



Universidade Brasil

Instituto Científico e Tecnológico da Universidade Brasil
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica

***ANÁLISE DA PERMEAÇÃO DE ÓLEOS EM CABELO HUMANO
UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN CONFOCAL***

LILIANE TRIVELLATO GRASSI

Orientador: Prof. Dr. Airton Abrahão Martin

São Paulo, SP
2024

***ANALYSIS OF OIL PERMEATION IN HUMAN HAIR USING
CONFOCAL RAMAN SPECTROSCOPY***

LILIANE TRIVELLATO GRASSI

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica da Universidade Brasil, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia Biomédica.

Orientador: Prof. Dr. Airton Abrahão Martin

São Paulo, SP
2024

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da Universidade Brasil,
com os dados fornecidos pelo (a) autor (a).

G798a Grassi, Liliane Trivellato
Análise da permeação de óleos em cabelo humano utilizando espectroscopia Raman Confocal / Liliane Trivellato Grassi. – São Paulo: Universidade Brasil, 2024.
121f. : il. ; 29,5cm.

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica da Universidade Brasil, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia Biomédica.
Orientador: Prof. Dr. Airton Abrahão Martin.

1. Óleo de copaíba. 2. Óleo de andiroba. 3. Óleo de coco. 4. Fibra capilar. 5. Espectroscopia Raman. I.Título.

CDD 543.0858

TERMO DE APROVAÇÃO

LILIANE TRIVELLATO GRASSI

ANÁLISE DE PERMEAÇÃO DE ÓLEOS EM CABELO HUMANO UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN CONFOCAL™

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Biomédica** da Universidade Brasil, pela seguinte banca examinadora:

AIRTON ABRAHÃO
MARTIN:5081353698
7

Assinado de forma digital por
AIRTON ABRAHÃO
MARTIN:5081353698
Data: 2024.03.27 12:40:22 -0300

Prof(a). Dr.(a) Airton Abrahão Martin (Presidente-Orientador)

Documento assinado digitalmente

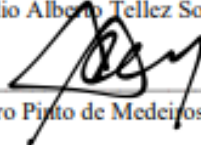
gov.br

PRISCILA PEREIRA FAVARO
Data: 28/03/2024 08:57:58-0300
Verifique em <https://validar.jf.gov.br>

Dr.(a) Priscilla Pereira Favaro (Membro Interno)



Dr.(a) Claudio Alberto Tellez Soto (Membro Interno)



Prof(a). Dr.(a) Lázaro Pinto de Medeiros Neto (Membro Ext

Documento assinado digitalmente

gov.br

GUSTAVO CARLOS DA SILVA
Data: 28/03/2024 09:38:53-0300
Verifique em <https://validar.jf.gov.br>

Prof(a). Dr.(a) Gustavo Carlos da Silva (Membro Externo)

Documento assinado digitalmente

gov.br

FLAVIO VALADARES PEREIRA BORGES
Data: 27/03/2024 22:18:39-0300
Verifique em <https://validar.jf.gov.br>

Prof(a). Dr.(a) Flavio Valadares Pereira Borges (Membro Externo)

São Paulo, 27 de março de 2024

Presidente da Banca Prof(a). Dr.(a) Airton Abrahão Martin (Presidente-Orientador)

Houve alteração do Título: sim () não (x):

[Digite aqui]

Termo de Autorização

Para Publicação de Dissertações e Teses no Formato Eletrônico na Página WWWdo Respeetivo Programa da Universidade Brasil e no Banco de Teses da CAPES

Na qualidade de titular(es) dos direitos de autor da publicação, e de acordo com a Portaria CAPES no. 13, de 15 de fevereiro de 2006, autorizo(amos) a Universidade Brasil a disponibilizar através do site <http://www.universidadebrasil.edu.br>, na página do respectivo Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu*, bem como no Banco de Dissertações e Teses da CAPES, através do site <http://bancodeteses.capes.gov.br>, a versão digital do texto integral da Dissertação/Tese abaixo citada, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira.

A utilização do conteúdo deste texto, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, fica condicionada à citação da fonte.

TÍTULO DO TRABALHO: “ANÁLISE DE PERMEÇÃO DE ÓLEOS EM CABELO HUMANO UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN CONFOCAL”


Autor(es):

Discente: **LILIANE TRIVELLATO GRASSI**

 Documento assinado digitalmente
LILIANE TRIVELLATO GRASSI
Data: 28/03/2024 12:02:51 -0300
Verifique em <https://validar.br.gov.br>

Assinatura: _____

Orientador(a): Airton Abrahão Martin (Presidente-Orientador)

 Documento assinado digitalmente
AIRTON ABRAHAO MARTIN
MARTIN50812536987
Data: 2024.03.27 09:46:52 -0300

Assinatura: _____

Coorientador(a):

Assinatura: _____

Houve alteração do Título: sim () não (X):

DEDICATÓRIA

A Deus, por permitir-me mais esta conquista.

Aos meus pais, Otávio e Zinha, pelo amor, incentivo, orientação sobre o valor do aprendizado, admiração e formação a mim proporcionada de forma incondicional.

Aos meus irmãos Gislaine, Vera Mileide e Luís Otávio, pelo apoio, torcida, por fazerem com que eu enfrentasse todos os obstáculos e momentos difíceis, por serem fonte inesgotável de força e felicidade.

Ao meu cunhado, Júlio Augusto, e aos meus sobrinhos, Isabella, Davi Augusto e Priscilla, pelo carinho e torcida.

E a todos que acreditaram de forma ímpar no sucesso deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A DEUS, por me guiar, proteger, me dar forças e sabedoria para concluir este trabalho.

Aos meus amados pais, Otávio e Zinha, meu porto seguro, mais do que conselheiros, amigos, confidentes, que sempre me incentivaram, acreditaram que este sonho era possível e nunca me deixaram desistir, ajudando-me a me manter na trilha certa para chegar até o final. Sem vocês eu não teria conseguido percorrer esse caminho. Obrigada por cuidarem de mim sempre, me abraçando nos momentos felizes e me pegando no colo nos momentos difíceis.

Aos meus irmãos, Gislaine, Vera Mileide e Luís Otávio, que sempre estiveram ao meu lado me apoiando, me dando forças para não desistir diante de tantas dificuldades encontradas.

A toda a minha família pela compreensão e paciência demonstrada durante todo este tempo, vocês foram maravilhosos.

Ao Prof. Dr. Airton pelo ensinamento e orientação dispensada apesar de todos seus compromissos.

Ao Dr. Lazaro pelas contribuições e ensinamentos dispensados durante a realização deste trabalho.

Ao Cláudio Tellez pelo sempre pronto atendimento, dedicação e valiosas contribuições adicionadas.

À Rítiane pelas contribuições no preparo das amostras.

À empresa Dermoprobes (São José dos Campos - SP) e toda sua equipe de colaboradores, por permitir que as análises fossem realizadas em seus equipamentos.

E a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

*A todos que, de alguma forma, me ajudaram e contribuíram
para que este trabalho fosse realizado.*

Obrigada a todos.

“Que todos os nossos esforços estejam sempre focados no desafio à impossibilidade. Todas as grandes conquistas humanas vieram daquilo que parecia impossível”.

Charles Chaplin

RESUMO

Com as diferentes formas de tratamentos capilares que existem hoje, os cabelos sofrem diversos danos com os procedimentos físicos e químicos. Assim o desafio é encontrar óleos que permeiem melhor na fibra capilar até a camada interna, permitindo uma proteção contra as agressões promovidas, pois os lipídios naturais têm a função de proteção. O óleo de copaíba é uma mistura de terpenos leves e pesados e ácidos graxos de cadeia média, que age como um agente doador de brilho e na recuperação dos fios. O óleo de andiroba é composto por triglicérido e ácidos graxos saturado, monoinsaturado e insaturado e o óleo de coco é composto de ácidos graxos saturados, conferindo grande potencial de penetrar na fibra capilar. A técnica de espectroscopia Raman permite identificar, com alta resolução e especificidade, a profundidade e a concentração com que os óleos penetram na fibra. O estudo teve como objetivo analisar a permeação dos óleos de copaíba, andiroba e coco na fibra capilar em cabelo humano através da técnica espectroscopia Raman confocal. Foram consideradas cinco fibras capilares não tratadas como controle (CTR) e cinco fibras tratadas (TTD) para cada óleo testado. O tratamento consistiu em depositar 10 µl do óleo teste sobre as cinco fibras (TTD). Os espectros Raman foram coletados antes e após 30 minutos do tratamento com os óleos, da superfície até a profundidade 40 µm, correspondentes à cutícula, córtex e medula a cada 2 µm. O pré-processamento dos dados foi feito por meio da remoção da fluorescência, seguido de suavização (filtro Savitzky-Golay, grau 5) e normalização vetorial. Após o processamento dos dados, foi feita a caracterização bioquímica dos óleos, a identificação dos picos marcadores e, por meio do cálculo de área sob a curva, feita a detecção do perfil de permeação de cada óleo. A quantificação da concentração de óleo permeado mostrou proximidade entre a permeação do óleo de copaíba (30,14 a.u.) e de coco (27,85 a.u.), porém, o óleo de andiroba, apesar de permear até a camada mais profunda (medula), a concentração foi inferior (14,09 a.u.) em relação aos outros óleos. Este estudo demonstrou eficiência dos óleos de copaíba, coco e andiroba no que diz respeito a permeação em fibras capilares, gerando informações para o desenvolvimento de produtos capazes de permear até a camada mais interna das fibras capilares, dessa forma proporcionando recuperação do cabelo danificado, garantindo uma fibra capilar saudável.

Palavras-chave: Óleo de copaíba; Óleo de andiroba; Óleo de coco, Fibra capilar; Espectroscopia Raman.

ABSTRACT

With the different forms of hair treatments that exist today, hair suffers a lot of damage from physical and chemical procedures. So the challenge is to find oils that better permeate the hair fiber up to the inner layer, allowing protection against the aggressions promoted, as natural lipids have a protective function. Copaiba oil is a mixture of light and heavy terpenes and medium-chain fatty acids, which acts as a shine-giving agent and hair recovery agent. Andiroba oil is composed of triglycerides and saturated, monounsaturated and unsaturated fatty acids and coconut oil is composed of saturated fatty acids, giving it great potential to penetrate the hair fiber. The Raman spectroscopy technique allows identifying, with high resolution and specificity, the depth and concentration with which the oils penetrate the fiber. The study aimed to analyze the permeation of copaiba, andiroba and coconut oils in the hair fiber in human hair using the confocal Raman spectroscopy technique. Five untreated hair fibers were considered as control (CTR) and five treated fibers (TTD) for each oil tested. The treatment consisted of depositing 10 μ l of the test oil on the five fibers (TTD). Raman spectra were collected before and after 30 minutes of treatment with the oils, from the surface to a depth of 40 μ m, corresponding to the cuticle, cortex and medulla every 2 μ m. Data pre-processing was done by removing fluorescence, followed by smoothing (Savitzky-Golay filter, grade 5) and vector normalization. After processing the data, the biochemical characterization of the oils was carried out, the marker peaks were identified and, through the calculation of the area under the curve, the permeation profile of each oil was detected. Quantification of the concentration of permeated oil showed proximity between the permeation of copaiba oil (30.14 a.u.) and coconut oil (27.85 a.u.), however, andiroba oil, despite permeating to the deepest layer (medulla), the concentration was lower (14.09 a.u.) in relation to other oils. This study demonstrated the efficiency of copaiba, coconut and andiroba oils with regard to permeation in hair fibers, generating information for the development of products capable of permeating even the innermost layer of hair fibers, thus providing recovery of damaged hair, ensuring a healthy hair fiber.

Keywords: Copaiba oil; Andiroba oil; Coconut oil; Hair fiber; Raman Spectroscopy.

DIVULGAÇÃO E TRANSFERÊNCIA DE CONHECIMENTO

O objetivo desse estudo foi analisar a permeação dos óleos de copaíba, andiroba e coco na fibra capilar em cabelo humano, através do uso da espectroscopia Raman Confocal. O tema fibras capilares de cabelo humano vêm sendo muito discutido nas diversas áreas, em função da sua interferência direta na aparência, por ser um componente marcante da identidade do indivíduo. Dessa forma, é importante que as pesquisas encontrem repostas em relação a permeação dos diferentes óleos na fibra capilar a fim de melhorar os processos de difusão nos cabelos. Há pouco estudos sobre os efeitos dos óleos frente a aplicação nas fibras capilares. Assim, a análise dos óleos em estudo utilizando a espectroscopia Raman Confocal revelou a quantificação da concentração de óleo permeado na fibra capilar, demonstrando a eficiência dos óleos de copaíba, coco e andiroba no que diz respeito a permeação em fibras capilares, e gerando informações que possam ser utilizadas para o desenvolvimento de produtos capazes de atingir camadas específicas das fibras capilares.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Anatomia do couro cabeludo e suas estruturas	24
Figura 2: Fibra capilar ilustrando as subestruturas: cutícula, córtex e medula	25
Figura 3: Espectro Raman de óleos essenciais.....	39
Figura 4: Espectro Raman de um cabelo virgem albino.	42
Figura 5: Tratamento das fibras capilares com óleos específicos para análise. A: Quantidade de óleo pipetada; B: Processo de pipetagem do óleo de teste; C: Deposição de óleos nas fibras de teste.....	46
Figura 6: (A) Sistema Raman Confocal (Horiba); (B) Posicionamento do laser no centro da fibra, demonstrando o local escolhido para análise.....	47
Figura 7: Espectros Raman do óleo de copaíba (azul), da fibra controle (sem óleo – preto) e da fibra tratada (vermelho). É possível identificar as possíveis regiões espectrais que indicam a presença do óleo na fibra capilar.	49
Figura 8: Análise da segunda derivada das fibras tratadas. A região de 800 a 1000 cm ⁻¹ apresentada no gráfico mostra alguns possíveis picos que podem indicar a presença do óleo. A análise começa na superfície da fibra capilar (0 microns) até a profundidade máxima (36 microns) e foi feita com passos de 2 microns. M1 (0-20um) M2 (20-40um).....	50
Figura 9: Cálculo matemático da subtração para obtenção do efeito líquido do óleo permeado.	50
Figura 10: Espectro da subtração das fibras tratadas sobre as fibras controles. Nota-se que os valores positivos serão analisados para a observação da presença do óleo.	51
Figura 11: Representação gráfica do cálculo da área abaixo da curva (AUC).	52
Figura 12: Espectro Raman dos óleos avaliados. Nota-se regiões espectrais sobrepostas nos espectros característicos dos óleos, o que demonstra certa similaridade. Contudo, percebe-se diferenças de intensidade entre eles.	53
Figura 13: Espectro Raman do óleo de copaíba com os principais picos identificados.	54
Figura 14: Picos marcadores evidenciados nas fibras tratadas com o óleo de copaíba. A profundidade analisada foi em 8 microns.	55
Figura 15: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 1...56	56

Figura 16: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 2...	57
Figura 17: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 3...	57
Figura 18: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 4...	58
Figura 19: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 5...	58
Figura 20: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 1	60
Figura 21: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 2	61
Figura 22: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 3	62
Figura 23: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 4	63
Figura 24: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 5	64
Figura 25: Gráfico do perfil médio de permeação para as fibras tratadas com o óleo de copaíba em relação ao pico de 872 cm^{-1}	66
Figura 26: Gráfico do perfil médio de permeação para as fibras tratadas com o óleo de copaíba em relação ao pico de 918 cm^{-1}	67
Figura 27: Gráfico do perfil médio de permeação para as fibras tratadas com o óleo de copaíba em relação ao pico de 1220 cm^{-1}	68
Figura 28: Gráfico do perfil médio de permeação para as fibras tratadas com o óleo de copaíba em relação ao pico de 1267 cm^{-1}	69
Figura 29: Gráfico do perfil médio de permeação para as fibras tratadas com o óleo de copaíba em relação ao pico de 1443 cm^{-1}	70
Figura 30: Gráfico do perfil de permeação média obtida por pico marcador avaliado para o óleo de copaíba.....	71
Figura 31: Gráfico de barra da concentração média de óleo permeado por pico marcador avaliado para o óleo de copaíba.	72
Figura 32: Espectro Raman do óleo de andiroba com os principais picos identificados.	73
Figura 33: Picos marcadores evidenciados nas fibras tratadas com o óleo de andiroba. A profundidade analisada foi em 8 μm	74
Figura 34: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 1...	75
Figura 35: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 2...	76

Figura 36: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 3...	76
Figura 37: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 4. ...	77
Figura 38: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 5. ...	77
Figura 39: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 1	79
Figura 40: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 2	80
Figura 41: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 3	81
Figura 42: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 4	82
Figura 43: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 5	83
Figura 44: Gráfico do perfil médio de permeação para as fibras tratadas com o óleo de andiroba em relação ao pico de 845 cm ⁻¹	85
Figura 45: Gráfico do perfil médio de permeação para as fibras tratadas com o óleo de andiroba em relação ao pico de 1069 cm ⁻¹	86
Figura 46: Gráfico do perfil médio de permeação para as fibras tratadas com o óleo de andiroba em relação ao pico de 1124 cm ⁻¹	87
Figura 47: Gráfico do perfil médio de permeação para as fibras tratadas com o óleo de andiroba em relação ao pico de 1146 cm ⁻¹	88
Figura 48: Gráfico do perfil de permeação média obtida por pico marcador avaliado para o óleo de andiroba.	89
Figura 49: Gráfico de barra da concentração média de óleo permeado por pico marcador avaliado para o óleo de andiroba.	90
Figura 50: Espectro Raman do óleo de coco com os principais picos identificados.	91
Figura 51: Picos marcadores evidenciados nas fibras tratadas com o óleo de coco. A profundidade analisada foi em 8 microns.....	92
Figura 52: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 1. ...	93
Figura 53: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 2. ...	93
Figura 54: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 3. ...	94
Figura 55: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 4. ...	94
Figura 56: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 5. ...	95

Figura 57: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 1	96
Figura 58: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 2	97
Figura 59: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 3	98
Figura 60: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 4	99
Figura 61: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 5	100
Figura 62: Gráfico do perfil médio de permeação para as fibras tratadas com o óleo de coco em relação ao pico de 552 cm^{-1}	102
Figura 63: Gráfico do perfil médio de permeação para as fibras tratadas com o óleo de coco em relação ao pico de 1123 cm^{-1}	103
Figura 64: Gráfico do perfil médio de permeação para as fibras tratadas com o óleo de coco em relação ao pico de 1303 cm^{-1}	104
Figura 65: Gráfico do perfil médio de permeação para as fibras tratadas com o óleo de coco em relação ao pico de 1458 cm^{-1}	105
Figura 66: Gráfico do perfil de permeação média obtida por pico marcador avaliado para o óleo de coco	106
Figura 67: Gráfico de barra da concentração média de óleo permeado por pico marcador avaliado para o óleo de coco.	107
Figura 68: Comparação entre os melhores perfis de permeação identificados para os óleos de copaíba, coco e andiroba	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Constituição química do óleo dos principais picos capilares.....	43
Tabela 2: Amostras avaliadas no estudo e suas nomenclaturas.	46
Tabela 3: Principais picos e constituição química identificados para o óleo de Copaíba.	54
Tabela 4: Principais picos e constituição química identificados para o óleo de Andiroba.....	73
Tabela 5: Principais picos e constituição química identificados para o óleo de Coco.	91

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
2 OBJETIVOS	22
2.1 Objetivos Específicos	22
3 REVISÃO DA LITERATURA	23
3.1 Cabelos	23
3.1.1 Morfologia da Fibra Capilar	24
3.2 Constituição Química Capilar	27
3.3 Danos a Fibra Capilar	28
3.4 Óleos e sua Aplicação em Cosméticos Capilares	30
3.5 Espectroscopia Raman	39
3.5.1 Aplicação da Espectroscopia Raman na avaliação de fibras capilares	41
4 METODOLOGIA	45
4.1 Tipo de Estudo e Local da Pesquisa	45
4.2 Aspectos Éticos e Legais	45
4.3 Amostragem	45
4.4 Tratamento e Perfil de Profundidade	46
4.5 Instrumentação e Detecção de Óleos	47
4.6 Tratamento dos Dados	48
4.7 Identificação de Picos Marcadores	48
4.8 Análise de Segunda Derivada	49
4.9 Efeito Líquido do Óleo Permeado	50
4.10 Concentração do Óleo Permeado	51
5 RESULTADOS	53
5.1 Caracterização dos Óleos	53
5.2 Óleo de Copaíba	54
5.2.1 Caracterização Bioquímica do Óleo	54
5.2.2 Identificação de Picos Marcadores	55
5.2.3 Análise de Segunda Derivada	56
5.2.4 Sobreposição Espectral	59
5.2.5 Efeito Líquido de Permeação	65
5.3 Óleo de Andiroba	72
5.3.1 Caracterização Bioquímica do Óleo	72

5.3.2 Identificação de Picos Marcadores.....	74
5.3.3 Análise de Segunda Derivada	75
5.3.4 Sobreposição Espectral.....	78
5.3.5 Efeito Líquido de Permeação	84
5.4 Óleo de Coco	90
5.4.1 Caracterização Bioquímica do Óleo	90
5.4.2 Identificação de Picos Marcadores.....	92
5.4.3 Análise de Segunda Derivada	92
5.4.4 Sobreposição Espectral.....	95
5.4.5 Efeito Líquido de Permeação	101
5.5 Óleos Permeados.....	107
6 DISCUSSÃO	109
7 CONCLUSÃO	113
REFERÊNCIAS.....	114

1 INTRODUÇÃO

O cabelo é um componente marcante da imagem do corpo com importância na inserção social e autopercepção, fazendo parte da identidade do indivíduo. A fibra capilar está exposta aos danos diários, como radiação solar, poluição, ato de pentear, higienização e fatores endógenos. Outro dano inerente aos procedimentos químicos da fibra capilar é a remoção de uma camada de ácidos graxos, que em cabelos saudáveis, encontra-se ligada covalentemente à cutícula. Dessa forma, o fio se torna susceptível à eletricidade estática e frizz induzido pela umidade, além de perder importantes atributos sensoriais, como oleosidade e brilho (Miranda-Vilela, A. L.; Botelho, A. J.; Muehlmann, 2014).

Por tudo isso, a indústria de cosméticos tem interesse pela penetração de substâncias nas fibras capilares, a fim de melhorar os processos de difusão nos cabelos. A penetração de produtos cosméticos pode influenciar as propriedades físico-química dos cabelos, portanto, alteram as impressões do consumidor sobre cor e flexibilidade, recondicionando a fibra capilar danificada, que é mais porosa e hidrofílica (Kelch et al., 2000). Assim, os óleos vegetais, que contêm uma variedade de ácidos graxos, contribuem com as propriedades benéficas dos produtos cosméticos, e essas diferentes propriedades (tamanho da cadeia molecular, grau de saturação e geometria de cada ligação dupla) promovem o condicionamento da fibra capilar (Dias, 2015), além de possuírem a capacidade de revestir a superfície dos fios e ter importante papel na melhora das propriedades sensoriais e manutenção da camada cuticular, que possui como uma das principais funções a proteção da região do córtex capilar.

Para além, os óleos são compostos por ácidos graxos que podem ser saturados, por exemplo: palmítico, esteárico e araquídico; insaturados (ácido oleico) ou poli-insaturados (linoléico, e α -linolênico) (Vermaak et al., 2011). Os óleos que penetram nos fios são aqueles que contêm ácidos saturados e/ ou monoinsaturados, e são ideais para reposição de lipídios perdidos pelo complexo de membrana celular (CMC), pois entram nas hastas capilares. Agem na parte externa do fio, nutrindo, dando brilho e deixando o cabelo macio, pois são absorvidos para dentro do fio, incluindo bulbo e raiz (Dias, 2015). Os óleos que não penetram nos fios são compostos, em grande parte, por ácidos graxos poli-insaturados. São indicados para

finalizar o cabelo, já que, ao serem aplicados, criam uma fina capa hidrofóbica (que repele água) sobre os cabelos, dando brilho, diminuindo o frizz e ajudando a selar os cabelos mais danificados, evitando a perda excessiva de água e prevenindo a desidratação (Fregonesi et al., 2009).

Nos últimos anos, devido aos avanços técnicos, a espectroscopia Raman tem sido explorada por ser mais sensível, mais rápida, precisa, não invasiva, não destrutiva quanto a integridade das amostras, fornece informações dos processos bioquímicos, a nível molecular, estrutural do material estudado e um equilíbrio no binômio custo/benefício. Caracteriza-se, portanto, uma ferramenta poderosa em novas áreas de atuação (Ruchita; Agrawal, 2011); (Kuzuhara, 2013).

A técnica de espectroscopia Raman *in vivo*, *ex vivo* e *in vitro* vem permitindo identificar e caracterizar com alta sensibilidade e especificidade, em tempo real, a estrutura do cabelo e a profundidade com que os produtos conseguem penetrar na fibra capilar. O efeito Raman se constitui pelo espalhamento da luz após interação com vibrações moleculares do material. O espectro vibracional fornece a impressão digital da amostra, indicando os principais constituintes bioquímicos do cabelo, como lipídios, queratina, água, pigmento e resíduo (Pudney et al., 2013, Bertoldo, 2020).

Diante do exposto, surgiu o seguinte questionamento: quais os óleos que conseguem permear a fibra capilar em cabelo humano, qual penetra melhor na fibra e quais os picos de intensidade de cada óleo utilizando a técnica de alta sensibilidade e especificidade?

2 OBJETIVOS

Analisar a permeação dos óleos de copaíba, andiroba e coco na fibra capilar em cabelo humano através da técnica espectroscopia Raman Confocal.

2.1 Objetivos Específicos

- Detectar a permeação do ativo na fibra capilar;
- Identificar os picos que determinam a permeação do óleo na fibra capilar através dos marcadores;
- Detectar a profundidade e a concentração dos óleos permeados no cabelo humano (cutícula, córtex e medula) através do espectro Raman.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Cabelos

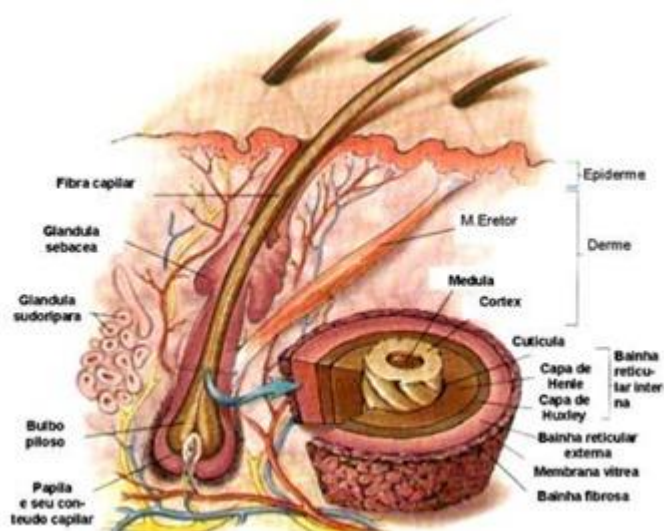
O cabelo (do latim *capillus*) presente no corpo humano não possui relação somente com a estética, engloba outras funções como isolante térmico, radiação solar, receptor sensorial, indicativo de doenças, proteção contra abrasão mecânica e toxicologia e ação química em produtos de cuidados para cabelos (Yamauchi; Okazaki et al., 2007). Os cabelos se originam em estruturas denominadas folículos, também chamados de bulbo ou raiz (Figura 1). O bulbo é um anexo cutâneo em formato de bolsa, onde estão presentes a matriz capilar e a papila dérmica, responsáveis pela produção e manutenção do fio. No folículo piloso, encontra-se material para extração e amplificação do DNA e, por esse motivo, tem sido usado para comparações genéticas e ciência forense (Lai-Cheong; McGrath, 2013).

Já os queratinócitos e o melanócitos estão presentes na matriz capilar, é ela que dará origem ao fio. Os queratinócitos são responsáveis pela formação das diferentes estruturas capilares, como o córtex capilar, capaz de produzir filamentos de queratina e rigidez (queratinização), que resulta na desintegração do núcleo e morte da célula, dando origem ao fio. Essa região é denominada de raiz capilar. Os melanócitos têm a função de produzir a melanina, pigmento responsável pela coloração dos fios de modo independente da luz solar, ao contrário dos melanócitos presentes na pele. Inicialmente, o fio é incolor, mas a atuação dos melanócitos presentes no topo da papila dérmica é armazenar a melanina produzida dentro de organelas conhecidas como melanossomos, ou seja, os melanócitos injetam os pequenos grânulos de melanina nos queratinócitos destinados ao córtex da fibra em formação, resultando na cor final do fio (Lai-Cheong; McGrath, 2013).

A papila dérmica é formada por tecido conjuntivo e vasos sanguíneos que regulam o crescimento do pelo. Devido à alta irrigação sanguínea, é possível que diversas substâncias ingeridas pelo indivíduo estejam incorporadas nas células que originarão os fios. Na região do folículo capilar, existem anexos como a glândula sebácea, responsável por secretar o sebo (mistura de triglicerídeos e colesterol), para manter a emoliência da pele e a flexibilidade da haste capilar, e, assim, diminuir a eletricidade estática dos fios conferindo brilho (Lai-Cheong; McGrath, 2013).

O cabelo é uma fibra natural com diâmetro de 50-100 μm , constituída de proteínas estruturais fibrosas, denominadas queratinas, que se organizam na forma de duas hélices enroladas, combinadas com outras para formar uma microfibrila, e que crescem a partir de cavidades denominadas folículos pilosos. Já no folículo, ocorre o desenvolvimento e a queratinização do fio, ou seja, a transformação de grupos sulfídricos em ligações de dissulfeto (Bhushan, 2008).

Figura 1: Anatomia do couro cabeludo e suas estruturas



Fonte: <https://globalcosmetic.com.br/noticia.php?n=recuperacao-3d-dos-cabelos>

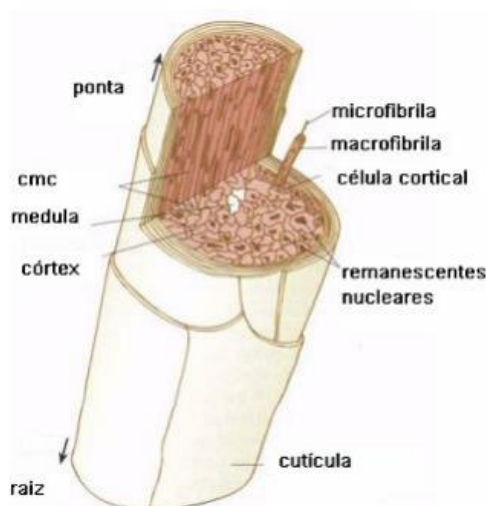
3.1.1 Morfologia da Fibra Capilar

Em 1951, Linus Pauling e Robert Corey descreveram, pela primeira vez, a estrutura do cabelo humano através da técnica de difração de raio X, e propuseram a haste capilar sendo composta por três regiões distintas: cutícula, córtex e medula (Yang Zhang; Rheinstader, 2014) (Figura 2).

A cutícula é constituída por material proteico e amorfo, é a parte externa do fio, responsável pela barreira à penetração de agentes químicos e enzimáticos no interior do fio (coloração, relaxamentos, permanentes, secadores e poluição) e pelas propriedades superficiais do cabelo. O pH e temperatura elevada podem abrir a cutícula e deixar os produtos químicos penetrarem no córtex, influenciando diretamente na textura, brilho e maciez. Morfologicamente, a cutícula do cabelo é constituída de 6 a 10 camadas de células sobrepostas na direção longitudinal da fibra.

A superfície da célula da cutícula é coberta por uma fina camada de lipídios chamada camada β (Velasco et al., 2009).

Figura 2: Fibra capilar ilustrando as subestruturas: cutícula, córtex e medula



Fonte: ROBBINS, 2002.

O complexo de membrana celular (CMC) é uma camada formada pelo cimento intercelular (camada δ) que une as células das cutículas ao córtex. Em associação com as membranas das células cuticulares, apresenta um alto teor de esteroides, ácidos graxos e ceramidas em sua composição e, portanto, é importante para penetração das substâncias. As células cuticulares possuem uma fina membrana externa, a epicutícula, e duas camadas internas, a endocutícula e a exocutícula. A epicutícula está associada à resistência do fio, e é a primeira a sofrer ação dos cosméticos e agentes ambientais (Velasco et al., 2009).

Abaixo da epicutícula está a camada A, que representa dois terços da estrutura da cutícula e é rica em cisteína (>30%), confere rigidez aos fios e resiste fortemente às forças físicas e químicas. A próxima camada adjacente é a exocutícula, densamente reticulada por ligações dissulfeto (cerca de 15% em cistina), já a última camada é a endocutícula composta por proteínas denominadas não-queratinosas (teor de cistina 3%) e contém um teor elevado de proteínas ácidas e básicas (Wolfram, 2003; Velasco et al., 2009).

O córtex é o corpo principal do fio e é o maior constituinte da fibra capilar, é o responsável por sua resistência mecânica, flexibilidade, elasticidade e cor do cabelo. Para atingir o córtex, os óleos devem permear até a profundidade de 20 microns. A

alta organização dos aminoácidos do córtex dá origem à sua principal unidade proteica, a queratina, sendo que a conformação dos filamentos em alfa-queratina dá origem às células corticais. As células corticais, por sua vez, são compostas por macro e microfibrilas, mantidas ao longo do fio através da matriz intercelular de queratina flexível com alto teor lipídico (Velasco et al., 2009).

As macrofibrilas de 0,1 - 0,4 μm de diâmetro são fibras paralelas ao eixo axial dos fios, responsáveis pela maior parte da constituição das células corticais e são resultantes das associações de microfibrilas. Entre as macrofibrilas, têm-se a matriz intermacrofibrilar, rica em pontes de enxofre e que confere união das estruturas fibrilares. As microfibrilas são constituídas, basicamente, por queratina amorfa interligada por pontes de enxofre (VELASCO et al., 2009). É no córtex que ocorrem as transformações químicas (tintura, alisamento, escova definitiva) (Sakai; Kikuchi; Fujii, 2013; Fernández-Peña; Guzmán, 2020).

No córtex, se encontram as melaninas produzidas nos melanócitos sob a forma de grânulos. As melaninas são responsáveis pela pigmentação natural dos cabelos, possuem ação fotoprotetora e antioxidante. Existem dois tipos: eumelanina e feomelanina, ambas originadas da tirosina e da enzima tirosinase em um processo oxidativo. A eumelanina é um polímero presente como grânulos nos melanossomos, e a cor vai do vermelho escuro ao preto. A feomelanina se inicia quando um produto intermediário da eumelanina reage com o aminoácido cisteína e a molécula resultante contém enxofre proveniente da cisteína, dando coloração de amarelo para vermelho. Os melanócitos podem deixar de produzir esses pigmentos, fazendo com que a fibra perca sua coloração, surgindo o cabelo branco (Richena, 2014).

A principal proteína que constitui os fios de cabelo é a queratina, que apresenta cadeias peptídicas em α -hélice, apresenta 18 aminoácidos interligados através de ligações de hidrogênio, pontes salinas e pontes dissulfeto. Suas cadeias peptídicas contêm altos índices de cistina, o que determina elevadas concentrações de enxofre em sua composição. As ligações dissulfídicas são responsáveis pela resistência mecânica (Wolfram, 2003).

A medula é a parte mais interna da fibra capilar, é uma camada fina cilíndrica, que contém alta concentração de lipídios e é pobre em cistina. Sua presença ao longo do cabelo, geralmente, é descontínua ou até ausente e não interfere na estrutura do cabelo. A sua forma pode variar, e pode estar vazia ou preenchida com queratina esponjosa ao longo do fio. Sua função ainda não está completamente elucidada,

embora suas células possam ficar desidratadas e seus espaços possam ser preenchidos com ar, o que afeta a cor e o brilho nos cabelos brancos e castanhos claros. Os óleos, para atingir a medula, precisam permear até a profundidade de 30 microns (Wagner et al., 2007; Miranda-Vilela; Botelho; Muehlmann, 2014).

3.2 Constituição Química Capilar

O cabelo é uma fibra natural formado, principalmente, por proteína (80% queratina e 20% não queratina), lipídios, água, pigmento e resíduo. A parte proteica é basicamente constituída de uma proteína denominada queratina, que se organiza na forma de duas hélices enroladas, combinadas com outras para formar uma microfibrila. A coesão dessas cadeias de queratina se faz por ligações de hidrogênio, interações iônicas, interações hidrofóbicas, ligações dissulfeto e Van de Waal (Miranda-Vilela; Botelho; Muehlmann, 2014).

A queratina contém alto conteúdo de enxofre, e as ligações de dissulfeto (S-S), provenientes de cistina, formam uma rede de ligações cruzadas, conferindo ao cabelo alta estabilidade à degradação por calor (secadores, chapinhas), frio, luz, água, deformação mecânica (lavar e pentear) e ataque químico (Velasco et al., 2009).

O fio de cabelo contém dois tipos de queratina, a cristalina e a amorfa. A queratina amorfa é rica em cistina (21%) e mantém os filamentos unidos por pontes de dissulfeto, que são as principais responsáveis pela estrutura capilar: são ligações extremamente fortes, que se caracterizam pela ligação entre dois átomos de enxofre no aminoácido cistina (ligação covalente) e compreende 70% da estrutura do cabelo. A queratina cristalina compreende 30%, e é onde se encontra a α -queratina (α -hélice) e a β -queratina (β -folha). A α -queratina é rica em resíduos de cistina, conferindo sustentabilidade e flexibilidade à fibra, presente, principalmente, no córtex, como microfibrilas no formato espiralado, compreende 85% da fibra capilar, está imersa em uma fase amorfa e contém a maioria dos aminoácidos comuns. As α -queratina são de dois tipos: as moles (contém cerca de 10 a 14% de cistina, recobre a pele de maneira generalizada) e as duras (até 22% de cistina, presente na cutícula, córtex dos pelos do homem, pena e cascos de animais), e ambas se encontram nos folículos pilosos. A β -queratina é encontrada na região da cutícula e nas fibras produzidas pelas aranhas, bicho-da-seda, nas escamas e penas (Feughelman, 2002).

As ligações de hidrogênio são as mais numerosas, porém as mais fracas de todas as ligações. Facilmente rompidas pela água, se regeneram quando o cabelo seca e são essenciais para estabilidade da α -hélice. As interações iônicas são enfraquecidas pela água e facilmente rompidas por ácidos ou álcalis fracos, são responsáveis por um terço da força total dos cabelos e afetadas pelas mudanças de pH, ou seja, em níveis elevados, a carga de aminoácido (Aa) pode mudar de positivo para negativo. Dessa forma, teremos dois Aa negativos lado a lado (se repelem), deixando o cabelo intumescido, assim a cutícula se abre, pronta para receber soluções alcalinas. As ligações covalentes de cistina ou dissulfeto são formadas através da redução de duas cisteínas em cistina devido ao processo de oxido-redução, que contribui para a forma, estabilidade e textura do cabelo (Miranda-Vilela; Botelho; Muehlmann, 2014).

As ligações intermoleculares presentes nos fios de cabelo são responsáveis pela forma e estabilidade estrutural da queratina, conferindo resistência mecânica e formato da fibra capilar. Os procedimentos feitos nos cabelos, como os alisamentos / relaxamentos, atuam nessas ligações (Miranda-Vilela; Botelho; Muehlmann, 2014).

Além das proteínas presentes na estrutura da fibra capilar, temos os lipídios (ácidos graxos do tipo saturado), esteróis, ceramidas, triglicerídeos e os glicolipídios, que são responsáveis pelo brilho e condicionamento do cabelo. Nos estudos feitos por Dupres et al. (2007) e Martí et al. (2007) concluíram que a remoção de ácidos graxos ligados à superfície cuticular causa mudanças na molhabilidade do cabelo, principalmente na cutícula, e que as fibras de queratina que tiveram lipídios internos extraídos tornaram-se mais hidrofílicas e absorveram maior quantidade de água.

3.3 Danos a Fibra Capilar

As fibras capilares estão sujeitas a diversos fatores que podem provocar danos irreparáveis se não corrigidos a tempo. Esses danos são divididos em voluntários e involuntários. Os danos involuntários são resultantes do meio ambiente (poluição, umidade, vento e radiação solar) e os danos voluntários dizem respeito ao uso de escova e pente, uso frequente de produtos cosméticos capilares, produção de sebo, secador e tratamentos químicos (descoloração, alisamento, relaxamento e coloração) (Abraham et al., 2009).

A luz solar é um dos causadores de danos aos fios de cabelos, pois emite espectro de radiação, em concordância com o intervalo de comprimento de onda (λ), radiação ultravioleta (UV) (100-400nm), visível (400-780nm) e infravermelho (IV) (> 780 nm), levando à degradação de proteínas, pigmentos e lipídios, ou seja, alterações nas propriedades químicas e físicas, deixando os fios mais secos e rígidos, menos resistentes, ásperos e opacos (Narayanan et al., 2010).

A radiação UV é subdividida em 3 faixas: UVA (320-400nm), UVB (290-320nm) e UVC (100-290nm). A camada de ozônio bloqueia apenas a UVC, permitindo a passagem de UVB (1 a 10%) e UVA (90 a 99%). A radiação UVB atinge as cutículas e a UVA chega até o córtex. A radiação UV é absorvida por diversos cromóforos na pele, tais como: melanina, DNA, RNA, proteínas, aminoácidos aromáticos, como a tirosina e o triptofano, ácido urocânico, entre outros. Dentre os cromóforos, o triptofano absorve radiação UVB de forma mais significativa, principalmente na cutícula, onde ocorre maior degradação proteica, sendo, então, usado como marcador de fotodegradação da fibra capilar (Balogh et al., 2011).

A radiação UVA está associada à despigmentação da fibra capilar devido as reações foto-oxidativas que ocorrem em função das espécies reativas de oxigênio (EROs), levando à degradação dos pigmentos de tinturas capilares e alteração no tom e desbotamento cor, e isso ocorre porque as melaninas são oxidadas (Narayanan et al., 2010).

A radiação infravermelha (IV) pode transmitir energia na forma de calor elevando a temperatura da pele. A exposição crônica ao calor pode gerar alterações na pele humana e provocar doenças como o eritema *ab igne*, caracterizado por eritema reticulado, hiperpigmentação, descamação fina, atrofia epidérmica e telangiectasias (Balogh et al., 2011).

A radiação solar reduz a resistência mecânica do cabelo, deixando-os mais quebradiços devido à quebra das ligações dissulfeto. Já as altas temperaturas também podem prejudicar a fibra capilar, em especial a cutícula, que depende do tempo de contato e do grau da temperatura. Entretanto, o córtex pode ser atingido quando as temperaturas passam de 180°C, como nos casos das chapinhas e uso repetitivo desse processo (Balogh et al., 2011).

O desejo de modificar o cabelo é um índice de beleza, porém requer cuidados. Os processos químicos (alisamentos, permanentes, descolorações e tinturas) promovem a abertura das cutículas para que as substâncias químicas adentrem com

facilidade no córtex. Nesses processos, são utilizados produtos com pH com níveis de alcalinidade elevada, que acarretam alteração ou dano à fibra. O pH natural do couro cabeludo é em torno de 5,5 e as fibras capilares em torno de 3,7, ou seja, apresenta acidez. O cabelo, quando poroso, expõe as cutículas, deixando-as abertas, promovendo uma absorção mais rápida dos compostos químicos (Dias et al., 2014; Saccardo; Silva, 2022).

3.4 Óleos e sua Aplicação em Cosméticos Capilares

Conforme elucida Kelch et al. (2000), a penetração de produtos cosméticos pode influenciar a química, as propriedades físicas dos cabelos, e, portanto, alteram as impressões do consumidor sobre a cor e flexibilidade. Considerando a melhoria nos processos de difusão nos cabelos, a indústria de cosméticos tem interesse pela penetração de substâncias nas fibras capilares.

Nos últimos anos, os óleos naturais como ingredientes para produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos para pele e cabelo vem ganhando popularidade por serem produtos feitos a partir de frutas, sementes, óleos e outros ingredientes naturais. Alguns óleos essenciais e vegetais possuem benefícios para o mercado cosmético, em especial para a saúde do cabelo, e muitos têm sido utilizados como estimulantes do crescimento do cabelo e tratamento para o couro cabeludo e fios, dando brilho e melhor textura. Os óleos extraídos de fontes vegetais têm um rico histórico de uso pela população, e como as indústrias cosméticas têm tido um interesse significativo em incorporá-los, em produtos cosméticos, existe uma demanda de consumidores em busca deles (Vermaak et al., 2011).

Os óleos essenciais são misturas complexas de compostos químicos naturais extremamente voláteis, com carácter hidrofóbico, aromas fortes e possuem ações terapêuticas. A maioria dos óleos, aos serem extraídos, apresentam-se incolores ou ligeiramente amarelados (capim citronela e alecrim), porém alguns fogem à essa regra, como o óleo essencial de camomila-romana e camomila-alemã, que apresentam cor azulada (Bizzo; Hovell; Rezende, 2009).

Podem ser encontrados em várias partes plantas, como nas flores, folhas, cascas, rizomas, frutos, sementes, raízes e caules, podendo a sua composição variar consoante à sua localização. Os óleos essenciais têm uma composição complexa, podendo ter entre dezenas a centenas de compostos, e, geralmente, o constituinte de

maior concentração é o que confere atividade biológica do óleo essencial, no entanto, muitas vezes essa atividade resulta do sinergismo entre vários deles. São compostos, principalmente, de hidrocarbonetos, pertencem a grupos de substâncias conhecidas, como terpenos, sesquiterpenos, fenilpropanoides, e outros componentes em menor quantidade, como diterpenos (Lubbe; Verpoorte, 2011; Food Ingredients Brasil, 2014).

Predomina nos óleos essenciais os terpenos e seus derivados oxigenados terpenóides e hidrocarbonetos, sendo o maior grupo de metabolitos presentes nas plantas. Os terpenos, quimicamente, podem ser definidos como “alcenos naturais”, por apresentarem uma dupla ligação carbono-carbono, e são caracterizados como um hidrocarboneto insaturado. Se os terpenos contêm oxigênio, são denominados de terpenóide, podendo apresentar diferentes funções químicas, entre as quais: ácidos, álcoois, aldeídos, cetonas, éteres, fenóis ou epóxidos terpênicos (Felipe; Bicas, 2017).

Todos os terpenos/terpenóides contêm 5 unidades de carbonos (unidade de isopreno C_5H_8). Os chamados “terpenos irregulares” são aqueles com ligações diferentes, como, por exemplo, o β -caroteno e os terpenos cíclicos, como o limoneno. Os terpenos podem ser classificados quanto a quantidade de resíduos de isopreno que sua estrutura possui: os monoterpenos (limoneno e α -terpinol) contêm 10 carbonos (duas unidades do isopreno); os sesquiterpenos (farneseno, nootkatona e bisabolol), 15 carbonos (três unidades do isopreno); os diterpenos (esteviosídeo e sclareol) por 20 unidades de carbonos; os triterpenos (esqualeno) por 30 carbonos, e; os tetraterpenos (caratenoides como o β -caroteno e zeaxantina) por 40 carbonos (Felipe; Bicas, 2017).

Os terpenos podem ser sub-classificados em termos do grau de ciclização da molécula, ou seja, como acíclicos (moléculas abertas), monocíclicos ou bicíclicos. Os monoterpenos e sesquiterpenos, com estruturas terpênicas de menor massa molecular, apresentam volatilidade acentuada, que é de grande importância para o aroma dos produtos naturais, particularmente de frutas cítricas, ervas aromáticas, especiarias e condimentos. As moléculas de tamanho superior aos sesquiterpenos, devido ao tamanho da cadeia, praticamente não contribuem com o aroma, embora o catabolismo de tetraterpenos (C_{40}) possa fornecer noroisoprenoides de 10 e 13 carbonos de importante contribuição para o aroma de alguns produtos de origem vegetal (Krivoruchko & Nielsen, 2015).

Os sesquiterpenos são da mesma natureza, e as variações estruturais podem ser acíclicos (sinensal), monocíclicos ou bicíclicos (zingiberono e valenceno

respectivamente), ou lactonas sesquiterpênicas. As classes di-, triterpenos, apresentam baixa volatilidade e uma secreção constituída basicamente de óleo essencial e resina, importante para as atividades industriais (fixador de perfumes, solvente ou matéria-prima para a produção de tintas, graxas e ceras) e no dia a dia das pessoas, através da medicina popular (Hartmann, 2007).

Os compostos tetraterpenos ou carotenoides são pigmentos de ampla distribuição na natureza, responsáveis por conferir a coloração de diferentes plantas, vegetais e alimentos, que vai do amarelo ao vermelho. Existe uma extensa variedade de tetraterpenos descritos, divididos em carotenos (terpenos) e xantofilas (terpenoides). Uma das funções importantes desta classe de terpenos na natureza é relacionada aos pigmentos acessórios da fotossíntese em plantas, apresentando absorção máxima na faixa do ultravioleta e do azul, além de alguns deles serem precursores da vitamina A e alguns carotenoides apresentarem atividade antioxidante (Yuan; Zhang; Nageswaran, 2015).

Os fenilpropanóides são sintetizados a partir do ácido chiquímico, que forma as unidades básicas dos ácidos cinâmico e p-cumárico. O chiquimato é o precursor dos aminoácidos fenilalanina e tirosina. A fenilalanina, ao sofrer uma desaminação pela fenilalanina-amônia-liase (PAL), forma o ácido cinâmico que, reduzido, vai originar os fenilpropanóides, diretamente. Ciclizações enzimáticas intramoleculares produzem cumarinas (Garcez et al., 2009).

Já os óleos fixos são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas). De origem vegetal, representam um dos principais produtos extraídos da planta, formados principalmente por ésteres de triglicerídeos e vários componentes em menor proporção, como mono e diglicerídeos (importantes como emulsificantes), ácidos graxos livres e tocoferol (importante antioxidante), proteínas, ésteres e vitaminas. Os óleos fixos nunca se evaporam ou volatilizam completamente. Quando mantidos em contato com o ar, podem permanecer fluidos, como ocorre com o óleo de oliva (azeite) (Food Ingredients Brasil, 2014).

Os óleos vegetais contêm uma variedade de ácidos graxos que contribuem com as propriedades benéficas dos produtos cosméticos, e essas diferentes propriedades (tamanho da cadeia molecular, grau de saturação e geometria de cada ligação dupla) promovem condicionamento da fibra capilar (Dias, 2015). É importante entender a composição dos óleos vegetais: a classificação dos ácidos graxos, quais óleos são

adequados para determinadas funções capilares e quais óleos não fazem diferença alguma ao ser aplicado nos fios.

Os óleos são compostos por ácidos graxos, que podem ser: saturados, que penetram com mais facilidade nos fios de cabelo devido a sua estrutura molecular ser apenas de ligações simples (átomos de carbono são ligados entre si, através de ligações simples), por exemplo: palmítico, esteárico e araquídico; os monoinsaturados, que possuem apenas uma dupla ligação, não impede a sua penetração (ácido oleico), são poli-insaturados (linoléico, e α -linolênico), possuem duas ou mais duplas ligações entre carbonos ao longo das cadeias, são estruturalmente mais complexos, cheios de curvas, e não conseguem penetrar na fibra capilar, apenas se depositam na camada externa do fio até a próxima lavagem. Considera-se óleos saturados aqueles que tem ácidos graxos saturados em maior quantidade. Os insaturados são aqueles ricos em ácidos graxos dos tipos monoinsaturado e poli-insaturado (Vermaak et al., 2011; Destailats; Guitard; Cruz-Hernandez, 2011).

Os óleos que penetram nos fios são aqueles que contêm ácidos saturados e/ou monoinsaturados, e são ideais para reposição de lipídios perdidos pelo CMC, pois entram nas hastes capilares. Agem na parte externa do fio, nutrindo, dando brilho e deixando o cabelo macio, pois são absorvidos para dentro do fio, incluindo bulbo e raiz, por exemplo: abacate, baobá, camélia, coco, maracujá, moringa, óleo de palma e tucumã. Além disso, podem ser usados misturados em máscaras de tratamento na etapa de nutrição do cronograma capilar, pois aumentarão a carga de lipídios no interior dos fios. São utilizados, também, para umectar os cabelos, pois permanecem nos fios por longos períodos (Dias, 2015).

Os óleos que não penetram nos fios são compostos, em grande parte, por ácidos graxos poli-insaturados. São indicados para finalizar o cabelo e, ao serem aplicados, criam uma fina capa hidrofóbica (que repele água) sobre os cabelos, dando brilho, diminuindo o frizz e ajudando a selar os cabelos mais danificados, evitando a perda excessiva de água. Por consequência, previne a desidratação. Alguns exemplos são: buriti, calêndula, girassol, mineral, semente de tomate e pequi (Fregonesi et al., 2009).

O óleo de buriti contém grande quantidade de ácidos graxos (em especial oleico 79%, linoleico 2% insaturado, palmítico 17%, e esteárico 2% saturado) de alto peso molecular que não conseguem penetrar no córtex. Possui características hidratantes

por se tratar de um agente oclusivo além de propriedades emolientes e contém betacaroteno (precursor da vitamina A). Repõe ácidos graxos perdidos por danos externos, promovendo aumento da resistência da fibra. É um bom adjuvante na prevenção de danos solares, em especial em produtos pós-sol (Zanatta et al., 2010).

Óleo de coco é composto por aproximadamente (100%) de ácidos graxos saturados (ácido láurico, ácido caprílico e ácido palmítico), apresenta alta afinidade pelas proteínas capilares no complexo de membrana celular (CMC), devido ao seu baixo peso molecular, cadeia reta linear e estrutura molecular compacta. Dessa maneira, tem grande potencial de penetrar na fibra capilar (córtex) e reduzir os danos por abrasão, lubrificando a superfície do cabelo e é considerado o *Gold standard* na permeação na fibra capilar (PHONG et al., 2022; ALECRIM et al, 2017; MARTINS, 2018). Uma vez dentro na fibra capilar, o óleo forma uma película que aumenta a hidrofobicidade da fibra e preenche os espaços entre as cutículas, impedindo a penetração de água na fibra, então, conseqüentemente, reduz o efeito do inchaço da cutícula pela água. As camadas de células da cutícula formam uma barreira externa da fibra capilar proporcionando ao cabelo brilho, maciez, melhorando a penteabilidade e diminuindo o frizz. Além disso, possui outras características, como ação anti-inflamatória, antisséptica e cicatrizante (Dias, 2015; Deen et al., 2021).

Já o óleo de girassol é rico em ácido oleico e ácido linoléico (ácidos graxos insaturados), tem estrutura volumosa e ligações duplas e, assim, possui penetração limitada na fibra capilar, não chegando ao córtex. Esses ácidos graxos reduzem o colesterol LDL e o colesterol total, diminuindo as chances de doença arterial coronariana, já os fitoesteróis reduzem o colesterol e aumentam a imunidade. Também é uma excelente fonte de vitamina E (α -tocoferol), já que neutraliza os radicais livres, exibindo ação anti-inflamatória, cardioprotetora e antitumoral (Dias, 2015).

O abacate (*Persea americana* Mill.) é um fruto pertencente ao gênero *Persea* da família Lauraceae, com cerca de 150 espécies, originário do continente americano, especialmente do México, da América Central e das Antilhas. Na área industrial, o abacate é utilizado para extração de azeite e etanol, visando a geração de biocombustível e fabricação de tintas. Após a extração, o azeite também é utilizado por indústrias farmacêuticas e de cosméticos, devido ao alto teor de vitamina E (α -tocoferol) em sua composição, o que lhe confere propriedades regenerativas e fácil absorção no tecido epidérmico (Massafera; Costa; Oliveira, 2010).

O óleo de abacate se caracteriza por apresentar, em média, teores elevados de ácidos graxos monoinsaturados (60%), teor intermediário de ácidos graxos saturados (24%) e baixo teor de ácidos graxos poli-insaturados (16%). O ácido graxo oleico (ômega-9) é o de maior concentração (aproximadamente 55%). Os principais compostos bioativos são os esteróis, tocoferóis e carotenoides, respectivamente: β -sitosterol, α -tocoferol e luteína. Seus benefícios são atribuídos, principalmente, às concentrações de ácido oleico, por sua atividade cardioprotetora, ao β -sitosterol, por sua propriedade anti-inflamatória, e ao α -tocoferol e à luteína, pela propriedade antioxidante (Nogueira-de-Almeida et al., 2018).

O pequi possui alto teor de compostos fenólicos, β -caroteno, zeaxantina, violaxantina e luteína, que beneficiam a saúde devido à sua capacidade antioxidante. Predomina no óleo de pequi o ácido graxo (ácido oleico), muito utilizado na culinária como óleo para cozinhar, e na indústria cosmética, como cremes anti-idade, devido a presença dos carotenoides (Machado; Mello; Hubinger, 2015).

O óleo essencial de semente de cenoura é um componente de fragrância comum em cosméticos, perfumes e ingrediente de sabor para diferentes categorias de produtos alimentares por não apresentar toxicidade. Os principais componentes sesquiterpenos do óleo de semente de cenoura são os carotol, dauco e β -cariofileno. O carotol é o principal agente atribuído à atividade antifúngica do óleo de semente de cenoura. Quando aplicado no cabelo, é conhecido por condicionar o couro cabeludo e reparar pontas duplas, dando brilho ao cabelo, além de contribuir para o alívio calmante causada por fungos (Sieniawska et al., 2016).

O óleo de espuma do prado é um triglicerídeo, ácido graxo de cadeia longa, que proporciona uma boa barreira, ajuda a fixar a fragrância na pele e a prevenir o ressecamento, suavizando a pele. Auxilia na preparação de óleos reconstituídos, resultando em estabilidade oxidativa do óleo reconstituído (Leonard, 1992; Wohlman et al., 2001).

Óleo de moringa é utilizado para massagem, aplicações de aromaterapia e cosméticos, e cuidados com o corpo e o cabelo como hidratante e condicionador. O óleo tem uma excelente capacidade de reter fragrâncias extraídas de flores. Apresenta alto percentual de ácido oleico e pequenas quantidades de outros ácidos graxos, como ácido palmítico, esteárico e beénico. Também contêm esteróis, como campesterol, estigmasterol, β -sitosterol, D₅-avenasterol e clerosterol. Os óleos vegetais com alto teor de ácido oleico tem estabilidade oxidativa, conferindo excelente

meio de fritura, sendo capazes de reduzir os níveis de colesterol no sangue e o risco de doença cardíaca coronária (Mahmood; Mugal; Haq, 2010; Ghazali; Mohammed, 2011).

O óleo produzido de camélia é conhecido como óleo de camélia, óleo de camélia de chá, óleo de chá e óleo de chá de camélia. A *Camellia oleífera* foi, provavelmente, a primeira espécie explorada por seu óleo comestível. Esse é um óleo rico em ácido oleico monoinsaturado (C18: 1) 67-80%, com baixo teor de ácidos graxos saturados e contém muitos antioxidantes naturais com várias atividades biológicas. Por causa do alto conteúdo oleico, o óleo de camélia promove efeitos de promoção da saúde, incluindo a redução da pressão arterial, colesterol e triglicérides, úteis na prevenção de doenças crônicas, cardiovasculares e câncer (Yang et al., 2019).

O óleo de camélia é comumente usado como óleo comestível devido à sua alta qualidade e propriedades saudáveis. Durante a preparação de alimentos e armazenamento, oxida e produz compostos oxidados. Na indústria de cosméticos, é utilizado na preparação de sabonetes, xampus, loções, condicionadores e óleo de cabelo, por conter polifenóis e propriedades antioxidantes em sua composição, sendo utilizados em produtos farmacêuticos (Robards et al., 2009).

O óleo de baobá é usado na indústria de cosméticos. Contém ácidos graxos saturados 34,6% (ácido palmítico (28,8%) e esteárico (4,4%)), ácidos graxos monoinsaturados 28,7% (ácido oleico 25,1%) e poli-insaturados 36,7% (ácido linoléico 36,0%). O alto teor de ácidos linoléico e oleico são conhecidos por suavizar a pele e restaurar e hidratar a epiderme, ou seja, regeneram os tecidos epiteliais, o que torna o óleo um carreador muito bom para a indústria cosmética. Também é rico em vitamina E, que proporciona estabilidade oxidativa (Komane et al., 2017).

Dependendo da porcentagem de ácido graxo, uma variedade de propriedades que podem ser benéficas para a pele durante o uso são exibidas. Com altas porcentagens de palmítico, ácido oleico e linoleico, o óleo de baobá é de grande importância para prevenir a perda de água transepidermica, criando uma camada protetora na epiderme. O ácido linoléico é um componente natural do sebo e desempenha um papel significativo no fortalecimento da barreira lipídica da epiderme e normaliza o metabolismo da pele, o que pode ser considerado como um potencial de aplicação tópica terapêutica para o tratamento da acne. O óleo é geralmente usado na preparação de alimentos para molho/pasta ou comido cru/assado. Tem sido usado

para produzir lubrificantes, sabonetes e pasta de dente, no tratamento tópico como espasmos musculares e feridas e é aplicado como na hidratação da pele e condicionamento de cabelo e unhas (Babiker et al., 2017).

O óleo de semente de tomate é constituído por ácidos graxos insaturados, com elevado teor de ácido linoleico e ácido oleico. Esses compostos ajudam na prevenção de trombose e aterosclerose, colesterol elevado e na dilatação dos vasos sanguíneos. Também contém compostos fenólicos, que confere benefícios à saúde que são promovidos pelo seu consumo, incluindo a proteção das membranas celulares e das lipoproteínas. Está relacionado à sua capacidade antioxidante, pois a maior parte destes compostos podem atuar na neutralização ou sequestro de radicais livres, gerando intermediários estáveis devido a estrutura molecular, impedindo a oxidação de vários ingredientes do alimento e ação de radicais livres no organismo (Shao et al., 2015).

A andiroba (*Carapa guianensis Aublet* e *Carapa procera D.C*) é uma árvore da família Meliaceae, muito encontrada na região Norte do país, principalmente na Amazônia, e destaca-se como de grande porte (Tappin et al., 2008). O óleo da andiroba é um líquido transparente, de gosto extremamente amargo, com coloração amarelo-clara e, em temperatura inferior a 25°C, solidifica como a vaselina. Tem uma longa história medicinal e fitoterápica, principalmente na América do Sul, devido às suas características de qualidade e potencial químico. Apresenta algumas propriedades fitoterápicas como: antialérgica, antifúngica, anti-inflamatória e antiplasmódica (Miranda-Júnior et al., 2012).

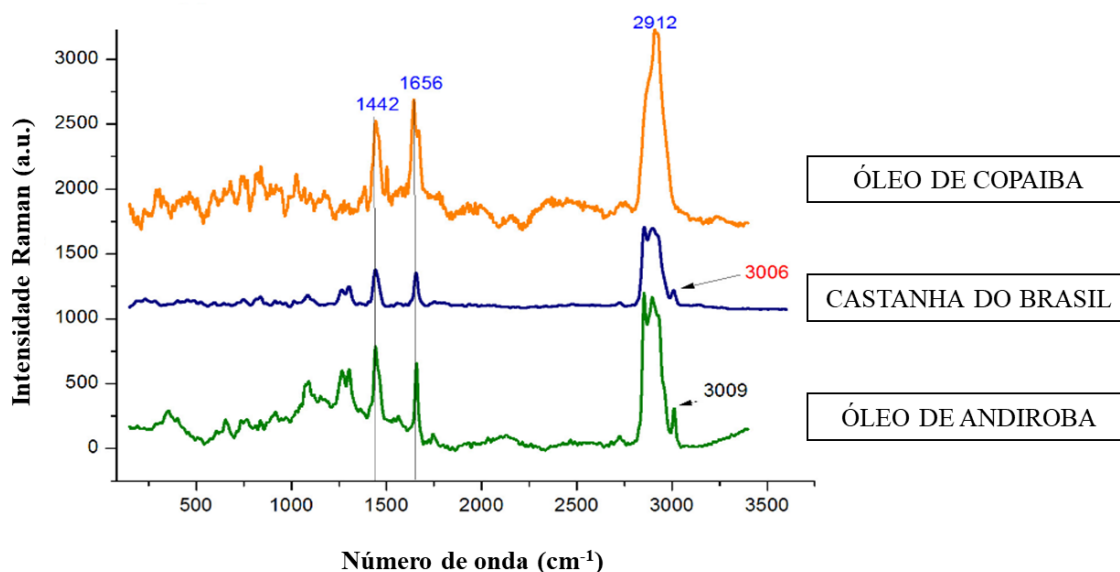
O óleo extraído da semente é composto normalmente por triglicerídeos e composição especial em ácidos graxos. A atividade biológica do óleo da andiroba está relacionada à presença de limonoides. Os principais ácidos graxos identificados foram: ácido palmítico (31,02%), ácido esteárico (10,53%), ácido oleico (42,71%), ácido linoleico (12,93%), ácido araquidônico (2,26) e ácido behênico (0,55). Foi possível observar total de ácidos graxos saturados de 44,36%, monoinsaturado de 42,71% e insaturado 12,93% (SILVA, 2018).

O pico que o espectro Raman detectou na na região 2500 -3000 cm^{-1} , um pico intenso e único, por ser considerado um ácido que tem um pico mais alongado nessa região, são responsáveis pelas ligações de carbono, o pico deslocado logo acima de 3000 cm^{-1} pode surgir indicando vibrações OH (MARTINS; AGUIRREB; FARIA, 2019) (Figura 3).

A Copaíba (*Copaifera spp*) é uma árvore de grande porte da família Leguminosae, encontrada em todo o Brasil. Da árvore, é extraído um óleo resina, de cor que varia de amarelo ouro a marrom dependendo da espécie. A composição química do óleo-resina de copaíba é definida como a mistura de terpenos leves, que são: sesquiterpenos 72% (α -copaeno, β -cariofileno, β -bisaboleno, α e β -selineno, α -humuleno e δ e γ -cadineno), componentes que possuem baixa solubilidade em água, oxidam rapidamente e são os responsáveis pelo aroma do óleoresina de copaíba. Os pesados, que são ácidos diterpênicos 28%, como ácido copálico, considerado o biomarcador do óleo resina de copaíba, e essa composição pode variar conforme o tipo de copaíba, idade da árvore e solo, dentro outros fatores. Geralmente, não é volátil, é insolúvel em água e sua propriedade físico-química é decorrente do grupo funcional presente em sua estrutura (Veiga; Pinto, 2002; Tappin et al., 2004; Lima et al., 2020).

Os principais ácidos graxos identificados foram: Ácido palmítico (18,04%), ácido esteárico (4,6%), ácido oleico (42,7%), ácido linoleico (34,66%). Foi possível observar total de ácidos graxos saturados de 22,64%, monoinsaturado de 42,7% e insaturado 34,66% (Alves et al., 2017).

Devido às suas propriedades biológicas, físicas, bioquímicas e fito-químicas, o óleo-resina de copaíba é um Produto Florestal Não-Madeireiro que possui inúmeras possibilidades de uso, principalmente medicinais. Na indústria de cosméticos, o óleo de copaíba (frações sesquiterpênicos) é um excelente fixador de fragrâncias, com notas frescas e acres que combinam muito bem com as tradicionais notas florais, além de ser utilizado também para a produção de sabonetes, cremes, shampoos e loções capilares devido às suas propriedades emolientes (como bactericida e anti-inflamatório). Na indústria de vernizes, o óleo de copaíba é utilizado como secativo e como solvente para as tintas em pó (pintura em porcelana), porém seca rapidamente. Na pintura em tela, é utilizado como “amolecedor” de vernizes, além de dar às tintas e vernizes a característica de resistência a altas temperaturas. Para fins medicinais, o óleo de copaíba possui atividade anti-inflamatória e cicatrizante, é indicado para problemas respiratórios, como sinusite e para problemas de pele como dermatite e psoríase, também possui efeito analgésico, antiúlceral, antitumoral e antirreumático, e atividade antimicrobiana e antibacteriana (Veiga; Pinto, 2002).

Figura 3: Espectro Raman de óleos essenciais

Fonte: MARTINS; AGUIRREB; FARIA, 2019 (Adaptação pelo autor).

Os modos vibracionais que o espectro Raman detectou foram: o pico em 1656 cm^{-1} são picos vibratórios de cis (C=C) e cis (C-H) grupos de ácidos graxos monoinsaturados. O pico em 1442 cm^{-1} representa vibração do metileno. O pico em 2912 representa os terpenos em especial o ácido copálico que apresenta um par de anéis diferentes dos demais óleos (Martins; Aguirreb; Faria, 2019) (Figura 3).

3.5 Espectroscopia Raman

O efeito Raman foi previsto, teoricamente, por Adolf Gustav Stephan Smekal, sendo publicado em 1923, e experimentalmente comprovado em 1928, por Chandrasekhara Venkata Raman, e tem como principal objetivo a identificação de composto. É um método óptico, de alta resolução espacial, não invasivo, sensível, não destrutivo, que fornece informações dos arranjos químicos, como estrutura, composição e interações moleculares presentes em uma amostra, sem degradações e em diferentes profundidades, possibilitando a análise quantitativa e qualitativa dos diversos tecidos. Tem sido utilizada tanto para os estudos *in vivo* como para os *ex vivo* (Bertoldo, 2020).

Considera-se, um fenômeno do espalhamento inelástico da luz, conhecido como Efeito Raman. Ao analisar o espectro de emissão produzido por espalhamento inelástico, constatou-se que uma pequena fração da luz espalhada sofria um deslocamento no comprimento de onda, caracterizando um espalhamento inelástico,

além de que esse deslocamento estava associado à estrutura química das moléculas espalhadoras. É uma técnica que funciona com o uso de feixe de luz monocromático (comprimento de onda específico), que quando atinge a amostra, é espalhado por ele, gerando luz da mesma energia ou de energia diferente da incidente (Bertoldo, 2020).

A análise consiste na diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada e corresponde à energia em que os átomos presentes na região atingida, estão vibrando. Dessa forma, é possível saber como os átomos estão ligados entre si, sua geometria molecular e como as espécies químicas interagem entre si e o meio ambiente. Quando os fótons de radiação monocromática do laser interagem com ligações químicas dentro da amostra biológica, as moléculas são excitadas para níveis de energia virtual, abaixo do primeiro estado eletrônico excitado. Estas moléculas voltam para o estado de energia inicial, emitindo fótons de luz, processo conhecido como espalhamento elástico ou de Rayleigh. O espalhamento elástico ocorre quando o fóton espalhado tem a mesma energia do fóton incidente, e esse espalhamento é dominante (Butler et al., 2016).

O espalhamento inelástico da luz ocorre quando o fóton incidente possui energia diferente da energia do fóton espalhado pela amostra, este espalhamento se divide em Stokes e anti-Stokes. No espalhamento Stokes, a molécula ganha energia, pois o fóton espalhado tem energia menor que o fóton incidente, ou seja, ocorre quando o fóton incidente perde energia durante sua interação com as moléculas da amostra, dessa maneira a radiação espalhada aparecerá no espectro com menor frequência. No espalhamento anti-Stokes, a molécula perde energia, pois se encontra no estado vibracional, ou seja, ocorre quando as moléculas da amostra já estão no estado excitado, e podem receber energia retornando as moléculas para níveis de energia mais baixos.

O Stokes é mais intenso que o anti-Stokes, devido a maior probabilidade de uma molécula estar no estado vibracional fundamental (0). A frequência do fóton que sofreu espalhamento inelástico depende da sua massa e da força da ligação química. O comprimento de onda da luz espalhada se encontra na região espectral de 1 a 1010 nm. A diferença do fóton espalhado e incidente é única para cada molécula e é medida no sistema Raman através de um detector de CCD (*Charge-Coupled Device*) (Talari et al., 2015).

A combinação de microscopia confocal com a espectroscopia Raman, consiste em uma fonte de laser, um microscópio confocal de varredura e um espectrômetro.

Estes componentes estão ligados através da fibra óptica, que permite visualizar as diferentes camadas da fibra capilar e seus constituintes sem a necessidade de preparação das amostras. Dessa forma, é possível detectar espectro de uma região específica da amostra, usada para quantificar as moléculas presentes no tecido humano, alterações relacionadas a patologias, ao envelhecimento da pele e as fibras capilares (Franzen; Windbergs, 2015). Kuzuhara (2013) realizou um estudo para investigar as alterações da estrutura interna das fibras de queratina do cabelo humano preto virgem, resultando do tratamento de branqueamento usando espectroscopia Raman.

Em estudo realizado por Santos et al. (2019) com amostras de cabelos brancos de 2 grupos de sexo feminino de etnias diferentes, branco, caucasianos e afro, antes e após tratamento (térmico, branqueamento e alisamento). A técnica vibracional mostrou modificações nas ligações SS, CS, CC e SO e nas estruturas secundárias da fibra capilar, e as diferenças entre os dois grupos foram pequenas (Santos et al., 2019).

3.5.1 Aplicação da Espectroscopia Raman na avaliação de fibras capilares

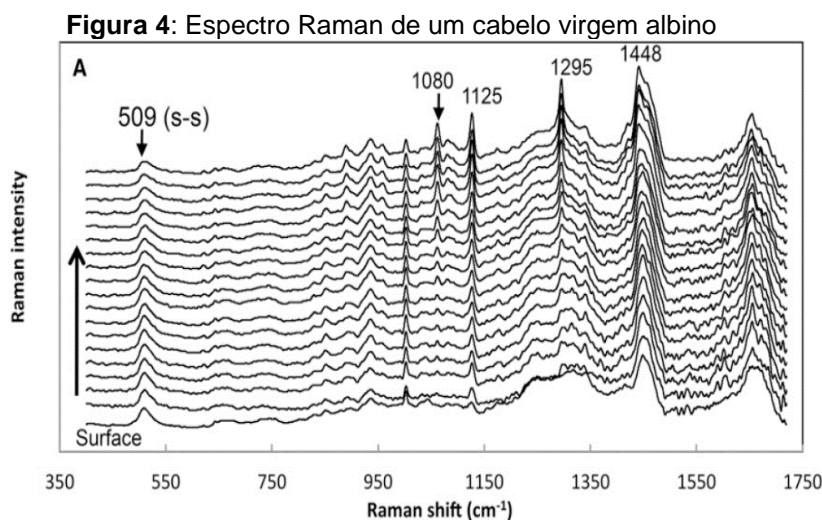
Usando a espectroscopia Raman, Kuzuhara (2006) avaliou a estrutura transversal de cabelo humano branqueado em várias profundidades para investigar a influência dos tratamentos de branqueamento nas fibras de queratina. Pudney et al. (2013) mostraram a penetração de agentes ativos nos cabelos tratados para clareamento ou recuperação capilar. Em todos os casos, as alterações capilares foram identificadas e associadas a partes específicas da fibra. Uma vez que a fibra capilar é mantida intacta, tratamentos subsequentes podem ser realizados e seus efeitos medidos.

Os principais modos vibracionais relacionados ao cabelo virgem podem ser vistos na Figura 4 e na Tabela 1. A análise se limita às fibras capilares não pigmentadas, pois a melanina absorve a luz do laser que entra e interfere na emissão Raman. O nível de ligações dissulfeto pode ser monitorado utilizando os dados de pico da banda em 509 cm^{-1} , que é devido ao alongamento S–S. As bandas na região entre $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ estão relacionadas ao dano oxidativo das fibras como consequências de processos químicos artificiais. Sob essas condições, as ligações dissulfeto de cisteína são oxidadas em ácido cisteico (SO_3^-) e intermediários oxidados,

como monóxido de cisteína (S=O) e dióxido de cisteína (SO₂). No entanto, também deve observar na fibra virgem processos de degradação natural, por exemplo, exposição ao sol (Mcmullen et al., 2015).

As bandas entre 1080 e 1125 cm⁻¹ são devidas ao alongamento esquelético C-C nos lipídios. A relação de intensidade de pico de 1080 a 1125 cm⁻¹ fornece um indicador da ordem de conformação lipídica na amostra. A banda em 1295 cm⁻¹ é resultado de torção C-H. As bandas amida I e II são claramente evidenciadas nos três componentes morfológicos (cutícula, córtex e medula); a banda de amida I em 1654 e amida II em 1556 cm⁻¹, correspondem a vibrações moleculares no esqueleto da proteína queratina e são indicadores da estrutura secundária, seja alfa hélice ou folha beta (Mcmullen et al., 2015).

A banda em 2800–3700 cm⁻¹ corresponde ao alongamento C-H simétrico (2850 cm⁻¹) e assimétrico (2924 cm⁻¹) nos grupos de metileno de lipídios. Outra banda em 2960 cm⁻¹ é devido ao alongamento C-H em grupos metil de proteínas. Tomando a razão de área de pico de 2850 a 2960 cm⁻¹, podemos determinar um nível relativo de lipídios nas fibras capilares. O pico em 3300 cm⁻¹ é atribuído ao alongamento N-H na proteína (Mcmullen et al., 2015).



Fonte: McMullen et al., 2015.

Tabela 1: Constituição química do óleo dos principais picos capilares

Picos (cm⁻¹)	Constituição química do óleo
509	Banda de alongamento dissulfeto (S-S)
552	Deformação do grupo angular CH ₂
604	Glicerol
727	C-C (aromático)
843	Balanço CH (aromático)
880	Triptofano / Alongamento C-C
918	ω (CH) balanço em CH=CH
1080	Torção C-H (conformação em lipídios)
1123	C-C, COOH (ácido palmítico) / ν (C-C) em lipídios
1124	C-C, COOH (ácido palmítico) / ν (C-C) em lipídios
1220	Amida III / C-O e C-N (aromáticos) / =CH lipídios
1255	Lipídios
1268	Amida III, ν (CH=CH) balanço cis / Estiramento =C-H / cis -RHC=CHR (ácido graxo insaturado)
1301	Lipídios / triglicerídeos
1303	Torção =CH
1443	δ (CH ₂) / Curvatura CH ₃ /CH ₂ / Curvatura C=H / -CH ₂ (ácido graxo saturado)
1448	Torção CH ₂ -CH ₃
1458	Curvatura CH ₃ -CH ₂
1586	Alongamento do quadrante do anel
1750	C=O (lipídio), ν (C=C) lipídios, ácidos graxos

Fonte: McMullen et al., 2015 (adaptada)

A presença de lipídios naturais nos cabelos é importante para garantir sua proteção, ajuda a prevenir a perda de umidade do cabelo que causa ressecamento e perda da elasticidade, ou seja, serve como barreira protetora contra agentes químicos e físicos. No entanto, vários fatores podem contribuir para a perda desse óleo natural, contribuindo para o aparecimento de danos à fibra capilar. Como solução, muitos produtos utilizaram os recursos de vários óleos naturais para garantir uma fibra capilar mais saudável. A permeação de óleo nas fibras capilares foi avaliada por vários grupos, com resultados semelhantes (Ruetschi, et al., 2001; Hornby et al., 2005; Keis et al., 2005).

O estudo feito por Keis et al. (2005), afirma que o óleo de coco tem grande potencial de permear as camadas de fibra capilar por ser um ácido graxo saturado de cadeia linear e estrutura molecular compacta, já o óleo mineral não se difunde no cabelo porque é apolar, contém longas cadeias de hidrocarbonetos lineares com comprimento acima de C-20, impedindo a sua penetração na fibra capilar. Além deles, diferentes tipos de óleos de origem vegetal foram avaliados quanto à sua permeabilidade, como óleo de girassol, azeite, óleo de mostarda, entre outros, e, assim como o óleo de coco, demonstraram maior capacidade de permeação em relação ao óleo mineral, devido ao fato de possuir uma alta concentração lipídica em sua composição.

O padrão de permeação dos óleos na fibra capilar depende da constituição do óleo, ou seja, quanto maior a concentração lipídica, principalmente os ácidos graxos saturado e monoinsaturados, mais fácil é a difusão em camadas mais profundas da fibra (Hornby et al., 2005). Essa difusão ocorre através dos complexos da membrana celular (CMC), formados por proteínas, ceramidas e polissacarídeos, responsáveis pela fixação da cutícula. Assim, quanto mais polar e mais compacta a estrutura molecular do óleo, melhor sua permeação.

Embora a avaliação estrutural da fibra capilar pelas técnicas mais comuns seja importante, é necessária uma avaliação adicional dos processos bioquímicos envolvidos, bem como em que profundidades os produtos podem causar modificações na fibra capilar. Atualmente, esse entendimento pode ser observado pela aplicação da técnica de Espectroscopia Raman (RS) na avaliação da ação de óleos e produtos na fibra capilar (Williams, Edwards, Barry, 1994; Kuzuhara, 2005; Kuzuhara, 2006; Kuzuhara, Fujiwara, Hori, 2007; Ackermann, Koster, Schlücker, 2008; Pudney, 2013). Estudos realizados com a técnica de RS permitem a coleta de informações sobre a composição bioquímica natural dos cabelos e identificação das alterações causadas pelo uso de produtos específicos. Essa informação é importante para o desenvolvimento de melhores cosméticos.

4 METODOLOGIA

4.1 Tipo de Estudo e Local da Pesquisa

Trata-se de um estudo clínico, monocêntrico, comparativo, instrumental e com abordagem quantitativa.

Todo o estudo foi conduzido no Laboratório de Espectroscopia Vibracional Biomédica da empresa DermoProbes, vinculada a Universidade Brasil. O trabalho foi realizado de acordo com o cronograma estabelecido e obedecendo as etapas a seguir: análise das amostras, tratamento dos dados e análise estatística.

4.2 Aspectos Éticos e Legais

Pelo fato do estudo não envolver seres humanos e/ou animais, não houve necessidade de submissão ao comitê de ética em pesquisa.

As fibras capilares albinas foram adquiridas através da empresa Symrise, como a fibra apresenta pontos de degradação, escolhemos o comprimento de 20 cm aproximadamente, pois é a região que não apresentou degradação.

O óleo copaíba foi adquirido pela empresa Biológica Comércio e Manipulação de Medicamentos LTDA-EPP – Cuiabá-MT (lote interno: OS-013914/F01 e fabricante: MPR Indus. Com. de Óleos Veg. LTDA -ME, densidade: 0,918 -0,935), composto por ácidos graxos saturado, monoinsaturado e insaturado, e por uma mistura de terpenos; o óleo de andiroba foi adquirido pela empresa Farmácia Natureza – Cáceres-MT (lote interno: 21A20-B020-072239 e fabricante: SM Empreendimentos Farmacêuticos LTDA, densidade: 0,900 -0,920), composto por ácidos graxos saturado, monoinsaturado e insaturado; o óleo de coco foi adquirido pela empresa FloraVida Natural (Sabor e Saúde Comércio de Produtos Naturais e Dietéticos Ltda), composto por aproximadamente 100% de ácidos graxos saturado.

4.3 Amostragem

Foram utilizadas fibras capilares claras (sem melanina), pois o pigmento interfere na absorção da luz do laser com a subsequente destruição e/ou fluorescência

da amostra. Cinco (5) fibras capilares sem óleos foram avaliadas como controles (CTR) do estudo e para cada um dos três (3) óleos teste, o total de cinco (5) fibras tratadas foram padronizadas. A descrição dos óleos utilizados no estudo e suas nomenclaturas seguem na Tabela 2.

Tabela 2: Amostras avaliadas no estudo e suas nomenclaturas

Produto	Abreviação	Número de fibras
Fibra controle	CTR	5 (F1-F5)
Óleo de copaíba	ÓLEO 1	5 (F1-F5)
Óleo de andiroba	ÓLEO 2	5 (F1-F5)
Óleo de coco	ÓLEO 3	5 (F1-F5)

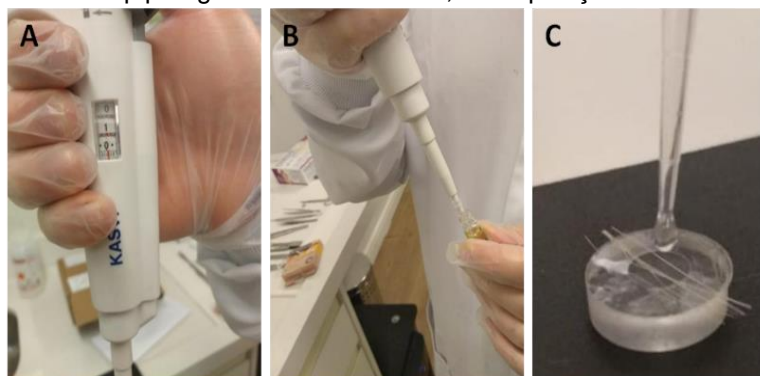
Fonte: autoria própria.

CTR: Controle; F: Fibras.

4.4 Tratamento e Perfil de Profundidade

O tratamento das fibras capilares consistiu em depositar 10 μ l do óleo teste sobre as cinco fibras, mantendo-as imersas no produto por trinta (30) minutos [Figura 5 (A-C)]. Após este período, o excesso de óleo foi removido por papel óptico.

Figura 5: Tratamento das fibras capilares com óleos específicos para análise. A: Quantidade de óleo pipetada; B: Processo de pipetagem do óleo de teste; C: Deposição de óleos nas fibras de teste



Fonte: autoria própria.

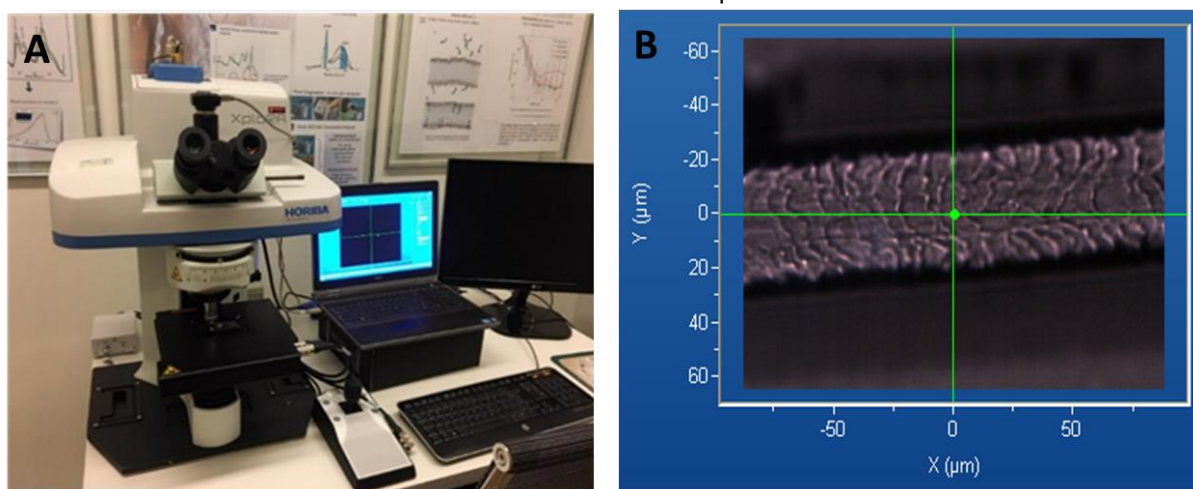
Os espectros Raman confocais foram coletados antes e após 30 minutos das aplicações de 10 μ l de óleos na fibra capilar, da superfície até a profundidade (0 a 40 μ m), correspondentes a cutícula, córtex e medula, com passos de 2 μ m.

4.5 Instrumentação e Detecção de Óleos

Neste estudo, um Sistema Raman Confocal (Modelo Xplorer - Horiba) (Figura 6A) acoplado a um laser de energia de excitação 785 nm foi utilizado para coletar os dados. O sinal Raman foi captado por uma câmera Charge Coupled Device (CCD) e registrado por um computador. A potência do laser na fibra foi de aproximadamente 15 mW. A aquisição espectral ocorreu na região com número de onda de 400-1800 cm^{-1} . As profundidades analisadas no cabelo foram de 0 - 40 μm com passos de 2 μm .

Após o preparo da amostra, as fibras capilares foram montadas em janela de fluoreto de cálcio (CaF_2) para avaliação Raman. A janela de CaF_2 contém uma marcação mostrando a direção da análise. As fibras capilares foram fixadas por meio de fita adesiva, evitando sua movimentação durante o processo de análise. As medições foram feitas com o laser posicionado na superfície e no centro da fibra (garantir que tem cutícula, córtex e medula) (Figura 6B). Os parâmetros para avaliação da fibra na profundidade de 0-20 microns foram: quinze (15) segundos de exposição com vinte (20) acumulações em passos de dois (2) microns. Para a profundidade de 20-40 microns, trinta (30) segundos de exposição com trinta e cinco (35) acumulações com passos de dois (2) microns.

Figura 6: (A) Sistema Raman Confocal (Horiba); (B) Posicionamento do laser no centro da fibra, demonstrando o local escolhido para análise



Fonte: autoria própria.

4.6 Tratamento dos Dados

O pré-processamento de dados incluiu correção de linha de base, suavização do espectro e normalização vetorial. Todo o processo foi realizado pelo software Labspec 6 (Horiba Jobin Yvon, França). Ruídos específicos de raios cósmicos foram eliminados usando o recurso *Peak Removal* deste software. As definições dos parâmetros de suavização para reduzir os efeitos do ruído foram aplicadas pelo filtro Savitzky-Golay (tamanho 9, escala 5). A fluorescência presente nos dados foi eliminada pela subtração de uma linha de base usando o ajuste polinomial (escala 7). Após a subtração, o espectro foi normalizado vetorialmente para eliminar diferenças sistemáticas entre as medições, antes da análise da segunda derivada.

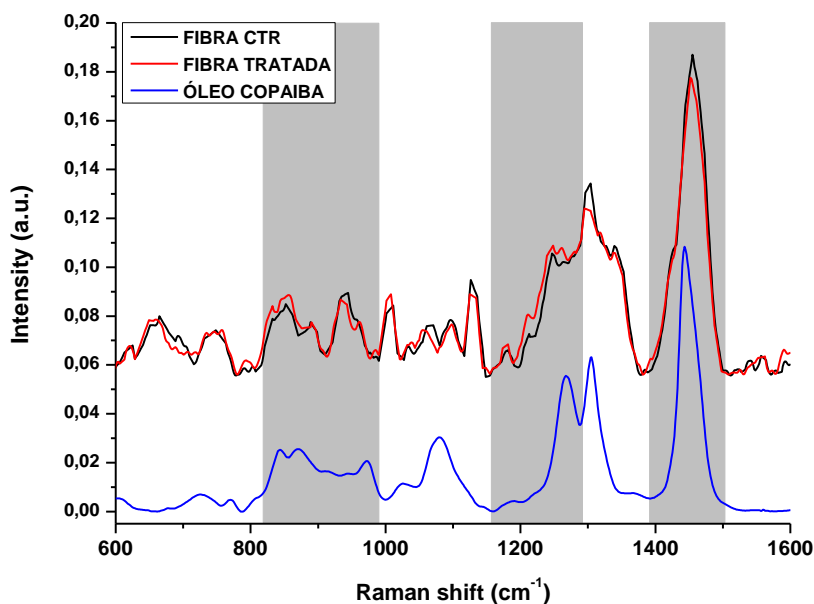
Para determinar a presença dos produtos nas diferentes profundidades, primeiro foi coletado o sinal Raman dos produtos puros e as bandas que não possuíam energia coincidente com as bandas das fibras foram marcadas. Também foram analisadas as bandas que mostraram mudanças na intensidade Raman.

Por fim, foi observada a presença dos produtos nas diferentes profundidades dos cabelos, associada às análises de intensidade espectral a partir dos espectros subtraídos (Fibra Tratada – Fibra Controle). A combinação dessas análises proporcionou maior confiabilidade dos resultados.

4.7 Identificação de Picos Marcadores

Depois que todos os dados foram pré-processados, os espectros característicos de cada óleo em comparação com a fibra de controle (CTR) e as fibras tratadas com óleo foram visualizadas, mostrando picos que provavelmente eram característicos da presença de óleo permeado. As comparações foram feitas considerando as mesmas profundidades para fibra CTR e fibras tratadas (Figura 7).

Figura 7: Espectros Raman do óleo de copaíba (azul), da fibra controle (sem óleo – preto) e da fibra tratada (vermelho). É possível identificar as possíveis regiões espectrais que indicam a presença do óleo na fibra capilar

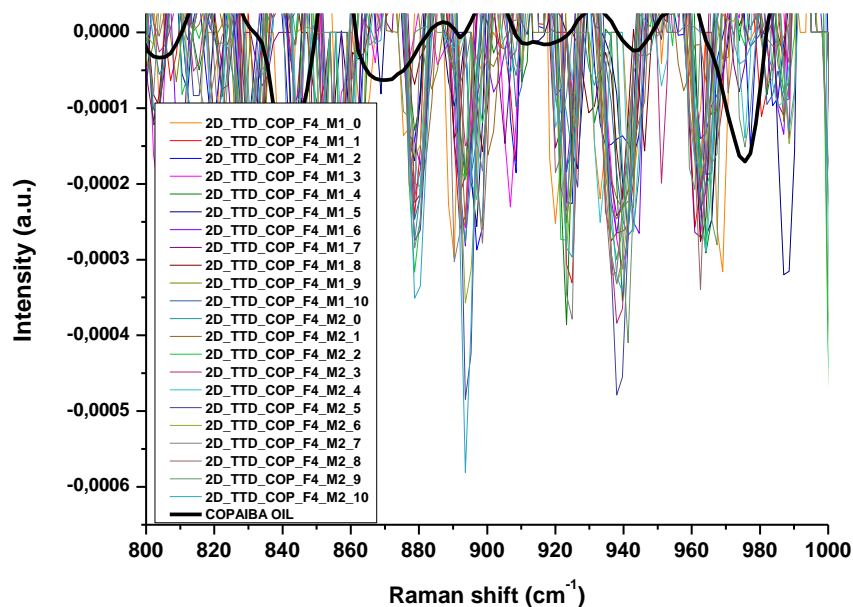


Fonte: autoria própria.

4.8 Análise de Segunda Derivada

Após a identificação dos picos marcadores de permeação dos óleos, a segunda derivada dos óleos, as fibras tratadas e as fibras CTR foram analisadas. A vantagem da segunda derivada dos espectros Raman é a possibilidade de detectar pequenos ressaltos devido aos óleos que não podem ser facilmente visualizados. Na figura 8, pode-se observar a região de 800 a 1000 cm^{-1} , a qual apresentou vários picos do óleo de copaíba e que, após a avaliação da intensidade, representou possíveis picos marcadores para a identificação do óleo na fibra capilar. Deve-se considerar que as análises foram feitas considerando um desvio padrão de $\pm 4\text{cm}^{-1}$.

Figura 8: Análise da segunda derivada das fibras tratadas. A região de 800 a 1000 cm^{-1} apresentada no gráfico mostra alguns possíveis picos que podem indicar a presença do óleo. A análise começa na superfície da fibra capilar (0 microns) até a profundidade máxima (36 microns) e foi feita com passos de 2 microns. M1 (0-20um) M2 (20-40um)



Fonte: autoria própria.

4.9 Efeito Líquido do Óleo Permeado

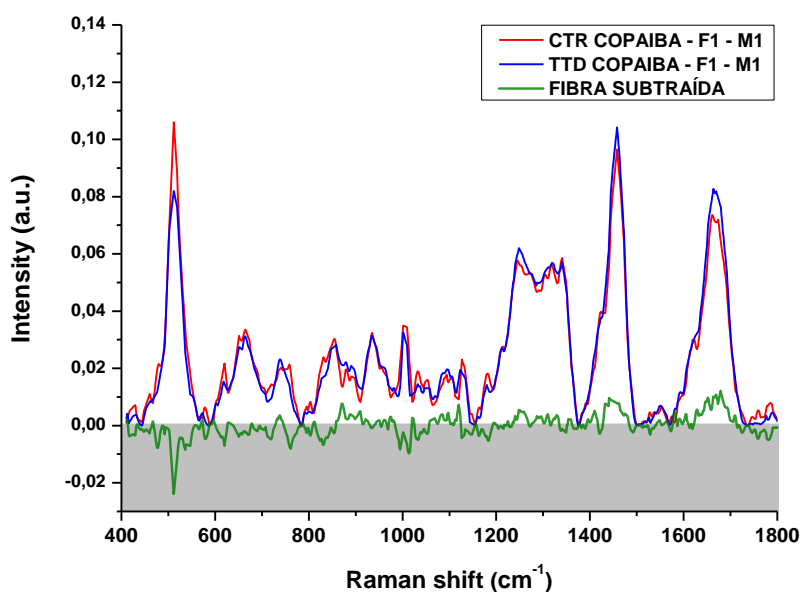
Para a obtenção da concentração do óleo permeado por profundidade da fibra, foi realizada a subtração do perfil espectral da fibra tratada em relação a fibra controle. Desta forma, foi possível evidenciar apenas a quantidade de óleo permeado, pois a quantidade referente aos valores da fibra controle foram subtraídas, restando apenas as informações da fibra tratada. O cálculo matemático pode ser observado na Figura 9 e o espectro subtraído na Figura 10.

Figura 9: Cálculo matemático da subtração para obtenção do efeito líquido do óleo permeado

$$\text{Efeito Líquido} = \text{Intensidade Fibra Tratada} - \text{Intensidade Fibra Controle}$$

Fonte: autoria própria.

Figura 10: Espectro da subtração das fibras tratadas sobre as fibras controles. Nota-se que os valores positivos foram analisados para a observação da presença do óleo



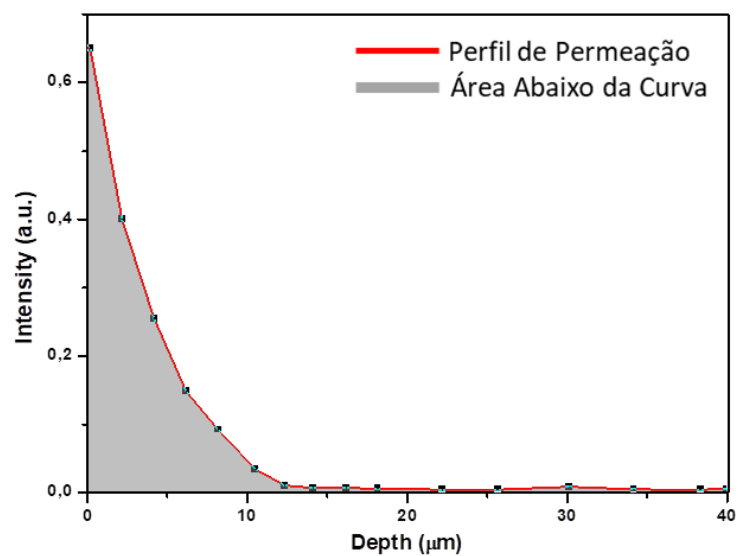
Fonte: autoria própria.

4.10 Concentração do Óleo Permeado

A concentração do óleo permeado foi obtida a partir dos espectros de subtração das fibras tratadas em relação a fibra controle, os quais possibilitaram a detecção da intensidade para cada pico escolhido como marcador de permeação dos óleos em todas as profundidades analisadas.

Para a obtenção da concentração total do óleo permeado, foi realizado o cálculo da área abaixo da curva (*area under the curve* – AUC) sobre as médias dos perfis de permeação obtidos para cada pico considerado marcador para a presença do óleo (Figura 11). Desta forma, foi possível quantificar a quantidade de óleo em toda profundidade permeada. Para este cálculo, foi utilizado o software OriginPro® 8.5.

Figura 11: Representação gráfica do cálculo da área abaixo da curva (AUC)



Fonte: autoria própria.

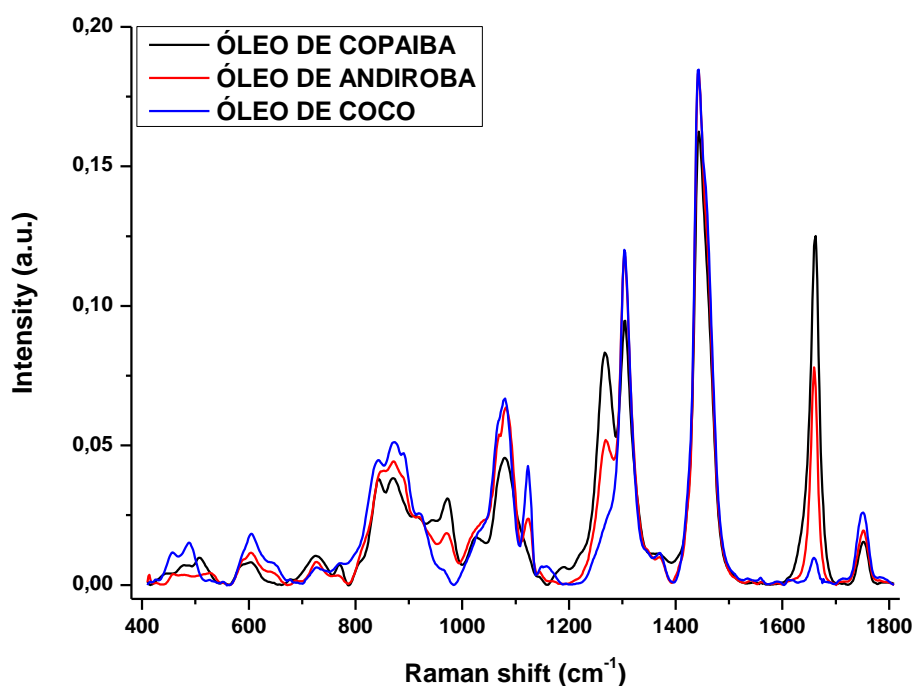
5 RESULTADOS

Nesta seção, são mostrados os resultados obtidos no estudo.

5.1 Caracterização dos Óleos

Na Figura 12, nota-se uma sobreposição espectral em diversas regiões dos espectros dos óleos avaliados, demonstrando a semelhança entre eles. No entanto, percebem-se diferenças de intensidade, como claramente se observa nos picos identificados em 604, 872, 1124, 1267, 1303, 1458, 1662 e 1750. Uma vez conhecido o perfil espectral dos óleos, para se obter a caracterização bioquímica de cada um, foi feita a avaliação individualizada, identificando os principais picos característicos e, conseqüentemente, o seu perfil de permeação.

Figura 12: Espectro Raman dos óleos avaliados. Nota-se regiões espectrais sobrepostas nos espectros característicos dos óleos, o que demonstra certa similaridade. Contudo, percebe-se diferenças de intensidade entre eles



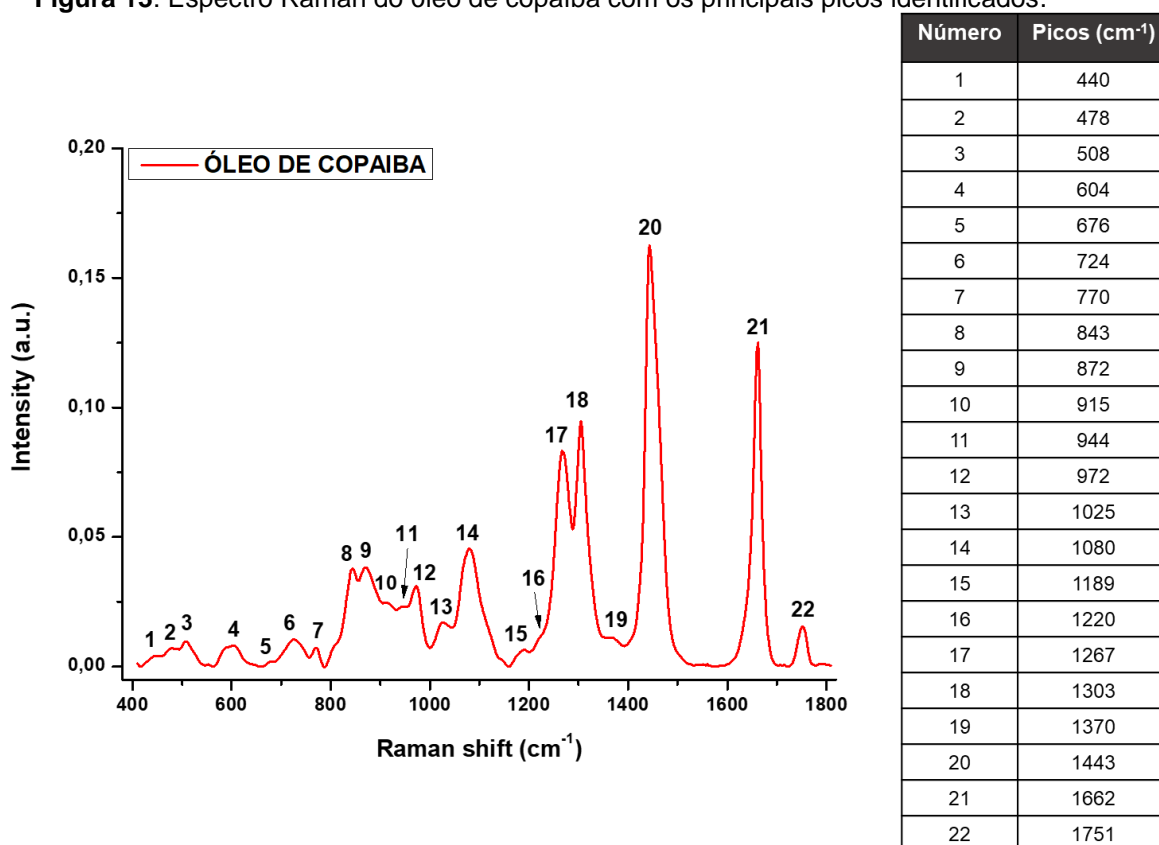
Fonte: autoria própria.

5.2 Óleo de Copaíba

5.2.1 Caracterização Bioquímica do Óleo

Antes de iniciar a avaliação da permeação, foi feita a caracterização bioquímica do óleo de copaíba, o que permitiu a identificação de todos os picos que compõe o espectro Raman (Figura 13). Ao todo, foram observados 22 picos, que foram avaliados para a identificação de picos marcadores do óleo de copaíba nas fibras capilares (Tabela 3).

Figura 13: Espectro Raman do óleo de copaíba com os principais picos identificados.



Fonte: autoria própria.

Tabela 3: Principais picos e constituição química identificados para o óleo de Copaíba.

Picos (cm ⁻¹)	Óleo de Copaíba	Constituição química do óleo
508	X	Banda de alongamento dissulfeto (S-S)
604	X	Glicerol
724	X	Alongamento C-C
843	X	Balanço CH (aromáticos)
872	X	Alongamento C-C
918	X	ω (CH) balanço em CH=CH

1080	X	Torção de C-H (conformação lipídica)
1189	X	Curvatura C-H
1220	X	Curvatura =CH (lipídios) / Aromáticos C-O e C-N
1267	X	r (CH=CH) balanço cis / Estiramento =C-H / cis -RHC=CHR (ácido graxo insaturado)
1303	X	Torção =CH
1370	X	Torção CH ₃ anexado a um C=C
1443	X	δ (CH ₂) / Curvatura CH ₃ -CH ₂ / Curvatura C=H / -CH ₂ (ácido graxo saturado)
1662	X	Estiramento C=C, cis - RHC=CHR (ácido graxo insaturado), Terpenoides
1751	X	C=O (lipídio), ν(C=C) lipídios, ácidos graxos

Fonte: Jentsch et al. 2015; Movasaghi et al. 2007; Schonemann et al. 2011; Philippidis et al. 2017 (adaptada).

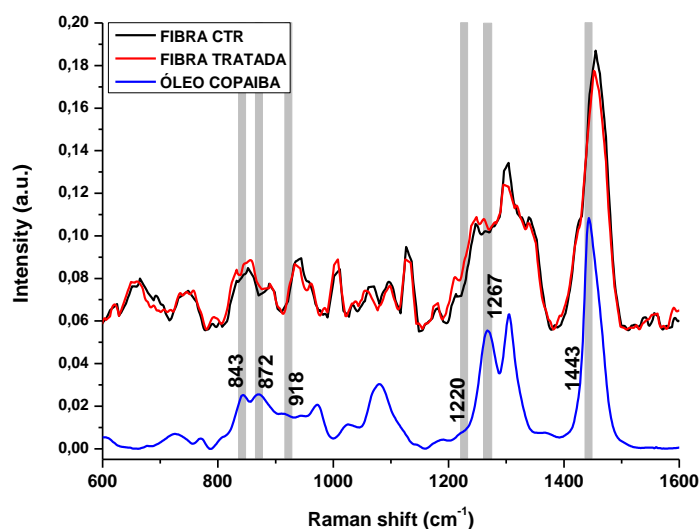
Abreviações: ν stretching, δ deformation, ω wagging, γ out-of-plane deformation.

5.2.2 Identificação de Picos Marcadores

A identificação dos possíveis picos marcadores, ou seja, aqueles onde pode-se notar a presença do óleo permeado de forma clara, foi realizada comparando os espectros tratados e controle na mesma profundidade. Assim, foi possível evidenciar a presença dos picos 843, 872, 918, 1220, 1267 e 1443 cm⁻¹.

Na Figura 14, podemos verificar que, nos picos citados anteriormente, notou-se um aumento da intensidade das fibras após receberem o tratamento com o óleo de copaíba.

Figura 14: Picos marcadores evidenciados nas fibras tratadas com o óleo de copaíba. A profundidade analisada foi em 8 microns



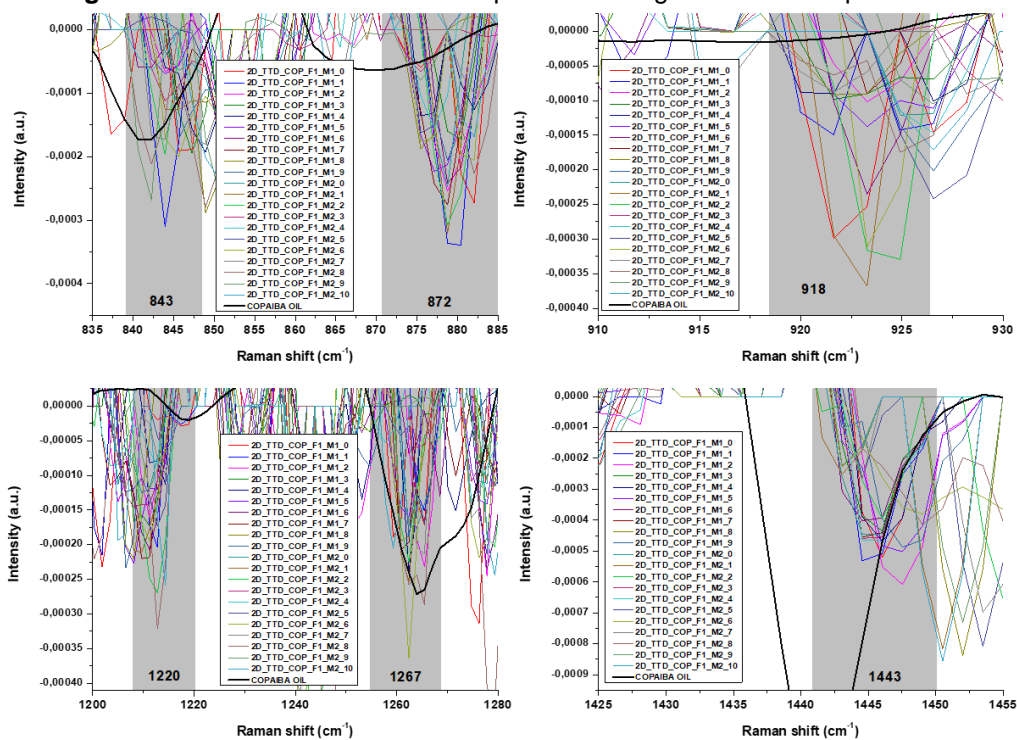
Fonte: autoria própria.

5.2.3 Análise de Segunda Derivada

De forma a confirmar a presença destes picos marcadores e evidenciar a presença de outros com pequenas intensidades, foi feita a análise dos dados da segunda derivada, em toda a profundidade avaliada, ou seja, entre 0 e 40 microns.

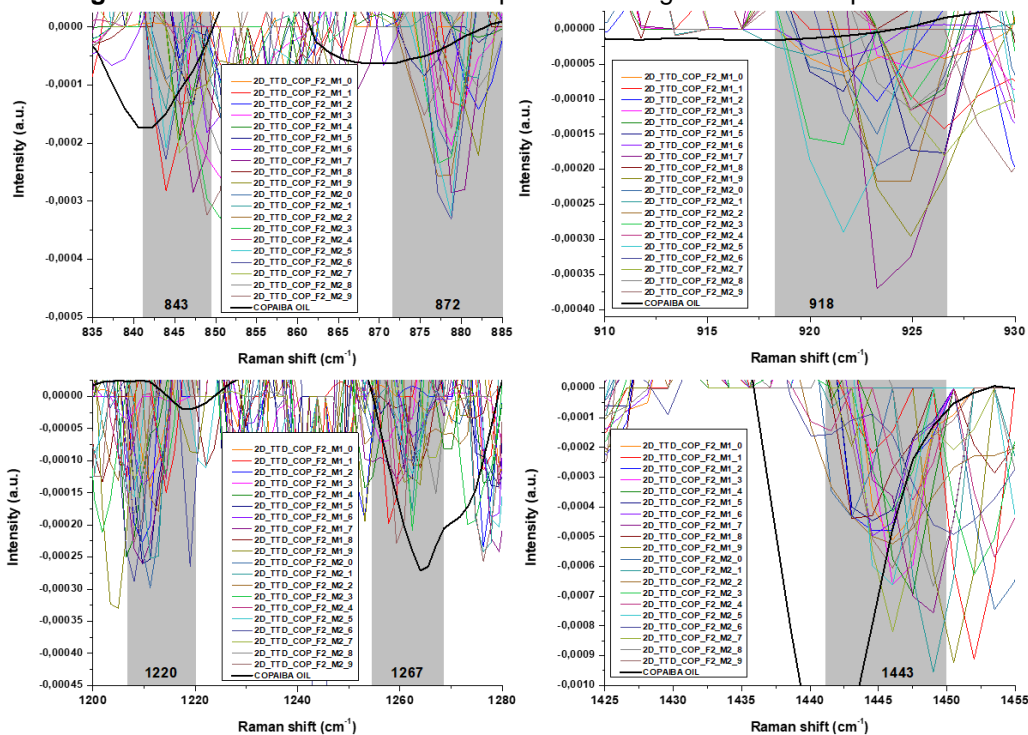
Os picos evidenciados pelo espectro médio também foram notados nos espectros de segunda derivada, corroborando que podem ser potenciais marcadores para a observação do óleo de copaíba nas fibras capilares (Figuras 15-19).

Figura 15: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 1



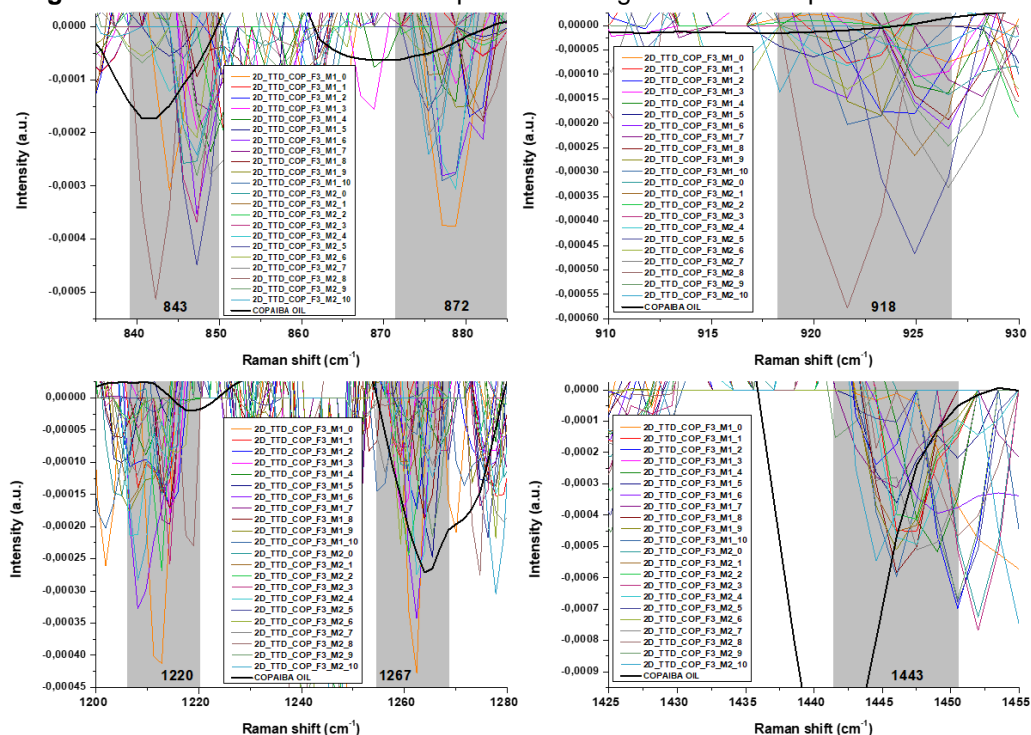
Fonte: autoria própria.

Figura 16: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 2



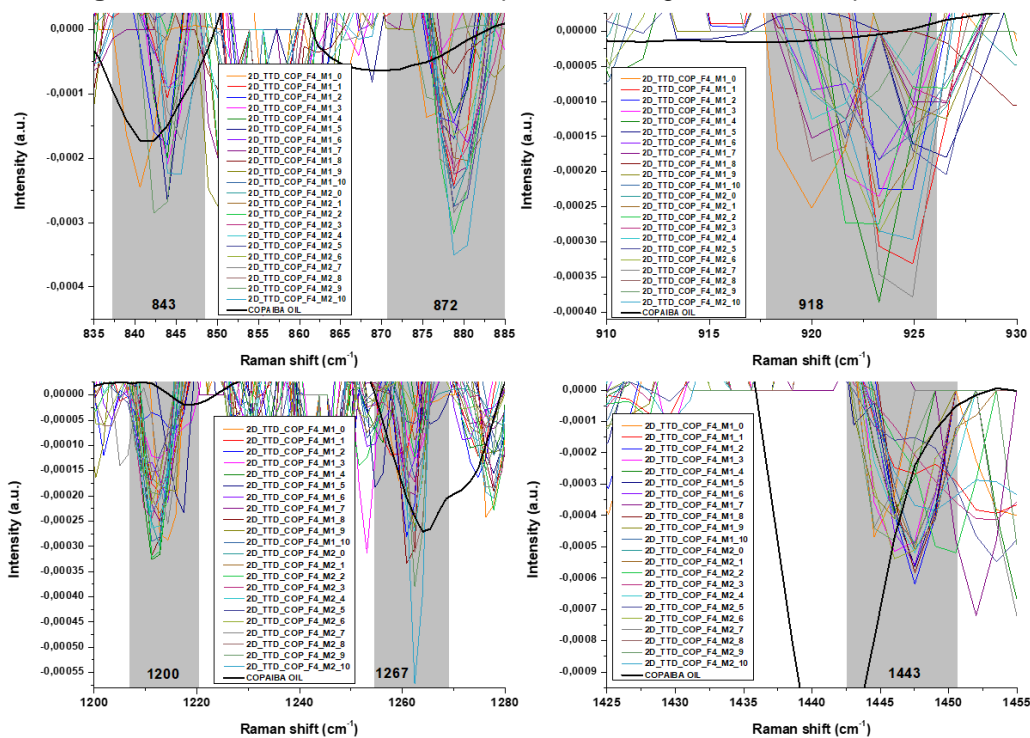
Fonte: autoria própria.

Figura 17: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 3



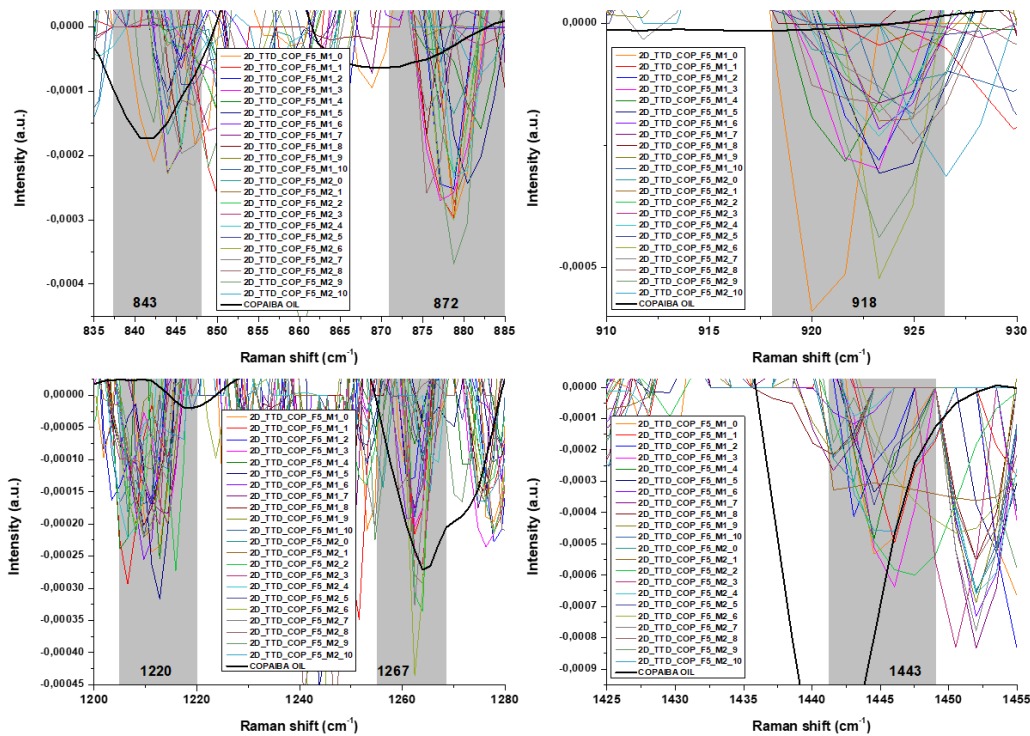
Fonte: autoria própria.

Figura 18: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 4



Fonte: autoria própria.

Figura 19: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 5



Fonte: autoria própria.

5.2.4 Sobreposição Espectral

A sobreposição dos espectros provenientes das fibras tratadas e das fibras controles permitiu que fossem evidenciadas as maiores profundidades de óleo permeado e para quais picos marcadores. Nas Figuras 20-24, pudemos evidenciar, para cada fibra analisada, que para todos os picos identificados inicialmente como potenciais marcadores foi observada a permeação do óleo de copaíba.

Os picos avaliados foram: 872, 918, 1220, 1267 e 1443 cm^{-1} . O pico 843 cm^{-1} foi retirado do processo de avaliação, uma vez que não apresentou permeação para todas as fibras, sendo evidenciado um deslocamento acima de 4 cm^{-1} .

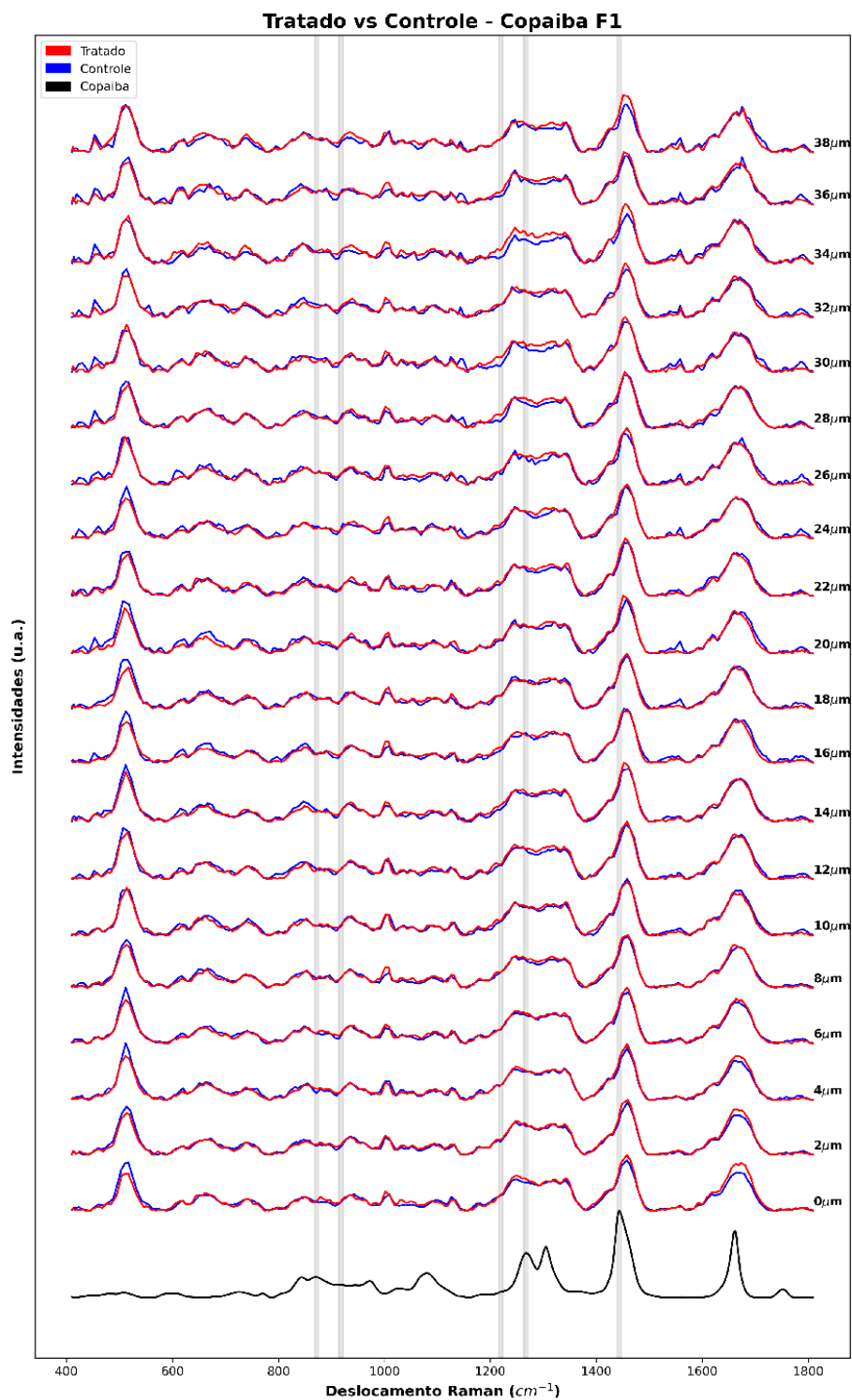
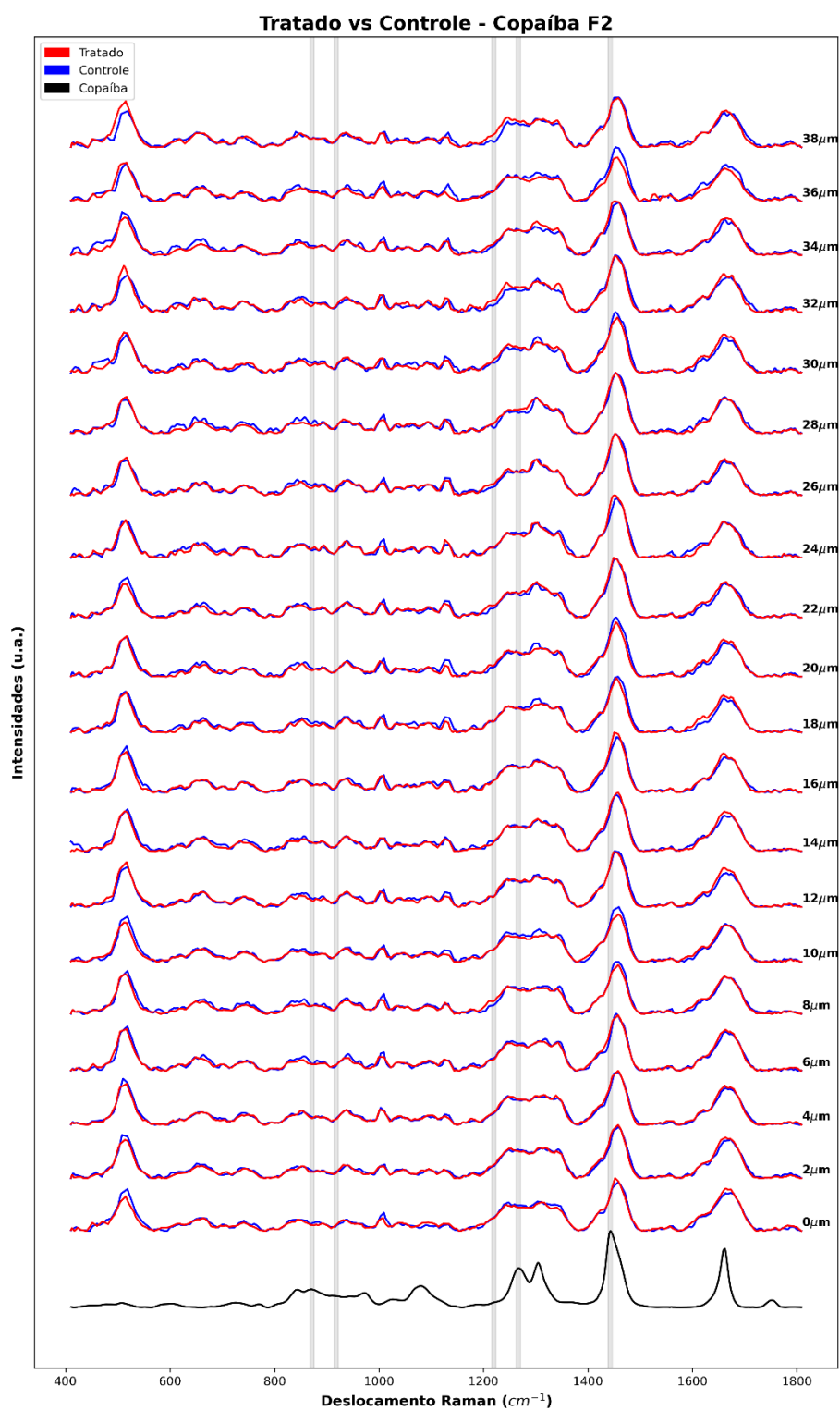
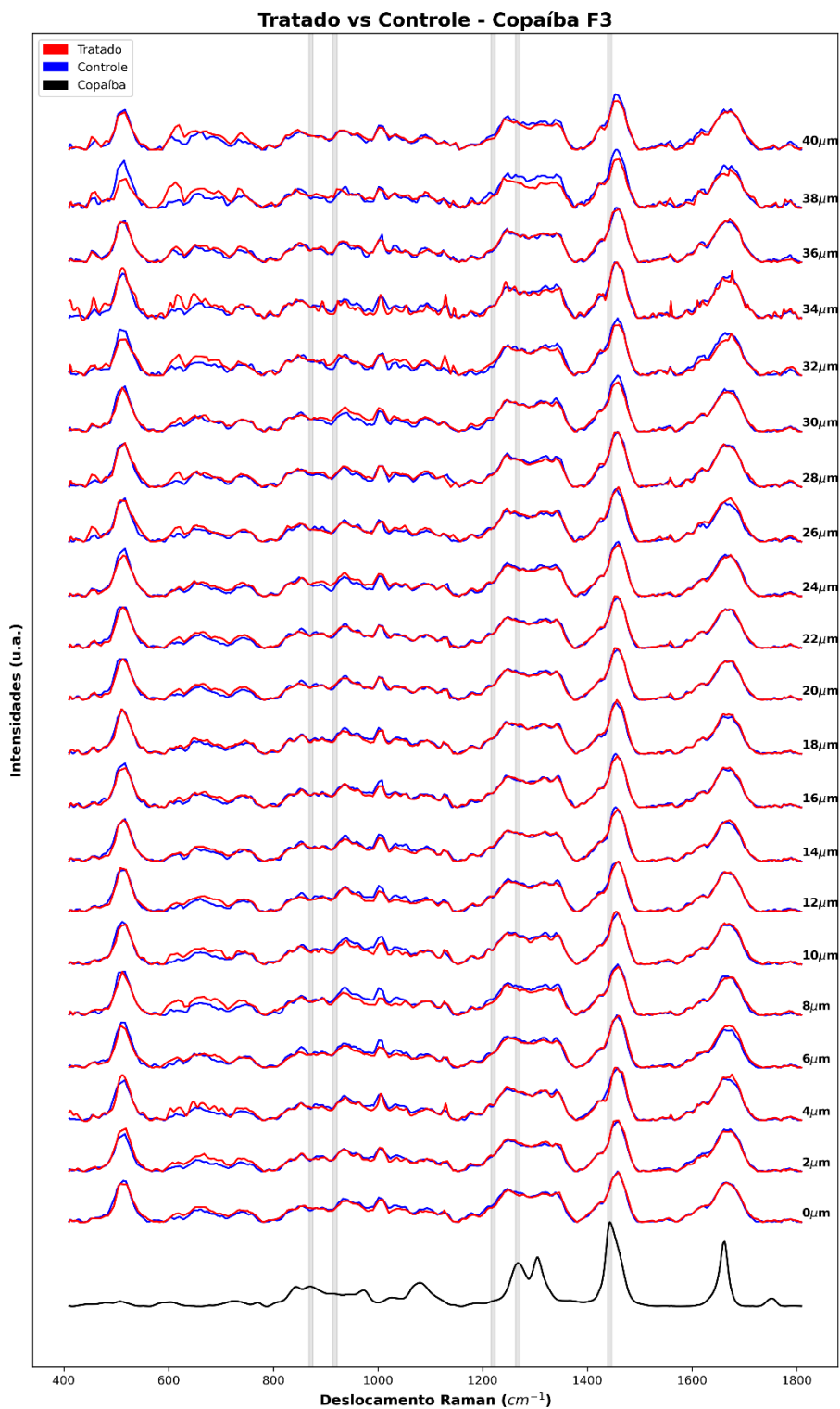
Figura 20: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 1

Figura 21: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 2

Fonte: autoria própria.

Figura 22: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 3

Fonte: autoria própria.

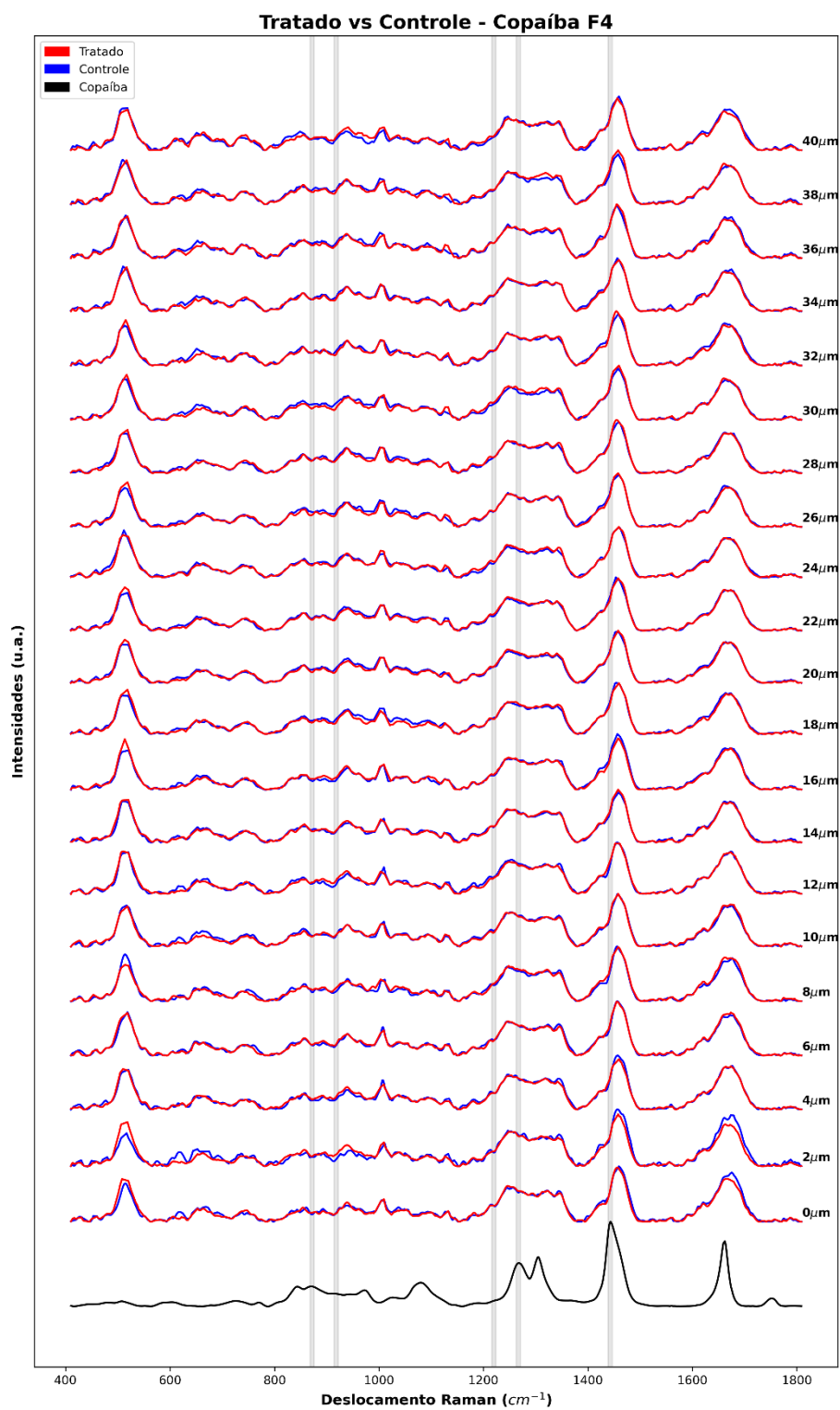
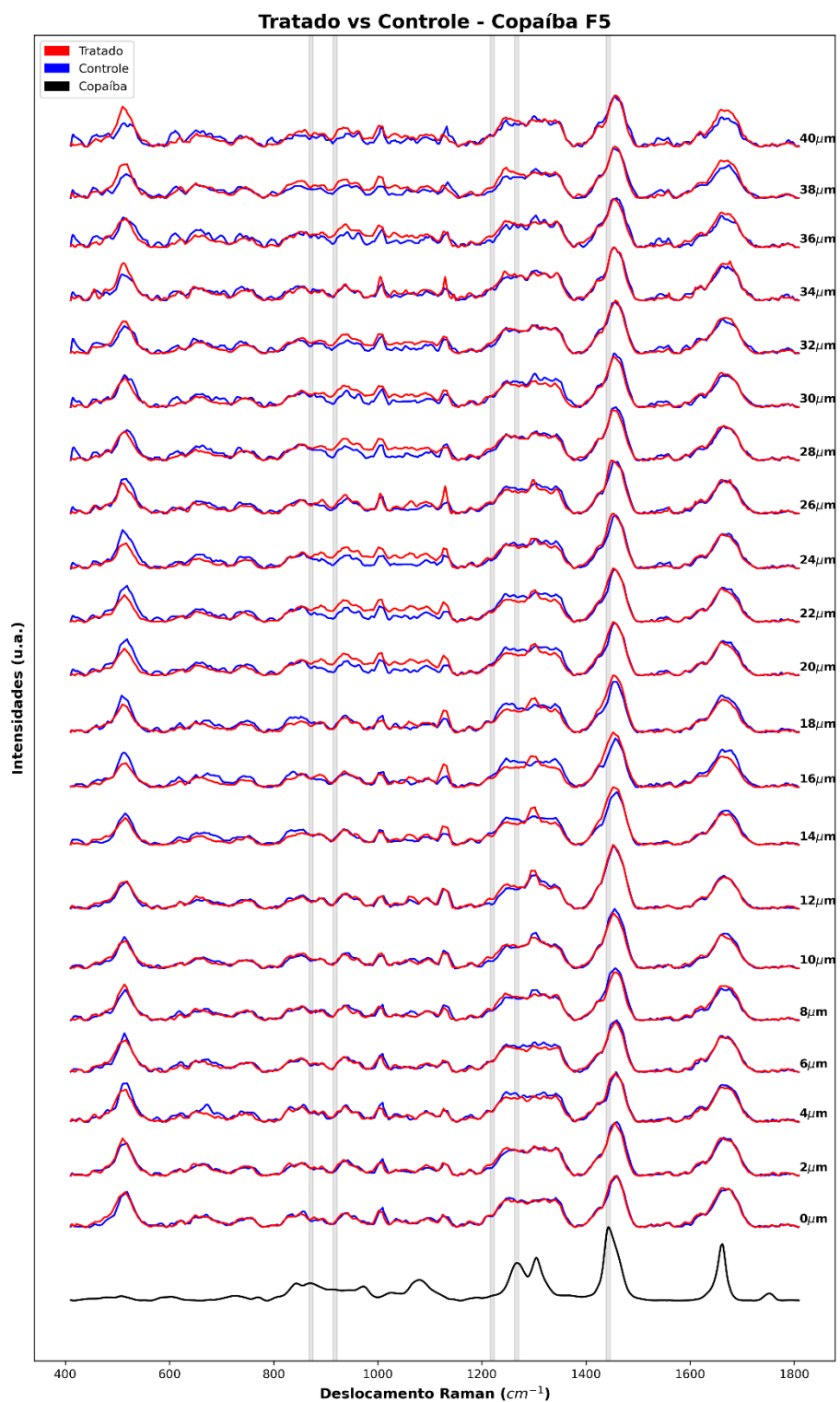
Figura 23: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 4

Figura 24: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 5

5.2.5 Efeito Líquido de Permeação

O perfil de permeação obtido considerou os valores de intensidade observada para cada pico marcador após o processo de subtração dos dados das fibras controle sobre os dados das fibras tratadas. Desta forma, foi possível identificar as permeações máximas para cada fibra analisada, considerando todos os picos, ou seja, 872, 918, 1220, 1267 e 1443 cm^{-1} . Devemos considerar que, devido as características intrínsecas de cada fibra capilar analisada, houve diferentes padrões de permeação. Assim, foi possível notar que, para todos os picos, a maioria das fibras apresentaram o óleo permeado em camadas mais profundas, além de detectar a intensidade do óleo permeado, o que pode ser entendido como a concentração do óleo permeado no interior da fibra.

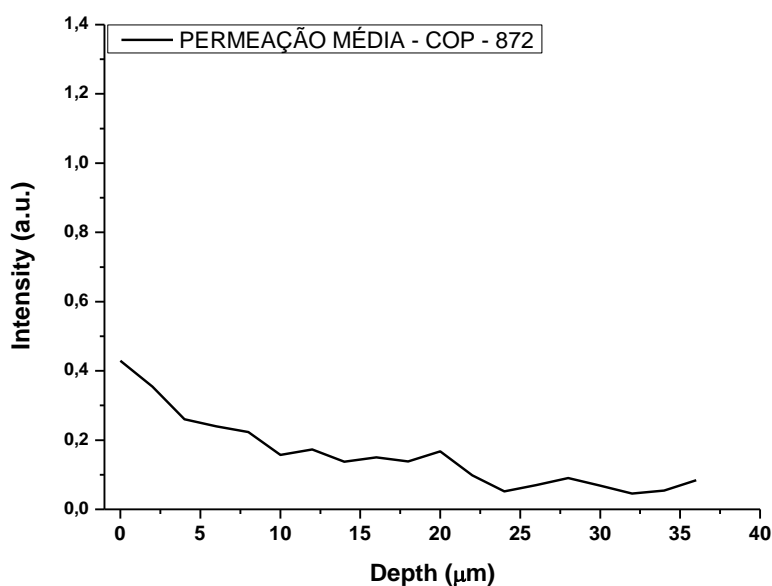
PERFIL DE PERMEAÇÃO - PICO 872

Com base no pico 872 cm^{-1} , identificado como marcador para a permeação do óleo de copaíba, foi realizada a avaliação do efeito líquido do óleo permeado, ou seja, foram subtraídas todas as intensidades a partir dos espectros Raman das fibras CTR em relação as fibras TTD. Considerando a presença de diferentes perfis de permeação do óleo entre as 5 fibras avaliadas, foi possível evidenciar que, para as fibras F1, F3, F4 e F5, o padrão de permeação apresentou semelhanças, contudo, para a fibra F2, não foi possível identificar a presença do óleo de copaíba.

Assim, podemos verificar, na Figura 25, a média do perfil de permeação para o óleo de copaíba. Percebe-se que a intensidade inicial (0 microns) do óleo (0,42 u.a.) foi a mais alta (pico máximo) em todo o perfil espectral, seguido por uma diminuição até a profundidade final (36 microns) com uma intensidade de 0,08 (u.a.). Contudo, houve picos de intensidade no decorrer da profundidade avaliada em 12 microns (0,17 u.a.), 20 microns (0,16 u.a.) e 28 microns (0,09 u.a.).

Em relação à concentração média do óleo permeado, a qual foi obtida pelo cálculo da área abaixo da curva na profundidade permeada, notou-se que a concentração média identificada para o pico de 872 cm^{-1} foi 5,44 (u.a.).

Figura 25: Gráfico do perfil médio de permeação para as fibras tratadas com o óleo de copaíba em relação ao pico de 872 cm⁻¹



Fonte: autoria própria.

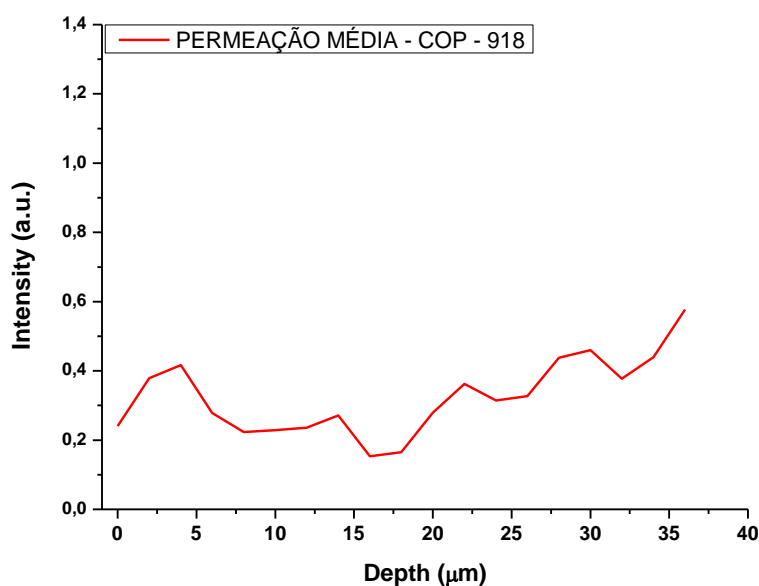
PERFIL DE PERMEAÇÃO - PICO 918

Em relação ao pico 918 cm⁻¹, após o processo de subtração das intensidades CTR pelas TTD, observou-se a presença de diferentes perfis de permeação do óleo entre as 5 fibras avaliadas, contudo, notou-se semelhanças no padrão de permeação para todas as fibras.

Na Figura 26, notamos que a média do perfil de permeação para o óleo de copaíba apresentou um crescimento constante até a profundidade final. A intensidade inicial (0 microns) do óleo (0,24 u.a.) foi a mais baixa em todo o perfil espectral, seguido por picos de concentração até a profundidade final (36 microns) com uma intensidade de 0,57 (u.a.). Os picos de intensidade no decorrer da profundidade avaliada foram em: 4 microns (0,41 u.a.), 14 microns (0,27 u.a.), 22 microns (0,36 u.a.) e 30 microns (0,45 u.a.). O pico máximo de concentração do óleo foi em 36 microns.

Em relação à concentração média do óleo permeado, a qual foi obtida pelo cálculo da área abaixo da curva na profundidade permeada, notou-se que a concentração média identificada para o pico de 918 cm⁻¹ foi 11,47 (u.a.).

Figura 26: Gráfico do perfil médio de permeação para as fibras tratadas com o óleo de copaíba em relação ao pico de 918 cm⁻¹



Fonte: autoria própria.

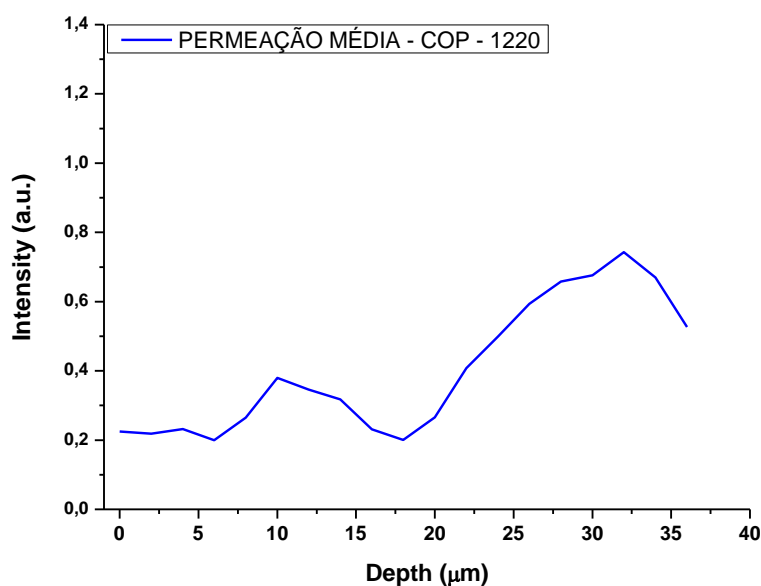
PERFIL DE PERMEAÇÃO - PICO 1220

Para o pico 1220 cm⁻¹, após os dados subtraídos, também se observou a presença de diferentes perfis de permeação do óleo entre as 5 fibras analisadas, porém, com um padrão de concentração semelhante a todas.

Na Figura 27, podemos notar a média do perfil de permeação para o óleo de copaíba. A média obtida apresentou um crescimento constante até a profundidade final, semelhante ao observado na avaliação do pico de 918 cm⁻¹. A intensidade inicial (0 microns) do óleo (0,22 u.a.) foi a mais baixa em todo o perfil espectral, seguido por duas grandes regiões de concentração até a profundidade final (36 microns), cuja intensidade foi de 0,52 (u.a.). Os picos de intensidade no decorrer da profundidade avaliada foram notados em 10 microns (0,37 u.a.), 28 microns (0,65 u.a.) e 32 microns (0,74 u.a.). O pico máximo de concentração do óleo foi em 32 microns.

A concentração média do óleo permeado obtida pelo cálculo da área abaixo da curva na profundidade permeada para o pico de 1220 cm⁻¹ foi 14,93 (u.a.).

Figura 27: Gráfico do perfil médio de permeação para as fibras tratadas com o óleo de copaíba em relação ao pico de 1220 cm^{-1}



Fonte: autoria própria.

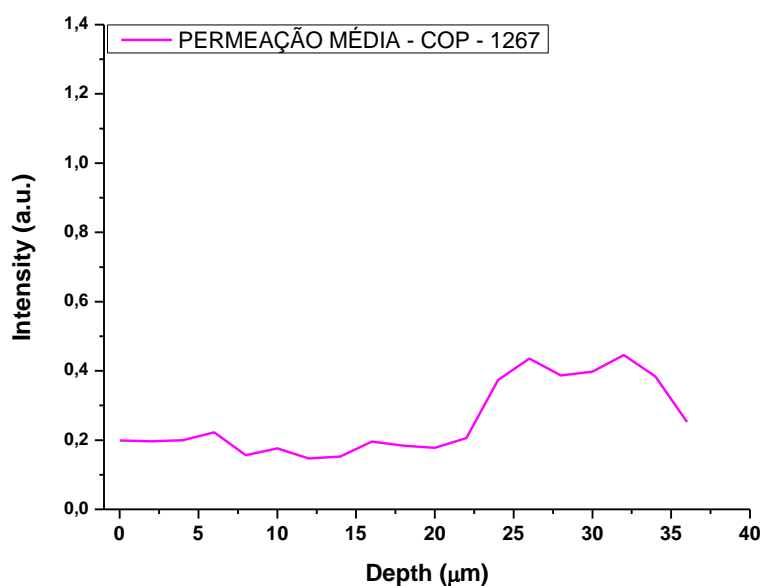
PERFIL DE PERMEAÇÃO - PICO 1267

Em relação ao pico 1267 cm^{-1} , após os dados subtraídos, semelhantemente aos picos de 918 e 1220 cm^{-1} , foi percebida a presença de diferentes perfis de permeação do óleo entre as 5 fibras avaliadas. No entanto, o padrão de permeação do óleo de copaíba foi semelhante a todas.

Na Figura 28, podemos notar a média do perfil de permeação para o óleo de copaíba. A média obtida apresentou uma intensidade constante até a profundidade aproximada de 20 micrôns seguido por um crescimento constante até a profundidade final. A intensidade inicial (0 micrôns) do óleo (0,19 u.a.) foi a mais baixa em todo o perfil espectral, seguido por pequenos picos de intensidade e duas grandes regiões de concentração até a profundidade final (36 micrôns), cuja intensidade foi de 0,25 (u.a.). Os picos de intensidade no decorrer da profundidade avaliada foram notados em 6 micrôns (0,22 u.a.), 16 micrôns (0,20 u.a.), 26 micrôns (0,43 u.a.) e 32 micrôns (0,44 u.a.). O pico máximo de concentração do óleo foi em 32 micrôns.

A concentração média do óleo permeado obtida pelo cálculo da área abaixo da curva na profundidade permeada para o pico de 1267 cm^{-1} foi 9,39 (u.a.).

Figura 28: Gráfico do perfil médio de permeação para as fibras tratadas com o óleo de copaíba em relação ao pico de 1267 cm^{-1}



Fonte: autoria própria.

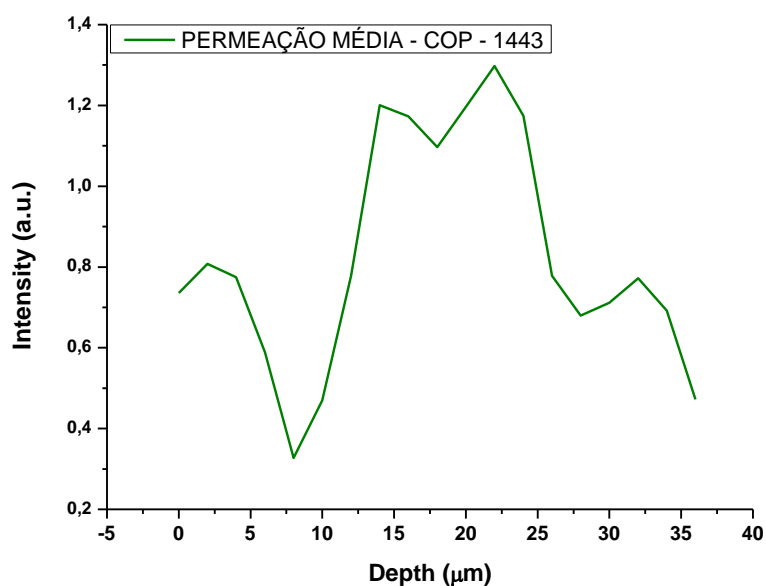
PERFIL DE PERMEACÃO - PICO 1443

Para o pico 1443 cm^{-1} , após a subtração dos dados CTR em relação aos dados TTD, obteve-se a presença de diferentes perfis de permeação do óleo entre as 5 fibras analisadas. Semelhante ao pico de 872 cm^{-1} , quatro fibras apresentaram um padrão de permeação semelhante (F1, F2, F4 e F5). No entanto, para a fibra F3, não foi possível detectar a presença do óleo de copaíba.

Nota-se, na Figura 29, a média do perfil de permeação para o óleo de copaíba. A média obtida apresentou um decréscimo na intensidade, seguido de um grande aumento e posterior diminuição até a profundidade final. A intensidade inicial (0 microns) do óleo (0,73 u.a.) foi superior à intensidade final (36 microns), cujo valor foi 0,47 (u.a.). Os picos de intensidade identificados no decorrer da profundidade avaliada foram: 2 microns (0,80 u.a.), 14 microns (1,20 u.a.), 22 microns (1,29 u.a.) e 32 microns (0,77 u.a.). O pico máximo de concentração do óleo foi em 22 microns.

A concentração média do óleo de copaíba permeado, obtida pelo cálculo da área abaixo da curva, na profundidade permeada para o pico de 1443 cm^{-1} foi 30,14 (u.a.).

Figura 29: Gráfico do perfil médio de permeação para as fibras tratadas com o óleo de copaíba em relação ao pico de 1443 cm⁻¹



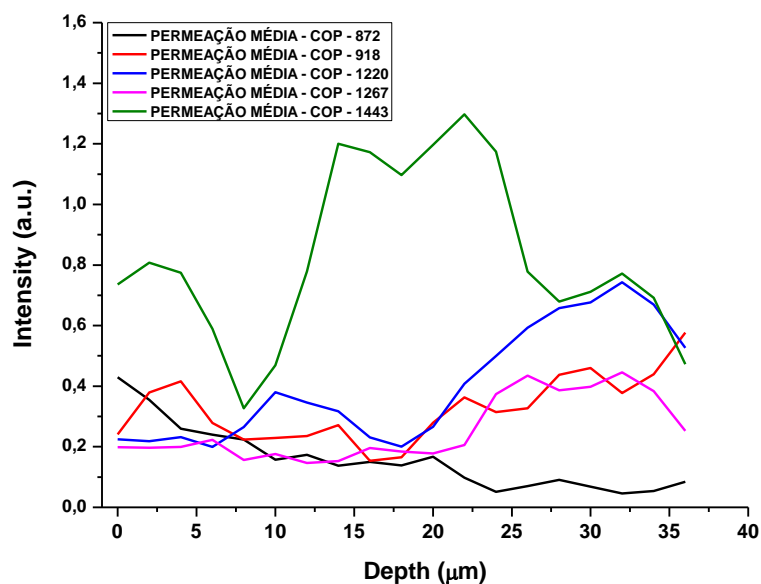
Fonte: autoria própria.

CONCLUSÃO PARCIAL – ÓLEO DE COPAÍBA

Considerando as médias de permeação obtidas para todos os picos avaliados, pudemos perceber que em todos os casos, a permeação para o óleo de copaíba ocorreu até a profundidade final analisada, ou seja, até a profundidade de 36 microns, atingindo as camadas da cutícula (superficial), córtex (média) e medula (mais interna).

Com isso, podemos inferir que, independentemente do pico marcador escolhido, todos conseguiram mostrar a presença do óleo de copaíba nas fibras capilares (Figura 30).

Figura 30: Gráfico do perfil de permeação média obtida por pico marcador avaliado para o óleo de copaíba

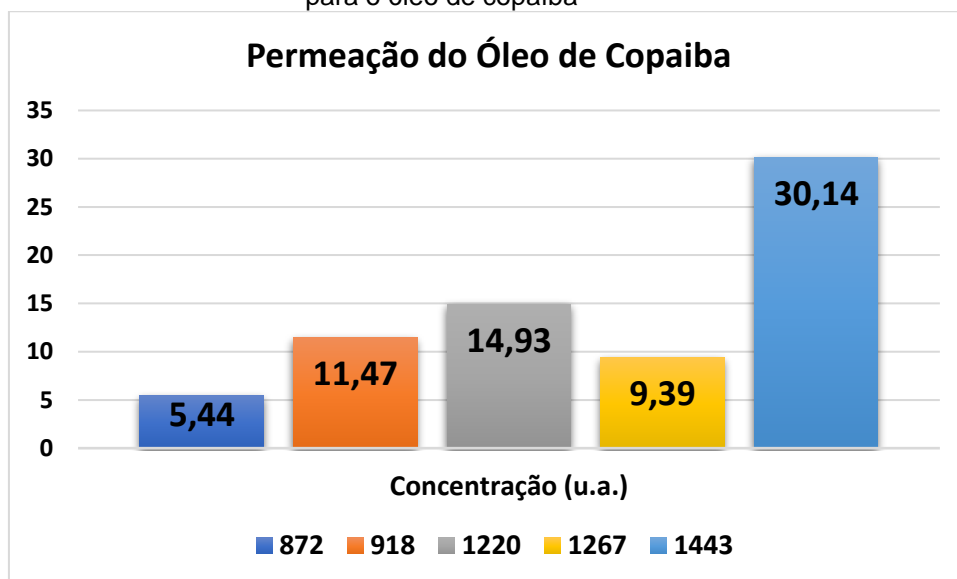


Fonte: autoria própria.

Em relação à concentração do óleo de copaíba identificado no interior das fibras, diferentes concentrações foram identificadas, uma vez que diferentes perfis de permeação foram obtidos para cada fibra. Assim, foi possível identificar os picos que mostraram maiores quantidades de óleo permeado (Figura 31). O pico 1443 cm^{-1} foi o que melhor demonstrou a presença do óleo, com uma concentração de 30,14 (u.a.).

A sequência final dos picos que melhor mostraram a concentração do óleo nas fibras foi: 1443 > 1220 > 918 > 1267 > 872.

Figura 31: Gráfico de barra da concentração média de óleo permeado por pico marcador avaliado para o óleo de copaíba



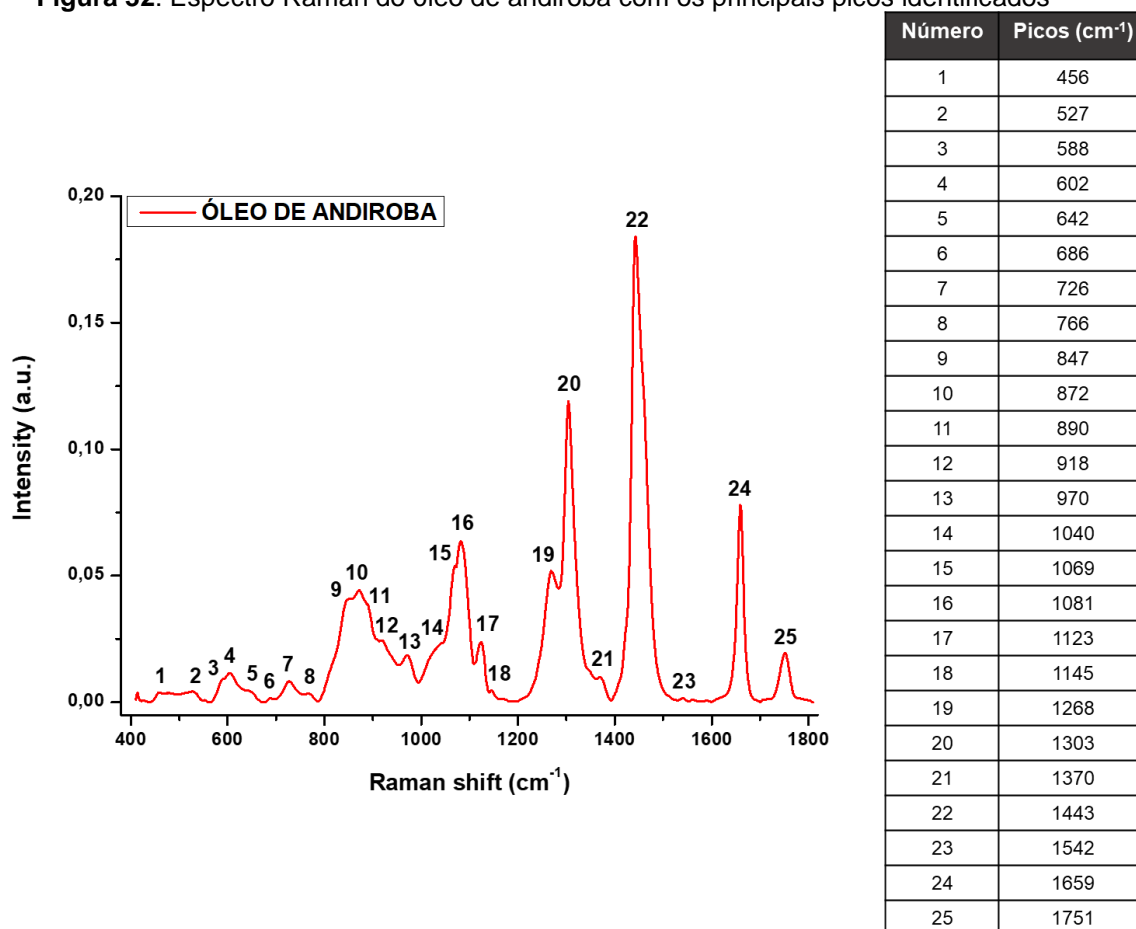
Fonte: autoria própria.

5.3 Óleo de Andiroba

5.3.1 Caracterização Bioquímica do Óleo

Antes da análise da permeação, também foi feita a caracterização bioquímica do óleo de andiroba, o que permitiu a identificação de todos os picos que compõe o espectro Raman (Figura 32). Ao todo, foram observados 25 picos, que foram avaliados para a identificação de picos marcadores do óleo de andiroba nas fibras capilares (Tabela 4).

Figura 32: Espectro Raman do óleo de andiroba com os principais picos identificados



Fonte: autoria própria.

Tabela 4: Principais picos e constituição química identificados para o óleo de Andiroba

Picos (cm ⁻¹)	Óleo de Andiroba	Constituição química do óleo
456	X	Torção do anel de fenil
588	X	Glicerol
602	X	Glicerol
686	X	CH ₂ (Ácidos graxos)
726	X	Alongamento C-C
845	X	Balanço CH (aromáticos)
872	X	Alongamento C-C,
918	X	ω (CH) balanço em CH=CH
1069	X	Curvatura no plano C-H (anel)
1081	X	Torção de C-H (conformação lipídica)
1124	X	C-C, COOH (ácido palmítico) ν (C-C) em lipídios
1146	X	ν (C-C), carotenoide
1268	X	r (CH=CH) balanço cis / Estiramento =C-H / cis -RHC=CHR (ácido graxo insaturado)
1303	X	Torção =CH
1370	X	Torção CH ₃ anexada a um C=C

1443	X	δ (CH ₂) / Curvatura CH ₃ -CH ₂ / Curvatura C=H / -CH ₂ (ácido graxo saturado)
1659	X	Alongamento C=O
1751	X	C=O (lipídio), ν (C=C) lipídios, ácidos graxos

Fonte: Jentsch et al. 2015; Movasaghi et al. 2007; Lv et al., 2016; Philippidis et al. 2017 (adaptada).

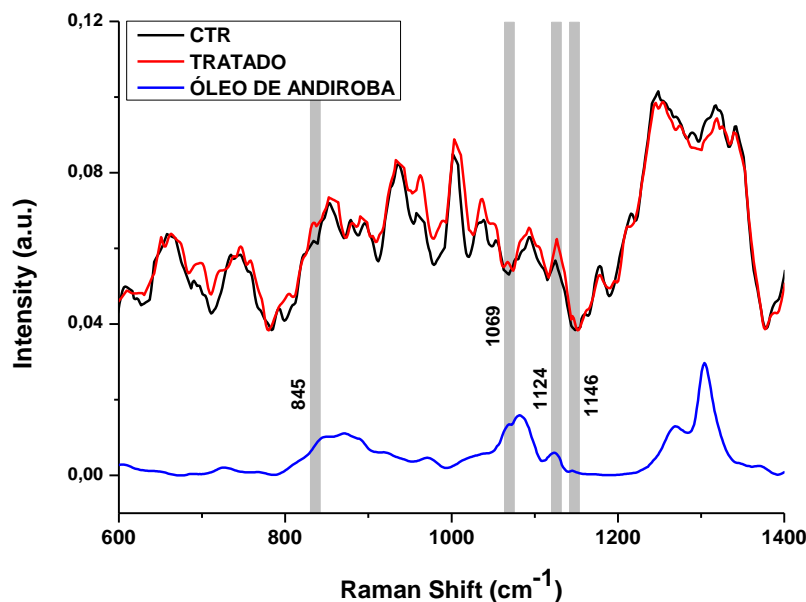
Abreviações: ν stretching, δ deformation, ω wagging, γ out-of-plane deformation.

5.3.2 Identificação de Picos Marcadores

A identificação dos possíveis picos marcadores, aqueles onde pode-se notar a presença do óleo permeado de forma clara foi realizada comparando os espectros tratados e controle na mesma profundidade. Assim, foi possível evidenciar a presença dos picos 845, 1069, 1124, e 1146 cm⁻¹.

Na Figura 33, podemos verificar que, nos picos citados anteriormente, notou-se um aumento da intensidade das fibras após receberem o tratamento com o óleo de andiroba.

Figura 33: Picos marcadores evidenciados nas fibras tratadas com o óleo de andiroba. A profundidade analisada foi em 8 microns



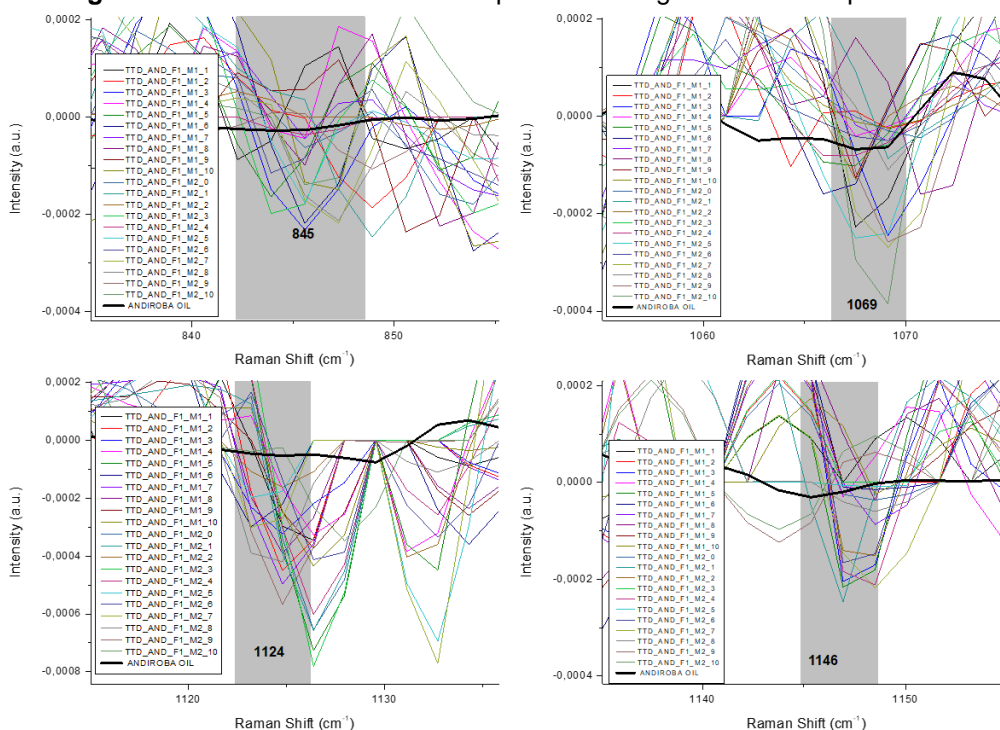
Fonte: autoria própria.

5.3.3 Análise de Segunda Derivada

Para confirmar a presença destes picos marcadores e evidenciar a presença de outros com pequenas intensidades, os dados da segunda derivada, em toda a profundidade avaliada, ou seja, entre 0 e 40 microns, foram avaliados.

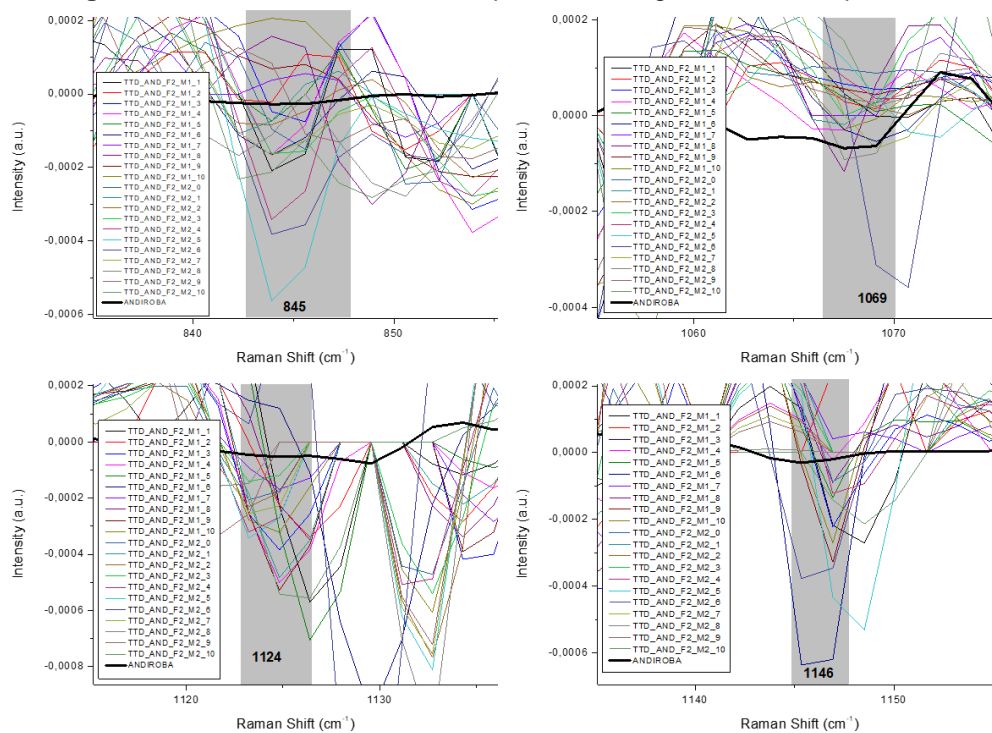
Os picos evidenciados pelo espectro médio também foram notados nos espectros de segunda derivada, corroborando que podem ser potenciais marcadores para a observação do óleo de andiroba nas fibras capilares (Figuras 34-38).

Figura 34: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 1



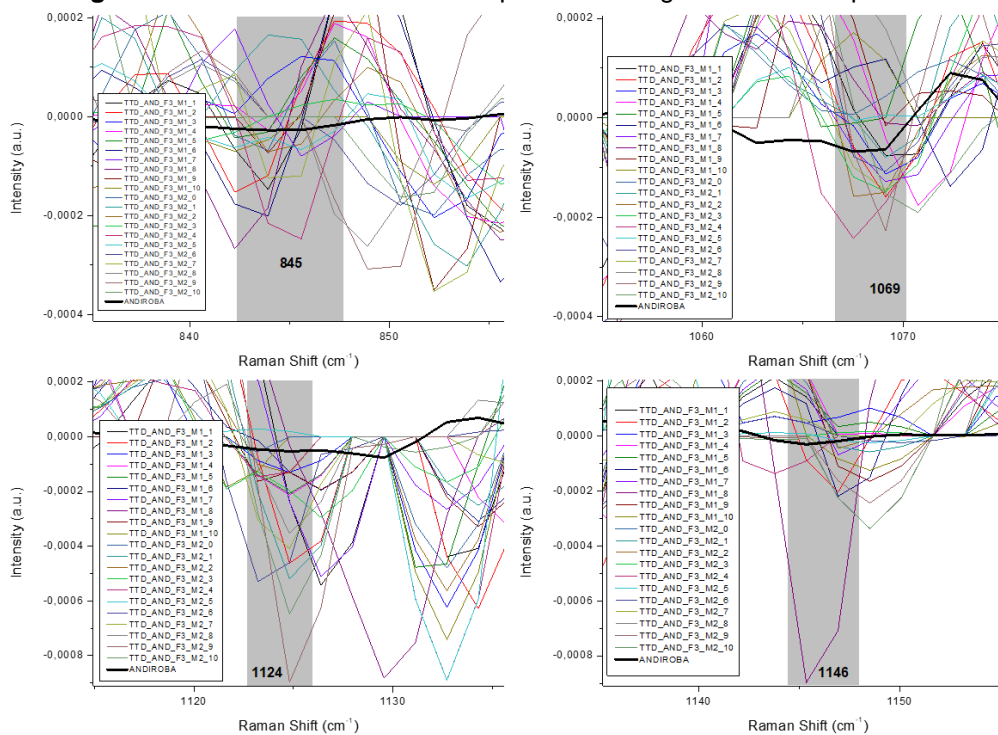
Fonte: autoria própria.

Figura 35: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 2



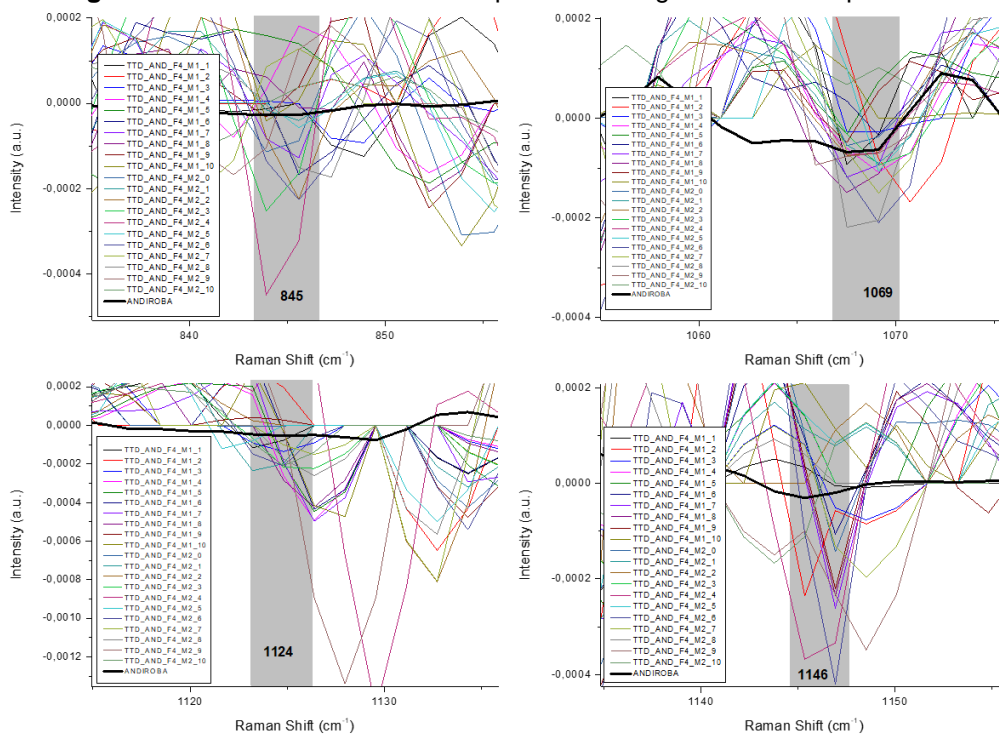
Fonte: autoria própria.

Figura 36: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 3



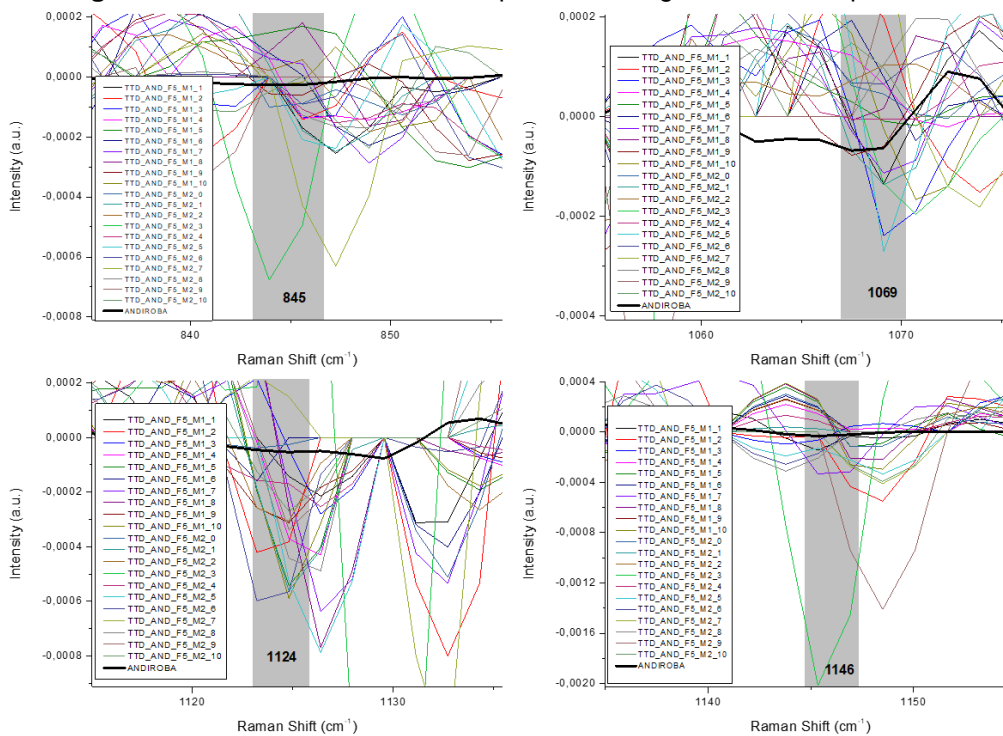
Fonte: autoria própria.

Figura 37: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 4



Fonte: autoria própria.

Figura 38: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 5

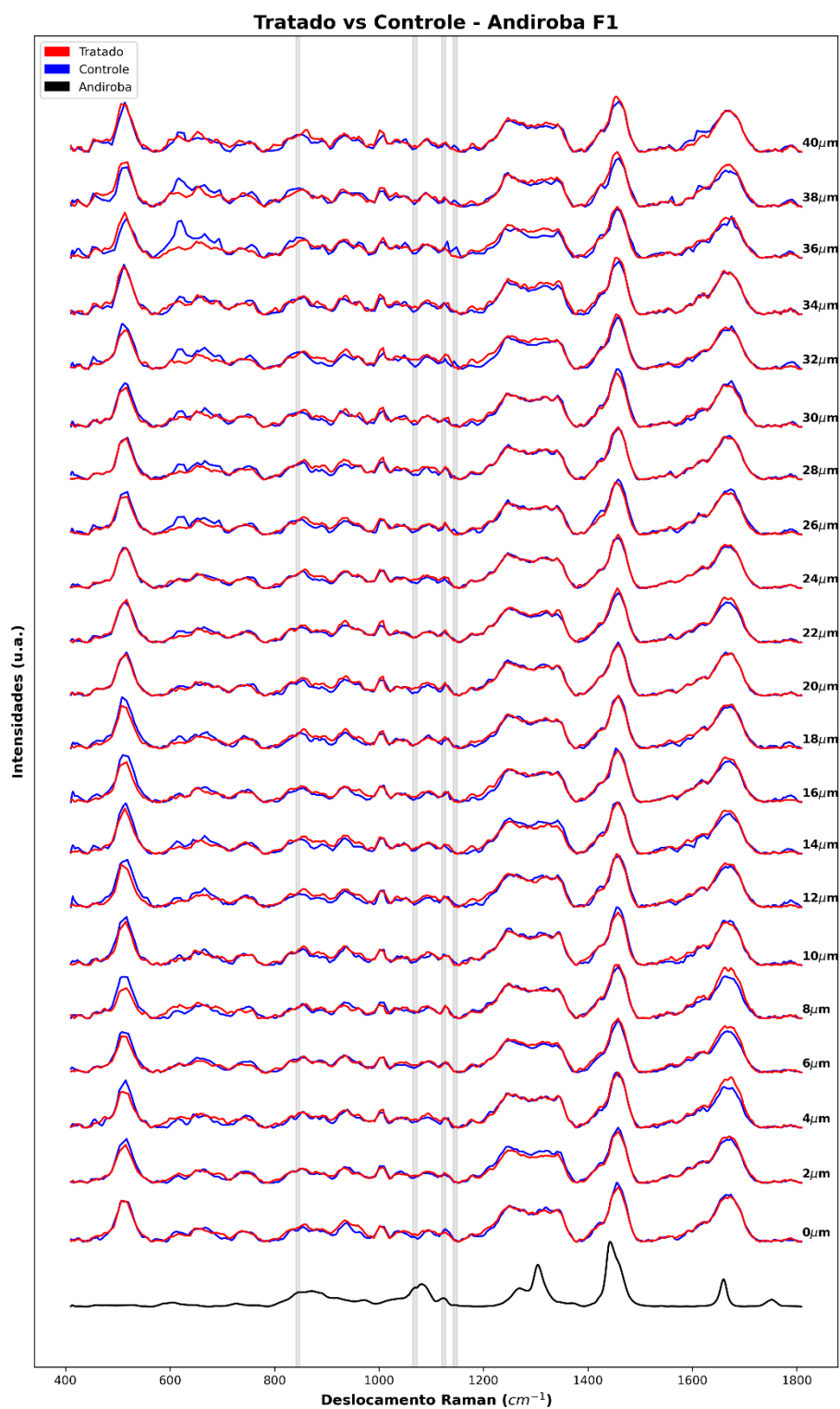


Fonte: autoria própria.

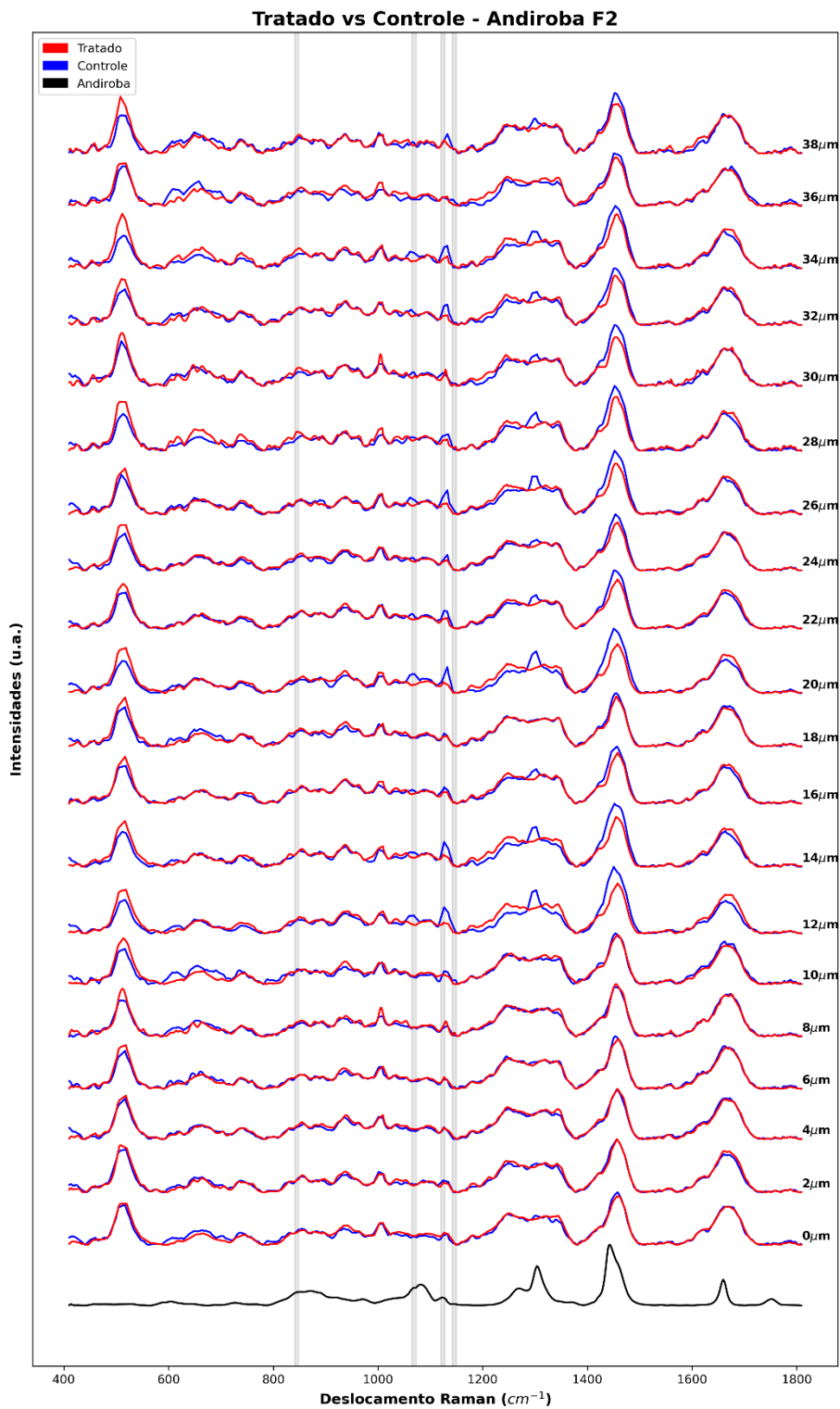
5.3.4 Sobreposição Espectral

A sobreposição dos espectros provenientes das fibras tratadas e das fibras controles permitiu que fosse evidenciado as maiores profundidades de óleo permeado e para quais picos marcadores. Nas Figuras 39-43, pudemos evidenciar, para cada fibra analisada, que em todos os picos identificados inicialmente como potenciais marcadores foi observada a permeação do óleo de andiroba.

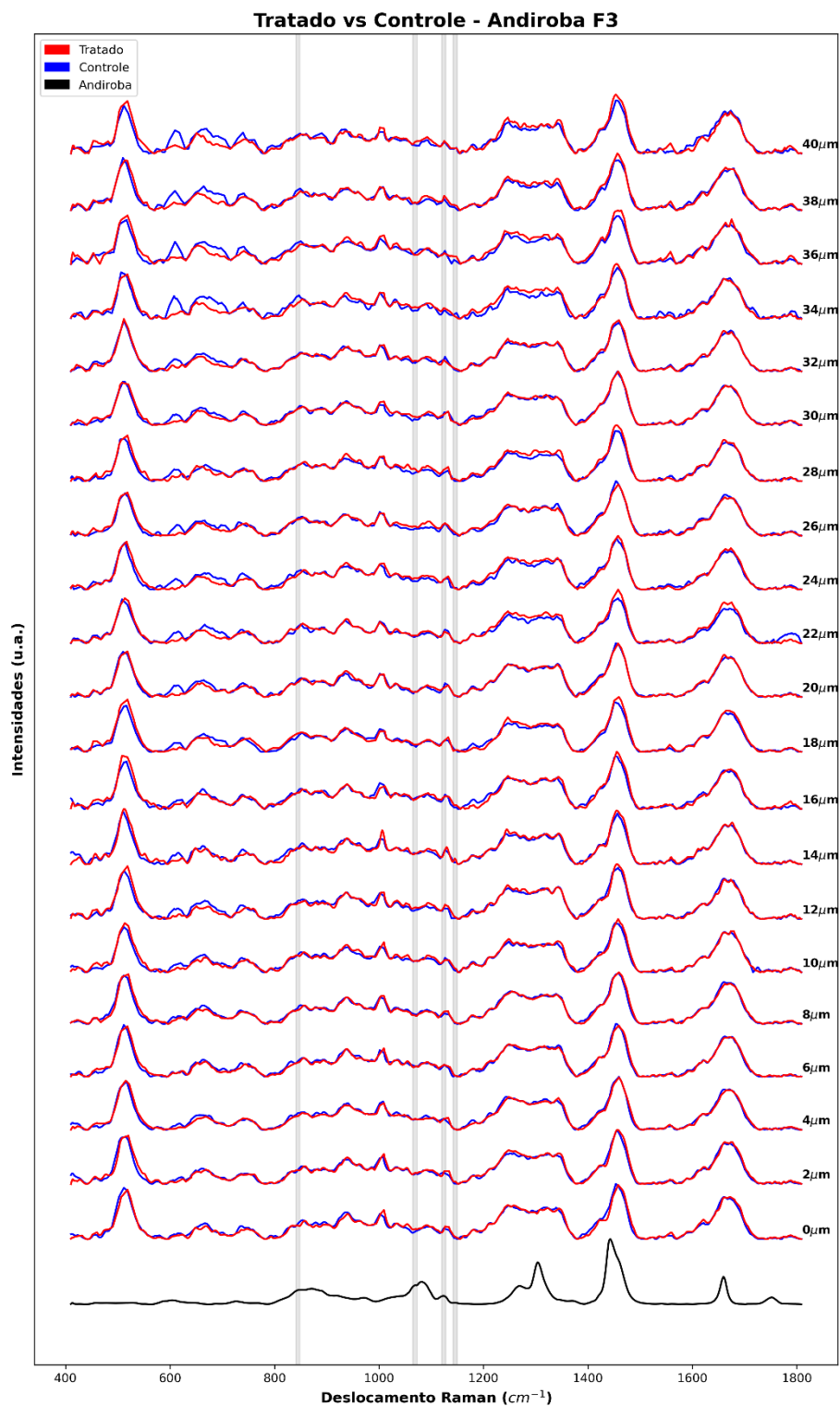
Os picos avaliados foram: 845, 1069, 1124, e 1146 cm^{-1} .

Figura 39: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 1

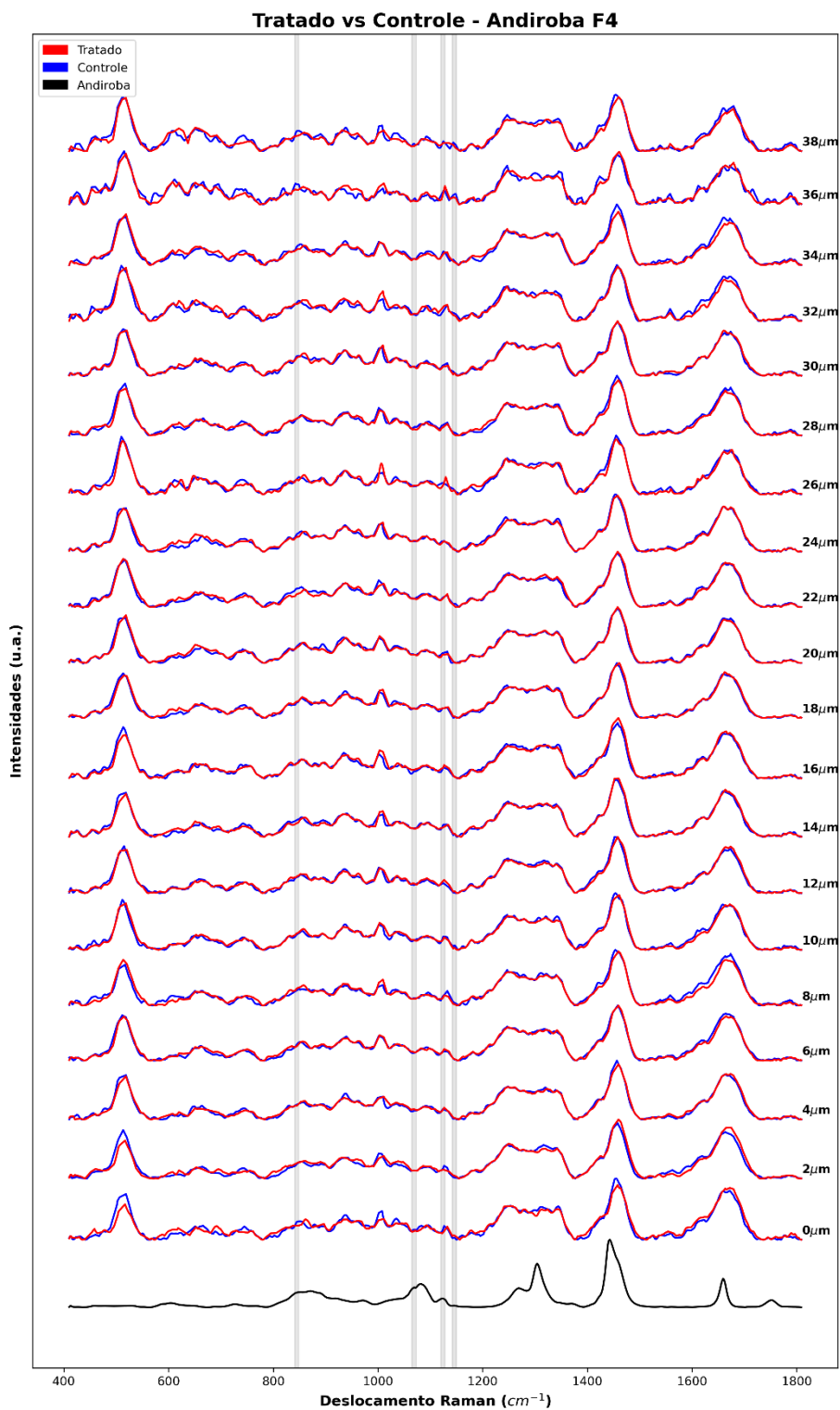
Fonte: autoria própria.

Figura 40: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 2

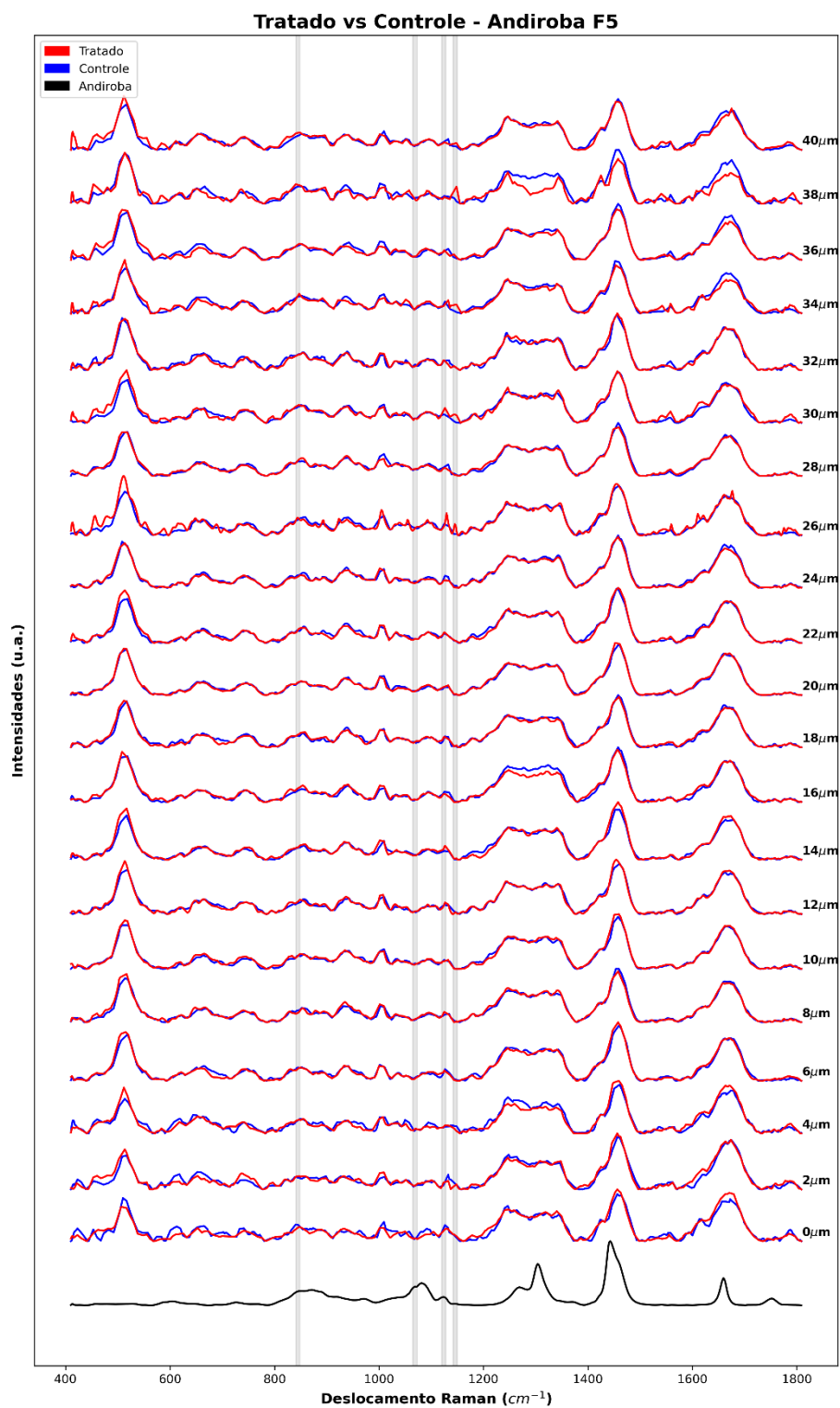
Fonte: autoria própria.

Figura 41: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 3

Fonte: autoria própria.

Figura 42: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 4

Fonte: autoria própria.

Figura 43: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 5

Fonte: autoria própria.

5.3.5 Efeito Líquido de Permeação

Para a avaliação do perfil de permeação, foram considerados os valores de intensidade observada para cada pico marcador após o processo de subtração dos dados das fibras controle sobre os dados das fibras tratadas. Desta forma, foi possível identificar as permeações máximas para cada fibra analisada, considerando todos os picos, ou seja, 845, 1069, 1124 e 1146 cm^{-1} . Devemos considerar que, devido as características intrínsecas de cada fibra capilar analisada, houve diferentes padrões de permeação. Assim, foi possível notar que, para todos os picos, a maioria das fibras apresentaram o óleo permeado em camadas mais profundas, além de detectar a intensidade do óleo permeado, o que pode ser entendido como a concentração do óleo de andiroba permeado no interior da fibra.

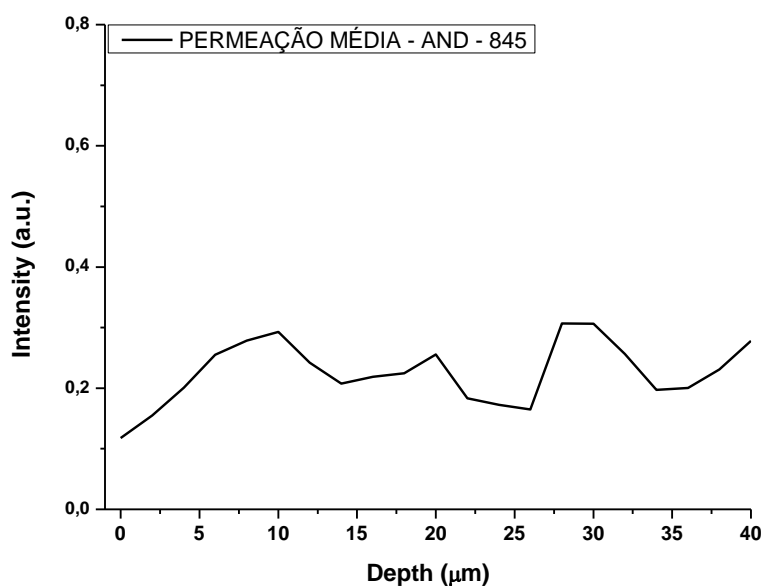
PERFIL DE PERMEAÇÃO - PICO 845

Com base no pico 845 cm^{-1} , identificado como marcador para a permeação do óleo de andiroba, foi realizada a avaliação do efeito líquido do óleo permeado, ou seja, foram subtraídas todas as intensidades a partir dos espectros Raman das fibras CTR em relação as fibras TTD. Mesmo observando a presença de diferentes perfis de permeação do óleo entre as 5 fibras avaliadas, foi possível evidenciar que, para todas as fibras, o padrão de permeação apresentou semelhanças.

Assim, podemos verificar na Figura 44, a média do perfil de permeação para o óleo de andiroba. Percebe-se que a intensidade inicial (0 microns) do óleo (0,11 u.a.) foi a menor em todo o perfil espectral, seguido por um aumento até a profundidade final (40 microns) com uma intensidade de 0,27 (u.a.). Contudo, houve picos de intensidade no decorrer da profundidade avaliada em 10 microns (0,29 u.a.), 20 microns (0,25 u.a.) e 28 microns (0,30 u.a.). O pico máximo de concentração do óleo foi em 28 microns.

Em relação à concentração média do óleo permeado, a qual foi obtida pelo cálculo da área abaixo da curva na profundidade permeada, notou-se que a concentração média identificada para o pico de 845 cm^{-1} foi 9,09 (u.a.).

Figura 44: Gráfico do perfil médio de permeação para as fibras tratadas com o óleo de andiroba em relação ao pico de 845 cm^{-1}



Fonte: autoria própria.

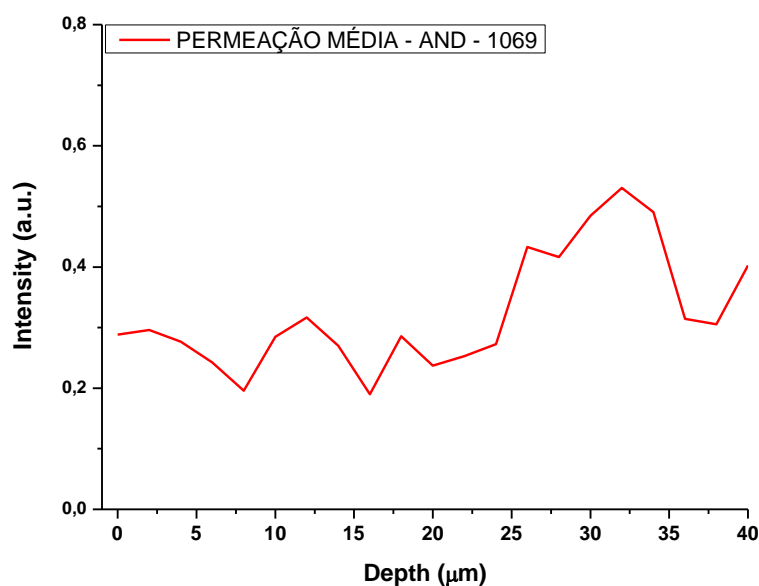
PERFIL DE PERMEACÃO - PICO 1069

Para o pico 1069 cm^{-1} , após o processo de subtração das intensidades CTR pelas TTD, observou-se a presença de diferentes perfis de permeação do óleo entre as 5 fibras avaliadas, contudo, notou-se semelhanças no padrão de permeação das fibras F1, F3, F4 e F5. Não foi observada a permeação do óleo de andiroba na fibra F2.

Na Figura 45, notamos que a média do perfil de permeação para o óleo de andiroba apresentou um crescimento constante até a profundidade final. A intensidade inicial (0 micrômetro) do óleo (0,28 u.a.) foi a mais baixa em todo o perfil espectral, seguido por picos de concentração até a profundidade final (40 micrômetros) com uma intensidade de 0,40 (u.a.). Os picos de intensidade no decorrer da profundidade avaliada foram em: 2 micrômetros (0,29 u.a.), 12 micrômetros (0,31 u.a.), 18 micrômetros (0,29 u.a.), 26 micrômetros (0,43 u.a.) e 32 micrômetros (0,53 u.a.). O pico máximo de concentração do óleo foi em 32 micrômetros.

Em relação à concentração média do óleo permeado, a qual foi obtida pelo cálculo da área abaixo da curva na profundidade permeada, notou-se que a concentração média identificada para o pico de 1069 cm^{-1} foi 12,88 (u.a.).

Figura 45: Gráfico do perfil médio de permeação para as fibras tratadas com o óleo de andiroba em relação ao pico de 1069 cm^{-1}



Fonte: autoria própria.

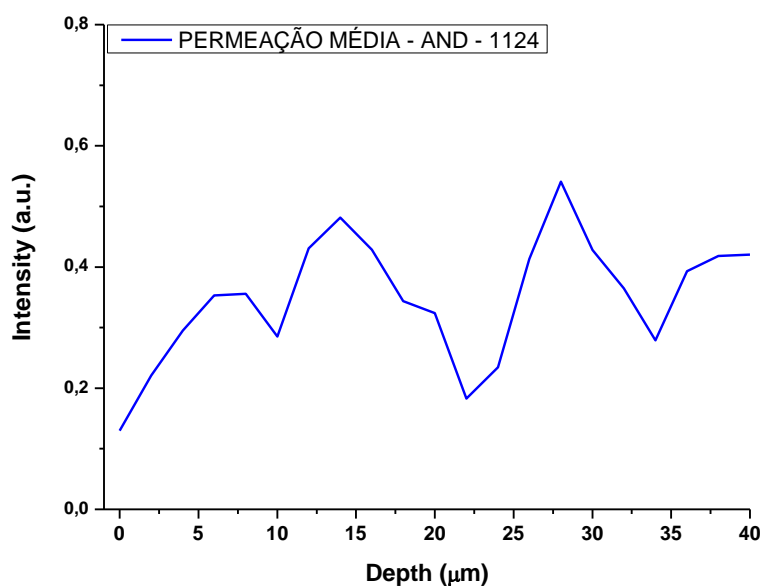
PERFIL DE PERMEACÃO - PICO 1124

Para o pico 1124 cm^{-1} , após os dados subtraídos, também se observou a presença de diferentes perfis de permeação do óleo entre as 5 fibras analisadas, porém, notou-se semelhanças no padrão de permeação somente das fibras F1, F3, F4 e F5. Não foi observada a permeação do óleo de andiroba na fibra F2.

Na Figura 46, podemos notar a média do perfil de permeação para o óleo de andiroba. A média obtida apresentou um crescimento constante até a profundidade final, semelhante ao observado na avaliação dos picos 845 cm^{-1} e 1069 cm^{-1} . A intensidade inicial (0 microns) do óleo (0,12 u.a.) foi a mais baixa em todo o perfil espectral, seguido por duas grandes regiões de concentração até a profundidade final (40 microns), cuja intensidade foi de 0,42 (u.a.). Os picos de intensidade no decorrer da profundidade avaliada foram notados em 14 microns (0,48 u.a.), 20 microns (0,32 u.a.) e 28 microns (0,54 u.a.). O pico máximo de concentração do óleo foi em 28 microns.

A concentração média do óleo permeado obtida pelo cálculo da área abaixo da curva na profundidade permeada para o pico de 1124 cm^{-1} foi 14,09 (u.a.).

Figura 46: Gráfico do perfil médio de permeação para as fibras tratadas com o óleo de andiroba em relação ao pico de 1124 cm^{-1}



Fonte: autoria própria.

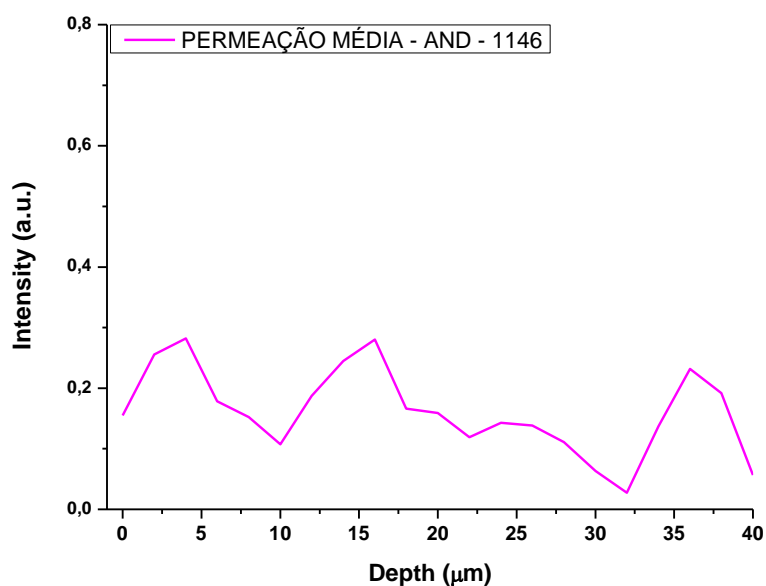
PERFIL DE PERMEAÇÃO - PICO 1146

Em relação ao pico 1146 cm^{-1} , após os dados subtraídos, semelhantemente aos picos de 1069 e 1124 cm^{-1} , foi percebida a presença de diferentes perfis de permeação do óleo entre as 5 fibras avaliadas. No entanto, o padrão de permeação do óleo de andiroba foi semelhante para quatro fibras (F1, F2, F3 e F4), não sendo notada a presença de permeação do óleo para a fibra F5.

Na Figura 47, podemos notar a média do perfil de permeação para o óleo de andiroba. A média obtida, diferentemente do observado para os picos anteriores, apresentou uma diminuição constante até a profundidade final. A partir da intensidade inicial (0 microns) do óleo (0,15 u.a.) notou-se três regiões de concentração até a profundidade final (40 microns), cuja intensidade foi de 0,05 (u.a.), a menor em todo o perfil de permeação. Os picos de intensidade no decorrer da profundidade avaliada foram notados em 4 microns (0,28 u.a.), 16 microns (0,28 u.a.), 20 microns (0,15 u.a.), 24 microns (0,14 u.a.) e 36 microns (0,23 u.a.). O pico máximo de concentração do óleo foi notado em duas profundidades, 4 e 16 microns.

A concentração média do óleo permeado obtida pelo cálculo da área abaixo da curva na profundidade permeada para o pico de 1146 cm^{-1} foi 6,56 (u.a.).

Figura 47: Gráfico do perfil médio de permeação para as fibras tratadas com o óleo de andiroba em relação ao pico de 1146 cm⁻¹



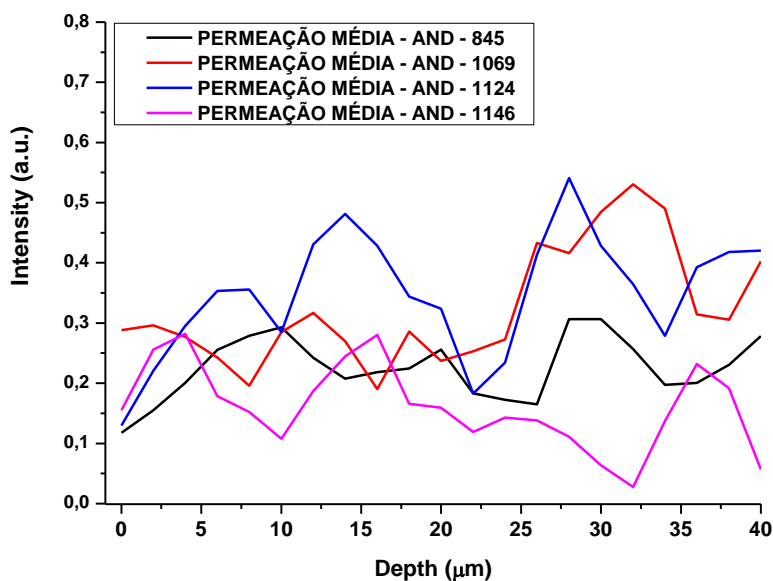
Fonte: autoria própria.

CONCLUSÃO PARCIAL – ÓLEO DE ANDIROBA

A partir da avaliação das médias de permeação obtidas para todos os picos avaliados, pudemos perceber que, em todos os casos, a permeação para o óleo de andiroba ocorreu até a profundidade final analisada, ou seja, até a profundidade de 40 microns, atingindo as camadas da cutícula (superficial), córtex (média) e medula (mais interna).

Com isso, podemos inferir que, independentemente do pico marcador escolhido, todos conseguiram mostrar a presença do óleo de andiroba nas fibras capilares (Figura 48).

Figura 48: Gráfico do perfil de permeação média obtida por pico marcador avaliado para o óleo de andiroba

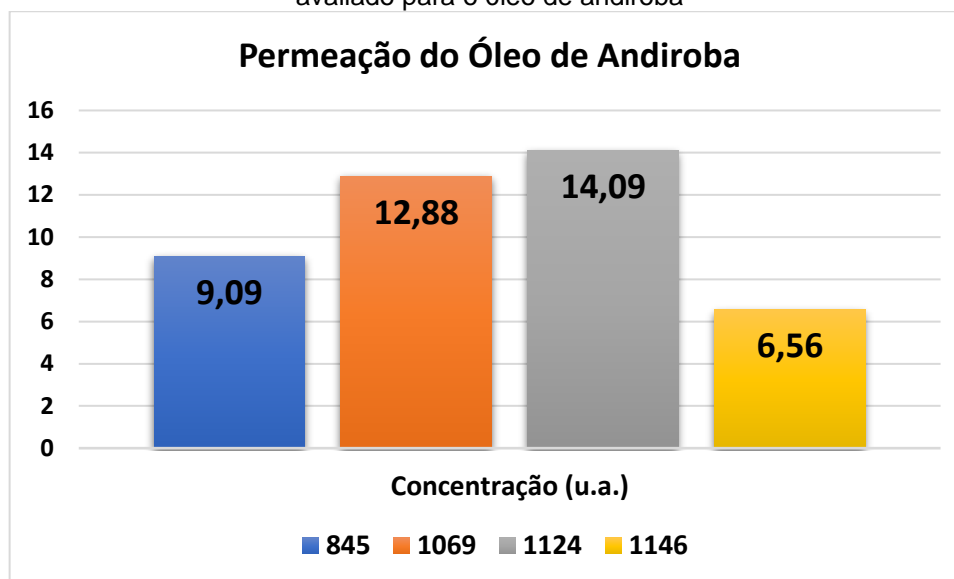


Fonte: autoria própria.

Em relação à concentração do óleo de andiroba identificado no interior das fibras, diferentes concentrações foram notadas, uma vez que diferentes perfis de permeação foram obtidos para cada fibra. Assim, foi possível identificar os picos que mostraram maiores quantidades de óleo permeado (Figura 49). O pico 1124 cm^{-1} foi o que melhor demonstrou a presença do óleo, com uma concentração de 14,09 (u.a.).

A sequência final dos picos que melhor mostraram a concentração do óleo nas fibras foi: 1124 > 1069 > 845 > 1146.

Figura 49: Gráfico de barra da concentração média de óleo permeado por pico marcador avaliado para o óleo de andiroba



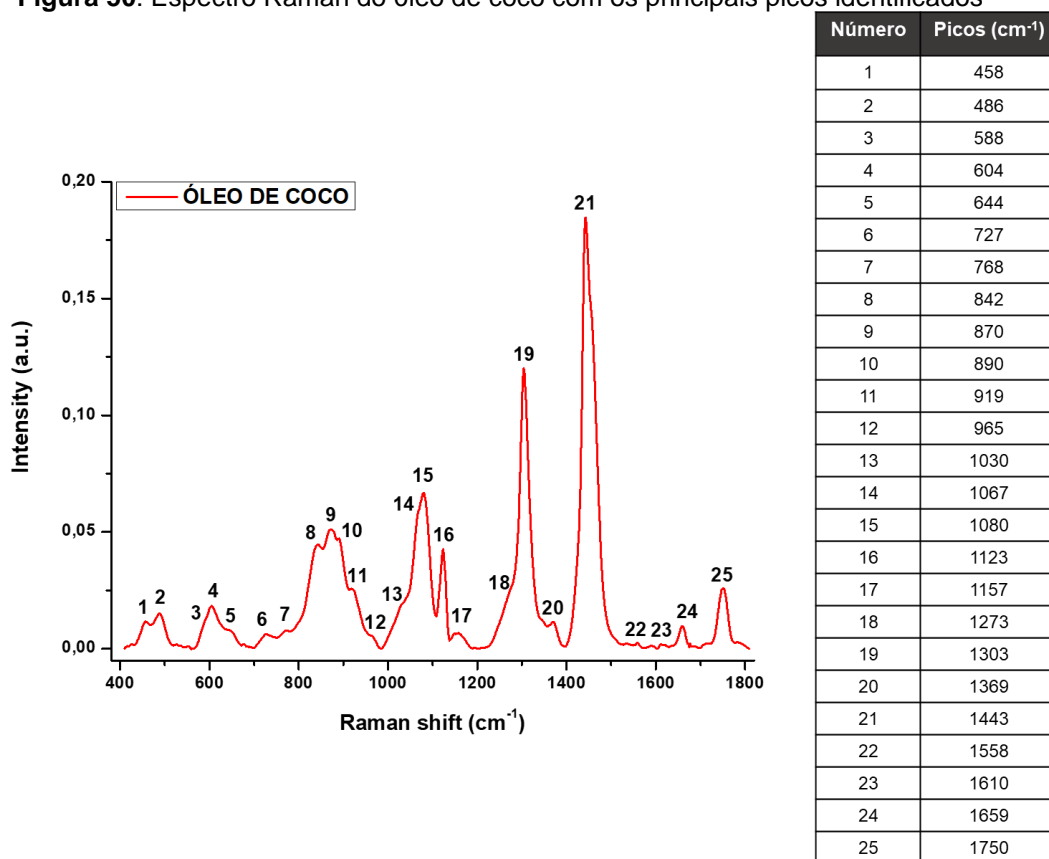
Fonte: autoria própria.

5.4 Óleo de Coco

5.4.1 Caracterização Bioquímica do Óleo

Antes de iniciar a avaliação da permeação, o óleo de coco foi caracterizado bioquimicamente, o que permitiu a identificação de todos os picos que compõe o espectro Raman (Figura 50). Ao todo, foram observados 25 picos que foram avaliados para a identificação de picos marcadores do óleo de coco nas fibras capilares (Tabela 5).

Figura 50: Espectro Raman do óleo de coco com os principais picos identificados



Fonte: autoria própria.

Tabela 5: Principais picos e constituição química identificados para o óleo de Coco

Picos (cm ⁻¹)	Óleo de Coco	Constituição química do óleo
458	X	Torção do anel de fenil
552	X	Deformação angular do grupo CH ₂
604	X	Glicerol
727	X	Alongamento C-C
842	X	Balanço CH (aromático)
870	X	Alongamento CC
919	X	ω (CH) balanço em CH=CH
1067	X	Triglicerídeos, ácidos graxos
1080	X	Torção de C-H (conformação lipídica)
1123	X	C-C, COOH (ácido palmítico) ν (C-C) em lipídios
1157	X	Curvatura no plano C-H (anel)
1303	X	Torção =CH
1369	X	Anel CH ₃ anexada a um C=C
1458	X	Curvatura CH ₃ - CH ₂
1659	X	Alongamento C=O
1750	X	C=O (lipídio), ν (C=C) lipídios, ácidos graxos

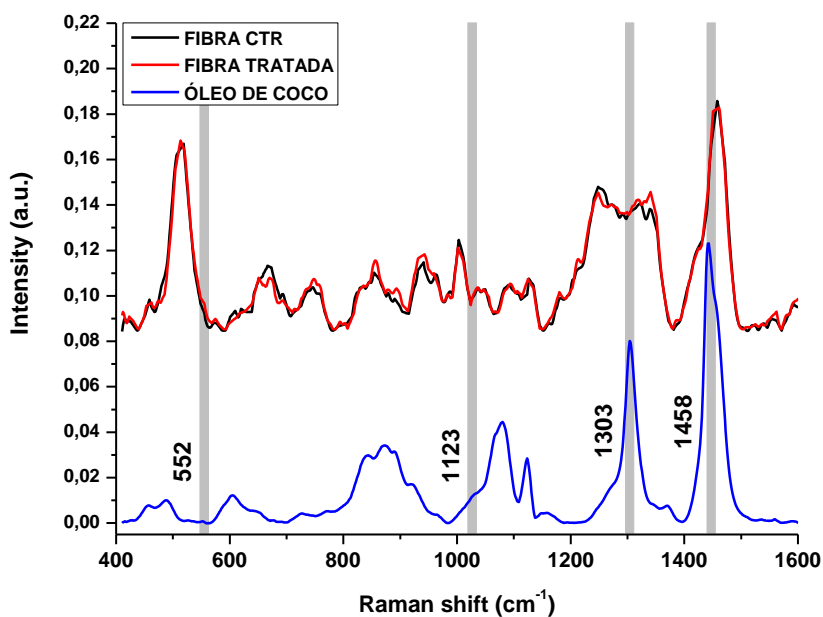
Fonte: Jentsch et al. 2015; Movasaghi et al. 2007; Lv et al., 2016 (adaptada)
Abreviações: ν stretching, δ deformation, ω wagging, γ out-of-plane deformation.

5.4.2 Identificação de Picos Marcadores

A identificação dos possíveis picos marcadores, ou seja, aqueles onde pode-se notar a presença do óleo permeado de forma clara, foi realizada comparando os espectros tratados e controle na mesma profundidade. Assim, foi possível evidenciar a presença dos picos 552, 1123, 1303 e 1458 cm^{-1} .

Na Figura 51, podemos verificar que, nos picos citados anteriormente, notou-se um aumento da intensidade das fibras após receberem o tratamento com o óleo de coco.

Figura 51: Picos marcadores evidenciados nas fibras tratadas com o óleo de coco. A profundidade analisada foi em 8 microns



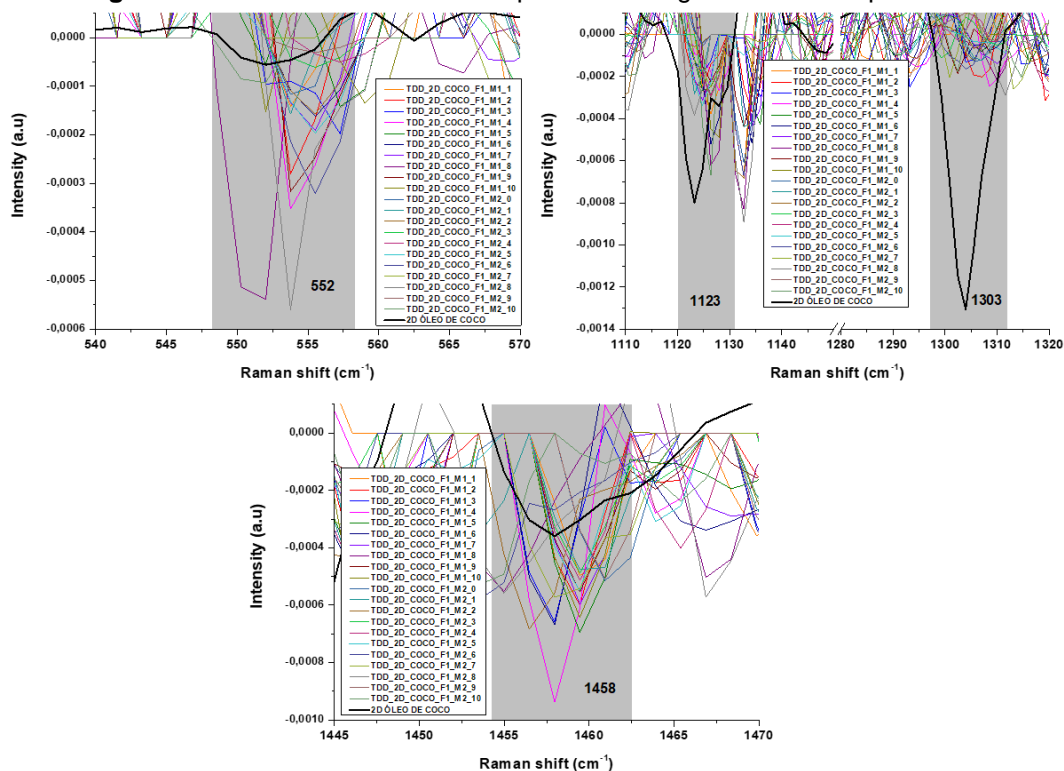
Fonte: autoria própria.

5.4.3 Análise de Segunda Derivada

Para confirmar a presença destes picos marcadores e evidenciar a presença de outros com pequenas intensidades, foi feita a análise dos dados da segunda derivada em toda a profundidade avaliada, ou seja, entre 0 e 40 microns.

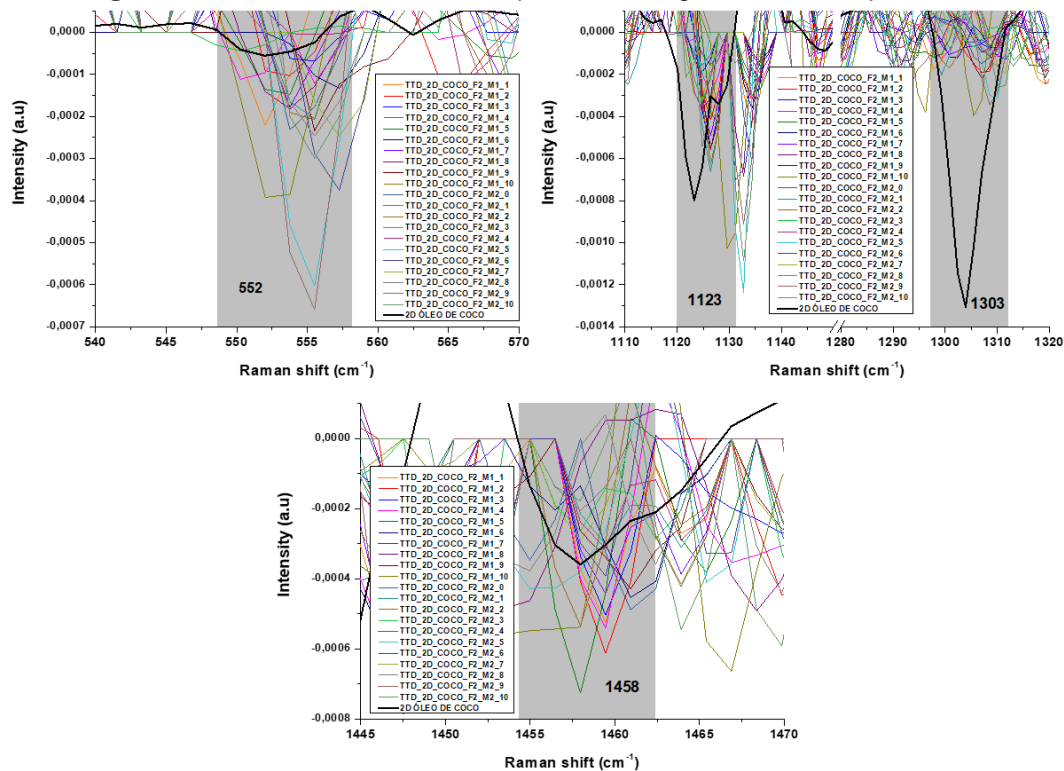
Os picos evidenciados pelo espectro médio também foram notados nos espectros de segunda derivada, corroborando que podem ser potenciais marcadores para a observação do óleo de coco nas fibras capilares (Figuras 52-56).

Figura 52: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 1



Fonte: autoria própria.

Figura 53: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 2



Fonte: autoria própria.

Figura 54: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 3

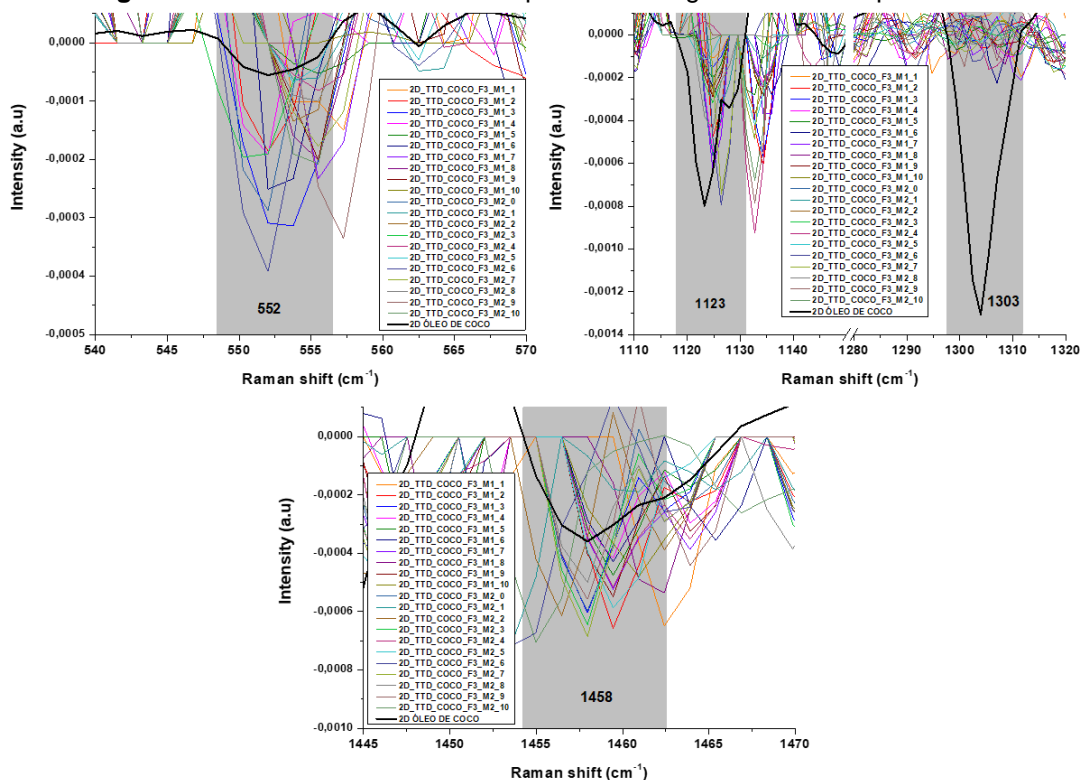


Figura 55: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 4

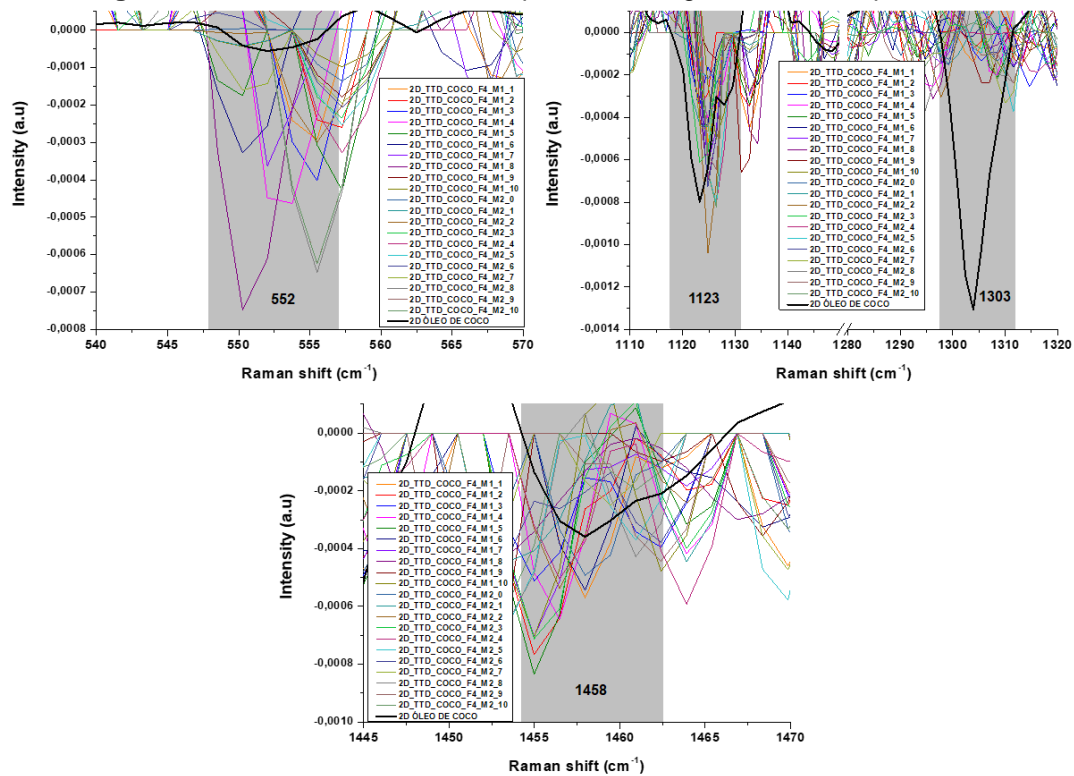
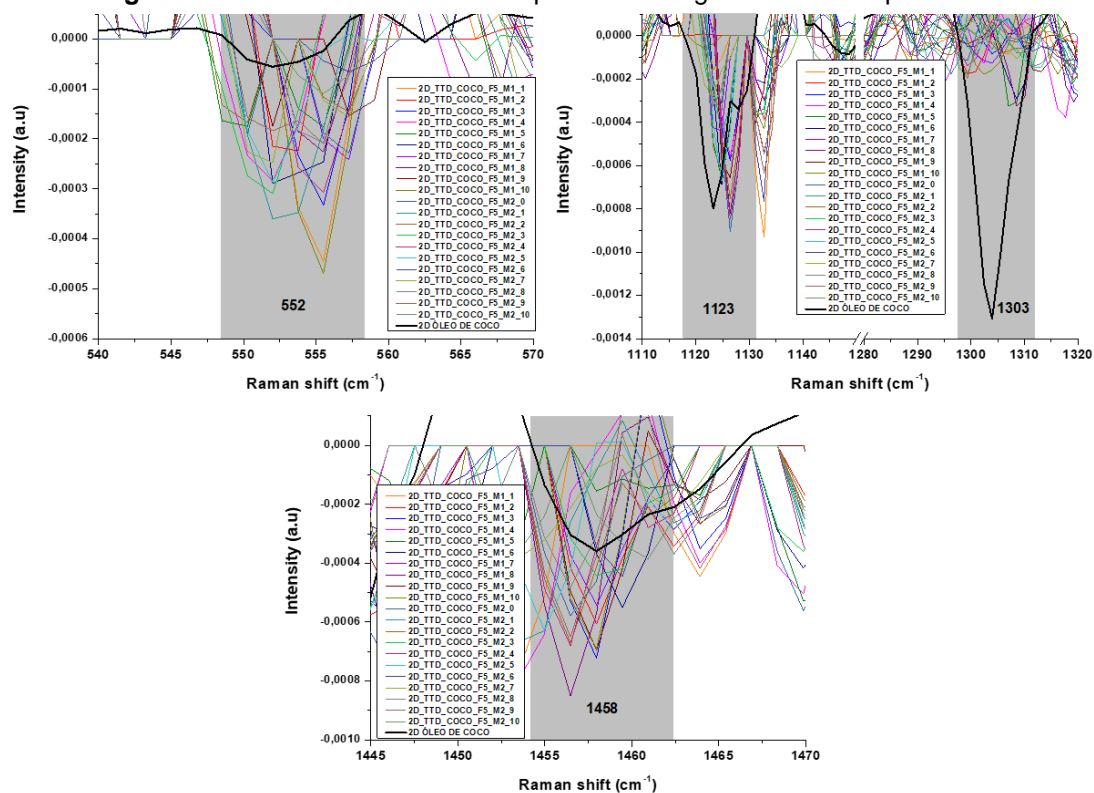


Figura 56: Picos marcadores nos espectros de segunda derivada para a Fibra 5



Fonte: autoria própria.

5.4.4 Sobreposição Espectral

A sobreposição dos espectros das fibras tratadas e das fibras controles permitiu que fossem evidenciadas as maiores profundidades de óleo permeado e para quais picos marcadores. Nas Figuras 57-61, pudemos evidenciar, para cada fibra analisada, que em todos os picos identificados inicialmente como potenciais marcadores, foi observada a permeação do óleo de coco.

Os picos avaliados foram: 552, 1123, 1303 e 1458 cm⁻¹.

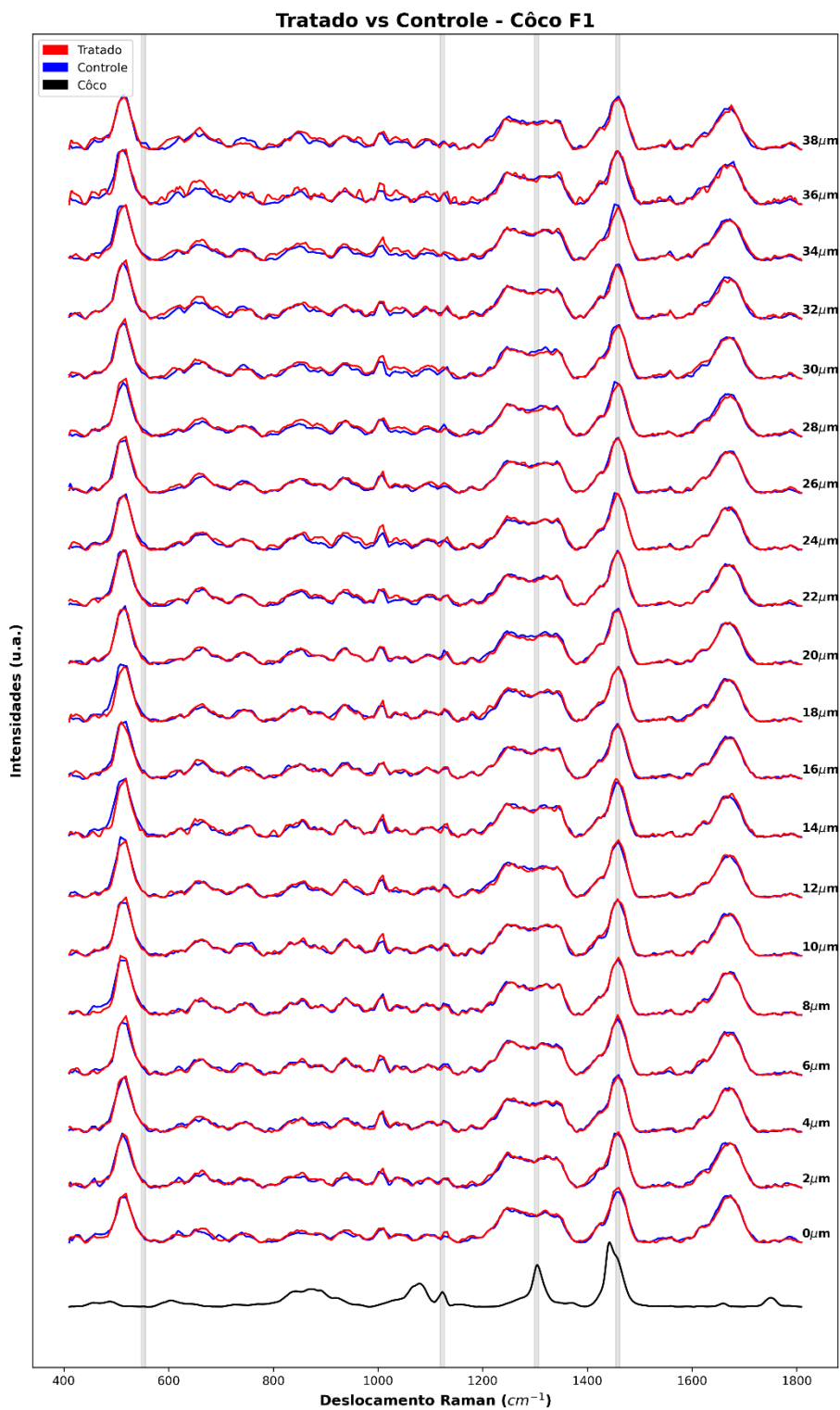
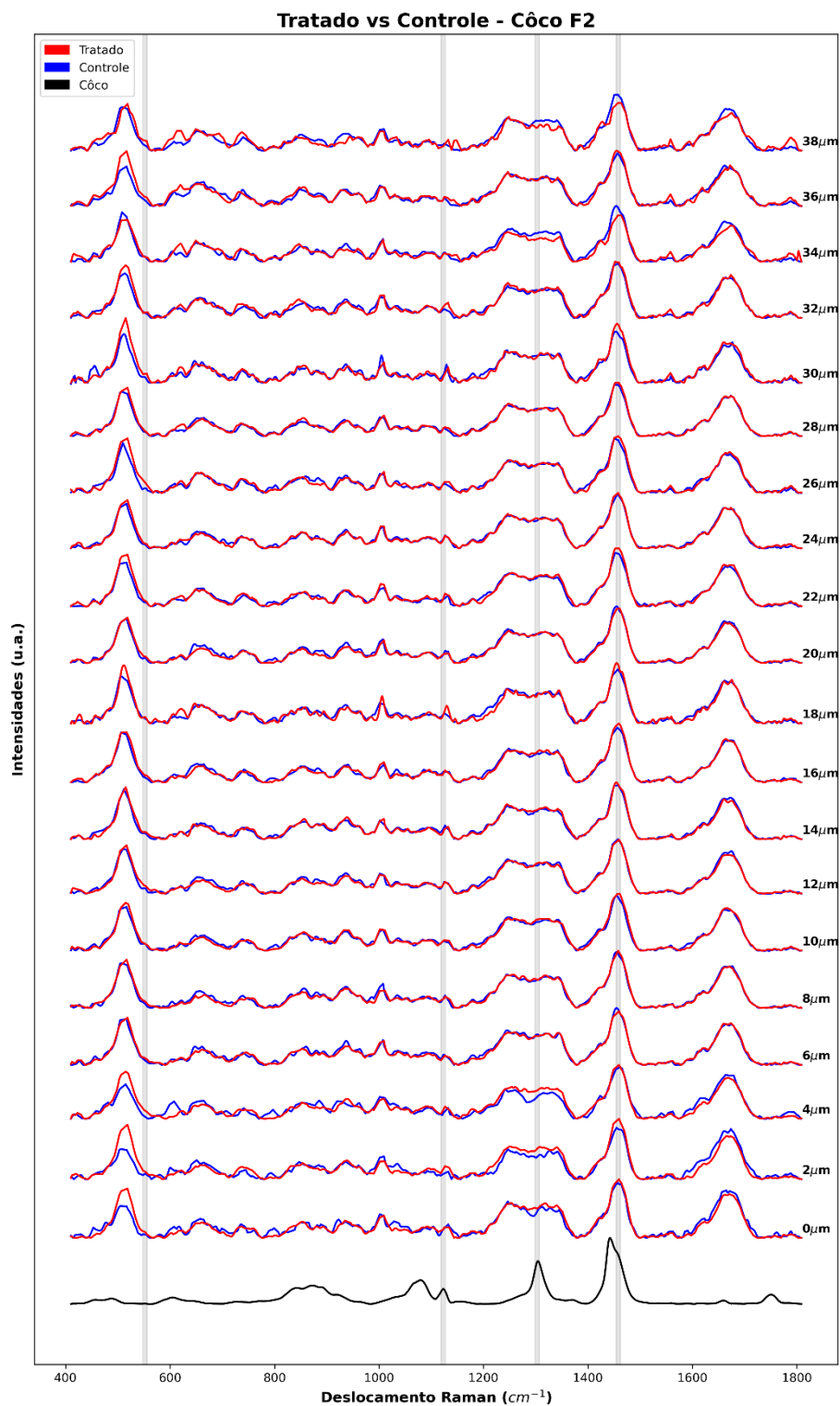
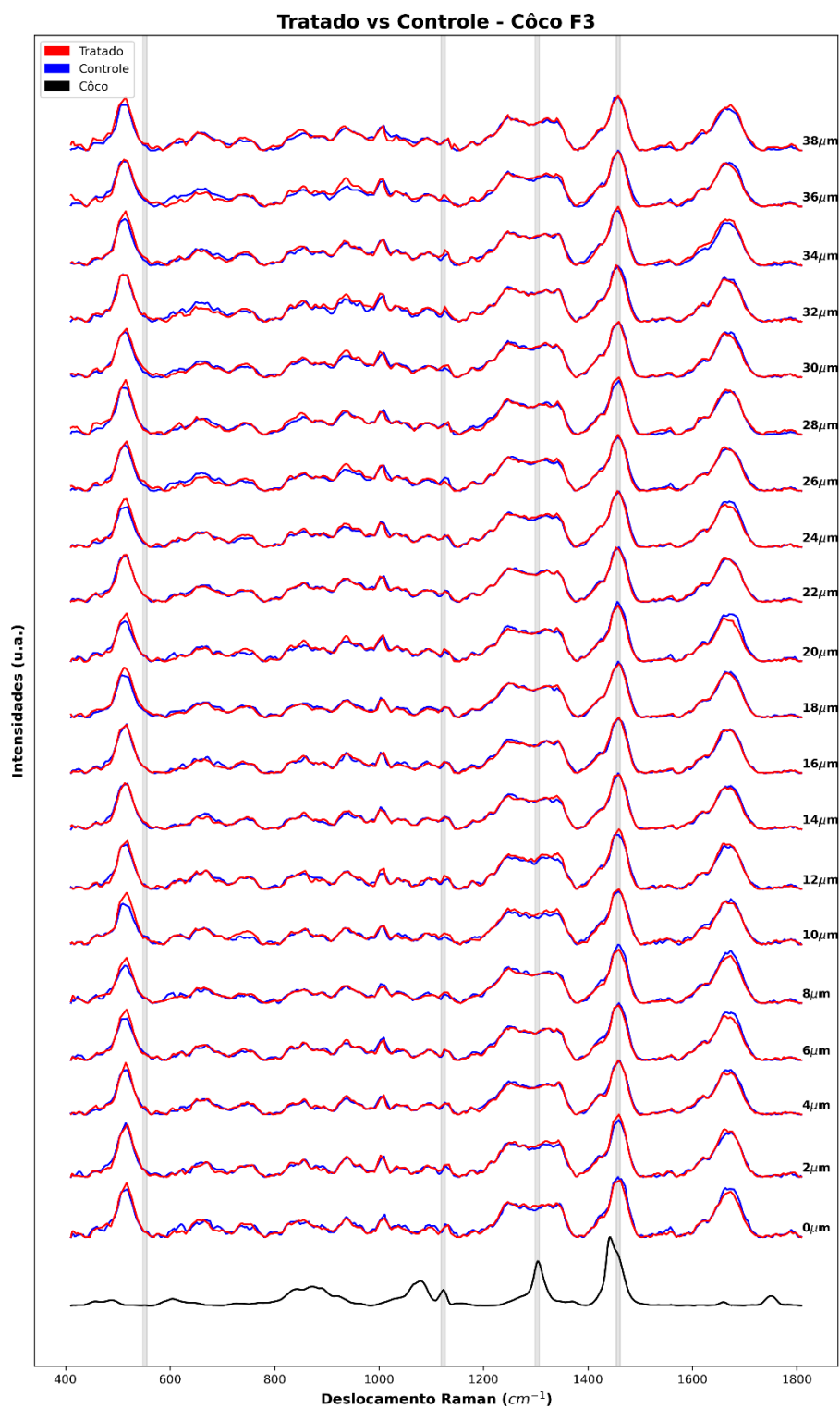
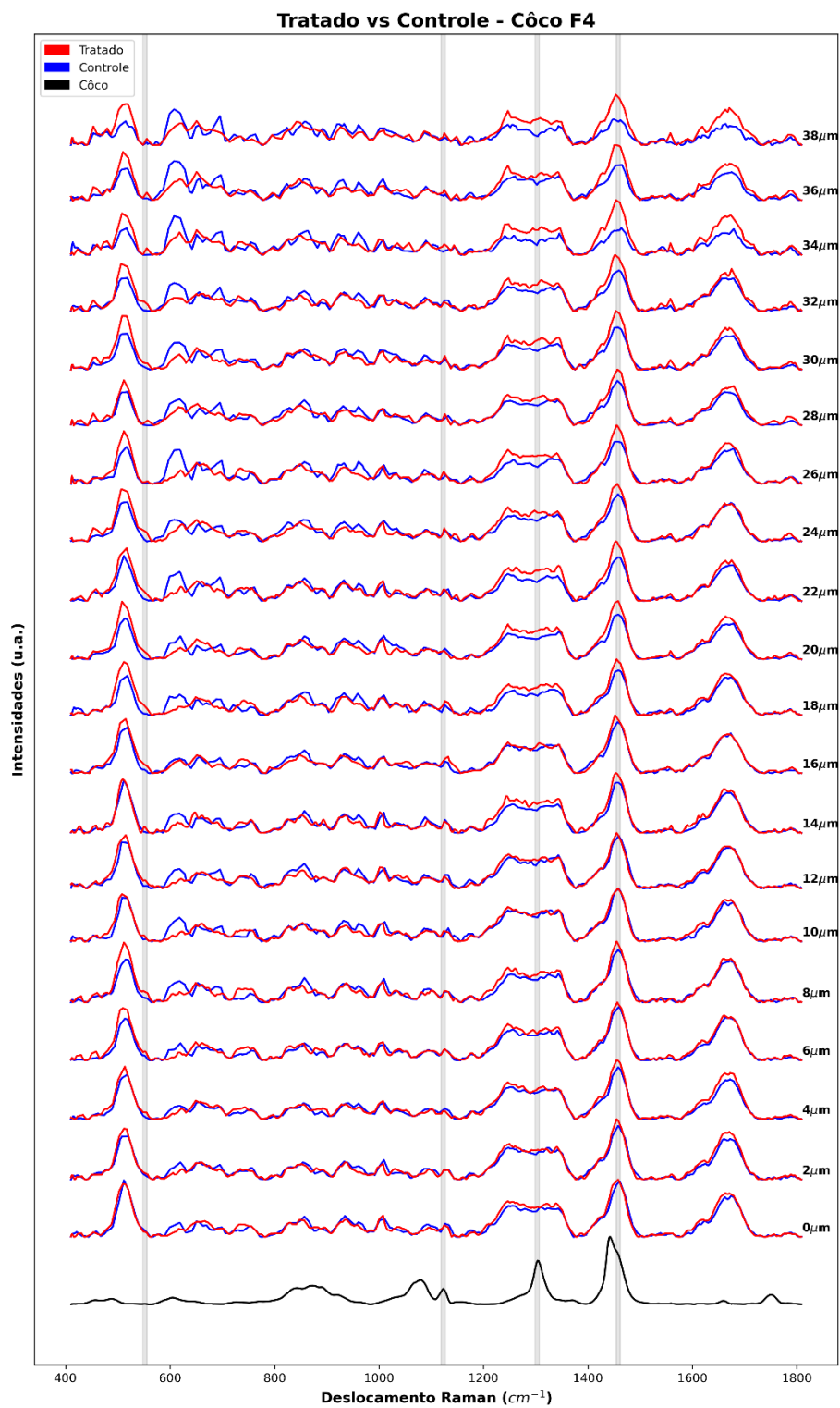
Figura 57: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 1

Figura 58: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 2

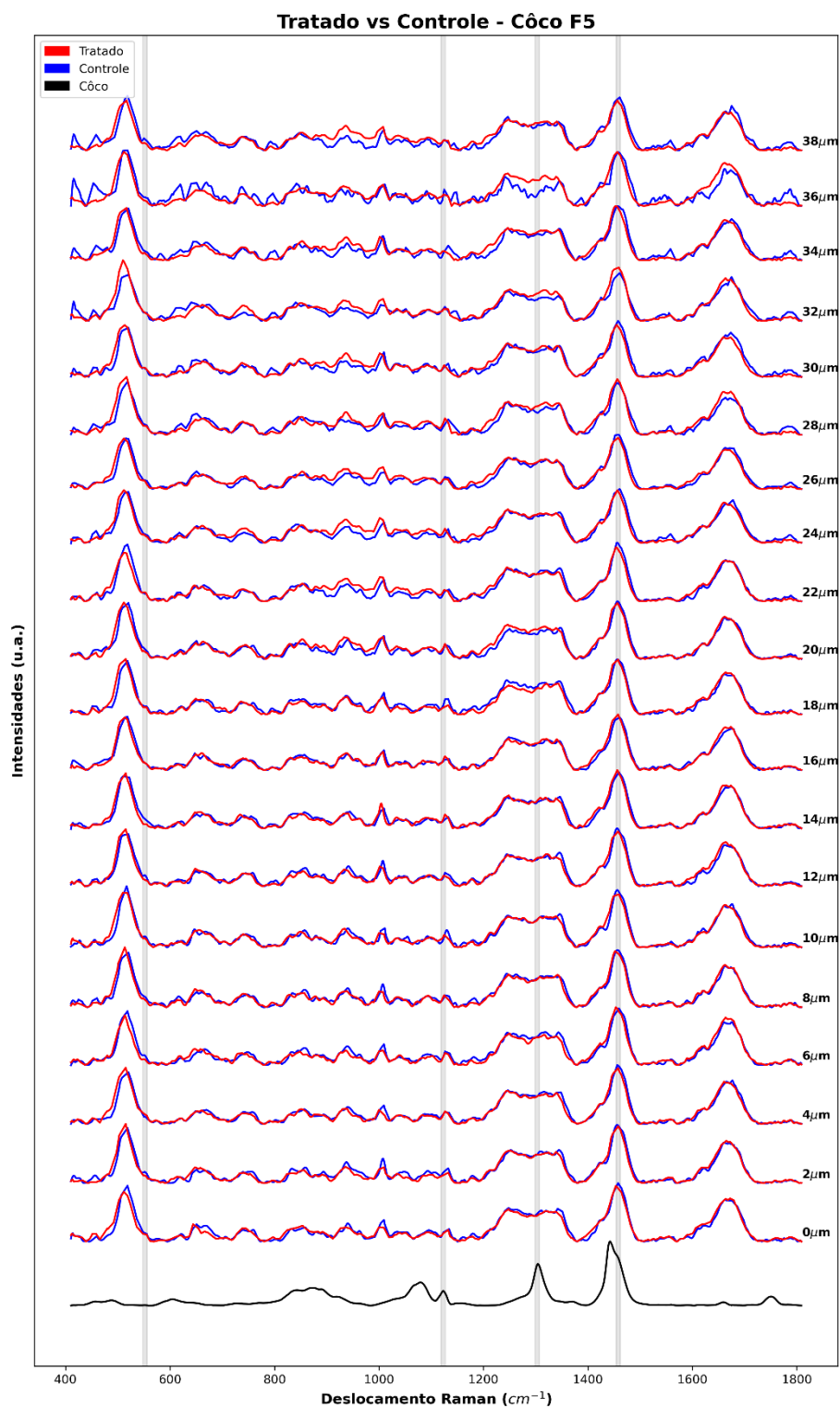
Fonte: autoria própria.

Figura 59: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 3

Fonte: autoria própria.

Figura 60: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 4

Fonte: autoria própria.

Figura 61: Gráfico de sobreposição dos espectros tratados e controle por profundidade para a Fibra 5

Fonte: autoria própria.

5.4.5 Efeito Líquido de Permeação

O perfil de permeação obtido considerou os valores de intensidade observada para cada pico marcador após o processo de subtração dos dados das fibras controle sobre os dados das fibras tratadas. Desta forma, foi possível identificar as permeações máximas para cada fibra analisada, considerando todos os picos, ou seja, 552, 1123, 1303 e 1458 cm^{-1} . Devemos considerar que, devido as características intrínsecas de cada fibra capilar analisada, houve diferentes padrões de permeação. Assim, foi possível notar que para todos os picos, a maioria das fibras apresentaram o óleo permeado em camadas mais profundas. A detecção da intensidade do óleo permeado pode ser entendida como a concentração do óleo permeado no interior da fibra.

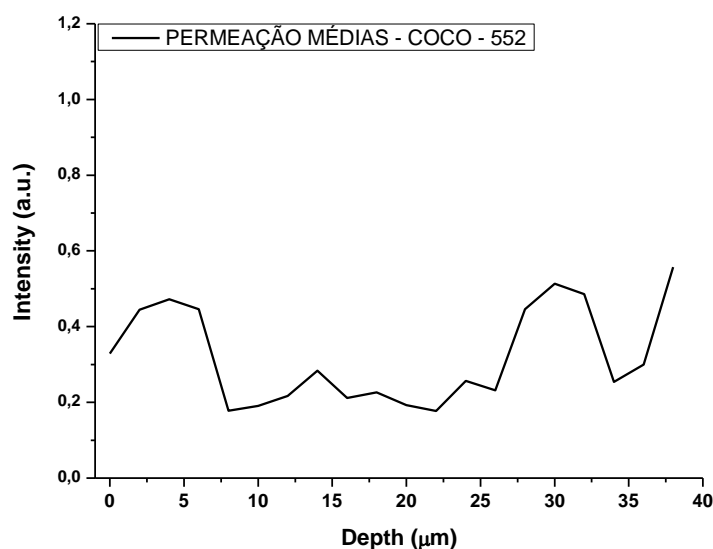
PERFIL DE PERMEAÇÃO - PICO 552

Com base no pico 552 cm^{-1} , identificado como marcador para a permeação do óleo de coco, foi realizada a avaliação do efeito líquido do óleo permeado, ou seja, foram subtraídas todas as intensidades a partir dos espectros Raman das fibras CTR em relação as fibras TTD. Considerando a presença de diferentes perfis de permeação do óleo entre as 5 fibras avaliadas, foi possível evidenciar que, para as fibras F1, F2 e F3, o padrão de permeação apresentou semelhanças, contudo, para as fibras F4 e F5, não foi possível identificar a presença do óleo de coco.

Assim, podemos verificar, na Figura 62, a média do perfil de permeação para o óleo de coco. Percebe-se que a intensidade inicial (0 μm) do óleo foi 0,32 (u.a.), seguido por uma oscilação até a profundidade final (36 μm) com uma intensidade de 0,55 (u.a.), a maior observada em toda a profundidade analisada. Contudo, houve picos de intensidade no decorrer da profundidade em 4 μm (0,47 u.a.), 14 μm (0,28 u.a.), 24 μm (0,25 u.a.) e 30 μm (0,51 u.a.). O pico máximo de concentração do óleo foi em 36 μm .

Em relação à concentração média do óleo permeado, a qual foi obtida pelo cálculo da área abaixo da curva na profundidade permeada, notou-se que a concentração média identificada para o pico de 552 cm^{-1} foi 11,89 (u.a.).

Figura 62: Gráfico do perfil médio de permeação para as fibras tratadas com o óleo de coco em relação ao pico de 552 cm^{-1}



Fonte: autoria própria.

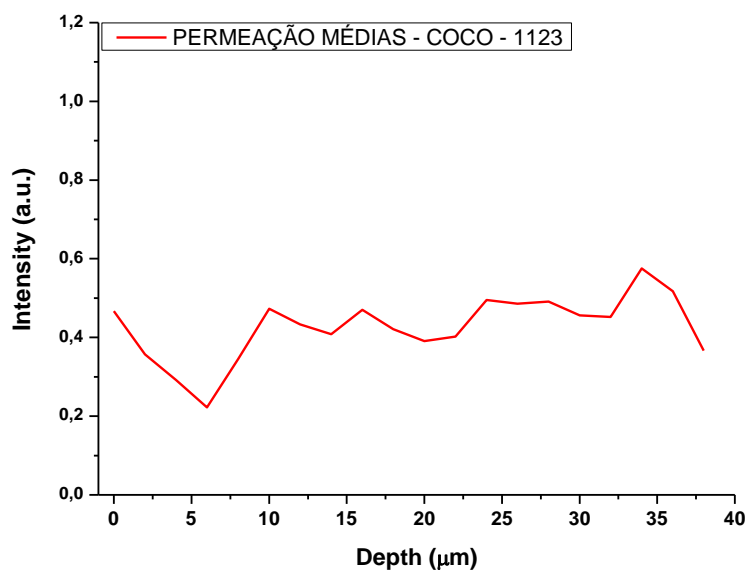
PERFIL DE PERMEAÇÃO - PICO 1123

Em relação ao pico 1123 cm^{-1} , após o processo de subtração das intensidades, observou-se a presença de diferentes perfis de permeação do óleo entre as 5 fibras avaliadas, contudo, notou-se semelhanças no padrão de permeação para todas as fibras.

Na Figura 63, notamos que a média do perfil de permeação para o óleo de coco apresentou um leve crescimento constante até as camadas mais profundas. A intensidade inicial (0 microns) do óleo (0,46 u.a.) foi semelhante à intensidade em quase todo o perfil espectral, seguido por picos de concentração até a profundidade final (36 microns) com uma intensidade de 0,36 (u.a.), a menor observada. Os picos de intensidade no decorrer da profundidade avaliada foram em: 10 microns (0,47 u.a.), 16 microns (0,47 u.a.), 24 microns (0,49 u.a.) e 34 microns (0,57 u.a.). O pico máximo de concentração do óleo foi em 34 microns.

Em relação à concentração média do óleo permeado, a qual foi obtida pelo cálculo da área abaixo da curva na profundidade permeada, observou-se que a concentração média para o pico de 1123 cm^{-1} foi 16,18 (u.a.).

Figura 63: Gráfico do perfil médio de permeação para as fibras tratadas com o óleo de coco em relação ao pico de 1123 cm^{-1}



Fonte: autoria própria.

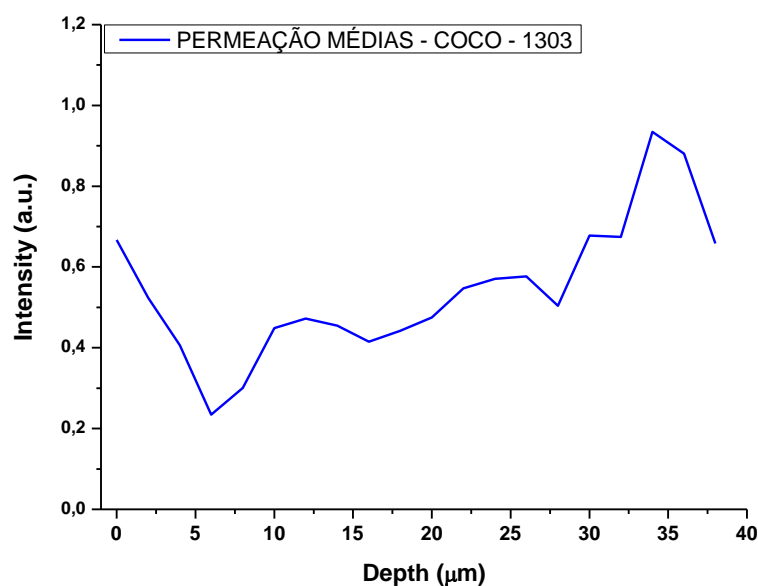
PERFIL DE PERMEAÇÃO - PICO 1303

Para o pico 1303 cm^{-1} , após os dados subtraídos, também se observou a presença de diferentes perfis de permeação do óleo entre as 5 fibras analisadas, porém, com um padrão de concentração semelhante.

Na Figura 64, podemos notar a média do perfil de permeação para o óleo de coco. A média obtida apresentou um crescimento constante até camadas mais profundas, semelhante ao observado na avaliação do pico de 1123 cm^{-1} . A intensidade inicial (0 microns) do óleo (0,66 u.a.) foi semelhante à concentração do óleo na profundidade final (36 microns), que foi de 0,65 (u.a.). Os picos de intensidade no decorrer da profundidade avaliada foram notados em 12 microns (0,47 u.a.), a menor evidenciada em todo o perfil, 26 microns (0,57 u.a.), 30 microns (0,67 u.a.) e 34 microns (0,93 u.a.). O pico máximo de concentração do óleo foi em 34 microns.

A concentração média do óleo permeado obtida pelo cálculo da área abaixo da curva na profundidade permeada para o pico de 1303 cm^{-1} foi 20,34 (u.a.).

Figura 64: Gráfico do perfil médio de permeação para as fibras tratadas com o óleo de coco em relação ao pico de 1303 cm^{-1}



Fonte: autoria própria.

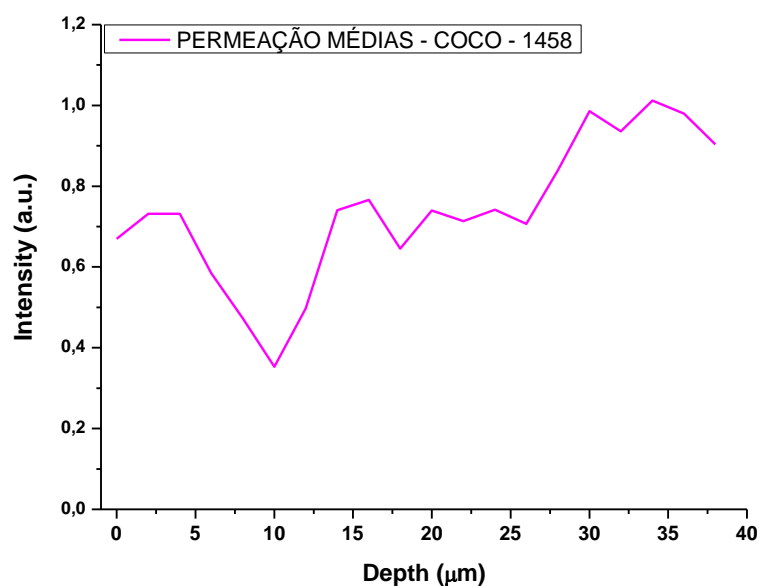
PERFIL DE PERMEAÇÃO - PICO 1458

Em relação ao pico 1458 cm^{-1} , após os dados subtraídos, semelhantemente aos picos de 1123 e 1303 cm^{-1} , foi percebida a presença de diferentes perfis de permeação do óleo entre as 5 fibras avaliadas. No entanto, o padrão de permeação do óleo de coco foi semelhante a todas.

Na Figura 65, podemos notar a média do perfil de permeação para o óleo de coco. Percebe-se, por meio da média, um crescimento constante até a profundidade final, porém, com diversos picos de intensidade. A intensidade inicial (0 μm) do óleo (0,67 u.a.) foi a mais baixa em todo o perfil espectral, seguido por várias regiões de concentração até a profundidade final (36 μm), cuja intensidade foi de 0,90 (u.a.). Os picos de intensidade no decorrer da profundidade avaliada foram notados em 4 μm (0,73 u.a.), 16 μm (0,76 u.a.), 24 μm (0,74 u.a.), 30 μm (0,98 u.a.) e 34 μm (1,01 u.a.). O pico máximo de concentração do óleo foi em 34 μm .

A concentração média do óleo permeado obtida pelo cálculo da área abaixo da curva na profundidade permeada para o pico de 1458 cm^{-1} foi 27,85 (u.a.).

Figura 65: Gráfico do perfil médio de permeação para as fibras tratadas com o óleo de coco em relação ao pico de 1458 cm⁻¹



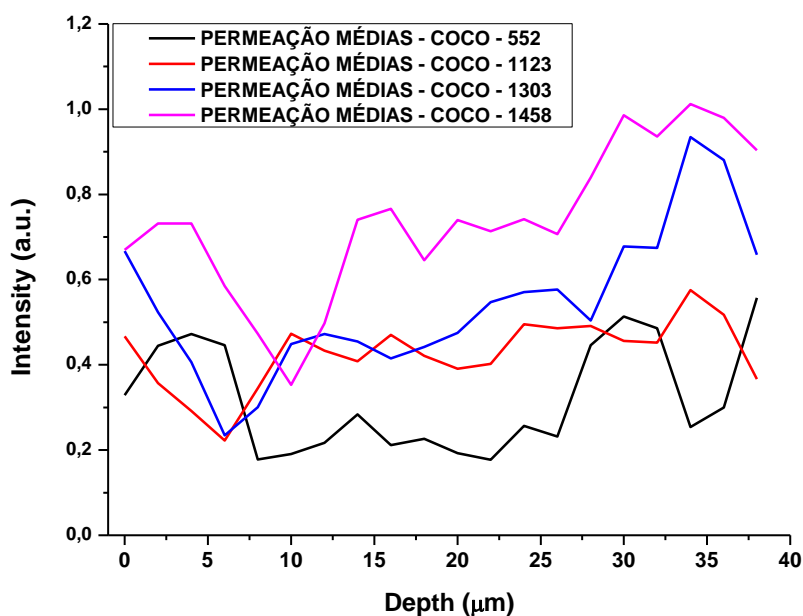
Fonte: autoria própria.

CONCLUSÃO PARCIAL – ÓLEO DE COCO

Considerando as médias de permeação obtidas para todos os picos avaliados, pudemos perceber que, em todos os casos, a permeação para o óleo de coco ocorreu até a profundidade final analisada, ou seja, até a profundidade de 36 microns, atingindo as camadas da cutícula (superficial), córtex (média) e medula (mais interna).

Com isso, podemos inferir que, independentemente do pico marcador escolhido, todos conseguiram mostrar a presença do óleo de coco nas fibras capilares (Figura 66).

Figura 66: Gráfico do perfil de permeação média obtida por pico marcador avaliado para o óleo de coco

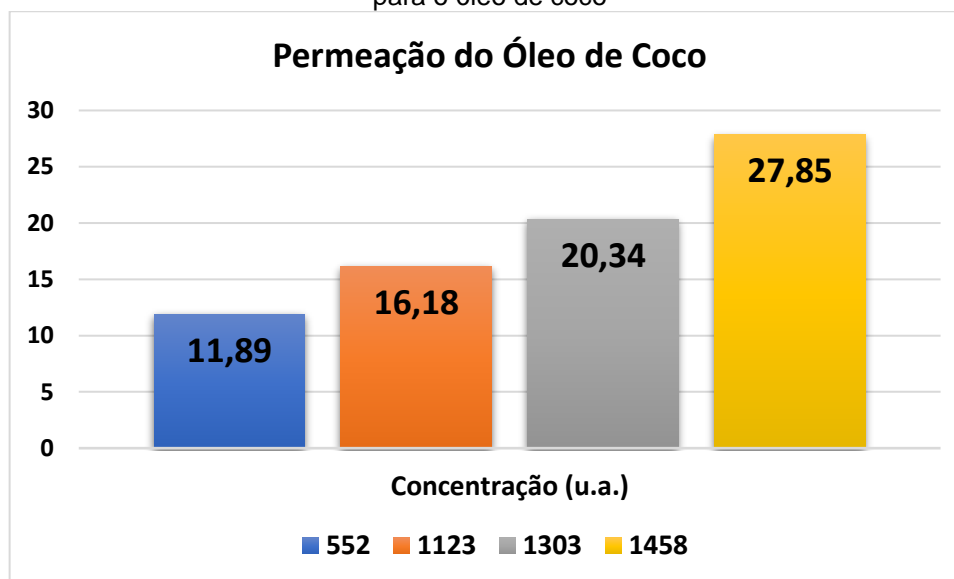


Fonte: autoria própria.

Diferentes concentrações foram identificadas pela análise da permeação do óleo de coco no interior das fibras, uma vez que diferentes perfis de permeação foram obtidos. Assim, foi possível determinar os picos que mostraram maiores quantidades de óleo permeado (Figura 67). O pico 1458 cm^{-1} foi o que melhor demonstrou a presença do óleo, com uma concentração de 27,85 (u.a.).

A sequência final dos picos que melhor mostraram a concentração do óleo nas fibras foi: 1458 > 1303 > 1123 > 552.

Figura 67: Gráfico de barra da concentração média de óleo permeado por pico marcador avaliado para o óleo de coco



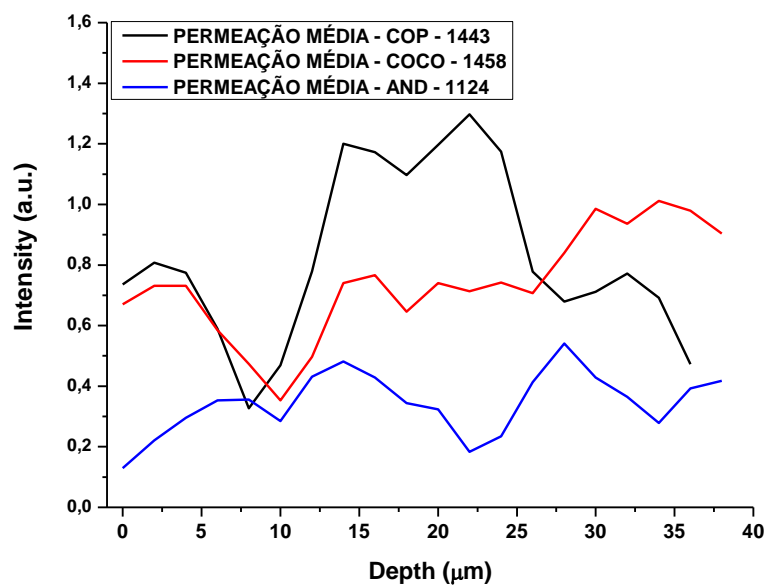
Fonte: autoria própria.

5.5 Óleos Permeados

Foi possível notar, para os melhores perfis de permeação por óleo, ou seja, considerando os picos que melhor permearam, que a concentração de óleo permeado entre os óleos de copaíba e de coco foram semelhantes, atingindo uma concentração de 30,14 (a.u.) e 27,85 (a.u.), respectivamente. Contudo, para o óleo de andiroba, foi notada uma menor concentração de óleo permeado, com um valor de 14,09 (a.u.).

Na Figura 68, podemos notar que os picos que melhor mostraram a permeação e a concentração dos óleos nas fibras capilares foram: 1443 cm^{-1} para o óleo de copaíba, 1458 cm^{-1} para o óleo de coco e 1124 cm^{-1} para o óleo de andiroba. Para todos os óleos foi possível notar a presença do óleo permeado até as camadas mais profundas avaliadas, porém, com perfis de permeação diferentes e, conseqüentemente, concentrações de óleo permeado diferentes.

Figura 68: Comparação entre os melhores perfis de permeação identificados para os óleos de copaíba, coco e andiroba.



Fonte: autoria própria.

6 DISCUSSÃO

Embora a maioria dos óleos vegetais sejam avaliados e conhecidos por suas características farmacológicas, como redução de processos inflamatórios, auxílio na cicatrização e atividade microbicida (Vermaak et al., 2011; Menezes et al., 2017; Aburjai; Natsheh, 2003; Ghazali et al., 2011; Massafera, et al., 2010), o efeito dos óleos frente à aplicação nas fibras capilares ainda tem que ser mais estudado.

A utilização de óleos em formulações cosméticas capilares vem sendo cada vez mais utilizadas, uma vez que, entre os seus efeitos, podemos citar as propriedades hidratantes, de proteção da camada cuticular, que é a responsável pela proteção das camadas internas do fio (córtex e medula), e melhorias do aspecto sensorial dos fios (Guillaume; Charrouf, 2011; Aburjai; Natsheh, 2003).

A permeação de óleos vegetais nas fibras capilares é uma importante forma de se avaliar a capacidade do óleo em atingir as camadas que as formam, permitindo assim, estimar seus possíveis efeitos. Assim, a escolha da técnica de espectroscopia Raman confocal para tais avaliações foi fundamental, uma vez que os resultados obtidos por meio da técnica permitiram uma avaliação completa, identificando as profundidades e a concentração do óleo permeado (Franzen; Windbergs, 2015; Kuzuhara, 2013; Kuzuhara, 2005).

Normalmente, a região espectral entre 400 e 1800 cm^{-1} (região da impressão digital) é vista como a informação bioquímica mais relevante sobre o material biológico, pois frequências vibracionais de aminoácidos, ácidos nucleicos, proteínas, lipídios, glicose e outros carboidratos ocorrem nesta região. No estudo, a estrutura CH_2 é uma região importante, pois demonstra a permeação do óleo no cabelo (Carvalho et al, 2020).

A utilização de um conjunto de fibras neste estudo foi relevante, uma vez que já é esperado que um produto não haja de forma igual entre as fibras capilares. Mesmo que consideremos que a composição das fibras capilares seja semelhante, as características individuais entre cada uma, bem como outros aspectos, como forma de obtenção, tratamentos prévios (quando necessário), tempo e forma de armazenamento, podem interferir no resultado da permeação. Portanto, a utilização de mais fibras permitiu que fossem identificados padrões de permeação entre elas,

obtendo, conseqüentemente, uma média de permeação mais coerente, uma vez que as fibras que não apresentaram o óleo permeado foram retiradas.

O padrão de permeação dos óleos na fibra capilar depende da sua constituição, ou seja, quanto maior a concentração lipídica, principalmente de ácidos graxos saturados e monoinsaturados, mais fácil a difusão em camadas mais profundas da fibra (Vermaak et al., 2011; Destailats; Guitard; Cruz-Hernandez, 2011; Fregonesi et al., 2009). Essa difusão ocorre através dos complexos da membrana celular (CMC), formados por proteínas, ceramidas e polissacarídeos, responsáveis pela fixação da cutícula (Wolfram, 2003). Assim, quanto mais polar e mais compacta a estrutura molecular do óleo, melhor sua permeação (HORNBY et al., 2005).

Considerando as características físico-químicas de cada óleo (avaliações não realizadas neste estudo), pudemos notar que o óleo de coco possui alto grau de saturação, o que lhe permite uma melhor permeação. Contudo, ao analisarmos os óleos de copaíba e andiroba, percebemos baixas quantidades de ácidos graxos saturados de cadeia longa em sua composição, associados a quantidades mais elevadas de ácidos graxos mono e poli-insaturados (Tappin et al., 2004; Lima et al., 2020; Alves et al., 2017; Silva, 2018; Miranda-Júnior et al., 2012), o que pode dificultar a permeação devido às características das cadeias de ácido graxo (Ruetsch, 2001; Destailats; Guitard; Cruz-Hernandez, 2011). Esta característica dos óleos de copaíba e andiroba podem ser evidenciados no espectro Raman (Figura 12), referente ao pico de 1267 cm^{-1} . Este pico é atribuído a óleos insaturados e por isso, neste estudo, foi notado com alta intensidade para o óleo de copaíba e com menor intensidade para o óleo de andiroba. Porém, para o óleo de coco, sabidamente com alta taxa de saturação, o pico não foi evidenciado.

Ao avaliarmos a permeação do óleo de copaíba e de andiroba, pudemos notar que, embora a sua constituição físico-química demonstre certa dificuldade na permeação, para ambos os casos foi notada uma permeação máxima até a profundidade final avaliada (36-40 microns). Contudo, no que diz respeito a concentração do óleo permeado, a baixa quantidade demonstrada para o óleo de andiroba, quando comparado com os óleos de coco e copaíba, podem ser entendidas pela alta concentração de ácidos graxos mono e poli-insaturados. Porém, devemos considerar que a composição do óleo de copaíba é semelhante ao óleo de andiroba no que diz respeito a concentração de ácidos graxos (Alves et al., 2017, Martins et al.,

2019), porém o óleo de copaíba apresenta terpenos, os quais têm grande capacidade de permeação (Farias, 2022; Martins, 2018).

A grande capacidade de permeação do óleo de coco evidenciada neste estudo corrobora com as informações obtidas na literatura (Alecrim et al, 2017; Martins, 2018; Dias, 2015). Contudo, devemos ressaltar que são poucos os artigos que avaliaram a permeação do óleo de coco isolado nas fibras capilares. Ainda assim, existem estudos que afirmam a capacidade do óleo de coco em evitar danos causados as fibras capilares (Rele; Mohile, 1999, Rele; Mohile, 2003; Keis et al., 2005). Além disso, devido à sua capacidade de permeação, o óleo de coco tem sido utilizado como facilitador para a penetração de drogas e outras substâncias (Viljoen et al., 2015).

No entanto, esta característica de facilitador para a penetração de outras substâncias na pele não é exclusivamente observada para o óleo de coco, mas para vários outros óleos, inclusive o óleo de copaíba (Nogueira et al., 2022, Chen et al., 2016). Desta forma, embora as características de saturação do óleo de copaíba não sejam as melhores para a permeação até camadas mais profundas da pele e da fibra capilar, neste estudo, foi observada uma permeação semelhante à evidenciada para o óleo de coco. Embora a existência de estudos avaliando a permeação do óleo de copaíba isolado em fibras capilares seja pequena, ao verificarmos que a presença de terpenos em óleos é um fator muito considerado pela capacidade de promover a absorção transcutânea de outras substâncias, ou seja, atingir até a microcirculação presente na camada dérmica, pudemos inferir que o óleo de copaíba, por possuir uma constituição baseada em terpenos (Veiga; Pinto, 2002; Tappin et al., 2004; Lima et al., 2020, Nogueira et al., 2022) possui uma grande capacidade de permeação.

O fato de ter grande quantidade de terpenos contribuído para a permeação do óleo de copaíba, pode ser evidenciado nos espectros característicos de cada óleo, presentes na Figura 12. Nota-se que o pico de 1662 cm^{-1} , predominante para o óleo de copaíba e com menor intensidade para o óleo de andiroba, não foi evidenciado de forma significativa para o óleo de coco.

Além disso, devemos considerar que a concentração média de óleo de copaíba permeado e identificado nas fibras capilares foi superior em relação ao óleo de coco, que, sabidamente, possui uma alta capacidade de permeação.

Ao relacionarmos a profundidade de permeação do óleo de andiroba em relação aos outros avaliados, também identificamos que foi até a camada mais profunda avaliada. Tal fato pode ser relacionado à quantidade de 44,36% ácidos

graxos saturados presente no óleo de andiroba, quantificado por Silva (2022). Embora a permeação em profundidade tenha sido semelhante, pudemos notar que a quantidade de óleo permeado foi inferior ao óleo de coco e de copaíba. Esta característica ou semelhança ao óleo de coco no que diz respeito ao grau de saturação também foi notado nos espectros Raman presentes na Figura 12. Nota-se que para o pico de 1124 cm^{-1} , pico atribuído a óleos saturados, a intensidade de tal foi superior para o óleo de coco e com menor intensidade para o óleo de andiroba. Contudo, este pico para o óleo de copaíba, que sabidamente possui uma baixa saturação, o pico não foi significativamente notado.

Portanto, mesmo considerando as características físico-químicas dos óleos de copaíba e de andiroba, que por possuírem uma quantidade superior de ácidos graxos insaturados em relação aos ácidos graxos saturados, que, sabidamente, por seu tamanho e sua estrutura de cadeia, tem uma maior facilidade em permear por entre as células, foi possível notar sua presença até as camadas mais profundas das fibras avaliadas. Desta forma, todas as características intrínsecas de cada óleo podem ser utilizadas de forma a promover melhorias em relação às fibras capilares bem como em outros sistemas do corpo.

7 CONCLUSÃO

A avaliação da permeação de óleos em fibras capilares é uma importante ferramenta para que se possa identificar seu comportamento. Tais informações são imprescindíveis para que se possa desenvolver produtos que gerem resultados mais precisos para cada camada que compõe a fibra capilar.

Neste estudo, foi possível notar, para todos os óleos avaliados, uma permeação até grandes profundidades (36-40 microns), indicando a presença de todos até a medula, camada mais interna da fibra. Além disso, foi possível quantificar a concentração de óleo permeado, o que mostrou uma concentração muito próxima entre o óleo de copaíba (30,14 u.a.) e de coco (27,85 u.a.). Já para o óleo de andiroba, apesar da permeação a camadas mais profundas, a concentração foi inferior quando comparado aos óleos de coco e copaíba, com um valor de 14,09 (u.a.)

Assim, este estudo veio demonstrar a eficiência dos óleos de copaíba, coco e andiroba no que diz respeito à permeação em fibras capilares, gerando informações que possam ser utilizadas para o desenvolvimento de produtos capazes de atingir camadas específicas das fibras capilares, seja considerando os efeitos já esperados para cada óleo ou utilizando-os como facilitadores para a penetração de outros elementos, dessa forma proporcionando a recuperação do cabelo danificado por atingir a medula (camada mais interna) da fibra, assim recuperando lipídios perdidos e a fibra danificada.

REFERÊNCIAS

ABRAHAM, L.S.; MOREIRA, A.M.; MOURA, L.H.; DIAS, M.F.R. tratamentos estéticos e cuidados dos cabelos: uma visão médica (parte 1). **Surgical & Cosmetic Dermatology**, v.1, n.3, p.130-136, 2009.

ABURJAI, T.; NATSHEH, F.M. Plants used in cosmetics. **Phytotherapy research**, v.17, n.9, p. 987-1000, 2003.

ACKERMANN, K. R.; KOSTER, J.; SCHLÜCKER, S. Polarized Raman microspectroscopy on intact human hair. **Journal of Biophotonics**, v.1, n.5, p.419-424, 2008.

ALECRIM, J.S.; CASTRO, J.M.; BORJA-CABRERA, G.P. Estudo de caso: avaliação dos benefícios do óleo de coco na reversão de danos capilares. **Brazilian Journal of Surgery and Clinical Research**, v.19, n.1, p.101-103, 2017.

ALVES, A.Q.; SILVA JR., V.A.; GÓES, A.J.S.; SILVA, M.S.; GODINHO, C.C.; OLIVEIRA, G.G.; ALVES, A.J. Composição de ácidos graxos em óleos vegetais e o uso potencial no tratamento de feridas. **Encontro Brasileiro para Inovação Terapêutica**, p. 359-362, 2017. Disponível em: <<https://proceedings.science/ebit/ebit-2017/trabalhos/composicao-de-acidos-graxos-em-oleos-vegetais-e-o-uso-potencial-no-tratamento-de?lang=pt-br>>. Acesso em: 22 fev. 2023.

BALOGH, T.S.; VELASCO, M.V.R.; PEDRIALI, C.A.; KANEKO, T.M.; BABY, A.R. Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção. **An. Bras. Dermatol.** v.86, n.4, p.732-742, 2011.

BABIKER, S.; MIRGHANI, M.E.S.; MATAR, SALEH, M.; KABBASHI, N.A.; ALAM Md. Z.; MARIKKAR, J.M.N. Evaluation of antioxidant capacity and physicochemical properties of Sudanese baobab (*Adansonia digitata*) seed- oil. **International Food Research Journal** n.24, p. 441-S445, 2017.

BERTOLDO, DM. Espectroscopia Raman de baixa frequência – THZ-Raman. **Holos**, v. 2, p. 1-11, 2020.

BIZZO, H.R.; HOVELL, A.M.; REZENDE, C.M. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectiva. **Quim. Nova**, v.32, n. 3, 588-594, 2009.

BHUSHAN B. Nanoscale characterization of human hair and hair conditioners. **Progress in Materials Science**, v. 53, n.4, p. 585-710, 2008.

BUTLER, H.J.; ASHTON, L.; BIRD, B.; CINQUE, G.; CURTIS, K.; DORNEY, J.; ESMONDE-WHITE, K.; FULLWOOD, N.; GARDNER, B.; MARTIN-HIRSCH, P.L.; WALSH, M.; McAINSH, M.R.; STONE, N.; MARTIN, F.L. Using Raman spectroscopy to characterize biological materials. **Nature Protocols**, v. 11, n. 4, p. 664- 687, 2016.

CARVALHO, L.F.C.S.; DOS SANTOS, L.; BORNNIER, F.; O'CALLAGHAN, K.; O'SULLIVAN, J.; FLINT, S.; NETO, L.P.M.; MARTIN, A.A.; LYNG, F.M.; BYRNE, H.J.

Can ethanol affect the cell structure? A dynamic molecular and Raman spectroscopy study. **Photodiagnosis Photodyn Ther.**, v.30, 101675, 2020.

CHEN, J.; JIANG, Q.D.; CHAI, Y.P.; ZHANG, H.; PENG, P.; YANG, X.X. Natural Terpenes as Penetration Enhancers for Transdermal Drug Delivery. **Molecules**, v. 11, p. 1709, 2016.

DEEN, A. et al. Chemical composition and health benefits of coconut oil: an overview. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 101, n. 6, p. 2182–2193, 2021.

DESTAILLATS, F.; GUITARD, M.; CRUZ-HERNANDEZ, C. Identification of 6-monounsaturated fatty acids in human hair and nail samples by gas-chromatography–mass-spectrometry using ionic-liquid coated capillary column. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, p. 9384–9389, 2011.

DIAS, M.F.R.G.; ALMEIDA, A.M.; CECATO, P.M.R.; ADRIANO, A.R.; PICHLER, J. The shampoo pH can affect the hair: myth or reality? **Int. J. Trichology**. v. 6, n.3, p.95 - 99, 2014.

DIAS, M.F.R.G. Hair cosmetics: an overview. **International Journal of Trichology**, v.7, p. 2-15, 2015.

DUPRES, V.; LANGEVIN, D.; GUENOUN, P.; CHECCO, A.; LUENGO, G.; LEROY, F. Wetting and electrical properties of the human hair surface: Delipidation observed at the nanoscale. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.306, p.34-40, 2007.

FARIAS, I.L.N. **Avaliação de óleos vegetais sobre o brilho e resistência dos fios capilares submetidos a tratamentos químicos** (2022). Trabalho de conclusão de curso para obtenção de título de Bacharel em Química Industrial pela Universidade Federal da Paraíba. 60 fl., 2022.

FELIPE, L. O.; BICAS, J. L. Terpenos, aromas e a química dos compostos naturais. **Química Nova**, v. 39, n. 2, p. 120-130, 2017.

FERNÁNDEZ-PEÑA, L.; GUZMÁN, E. Physicochemical aspects of the performance of hairconditioning formulations. **Cosmetics**, v. 7, n. 2, p. 1–21, 2020.

FEUGHELMAN, M. Natural Protein Fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 83, n.3, p.489–507, 2002.

FOOD INGREDIENTS BRASIL. Dossiê Óleos, **Revista-fi**, Edição, 31, p.42-56, 2014.

FRANZEN, L.; WINDBERGS, M. Applications of Raman spectroscopy in skin research — From skin physiology and diagnosis up to risk assessment and dermal drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 89, p. 91–104, 2015.

FREGONESI, A.; SCANAVEZ, C.; SANTOS, L.; DE OLIVEIRA, A.; ROESLER, R.; ESCUDEIRO, C.; MONCAYO, P.; DE SANCTIS, D.; GESZTESI, J.L. Brazilian oils and butters: The effect of different fatty acid chain composition on human hair physicochemical propertie **J. Cosmet. Sci.**, v.60, p. 273–280, 2009.

GARCEZ, F.R.; GARCEZ, W.S.; HAMERSKI, L.; MIGUITA, C.H. Fenilpropanóides e outros constituintes bioativos de *Nectandra megapota*. **Química Nova**, v.32, n.2, 407-411, 2009.

GHAZALI, H.M.; MOHAMMED, A.S. Moringa (*Moringa oleífera*) Seed oil: composition, nutritional, aspects and health attributes. **Nuts and Seeds in Health and Disease Prevention**, p. 787 -793, 2011.

GUILLAUME, D.; CHARROUF, Z. Argan oil. **Alternative Medicine Review**, v.16, n.3, p. 275-279, 2011.

HARTMANN, T. From waste products to ecochemicals: fifty years research of plant secondary metabolism. **Phytochemistry**, v. 68, p. 2831-2846, 2007.

HORNBY, S.B., et al. Mapping penetration of cosmetic compounds into hair fibers using time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS). **International Journal of Cosmetic Science**, v.27, p.299-300, 2005.

JENTZSCH, P.V.; RAMOS, L. A.; CIOBOTĂ, V. Handheld Raman Spectroscopy for the Distinction of Essential Oils Used in the Cosmetics Industry. **Cosmetics**, v.2, p. 162-176, 2015.

KEIS, K., et al. Investigation of penetration abilities of various oils into human hair fibers. **J. Cosmet.Sci.**, v.56, p.283-295, 2005.

KELCH, A.; WESSEL, S.; WILL, T.; HINTZE, U.; WEPF, R.; WISENDANGER, R. Penetration pathways of fluorescent dyes in human hair fibres investigated by scanning near-field optical microscopy. **Journal of Microscopy**, v. 200, 179-186, 2000.

KOMANE, B.M.; VERMAAK, I.; KAMATOU, G.P.; SUMMERS, B.; VILJOEN, A.M. Beauty in Baobab: a pilot study of the safety and efficacy of *Adansonia digitata* seed oil. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 27, n.1, p. 1-8, 2017.

KRIVORUCHKO, A.; NIELSEN, J. Production of natural products through metabolic engineering of *Saccharomyces cerevisiae*. **Current Opinion in Biotechnology**. v. 35, p. 7-15, 2015.

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

KUZUHARA, A. Analysis of structural changes in permanent waved human hair using Raman spectroscopy. **Biopolymers**, v.85, p.274–283, 2006.

KUZUHARA, A.; FUJIWARA, N.; HORI, T. Analysis of Internal Structure Changes in Black Human Hair Keratin Fibers with Aging Using Raman Spectroscopy. **Biopolymers** v.87, p.134-140, 2007.

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

LAI-CHEONG, J. E.; McGRATH, J.A. Structure and function of skin, hair and nails. **Basic Science. Medicine**, v.41, n.6, p.317-320, 2013.

LEONARD, E. C. High-erucic vegetable oils. **Industrial Crops and Products**, v.1, p.119-123, 1993.

LIMA, M.C.F.; CAVALCANTE, S.F.A.; WIEDEMANN, L.S.M.; VIEGA JR, V.F. Caracterização e controle de qualidade de óleos de copaíba (*Copaifera* sp.) utilizando detecção de marcadores por fator de retenção relativa em HPTLC. **Química Nova**, v. 43, n. 7, p. 878-883, 2020.

LUBBE, A.; VERPOORTE, R. Cultivation of medicinal and aromatic plants for specialty industrial materials. **Industrial Crops and Products**, v.34, p.785-801, 2011.

LV, M.Y; ZHANG, X.; REN, H.R. et al. A rapid method to authenticate vegetable oils through surface-enhanced Raman scattering. *Sci. Rep.*v.6, 23405, 2016.

MACHADO, M.T.C.; MELLO, B.C.B.S.; HUNINHRT, M.D. Evaluation of pequi (*Caryocar Brasiliense* Camb.) aqueous extract quality processed by membranes. **Food and Bioproducts Processing**, v.95, p. 304-312, 2015.

MAHMOOD; K.T.; MUGAL, T.; HAQ, I.U. Moringa oleifera: a natural gift-A review. **J. Pharm. Sci. & Res.**, v..2, n.11, p. 775-781, 2010.

MARTÍ, M.; RAMIREZ, R.; MANICH, M.; CODERCH, L.; PARRA, J. L. Thermal analysis of merino wool fibres without internal lipids. **Journal of Applied Polymer Science**, v.104, p. 545-551, 2007.

MARTINS, Q.S.; AGUIRRE, C.A.; FARIA. J.L.B. Approach by Raman and infrared spectroscopy in three vegetable oils from the Brazilian Amazon. **Revista Mexicana de Física**, v. 65, p.328–332, 2019.

MARTINS, S. Óleo de Coco: O guia científico definitivo para Cabelos e Pele (2018). Disponível em: <<https://www.entreapele.com.br/post/2018/02/28/guiacientifico-definitivo-do-oleo-de-coco-cabelos-e-pele>>. Acesso em: 22 fev. 2023.

MASSAFERA, G.; COSTA, T. M. B.; OLIVEIRA, J. E. D. Composição de ácidos graxos do óleo do mesocarpo e da semente de cultivares de abacate (*Persea americana*, Mill.) da região de Ribeirão Preto, SP. *Alimentos e Nutrição* (Brazilian Journal of Food and Nutrition), v. 21, n. 2, p. 325-331, 2010.

MENEZES, P.M.N.; BRITO, M.C.; LUCCHESI, A.M.; LIMA, J.T.; RIBEIRO, L.A.A.; SILVA, F.S. Atividade farmacológica de óleos essenciais no sistema respiratório: Uma revisão sistemática de estudos pré-clínicos. **Revista Eletrônica de Farmácia**, v. 14, n. 3, p. 16-31, 2017.

MIRANDA-JÚNIOR, R. N. C.; DOLABELA, M. F.; SILVA, M. N.; PÓVOA, M. M.; MAIA, J. G. S. Antiplasmodial activity of the andiroba (*Carapa guianensis* Aubl., Meliaceae) oil and its limonoid-rich fraction. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 142, n. 3, p. 679-683, 2012. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jep.2012.05.037>.

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

MCMULLEN, R. L.; ZHANG, G.; GILLECE, T., Quantifying hair shape and hair damage induced during reshaping of hair. **J. Cosmet. Sci.**, v.66, p.379-409, 2015.

MOVASAGHI, Z.; REHMAN, S.; REHMAN, I. U. Raman Spectroscopy of Biological Tissues. **Applied Spectroscopy Reviews**, v.42, p. 493–541, 2007.

NARAYANAN, D.L.; SALADI, R.N.; FOX, J.L. Review: Ultraviolet radiation and skin câncer. **International Journal of Dermatology**, v. 49, p.978–986, 2010.

NOGUEIRA-DE-ALMEIDA, C.A.; UED, F.V.; ALMEIDA, C.C.J.N.; ALMEIDA, A.C.F.; CIAMPO, L.A.D.; FERRAZ, I.S.; SILVA, L.F.O.; ZAMBOM, C.R.; OLIVEIRA, A.F. Perfil nutricional e benefícios do azeite de abacate (*Persea americana*): uma revisão integrativa. **Braz. J. Food Technology**, v. 21, p.1-12, 2018.

NOGUEIRA, R.J.L.; GRAZUL, R.M.; FILHO, A.A.S.; NASCIMENTO, J.W.L. Evaluation of copaiba oil as enhancer of ibuprofen skin permeation. **Braz. J. Pharm. Sci.**, v. 58, p. e19548, 2022.

PHILIPPIDIS, A.; POULAKISA, E.; PAPADAKIA, A.; VELEGRAKISA, M. Comparative Study using Raman and Visible Spectroscopy of Cretan Extra Virgin Olive Oil Adulteration with Sunflower Oil. **Analytical Letters**, v. 50, n. 7, p.1182–1195, 2017.

PHONG, C.; LEE, V.; YALE, K; SUNG, C.; MESINKOVSKA, N. Coconut, castor, and argan oil for Hair in Skin of Color Patients: A Systematic Review. **Journal of drugs in dermatology: JDD**, v.21, n.7, p. 751-757, 2022.

PUDNEY, P.D.A.; BONNIST, E.Y.M.; MUTCH, K.J.; NICHOLLS, R.; RIELEY, H.; STANFIELD, S. Confocal Raman Spectroscopy of Whole Hairs. **Applied Spectroscopy**, v. 67, n.12, p.1408-1416, 2013.

RICHENA, M.; SILVEIRA, M. REZENDE, C.A.; JOEKES, I. Yellowing and bleaching of grey hair caused by photo and thermal degradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 138, p. 172-181, 2014.

RELE, A.S.; MOHILE, R.B. Effect of coconut oil on prevention of hair damage. **Journal of Cosmetic Science**, v. 50, p. 327-339, 1999.

RELE, A.S.; MOHILE, R.B. Effect of mineral oil, sunflower oil, and coconut oil on prevention of hair damage. **Journal of Cosmetic Science**, v. 54, p. 175-192, 2003.

ROBARDS, K.; PRENZLER, P.; RYAN, D.; Zhong, H. Camellia Oil and Tea Oil. **Gourmet Special Oils and Health Promoters**, p. 313-343, 2009.

ROBBINS, C.R. Chemical and physical behavior of human hair. 4 ed. Springer Verlag, New York, 2002

RUETSCH, S.B., KAMATH, Y.K., RELE, A.S., MOHILE, R.B. Secondary ion mass spectrometric investigation of penetration of coconut and mineral oils into human hair fibers: Relevance to hair damage. **J. Cosmet. Sci.**, v.52, n.3, p.169-184, 2001.

RUCHITA, S.D.; AGRAWAL, Y.K. Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications. **Vibrational Spectroscopy**, v.57, p.163-176, 2011.

SACCARDO, L. A. C.; SILVIA, R. H. Possíveis danos e toxicidades na incompatibilidade de químicas capilares. **Research, Society and Development**. v. 4, n.11, p. 1-11, 2022.

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

SCHÖNEMANN, A.; EDWARDS, H,G,M. Raman and FTIR microspectroscopic study of the alteration of Chinese tung oil and related drying oils during ageing. **Anal. Bioanal. Chem.**, 400, p.1173–1180, 2011.

SHAO, D.; VENKITASAMY, C.; LI, XUAN.; PAN, ZHONGLI.; SHI, J.; WANG, B.; TEH, H.E.; MCHUGH, T.H. Thermal and storage characteristics of tomato seed oil. **LWT - Food Science and Technology**, v. 63, n. 1, p. 191–197, 2015.

SIENIAWSKA, E.; SWIATEK, L.; RAJTAR, B.; KOZIOT, E.; POLZ-DACEWICZ, M.; SKALICKA-WOZNIAK, K. Carrot seed essential oil—Source of carotol and cytotoxicity study. **Industrial Crops and Products**, v.92, p. 109-115, 2016.

SILVA, L.R. Propriedades físico-químicas e perfil dos ácidos graxos do óleo da andiroba. **Nativa**, v. 6, n. 2, p. 147-152, 2018.

SILVA, S.R.F.; MELO, K.C.; MOURA, A.A.S.; GATTI, L.C.P.; COSTA, C.E.F.; NASCIMENTO, L.A.S. Caracterização dos parâmetros físico-químicos dos óleos de andiroba e pracaxi. 2022. In: 35º Congresso Latino-americano de Química e 61º Congresso Brasileiro de Química. Disponível em: <[TALARI, A.C.S.; MOVASAGHI, Z.; REHMAN, S.; REHMAN I. U. Raman Spectroscopy of Biological Tissues. **Applied Spectroscopy Reviews**, v.50, n.1, p. 46-111, 2015.](https://www.abq.org.br/claq/trabalhos_aceitos_detalhes,881.html#:~:text=Na%20su a%20composi%C3%A7%C3%A3o%20o%20%C3%B3leo,relado%20por%20Silva%20(2018).> Acesso em: 27 fev. 2023.</p></div><div data-bbox=)

TAPPIN, M.R.R.; PEREIRA, J.F.G.; LIMA, L.A.; SIANI, A.C.; MAZZEI, J.L.; RAMOS, M.F.S. Análise química quantitativa para a padronização do óleo de copaíba por

cromatografia em fase gasosa de alta resolução. **Química Nova**, v. 27, n. 2, 236-240, 2004.

TAPPIN, M. R. R.; NAKAMURA, M. J.; SIANI, A. C.; LUCCHETTI, L. Development of an HPLC method for the determination of tetranortriterpenoids in *Carapa guianensis* seed oil by experimental design. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v.48, n.4, p.1090-1095, 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpba.2008.08.027>.

VEIGA JR, L.V. F.; PINTO, A.C. O gênero *Copaifera* L. **Química Nova**, v. 25, n. 2, 273-286, 2002.

VELASCO, M.V.R.; DIAS, T.C.S.; FREITAS, A.Z.; VIEIRA JUNIOR, N.D.; PINTO, C.A.V.O.; KANEKO, T.M.; BEBÊ, A.R Hair fiber characteristics and methods to evaluate hair physical and mechanical properties. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**. V. 45, n. 1, p. 153-162, 2009.

VERMAAK, I.; KAMATOU, G.P.P.; KOMANE-MOFOKENG, B.; VILJOEN, A.M.; BECKETT, K. African seed oils of commercial importance - **Cosmetic applications**. **South African Journal of Botany**, v.77, p. 920–933, 2011.

VILJOEN, J.M.; COWLEY, A.; DU PREEZ, J.; GERBER, M.; DU PLESSIS, J. Penetration enhancing effects of selected natural oils utilized in topical dosage forms. **Drug Development and Industry Pharmacy**, v. 41, p. 2045-2054, 2015.

WAGNER, R. C. C.; KIYOHARA, P.K.; SILVEIRA, M.; JOEKES, I. Electron microscopic observations of human hair medulla. **Journal of Microscopy**, v. 226, n. 1, p. 54-63, 2007.

WILLIAMS, A.C.; EDWARDS, H.G.M., BARRY, B.W. Raman Spectra of Human Keratotic Biopolymers: Skin, Callus, Hair and Nail. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.25, p.95-98, 1994.

WOHLMAN et al. **Reconstituted meadowfoam oil in personal care applications**. U.S. Número da patente, n, 6,013,818, 2001.

WOLFRAM, L.J. Human hair: A unique physicochemical composite. **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 48, n.6, p. 106-114, 2003.

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

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

YANG, J.; PENG, B.; WANG, M.; ZOU, X.; YIN, Y.; DENG, Z. Characteristics, and emulsifying properties of two protein fractions derived from the emulsion formed during aqueous extraction of *Camellia* oil. **Food Hydrocolloids**, v. 87, p. 644-652, 2019.

YUAN, H.; ZHANG, J.; NAGESWARAN, D.; LI, L. Carotenoid metabolism and regulation in horticultural crops. **Nature Review: Horticulture Research**. v. 2, p.1-11, 2015.

ZANATTA, C.F.; MITJANS, M.; URGATONDO, V.; ROCHA-FILHO, P.A.; VINARDELL, M.P. Photoprotective potential of emulsions formulated with Buriti oil (*Mauritia flexuosa*) against UV irradiation on keratinocytes and fibroblasts cell lines. **Food and Chemical Toxicology**, v.48, p. 70–75, 2010.