UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

ELISABETE MIRANDA DA SILVA

**Caracterização Físico-Química e Termoanalítica
de amostras de Cabelo Humano**

Versão Corrigida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
17/02/2012

ELISABETE MIRANDA DA SILVA

**Caracterização Físico-Química e Termoanalítica de
amostras de Cabelo Humano**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre em
Química (Química Analítica)*

Orientador: Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos

São Paulo

2012

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Silva, Elisabete Miranda da
S586c Caracterização físico-química e termoanalítica de amostras
de cabelo humano / Elisabete Miranda da Silva. -- São Paulo,
2012.
112p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Matos, Jivaldo do Rosário.

1. Análise térmica : Química I. T. II. Matos, Jivaldo do
Rosário, orientador.

543.086

CDD

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**“Caracterização físico-química e termooanalítica de
amostras de cabelo humano”**

ELISABETE MIRANDA DA SILVA

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à
obtenção do grau de Mestre em Ciências – Programa: Química.

Aprovado (a) por:

Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. Maria Encarnación Vázquez Suárez Iha
Mackenzie

Profa. Dra. Adriana Karla Cardoso Amorim Reis
UNIFESP - Diadema

SÃO PAULO
04 de junho de 2012

**...E quando chegardes a dominar os impulsos da impaciência, da cólera ou desespero, dizei,
com justa satisfação: “Eu fui o mais: forte!”...**

Lacordaire, Havre, 1863.

Evangelho Segundo o Espiritismo

A Deus...

À minha querida Mãe e Amiga Izabel por sua Fé, Carinho, Amor e Coragem incondicionais.

**Ao meu amado Amigo, Esposo e Cúmplice José Cícero pelo Companheirismo, Amor,
Paciência e Respeito.**

**Agradeço a paciência, amizade e companheirismo do Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos e
Profa. Dra. Lucildes Pita Mercuri, que a Luz de Deus brilhe sempre sobre vossos caminhos.**

Muito obrigada!

**Ao meu Pai João Romeu da Silva pelo apoio aos estudos e educação dedicados a mim desde
meu nascimento, sem sua presença e preocupação eu não teria chegado até aqui.**

**Aos meus Irmãos e Amigos Elizangela e Douglas pelo carinho e preocupação, que a mão do
Senhor os proteja sempre.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Instituto de Química – USP e a todos os funcionários e docentes da Graduação e Pós Graduação pela paciência e respeito durante tantos anos. Em especial ao Sr. Edson do Setor de alunos da Graduação e a Sra. Cibele do Setor de Pós Graduação.

Ao Prof. Dr. Josef Wilhelm Baader, pela atenção, paciência e apoio.

Agradeço ao meu chefe da UNIFESP, Cláudio pela compreensão, apoio e carinho.

A todos os meus amigos da UNIFESP que estão ao meu lado incentivando sempre. Palloma, Wilson, Rogéria, Elenice, Cristiane, Edcarlos, Rodolfo, Reginaldo, Érica, Rodrigo, Sérgio, Cátia, Cláudia, Auro, Rhafael, Robson, Rosângela e estagiárias.

Aos companheiros do LATIG muito obrigada, pelos ensinamentos de vida com que me presentearam. Em especial aos meus amigos Elder, Naty, Fernanda, Dileize, Carina, André, Mery, Flor e Dulce.

Ao Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Brasil, pelo uso do SPM (FAPESP proc.# 95/5651-0) e à Profa. Dra. Maria Cecília Salvadori pela atenção.

A Profa. Dra. Luci Diva Brocardo Machado do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN.

Ao CENA – USP, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, em especial ao Prof. Dr. Dário Santos Júnior.

Ao Instituto de Geociências –USP, em especial ao Dr. Flávio Machado de Souza Carvalho.

Aos componentes da banca examinadora.

Ao CNPq.

(Silva, E. M. S.) **Caracterização Físico-Química e Termoanalítica de amostras de Cabelo Humano.** 2012. 112p. Dissertação- Programa de Pós Graduação em 17/02/2012. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

RESUMO

Esta dissertação apresenta a caracterização físico-química e termoanalítica de amostras de cabelo humano. Estudos comparativos entre amostras de queratina comercial e de cabelo caucasiano, oriental, tratados, naturais foram realizados para um melhor entendimento de suas características e comportamento. Para a caracterização das amostras foram utilizadas técnicas como AE, espectroscopia de absorção no infravermelho, difratometria dos raios X, MEV, AFM e análise térmica. Os resultados de análise elementar e espectroscopia no infravermelho não permitem diferenciar as amostras quanto à etnia, sexo, idade ou coloração da fibra. A pulverização das amostras facilita a realização dos ensaios de caracterização, porém amostras na forma de fio são mais adequadas para os estudos de DSC. As imagens de MEV e AFM evidenciaram grandes variações na estrutura superficial de amostras de cabelo natural e submetidas a tratamentos de beleza. Os resultados de análise térmica forneceram informações quanto ao comportamento térmico do cabelo, em relação à desidratação, região da transição vítrea e as etapas de decomposição térmica das amostras na forma fio e pó. O cabelo possui elevada concentração de queratina, como descrito na literatura, independente da matriz, e quando submetido a processos de modelagem, que envolvam elevada temperatura (secadores, piastra/prancha e baby liss) pode sofrer danos irreversíveis à estrutura da fibra capilar.

Palavras chave: Cabelo humano, caracterização, análise térmica.

(Silva, E. M. S.) **Physical-Chemical Characterization samples of Human Hair.** 2012. 112p. Master Thesis- Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ABSTRACT

This dissertation presents the physico-chemical and thermoanalytical characterization of human hair samples. Comparative studies of samples of commercial keratin and caucasian, oriental, treated, natural hair were conducted to better understand their characteristics and behavior. For the sample characterization were used elemental analysis, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, SEM, AFM and thermal analysis techniques. The results of elemental analysis and infrared spectroscopy did not vary between samples with respect to ethnicity, age, color fiber and belonged to individuals male or female. Samples in powder form facilitate the testing of characterization, but in the form of wire samples are more suitable for DSC studies. The SEM and AFM images showed large variations in the surface structure of samples subjected to natural hair and beauty treatments. The thermal analysis results provide information about the thermal behavior of hair, compared to dehydration, glass transition region and thermal decomposition steps of samples in wire and powder form. The hair has a high concentration of keratin, as described in the literature, regardless of the array. And, when subjected to modeling processes involving high temperature and (dryers, piastre / board and baby liss) can cause irreversible damage to the structure of the hair fiber.

Key Words: Human Hair, characterization, thermal analysis.

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1. Representação gráfica dos diversos ramos do setor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos produzidos no Brasil.....	20
Figura 2.1. Partes principais do folículo piloso e camadas do fio de cabelo humano.....	23
Figura 2.2. Imagem óptica do bulbo capilar humano.....	24
Figura 2.3. Principais fases do ciclo de crescimento do cabelo: A – Anágena; B – Catágena; C – Telógena; D – término da fase Telógena.....	27
Figura 2.4. Fórmula estrutural do aminoácido cistina.....	28
Figura 2.5. Imagens de MEV de um corte transversal de cabelo oriental (A) e caucasiano (B).....	29
Figura 2.6. Secções transversais de cabelo humano. (A) cabelo oriental, (B) cabelo caucasiano e (C) cabelo afro.....	30
Figura 2.7. Ponte dissulfeto na cisteína e pontes de Hidrogênio entre as cadeias de polipeptídeos.....	32
Figura 3.1. Ilustração do Moinho Criogênico.....	33
Figura 3.2. Imagem esquemática do tubo de policarbonato do moinho criogênico.....	33
Figura 3.3. Esquema comparativo entre (A) microscopia óptica e (B) microscopia eletrônica de varredura.....	36
Figura 3.4. Diagrama esquemático do microscópio de força atômica (1) laser de diodo; (2) <i>cantilever</i> ; (3) espelho; (4) fotodetector, (5) programa; (6) <i>scanner</i> com a amostra.....	39

Figura 3.5.	Ilustração esquemática da AFM modo de contato.....	40
Figura 3.6.	Curvas características obtidas por Termogravimetria: (a) isotérmica; (b) quase-isotérmica; (c) dinâmica.....	45
Figura 3.7.	Curvas TG/DTG de uma amostra padrão de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	45
Figura 3.8.	Curvas TG/DTG com eventos sobrepostos.....	46
Figura 3.9.	Curva DSC e T de amostra de In° (padrão) obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 e $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$	49
Figura 3.10.	Curvas DSC do padrão de colesterol obtidas em atmosfera dinâmica de N_2 e $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ em DSC por: (A) compensação de potência e (B) fluxo de calor.....	50
Figura 3.11.	Eventos característicos em uma curva DSC.....	51
Figura 6.1.	Espectros de absorção no infravermelho de amostras de queratina e cabelos CNFf e CNFp.....	63
Figura 6.2.	Espectros de absorção no infravermelho de amostras de queratina e cabelos CNMf ^b e CNMp ^b	64
Figura 6.3.	Espectros de absorção no infravermelho de amostras de cabelo CNMp, ONFp e CNFp.....	65
Figura 6.4.	Difratogramas de raios X das amostras de cabelos: CTFp, CNFp e ONFp, CNMP ^a e CNMp ^b	66
Figura 6.5.	Imagens de MEV de amostra de cabelo CTFf. (A) Aumento de 800 vezes, (B) e (C) aumento de 2.500 vezes.....	67
Figura 6.6.	Imagens de MEV de amostra de cabelo CTFp. (A) Aumento de 500 vezes, (B) aumento de 1.000 vezes e (C) aumento de 3.000 vezes.....	67

Figura 6.7.	Imagens de MEV de amostra de cabelo CNMf ^a . (A) Aumento de 300 vezes, (B) aumento de 1.500 vezes e (C) com aumento de 4.500 vezes.....	68
Figura 6.8.	Imagens de MEV de amostra de cabelo CNMp ^a . (A) Aumento de 500 vezes, (B) aumento de 3.000 vezes e (C) aumento de 10.000 vezes.....	69
Figura 6.9.	Imagens de MEV de amostra de cabelo OTFf. (A) Aumento de 1.000 vezes, (B) aumento de 2.500 vezes e (C) com aumento de 3.700 vezes.....	70
Figura 6.10.	Imagens de MEV de amostra de cabelo OTFp. (A) Aumento de 1.000 vezes, (B) aumento de 3.000 vezes e (C) com aumento de 20.000 vezes.....	71
Figura 6.11.	Imagem de AFM da amostra de cabelo CTFf.....	71
Figura 6.12.	Imagem da tela do programa AFM com vista esquemática da amostra de cabelo CTFf.....	72
Figura 6.13.	Imagem tridimensional obtida por AFM da amostra de cabelo CTFf (com piastra/ prancha).....	73
Figura 6.14.	Imagem obtida de AFM com a imagem tridimensional da amostra de cabelo CTFf (com piastra/ prancha).....	73
Figura 6.15.	Imagem tridimensional obtida por AFM de amostra de cabelo CNFf.....	74
Figura 6.16.	(A) Imagem da amostra CNFf por AFM e (B) as correções realizadas na imagem (A).....	74
Figura 6.17.	Imagem da tela do programa do AFM de uma amostra de cabelo CNFf.....	75

Figura 6.18.	Imagem tridimensional obtida por programa AFM de amostra de cabelo CNFf.....	75
Figura 6.19.	Imagem obtida de AFM de uma amostra de cabelo CNFf com piastra/ prancha.....	76
Figura 6.20.	Imagem obtida por AFM de uma amostra de cabelo CNMf ^a ..	76
Figura 6.21.	(A) Imagem da amostra CNMf ^a por AFM e (B) as correções realizadas na imagem (A).....	77
Figura 6.22.	Imagem da tela do programa AFM e vista lateral da cutícula de amostra de cabelo CNMf ^a	77
Figura 6.23.	Imagem tridimensional obtida por AFM de amostra de cabelo CNFf.....	78
Figura 6.24.	Imagem obtida por AFM de amostra de cabelo ONFf.....	78
Figura 6.25.	Imagem da tela do programa AFM e vista esquemática de amostra de cabelo ONFf.....	79
Figura 6.26.	Imagem tridimensional obtida por programa do AFM de amostra de cabelo ONFf.....	79
Figura 6.27.	Imagem obtida por AFM de amostra de cabelo OTFf.....	80
Figura 6.28.	Imagem de AFM e vista lateral esquemática do fio de uma amostra de cabelo OTFf.....	81
Figura 6.29.	Imagem tridimensional obtida por programa AFM de amostra de cabelo ONFf.....	81
Figura 6.30.	Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min, sob atmosfera dinâmica de ar de amostra de cabelo CTFf.....	83
Figura 6.31.	Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min, sob atmosfera dinâmica de ar de amostra de cabelo CTFp.....	84

Figura 6.32.	Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min, sob atmosfera dinâmica de ar da amostra de queratina.....	85
Figura 6.33.	Curvas: (A) TG e (B) DTG das amostras de queratina e cabelos CTFf , CTFp.....	86
Figura 6.34.	Curvas DSC de amostras de queratina e de cabelos CTFf, CTFp.....	87
Figura 6.35.	Curvas DSC com ênfase no intervalo da transição vítrea (T_g) de amostras de cabelo na forma fio (CTFf) e pó (CTFp).	89
Figura 6.36.	Curvas TG e DSC obtidas a 10°C/min da amostra de cabelos humanos CTFp.....	90
Figura 6.37.	Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C/min a partir de amostra de cabelo CTFp.....	91
Figura 6.38.	Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C/min a partir de amostra de cabelo CNMf ^b	92
Figura 6.39.	Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C/min de amostra de cabelo OTFf.....	93
Figura 6.40.	Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C/min de amostra ONFf.....	94
Figura 6.41.	Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C/min da amostra OTFf.....	95
Figura 6.42.	Curvas DSC de quatro ciclos de aquecimentos consecutivos a 5°C/min da amostra de cabelo CTFf.....	96
Figura 6.43.	Curvas TG de amostra de cabelo caucasiano em diversas razões de aquecimento, 5, 7,5, 15 e 20°C.....	97

Figura 6.44. a) Sobreposição das curvas TG. b) Gráfico de $\log \beta$ vs $1/T$.
c) Gráfico de $G(x)$ vs tempo reduzido. Resultados para a
etapa de desidratação da amostra de cabelo CNFf.....

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1.	Os principais países com destaque na economia mundial no setor cosmético, ano de 2011.....	20
Tabela 2.1.	Diferenças fisiológicas entre cabelos étnico (afro), caucasiano e oriental.....	30
Tabela 3.1.	Modos do SPM.....	38
Tabela 3.2.	Propriedades Físicas, Técnica Derivada e Abreviaturas empregadas em Análise Térmica.....	42
Tabela 5.1.	Lista das amostras de cabelo e queratina empregadas para a caracterização.....	57
Tabela 6.1.	Resultados de AE das amostras de cabelos empregadas para a caracterização.....	62
Tabela 6.2.	Resultados da degradação térmica e pirólise de amostras de cabelo humano.....	83

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABIHPEC	Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
HPPC	Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos
CMC	Complexa camada celular
IF	Filamento intermediário
AA	<i>Alopecia areata</i>
SPM	Microscopia de varredura por sonda
AFM	Microscopia de Força Atômica
TG	Termogravimetria
T_g	Transição Vítreas
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	Análise Térmica Diferencial
Tr	Temperatura de referência
T_{onset}	Temperatura inicial de um evento em Análise Térmica
T_{midset}	Temperatura intermediária de um evento em Análise Térmica
T_{endset}	Temperatura final de um evento em Análise Térmica

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	19
2.	REVISÃO DE LITERATURA.....	21
2.1.	A INFLUÊNCIA DOS CABELOS NA HISTÓRIA.....	21
2.2.	CABELO.....	21
2.3.	PELE.....	22
2.4.	CICLO DO CABELO.....	25
2.5.	MORFOLOGIA DO CABELO.....	27
2.6.	FISIOLOGIA DO CABELO.....	29
2.7.	A QUÍMICA DO CABELO.....	31
3.	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	33
3.1.	MOINHO CRIOGÊNICO.....	33
3.2.	ANÁLISE ELEMENTAR (AE).....	34
3.3.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	34
3.4.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	34
3.5.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	36
3.6.	MICROSCOPIA DE VARREDURA POR Sonda (SPM).....	37
3.6.1	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	38
3.7.	ANÁLISE TÉRMICA.....	41
3.7.1.	TERMOGRAVIMETRIA (TG).....	44
3.7.2.	TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG).....	46
3.7.3.	FATORES QUE AFETAM AS CURVAS TG/ DTG.....	47
3.7.4.	ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA).....	47
3.7.5.	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	48
3.7.6.	CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA A PARTIR DA TG/DTG.....	51
3.7.7.	ESTUDO CINÉTICO A PARTIR DE CURVAS TG ISOTÉRMICAS	53
4.	OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS.....	55

5.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	56
5.1.	AMOSTRAS.....	56
5.1.	AMOSTRAS DE CABELO EM FIO E PÓ.....	56
5.2.	ANÁLISE ELEMENTAR.....	57
5.3.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	58
5.4.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	58
5.5.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	58
5.6.	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	58
5.7.	ANÁLISE TÉRMICA.....	59
5.7.1.	TERMOGRAVIMETRIA E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/ DTG).....	59
5.7.2.	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	59
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
6.1.	ASPECTOS GERAIS DA AMOSTRA.....	61
6.2.	ANÁLISE ELEMENTAR (AE).....	61
6.3.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	62
6.4.	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	66
6.5.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	66
6.6.	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	71
6.7.	ANÁLISE TÉRMICA.....	82
7.	CONCLUSÃO.....	99
8.	REFERÊNCIAS.....	101
9.	SÚMULA CURRICULAR.....	107

1. INTRODUÇÃO

Com a abertura do mercado mundial a partir da década de 90, no Brasil a Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (HPPC) passou por grandes transformações. A competição acirrada pelo mercado mudou a ideia das Empresas do setor, de apenas venderem produtos, mas a necessidade de fidelizar um consumidor cada vez mais exigente e para isso, iniciou-se um crescente aumento em investimentos em tecnologia, inovação, processos industriais, pessoal qualificado e aumento da produção o que resultou em preços mais acessíveis ao consumidor.

Um diferencial do Brasil perante o mundo é a vasta biodiversidade que pode ser estudada aliada às ideias de respeito com o meio ambiente e sustentabilidade este fato também trouxe um aumento nas exportações no setor de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos.

Todos os produtos da HPPC são regulamentados pela legislação sanitária e fiscalizados pela ANVISA.

Em relação ao mercado mundial de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos, conforme dados do Euromonitor de 2010, o Brasil ocupa a terceira posição (Tabela 1.1). É o primeiro mercado em desodorante, produtos infantis e perfumaria; segundo mercado em produtos para higiene oral, proteção solar, masculinos, cabelos e banho; terceiro em maquiagens em geral; quarto em pele e quinto em depilatórios (ABIHPEC, 2011).

De acordo com a ABIHPEC, Associação Brasileira das Indústrias de Higiene Pessoal e Cosméticos, 24,9% (Figura 1.1) da produção nacional é voltada para produtos para os cabelos, isto porque o Brasil é formado por uma mistura de raças, com diversos tipos de cabelos, do afro, ondulado até o liso, tons claros aos escuros, toda esta variedade leva as Empresas do setor aumentarem as pesquisas para a obtenção de produtos mais específicos que se adequem às necessidades dos consumidores. Outro importante dado é o aumento da demanda de produtos para cabelo pelo público masculino.

Tabela 1.1. Os principais países com destaque na economia mundial no setor cosmético, ano de 2011.

Países		2010 US\$ Bilhões (preço ao consumidor)	Crescimento (%)	Participação (%)
1	EUA	59,8	1,7	16,0
2	Japão	43,8	6,8	11,7
3	Brasil	37,4	30,1	10,0
4	China	23,6	10,8	6,3
5	Alemanha	17,7	-2,0	4,7
6	França	15,9	-3,8	4,2
7	Reino Unido	15,3	3,4	4,1
8	Rússia	12,5	15,0	3,3
9	Itália	12,0	-4,5	3,2
10	Espanha	10,4	-5,3	2,8
Total		248,3	6,3	66,3
Mundo		374,3	7,0	-

Fonte adaptada: (ABIHPEC, 2011).

Figura 1.1. Representação gráfica dos diversos ramos do setor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos no Brasil (ABIHPEC, 2011).

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. A INFLUÊNCIA DOS CABELOS NA HISTÓRIA

Os cabelos têm influência marcante na sociedade desde os tempos antigos, representavam não somente um adorno da vaidade, mas também indicavam posição de poder. No Egito Antigo, os nobres raspavam os cabelos para evitar o desconforto causado pelos piolhos, e perucas eram fabricadas com os cabelos dos escravos. Aplicavam sobre os fios óleos e gorduras perfumados, pois com as altas temperaturas o agradável odor era liberado.

2.2. CABELO

O cabelo está presente em mais de 80% da superfície corporal, tem a função de adornar, proteger atuando como isolante térmico, barreira para a radiação UV dos raios solares através da melanina presente na fibra capilar e abrasão mecânica. Além disso, tem um papel na comunicação psicossocial, saúde, fertilidade e sexualidade (POZEBON; DRESSLER; CURTIUS, 1999; KRAUSE; FOITZIK, 2006 e ROBBINS, 2002).

O cabelo, pêlo em outras partes do corpo também pode ter função protetora e de adorno. Sobrancelhas inibem a entrada do suor ou outro material nos olhos, protegem a parte óssea dos raios solares e auxiliam na comunicação e expressão de emoções. Cílios também são importantes adornos, protegem os olhos dos raios solares e de objetos estranhos e auxiliam na comunicação. Os pêlos nasais filtram o ar inspirado e retardam o fluxo de ar dentro do sistema respiratório, permitindo assim o aquecimento ou resfriamento do ar antes do mesmo entrar no corpo. A função geral de todos os pêlos é como receptor sensorial, pois todos estão ligados às terminações de nervos sensoriais o que aumenta a proteção da cabeça quando necessário (ROBBINS, 2002; POZEBON; DRESSLER; CURTIUS; 1999).

Cientificamente o cabelo já vem sendo objeto de estudo em diversas áreas:

- Toxicologia Forense, esclarecimento de crimes envolvendo uso de drogas (SPIEHLER, 2000);
- Na identificação humana;
- Estudo da contaminação de populações por metais pesados, como chumbo, mercúrio, arsênio, entre outros (POZEBON; DRESSLER; CURTIUS, 1999);
- Como biomarcador para contaminantes ambientais metais ou demais substâncias químicas de interesse (POZEBON; DRESSLER; CURTIUS, 1999);
- Investigações nutricionais e de dietas;
- Toxicologia e ação química em produtos de cuidados para cabelos (YAMAUCHI; OKAZAKI, 2007; GITIS *et al*, 2007);
- Na medicina, uso de produtos para cabelo e relações com surgimento de patologias em pacientes (JONES; STEINERT, 1996);
- Arqueologia, o significado dos cabelos para a época, nutrição, elementos contaminantes da época em estudo (TOBIN, 2005).

2.3. PELE

A pele é o maior órgão do corpo humano apresenta uma área total que varia de 2.500 cm² (em recém-nascido) a 18.000 cm² e 25.000 cm² (adulto). Sua espessura pode variar de 1,5 mm a 4,0 mm, com peso seco médio de 2,0 a 4,0 Kg e pode atingir 16% do peso corporal. No corpo humano há basicamente dois tipos de pele, a glabra, lisa sem pelos, com espessa camada queratínica presente nas palmas das mãos e solas dos pés e a pele pilificada, mais delgada, apresentando reentrâncias específicas, como o folículo piloso dos pêlos, cabelos e barba (DERMATOLOGIA, 2012; HARRIS, 2003).

A pele é uma camada protetora da parte orgânica interna contra agressões externas e uma barreira contra substâncias estranhas ao nosso organismo. Esta camada protetora consiste basicamente de três unidades, a epiderme, a derme e a hipoderme. A epiderme é a camada mais externa e é

composta de um epitélio estratificado pavimentoso queratinizado ou córnea. Logo abaixo da epiderme está a derme, um tecido conjuntivo, onde sua superfície externa apresenta saliências que acompanham as reentrâncias correspondentes na epiderme, denominadas papilas dérmicas, constituídas de um tecido conjuntivo frouxo.

A derme possui duas camadas, a papilar composta de fibrilas especiais de colágeno que têm a função de prender a derme a epiderme e a camada dermal, formada de tecido conjuntivo denso, no entanto ambas as camadas contêm muitas fibras elásticas responsáveis em parte pela elasticidade da pele. A derme é formada por quatro macromoléculas, elatina (fibras elásticas), proteoglicanas, glicosaminoglicanas e colágeno. Na derme estão presentes o bulbo capilar, nervos, vasos sanguíneos, músculo eretor, glândulas sebáceas e glândulas sudoríparas. E na camada mais profunda da pele está a hipoderme, que além de concentrar uma espécie de reserva nutritiva (a gordura) protege o organismo de pressões externas e traumatismos (STAMPACCHIO, 2010).

O couro cabeludo humano é uma extensão da pele, reveste a caixa craniana, coberto por pelos pigmentados além de serem espessos e longos. Já os demais pêlos que recobrem nosso corpo, possuem denominações diferentes de acordo com a fase de vida. O feto é recoberto por pêlos delgados, macios, não pigmentados e não contem medula, são produzidos por folículos fetais e caem normalmente no sétimo ou oitavo mês de gestação ou logo após o nascimento (KRAUSE; FOITZIK, 2006).

O fio de cabelo é apenas uma parte de todo um mecanismo celular, unidade pilosebácea composta por diversas estruturas

Figura 2.1. Partes principais do folículo piloso e camadas do fio de cabelo humano [Adaptada SITE: TRICOLOGIA, 2011].

complexas localizadas logo abaixo da superfície da pele.

Folículo piloso é a estrutura que surge de uma invaginação da epiderme, um tubo cilíndrico, possui componentes dérmicos (matriz, bainha externa, bainha interna e haste) e componentes dérmicos (papila dérmica e bainha dérmica) que em contato com a derme forma uma estrutura mais dilatada, o bulbo, contendo uma papila dérmica interna. Estima-se um total de cinco milhões de folículos pilosos dentro os quais 80.000 a 150.000 estão no couro cabeludo. Apenas na região do bulbo encontram-se células vivas, responsáveis pelo crescimento do cabelo, a partir deste ponto encontram-se apenas células queratinizadas, mortas como a camada córnea. A alimentação do fio ocorre na papila, onde apresenta vasos sanguíneos e linfáticos responsáveis pelo transporte de nutrientes, importante para a saúde do fio, por isso a importância de manter hábitos saudáveis, como a ingestão de uma dieta balanceada e água diariamente (KRUASE; FOITZIK, 2006; VERMEULEN; BANHAM; BROOKS, 2000). A Figura 2.1 ilustra uma imagem de microscopia óptica do bulbo capilar humano.

Figura 2.2. Imagem óptica do bulbo capilar humano (KERATIN, 2011).

As glândulas sebáceas estão ligadas ao folículo piloso e são responsáveis pela produção do sebo, um condicionador natural, importante na manutenção dos fios, lubrifica e permite maior flexibilidade à estrutura. O sebo é composto de ácidos graxos e gorduras saturadas, sua produção aumenta após a

puberdade tanto em homens como em mulheres. Somente nas mulheres a produção de sebo tem um declínio com o aumento da idade (VERMEULEN; BANHAM; BROOKS, 2000).

2.4. CICLO DO CABELO

A mitose ou divisão celular das células ocorre próximo à base do bulbo, na região mais baixa de diferenciação e síntese biológica, esta é a região onde ocorre a síntese de proteínas e o crescimento do cabelo. A camada basal que produz as células do cabelo e os melanócitos, responsáveis pela produção dos pigmentos capilares que estão localizados dentro do bulbo. A papila dermal, próxima ao centro do bulbo, acredita-se que desempenha um papel no controle do ciclo de crescimento dos cabelos e o desenvolvimento do próprio folículo.

A célula recém-formada afasta-se da base do bulbo, diferencia-se e prolonga-se migrando no sentido da superfície do couro cabeludo, no interior do folículo, região de diferenciação e síntese biológica (ROBBINS, 2002).

Durante a síntese de proteínas, as proteínas capilares são mantidas em um estado onde praticamente não há nenhuma ligação cruzada. As células continuam a mover-se para cima dentro da zona queratogênica, a desidratação começa. Inicia-se a formação de pontes dissulfeto através de um leve processo oxidativo ao longo de um comprimento de algumas centenas de micrômetros e finalmente a fibra permanente de cabelo é formada. Os melanócitos na parte inferior do bulbo produzem o pigmento melanina. Este pigmento é incorporado dentro das células corticais pelo mecanismo de fagocitose que ocorre dentro do folículo piloso. Outras importantes estruturas associadas com cada fibra de cabelo são as glândulas sebáceas (glândulas produtoras de óleo da epiderme), músculo eretor, terminações nervosas e vasos sanguíneos que alimentam e nutrem a divisão e crescimento celular do cabelo próximo ao bulbo (ROBBINS, 2002 e HARRIS, 2003).

As fases de crescimento do cabelo são controladas por hormônios androgênicos, hormônios que de acordo com a concentração, estimulam a

atividade das glândulas sexuais masculinas e/ou características femininas, e estas são produzidas pelas glândulas adrenais e sexuais (ROBBINS, 2002).

Os hormônios presentes na corrente sanguínea alteram o crescimento dos fios na puberdade, gravidez, menopausa, terceira idade e até mesmo em resposta a doenças glandulares. Há também outras causas que induzem modificações no ciclo de crescimento dos cabelos ou aceleram a queda dos fios, podem ser devido a fatores nutricionais, ingestão de alimentos pobres em proteínas, vitaminas e gorduras insaturadas, o uso de drogas e medicamentos, transtornos emocionais ou intenso estresse. Com o envelhecimento, no couro cabeludo ocorre uma diminuição dos fibroblastos que produzem colágeno, este fato somado aos radicais livres que agredem as células do folículo piloso, ocasiona uma redução na densidade de cabelos no couro cabeludo (ROBBINS, 2002; TRICOLOGIA, 2011).

O cabelo saudável possui um crescimento constante dentro de um ciclo formado por três fases principais, que estão ilustradas na Figura 2.2 (A, B, C e D) e descritas a seguir.

Anágena (Figura 2.2A) é a fase de crescimento do fio, em média 1,0 cm ao mês, tem duração de 2 a 7 anos. Nesta fase, devido ação de hormônios ou estímulos físicos, células que circundam a papila dermal dividem-se empurrando células queratinizadas para cima formando o folículo piloso. Aqui a papila dermal também está em contato íntimo com os vasos sanguíneos, facilitando a absorção, pelos cabelos, de nutrientes e demais substâncias presentes nos fluidos.

Há um segundo estágio da fase anágena (Figura 2.2A) a metágena, onde o fio de cabelo emerge da superfície da pele. Por esta fase ser a mais longa em média 80 a 90% dos fios estão nesta fase, não chegam a completar o ciclo completo isto se deve a fases de stress intenso, problemas emocionais, nutricionais, variações de peso, alterações hormonais, anomalias na tireoide, problemas dermatológicos, gravidez, doenças, cirurgia e drogas medicamentosas (VERMEULEN; BANHAM; BROOKS, 2000).

A segunda fase do ciclo de crescimento da fibra capilar a catágena (Figura 2.2B) é caracterizada pela interrupção da produção de células do cabelo, o

folículo piloso inicia uma retração no sentido da superfície do couro cabeludo e atinge ao fim desta fase, um terço do tamanho original. Aqui o folículo piloso do fio deixa de ser irrigado pelos vasos sanguíneos.

A fase telógena tem duração de 3 a 4 meses é caracterizada pela permanência do cabelo dentro do folículo piloso, devido às escamas (Figura 2.2C), em seguida o cabelo cai e nasce no mesmo local um novo folículo piloso iniciando-se um novo ciclo (Figura 2.2D). Um indivíduo saudável perde em média de 50 a 100 fios de cabelo ao dia (POZEBON; DRESSLER; CURTIUS, 1999; VERMEULEN; BANHAM; BROOKS, 2000).

Figura 2.3. Principais fases do ciclo do crescimento do cabelo. A - Anágena, B - Catágena, C - Início da fase Telógena, D - Término da fase Telógena (KERATIN, 2011).

2.5. MORFOLOGIA DO CABELO

A superfície do fio de cabelo é recoberta por uma camada hidrofóbica e devido à presença de ácidos graxos que protegem os aminoácidos e proteínas, conferindo-lhe um aspecto macio e sedoso. Esta camada hidrofóbica é danificada ao entrar em contato com (H_2O_2) e por substâncias presentes nas colorações capilares, onde o pH é relativamente alto, não ultrapassando dez. A superfície do cabelo passa então a ser hidrofílica e com o objetivo de recuperar esta camada do cabelo danificado, deve-se repor a camada hidrofóbica com produtos disponíveis no mercado hoje (MARCELINO *et al*, 2008).

A cutícula é a parte mais externa é formada por cinco a dez camadas de células planas ou escamas transparentes sobrepostas que recobrem o fio, estão como as telhas de um telhado, tem a função de proteger a fibra e atua como barreira. Uma cutícula virgem possui superfície lisa, permite a reflexão da luz e é resistente contra agressões mecânicas externas, como atrito ao pentear os cabelos, vento, poluição. É formada pela epicutícula ou camada A (possui 25% de lipídios, 75% de proteínas das quais mais de 30% de cistina), a exocutícula, camada intermediária ou camada B (possui 15% em média de cistina) e a complexa camada celular (CMC) contendo ligações covalentes com ácido 18-metileicosanóico (BOLDUC; SHAMPIRO, 2001; TRICOLOGIA, 2011; LODGE; BHUSHAN, 2006).

A medula é a parte central do fio de cabelo com baixa densidade celular, geralmente não está presente em recém-nascidos e idosos, mas pode estar presente em cabelos de crianças e adultos. O fio de cabelo sem medula é muito fino parecido com um pêlo, com ciclo de crescimento mais curto e o comprimento máximo alcançado é inferior ao fio de cabelo com medula (GERAS, 1990).

O córtex representa a maior parte da fibra capilar e é responsável pela resistência à tração da fibra, está localizada ao redor da medula, contém pigmentos responsáveis pela coloração dos fios e alongadas células corticais empacotadas firmemente na forma de espirais paralelas ao eixo da fibra. A ligação de um polipeptídio de queratina ácido com um polipeptídio básico dá origem a um filamento. A união de diversos filamentos leva a formação dos filamentos de queratina, que possui elevados índices de cistina (Figura 2.4). A cistina (Figura 2.4) pode unir duas cadeias de queratinas adjacentes através de pontes dissulfeto, ligações cruzadas são fortes e difíceis de serem rompidas, permitindo maior estabilidade física e química à estrutura da queratina. A queratina é uma estrutura incolor e é a presença de melanina no córtex que permite a observação da cor. A melanina é representada

Figura 2.4. Fórmula estrutural do aminoácido cistina.

pela eumelanina e feomelanina [BOLDUC; SHAMPIRO, 2001; CAO; WIJAYA; LEROY, 2006].

2.6. FISILOGIA DO CABELO

A espessura do fio varia de alguns centésimos de milímetros até 0,03 mm (nas barbas e sombrancelhas). Fatores genéticos influenciam na cor, curvatura, textura, densidade e até mesmo no crescimento dos cabelos. Dentre os diversos tipos de cabelos classificam-se três tipos com características marcantes Oriental, Caucasiano e Afro (Figuras 2.5 e 2.6 e Tabela 2.1). Os cabelos caucasianos, orientais e dos índigenas possuem uma cutícula formada de 6 a 13 camadas sobrepostas. O cabelo oriental é mais espesso e por isso apresenta maior massa no córtex, consequentemente maior quantidade de queratina, sendo por isso mais resistentes às agressões externas (Tabela 2.1). Produzem maior quantidade de eumelanina e por isso são sempre os cabelos mais escuros naturalmente (TRICOLOGIA, 2011; STEINER *et al*, 2007; PEYREFITTE; MARTINI; CHIVOT 1998; POZEBON; DRESSLER; CURTIUS, 1999).

O cabelo étnico possui uma cutícula formada de 2 a 5 camadas sobrepostas, um menor número de camadas torna os fios mais frágeis às agressões externas, sendo necessário o uso de produtos específicos para uma proteção extra e com filtro solar. O córtex possui reduzida massa proteica, queratina, comparado aos outros tipos de cabelo, portanto apresenta um fio de cabelo fino que se rompe mais facilmente (Tabela 2.1), além disso, apresenta dificuldade em absorver moléculas de produtos cosméticos, resultando em tratamentos com duração reduzida, por exemplo, colorações que desbotam mais facilmente (STEINER *et al*, 2007; VELASCO *et al*, 1999; OLIVEIRA, 2000).

Figura 2.5. Imagens de MEV de um corte transversal de cabelo oriental (A) e caucasiano (B) (KIM *et al*, 2006).

Figura 2.6. Secções transversais de cabelo humano. (A) cabelo oriental, (B) cabelo caucasiano, (C) cabelo afro (HAIR-SCIENCE, 2010).

Tabela 2.1. Diferenças fisiológicas entre cabelos étnico (afro), caucasiano e oriental

Propriedades		Étnico (afro)	Caucasiano	Oriental
Comprimento máximo (mm)		15-30	60-100	100-150
Espessura		Baixa	Média	Alta
Forma corte transversal		Muito oval	Oval	Circular
Força (g)		~ 33	~ 43	~ 63
Ponto de Quebra (N/m ²)	Seco (1000 x 1m)	0,153	0,189	-
	Úmido	0,089	0,165	-
Elongação no ponto de quebra	Seco (%)	42	62	-
	Úmido	39	50	-

Fonte: [VERMEULEN; BROOKS, 2000].

Os cabelos lisos saudáveis apresentam folículo piloso bem alinhado sob a pele, este é o fator determinante para que o cabelo cresça reto e liso ao sair do couro cabeludo. Os fios têm a forma de cilindros retos, com diâmetro regular ao longo do fio, a superfície lisa dos cabelos reflete a luz e assim apresenta-se brilhante. Em um cabelo ondulado, o folículo é curvado sob o couro cabeludo e dá ao fio de cabelo o aspecto irregular. O aspecto chato ou elíptico dos fios permite que a fibra torça, forme nó e torne-a quebradiça, a aparência é seca e opaca, pois devido à superfície irregular a luz não é refletida (DEPIROLL, 2011).

2.7. A QUÍMICA DO CABELO

A fibra capilar é formada por células repletas de queratina impregnadas de melanina. Estas células são compostas por diversas estruturas protéicas e não proteicas imersas em bicamada de fosfolipídios, unidas entre si por um cimento intercelular composto por: ceramidas, ácidos graxos, colesterol e outras substâncias, ou seja, camadas sobrepostas longitudinalmente.

Quimicamente os cabelos são compostos basicamente de 85% uma proteína insolúvel em água que dá resistência mecânica e estrutural, a queratina. Há também algumas partes solúveis em água presentes na estrutura do fio de cabelo como pentoses, fenóis, ácido úrico, glicogênio, ácido glutâmico, valina e leucina (MARSHALL, ORWIN, GILLESPIE, 1991).

A queratina é uma proteína formada por aminoácidos unidos entre si por ligações peptídicas difíceis de romper com estrutura em hélice, possui massa molar média da ordem de 10.000 g/ mol. Entre os 20 aminoácidos existentes na natureza, 18 estão presentes formando uma extensa estrutura polimérica condensada, conhecida como polipeptídeos, devido à ligação do grupo ácido de um aminoácido com o grupo amino do outro.

Há dois tipos de queratinas a cristalina e a amorfa isto se devem aos diferentes mecanismos da biossíntese. Dentro da classe de queratinas cristalinas, temos a α -queratina e a β -queratina e o fator principal que as diferencia é o filamento intermediário (IF). A α -queratina (alfa hélice) mantém esta conformação devido às pontes de hidrogênio presentes entre as duas espiras adjacentes na hélice. As cadeias de proteína na α -hélice são menores que a encontrada na β -hélice. A α -queratina está presente principalmente no córtex e a β -queratina nas camadas mantidas unidas por pontes de hidrogênio (DRAELOS, 2000).

De acordo com o modelo de Feughelman a fibra capilar é constituída por duas fases, a α -queratina que é a estrutura cristalina imersa em uma fase amorfa. De acordo com a literatura através da difração de raios x pode ser observado que 30% da estrutura do cabelo é cristalina, enquanto que 70% é amorfa. A queratina

amorfa é composta em média por 100 proteínas, cada proteína composta por 18 aminoácidos e está presente nos interstícios das células da cutícula e no córtex (WORTMANN; POPESCU; SENDELBACH, 2006; POZEBON; DRESSLER; CURTIUS, 1999).

O teor de cinzas presentes na fibra capilar é menor que 1%, indicando uma baixa quantidade de minerais. Os elementos Ca, O, Mg, Na, K e Cl presentes no cabelo são considerados macro minerais, enquanto que Fe, Zn, Cu, Mn, I, Cr, Se e Mo são considerados elementos traço (POZEBON; DRESSLER; CURTIUS, 1999).

As ligações mais importantes presentes no cabelo, responsáveis pela estabilidade da fibra, são as pontes dissulfeto, fortes ligações cruzadas entre as moléculas de queratina e por ligações mais fracas, facilmente rompidas pela água que são as pontes de hidrogênio, ligações iônicas e forças de van der Waals, que geralmente ocorrem por atrações de cargas positivas e negativas na estrutura (BOLDUC; SHAMPIRO, 2001). A Figura 2.7 ilustra as pontes as pontes de hidrogênio entre as cadeias de polipeptídeos.

Figura 2.7. Ponte dissulfeto na cisteína e pontes de Hidrogênio entre as cadeias de polipeptídeos (VERMEULEN; BANHAM; BROOKS, 2000, *Pearson Education Inc. publishing by Benjamin Cummings*, 2011).

3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Especificamente, em relação a esse trabalho algumas técnicas de caracterização foram empregadas. Os itens seguintes descreve brevemente cada uma delas.

3.1. MOINHO CRIOGÊNICO

O moinho criogênico (Figura 3.1) é um equipamento desenvolvido para a pulverização estéril de amostras que necessitem de moagens criteriosas evitando contaminações diversas e alterações não desejadas na estrutura do material em estudo devido a alterações de temperatura durante o processo. Diferentemente de moinhos convencionais as amostras obtidas podem não ser homogêneas e de tamanho de partícula não inferior a 100 μm .

A amostra é inserida no interior de um tubo de policarbonato (Figura 3.2) transparente e fechado nas laterais com tampas de aço inox, junto à amostra está uma barra magnética de aço inox. O tubo é inserido em uma câmara de aço inox, com capacidade de 9 litros de nitrogênio líquido, a amostra é congelada aumentando a dureza da estrutura, a barra magnética bate na amostra até completar o ciclo e transformar a amostra em pó. Processa amostras de 0,1 a 5 g ou até 5 mL, possui um sistema eletrônico controlado para variação de velocidade magnética, tempo de moagem e tempo de descida da tampa com as amostras para ambientação gradativa da temperatura na amostra (SANTOS *et al*, 2003; SITE: MARCONI, 2012).

Figura 3.1. Ilustração do Moinho Criogênico (MARCONI, 2012).

Figura 3.2. Imagem esquemática do tubo de policarbonato do moinho criogênico (SANTOS *et al*, 2003).

3.2. ANÁLISE ELEMENTAR (AE)

A análise elementar, microanálise ou análise centesimal é uma técnica muito utilizada na determinação ou no estudo exploratório da fórmula molecular de um composto de interesse formado por átomos de carbono (C), hidrogênio (H), enxofre (S), oxigênio (O) e nitrogênio (N). Uma amostra de massa conhecida é acondicionada em cadinho de estanho ou alumínio e submetida à pirólise em temperatura de 925°C, em caso de amostra orgânica ou organometálica, os subprodutos formados são: dióxido de carbono, nitrogênio gasoso e água, estes são detectados ao passarem por um CG. O resultado é dado na forma de porcentagens de C, H, S, O e N (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2011).

3.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia de absorção no infravermelho é utilizada para a identificação e caracterização de compostos químicos. A região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho tem número de onda entre 4000 a 667 cm^{-1} . É a região onde está a maior parte da energia responsável pelas vibrações moleculares. As vibrações dos átomos ou grupos funcionais das moléculas de um dado composto têm frequência característica e através da análise detalhada das bandas vibracionais de absorção consultadas em tabelas e compilações espectrais de literaturas publicadas, podem-se obter informações importantes para a identificação de estruturas e consequentemente a determinação da estrutura da molécula de interesse (SILVERTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006).

3.4. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A difratometria de raios X em alto ângulo é uma técnica importante na caracterização de sólidos cristalinos.

Os raios X são uma radiação eletromagnética comum de comprimento de onda aproximadamente de 0,06 até 20 Å ao atingirem um material podem ser

espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo, dispersão ou espalhamento coerente. O fóton após a colisão com o elétron muda a trajetória, mantendo, porém a mesma fase e energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida, portanto, cada elétron atua como centro de emissão de raios X.

Se os átomos da estrutura que geram este espalhamento estiverem arranjados em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios X podem ser observados por vários ângulos.

As condições para que ocorra a difração de raios X considerando dois ou mais planos de uma estrutura cristalina (interferência construtiva ou numa mesma fase) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela Lei de Bragg (Equação 3.1), ou seja,

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde, λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, n a ordem de difração (um número inteiro), d é a distância interplanar para o conjunto de planos da estrutura cristalina e θ é o ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

Há trabalhos na literatura em que se utilizam técnicas de difração de raios X mais específicas para a obtenção de dados mais conclusivos como é o caso do trabalho publicado por Rafik et al, 2005. Neste trabalho foi utilizado a microdifração de raios X para o entendimento dos passos da formação *in vivo* da queratina cristalina ao longo do folículo capilar, pois houve evidências de polimorfismo na estrutura do cabelo em determinadas condições.

3.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica é a técnica destinada para a observação de detalhes nas superfícies das amostras e pode atingir um aumento de 900 000 vezes muito superior ao aumento permitido na microscopia ótica 2000 vezes. Na microscopia eletrônica a amostra é irradiada por um fino feixe de elétrons e não pela radiação da luz como na microscopia ótica. A Figura 3.3 apresenta um esquema comparativo entre a microscopia ótica e o MEV (CASTRO, 2002; MATERIAIS UFSC, MALISKA, 2012).

A MEV pode ser aplicada na visualização de organismos inteiros, órgãos, tecidos e até mesmo organelas presentes nas células.

Figura 3.3. Esquema comparativo entre (A) microscopia ótica e (B) microscopia eletrônica de varredura (CASTRO, 2001).

Na microscopia eletrônica de varredura a interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra resulta na emissão de radiações de elétrons secundários, que permite melhor resolução na imagem, e a radiação da emissão da radiação por elétrons retroespalhados, que fornecem dados a respeito da composição do material em estudo e são as principais, há também emissão de outras radiações, como raios x específicos, fótons e elétrons Auger.

O feixe de elétrons está dentro de uma pequena sonda que passa por toda a amostra durante a varredura que tem duração de apenas alguns segundos. As diferenças na topografia da amostra alteram o padrão com o qual os elétrons são dispersos, portanto buracos ou demais depressões apresentam-se escuras e as elevações mais claras, estes fatores permitem obter imagens tridimensionais. Para a observação no MEV as amostras têm que estar secas e ao serem colocadas em porta-amostra do microscópio, além disso, é necessário que o material fixado seja condutor, por isso comumente são utilizadas colas condutoras, fitas adesivas metálicas (no caso deste trabalho foi utilizado fita de Cu^o) ou materiais de recubram as amostras como filme fino de ouro.

A MEV também é muito utilizada na observação da estrutura de cabelos em diversas situações como é o caso do trabalho de (MANSILLA *et al*, 2011), onde foram caracterizadas amostras de fio de cabelo de múmias através de técnicas como difratometria de raios X (Fluorescência), espectroscopia de absorção na região do Infravermelho, MEV e AFM, com o objetivo de avaliar a saúde e nutrição de povos antigos. Verificou-se que as amostras devido ao contato com o solo apresentaram alterações na estrutura do fio e que a correlação da saúde e nutrição deve ser analisada considerando a possibilidade de contaminação das amostras por componentes presentes no solo.

3.6. MIROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA (SPM)

A microscopia de varredura por sonda, “Scanning Probe Microscopy” (SPM) é a técnica que pertence a uma família de microscópios onde uma ponta muito fina, como uma sonda que varre a superfície da amostra, registrando ponto a ponto algum tipo de interação entre a sonda e a amostra. O modo de interação

define o nome da microscopia, por exemplo, quando na interação há passagem da corrente de tunelamento, denomina-se Microscopia de Tunelamento. A primeira modalidade do SPM, o microscópio de tunelamento foi desenvolvido por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer e rendeu o Prêmio Nobel em 1986.

A Tabela 3.1 apresenta os diversos modos que atualmente estão disponíveis no SPM.

Tabela 3.1 – Modos do SPM

Modos do SPM	Abreviatura	Técnica
Microscopia de Tunelamento	STM	Scanning Tunneling Microscopy
Microscopia de Força Atômica	AFM	Atomic Force Microscopy
Microscopia de Força Magnética	MFM	Magnetic Force Microscopy
Microscopia de Força Elétrica	EFM	Electric Force Microscopy
Microscopia Térmica de Varredura	SThM	Scanning Thermal Microscopy
Microscopia Capacitiva de Varredura	SCM	Scanning Capacitance Microscopy
Microscopia de Força Atômica Condutiva	CAFM	Conductive Atomic Force Microscopy

Neste trabalho foi utilizada a microscopia de força atômica, desta forma é apresentada uma descrição básica de conceitos que envolvem a técnica.

3.6.1. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

O AFM exibe imagens que apresentam informações importantes relacionadas às características da superfície do material escaneado. É um equipamento de fácil manuseio (Figura 3.5), constituído basicamente do laser diodo, cantilever contendo a ponta (Tip, responsável pelo contato com a amostra), espelho, fotodetector, sistema computacional e escaner com amostra [BHUSHAN, 2010].

Figura 3.4. Diagrama esquemático do microscópio de força atômica. (1) laser de diodo; (2) *cantilever*; (3) espelho; (4) fotodetector; (5) programa; (6) *scanner* com a amostra.

As imagens podem ser obtidas a partir de átomos, moléculas e estruturas com dimensões superiores a 125 μm , e pode ser utilizado em amostras com superfície irregular devido seu deslocamento vertical estar na faixa de 8 a 10 μm , amostras estáveis na presença de ar atmosférico ou imerso em um meio líquido podem ser utilizadas sem a necessidade de corte prévio, portanto, esta técnica tem grande importância na caracterização de materiais quando aliada a outras técnicas de resolução mais baixa. Atualmente existem equipamentos de AFM que permitem o controle de temperatura, atmosfera e a obtenção de imagens simultâneas (SANTOS, 2003; UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2011).

O modo AFM pode ser de dois modos principais: contato e contato intermitente (*Tapping Mode*). No AFM de contato (Figura 3.5), a sonda que consiste de uma ponta presa ao *cantilever*, mantém-se em contato com a superfície da amostra durante toda a varredura e move-se com uma cerâmica piezoelétrica. (BHUSHAN, 2010; SANTOS, 2003; UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2011).

Durante a varredura ocorrem variações na deflexão do *cantilever*, pois a amostra apresenta pontos com diferentes alturas, que são medidas pelo laser que incide sobre o *cantilever* e é refletido para um conjunto de foto-detecores. A deflexão do *cantilever* é mantida constante durante toda a varredura devido à compensação que o computador faz, movendo a amostra verticalmente a cada ponto. As correções de altura z com as posições (x, y) da amostra correspondente são armazenadas no computador, formando ao final da varredura, a imagem

topográfica da superfície da amostra. Nota-se que ao manter a deflexão cantilever do constante, a força entre a ponta e a superfície da amostra também mantém constante de acordo com a Lei de Hooke (Equação 3.2) (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2011).

$$F = -k \cdot x \quad \text{Equação 3.2}$$

Onde:

F = Força entre a ponta e a amostra (dada em nN e μ N);

K = Constante de mola (entre 0,01 e 1,0 N/m); x = Deflexão do *cantilever*.

Figura 3.5. Ilustração esquemática da AFM modo contato.

O AFM de contato intermitente (*Tapping Mode*) é um modo de operação indicado para amostras frágeis, pois a sonda está presa a um *cantilever* em oscilação, com frequência igual ou próxima a de ressonância e toca a superfície da amostra no ponto de máxima amplitude que varia de 20 nm a 100 nm. Importante notar que devido à amplitude da oscilação a ponta entra e sai da camada de água que cobre a superfície da amostra sem sofrer influência da

tensão superficial. A amplitude de oscilação da ponta é mantida constante durante toda a varredura devido ao programa do computador que está conectado ao equipamento. Desta forma a correção da posição vertical, juntamente com as posições horizontais da amostra (z, x, y) são armazenadas e ao final da varredura, então é formada a imagem topográfica da superfície da amostra pelo sistema do equipamento AFM (BHUSHAN, 2010).

A AFM surgiu recentemente em estudos envolvendo cabelo humano, pois é considerada uma técnica ideal para o estudo da superfície da fibra capilar por não se tratar de uma técnica invasiva (LODGE; BHARAT, 2006).

No trabalho de Jeong *et al*, 2011, foram escolhidas diversas voluntárias coreanas de diversas idades e através do AFM o diâmetro e a superfície da fibra foram relacionadas com a idade das participantes e conclui-se que com a progressão da idade há interferência no diâmetro e superfície dos cabelos.

No estudo de Lee *et al*, 2009, foram comparadas as estruturas de fios de cabelo de pacientes com alopecia areata (AA), uma desordem autoimune comum que afeta pacientes e causam a queda repentina dos fios e pacientes com cabelo saudável (pacientes controle). AA é uma doença que afeta o crescimento dos fios na fase inicial da anágena, resultando em fibras capilares com estruturas anormais ou mesmo fios totalmente comprometidos com estrias ou lesões por todo o eixo. Este estudo permitiu analisar as modificações na superfície da fibra como quebras características dos fios em regiões lesionadas devido à desordem.

3.7. ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica é um conjunto de técnicas que permite medir uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação em função da temperatura ou tempo, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. Para uma técnica ser considerada termoanalítica três critérios devem ser satisfeitos: a) uma propriedade física deve ser medida; b) a medida deve ser expressa direta ou indiretamente em função da temperatura; c) a medida deve ser executada de acordo com programa controlado

de temperatura (IONASHIRO; GIOLITO, 1980; WENDLANDT, 1986; MACHADO; MATOS, 2004).

As vantagens principais do emprego da análise térmica correspondem à pequena quantidade de amostra utilizada por ensaio, a obtenção de resultados precisos em curto espaço de tempo e a execução de ensaios em variadas condições de aquecimento. A desvantagem é que na maioria dos casos o processo é destrutivo. Na Tabela 3.2 contém as principais técnicas da Análise Térmica e suas respectivas siglas.

Tabela 3.2. Propriedades Físicas, Técnica Derivada e Abreviaturas empregadas em Análise Térmica.

Propriedades Físicas	Técnica Derivada	Abreviatura
Massa	Termogravimetria	TG
	Detecção de Gás desprendido	EGD
	Análise de Gás desprendido	EGA
	Análise Térmica por emissão	ETA
Temperatura	Determinação da curva de aquecimento	-
	Análise Térmica diferencial	DTA
Entalpia	Calorimetria Exploratória Diferencial	DSC
Dimensões	Termodilatometria	TD
Características Mecânicas	Análise Termomecânica	TMA
	Termomecanometria dinâmica	DMA
Características Acústicas	Termossonimetria	TS
	Termoacustimetria	
Características Ópticas	Termooptometria	TO
Emissão de Luz	Termoluminescência	TL
Características Elétricas	Termoeletrometria	TE
Características Magnéticas	Termomagnetometria	TM

Fonte: Adaptado (MATOS et al, 2009).

O equipamento de análise térmica esquematicamente é composto por um forno onde a amostra é aquecida ou resfriada, em condições controladas de temperatura (razões de aquecimento em °C/ min.) e atmosfera (pressão e espécie do gás, ar comprimido, Ar, N₂, vapor d'água ou outros), um transdutor que transforma a medida da mudança física em um sinal elétrico que é captado e transmitido a um amplificador conectado a uma unidade controladora, que mantém a comunicação permanente com a célula de medida. Os dados são enviados ao computador conectado ao equipamento e tratados com programas específicos para o devido registro das curvas (IONASHIRO; GIOLITO, 1980; WENDLANDT, 1986; MACHADO; MATOS, 2004; HAINES, 1995).

A análise térmica pode ser aplicada nos diversos campos da indústria química, petroquímica, têxtil, cosmética, cadeireira, mineração, insumos industriais, alimentícia e na indústria farmacêutica com grande destaque (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009; MATOS *et al*, 2009).

A análise térmica pode ser utilizada no estudo das propriedades físicas e químicas de matérias-primas e suas formulações (SILVA; PAOLA; MATOS, 2007).

Dentro destas áreas muitos são os estudos que podem ser realizados tanto com as matérias-primas como o produto final, como os citados a seguir.

- Desidratação;
- Adsorção, dessorção;
- Cinética de reação;
- Determinação da pureza;
- Transição cristalina;
- Transição vítrea (T_g);
- Reações em estado sólido;
- Problemas na formulação de produtos;
- Tempo de prateleira - *Shelf Life*.

De acordo com Éhen *et al*, 2004, caracterizações térmicas podem ser realizadas utilizando técnicas combinadas ou mesmo acopladas para otimização dos resultados.

3.7.1. TERMOGRAVIMETRIA (TG)

Termogravimetria (TG), técnica de análise térmica, na qual, as variações de massa da amostra (perda ou ganho) são determinadas em função da temperatura e/ou tempo enquanto amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Há três tipos de termogravimetria, a Figura 3.6 ilustra o perfil característico da curva obtida em cada uma delas (MATOS *et al*, 2009). Na termogravimetria isotérmica (Figura 3.6a) o estudo é realizado em uma temperatura constante por um tempo definido. As curvas 1, 2 e 3 representam as perdas de massa do material em estudo em suas respectivas temperaturas T_1 , T_2 e T_3 , por um tempo previamente definido na programação. Na termogravimetria quase isotérmica (Figura 3.6b) a amostra é aquecida numa razão linear enquanto apresenta-se termicamente estável (trecho da curva de T com inclinação) e a partir do momento em que se inicia a perda de massa a temperatura é constante (trecho da curva de T que está paralela ao eixo do tempo). Na termogravimetria dinâmica (Figura 3.6c) a temperatura da amostra é programada para variar, preferencialmente, a uma razão de aquecimento ou resfriamento linear (WENDLANDT, 1986; MATOS & MACHADO, 2004).

Para a verificação do funcionamento e adequação da termobalança para os ensaios de TG utiliza-se amostra de um padrão de oxalato de cálcio monohidratado ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Por exemplo, pode-se empregar a β (razão de aquecimento) de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e atmosfera dinâmica de ar ($50\text{ mL}/\text{min}$) e temperatura máxima de 1000°C . Uma curva com três perdas de massa distintas é obtida (Figura 3.7). A primeira etapa de perda de massa corresponde à eliminação de água, por volta de 182°C . A segunda etapa corresponde a primeira fase da decomposição térmica do material onde ocorre a formação de CaCO_3 e liberação CO e a terceira perda de massa corresponde a segunda fase de decomposição térmica do oxalato de cálcio anidro, com formação de CaO e liberação de CO_2 .

Figura 3.6. Curvas características obtidas por Termogravimetria: (a) isotérmica; (b) quase-isotérmica; (c) dinâmica (MATOS et al, 2009).

Figura 3.7. Curvas TG/DTG de uma amostra padrão de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3.7.2. TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)

A Termogravimetria derivada é aplicada para a melhor avaliação e visualização das etapas de perdas de massa e demais eventos presentes na curva TG, além de permitir a determinação rápida da temperatura ($T_{\max}$), onde a velocidade de perda ou ganho de massa é máxima, a temperatura inicial (T_i ou T_{onset}) e final (T_f ou T_{endset}) nas variações de massa da amostra. A Figura 3.8 ilustra as curvas TG/ DTG, que evidencia eventos sobrepostos. A curva DTG é obtida pela derivada primeira da curva TG (Equação 3.3), e auxilia na determinação das variações de massa, no caso de reações sobrepostas, além disso, é usada para definir o final da primeira perda de massa e o início da segunda. A soma das áreas dos picos da DTG é proporcional ao total da variação de massa da amostra (perda ou ganho de massa) (WENDLANDT, 1986; MATOS; MACHADO, 2004; PAULIK; ARNOLD; 1990).

$$dm/dT = f(T) \quad \text{ou} \quad dm/dT = f(t) \quad \text{Equação 3.3}$$

Onde, m = massa, T = temperatura, t = tempo e f = função da curva.

Figura 3.8. Curvas TG/DTG com eventos sobrepostos (WENDLANDT, 1986).

3.7.3. FATORES QUE AFETAM AS CURVAS TG/ DTG

Alguns fatores podem afetar as medições causando problemas nas curvas obtidas, a seguir estão listados os principais:

- O cadinho adequado é aquele que durante a execução da programação não reagirá com a amostra e suas dimensões não interferirão na saída de gases produzidos, não alterando o perfil da curva obtida (MATOS *et al* 2009);
- A atmosfera ideal é aquela que permitirá simular condições específicas às quais a amostra é submetida ou mesmo prever as condições seguras de uso da amostra, no entanto, para assegurar a proteção do compartimento da cabeça da balança geralmente utiliza-se uma atmosfera dinâmica de um gás inerte, desta forma evita-se acúmulos de gases produzidos dentro do forno (MATOS *et al* 2009);
- A massa de amostra a ser utilizada pode ser definida a partir das características da amostra. No caso de uma reação exotérmica, grandes massas de amostras levam a um aumento brusco na temperatura, deslocando evento(s) para temperaturas mais elevadas, portanto é importante realizar os experimentos com pequenas quantidades de amostras para que ocorra a obtenção dos eventos com o mínimo possível de interferência. (MATOS *et al* 2009);
- O tamanho e a homogeneidade das partículas da amostra são fundamentais para uma melhor representação do material em estudo e também, para que durante a execução da programação do equipamento a quantidade de energia fornecida à amostra possa percorrer através das partículas, de modo mais uniforme, para que não haja acúmulo de energia em certa região da amostra e a mesma seja lançada para fora do cadinho, conduzindo a perda do experimento (MATOS *et al* 2009).

3.7.4 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

Na análise térmica diferencial o equipamento apresenta no interior do forno dois sensores de temperatura onde são posicionados dois cadinhos, um com

a amostra e o outro com um material de referência (inerte termicamente). A técnica baseia-se na diferença dos valores de temperatura da amostra (T_a) e a temperatura da referência (T_r) em função da temperatura do forno, enquanto ambos estão submetidos a um programa controlado de temperatura e atmosfera. Esta técnica permite determinar mudanças de fase endotérmicas ou exotérmicas (fusão, sublimação, vaporização, inversões de fase cristalina e transições de fase, decomposição, oxidação, desidratação, etc.). As informações das transformações físicas ou químicas são expressas na forma de diferença entre as temperaturas ($T_a - T_r$) em função da temperatura (WENDLANDT, 1986; MATOS & MACHADO, 2004).

3.7.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Esta técnica é uma derivação do DTA, no equipamento também são posicionados sobre os sensores os cadinhos com amostra e material de referência. Estes cadinhos podem ser fechados hermeticamente ou não, depende do tipo de estudo e características da amostra. As medições baseiam-se na comparação entre fluxo de calor que envolve o cadinho que contem a amostra e o de referência. No caso do DSC com compensação de potência, mede-se a diferença de energia necessária para manter a amostra e a referência em condições isotérmicas.

O DSC é uma técnica que caracteriza de forma muito eficiente eventos endotérmicos e exotérmicos, pois os sensores de onde estão posicionados os cadinhos de amostra e de referência são sensíveis a qualquer variação de fluxo de calor que ocorra, conduzindo assim a desvios da linha base. Os resultados são obtidos em curto espaço de tempo, com o uso de pequenas quantidades de massa de amostra. Os resultados são, geralmente, apresentados na forma de curvas formadas por picos ascendentes ou descendentes. No caso do DSC com fluxo de calor, eventos exotérmicos não evidenciados por picos ascendentes e os endotérmicos por picos descendentes.

O equipamento pode ser aferido ou seus parâmetros de calibração verificados a partir da endoterma de fusão de amostras de substâncias padrão.

Por exemplo, utilizando amostras padrão de Índio metálico ($T_{\text{onset}} = 156,6^{\circ}\text{C}$ e $\Delta H = 28,59 \text{ J/g}$) e/ou Zinco ($T_{\text{onset}} = 419,6^{\circ}\text{C}$ e $\Delta H = 115,9 \text{ J/g}$).

Figura 3.9 ilustra curvas DSC, referente ao aquecimento e ao resfriamento, de uma amostra de índio metálico (pureza 99,99%) obtidas em equipamentos DSC com fluxo de calor. A partir dessa curva é possível evidenciar a ocorrência de dois eventos, um endotérmico (temperatura *onset* $156,5^{\circ}\text{C}$), característico do processo de fusão durante o aquecimento da amostra, e um exotérmico (temperatura *onset* $155,1^{\circ}\text{C}$), característico do processo de cristalização durante o resfriamento.

Figura 3.9. Curva DSC e T de uma amostra de In^0 (padrão) obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 e $\beta = 10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (MATOS *et al*, 2009).

Figura 3.10 apresenta as duas configurações presentes no mercado de equipamentos do tipo DSC. Na Figura 3.10A, a curva DSC de padrão de colesterol foi obtida por um equipamento de DSC com compensação de potência, onde o sentido endotérmico é ascendente e na Figura 3.10B a curva DSC de uma

amostra do mesmo padrão de colesterol, no entanto obtida por um equipamento DSC, com fluxo de calor, no qual o pico endotérmico descendente.

(A) DSC com compensação de potência

(B) DSC com fluxo de calor

Figura 3.10 – Curvas DSC do padrão de colesterol obtidas em atmosfera dinâmica de N_2 , $\beta = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em DSC por: (A) compensação de potência e (B) fluxo de calor.

A Figura 3.11 apresenta os eventos característicos, possíveis em uma curva DSC para uma amostra qualquer em um DSC por fluxo de calor. O evento (1) é atribuído ao período de estabilização do sistema à custa da potência enviada para aquecer o forno; o evento (2) ilustra uma mudança da linha de base no sentido endotérmico, que é característica de uma transição de segunda ordem, por exemplo, quando ocorre uma transição vítrea (T_g). O evento (3) é característico de um processo endotérmico, que pode ser atribuído a uma fusão e em seguida, no evento (4) uma cristalização, pois em ambos os casos as curvas tendem a retornar a linha base, isto comprova que não houve alteração química

da estrutura (perda ou ganho de massa da amostra), mas apenas uma modificação física da amostra. O evento (5), endotérmico, pode ser uma transição cristalina (pico estreito) ou então o início do processo de decomposição térmica que se inicia com absorção de energia para que ocorram rompimentos de ligações químicas e volatilização do composto químico formado. O evento (6) é típico de processos oxidativos ou de processos térmicos associados a várias etapas decomposição térmicos que ocorrem simultânea e favoravelmente com liberação de calor.

Figura 3.11 – Eventos característicos em uma curva DSC [MATOS *et al*, 2009].

3.7.5. CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA A PARTIR DA TG/DTG

O conceito de cinética química originou-se de estudos empíricos de reações homogêneas em fase gasosa. Posteriormente este conceito foi aplicado para soluções e eventualmente, para reações em fase sólida. O estudo cinético de reações homogêneas tem como objetivo determinar parâmetros cinéticos que possam ser utilizados para prever a estabilidade de determinadas substâncias

químicas. A cinética de reação estimulada termicamente é normalmente estudada em condições de aquecimento isotérmico e/ou não isotérmico (dinâmico). A equação de Arrhenius, utilizada em estudos cinéticos isotérmicos, por exemplo, foi desenvolvida empiricamente e depois fundamentada com a teoria proveniente dos estudos em fase gasosa (teoria da colisão) e soluções (teoria do estado de transição). Esta última teoria é utilizada para explicar a aplicação desta equação em reações no estado sólido. Assim, o estudo cinético no estado sólido parte de princípios cinéticos homogêneos e, portanto, para que se possa realizar este tipo de estudo, deve-se controlar certas variáveis relacionados a sistemas originalmente heterogêneos, tais como tamanho e forma das partículas (GALWEY; BROWN, 2002).

As técnicas termoanalíticas podem ser utilizadas para a realização de estudos de reações no estado sólido com o intuito de se determinar parâmetros cinéticos, como, por exemplo, a energia de ativação (E_a), o fator frequência (A) e a ordem de reação. Com base nestes parâmetros é possível determinar a variação de uma propriedade da amostra quando esta é aquecida no estudo cinético dinâmico ou mantida à temperatura constante no método isotérmico. O estudo cinético pode ser realizado por termogravimetria quando a reação envolve variação de massa (Δm) em função do aquecimento. O estudo cinético de reações no estado sólido também pode ser conduzido com base na determinação do calor gerado ou consumido com a utilização da técnica termoanalítica de DSC. Toda metodologia analítica que é capaz de medir o consumo de um reagente ou a formação de um determinado composto pode ter suas medições convertidas em gráficos em função do tempo (t) ou temperatura (T) (BROWN, 2001; RODANTE *et al.*, 2006; RODANTE; CATALANI; VECCHIO, 2002; OLIVEIRA; FERRAZ; MATOS, 2005).

Em estudos cinéticos isotérmicos a amostra é submetida ao menos a quatro temperaturas diferentes e constantes e para um estudo não isotérmico, é necessário o aquecimento da amostra em diversas razões de aquecimento (β) constantes. O método convencional para o estudo isotérmico por termogravimetria utiliza a equação de *Arrhenius* para determinação de parâmetros cinéticos, como,

por exemplo, a energia de ativação (E_a). Para o estudo cinético não isotérmico ou dinâmico por termogravimetria, o método descrito por Ozawa, feito por aproximação linear baseado em cálculos integrais a partir da equação de *Arrhenius*, é muito empregado e também permite determinar tais parâmetros (OZAWA, 1965; RODANTE *et al.*, 2001; RODANTE; CATALANI; VECCHIO, 2002).

3.7.7. ESTUDO CINÉTICO A PARTIR DE CURVAS TG ISOTÉRMICAS

A cinética da reação de decomposição no estado sólido pode ser acompanhada através do método isotérmico associado à Equação de *Arrhenius*, plota-se a fração decomposta (α) em função do tempo (t), mantendo-se as temperaturas constantes na região de interesse em uma faixa definida de perda de massa.

Inicialmente realiza-se um estudo através das curvas TG/DTG dinâmicas para um conhecimento térmico das amostras e assim definir as temperaturas onde dm/dt é diferente de zero e a T_{onset} (temperatura na qual inicia-se a decomposição térmica da amostra), permitindo definir as temperaturas das isotermas. O próximo passo é a obtenção das isotermas, para isso uma temperatura de interesse (T_x) é definida previamente na programação inicial, juntamente com a atmosfera específica, fluxo e a razão do aquecimento. Geralmente inicia-se com a temperatura ambiente e a razão de aquecimento é alta até a temperatura da isoterma (T_{iso}), então esta temperatura é mantida até que a perda de massa comprometa as características físico-químicas do material, no caso deste trabalho considerou-se uma perda de massa equivalente a 5%, esta também é a porcentagem utilizada em estudos envolvendo polímeros. Pode-se também realizar um estudo cinético através da TG dinâmica. Diversas curvas são obtidas nas mesmas condições de T_i e T_f e atmosfera de gás, no entanto para β diferentes. Neste trabalho utilizou-se β igual a 5, 7,5, 10 e 20°C para a construção do gráfico de *Arrhenius* [$\ln t$ (min.) *versus* $1/T$ (K)] . A partir da equação da reta ($y = ax + b$) e através da regressão linear, podem-se estimar os tempos de

decomposição térmica para qualquer temperatura para uma perda de massa específica. A Energia de Ativação (E_a) através da Equação 3.4.

$$E_a = a. R. b \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde **a** é o coeficiente angular da reta, **R** é a constante geral dos gases **b** é o coeficiente linear da reta, o que permite encontrar **A**, o fator frequência (MATOS *et al.*, 2009).

O uso do estudo cinético na determinação de parâmetros da degradação de produtos químicos, através da Análise Térmica vem crescendo nos últimos anos, pois permite a determinação do prazo de validade, tempo de prateleira e estabilidade de produtos no transporte e armazenamento de fármacos, cosméticos, matérias-primas e na indústria química em geral (RODANTE *et al.*, 2001; SOUZA *et al.*, 2002; SKARIA *et al.*, 2005).

4. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

O objetivo deste trabalho é caracterizar físico-química e termoanaliticamente amostras de cabelo humano e avaliar possíveis danos causados pelo uso constante de modeladores que utilizam o calor, como secadores, *plastras*/ pranchas, *baby liss* em cabelos naturais (neste trabalho refere-se à amostra sem nenhum tratamento químico que altere a estrutura da fibra permanentemente) e cabelos tratados (neste trabalho refere-se a amostras que foram submetidas a processos que a partir dos processos químicos alteram definitivamente a composição do cabelo, como é o caso de alisamentos, escovas progressivas e tinturas).

Nas empresas cosméticas ensaios são realizados com cabelos humanos na área de pesquisa e desenvolvimento na busca de novos produtos, no entanto as amostras de cabelo utilizadas, consideradas como padrão, são de cabelos indianos que são lisos e sem nenhum tratamento químico como tinturas, alisamentos, representam condições de vida diferentes da nossa.

Neste trabalho amostras de cabelo foram coletadas de brasileiros de ambos os sexos com idades e costumes alimentares diversos. Isto porque o tipo de cabelo dos brasileiros, por ser de origem miscigenada, possui sua característica própria necessitando de tratamentos específicos. Portanto, para o desenvolvimento de produtos cosméticos que se adequem à nossa realidade, há a necessidade de entendermos o comportamento do cabelo, de homens e mulheres, que estão presentes nas ruas do Brasil hoje. Desta forma um estudo cinético com TG dinâmica em diversas razões de aquecimento foi realizado para simular condições aproximadas das temperaturas de trabalho de equipamentos como *baby liss*, pranchas e secadores utilizados por brasileiros.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. MATERIAIS

5.1.1. AMOSTRAS DE CABELO FIO E PÓ

Amostras de cabelo foram coletadas em salão especializado localizado na grande São Paulo. Houve amostras retiradas de uma distância de 1 cm do couro cabeludo, região da nuca e outras retiradas de modo aleatório sem distância definida do couro cabeludo nas diversas partes da cabeça.

Foram selecionadas amostras de cabelos de seis indivíduos, sendo dois do sexo masculino e quatro do sexo feminino. Algumas amostras foram caracterizadas conforme recebidas (na forma de fio) e também na forma de pó (pulverização em moinho criogênico). A Tabela 5.1, lista todas as amostras de cabelos estudadas, os códigos empregados para sua identificação e as características gerais quanto à etnia, sexo, forma pó ou fio e se eram naturais ou tratados.

As amostras na forma de fio foram lavadas previamente com xampu neutro e condicionador para cabelos normais (marca comercial) e enxaguadas abundantemente com água destilada, secas em temperatura ambiente e armazenadas em recipiente de vidro fechado, ao abrigo de luz e umidade. Em seguida foi realizado o preparo das amostras. Os fios de cabelo foram cortados com aproximadamente 2 mm de comprimento, empregando uma tesoura de aço inox e as amostras foram armazenadas em frascos de vidro.

Para obtenção das amostras na forma de pó listadas na Tabela 5.1, cerca de 1 g da amostra na forma de fio com cerca de 2 mm de comprimento foi submetida à moagem empregando um moinho criogênico modelo Freezer Mill 6750 da marca Spex pertencente ao Centro de Energia Nuclear da Agricultura (CENA-USP). O seguinte programa de moagem foi empregado:

a) Cada amostra foi inserida no frasco de polycarbonato e acondicionada no interior do moinho criogênico que permaneceu imerso em N₂ líquido por um período de pré-congelamento de 5 minutos.

b) Em seguida a amostra passou por um processo de 4 ciclos, cada ciclo constituído de 5 minutos moagem e mais 1 minuto de congelamento, com duração de 24 minutos para cada amostra (SANTOS *et al* 2003).

Na Tabela 5.1 estão listadas, de modo geral, as características das amostras estudadas e a siglas empregadas para identificá-las.

Tabela 5.1 – Lista das amostras de cabelo e queratina empregadas para a caracterização

Amostra	Etnia	Tipo	Sexo	Forma	Ensaio realizado
CNMf ^a	C	N	M	f	AE; IR; MEV, AFM, TG/DTG, DSC
CNMp ^a	C	N	M	p	AE; IR; DRX, MEV
CNMf ^b	C	N	M	f	AE;
CNMp ^b	C	N	M	p	AE; IR; DRX
CNFf	C	N	F	f	AE; IR; AFM, TG/DTG, DSC
CNFp	C	N	F	f	AE; IR; DRX,
CTFf	C	T	F	f	AE; MEV, AFM, TG/DTG, DSC
CTFp	C	T	F	p	AE; DRX, MEV, TG/DTG, DSC
ONFf	O	N	F	f	AE
ONFp	O	N	F	p	AE; IR; DRX
OTFf	O	T	F	f	AE; MEV, TG/DTG, DSC
OTFp	O	T	F	p	AE; MEV
Queratina	Procedência Eversil extraída de casco bovino				AE; IR; DRX, TG/DTG, DSC

C = caucasiano; O = oriental; N = natural; T = tratado; M = masculino; F = feminino; p = pó; f = fio. (ª e º) amostras de indivíduos distintos.

5.2. ANÁLISE ELEMENTAR (AE)

As determinações dos teores de C, H e N foram realizadas no laboratório da Central Analítica do Instituto de Química - USP com a utilização do equipamento Elemental Analyser 2400 CHN (Perkin-Elmer).

5.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados na faixa espectral de 350 a 4000 cm^{-1} com as amostras dispersas em KBr e forma de pastilhas, empregando o espectrofotômetro modelo MB100 da marca Bomem pertencente a Central Analítica do Instituto de Química – USP.

5.4. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos, empregando-se o método do pó, utilizando um difratômetro do tipo Bragg-Brentano, marca Siemens/ Bruker DXR, modelo D5000, do Laboratório de Difração de raios X do Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo - USP.

Especificações da varredura (2θ): ângulo mínimo de 3° e máximo de 65° . As interpretações foram realizadas utilizando o banco de dados “Data Sets 1-51 plus 70-89 Power Diffraction File-Internacional Centre for Diffraction, Pennsylvania-USA”.

5.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens de MEV foram obtidas com as amostras depositadas em fita de cobre de dupla face, empregado o microscópio modelo JSM7401F da marca Jeol pertencente a Central Analítica do Instituto de Química - USP.

5.6. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

Os ensaios foram realizados no Departamento de Física Aplicada, no Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, sob orientação da Profa. Dra. Maria Cecília Salvatori. A técnica utilizada foi a Microscopia de Força Atômica por contato, com ponta de SiN_3 (Nitreto de Silício), com TIP de 30 a 50 nm de raio. Também, foram realizados ensaios de AFM

empregando duas amostras de cabelo (CNFf e CTFf) submetidas ao tratamento com *plastra* /prancha de cerâmica em que se atingiu a temperatura de 230°C.

5.7. ANÁLISE TÉRMICA

Os estudos termoanalíticos foram realizados no Laboratório de Análise Térmica Prof. Dr. Ivo Giolito (LATIG) do IQUSP. O comportamento térmico das amostras de cabelo e queratina foi avaliado a partir da célula calorimétrica modelo DSC-50 e termobalança modelo TGA-51 (ambos da Marca SHIMADZU).

5.7.1. TERMOGRAVIMETRIA E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG)

As curvas TG/DTG das amostras de queratina e cabelo foram obtidas a partir da termobalança modelo TGA-51 na faixa de temperatura de 25 a 900°C empregando razão de aquecimento (β) de 10°C/ min, atmosfera dinâmica de ar (50 mL/ min) e massa de amostra de cerca de 15 mg em cadinho de Pt. Para o estudo cinético dinâmico foram obtidas cinco curvas TG dinâmicas na faixa de temperatura entre 25 a 900°C com diferentes β : 5; 7,5; 15 e 20°C/min, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL/ min) e cadinho de Pt contendo massa de amostra de cerca de 15 mg. As curvas obtidas foram tratadas a partir de programa específico da marca Shimadzu, seguindo o modelo cinético de OSAWA. O coeficiente angular (*slope*) do gráfico que correlaciona $\text{Log } \beta$ vs. $1/T$ (K^{-1}) fornece a E_a do processo. Os valores do fator frequência (A) e da ordem de reação são obtidos também neste estudo cinético. A ordem da reação é obtida a partir do gráfico que correlaciona a massa residual da amostra pelo tempo reduzido em minutos. Para cada razão de aquecimento foi obtida uma curva referente ao branco, que servia para subtração de linha base.

5.7.2. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As curvas DSC das amostras de queratina e cabelo foram obtidas a partir da célula DSC-50 na faixa de temperatura de 25 a 550°C empregando razão de

aquecimento (β) de 10°C/ min, atmosfera dinâmica de N₂ (100 mL/min) e massa de amostra de cerca de 2 mg em cadinho de Al parcialmente fechado.

Para a avaliação da faixa de temperatura da transição vítrea (T_g) foram empregadas as mesmas condições experimentais descritas acima. Nesse caso a massa de amostra foi de aproximadamente 5 mg e quatro ciclos de aquecimentos consecutivos foram realizados. A cada ciclo, o aquecimento era interrompido no momento em que a T_g era atingida. Em seguida, deixa-se a amostra resfriar espontaneamente até a temperatura de 100°C, então se reiniciava o aquecimento seguinte até o momento em que a T_g era observada.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. ASPECTOS GERAIS DAS AMOSTRAS

Neste trabalho estudaram-se dois tipos de etnia: caucasiano e oriental e ambos os sexos. As amostras de cabelo pertenciam a doadores anônimos. Entre as amostras de cabelo haviam cabelos tratados quimicamente (com tintura ou escova progressiva) e naturais (apenas uso frequente de xampu e/ou condicionador e/ou creme para pentear, além disso, não faziam uso de processos envolvendo calor para modelar, como secadores de cabelo, pranchas/*plastras* ou *baby liss*). Os fios de cabelo possuíam colorações/tons diferentes: branco, acaju, castanho. A faixa etária variou entre oito e 95 anos. A Tabela 5.1 lista todas as amostras estudadas com os respectivos códigos de identificação.

Nos ensaios buscou-se sempre realizar um estudo comparativo das amostras na forma fio e pó, para buscar o aperfeiçoamento dos resultados.

6.2. ANÁLISE ELEMENTAR (AE)

A Tabela 6.1 lista os resultados de análise elementar (CHNS). Pode-se observar que os percentuais elementares oscilaram entre: C 42,3 a 44,9%, H 5,9 a 6,8% e N 13,2 a 14,1. Independente da etnia das amostras de cabelo, caucasiano ou oriental, natural ou não, do sexo dos indivíduos e serem analisadas na forma de fio ou pó, a variação percentual não foi significativa. Apesar da diferença, no caso do carbono ser maior que 2%, ela foi considerada como não significativa, visto que o teor de umidade varia de amostra para amostra e depende da umidade relativa no dia do ensaio, um teor de água maior contribui para uma diminuição no teor de C. Uma avaliação mais minuciosa exige um controle maior na seleção das amostras, condições experimentais e maior número de ensaios de um mesmo grupo de amostras.

Comparando esses percentuais de elementos obtidos para as amostras de cabelo com aqueles obtidos para uma amostra comercial de queratina, produzida a partir de casco bovino, observou-se valores muito próximos, permitindo inferir

que há uma grande concentração de queratina no cabelo humano, conforme descrito na literatura (POZEBON; DRESSLER; CURTIUS, 1999; POPESCU; HÖCKER, 2007). Também, são próximos os teores de S, obtidos para a queratina e uma das amostras de cabelo na forma de pó.

Tabela 6.1 – Resultados de AE das amostras de cabelos empregadas para a caracterização.

Amostra	%C	%H	%N	%S
Queratina	47,00	4,76	13,41	3,83
CNMf^a	42,97	6,58	14,17	-
CNMp^a	44,29	5,68	13,47	3,85
CNMf^b	43,10	5,96	13,28	-
CNMp^b	43,42	6,80	14,05	-
CNFf	44,40	5,82	13,69	-
CNFp	44,63	6,68	13,33	-
CTFf	42,70	6,06	13,79	-
CTFp	42,27	5,92	13,73	-
ONFf	44,06	6,27	13,02	-
ONFp	44,12	6,40	13,22	-
OTFf	44,77	6,12	13,16	-
OTFp	44,92	6,26	13,29	-

C = caucasiano; N = natural; T = tratado; M = masculino; F = feminino; O = oriental; p = pó; f = fio. (^a e ^b) amostras de indivíduos distintos.

6.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 6.1 apresenta uma comparação entre os espectros no IV das amostras de fibra capilar feminina na forma de fio (CNFf), de queratina e de fibra capilar feminina na forma pó (CNFp). Observa-se primeiramente que o espectro da amostra na forma pó apresenta-se melhor resolvido do que aquele registrado para a amostra na forma fio. Também, observa-se uma grande semelhança entre

os espectros das amostras de cabelo na forma pó e da amostra de queratina. Esse resultado concorda com aqueles obtidos por análise elementar, confirmando a grande porcentagem desta proteína na constituição dos cabelos humanos (BARBOSA, 2008).

Os espectros evidenciam bandas de absorção largas na região de 3.600 a 3.000 cm^{-1} que estão associadas às vibrações de deformação axial na ligação O-H. A absorção com número de onda entre 2.960 a 2.850 cm^{-1} referem-se ao estiramento dos grupos C-H alifáticos (CH_3 , CH_2 e CH).

Figura 6.1- Espectros de Absorção no Infravermelho de amostras de queratina e cabelos CNFf e CNFp.

A absorção na região entre 2.000 a 1.900 cm^{-1} está relacionada às vibrações de deformação axial de duplas ligações entre C=O e as bandas de média intensidade na região de 1.500 cm^{-1} estão relacionadas à deformação angular simétrica das ligações entre NH_2 ; ligações de N-H e apresentam bandas

fracas de deformação angular que caracterizam as aminas primárias e secundárias. A absorção observada na região de 1.000 cm^{-1} refere-se às ligações S=O e na região de 600 cm^{-1} a absorção está relacionada à vibração e deformação angular entre C-N.

A Figura 6.2 apresenta uma comparação entre os espectros das amostras de cabelo caucasiano natural masculino na forma pó, fio e da queratina. Os resultados são similares em relação àqueles mencionados acima. Também, se pode afirmar que a grande porcentagem de queratina nos cabelos, independentemente do sexo, idade.

Figura 6.2- Espectros de absorção no infravermelho de amostras de queratina e cabelos CNMf^b e CNMp^b.

Na Figura 6.3 há uma comparação entre os espectros no infravermelho de amostras de cabelo feminino caucasiano e oriental e masculino caucasiano. O perfil espectral é muito semelhante, permitindo concluir que, o sexo, etnia, não interfere de forma significativa na composição da fibra capilar. Deve-se apenas mencionar que a amostra de cabelo na forma de pó é a mais adequada para a realização de estudos utilizando esta técnica, dada a maior resolução dos espectros.

Figura 6.3- Espectros de absorção no infravermelho de amostras de cabelos CNMp, ONFp e CNFp.

6.4. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

De acordo com a literatura para amostras com estrutura cristalina os difratogramas de raios X apresentam raias de reflexão nítidas e seguem a linha base. A Figura 6.4 ilustra os DRX das amostras CTFp, CNFp, ONFp, CNMp^a e CNMp^b. Pode-se observar que para todas as amostras os DRX evidenciaram bandas largas que caracterizam amostras predominantemente amorfas.

Figura 6.4. Difratogramas de raios X das amostras de cabelo: CTFp, CNFp e ONFp, CNMp^a e CNMp^b.

6.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura 6.5 ilustra as imagens de MEV da amostra de cabelo CTFf. Em (A) a imagem foi obtida com aumento de 800 vezes e em (B) e (C) com aumento de 2.500 vezes. Esta amostra de cabelo apresenta uma estrutura fragilizada com escamas quebradas e até mesmo fragmentos do fio espalhados pela estrutura (A) e (C). Isto se deve às agressões sofridas pela estrutura, como consequência do ataque provocado pelos produtos químicos empregados no tratamento, neste caso a tintura.

A Figura 6.6 ilustra as imagens de MEV da mesma amostra de cabelo apresentada no item anterior, porém na forma de pó (CTFp). Em (A) a imagem foi obtida com o aumento de 500 vezes, em (B) com aumento de 1.000 vezes e em (C) de 3.000 vezes. Na imagem (A) observam-se fragmentos da fibra. Em (B), um corte transversal fragmentado, pode-se verificar algumas camadas da cutícula e uma parte interna que corresponde ao córtex e em (C) nota-se algumas extremidades da escama capilar arqueadas. Isto pode ter ocorrido devido às

baixas temperaturas que amostra foi submetida, quando da moagem dentro do moinho criogênico ou na obtenção destas imagens na câmara do MEV.

Figura 6.5. Imagens de MEV de uma amostra de cabelo CTFf. (A) Aumento de 800 vezes, (B) e (C) com aumento de 2.500 vezes.

Figura 6.6. Imagens de MEV de cabelo CTFp. (A) aumento de 500 vezes, (B) aumento de 1.000 vezes e (C) com aumento de 3.000 vezes.

A Figura 6.7 apresenta as imagens MEV da amostra de cabelo CNMf^a.

Em (A) a imagem foi obtida com aumento de 300 vezes, em (B) com aumento de 1.500 vezes e (C) o aumento foi de 4.500 vezes. Em (A) nota-se que o diâmetro dos fios não é uniforme, um cabelo saudável apresenta dimensões constantes, além disso, partículas pequenas do fio estão dispersas sobre toda a estrutura dos fios. Em (B) e (C) nota-se o dano desta amostra, escamas quebradas e uma fratura com aspecto de trinca no sentido transversal da fibra a qual não foi possível medir a profundidade. Como esta amostra é de cabelo natural, esperava-se que fosse uma fibra com escamas arredondadas e perfeitas, no entanto o indivíduo que cedeu esta amostra possuía muitos cabelos brancos. É provável que com o avançar da idade os cabelos também se tornem mais fragilizados uma vez que a absorção de nutrientes através de alimentos ingeridos fiquem mais restritos devido às alterações no metabolismo humano. Outro fator que pode ter levado alterações na estrutura, são as condições de temperatura que a amostra pode ficar exposta dentro da câmara devido a incidência do feixe de elétrons.

Figura 6.7. Imagens de MEV de um fio de cabelo de uma amostra CNMf^a (A), aumento de 300 vezes, (B) aumento de 1.500 vezes e (C) com aumento de 4.500 vezes.

A Figura 6.8 apresenta imagens de MEV da amostra de cabelo CNMp^a obtida em (A) com aumento de 500 vezes, em (B) com aumento de 3.000 vezes e (C) com aumento de 10.000 vezes. Estas imagens são da mesma amostra apresentada na Figura 6.7, no entanto na Figura 6.8 as imagens são da amostra na forma pó. Em (A) e (B) observa-se fragmentos da estrutura do fio e em (C) nota-se uma estrutura aparentemente fibrosa, possivelmente, o córtex.

Figura 6.8. Imagens de MEV de um fio de cabelo CNMp^a. (A) Aumento de 500 vezes, (B) aumento de 3.000 vezes e (C) com aumento de 10.000 vezes.

A Figura 6.9 ilustra as imagens de MEV da amostra de cabelo oriental, OTFf. Em (A) a imagem foi obtida com aumento de 1.000 vezes, em (B) com aumento de 2.500 vezes e (C) o aumento foi de 3.700 vezes. Um cabelo oriental saudável possui escamas maiores que as encontradas em cabelos caucasianos, no entanto, nas Figuras 6.9A e 6.9B verifica-se escamas muito danificadas e em 6.9C partículas do fio sobre a estrutura, possivelmente, porque esta amostra foi submetida ao processo de alisamento por escova progressiva. A visualização

macroscópica mostra que o cabelo tem uma aparência saudável, macia e brilhante, no entanto microscopicamente, estas características não se mantêm. Na imagem (A), no sentido longitudinal da fibra, há uma marca, indicando que há algo com dureza maior que a fibra em contato com a superfície do cabelo.

Figura 6.9. Imagens de MEV de cabelo OTFf. (A) aumento de 1.000 vezes, (B) aumento de 2.500 vezes e (C) com aumento de 3.700 vezes.

A Figura 6.10 ilustra as imagens de MEV da mesma amostra de cabelo oriental, OTFp, nesse caso na forma de pó. As imagens foram obtidas em (A) com aumento de 1.000 vezes, em (B) com aumento de 3.000 vezes e em (C) com aumento de 20.000 vezes. Em (A) observa-se escamas maiores do que as encontradas nos cabelos caucasianos, em (B) pode-se verificar a camada da cutícula com diversas camadas sobrepostas, uma faixa correspondendo ao córtex e mais ao centro uma estrutura diferenciada, provavelmente, a medula, que aparentemente é mais rígida do que as camadas ao redor e em (C) a imagem da provável medula, com aumento maior.

Figura 6.10. Imagens obtidas de MEV de amostra de cabelo OTFp. (A) aumento de 1.000 vezes, (B) aumento de 3.000 vezes e (C) aumento de 20.000 vezes.

6.6. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)

As Figuras 6.11, 6.12 e 6.13 ilustram as imagens obtidas por AFM de um fio de cabelo humano da amostra CTFf. Observam-se pequenas partículas dispersas sobre as escamas, provavelmente são partes das extremidades das escamas que se desprenderam da estrutura devido ao processo químico ao qual este cabelo foi submetido durante o processo de tintura.

A cor da imagem não tem nenhuma relação com a estrutura analisada, apenas foi uma das opções escolhidas do programa para a representação desta amostra. Deve-se levar em conta a intensidade da cor, pois

Figura 6.11. Imagem de AFM de amostra de cabelo CTFf.

os pontos mais claros indicam menores distâncias entre o cantilever e amostra durante a varredura.

A Figura 6.12 apresenta a imagem da tela, conforme gerada pelo programa de tratamento de dados. Os dados apresentados à direita representam os parâmetros da localização da ponta do equipamento sobre a área da amostra durante a varredura, nos planos x, y e z. As setas vermelhas permitem selecionar trecho de interesse na imagem. O desnível marcado pelas setas vermelhas representa a distância longitudinal. A partir da imagem transversal, também, são observadas escamas com aberturas diversas, confirmando a condição danificada que se encontra esta fibra. Há também um gráfico que apresenta a área escaneada em função do tempo.

Figura 6.12. Imagem da tela do programa do AFM com vista esquemática da amostra de cabelo CTFf.

A Figura 6.13 representa a imagem da tela do programa do AFM, onde o fio de cabelo é visto com relação aos eixos x, y e z do plano cartesiano. No canto superior direito há alguns dados referentes a parâmetros do equipamento como sua identificação, as dimensões da varredura, o número da amostra para esta imagem. O círculo amarelo está dividido em quatro quadrantes, na posição 0° a

representação da fonte de luz e no terceiro quadrante um quadrado verde representa o ângulo de visão.

Figura 6.14 ilustra a imagem de AFM da amostra anterior submetida ao processo de modelamento dos fios a partir da prancha com aquecimento ao redor de 230°C. A prancha foi passada sobre amostra por três vezes não ultrapassando três segundos como

sugerem especialistas da área. Observa-se que as escamas ficaram mais danificadas e com aspecto quebradiço (Figuras 6.14A e 6.14B).

O resultado da cor aplicada a todas as figuras não representa alterações devido ao aquecimento, mas simplesmente é uma opção dada pelo programa do equipamento para o tratamento das imagens.

Figura 6.13. Imagem tridimensional obtida por AFM da amostra de cabelo CTFf (com piastra/ prancha).

Figura 6.14. Imagem obtida por AFM com imagem tridimensional de amostra de cabelo CTFf (com piastra/ prancha).

A Figura 6.15 apresenta a imagem de AFM de uma amostra de cabelo CNFf. As escamas possuem bordas bem definidas e levemente arredondadas, o que indica tratar-se de amostra de fibra capilar relativamente saudável.

Figura 6.15. Imagem obtida por AFM de amostra de cabelo CNFf.

A Figura 6.16 mostra em (B) as correções necessárias para a obtenção da Figura 6.16 (A). As correções não ultrapassaram 1% e foram realizadas pelo programa do equipamento AFM. Essas correções são necessárias para retirada de ruído e deixar a imagem com maior nitidez..

Figura 6.16. (A) Imagem da amostra CNFf e (B) as correções realizadas na imagem (A).

A Figura 6.17 mostra os dados fornecidos pelo programa no trecho selecionado da varredura, marcado pelas setas vermelhas. Com a imagem esquemática da secção transversal do fio, observa-se um maior número de escamas e distâncias verticais mais regulares.

Figura 6.17. Imagem da tela do programa de uma amostra de cabelo CNFf.

Na Figura 6.18 ilustra uma imagem tridimensional, a fonte de luz está a 0° e o ângulo do observador localizado no quarto quadrante. Nesta figura pode-se observar a uniformidade com que as escamas estão distribuídas sobre a amostra, confirmando as características de uma fibra saudável, considerando os hábitos alimentares da voluntária, e idade abaixo de 30 anos, sem vícios e não fazendo uso de drogas ou tratamentos por períodos prolongados.

Figura 6.18. Imagem tridimensional obtida por programa AFM de amostra de cabelo CNFf.

A Figura 6.19 ilustra a imagem de AFM da amostra de cabelo CNFf, submetida ao processo de modelagem com piastra/prancha. Observa-se que as escamas da Figura 6.15 apresentam extremidades bem definidas, no entanto, na Figura 6.19 estão presentes irregularidades na estrutura como quebra das escamas.

Figura 6.19. Imagem obtida por AFM de uma amostra de cabelo CNFf, com piastra/prancha.

A Figura 6.20 mostra a imagem de AFM de uma amostra de cabelo CNMf^a. É possível observar que a varredura registrou a presença de muitas escamas com dimensões regulares, mas há também fragmentos dispersos pela estrutura. Este dano na estrutura pode estar relacionado à faixa etária do indivíduo (acima de 45 anos) que forneceu amostra de cabelo. Por motivos alimentares, alterações hormonais ou doença pré-existente por longos períodos, alteram a absorção de nutrientes essenciais para a saúde da fibra capilar e assim pode causar fragilidade à estrutura.

Figura 6.20. Imagem obtida por AFM de uma amostra de cabelo CNMf^a.

A Figura 6.21 apresenta em (A) a imagem da amostra de cabelo CNMf^a e em (B) a representação das correções, ao redor de 1%, realizadas pelo programa do equipamento AFM para a obtenção da imagem 6.21 A.

Figura 6.21. (A) Imagem AFM de amostra de cabelo CNMf^a e (B) representa a correção feita em (A).

A Figura 6.22 apresenta a secção transversal de um trecho da varredura da amostra de cabelo CNMf^a. Observa-se diversas escamas com dimensões regulares. No entanto, algumas partículas podem ser observadas por toda a estrutura, aparentemente são extremidades da escama que se romperam.

Figura 6.22. Imagem da tela do programa AFM, vista lateral da cutícula, de amostra de cabelo CNMf^a.

A Figura 6.23 mostra uma imagem tridimensional obtida pelo programa do AFM, com fonte de luz a 0° e observador no quarto quadrante. As escamas aparentam degrais uniformes por toda a estrutura escaneada. Fragmentos dispersos são observados à direita da Figura.

Figura 6.23. Imagem tridimensional por AFM de amostra de cabelo CNFf.

A Figura 6.24 é uma imagem obtida por AFM da amostra de cabelo ONFf. Observa-se que as escamas são maiores do que aquelas das amostras de cabelo caucasiano. O arredondamento das extremidades da escama indica que se trata de uma fibra capilar humana sem danos muito representativos.

Figura 6.24. Imagem obtida por AFM de amostra de cabelo ONFf.

A Figura 6.25 é a imagem da tela do programa AFM para amostra de cabelo castanho ONFf. A secção transversal apresenta de forma esquemática escamas grandes e bem definidas, o que confirma dados da literatura, onde cabelos orientais possuem escamas bem maiores se comparadas aos cabelos caucasianos.

Figura 6.25. Imagem da tela do programa AFM e vista lateral esquemática de amostra de cabelo ONFf.

A Figura 6.26 mostra a imagem obtida por AFM da amostra de cabelo ONFf. A fonte de luz está a 0° e o observador no segundo quadrante. Pode-se observar a superfície da escama, os degraus entre as escamas sobrepostas.

Figura 6.26. Imagem tridimensional obtida por programa do AFM de amostra de cabelo ONFf.

Figura 6.27 ilustra a imagem da amostra de cabelo oriental com progressiva, a voluntária que cede a amostra apresentava idade inferior de 30 anos. Mais uma vez observa-se que os cabelos orientais possuem escamas maiores que os cabelos caucasianos, no entanto neste caso as cutículas apresentam danos, devido ao grande número de partículas dispersas, presentes sobre a amostra. Provavelmente o tratamento ao qual este cabelo foi submetido, a progressiva, interferiu na integridade de sua estrutura. É sabido que o processo de aplicação da progressiva é composto por diversos passos, além de aplicação de produtos químicos, que alteram as ligações químicas envolvidas na estrutura do fio, a quebra das pontes dissulfeto que se encontram no córtex, há também passos que envolvem grande quantidade de calor, com o uso de secador de cabelo e piastra/ prancha, o que pode ter interferido na estrutura final do fio, resultando em uma imagem de cabelo danificado.

Figura 6.27. Imagem obtida de AFM de amostra de cabelo OTff.

A Figura 6.28 mostra a imagem da tela do programa AFM e na representação esquemática da secção transversal apresenta nesta linha, demarcada com as duas setas vermelhas uma grande escama.

Figura 6.28. Imagem de AFM e vista lateral esquemática do fio de uma amostra de cabelo OTFf.

A Figura 6.29 mostra uma imagem obtida graficamente pelo programa AFM um trecho da varredura de uma amostra de cabelo OTFF inserida nos planos x,y e z. Nota-se uma superfície com diversas alterações na estrutura das escamas, aparentemente algumas foram retiradas. A voluntária deve apresentar queda natural dos fios e também uma queda relacionada à quebra, pois estes pontos de maior fragilidade unidos ao extresse físico causado à fibra na hora de pentear os cabelos contribuem para o rompimento destas regiões. Este efeito também leva ao surgimento de pontas duplas, com aparência esbranquiçada e de maneira geral

Figura 6.29. Imagem tridimensional obtida por programa AFM de amostra de cabelo ONFf.

surgimento de pontas duplas, com aparência esbranquiçada e de maneira geral

um cabelo com aspecto mais ressecado. A reparação perfeita de uma fibra nestas condições é muito difícil, pois partes importantes da estrutura foram comprometidas, no entanto, hoje no mercado cosmético existem produtos que melhoram muito o aspecto visual dos cabelos conferindo maciez, sedozidade e brilho, com a aplicação de silicones e óleos especiais, por exemplo. Mas a única forma de reparar definitivamente mesmo com a tecnologia de hoje é a retirada das partes afetadas e realização deste processo a cada dois ou três meses até que toda parte tratada seja retirada e que este processo não fosse mais realizado.

6.7. ANÁLISE TÉRMICA

Inicialmente foram realizados testes com queratina comercial e amostras de cabelo humano na forma fio, pó para a avaliação do comportamento térmico e definir as condições ideais para o estudo. Os valores das etapas de perda de massa na degradação da queratina foram comparados com dados da literatura, que afirmam que a concentração de queratina presente em cabelos está ao redor de 85% (BHUSHAN, 2010; SCHLOSSMAN, 2000).

Uma comparação entre as amostras de cabelo na forma fio e pó foi feita para avaliar a forma mais adequada da amostra para a realização dos ensaios, sem que os resultados fossem comprometidos.

A Figura 6.30 ilustra as curvas TG/DTG da amostra de cabelo na forma de fio (CTFf). São observadas três perdas de massa bem definidas. A primeira ocorreu entre 25 e 190°C ($T_{\text{pico DTG}} = 63,3^{\circ}\text{C}$) com $\Delta m = 11,18\%$ e corresponde a eliminação de H_2O localizada mais superficialmente na fibra. A segunda etapa ocorreu entre 190 e 450°C ($T_{\text{pico DTG}} = 321,6^{\circ}\text{C}$) com $\Delta m = 41,36\%$, que está relacionada ao início da decomposição térmica, com liberação de compostos contendo S, N e C e formação de material carbonáceo. A terceira e última etapa ocorreu entre 450 e 750°C ($T_{\text{pico DTG}} = 574,9^{\circ}\text{C}$) com $\Delta m = 45,33\%$ que corresponde à eliminação de carbono elementar e dos produtos de decomposição adsorvidos a esse material carbonáceo. O produto final da decomposição térmica

na temperatura de 700°C corresponde a percentual de 2,12% e pode ser atribuído as cinzas que é constituída majoritariamente por materiais inorgânicos.

Figura 6.30. Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min, sob atmosfera dinâmica de ar de amostra de cabelo CTFf.

BREBU; SPIRIDON, 2011, utilizaram um sistema TG-MS/FTIR para o estudo da degradação térmica e um CG-MSD para o estudo da pirólise, de amostras de cabelo humano. Concluiu que muitos são os compostos formados e liberados durante o tratamento térmico até a temperatura de 550°C, conforme listados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 – Resultados da degradação térmica e pirólise de amostras de cabelo humano por

Composto	T _i (°C)	T _f (°C)	Composto	T _i (°C)	T _f (°C)
NH ₃	167	273	H ₂ O	-	255
CO ₂	197	287	Tióis	257 e 320	
CS ₂	240	260	Nitrilas	340	480
SCO	248	260	Fenol	370	
H ₂ S	255	260	4-aminofenol	400	
SO ₂	253	260			

Fonte adaptado: [BREBU; SPIRIDON, 2011].

A Figura 6.31 ilustra as curvas TG/DTG da mesma amostra de cabelo, porém na forma de pó (CTFp). Neste caso, também, são observadas três etapas perdas de massa, praticamente nas mesmas faixas de temperaturas em que ocorreram para a amostra na forma de fio. Porém, a curva DTG evidenciou uma T_{pico} em 68,4°C para a etapa de desidratação, por haver cerca de 0,5% a mais de água, visto que o material na forma pulverizada, apresenta uma área superficial maior e assim adsorve mais facilmente água do ambiente. Também, pode-se considerar uma contribuição de eliminação de água estrutural que é mais difícil de ocorrer da amostra na forma de fio. A maior área superficial da amostra, também, justifica o fato do percentual de perda de massa ter sido maior na segunda etapa em relação ao ocorrido na decomposição térmica da amostra na forma de fio. O percentual de cinzas foi de 2,07%, muito próximo daquele encontrado no ensaio para a amostra na forma de fio. Em linhas gerais o perfil de decomposição térmica de ambas as amostras são similares, porém a amostra na forma pulverizada é mais homogênea e de melhor acomodação no interior do cadinho utilizado.

Figura 6.31. Curvas TG/DTG obtidas a 10°C/min, sob atmosfera dinâmica de ar de amostra de cabelo CTFp.

A Figura 6.32 apresenta as curvas TG/DTG da amostra comercial de queratina. As curvas TG/DTG evidenciaram três etapas principais de perda de massa. A primeira ocorreu entre 25 e 190°C ($T_{\text{pico DTG}} = 73,7^{\circ}\text{C}$) com $\Delta m = 5,79\%$ e corresponde a eliminação de H_2O de umidade e estrutural presente do material. A segunda etapa de perda de massa com $\Delta m = 38,02\%$ ocorreu entre 190 e 450°C ($T_{\text{pico DTG}} = 309,8^{\circ}\text{C}$) e representa o início da oxidação, com liberação de compostos contendo S, N e C. Nesse caso, também há formação parcial de carbono elementar que só é convertido na CO e/ou CO_2 na etapa seguinte. A terceira perda de massa ocorreu entre 450 e 790°C ($T_{\text{pico DTG}} = 580^{\circ}\text{C}$) com $\Delta m = 52,36\%$ com $T_{\text{f}} =$ e representa a última etapa da decomposição, restando 3% de cinzas.

Figura 6.32. Curvas TG/DTG obtidas a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera dinâmica de ar da amostra de queratina.

A Figura 6.33 ilustra a sobreposição das curvas TG em (A) e curvas DTG em (B) para as amostras de queratina e de cabelo na forma fio (CTFf) e na forma pó (CTFp). Neste caso, a visualização dos perfis termogravimétricos é facilitada e não deixa dúvidas quanto à similaridade entre as composições das amostras de queratina e cabelo humano. A Figura 6.33 B, fornece um padrão de comparação visual mais apurado, visto que a curva DTG apresenta sutilezas não observadas nas curvas TG.

Figura 6.33. Curvas: (A) TG e (B) DTG das amostras de queratina e cabelos CTFf , CTFp.

A Figura 6.34 ilustra a sobreposição das curvas DSC da amostra de queratina e das amostras de cabelo na forma fio (CTFf) e pó (CTFp).

Para as curvas de cabelo notam-se quatro eventos principais. O primeiro é endotérmico e ocorreu entre 25 a 150°C e caracteriza a etapa de desidratação da fibra. O segundo ocorreu com mudança da linha base no sentido endotérmico entre 160 e 260°C, faixa de temperatura onde as curvas TG/DTG, praticamente, não evidenciaram perda de massa, permitindo atribuir esse evento à transição vítrea (T_g). Entre 260 a 500°C são observados dois eventos sobrepostos o primeiro é endotérmico seguido do exotérmico, que são coincidentes com a segunda etapa e início da terceira de decomposição térmica observada nas curvas TG/DTG. Por outro lado, a amostra de queratina evidenciou o evento endotérmico característico da primeira etapa de decomposição térmica logo após a eliminação de água, conforme pode ser observado nas curvas TG/DTG (Figura 6.32) que indicaram perda de massa a partir de 150°C.

Figura 6.34. Curvas DSC de amostras de queratina e de cabelos CTFf, CTFp.

A sobreposição das curvas DSC permite, também, visualizar a grande semelhança entre os perfis das curvas de cabelo humano na forma de fio e pó e

destas em relação à curva DSC da amostra de queratina. Também, fica claro que o evento de transição vítrea só ocorreu para as amostras de cabelo e, certamente, está relacionado ao grau de amorficidade da queratina na fibra capilar.

Desta forma pode-se afirmar que de acordo com os resultados obtidos das curvas 6.30, 6.31, 6.32, 6.33 (A e B) e 6.34, que é possível o uso de amostras de cabelo humano na forma pó para estudos em termogravimetria, sem que os resultados sejam comprometidos, e tem-se a vantagem da facilidade de manuseio com a amostra. Esse fato também foi observado nos ensaios de análise elementar, espectroscopia no infravermelho e difratometria de raios X. Por outro lado, para a determinação da temperatura de transição vítrea a amostra de cabelo na forma de fio produziram melhores resultados.

A Figura 6.35 ilustra a sobreposição das curvas DSC das amostras de cabelo CTFf e CTFp dando ênfase ao intervalo de temperatura entre 160 e 260°C. Essa é a faixa da temperatura de trabalho dos equipamentos utilizados na modelagem dos fios. É nessa etapa que ocorre a transformação estrutural da fibra capilar sem que haja um comprometimento em termos de degradação térmica (Figura 6.36). É nessa etapa que a elevação controlada da temperatura provoca o amolecimento da fibra capilar permitindo a sua modelagem. Este evento corresponde à faixa de transição vítrea observada na curva DSC. Porém, na temperatura final da transição, se inicia a decomposição térmica da fibra capilar (Figura 6.36).

As curvas DSC (Figura 6.35) evidenciaram para a amostra CTFp as seguintes temperaturas na faixa da transição vítrea: $T_{\text{onset}}=215,5^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{midset}}=227,8^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{endset}}=244,9^{\circ}\text{C}$ com um valor $\Delta C_p=0,48\text{mV/mg}$. E para a amostra de cabelo CTFp $T_{\text{onset}}=227,9^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{midset}}=230,8^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{endset}}=242,9^{\circ}\text{C}$ e valor de $\Delta C_p=0,37\text{mV/mg}$. A comparação direta entre os valores permite observar que os mesmos são menores para a amostra na forma de pó, visto essa amostra a resistência estrutural é menor. Esse fato evidencia que apesar da maior facilidade de se trabalhar com a amostra na forma de pó ela não é adequada para estudos apurados de medidas de transição vítrea, que permitam conclusões em relação aos processos de modelamento da fibra capilar por aquecimento.

De acordo com MILCZREK; ZIELINSKI; GARCIA, 1992, as transições térmicas na queratina estão intensamente ligadas às concentrações de água presente e quanto menor for a concentração de água maior será a temperatura T_g . O mecanismo desta transição é muito complexo, em geral o DSC apresenta uma temperatura máxima por volta de 210 a 250°C para diferentes queratinas. Mas os autores afirmam que esta etapa onde ocorre a transição vítrea na verdade é a decomposição gradual da α - queratina, reduzindo assim as concentrações da fase cristalina na amostra.

Figura 6.35. Curvas DSC com ênfase no intervalo da transição vítrea (T_g) de amostras de cabelo na forma fio (CTFf) e pó (CTFp).

A Figura 6.36 ilustra a sobreposição das curvas TG e DSC da amostra de cabelo humano CTFp. Pode-se observar que as temperaturas, T_{onset} , T_{midset} e T_{endset} dessa amostra de cabelo humano e comparar visualmente o intervalo da transição vítrea em relação à mesma faixa de temperatura na curva TG, onde praticamente não se observa perda de massa. De acordo com ISTRATE;

POPESCU; MÖLLER, 2009, algumas proteínas resistem às temperaturas acima de 100°C entre elas estão às proteínas fibrosas. As proteínas fibrosas distinguem-se das proteínas globulares, por sua forma filamentosa e alongada. Entre as proteínas que representam esta classe está α -queratina presente nos cabelos. De acordo com o modelo de Feughelman ocorre uma alteração na conformação da estrutura, o mecanismo ainda não é totalmente entendido, mas os autores afirmam que o processo endotérmico que aparece no DSC reflete um processo de transição das seções cristalinas para filamentos intermediários.

Figura 6.36. Curvas TG e DSC obtidas a 10°C/min da amostra de cabelos humanos CTFp.

A Figura 6.37 ilustra as curvas TG/DTG e DSC de amostra de cabelo humano CTFp. As curvas TG/DTG evidenciam três etapas principais de perdas de massa. A primeira ocorreu entre 25 e 170°C ($\Delta m = 11,7\%$ e $T_{\text{pico DTG}} = 68,4^\circ\text{C}$) e corresponde etapa de desidratação, evidenciado na curva DSC como um evento endotérmico com T_{pico} em 36,7°C. Entre 170 e 230°C as curvas TG/DTG não evidenciaram perda de massa, porém a curva DSC mostrou variação entálpica no

sentido endotérmico, característica da faixa transição vítrea da fibra capilar, $T_{\text{onset}} = 218,3^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{midset}} = 227,2^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{endset}} = 259,8^{\circ}\text{C}$ e $\Delta C_p = 0,48 \text{ mW/mg}$. Nessas condições o material adquire um estado borrachoso e começa a se decompor termicamente a partir de 260°C , conforme pode ser observado nas curvas TG/DTG.

A primeira etapa da decomposição térmica finaliza em 420°C , com Δm de 41,36% ($T_{\text{pico DTG}}$ em $321,6^{\circ}\text{C}$). Nessa etapa as espécies essenciais da estrutura da fibra capilar, como aquelas que contêm nitrogênio e enxofre são oxidadas e parte do material é conduzida a carbono elementar. A curva DSC indicou que o início da decomposição térmica é endotérmico e imediatamente torna-se exotérmico com T_{pico} em $438,4^{\circ}\text{C}$. A última etapa de perda de massa ocorreu entre 420 e 620°C ($\Delta m = 45,33\%$ e $T_{\text{pico DTG}} = 574,9^{\circ}\text{C}$) e corresponde a eliminação total de carbono elementar e de espécies adsorvidas ao material carbonáceo formado na etapa anterior. O percentual total de perda de massa foi de 97,7%, indicando a presença de 2,3% de resíduo constituído por espécies inorgânicas.

Figura 6.37. Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C/min a partir de amostra de cabelo CTFp.

A Figura 6.38 apresenta as curvas TG/ DTG e DSC de amostra de cabelo CNMf^b. Foram observadas três perdas de massa, a primeira com $\Delta m = 10,10\%$ ocorreu entre 25 e 170°C ($T_{\text{pico DTG}} = 60^\circ\text{C}$), refere-se à desidratação da água ligada mais superficialmente. A segunda etapa de perda de massa ocorreu entre 170 e 450°C ($T_{\text{pico DTG}} = 303,4^\circ\text{C}$) e corresponde à liberação de compostos sulfurados e nitrogenados e apresentou $\Delta m = 43,82\%$. A terceira e última etapa de decomposição térmica da fibra capilar, apresentou $\Delta m = 44,63\%$, ocorreu entre 450 e 730°C ($T_{\text{pico DTG}} = 573,7^\circ\text{C}$) e indicou 1,4% de cinza residual. Os dados extraídos da curva DSC para a etapa de transição vítrea foram: $T_{\text{onset}} = 220,1^\circ\text{C}$, $T_{\text{midset}} = 143,2^\circ\text{C}$, $T_{\text{endset}} = 236,0^\circ\text{C}$ e $\Delta C_p = 0,36\text{ mW/mg}$.

Figura 6.38. Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C/min a partir de amostra de cabelo CNMf^b.

A Figura 6.39 apresenta as curvas TG/DTG e DSC de amostra de cabelo OTFf. As curvas TG/DTG evidenciaram três etapas de perdas da massa. A primeira etapa ocorreu entre 25 e 170°C ($T_{\text{pico DTG}} = 65,2^\circ\text{C}$) e corresponde à desidratação com $\Delta m = 10,03\%$. A segunda etapa de perda de massa ocorreu entre 170 e 470°C ($T_{\text{pico DTG}} = 308,0^\circ\text{C}$) e corresponde à liberação de compostos

contendo nitrogênio e enxofre, com $\Delta m = 45,96\%$. A terceira e última etapa de perda de massa ocorreu entre 470 e 750°C ($T_{\text{pico DTG}} = 585,6^\circ\text{C}$), corresponde ao processo final decomposição térmica do cabelo ($\Delta m = 42,47\%$). Nesta amostra foi encontrado um teor de cinzas de 1,54%. A partir da curva DSC pode-se observar a etapa da transição vítrea que apresentou os seguintes valores: $T_{\text{onset}} = 222,4^\circ\text{C}$, $T_{\text{midset}} = 231,3^\circ\text{C}$, $T_{\text{endset}} = 258,8^\circ\text{C}$ e $\Delta C_p = 0,48 \text{ mW/mg}$.

Figura 6.39: Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C/min de amostra de cabelo OTFf.

A Figura 6.40 ilustra as curvas TG/DTG e DSC da amostra de cabelo ONFf. Foram observadas três perdas de massa. A primeira com $\Delta m = 10,47\%$ ocorreu entre 25 e 200,0°C ($T_{\text{pico DTG}} = 67,6^\circ\text{C}$) e refere-se à desidratação da água ligada mais superficialmente. A segunda etapa de perda de massa corresponde à liberação de compostos sulfurados e nitrogenados e apresentou $\Delta m = 41,36\%$ na faixa de temperatura de 200 e 450°C ($T_{\text{pico DTG}} = 312,3^\circ\text{C}$). A terceira e última etapa de decomposição da fibra capilar apresentou $\Delta m = 45,63\%$ e ocorreu entre 450 e 730°C ($T_{\text{pico}} = 567,9^\circ\text{C}$). Ao término da decomposição térmica o teor de cinza residual foi de 2,5%. A curva DSC forneceu os dados obtidos na etapa de

transição vítrea, $T_{\text{onset}} = 224,9^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{midset}} = 228,5^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{endset}} = 233,0^{\circ}\text{C}$ e $\Delta C_p = 0,38$ mW/ mg.

Figura 6.40: Curvas TG/DTG e DSC obtidas a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de amostra ONFf.

A Figura 6.41 apresenta as curvas TG/DTG e DSC da amostra de cabelo OTFf. A partir das curvas TG/DTG foram observadas três perdas de massa. A primeira ocorreu entre 25 e 180°C ($T_{\text{pico DTG}} = 64,7^{\circ}\text{C}$) e está relacionada à desidratação com $\Delta m = 10,30\%$. A segunda etapa de perda de massa que corresponde à liberação de compostos sulfurosos e nitrogenados, com $\Delta m = 47,25\%$ ocorreu entre 180 e $482,8^{\circ}\text{C}$ ($T_{\text{pico DTG}} = 310,8^{\circ}\text{C}$). A terceira e última etapa de decomposição da fibra capilar, com $\Delta m = 41,18\%$ ocorreu entre 482,8 e 800°C ($T_{\text{pico DTG}} = 587,6^{\circ}\text{C}$) e apresentou 1,27% de cinza residual. A curva DSC forneceu os dados obtidos na região da transição vítrea, $T_{\text{onset}} = 222,9^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{midset}} = 226,2^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{endset}} = 232,7^{\circ}\text{C}$ e $\Delta C_p = 0,38$ mW/mg.

Figura 6.41: Curvas TG/DTG e DSC obtidas a 10°C/min da amostra OTFf.

Figura 6.42 ilustra sobreposição das curvas de DSC referentes a quatro ciclos de aquecimentos consecutivos da amostra de cabelo CTFf, sem a aplicação de nenhum produto comercial com apelo à proteção térmica. No primeiro aquecimento observa-se claramente o evento característico da transição vítrea (T_g), com $T_{onset} = 224,6^\circ\text{C}$, $T_{midset} = 227,9^\circ\text{C}$ e $T_{endset} = 236,8^\circ\text{C}$ e valor de $\Delta C_p = 0,14 \text{ mW/mg}$. No segundo aquecimento o valores de temperatura referente ao intervalo de transição vítrea (T_g) foram maiores: $T_{onset} = 236,2^\circ\text{C}$, $T_{midset} = 249,8^\circ\text{C}$ e $T_{endset} = 284,9^\circ\text{C}$ e $\Delta C_p = 0,13 \text{ mW/mg}$. Assim, as curvas DSC evidenciaram variação de energia no sentido endotérmico, após a desidratação. Esse evento atribuído à transição vítrea da fibra capilar simula o comportamento térmico de amostras de cabelo submetidas a processos térmicos utilizados para a modelagem de cabelos, como Piastras, secadores de cabelo e *Baby Liss*. Nota-se que após os seguidos ciclos de aquecimentos com a mesma amostra, o evento térmico é deslocado para temperaturas cada vez mais elevadas. Também, observa-se uma redução na diferença do valor do calor específico (ΔC_p) e a T_g (Transição Vítrea) torna-se maior devido ao enrijecimento da fibra capilar. Logo após a T_g inicia-se a decomposição térmica da fibra, a partir da denaturação da

queratina. Portanto, nos tratamentos térmicos de cabelos os equipamentos devem possuir termostatos bem ajustados e o tempo de permanência da prancha sobre a fibra deve ser baixo para evitar um elevado aquecimento local, o que provocaria a um dano permanente na estrutura do cabelo. Conclui-se que nas repetições desde processo de aquecimento, a transição vítrea deixa de ocorrer, dando lugar ao terceiro evento, que é a decomposição da fibra capilar.

Figura 6.42. Curvas DSC de quatro ciclos de aquecimentos consecutivos a 5°C/min da amostra de cabelo CTFf.

Após estudo do comportamento térmico de amostras de cabelo, foram iniciados os primeiros ensaios para se avaliar a possibilidade do desenvolvimento de um estudo da cinética de desidratação e da decomposição térmica.

A Figura 6.43 ilustra a sobreposição das curvas TG da amostra de cabelo CTFf em diversas razões de aquecimento (5; 7,5; 15 e 20°C). A primeira etapa perda de massa referente à desidratação e a segunda referente à primeira etapa da decomposição térmica, mostram-se deslocadas para temperaturas maiores

com o aumento da razão de aquecimento. Esse comportamento é sugestivo para um estudo mais aprofundado da cinética de desidratação e decomposição térmica. Estudos dessa natureza poderão contribuir para o entendimento do ponto de vista prático dos procedimentos de hidratação de cabelos e também dos processos de modelamentos, sob calor, da fibra capilar.

Figura 6.43. Curvas TG de amostra de cabelo caucasiano em diversas razões de aquecimento, 5, 7,5, 15 e 20°C.

A Figura 6.44 ilustra os resultados obtidos de acordo com o programa de cinética desenvolvido pela Shimadzu, conforme o método Osawa. Na figura estão ilustradas em: **(a)** as curvas TG obtidas sob diferentes razões de aquecimento [empregadas obtenção dos parâmetros cinético das etapas de desidratação]; **(b)** o gráfico de $\log \beta$ vs $1/T$ (K) para a etapa de desidratação; **(c)** gráfico de $G(x)$ vs tempo reduzido.

O tratamento de dados empregando o *software* para cinética por TG não isotérmica (Shimadzu) conduziu aos seguintes valores do triplete cinético: $E_a = 57$ KJ/mol; Ordem de reação = 5; Fator frequência = $2,94 \times 10^7 \text{ min}^{-1}$.

Figura 6.44. a) Sobreposição das curvas TG. b) Gráfico de $\log \beta$ vs $1/T$. c) Gráfico de $G(x)$ vs tempo reduzido. Resultados para a etapa de desidratação da amostra de cabelo CNFf.

7. CONCLUSÃO

A análise elementar foi uma técnica de grande importância na caracterização das amostras. Foi possível concluir que independente da etnia, sexo, idade, coloração da fibra os percentuais de elementos não variam significativamente entre as amostras.

A espectroscopia de absorção no infravermelho foi capaz de mostrar a grande semelhança espectral entre as amostras de queratina comercial e de cabelos. Além disso, os resultados são mais relevantes ao caracterizar amostras na forma pó do que na forma fio, os espectros no infravermelho apresentam-se melhores resolvidos para as amostras submetidas ao processo de pulverização. A comparação entre os espectros das amostras de cabelos de indivíduos do sexo feminino ou masculino, não apresentaram diferenças espectrais significativas.

As imagens de MEV e AFM evidenciaram grandes variações na estrutura superficial de amostras de cabelo natural e submetidas a tratamentos, como por exemplo, tintura. Muitos danos foram observados e torna-se mais evidente a questão dos tratamentos realizados e as amostras de indivíduo de maior idade. As amostras apresentaram-se com aspecto mais danificado e frágil, com cutículas quebradas ou mesmo inexistentes em algumas regiões.

Os resultados da análise térmica permitiram investigar diversos aspectos envolvidos com o comportamento da estrutura nas mais variadas condições. Pôde-se concluir que a partir da análise térmica é possível entender e simular os danos provocados pelos tratamentos térmicos. Em alguns casos ocorrem danos irreversíveis na estrutura capilar humana. Por exemplo, o uso constante de secadores de cabelo, piastras/pranchas e *baby liss* alcançam a faixa de temperatura da transição vítrea (T_g), conduzindo a uma modelagem perfeita. Porém, esses procedimentos necessitam ser muito bem controlados visto que logo após a T_{onset} na região da T_g , inicia-se a degradação térmica da fibra capilar.

Neste trabalho não foram utilizadas substâncias que no mercado prometem a proteção térmica da fibra, da mesma forma que em salões de beleza dificilmente são aplicados estes tipos de produto antecipando a realização de procedimentos envolvendo calor.

Neste trabalho foram utilizadas as técnicas de TG/DTG e DSC. Ficou evidente que as mesmas são de grande importância para a Indústria Cosmética, pois os resultados são conclusivos e obtidos em curto espaço de tempo. A associação dos resultados obtidos a partir das diferentes técnicas de caracterização pode ser um fator fundamental para o agitado mundo da Pesquisa e Desenvolvimento de Grandes Empresas, uma vez que lançamentos de novos produtos e com alta tecnologia devem ocorrer rapidamente visando assegurar lugar no mercado, porém sem jamais se descuidar da qualidade.

O uso de produtos químicos ou mesmo procedimentos para modelagem e embelezamento dos cabelos, nos dias atuais não estão descartados. No entanto, devem permitir adeptos das técnicas, maior praticidade e rapidez na arrumação dos cabelos. Também, deve-se buscar sempre um melhor entendimento dos procedimentos e dos danos possíveis para que se desenvolvam técnicas menos agressivas às estruturas dos fios.

8. REFERÊNCIAS

ABIHPEC. 2011. Disponível em: <http://www.abihpec.com.br/>. Acesso em: 17 dez. 2011.

ANVISA. 2011. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/home>. Acesso em: 17 dez. 2011.

BARBOSA, L.C.A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: UFV, 2008. 189p.

BHUSHAN, B. **Biophysics of human hair**: structural, nanomechanical and nanotubological studies. New York: Springer Verlag, 2010. 192p.

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

BREBU, M.; SPIRIDON, I. Thermal degradation of keratin waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.91, n.2, p.288-295, 2011.

BROWN, M.E., ed. **Introduction to thermal analysis**: techniques and applications. 2.ed. Dordrecht: Kluwer Academic, 2001. p.181-214. (Hot topics in thermal analysis and calorimetry, v.1).

CASTRO, L.A.S. **Processamento de amostra para microscopia eletrônica de varredura**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2002. 37. (Documento 93). Disponível em: http://www.cpact.embrapa.br/publicacoes/download/documentos/documento_93.pdf. Acesso em: 03 dez. 2011.

CAO, J.; WIJAYA, R.; LEROY, F. Unzipping the cuticle of the human hair shaft obtain micron/ nano keratin filaments. **Biopolimers**, v.83, p.614-618, 2006.

CAO, J.; LEROY F. Depression of the melting temperature by moisture for α - form crystallites in human hair keratin. **Biopolimers**, v.77, p.38-43, 2005.

DANELUTI, A.L.M. **Estudo termoanalítico envolvendo estabilidade e pré-formulação de ácido fítico livre/emulsão**. São Paulo, 2011. 111p. Dissertação de Mestrado – Instituto de Química – Universidade de São Paulo.

DEPIROLL. 2011. Disponível em: <http://www.depiroll.com.br/>. Acesso em: 13 out. 2011.

DERMATOLOGIA. 2012. Disponível em: <http://www.dermatologia.net/novo/base/index.shtml>. Acesso em: 10 jan. 2012.

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

ÉHEN, Z.; NOVÁK, C.; SZTATISZ, J.; BENE, O. Thermal characterization of hair using TG-MS combined thermoanalytical technique. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.78, p.427-440, 2004.

GALWEY, A.K.; BROWN, M.E. Application of the Arrhenius equation to solid state kinetics: can be justified. **Thermochimica Acta**, v.386, p.91-98, 2002.

GERAS, A.J. **Dermatology**: a medical artist's interpretation. Basle: Sandoz Medical Publications, Sandoz Pharma, 1990. 139p.

GITIS, N.; HERMANN, I.; KUIRY, S.; KHOSLA, V. Comprehensive nano-mechanical and tribological characterization of hair. In: STLE/ASME 2007 INTERNATIONAL JOINT TRIBOLOGY CONFERENCE, San Diego, 2007. **Proceedings**. San Diego, 2007. Disponível em: <http://cetr.com/brochures/biomaterials>. Acesso em: 03. dez. 2011.

HAINES, P.J. **Thermal methods of analysis**: principles, applications and problems. London: Blackie Academic & Professional, 1995. 286p.

HAIR-SCIENCE. 2012. Disponível em: <http://www.hair-science.com/int/en/index.aspx>. Acesso em: 12 jan. 2012.

HARRIS, M.I.N.C. **Pele**: estrutura propriedades e envelhecimento. São Paulo: SENAC São Paulo, 2003. 165p.

ISTRATE, D.; POPESCU, C.; MÖLER, M. Non-isothermal kinetics of hard α -keratin thermal denaturation. **Macromolecular Bioscience**, v.9, p.805-812, 2009.

IONASHIRO, M.A.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, v.26, n.121, p.17-24, 1980.

JEONG, K.H.; KIM, K.S.; LEE, G.J.; CHOI, S.J.; JEONG, T.J.; SHIN, M.K.; PARK, H.K.; SIM, W.Y.; LEE, M.H. Investigation of aging effects in human hair using atomic force microscopy. **Skin Research and Technology**, v.17, p.63-68, 2011.

JONES, L.N.; STEINERT, P.M. Hair keratinization in health and disease. **Dermatologic Clinics**, v.14, n.4, p.633-650, 1996.

KERACYTE. 2012. Disponível em: <http://www.keracyte.com/>. Acesso em: 10 jan. 2012.

KERATIN. 2011. Disponível em: <http://www.keratin.com/>. Acesso em: 07 out. 2011.

KIM, B.J.; NA, J.I.; PARK, W.S.; EUN, H.C.; KWON, O.S. Hair cuticle differences between asian and caucasian females. **International Journal of Dermatology**, v.45, n.12, p.1435-1435, 2006.

KRAUSE, K.; FOITZIK, K. Biology of the hair follicle: the basis. **Seminars in Cutaneous Medicine and Surgery**, v.25, p.2-10, 2006.

LEE, G.J.; KIM, H.J.; EO, Y.H.; CHOI, S.J.; JEONG, K.H.; LEW, B.L.; SIM, W.Y.; LEE, M.H.; OH, B.S.; PARK, H.K. AFM imaging analysis of alopecia areata by edge detection. **Tissue Engineering and Regenerative Medicine**, v.6, p.1-6, p.360-364, 2009.

LODGE, R.A.; BHUSHAN, B. Surface characterization of human hair using tapping mode atomic force microscopy and measurement of conditioner thickness distribution. **Journal Vacuum Science & Technology A**, v.24, n.4, p.1258-1269, 2006.

MACHADO, L.D.B.; MATOS, J.R. Análise térmica – termogravimetria. In: CANEVAROLO Jr., S.V., coord. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p.209-261.

MARCELINO, A.G.; ROSSAN, M.R.; SANTANA, M.H.A.; SILVEIRA, J.E.P.S.; PEREDA, M.D.C.V.; NOGUEIRA, C. Nanopartículas de serina no tratamento cosmético de cabelos. **Cosmetic & Toiletries (Edição Português)**, v.20, p.60-67, 2008.

MARCONI. 2012. Disponível em: <http://www.marconi.com.br/>. Acesso em: 10 jan. 2012.

MANSILLA, J.; BOSCH, P.; MENÉNDEZ, T.; PIJOAN, C.; FLORES, C.; LOPEZ, M.C.; LIMA, E.; LEBOREIRO, I. Archaeological and contemporary human hair composition and morphology. **Chungara Revista de Antropología Chilena**, v.43, n.2, p.293-302, 2011.

MERSHALL, R.C.; ORWIN, D.F.G.; GILLESPIE, J.M. Structure and biochemistry of mammalian hard keratin. **Electron Microscopy Reviews**, v.4, n.1, p.47-83, 1991.

MILCZAREC, P.; ZIELINSKI, M.; GARCI, M.L. The mechanism and stability of thermal transitions in hair keratin, **Colloid & Polymer Science**, v.270, n.11, p.1106-1115, 1992.

MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, A.D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Artliber, 2009. 325p.

OLIVEIRA, G.G.G.; FERRAZ, H.G.; MATOS, J.R. Thermoanalytical study of Glibenclamide and excipient. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.79, p.71-79, 2005.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v.38, n.11, p.1881-1886, 1965.

OLIVEIRA, V. Modificadores estruturais do cabelo. **Cosmetic & Toiletries (Edição em Português)**, v.12, n.2, p.59-61, 2000.

OZAWA, T. Thermal analysis: review and prospect. **Thermochimica Acta**, v.355, p.35-42, 2000.

PAULIK, F.; ARNOLD, M. Role of the DTG curve in the evaluation of TG curve by computer in case of overlapping reations. **Journal of Thermal Analysis**, v.36, p.2313-2322, 1990.

PEYREFITTE, G.; MARTINI, M.C.; CHIVOT, M. **Estética-cosmética: cosmetologia, biologia geral, biologia da pele**. São Paulo: Organização Andrei, 1998. pt.1, p.362-381.

POPESCU, C.; HÖCKER, 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.

RAFIK, M.E.; BRIKI, F.; BURGHAMMER, M.; DOUCET, J. *In vivo* formation steps of the hard α -keratin intermediate filament along a hair follicle: evidence for structural polymorphism. **Journal of Structural Biology**, v.154, p.79-88, 2006.

ROBBINS, C.R. **Chemical and physical behavior of human hair**. 4.ed. New York/London, : Springer- Verlag, 2001. 483p.

RODANTE, F.; VECCHIO, S.; CATALANI, G. TOMASSETTI, M. Application of TA and kinetic study to compatibility and stability problems in some commercial drugs. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.66, p.155-178, 2001.

RODANTE, F.; CATALANI, G.; VECCHIO, S. Kinetic analysis of single or multi-step decomposition processes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.68, p.689-713, 2002.

SANTOS Jr., D.; TOMAZELI, A.C.; KRUG, F.J.; NÓBREGA, J.A. Moagem criogênica para o preparo de amostras em técnicas analíticas. **Revista Analytica**, v.3, p.40-44, 2003.

SKARIA, C.V.; GAISFORD, S.; O'NEILL, M.A.A.; BUCKTON, G.; BEEZER, A.E. Stability assessment of pharmaceuticals by isothermal calorimetry: two components systems. **International Journal of Pharmaceutics**, v.292, p.127-135, 2005.

SCHLOSSMAN, M.L. **The chemistry and manufacture of cosmetics**. 3.ed. Carol Stream: Allured, 2000. 452p. [v.2 – Formulating].

SANTOS, H.F.; COURA, P.; DANTAS, S.; BARONE, P., ORGS. **Escola brasileira de estrutura eletrônica**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2003. 330p.

SBCD. 2011. Disponível em: <http://www.sbcd.org.br/>. Acesso em: 14 nov. 2011.

SILVA, E.C.; PAOLA, M.V.R.V.; MATOS, J.R. Análise térmica aplicada à cosmetologia. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v.43, n.3, p.347-356, 2007.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 508p.

SOUZA, F.S.; MACEDO, R.O.; VERAS, J.W.E. Studies of cimetidine pré-formulated and tablets for TG and DSC coupled to the photovisual system. **Thermochimica Acta**, v.392-393, p.99-106, 2002.

SPIEHLER, V. Hair analysis by immunological methods from the beginning to 2000. **Forensic Science International**, v.107, p.249-259, 2000.

STAMPACCHIO, H. **A essência do cabelo perfeito**. São Paulo: Baraúna, 2010. 87p.

STEINER, D.; HEXSEL, D.; MORAES, A.; MENHA, R.; RIBEIRO, A. Fisiologia as cores do Brasil. **Edição Temática Produtos Étnicos Pele e Cabelos**, v.6, n.2, p.14-20, 2007.

TOBIN, D.J. **Hair in toxicology**: an important bio-monitor. Cambridge: Royal Society of Chemistry, Springer Verlag, 2005. 355p. (Issues in Toxicology).

TRICOLOGIA. 2011. Disponível em: <http://www.tricologia.com.br/>. Acesso em: 03 jan. 2011

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Instituto de Física. 2011. Disponível em: <http://web.if.usp.br/fap/>. Acesso em: 18 dez. 2011.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Instituto de Química. Central Analítica. 2011. Disponível em: <http://ca.iq.usp.br/>. Acesso em: 14 nov. 2011.

VERMEULEN, S.; BANHAM, A.; BROOKS, G.J. Ethnic hair care. In: SCHLOSSMAN, M.L., ed. **The chemistry and manufacture of cosmetic**: manufacturing. 3.ed. Carol Stream: Allured, 2000. v.2, cap.17, p.465-497.

VELASCO, M.V.R.; RIBEIRO, M.E.; BEDIN, V.; BONZANINI, V.V. Cabelos étnicos. **Cosmetic & Toiletries (Edição em Português)**, v.11, n.3, p.36-44, 1999.

YAMAUCHI, C.; OKAZAKI, W. Application pf an enzymatic method for identifying hair tratments. **Journal of Health Science**, v.53, n.6, p.708-714, 2007.

WENDLANDT, W.W. **Thermal analysis**. 3.ed. New York: Willey, 1986. 814p. (Chemical analysis, v.19).

WORTMANN, F.J.; POPESCU, C.; SENDELBACH, G. Nonisothermal denaturation kinetics of human hair and effects of oxidation. **Biopolymers**, v.83, n.6, p-630-635, 2006.

WUNDERLICH, B. A Classification of molecules, phases, and transitions as recognized by thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v.340/341, 37-52, 1999.

9. SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Elisabete Miranda da Silva

São Paulo - 10/04/1975

EDUCAÇÃO

- E.E.S.Grau Professor Andronico de Melo, São Paulo, 1992.

- Universidade de São Paulo – IQUSP, São Paulo, 2004.

Graduação: Bacharel em Química com atribuições Tecnológicas.

- Universidade de São Paulo – IQUSP, São Paulo, 2012.

Pós-Graduação: Mestrado em Química Analítica

CURSOS EXTRACURRICULARES

- Análise Térmica (VII CBRATEC - São Pedro/ SP - 04/2010);

- “Synchrotron radiation in materials science” (IQUSP – São Paulo-09/2009);

- Espectroscopia Vibracional (IQUSP - São Paulo - 10/2009);

- I Seminário de Eletroforese Capilar (IQUSP – São Paulo - 04/2009);

- “Introduction to Thermal Analysis and its Pratical Application” (14th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry/ VI Brazilian Congress on Thermal Analysis and Calorimetry- São Pedro- 09/2008);

- Qualificação de Fornecedores para a Indústria Cosmética (CRQ-IV Região - São Paulo - 05/2005);

- Mudanças na Responsabilidade Técnica (CRQ-IV Região - São Paulo - 04/2005);

- Colorimetria: Tecnologia no Controle da Qualidade na produção de corantes industriais e pigmentos, formulações colorimetricas, Munsel,

desenvolvimento de novas cores, equipamentos e técnicas para análises (Colégio Benjamin Constant - São Paulo- 05/2004);

- Qualificação de Fornecedores para a Indústria Cosmética (CRQ-IV Região - São Paulo - 05/2005);

- Cromatografia nas áreas ambiental e ocupacional destinadas ao controle de poluentes e as fontes poluidoras (CRQ-IV Região - São Paulo - 04/ 2003);

- Transporte de produtos perigosos (CRQ-IV Região - São Paulo - 03/2003);

- Atualização em definições técnicas para profissionais da química que atuam na área de vendas (CRQ-IV Região – São Paulo - 03/2003);

- Noções de formulações de borrachas; Polimerização, comportamento térmico, vulcanização e desenvolvimento de técnicas de aplicação na produção industrial e aplicações específicas, (CRQ-IV Região - São Paulo - 03/2003);

- Técnicas analíticas aplicadas ao monitoramento ambiental de poluentes ISO 14000 cromatografia e eletroforese (CRQ-IV Região - São Paulo - 02/2003);

- Tratamento de Águas para fins Industriais Desinfecção, Controle de acidez, Classificação de águas Descarte de resíduos, Técnicas para aprimoramento e Implantação de estações de tratamento de águas industriais, (IPEN/ SP - Consta Histórico Escolar - 1º Semestre de 2003);

OUTROS

- Participação do VII CBRATEC – Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, São Pedro – SP/ 2010;

- Participação da Comissão Organizadora do VII CBRATEC – Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, São Pedro – SP/ 2010;

- Participação dos Eventos Científicos do Ano da França no Brasil, Instituto de Química da Universidade de São Paulo - SP/ 2009;

- Participação do 15º Encontro Nacional de Química Analítica e 3º Congresso Ibero-americano de Química Analítica, Salvador – BA/ 2009;

- Participação do 1º Encontro da Pós Graduação do Instituto de Química - USP/2009;
- Participação do 14th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry/ VI Brazilian Congress on Thermal Analysis and Calorimetry 2008.
- Participação da Feira FIEE 2009 e 2011 (sem certificado).

IDIOMAS

Escola de Aplicação – USP, São Paulo
Inglês (avançado).

Outros Conhecimentos:

Informática: Excel, Word, Power Point, Origin, Internet, Arcon 3D.

OCUPAÇÃO

Empresa: Universidade Federal de São Paulo/ UNIFESP – Campus Diadema.

Função: Química **Data de Entrada:** 01/2011.

Atividades desenvolvidas: Contato com empresas fornecedoras de vidraria e equipamentos (Calibrações, Consertos e Orçamentos); Gerenciamento do reagentário, recebimento de materiais; Preparo de aulas (vidraria, soluções diversas); Descarte de resíduos gerados; Monitoramento e acompanhamento no uso de equipamentos utilizados nas aulas da Graduação, Central Analítica e Pesquisa.

Empresa: IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas/ Laboratório de Biotecnologia Industrial.

Função: Pesquisadora

Data de Entrada: 07/2010. **Data de Saída:** 12/2010.

Atividades desenvolvidas: Emissão de laudos; Elaboração de relatórios e artigos científicos; Treinamento; Pesquisa em sites especializados (PUBMED,

WEB OF SCIENCE entre outros); Análises Físico-Químicas em laboratório; Manuseio de equipamentos como HPLC, Espectrofotômetro.

Pós Graduação – Nível Mestrado

Função: Bolsista.

Agência de fomento: CNPq.

Data Início: 03/2008. **Data Término:** 03/2010.

Atividades desenvolvidas: Desenvolvimento do projeto, pesquisa, realização de ensaios, busca bibliográfica, apresentação de trabalhos em Congressos, realização de cursos de curta duração.

Empresa: Nasha Internacional Cosméticos LTDA.

Função: Analista de Controle da Qualidade.

Data de Entrada: 04/2006. **Data de Saída:** 12/2007.

Atividades desenvolvidas: (Na fábrica): Gerenciamento da Fabricação, Processo e Envase, Responsável pela correção e aprovação das formulações, GMP, Análises Microbiológicas de Produtos e Águas de Fabricação, Controle da Qualidade de Matérias-Primas, Produtos Acabados e Embalagens; Participação em reuniões com a Diretoria e Fornecedores. (No laboratório de P&D): Pesquisa e Desenvolvimento de novos Produtos (Perfumaria: Giovanna Baby, Maquiagem Elke e Produtos para Cabelos e Pele: Phytoervas), Testes de Estabilidade, Registros junto à ANVISA.

Empresa: Organil e Organa Ltda.

Função: Química.

Data de Entrada: 11/2003. **Data de Saída:** 09/2005.

Atividades desenvolvidas: Coordenação de equipe para Produção e Envase de Corantes e Marcadores para combustível (Petrobrás), Responsável pelo Estudo e Obtenção do Certificado de Aprovação da Destinação de Resíduos

Industriais (CADRI); Controle do descarte de Resíduos. Pesquisa e Desenvolvimento, Gerenciamento do Laboratório, Desenvolvimento, Aprimoramento e Controle da Qualidade de Pigmentos e Corantes Industriais (inclusive alimentícios).

APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS

- “Estudo Cinético da Etapa de Desidratação de Cabelos Caucasianos por Análise Térmica” (Trabalho premiado - 1º Lugar - Pôster e Publicação Anais do Congresso e CD- VII CBRATEC– São Pedro/ SP – 04/2010).

- “Estudo termoanalítico exploratório de cabelo humano” (Pôster-Salvador/ BA-10/2009).

- “Monitoramento da Remoção do Template na Síntese da SBA-15 por TG/ DTG e DSC” – Pôster (Trabalho premiado- 1ºLugar da Sessão Temática “Materiais e Estrutura da Matéria”- 1ºEncontro de Pós Graduação no IQUSP- 08/2009).

- “Monitoring of the Template Removal of as Synthesized SBA-15 Sample by TG/ DTG and DSC (14th International Congresso n Thermal Analysis and Calorimetry/ VI Brazilian Congress on Thermal Analysis and Calorimetry- São Pedro/ SP- 09/2008).

Outras Capacidades Profissionais

- Coordenação de Equipes;
- Habilidade de Trabalho em Equipe;
- Disponibilidade para viagens e mudança.
- Sólidos conhecimentos em Análise Térmica;
- Pesquisa e Desenvolvimento de Produtos;
- Testes de estabilidade, Shelf Life;
- Registro de novos produtos cosméticos (ANVISA);

- Análises químicas qualitativas e quantitativas dos produtos obtidos, utilizando técnicas como: Análise Térmica, Espectrofotometria, HPLC, Microscopias;
- Controle da Qualidade.