas etnias, sem tratamento (azul) e com tratamento total (rosa).



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR

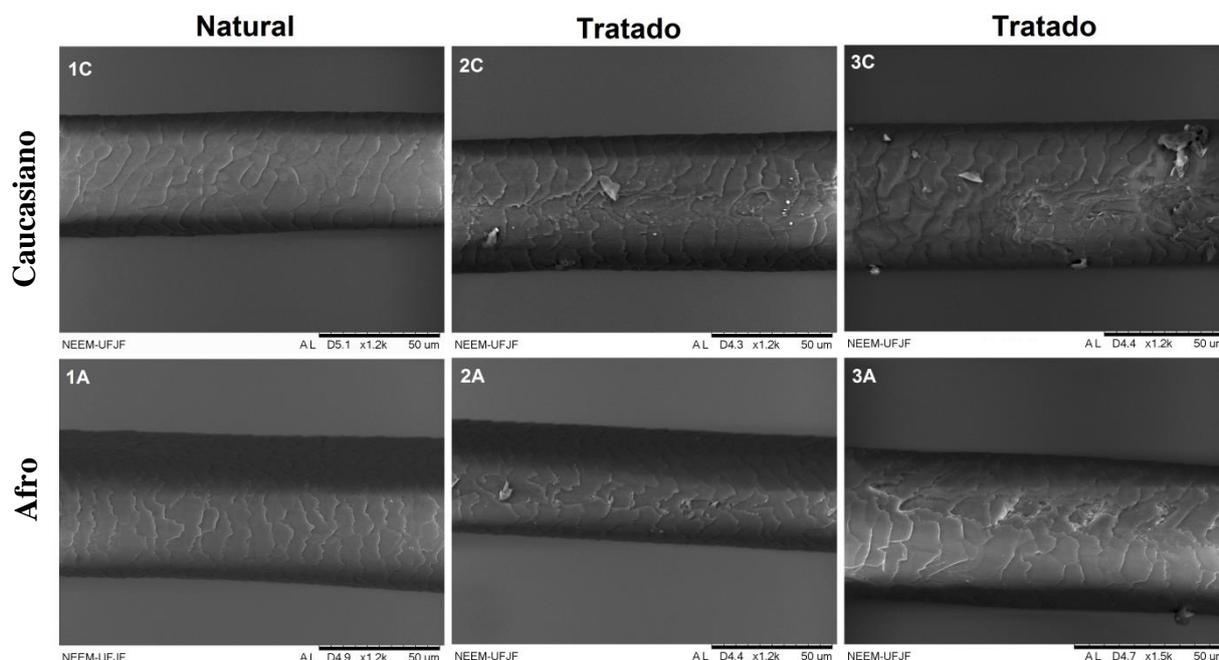
### 4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para investigar as modificações morfológicas na estrutura capilar foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (abreviada como MEV). Embora produtos e processos tais como descoloração, tratamento químico alisante e alisamento a base de calor possam ser usados para modificar a aparência e estilo do cabelo de acordo com o gosto pessoal, eles também contribuem muito para danos químicos e mecânicos nas fibras, levando à degradação das propriedades da fibra queratinosa. Como resultado, as fibras tornam-se fracas e mais susceptíveis a ruptura com o tempo, o que é incompatível com um cabelo saudável.

A Figura 48 apresenta imagens do fio de cabelo natural caucasiano e afro e suas alterações após o tratamento térmico. Nas imagens do cabelo natural (1C e 1A) é possível observar as cutículas fechadas e com contornos regulares, sem a presença visível de deterioração na estrutura. Porém, os fios submetidos ao calor, tanto caucasiano (2C e 3C) como o afro (2A e 3A), sofreram danos cuticulares com

características semelhantes, visto que as regiões cuticulares das duas etnias apresentam modificações longitudinais, como se estivessem sido removidas ou quebradas.

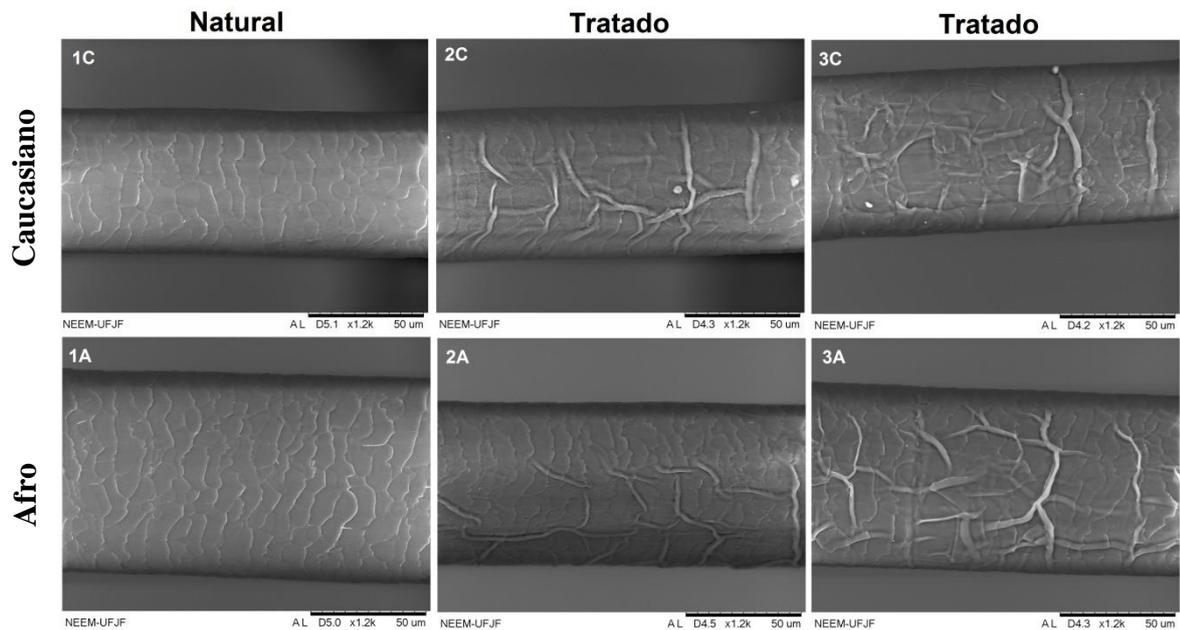
**Figura 48** - Microscopia eletrônica de varredura dos fios de cabelo branco caucasiano (C) e afro (A): Natural (1C, 1A) e com tratamento térmico (2C, 3C, 2A, 3A).



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Além de oxidar os resíduos de cistina da matriz do córtex, a descoloração enfraquece o complexo da membrana celular e os outros componentes capilares ricos em cistina, tais como a camada A e a exocutícula presentes na cutícula. Estas reações resultam na degradação dos componentes da cutícula e do córtex e, em última análise, na dissolução de proteínas destas regiões (ROBBINS, 2001). As imagens 2C, 3C, 2A e 3A da Figura 49 mostram essa degradação, causada por exposição de 40 minutos à solução clareadora, levando ao surgimento de filamentos de aspecto frisado e diminuição na definição das escamas cuticulares em algumas áreas da fibra, provavelmente gerada pela solubilização de proteínas presentes na cutícula.

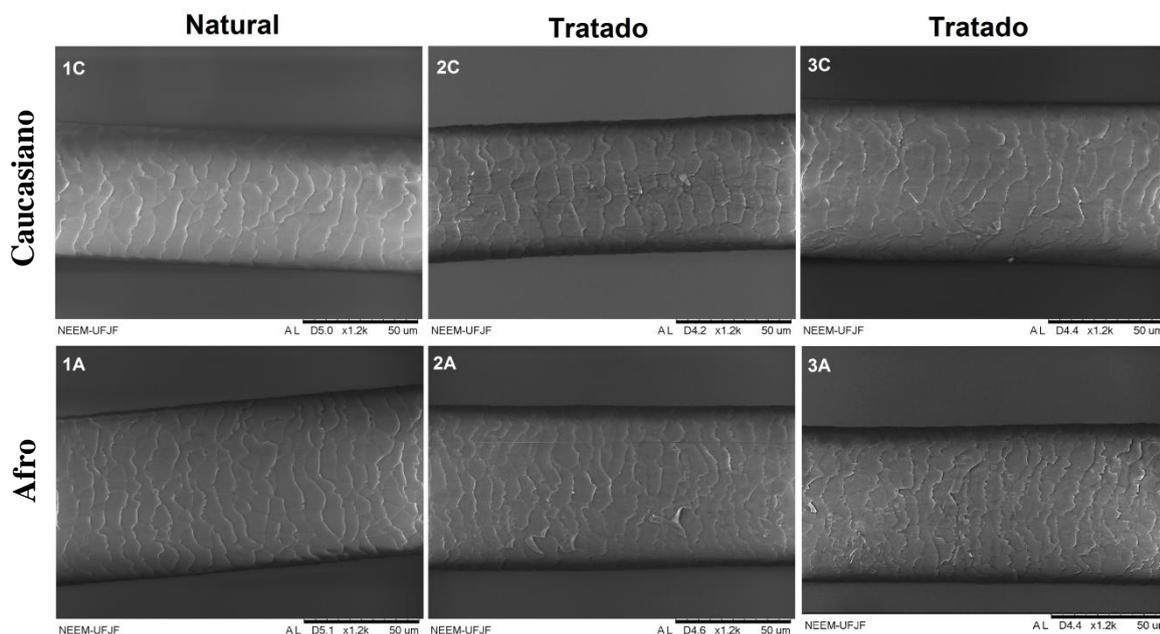
**Figura 49** - Microscopia eletrônica de varredura dos fios de cabelo branco caucasiano (C) e afro (A): Natural (1C, 1A) e com tratamento descolorante (2C, 3C, 2A, 3A).



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

A figura abaixo (Figura 50) exibe o resultado do tratamento de relaxamento, as imagens do cabelo natural caucasiano e afro, 1C e 1A, respectivamente mostram um fio saudável com cutículas seladas, porém os processos de redução e oxidação, presentes no procedimento de relaxação dos fios, geraram danos a fibra capilar. As imagens 2C, 3C, 2A e 3A demonstram algumas irregularidades, como o descolamento da cutícula em algumas áreas e pequenas ondulações em toda sua extensão, possivelmente provocadas pelo processo inicial de solubilização do material proteico.

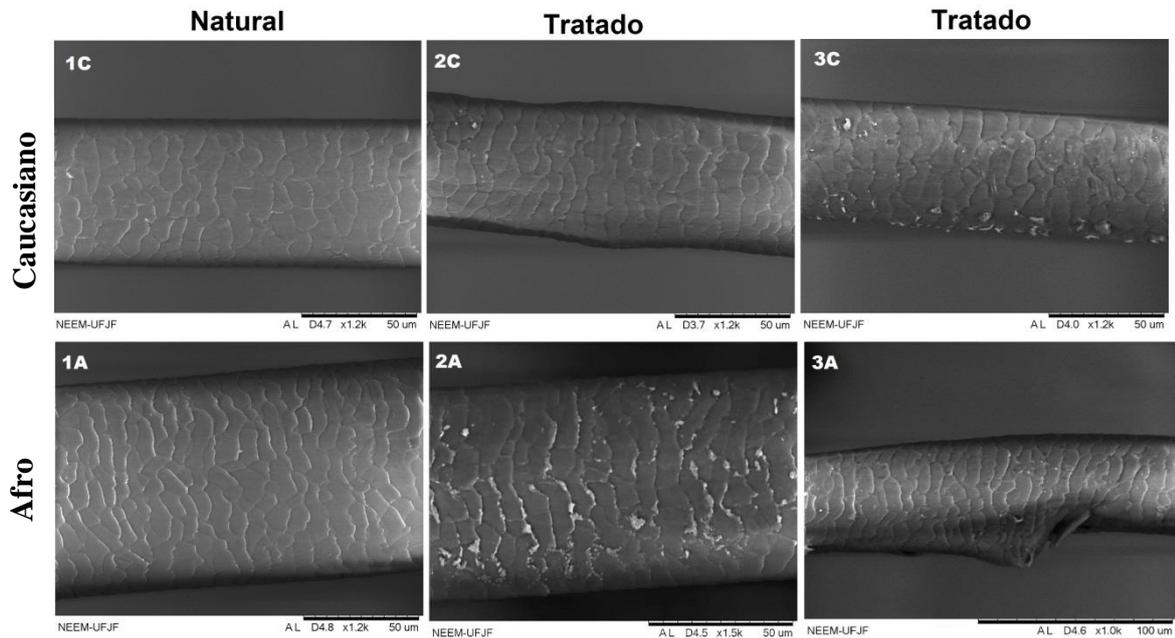
**Figura 50** - Microscopia eletrônica de varredura dos fios de cabelo branco caucasiano (C) e afro (A): Natural (1C, 1A) e com tratamento de relaxamento (2C, 3C, 2A, 3A).



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

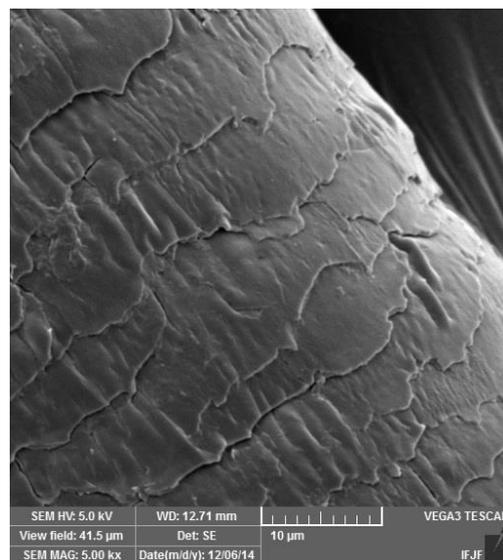
O resultado da aplicação dos três tratamentos (relaxamento, descoloração e calor) em um mesmo fio encontra-se na Figura 51. As microscopias do cabelo natural (1C e 1A) mostram um fio com contorno regular, cutículas em perfeito estado, e, em contrapartida, as imagens do tratamento total (2C, 3C, 2A, 3A) exibem fios com contorno irregular, cutículas desprendidas e deformadas, e possível danificação do material cortical. A explicação para tais efeitos pode ser apresentada por alguns fatores: o aumento do pH acarreta rupturas das ligações de hidrogênio gerando uma dilatação na fibra capilar, processo capaz de gerar dobras axiais criadas por esta dilatação extrema e, em seguida, desidratação rápida provocada pelo calor. Estas dobras são criadas devido a uma contração nas diferentes camadas de cutícula devido à lixiviação da matéria proteica solubilizada (ROBBINS, 2001). A Figura 52 demonstra mais claramente essas dobras na estrutura morfológica da fibra, provocadas também pelos mesmos tratamentos, porém trata-se de um cabelo preto.

**Figura 51** - Microscopia eletrônica de varredura dos fios de cabelo branco caucasiano (C) e afro (A): Natural (1C, 1A) e com tratamento total (2C, 3C, 2A, 3A).



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

**Figura 52** - Microscopia Eletrônica de Varredura do fio Caucasiano preto com tratamento total.



Fonte: ELABORADO PELO PRÓPRIO AUTOR.

Essas imagens corroboram o observado nos espectros vibracionais, os quais demonstraram que bandas relevantes foram modificadas após os tratamentos; estas modificações foram observadas em suas intensidades e posições, dependendo do tipo de procedimento realizado. Um destaque deve ser dado ao fato de que todos os espectros Raman apresentaram uma diminuição na banda S-S, o que leva a concluir que a fibra capilar foi prejudicada em sua estrutura e, assim, exibindo fisicamente desgastes e rupturas de suas cutículas, como visto nas microscopias apresentadas. Os tratamentos térmico e total foram os que mais geraram modificações espectrais, podendo relacionar estes resultados ao que foi notado nas microscopias eletrônicas das Figuras 48, 51 e 52.

## 5 – CONCLUSÕES

A espectroscopia Raman e a espectroscopia na região do infravermelho (modo ATR) mostraram-se eficazes na análise de amostras capilares. Os espectros vibracionais revelaram uma diferença predominante entre o cabelo virgem caucasiano e o cabelo virgem afro, diferença esta encontrada na intensidade do modo amida III, que é maior no espectro do cabelo afro, significando que a etnia possui um teor de estrutura espiral aleatório mais elevado do que o cabelo caucasiano. As técnicas espectroscópicas também foram eficientes na análise dos fios após os tratamentos químicos e físicos, sendo possível o estudo das modificações estruturais.

O rompimento das ligações de dissulfeto, demonstrado pela diminuição na intensidade da banda S-S, foi observado em todos os tratamentos, com maior proporção quando aplicado o tratamento térmico. A ruptura dessas ligações, provocada pela redução ou oxidação da fibra, levou à modificação na cadeia lateral do resíduo de cistina, formando o ácido cisteico, constatado pelo surgimento da banda S-O nos espectros vibracionais das amostras que receberam os dois tratamentos, descoloração e relaxamento, onde este último foi o que em maior grau gerou resíduos de ácido cisteico. A intensidade da banda amida III nos espectros Raman, apresentou aumento em todos os tratamentos, inferindo que uma parte da estrutura de conformação  $\alpha$ -hélice foi modificada principalmente para uma estrutura secundária espiral aleatória; este aumento de intensidade foi observado em maior grau após o tratamento de relaxamento. A ligação C-C está relacionada ao esqueleto polipeptídico, e o modo vibracional referente a este tipo de estiramento sofreu drástica diminuição de intensidade após o tratamento térmico, inferindo que este tipo de procedimento capilar causa severos danos à estrutura da fibra.

As espectroscopias vibracionais no infravermelho forneceram informações mais completas da região espectral referente ao ácido cisteico e seus intermediários, que são formados durante os processos de redução ou oxidação da fibra capilar. Em contrapartida, os espectros não oferecem dados significativos sobre as mudanças ocorridas nas estruturas secundárias de proteínas.

As imagens da microscopia eletrônica de varredura demonstraram alterações na superfície cuticular, onde cada tratamento seguiu um padrão de deformação. O tratamento térmico apresentou modificações longitudinais, como se as camadas de cutículas estivessem sido removidas ou quebradas; a descoloração provocou o

surgimento de filamentos na superfície do fio de cabelo juntamente com a diminuição da definição cuticular; o tratamento de relaxamento causou o descolamento de cutículas em algumas áreas e pequenas ondulações na extensão da fibra, e o tratamento total ocasionou a deformação das cutículas gerando contornos irregulares, cutículas desprendidas e com dobramentos axiais.

Os resultados demonstram que os tratamentos modificaram a estrutura conformacional da queratina, e que a soma destes é prejudicial à fibra, modificando química e fisicamente a estrutura capilar. Dentro dos procedimentos executados, conclui-se que os tratamentos que mais modificaram a estrutura capilar foram os tratamentos térmico e total, devido à maior modificação espectral e morfológica após a aplicação dos produtos cosméticos. Por fim, apesar de tais produtos serem destinados a mudarem positivamente a estrutura e a aparência do cabelo, acabam por consequência, gerando certos danos indesejáveis. A espectroscopia vibracional juntamente com a microscopia eletrônica de varredura foram ferramentas eficazes para a análise do nível de desgaste da fibra capilar.

## **6 - PERSPECTIVAS FUTURAS**

Através deste trabalho foi possível constatar os danos causados por variados tratamentos à fibra capilar, causando enfraquecimento, deterioração cuticular e perdas de propriedades do cabelo. A partir dos resultados obtidos, surgiram algumas indagações: será que os cosméticos existentes no mercado são capazes de recuperar as propriedades do fio? Será que apenas criam uma película envoltória? Ou tudo não passa de uma grande superstição, já que o cabelo é uma estrutura “morta”?

Para a recuperação da fibra capilar, há no mercado variados tipos de cosméticos com diversas substâncias em suas formulações. Dentre os ativos mais utilizados nas formulações estão os silicones e polímeros, óleos vegetais, filtros solares e queratinas, que prometem benefício à haste capilar, melhorando a elasticidade, retenção da umidade, proporcionando brilho, maciez, reestruturação e proteção.

O objetivo futuro é conseguir responder tais questões aqui abordadas, analisando a ação de variados tipos de cosméticos na estrutura capilar, e, por fim, conseguir avaliar se os produtos oferecidos aos consumidores são efetivamente capazes de recuperar a saúde 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. 2017.

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, 2009.

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, 2009.

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

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.

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

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

BARTON, P. M. J. **A forensic investigation of single human hair fibres using FTIR-ATR Spectrpscopy and chemometrics**. 2011, 337p. PhD (físico-química), QUT/Queensland University of Technology, Brisbane, 2011.

BENCKISER, R. Chemistry in your cupboard: veet. **The royal society of chemistry**, 2013. Disponível em: <http://www.rsc.org/learn-chemistry/resource/res00000014/veet?cmpid=CMP00000016>. Acesso em 17 abr. 2016.

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

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Agência nacional de vigilância sanitária. Resolução R. D. C. n. 3, de 20 de janeiro de 2012. Aprova o regulamento técnico “Listas de substâncias que os produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes não devem conter exceto nas condições e com as restrições estabelecidas”. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 17 de janeiro 2012. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/>. Acesso em: 23 out. 2016.

CLAERHOUT, S. A. **Atlas do cabelo**. L'Oreal Technique Professionnelle. CPI: Bélgica.

DARIO, M. F. **Desenvolvimento e avaliação de eficácia de nanoemulsão catiônica bioativa na proteção capilar aos danos foto-oxidativos**. 2016, 187p. Tese (doutorado em ciências farmacêuticas), USP/Universidade de São paulo, São Paulo, 2016.

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

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, 1997.

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

FRANÇA, S. A. **Caracterização dos cabelos submetidos ao alisamento/relaxamento e posterior tingimento**. 2014, 129p. USP/Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

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

GALLO, L. A. **Aminoácidos e proteínas**. Departamento de ciências biológicas, USP/Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. Disponível em: <http://docentes.esalq.usp.br/luagallo/aminoacidos%20e%20proteinas2012.htm>. Acesso em: 15 jul. 2016.

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

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

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, 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, 2005.

KUZUHARA, A. Analysis of structural changes in permanent waved human hair using Raman spectroscopy. **Biopolymers**, v. 85, n. 3, p. 274-283, 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, 2014.

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

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, 2013b.

LIU, H. L.; ZHAO, B. Y.; YU, W. D. Structural changes in slenderized yak hair induced by heat-humidity conditions using Raman spectroscopy. **Journal of molecular structure**, v. 1037, p. 57-62, 2013.

LOPES, J. L. S.; Garcia, A. F.; Damalio, J. C. P. **Estudos estruturais e funcionais de proteínas**. W Educacional Editora e Cursos Ltda.: Brasília, p 57.

MARCO, A. D. **La structure secondaire**. Luxemburgo, 2015. Disponível em: <<http://www.chim.lu/ch1025.php>>. Acesso em: 2 nov. 2016.

MEOTTI, F. C. **Estrutura Geral dos  $\alpha$ -aminoácidos**. USP/Universidade de São Paulo, 2005. Disponível em: [http://www2.iq.usp.br/docente/flaviam/Aulas/QBQ\\_0313/QBQ0313\\_Paolo\\_Nutri\\_2005\\_parte\\_II.pdf](http://www2.iq.usp.br/docente/flaviam/Aulas/QBQ_0313/QBQ0313_Paolo_Nutri_2005_parte_II.pdf). Acesso em: 22 ag. 2016.

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, G. C. **Propriedades físico-químicas de cabelo: avaliação de interações com corante e surfactantes**. 1989, 145p. Dissertação (mestrado em físico-química), UNICAMP/Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1989.

NAKANO, A. K. **Comparação de danos induzidos em cabelos de três etnias por diferentes tratamento**. 2006, 52p. Dissertação (mestrado em físico-química), UNICAMP/Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2006.

NOGUEIRA, A. C. S. **Foto-degradação do cabelo: influência da pigmentação da fibra**. 2008, 99p. Tese (doutorado em ciências). UNICAMP/Universidade estadual de Campinas, Campinas, 2008.

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

PANAYIOTOU, H. **Vibrational spectroscopy of keratin fibres : A forensic approach**. 2004, 143p. Tese (Doutorado em físico-química), QUT/Queensland University of Technology, Brisbane, 2004.

PAULA, C. M. S. S. **Alterações na ultra-estrutura do cabelo induzidas por cuidados diários e seus efeitos nas propriedades de cor**. 2001, 119p. Tese (doutorado em química). UNICAMP/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, 1951.

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

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

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, 1999.

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

RICHENA, M. **Alterações nos cabelos não pigmentados causadas por radiação ultravioleta, visível e infravermelha**. 2011, 78p. Tese (Mestrado em físico-química). UNICAMP/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, 2014.

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

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, 2013.

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

SANT'ANNA, A. L. S. **Estudo da deposição de ceramidas sobre a fibra capilar para o combate a danos cuticulares**. 2000, 68p. Dissertação (mestrado em química). UNICAMP/Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

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

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, 1997.

SILVA, E. M. **Caracterização físico-química e termoanalítica de amostras de cabelo humano**. 2012, 112p. Dissertação (mestrado em química). USP/Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

**SISTEMA TEGUMENTAR**. Disponível em: <http://www.auladeanatomia.com/novosite/sistemas/sistema-tegumentar/>. Acesso em: 8 ago. 2016.

SOUZA, N. L. G. D. **Estudo da degradação de polímeros e blendas aplicados à bovinocultura**. 2015, 172p. Tese (doutorado em química). UFJF/Universidade Federal de Juiz de Fora, 2015.

TIRADO-LEE, L. **The science of curls**. 2014. Disponível em: <https://helix.northwestern.edu/blog/2014/05/science-curls>. Acesso em: 5 out. 2016.

TOBIN, D. J. Biochemistry of human skin-our brain on the outside. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 1, p. 52-67, 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. 2016.

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, 2009.

WAGNER, R. C. C. **A estrutura da medula e sua influência nas propriedades mecânicas e de cor do cabelo.** 2006, 84p. tese (doutorado em química). UNICAMP/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, 2007.

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

YANG, F-C.; ZHANG, Y.; RHEINSTÄDTER, M. C. The structure of people's hair. **PeerJ**, p. 1-19, 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, 2011.

ZHOU, A. J. Secondary structure estimation and properties analysis of stretched Asian and Caucasian hair. **Skin Research and Technology**, v. 21, p. 119-128, 2015.

ZHOU, Y. 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, 2011.