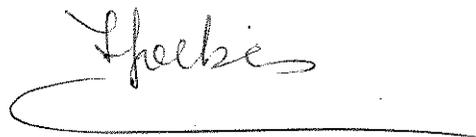


Este exemplar corresponde a redação final
da Tese defendida por Graziella
Ciraramella Moita e aprovada pela
comissão julgadora.

Campinas, 31 de maio de 1989.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE CABELO:
AVALIAÇÃO DE INTERAÇÕES COM CORANTE E
SURFACTANTES

Tese de Mestrado

Graziella Ciraramella Moita

Orientadora: Profa. Dra. Inés Joekes

Campinas

1989

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Aos meus pais, Libero e Eunice,
minhas irmãs, Maria Lúcia e Delia
e ao Moita, pelo estímulo, apoio
e compreensão.

AGRADECIMENTOS

- A minha orientadora Inés,
- Ao CNPq e à CAPES pela bolsa de estudos,
- À Johnson & Johnson que, através de um convênio, direcionou o caminho deste trabalho e, particularmente, ao Sr. Kenji Hata com quem tive contato direto,
- Ao Adley, pelo auxílio no uso do medidor de área superficial,
- Ao professor Yoshitaka Gushikem e seus orientados, por permitirem o uso do espectrocolorímetro de seu laboratório,
- Ao Ricardo, pela sua amizade e sugestões,
- Aos colegas de laboratório, em particular a Ana Maria e Ana Marta,
- A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram durante a realização deste trabalho.

O ser humano dá grande importância a seus cabelos, o que é confirmado pela grande variedade de produtos cosméticos e farmacêuticos, cujas funções vão desde a simples limpeza a tentativas de restauração de cabelos danificados, até a medicamentos para queda, calvície e outras doenças.

Este trabalho concentrou-se na utilização de técnicas consagradas para avaliação dos efeitos de agentes externos sobre o cabelo humano; são elas: determinação da capacidade de adsorção, determinação da concentração residual de surfactantes por medidas de densidade e análise da estrutura interna através da espectroscopia no infravermelho (IV).

A capacidade de adsorção é convenientemente medida através da adsorção de azul de metileno (AM) em solução aquosa por 6 h a 0°C. Estimativas da superfície específica, através de dados de adsorção fornecem: 5,79 m²/(g de cabelo), em solução não tamponada, e 2,26 m²/(g de cabelo) em solução tamponada a pH = 4,00. Foi estudada a dessorção do AM do cabelo; usando-se soluções 10⁻³% P/V de surfactantes, por 12 h a 0°C. Dessorveu-se a porcentagem indicada: para SDDS, 7,1%; para CTAB, 38,4%; para Triton X-100, 1,3% e para Anfotérico Betáinico (AB), 11,6%.

Medidas de densidade de soluções mostraram-se eficientes para determinação de concentração de surfactante. Mediu-se as quantidades adsorvida e dessorvida no cabelo lavado, em experiências controladas, com soluções do surfactante. A quantidade dessorvida durante o enxague foi de 13%, no cabelo lavado com solução 0,1% de AB, e 3% no cabelo lavado com solução 1,0% de AB.

Foram obtidos espectros no IV a partir de pastilhas de KBr. Espectros obtidos de cabelo finamente cortado e peneirado, mostram-se bastante reproduzíveis e bem resolvidos. A técnica não permite observar alterações químicas após a adsorção de surfactantes. Entretanto observa-se alterações por irradiação com UV, devido a oxidação das pontes de dissulfeto, caracterizada pelo aparecimento de uma banda a 1035 cm⁻¹.

The human being give great importance to their hair, which is confirmed by the large variety of cometic and pharmaceutc products whose functions cover from mere cleaning to restoration attempts for damaged, falling hair, baldness and several other illnesses.

This work has been directed toward the utilization of well-known techniques of evaluation of the effects external agents upon human hair. Theses techniques are: determination of adsorption capacity, surfactant residue concentration by density measurement and internal structure analysis through infrared spectroscopy (IR).

The adsorption capacity is conviniently measured by the adsorption of Methylene Blue (MB) from aqueous solution after 6 hours at 0°C. Estimation of specific surface through adsorption data supllly: 5,79 m²/g of hair and 2,26 m²/g in buffered solution at pH=4,00. The MB desorption of hair was studied using surfactant solutions 10⁻³% W/W after 12 hours at 0°C; the percentages are: for SDDS, 7,15%; for CTAB, 38,4%; for Triton X-100, 1,3%, and for Betainic Anphoteric (BA), 11,6%.

Solutions density measurements are efficient for concentration determation to calculate the surfactant residue in hair, after controled cleaning experiments, carried on with BA solutions. Surfactant desorption during rinse is 13 % after washing with 0,1% W/W aqueus BA ande 3% after washing with 1,0 W/W aqueous BA.

IR spectra were obtained from KBr pellets. The spectra obtained from finely cut and sieved hair show good relolution an higt reproducibility. This prparation method is not sensitive enough to show any difference between clean hair and submitted to severe surfactant treatment. However, the IR spectra obtained from ultraviolet light irradiated hair, show the appearance of an absorption band at 1035 cm⁻¹, arising from the S=O bond formed by photoxidation.

ÍNDICE

Resumo	I
Abstract	II
Capítulo 1 - Introdução	1
1.1 - A queratina	1
1.2 - O cabelo	3
1.3 - Alterações do cabelo devido a ação de agentes externos	10
1.4 - Propriedades do cabelo	13
1.5 - Propriedades Superficiais do cabelo	15
1.6 - Adsorção	21
1.7 - O azul de metileno	37
1.8 - Objetivo	40
Capítulo 2 - Parte Experimental	42
2.1 - Materiais e Equipamentos	42
2.1.1 - Materiais	42
2.1.2 - Equipamentos	43
2.2 - Métodos	43
2.2.1 - Método BET	43
2.2.1.1 - Preparo da amostra	44
2.2.1.2 - Ativação da amostra	45
2.2.1.3 - Calibração da resposta do aparelho	46
2.2.1.4 - Medida de adsorção física	46
2.2.2 - Método de adsorção de azul de metileno	47

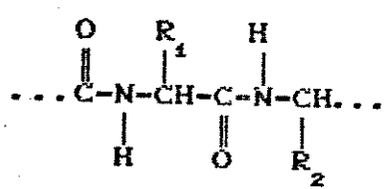
2.2.2.1 - Curva de calibração	47
2.2.2.2 - Preparo da amostra	48
2.2.2.3 - Pesagem da amostra	48
2.2.2.4 - Preparo das soluções de azul de metileno	48
2.2.2.5 - Experimentos de Cinética e variação da temperatura de adsorção	49
2.2.2.6 - Experimentos para obtenção da isoterma de adsorção	49
2.2.2.7 - Experimentos para obtenção da isoterma de adsorção em solução tamponada	50
2.2.2.8 - Experimentos de dessorção de azul de metileno	50
2.2.3 - Determinação da concentração de surfactante	51
2.2.3.1 - Curva de calibração	51
2.2.3.2 - Tratamento da amostra e medida de densidade	52
2.2.4 - Espectroscopia no infravermelho	52
2.2.4.1 - Obtenção do espectro	52
2.2.4.2 - Espectro no infravermelho de cabelo tratado com SDDS	53
2.2.4.3 - Espectro no infravermelho de cabelo submetido à radiação ultravioleta	53
Capítulo 3 - Resultados	54
3.1 - Método BET	54
3.2 - Método de adsorção de corante	55
3.2.1 - Adsorção de azul de metileno em cabelo humano em função do tempo e temperatura	55
3.2.2 - Isoterma de adsorção e cálculo da área superficial	73
3.2.3 - Dessorção de azul de metileno	86

3.3 - Determinação da concentração de surfactante	96
3.4 - Espectroscopia no infravermelho	98
Capítulo 4 - Discussão	105
4.1 - Método BET	105
4.2 - Método de adsorção de corante	107
4.2.1 - Adsorção de azul de metileno em função da amostra, tempo e temperatura	107
4.2.2 - Considerações para a escolha da isoterma de adsorção	115
4.2.3 - Isoterma de adsorção e avaliação da área superficial	118
4.2.4 - Dessorção de azul de metileno da superfície	121
4.3 - Determinação da concentração de surfactante	124
4.4 - Espectroscopia no infravermelho	125
4.5 - Perspectivas	129
Capítulo 5 - Conclusão	130
5.1 - Avaliação da área superficial	130
5.2 - Determinação da concentração de surfactante	131
5.3 - Espectroscopia no infravermelho	132
Referências	133

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 - A QUERATINA

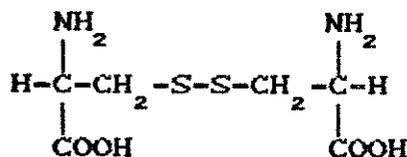
A queratina é o material constituinte da pele, cabelo, lã, unha, chifre, escama, pena e casco. Ela é um polímero formado por cadeias polipeptídicas, que são produtos de condensação de aminoácidos [1-4]. Pode ser representada genericamente por:



onde R₁ e R₂ indicam as cadeias laterais de aminoácidos. Os vários tipos de queratina existentes são resultantes das diferentes proporções em que se encontram distribuídos os vinte aminoácidos, além das diferenças estruturais e morfológicas [5].

A principal característica da queratina é a existência de alto teor de enxofre devido a presença de resíduos de cistina, o qual possui dois grupos amino e dois carboxílicos, o que permite que este aminoácido faça parte de duas cadeias protéicas que assim ficam unidas através de uma ligação covalente via ponte de dissulfeto.

Cerca de 10% dos resíduos de aminoácido da queratina são responsáveis por essas ligações de dissulfeto, que confere estabilidade química e física a essa proteína.



cistina

A um nível molecular, as fibras de α -queratina não devem ser consideradas apenas como uma rede de cadeias polipeptídicas cruzadas através das ligações de dissulfeto, mas também com pontes de hidrogênio e atração de van der Waals intra e inter cadeias. Existem ainda interações Coulombicas entre cadeias laterais básicas (lisina, arginina e histidina) e ácidas (ácido aspartico e glutâmico) [1].

As fibras de queratina são formadas por regiões organizadas (cristalinas) e outras menos ordenadas (amorfas). Na região amorfa há liberdade de movimentos dos componentes moleculares dentro da fibra, tornando essa região mais móvel e conseqüentemente menos ordenada, o que permite a absorção de água, álcoois e outras moléculas pequenas [1]. A região cristalina possui baixo teor de enxofre, e a amorfa alto teor de enxofre [1,4], e um maior número de pontes de dissulfeto.

Uma outra característica da queratina é sua capacidade de absorver água, porém há muita controvérsia quanto a forma em que isso ocorre. Segundo alguns autores [5-7] a água é primeiramente ligada através das cadeias laterais da queratina (por exemplo nos resíduos ácidos). A essa camada de água liga-se uma segunda camada através de pontes de hidrogênio. Do mesmo modo, forma-se uma terceira camada e assim por diante até, que as moléculas de água estejam tão afastadas da cadeia peptídica que possam ser

consideradas água livre. Assim, tem-se moléculas de água ligadas a sítios polares, outras ligadas menos fortemente a esses sítios e, por fim, a água livre, que pode congelar a baixas temperaturas.

1.2 - O CABELO

Os cabelos não possuem cor, nem características estruturais e morfológicas constantes, mas elas variam de acordo com a sua localização no corpo do indivíduo e com sua idade.

Os cabelos podem ser lisos, crespos, duros, macios, longos, curtos, espessos, finos, coloridos ou brancos [9].

Cabelos de crianças (0 a 9 anos) possuem diâmetro menor que os de adultos, além disso, são mais arredondados e mais claros [10,11].

No decorrer da vida de um indivíduo desenvolvem-se três tipos de cabelo: lanugo ou primário, velos ou secundário e terminal ou terciário [12,13]. O primeiro, normalmente, existe apenas durante a vida intra-uterina. Ele é fino, macio, relativamente longo, amedulado e, em geral, não pigmentado. Seu crescimento se dá por volta da 20^a semana e sua queda entre a 32^a e a 36^a semanas de vida do feto. Após a queda do lanugo, desenvolve-se em quase todo o corpo (exceto nas palmas das mãos, solas dos pés e onde já exista raiz para o cabelo terminal) um segundo tipo de cabelo que é fino, curto (menor que 1 cm) e que contém pouca ou nenhuma pigmentação. Desenvolve-se também o cabelo terminal nas regiões do couro cabeludo, sobrancelhas e cílios. Ele é pigmentado, relativamente longo e possui medula. Este é o cabelo terminal primário. O cabelo terminal secundário

desenvolve-se durante a puberdade devido a ação de hormônios.

O cabelo é uma estrutura epidermal especializada que consiste de raiz, dentro da derme, e uma haste que se projeta acima da superfície. É uma estrutura morta, composta de células queratinizadas, as quais são compactamente cementadas, crescendo em tubo para fora da epiderme, o folículo capilar [8,13], o qual se encontra na derme.

Os folículos são contínuos com a superfície da epiderme através do canal pilárico. Eles são inclinados. Possuem seu maior diâmetro na região basal onde são dilatados, com formato de cebola, chamado bulbo. A cavidade interna do bulbo é completamente preenchida com um tecido conectivo de papila dermal. A parte superior do folículo que se estende da entrada do ducto da glândula sebácea até a superfície é o canal pilárico. Abaixo da glândula sebácea, formando um ângulo obtuso com a superfície, está o nervo eretor do pelo (figura 1.1).

É no folículo que ocorre a queratinização, ou seja, transformação de grupos sulfídrico em pontes de dissulfeto.

A haste do cabelo é um cilindro longo e altamente organizado de células queratinizadas as quais são orientadas e bioquimicamente estruturadas, ela resiste a forças degenerativas tais como: tensão, fricção e radiação ultravioleta [12]. Ela consiste de três camadas: medula, córtex e cutícula.

A tabela 1.1 apresenta a composição das duas principais partes do cabelo: o córtex e a cutícula.

A medula [9,12,13,15,16] é o componente localizado na parte central do cabelo. Em cabelos humanos finos ela é normalmente ausente, e em cabelos grossos ela pode ser contínua,

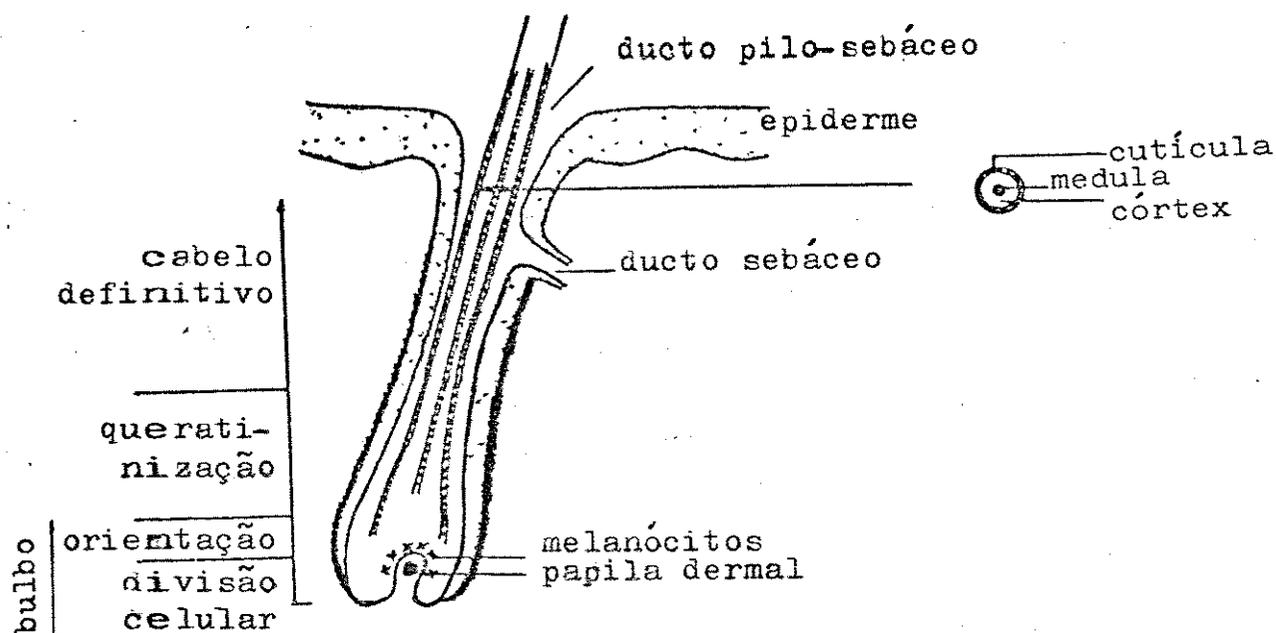


Figura 1.1 - Estrutura do folículo do cabelo na fase de crescimento [12]

descontínua ou fragmentada.

A medula é formada por numerosas células queratinizadas conectadas de forma imprecisa. Quando de sua formação, são produzidos numerosos vacúolos (espaço inter e intracelulares cheios de ar) que são responsáveis, em grande extensão, pelo brilho e tons de cor do cabelo devido a reflexão da luz. A medula não é responsável por nenhuma propriedade química ou mecânica do cabelo.

A medula de cabelo de criança é mais fragmentada que a de cabelo de adulto [10,11].

O córtex [9,12,13,15,16] é a parte mais volumosa do cabelo. É formado por longas células queratinizadas, fusiformes, dispostas longitudinalmente e cementadas umas às outras. A estrutura interna dessas células é altamente complexa.

Tabela 1.1 - Composição química do cabelo humano [14]

aminoácido	concentração (μ molar g^{-1})		
	cabelo (volume todo)	cutícula	córtex (calculado)
ácido cistínico	32	59	27
ácido aspártico	339	300	416
treonina	554	412	580
serina	967	1628	850
ácido glutâmico	916	848	930
prolina	588	900	532
glicina	437	836	368
alanina	347	500	370
meia-cistina	1435	1880	1350
valina	405	644	374
metionina	13	39	9
isoleucina	174	186	172
leucina	457	404	466
tirosina	158	134	162
fenilalanina	124	115	126
lisina	196	331	172
histidina	62	53	65
arginina	466	289	496

Os fios de cabelo são formados por feixes paralelos de microfibrilas, cada qual constituída por fibras mais delgadas (microfibrilas) que consistem, por sua vez, de feixes paralelos de filamentos protéicos ordenados ao longo de um único eixo (protofibrilas) [17].

As protofibrilas são provavelmente compostas por três cadeias α -helicoidais de α -queratina. Seu diâmetro é aproximadamente 20 Å. Essas protofibrilas são agrupadas dando origem às microfibrilas, cujo diâmetro é cerca de 80 Å. As microfibrilas são embebidas em uma matriz protéica de alto teor de enxofre e não organizada. As microfibrilas são compactadas em feixes, tendo um diâmetro de aproximadamente de 2000 Å [17] (figura 1.2).

No córtex podem ainda ser encontrados pequenos espaços cheios de ar. Eles são maiores e mais numerosos em cabelos grossos, sendo mais volumosos nas proximidades da raiz do cabelo, desaparecendo nas pontas.

Em cabelos pigmentados, grânulos de melanina são distribuídos longitudinalmente nas células do córtex. Na ausência de pigmento o cabelo apresenta-se translúcido.

A camada externa do fio de cabelo é a cutícula [9,12-16]. Origina-se no folículo como uma camada celular única, que se torna inclinada e passa por um estágio de completa queratinização. Sobrepondo-se uma sobre outra, dão origem a uma estrutura semelhante a um telhado, conferindo à cutícula uma estrutura de multicamadas (6 a 10). As células sobrepostas apresentam uma margem livre na superfície, orientada na direção da ponta do fio. Elas têm 45 μ de comprimento e 0,5 a 1,0 μ m de espessura. Essas

células são translúcidas, livres de pigmentação (figura 1.3).

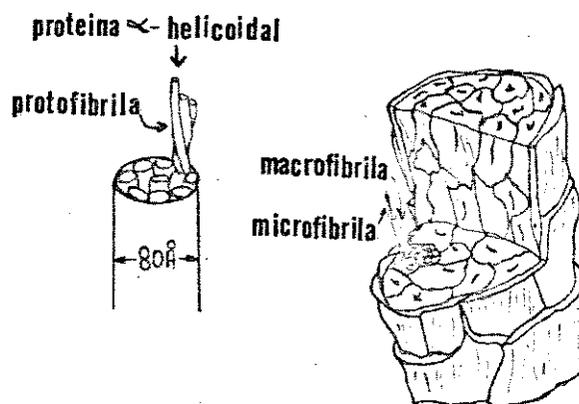


Figura 1.2 - Diagrama da estrutura do cabelo [15]

A cutícula, como um todo, possui um alto teor de enxofre [11].

A exocutícula contém uma concentração de enxofre maior que a endocutícula, e também possui um número maior de ligações cruzadas de dissulfeto (devido a cistina). Parece que na cutícula não há nenhuma orientação preferencial em direção ao comprimento da fibra. Além disso, o grande número de pontes de dissulfeto e o conteúdo relativamente alto de prolina serve para reforçar a idéia de que a cutícula é essencialmente não cristalina.

Cada célula individual de cutícula é circundada por uma fina membrana (25 Å), a epicutícula, cuja constituição protéica é similar ao restante da célula. Ela é quimicamente resistente a

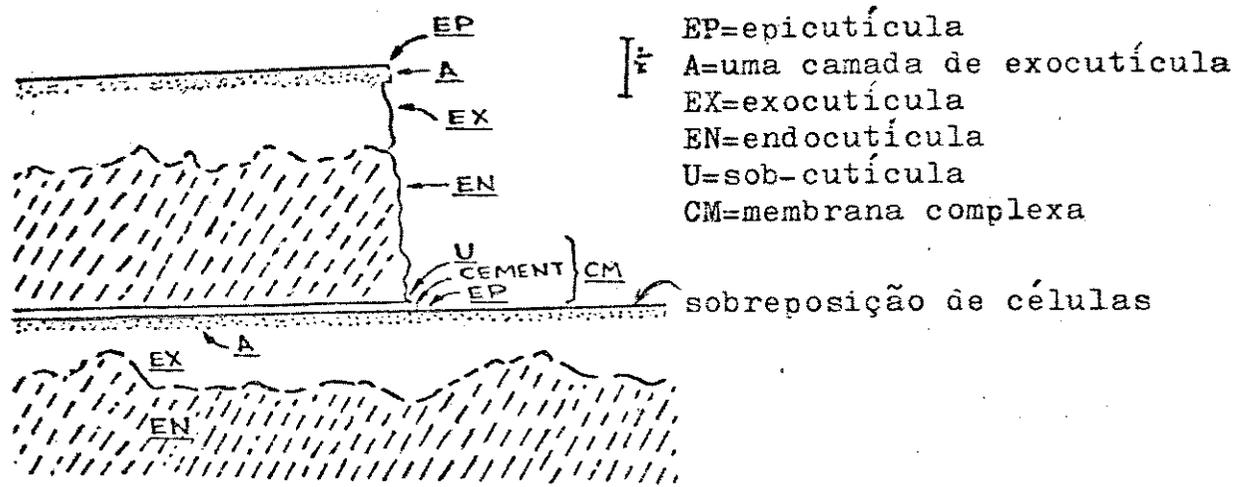


Figura 1.3 - Sobreposição de células cuticulares

condições extremas de álcalis, ácidos fortes [18], agentes oxidantes [19] e redutores [20] e enzimas [21,22]. Na região de sobreposição das células cuticulares a epicutícula funciona com uma membrana externa, a qual é chamada membrana complexa. Entre as duas camadas de epicutícula encontra-se uma substância complexa e muito pouco conhecida.

A cutícula forma a principal barreira de penetração de agentes químicos para o interior do fio de cabelo, funcionando como uma peneira molecular, além de proteger o fio contra ataques mecânicos [23]. Sendo assim, uma de suas funções é a proteção do córtex.

A cutícula de cabelo de criança é menos espessa que de adulto, porém cada camada individual no cabelo de criança é mais espessa [10,11].

1.3 - ALTERAÇÕES DO CABELO DEVIDO A AÇÃO DE AGENTES EXTERNOS

Um fio de cabelo tem um ciclo de crescimento que varia de 3 a 6 anos, o que resultaria em um fio de 40 a 80 cm de comprimento. Sendo assim, durante esse período ele encontra-se sujeito à ação do meio ambiente e é diretamente afetado pela radiação solar, umidade, poluição do ar, vento, água do mar [23], água de piscina [24,25], etc. Com isso, são observadas inúmeras modificações nos fios de cabelo, como: diminuição do brilho, clareamento, rigidez, fragilidade e diminuição de sua elasticidade [23]. Para agravar essa situação contribuem os abusos mecânicos (pentear, escovar) [26], a lavagem com xampu [27], cremes, tratamentos cosméticos e químicos [28], ondulação permanente [29] e tingimento [30,31].

Esses fatores externos são os responsáveis por reações químicas e fotoquímicas que levarão a alterações morfológicas, estruturais e químicas e, conseqüentemente, modificarão as propriedades do cabelo [23].

As modificações físicas do cabelo, como quebra da cutícula, remoção de suas camadas, fendas, erosão parcial ou total, são conseqüências de mudanças químicas. Devido a processos oxidativos ou de redução há uma diminuição do conteúdo de cistina, tirosina e triptofano, e aumento de ácido cistínico [19,23].

Na descoloração do cabelo por processo químico é utilizado um agente oxidante (por exemplo, água oxigenada) com o objetivo de degradar o pigmento natural do cabelo (melanina), o qual encontra-se no córtex. Na prática, as proteínas constituintes do cabelo também são atacadas, levando a quebra das

[35]. A cutícula também é responsável pelo brilho [36] (a luz incidente é refletida, espalhada e transmitida), propriedades friccionais [37] e , conseqüentemente, propriedades relacionadas com a estética.

A cutícula é uma barreira de proteção para o fio de cabelo contra ataque mecânico e químico. Sendo assim, sua danificação não altera apenas as suas propriedades, mas também as do córtex. A cutícula danificada deixa o córtex vulnerável a modificações químicas e físicas, particularmente na ponta do fio onde a danificação da cutícula é mais acentuadas, podendo, inclusive, haver separação dos componentes fibrilares do córtex (as chamadas pontas duplas) [23].

Cerca de 20% do fio de cabelo não é constituído de queratina, como os grânulos de melanina, endocutícula, matriz, membrana complexa da célula e remanescentes nucleares, os quais são mais susceptíveis a ação do meio ambiente e tratamentos químicos, podendo ser facilmente intumescidos [27]. Como a cutícula é a camada mais externa, é ela quem sofre as maiores conseqüências, surgindo assim buracos na endocutícula que tornam-se mais numerosos à medida em que se aproxima da ponta do fio [34].

A ação do meio ambiente leva a formação de novos tipos de pontes cruzadas na estrutura da queratina, cuja natureza química é pouco clara. Isso provoca mudanças na capacidade de sorção do cabelo e também na susceptibilidade a tratamentos cosméticos.

Tratamento cosmético também pode alterar as propriedades físico-químicas, o que é comprovado pela ação acentuada do meio ambiente em cabelos previamente tratados que em cabelos

intactos [23].

Mudanças químicas e danificações em cabelos claros são mais intensas que em cabelos escuros, isso porque a melanina protege a queratina no estágio inicial da ação do meio ambiente, levando a uma diminuição da radiação inicial. Isso é possível pois esse pigmento possui um sistema de grupos carbonílicos e duplas ligações conjugadas [23].

1.4 - PROPRIEDADES DO CABELO

Há várias propriedades [34] dos cabelos que são importantes tanto para o desenvolvimento de produtos cosméticos quanto para os consumidores desses produtos, que sempre desejam ter seus cabelos saudáveis, bonitos e bem tratados. Para essas pessoas os aspectos mais importantes são: facilidade em pentear, retenção do penteado, leveza, corpo, manejabilidade e brilho. Todas elas são resultantes da combinação de propriedades relativas a fios individuais como: fricção, rigidez, curvatura, carga estática, diâmetro e área da seção transversal [38,39].

Qualquer fator que altere algumas das propriedades dos fios individuais (xampu, medicamentos, cremes, tinturas, ondulação permanente, exposição à luz solar) irá alterar as propriedades do conjunto [40]. Portanto, dessa forma, as danificações podem ser avaliadas através de medidas de variação das propriedades.

As propriedades mecânicas do cabelo estão relacionadas com a orientação das cadeias de α -queratina do córtex. Essas propriedades são bastante afetadas pela temperatura e umidade. Qualquer danificação que atinja a região do córtex irá afetar

essas propriedades, que podem ser avaliadas por medidas de tensão e alongamento [12,15,20,41,42].

As propriedades térmicas estão relacionadas com as alterações no cabelo devido a variações de temperatura nas quais ocorrem transições, estas são: perda de água, variação da estrutura, quebra ou formação de ligações, decomposição, alteração das ligações cruzadas, bem como as ocorridas devido a danificações. Além das mudanças químicas e estruturais, a variação da temperatura também influencia nas propriedades físicas [43-46]. Estudos envolvendo variação de temperatura de transição podem ser desenvolvidos com auxílio da análise termomecânica, análise térmica diferencial e análise termogravimétrica [42].

As propriedades elétrica, friccional e de adsorção são as chamadas propriedades superficiais, as quais dependem grandemente das condições da superfície do cabelo, como: danificações, alterações químicas e presença de algum material adsorvido [9,15,23].

A microscopia eletrônica é muito utilizada para análise da superfície do cabelo. Através de micrografia eletrônica de varredura pode-se detectar danificações da cutícula como escamação, erosão, fratura, supercontração, presença de materiais adsorvidos e até mesmo o córtex exposto [14,15,23,33,34,47]. Esta técnica permite ainda análise da seção transversal, na qual observa-se a cutícula, o córtex e a medula [9], e possíveis danificações, e ainda a difusão de corante para o interior do fio [48,49].

A espectroscopia no infravermelho (IV) é usada para a análise do cabelo. Foram obtidos espectros de queratina [50-55].

e as principais bandas são: 3300 cm^{-1} , vibração de estiramento do NH e OH; 2970 a 2880 cm^{-1} , vibração de estiramento CH do metileno e no CH da cadeia lateral; 1650 cm^{-1} , C=O da ligação peptídica; 1550 cm^{-1} , vibração de deformação do grupo CH, e 1450 cm^{-1} , vibração de deformação do grupo CH_2 , característico de cadeias peptídicas [52].

A espectroscopia no IV pode ser usada para detectar danificação oxidativa do cabelo, pois observa-se uma banda a 1040 cm^{-1} devido a vibração de estiramento assimétrico da ligação S=O do sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) ou do tiosulfato ($-\text{S}-\text{SO}_3^-$) [55].

1.5 - PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DO CABELO

Uma cabeça humana possui, em média, mais de 100.000 fios de cabelo, o que representa uma grande área superficial e um grande número de interações fio-fio. Essas interações estão diretamente relacionadas com a parte externa do fio, a cutícula.

Como já foi mencionado, a cutícula consiste de 6 a 10 camadas de células cuticulares que se sobrepõem. O número dessas camadas é o mesmo para cabelos finos e grossos, sendo assim há uma variação da fração de material cuticular com o diâmetro do fio, sendo que em cabelos finos a cutícula pode ser responsável por 40% do peso total do fio, e isso implica na variação da reatividade da cutícula com o diâmetro [15].

As condições da superfície do cabelo [12] variam muito de uma cabeça para outra, e também ao longo do próprio fio [56]. O número de camadas da cutícula vai diminuindo a medida em que se aproxima da ponta do fio, o que resulta no enfraquecimento das

forças coesivas da cutícula.

Através de microscopia eletrônica de varredura, observa-se que ao aproximar-se da ponta do fio surgem arranhaduras e áreas desgastadas, além de bordas dentadas e afastadas do fio. Observa-se também regiões nas quais a cutícula foi completamente eliminada, deixando o córtex exposto [12].

Essas alterações na superfície dos fios são devidas a abusos mecânicos (pentear, escovar), exposição ao sol (efeito destrutivo da radiação UV) e a produtos químicos [56], o que resulta em dificuldade para manuseio, e até mesmo em alterações na susceptibilidade a tratamentos, como tingimento e ondulação permanente.

A cutícula possui um alto teor de serina e glicina e assim pode haver interações polares, conferindo-lhe um caráter hidrofóbico maior que o do córtex. Essa diferença química e estrutural entre córtex e cutícula é outro fator importante que governa o efeito de tratamento como oxigenação, tingimento e ondulação.

A intensidade das ligações hidrofóbicas na cutícula aumenta com o aumento da temperatura, sendo assim a cutícula contribui para a estabilidade térmica do cabelo como um todo.

É devido a esse caráter hidrofóbico, além da grande área superficial, que é difícil umedecer o cabelo, o que torna indispensável a presença de agentes umectantes na formulação de produtos cosméticos.

A ação do meio ambiente, danificações mecânicas e tratamentos químicos, provocam modificações na composição química da cutícula, como a formação de ácido sulfônico, no caso da

oxidação, e grupo tiol, devido a redução. Como consequência, observa-se uma diminuição do caráter hidrofóbico da cutícula, pois esses grupos são mais hidrofílicos que a ligação de dissulfeto [5].

Muitos compostos orgânicos, tais como sebo, compostos tensoativos e corantes, podem ser retidos na superfície do cabelo com força considerável [12].

Por exemplo, o sebo existente no couro cabeludo pode se transferir, através do contato, para a superfície do cabelo. A adsorção de compostos graxos é geralmente uma interação física, e não química, sendo resultante da tensão superficial do cabelo.

Por outro lado, a interação entre a superfície do cabelo, e agentes tensoativos ou materiais utilizados para tingimento pode ser de natureza química.

Os processos de tingimento são três [30]: a) permanente, no qual a coloração se dá através de processos oxidativos; b) semi-permanente, onde moléculas de corante difundem rapidamente para o interior do fio, mas da mesma forma, difundem em sentido oposto, através de várias lavagens, e c) temporário, onde as moléculas de alto peso molecular são depositadas na superfície e, devido ao seu tamanho, não podem difundir para o interior, sendo assim são removidas com uma única lavagem.

A queratina possui um grande número de aminodiácidos e, portanto, há uma grande probabilidade de se encontrar grupos ácidos livres no cabelo, e além disso, as condições climáticas e tratamentos químicos (frequentemente processos oxidativos), aos quais o cabelo está sujeito, aumenta a natureza aniônica da superfície. Dessa forma, o nível de adsorção de compostos ácidos

deve ser baixo; por outro lado, espera-se uma adsorção mais forte de compostos positivamente carregados, tais como tensoativos e corantes catiónicos. Há uma considerável afinidade físico-química entre a superfície do cabelo e compostos catiónicos [12].

Muitas propriedades superficiais (carga estática, fricção, brilho e área superficial) podem ser alteradas devido a danificação da cutícula ou a presença de materiais a ela adsorvidos, física ou quimicamente.

Um exemplo dessas alterações ocorre quando o cabelo é lavado com xampu. Sobre sua superfície há deposição de várias camadas de surfactante, modificando sua energia superficial e, conseqüentemente, sua capacidade de adsorção [59].

A desnaturação de proteínas, pela ação de surfactantes, também pode ocorrer através de alterações químicas. Isso pode ser constatado através do aumento de grupos sulfidril (SH) liberado em cabelos tratados com surfactantes, e ainda a extração de proteínas [28].

O surfactante pode ligar-se a sítios específicos da proteína. Essa ligação é mais efetiva com monômeros que com micelas [58]. A desnaturação aumenta progressivamente com o aumento na concentração de surfactante [58]. Como o máximo de concentração de monômeros é obtido à CMC, é acima desse valor que se observa o maior grau de desnaturação [28].

A interação entre surfactantes não iônicos com a proteína é pequena, não resultando em desnaturação. Surfactantes anfóteros provocam baixo grau de desnaturação. Porém, surfactantes aniônicos [28,57] e catiónicos [58], levam a uma alta porcentagem de desnaturação.

Outro efeito da adsorção de surfactantes é o possível rearranjo das células cuticulares [59], resultando na rugosidade da superfície [58,60]. Isso afeta certas propriedades que dependem da topografia da superfície, como a facilidade de pentear, emaranhamento, brilho e fricção [59].

A fricção existe devido a estrutura de escama da cutícula. A fricção na direção da raiz para a ponta é menor que a da ponta para a raiz. Devido a fricção, a superfície do cabelo pode ficar eletricamente carregada. Tanto a eletricidade estática quanto a fricção podem ser minimizadas pela presença de materiais gordurosos ou surfactantes adsorvidos à superfície do cabelo [9,15,40,61]. Porém, esse material adsorvido à superfície é ótimo substrato para depósito de partículas sólidas (poeira e poluição) [56].

Os trabalhos encontrados na literatura são muitas vezes publicações resultantes de pesquisas realizadas por indústrias de cosméticos. Em geral, o maior interesse está em atender aos consumidores de seus produtos. Muita atenção é dada às propriedades já citadas (itens 1.4 e 1.5), mas nada há a respeito da área superficial do cabelo. É apresentado apenas um cálculo da área externa considerando-se um fio de cabelo como um cilindro reto de superfície reta e lisa, pesando 1 g [16]. Para esse cálculo levou-se em consideração o diâmetro, a densidade e o volume desse fio "cilíndrico". Os resultados encontram-se na tabela 1.2.

Chipalkatti et al. [62] obtiveram áreas superficiais de lã utilizando vários adsorbatos (tabela 1.3). Como a lã é semelhante ao cabelo, esses dados podem ser utilizados para

comparações.

Tabela 1.2-Área superficial de um fio de cabelo cilíndrico de 1 g

[16]

diâmetro do fio (μ)	área superficial calculada $\times 10^4$ (m^2/g cabelo)
40	758
80	379
120	253

Tabela 1.3 - Área superficial total da 13 [62]

adsorbato (solvente)	temperatura ($^{\circ}C$)	área aproximada $\times 10^{-1}$ (m^2/g)
nitrogênio	-195	0,096
p-dimetilaminoazobenzeno (benzeno)	30	2
p-nitrofenol(benzeno).	60	2,5
p-aminoazobenzeno (benzeno)	50	5
azobenzeno (benzeno)	30	9
vapor de água	25	20,6
benzeno (butanol)	50	20
metanol (benzeno)	30	25
água (butanol)	30	55
fenol (etanol)	40	> 70

1.6 - ADSORÇÃO

Adsorção é a tendência de acumulação de uma substância na superfície da outra [63].

Ela ocorre porque os átomos de qualquer superfície não possuem as forças de atração perpendiculares sobre o seu plano balanceadas, e a adsorção reduz o desequilíbrio dessas forças [64].

A adsorção é um fenômeno espontâneo sendo assim ocorre com diminuição de energia livre superficial (ΔG). Com a adsorção as moléculas sofrem restrição em seu movimento, que passa a ser bidimensional, com perda de graus de liberdade, portanto há diminuição da desordem do sistema, ou seja, há diminuição da entropia. Assim, através da relação termodinâmica

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.1)$$

observa-se que a variação de entalpia (ΔH) do sistema é negativa, ou seja, a adsorção é um processo exotérmico [64].

É possível que ocorra também uma absorção uniforme no interior do sólido, e como nem sempre é possível distinguir experimentalmente adsorção de absorção, é conveniente usar o termo genérico sorção [64].

Na adsorção de gases sobre um sólido, a adsorção física envolve forças relativamente não específicas, tais como aquelas dos fenômenos de condensação ou atração por forças de van der Waals, envolvendo dipolos permanentes, dipolos induzidos ou atração quadripolar. Neste caso, o equilíbrio é atingido

rapidamente e é reversível. O calor de adsorção envolvido é da ordem dos calores de condensação dos gases adsorvidos [63,64].

A adsorção química, ou quimissorção, ocorre devido a forças que possuem uma especificidade química maior. A energia de adsorção é bastante alta, o que sugere a formação de uma ligação química completa. Neste caso, é difícil a remoção do material adsorvido quimicamente, e a dessorção pode ser acompanhada por mudanças químicas [65].

A adsorção física deve ocorrer somente a temperaturas próximas ao ponto de ebulição do adsorbato, enquanto que a adsorção química, associada a forças maiores, deve ser capaz de ocorrer a temperaturas muito acima do ponto de ebulição do adsorbato [63].

A adsorção pode ocorrer numa única camada de moléculas, (adsorção unimolecular ou monomolecular), ou também pode ocorrer em diversas camadas (adsorção multimolecular). Como a adsorção física é uma espécie de condensação de vapor para formar um líquido ou liquefação de um gás, ou seja, não é específica, ela pode ser multimolecular. Já a adsorção química é devido a uma reação confinada à superfície do sólido, e do mesmo modo que ela, é específica. Sendo assim, ela é restrita a primeira camada superficial [63].

A natureza da adsorção física e química [64] pode ser ilustrada pelas curvas esquemáticas de energia potencial, as quais representam a adsorção de um gás diatômico X_2 sobre um metal M (figura 1.4).

A curva A representa a energia de interação física entre M e X_2 , a qual inclui uma contribuição negativa de curto alcance

(atrativa), devida a forças dispersivas de London e van der Waals, e uma contribuição positiva de alcance ainda menor (repulsão de Born), devido a superposição das núvens eletrônicas, além de outra contribuição (atrativa) de van der Waals, caso haja dipolos permanentes [64].

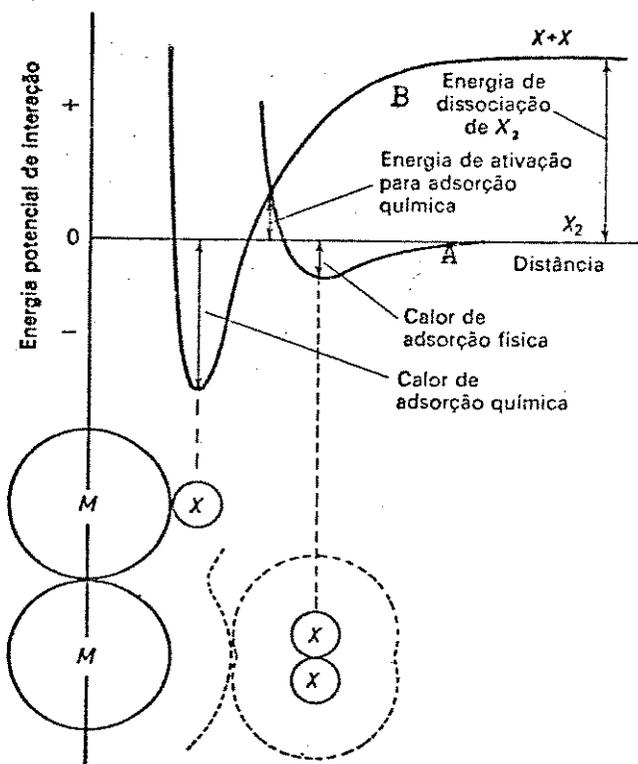


Figura 1.4 - Curva de energia potencial para adsorção química e física [64]

A curva B representa a adsorção química, na qual o adsorbato X_2 sofre dissociação $2X$. Observa-se um mínimo acentuado que representa o calor de adsorção química, e que se situa a uma distância menor que o pouco pronunciado mínimo da curva de adsorção física [64].

Pode-se observar que a adsorção física inicial é um dos aspectos mais importantes na adsorção química. Se não existisse adsorção física, a energia de ativação para a adsorção química seria igual a energia de dissociação, bastante elevada, das moléculas do adsorbato. Mas, como ocorre primeiro a adsorção física, a molécula do adsorbato aproxima-se da superfície por um caminho de baixa energia. A passagem da adsorção física para a química ocorre no ponto de interseção entre as duas curvas, e a energia nesse ponto é igual à energia de ativação para a adsorção química [64].

A quimissorção pode ser rápida ou lenta, e isso pode ser devido a energia de ativação. A baixas temperaturas a quimissorção pode ser tão lenta de forma que observa-se apenas adsorção física. Por outro lado, a altas temperaturas a adsorção física é pequena (baixa energia de adsorção) e ocorre apenas adsorção química [65].

A figura 1.5 representa a transição entre adsorção física e química. A curva (1) mostra uma diminuição da adsorção física com a temperatura, e a curva (2) refere-se à quimissorção. A curva (3) representa uma região de transição onde, embora a adsorção química seja lenta, ela é dependente do tempo necessário para atingir o equilíbrio. Esta curva não representa um equilíbrio e não é reversível com o resfriamento [65].

Não há uma linha nítida de divisão entre adsorção química e física, embora os extremos sejam bem distinguíveis.

A tabela 1.4 apresenta, resumidamente, as principais diferenças entre adsorção química e física.

Tabela 1.4 - Diferenças entre adsorção física e química [66]

Adsorção Física	Adsorção Química
Forças de van der Waals	Forças comparáveis a ligações químicas
Calor de adsorção inferior a 10 Kcal/mol	Calor de adsorção superior a 20 Kcal/mol
Quantidade adsorvida depende mais do adsorbato do que do adsorvente	A quantidade adsorvidas depende tanto do adsorbato como do adsorvente
Especificidade baixa	Especificidade elevada
Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorbato	Adsorção pode ocorrer também a temperaturas elevadas
Energia de ativação baixa	Energia de ativação pode ser elevada
Adsorção possível em multícamadas	Adsorção, no máximo, em monocamada
Dessorção fácil	A dessorção pode ser difícil, ou pode ser acompanhada de transformações químicas

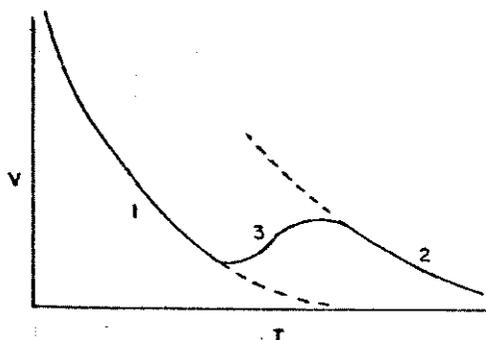


Figura 1.5 - Transição entre adsorção física e química [65]
(v = volume de gás adsorvido e T = temperatura)

A quantidade de um gás adsorvido à superfície de um sólido é função da temperatura e pressão deste gás. Assim, o volume de gás adsorvido é expresso por: $v = f(T, P)$. Porém, experimentalmente, é conveniente manter-se a temperatura constante, e assim determina-se a isoterma de adsorção $v = f_T(P)$ [65].

Dos vários modelos de adsorção, os mais convenientes são essas isotermas, pois é a forma que possibilita a obtenção de um desenvolvimento teórico mais fácil e, além disso, é uma maneira conveniente de especificar o equilíbrio da adsorção.

Um dos modelos mais importantes é o desenvolvido por Langmuir, o qual supõe que [63]:

- a) as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados;
- b) cada sítio pode acomodar uma, e somente uma, entidade, adsorvida;
- c) a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras

entidades adsorvidas nos sítios vizinhos.

A superfície consiste de S sítios, dos quais S_1 são ocupados pelas moléculas do adsorbato e $S_0 = S - S_1$ são livres. A velocidade de evaporação é proporcional a S_1 , e a velocidade de condensação é proporcional a S_0 , e também a pressão do gás. Dessa forma, no equilíbrio tem-se:

$$k_1 S_1 = k_2 S_0 = kP(S - S_1) \quad (1.2)$$

e a equação 1.2 pode ser escrita como:

$$\theta = bP/(1 + bP) \quad (1.3)$$

onde $S_1/S = \theta$, é a fração coberta da superfície e $b = k_1/k_2$, além disso, θ também pode ser igual a v/v_m , sendo v_m o volume de adsorbato necessário para cobrir uma unidade de massa de adsorvente com uma monocamada completa.

Dessa forma, a equação 1.3 pode ser escrita como:

$$v = v_m bP/(1 + bP) \quad (1.4)$$

De acordo com essa equação, a baixas pressões, a quantidade adsorvida é proporcional a pressão,

$$v = v_m bP \quad (1.5)$$

enquanto que, a baixas pressões v aproxima-se do valor limite v_m .

Pode-se, ainda, colocar a equação 1.4 na forma

linearizada:

$$P/v = 1/bv_m + P/v_m \quad (1.6)$$

Do gráfico P/v versus P obtém-se uma reta, e assim pode-se avaliar as constantes v_m e b através da inclinação e interseção da reta com o eixo P/v , respectivamente.

A partir do valor de v_m pode-se obter a área do sólido:

$$v = \Sigma v_o / N_o \sigma^o \quad (1.7)$$

onde: Σ = área superficial específica do sólido

σ^o = área do sítio

v_o = 22.400 cm³/mol

N_o = número de Avogadro

Como o valor de σ^o pode ser estimado e v_m pode ser obtido experimentalmente, a única incógnita é Σ .

Para o caso de uma mistura de gases, ou seja, quando há competição de adsorbatos, é válida a equação:

$$v_i = v_{mi} b_i P_i / (1 - \Sigma b_i P_i) \quad (1.8)$$

O modelo de Langmuir considera uma superfície coberta por apenas uma monocamada, porém, na prática, há muitos casos em que a adsorção ocorre em mais que uma camada. Brunauer, Emmett e Teller (BET) [67] desenvolveram uma teoria que, além da importância teórica é também muito importante na prática, já que a equação por eles desenvolvidas, que leva em consideração multicamadas adsorvidas, permite medidas de área superficial e calor de

adsorção.

Há cinco formas principais de isotermas de adsorção de Brunauer (figura 1.6).

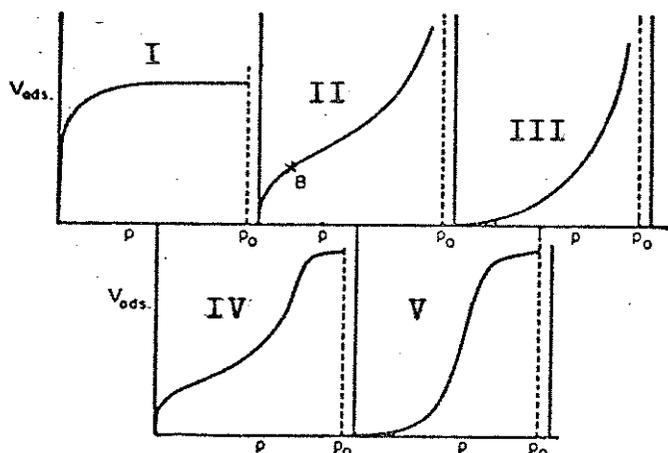


Figura 1.6 - Cinco tipos de isotermas de adsorção de Brunauer [65]

A isoterma I é do tipo Langmuir, cuja característica é a formação de uma monocamada no limite de adsorção. A isoterma tipo II é muito comum no caso de adsorção física, e é caracterizada pela formação de monocamada. A área superficial obtida nesse caso é concordante com aquelas obtidas usando-se um adsorbato que permita uma adsorção que leve à isoterma do tipo I. O tipo III é relativamente raro, e sua característica é o calor de adsorção envolvido, que é igual ou menor que o calor de liquefação do adsorbato. Os tipos IV e V refletem o fenômeno de condensação capilar [64].

A porção horizontal da isoterma do tipo I nunca é observada a pressão acima de p_0 ou adsorção física em estruturas de poros finíssimos. Os tipos II e I aproximam-se da linha de p_0 .

assintoticamente; ela ocorre no caso de sólidos não porosos ou que possuam poros grandes. Os tipos IV e V ocorrem no caso de sólidos porosos [63-65].

A isoterma do tipo II é muito importante para fins práticos, pois é uma extensão da isoterma de Langmuir para adsorção em multicamadas. É conhecida como equação de BET. Pode-se aplicar a equação de Langmuir a cada camada de adsorção, sendo que o calor de adsorção da primeira camada (Q_1) é diferente daquele das outras. A partir da segunda camada, o calor de adsorção é igual ao calor de condensação do líquido adsorbato (Q_v).

Cada espécie adsorvida na primeira camada serve de sítio para adsorção na segunda camada, e cada espécie na segunda camada serve de sítio de adsorção para a terceira camada, e assim por diante. São desprezadas as interações laterais e assume-se que a superfície seja homogênea [63].

A figura 1.7 representa uma superfície coberta por três camadas de adsorção.



Figura 1.7 - Camadas adsorvidas, segundo o modelo de BET [65]

onde: S_1 = sítios ocupados pela primeira camada;

S_2 = sítios ocupados pela segunda camada;

S_3 = sítios ocupados pela terceira camada.

A equação de BET é a seguinte:

$$v = \frac{v_m C P}{(P_0 - P) [1 + P(C - 1)/P_0]} \quad (1.9)$$

onde: P_0 = pressão de saturação

v_m = capacidade da camada monomolecular

$C = \exp [(Q_v - Q_1)/RT]$

A equação 1.9 pode ser colocada na seguinte forma:

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C - 1}{v_m C} \frac{P}{P_0} \quad (1.10)$$

Através do gráfico $P/v(P_0 - P)$ versus P/P_0 , obtém-se uma reta cuja inclinação é $(C - 1)/v_m C$ e a interseção, $1/v_m C$.

A área superficial do sólido pode ser obtida através da equação 1,7, conhecendo-se o valor de σ^0 .

Embora a adsorção de gases seja um método muito utilizado na prática para determinação de área superficial [68], ela também pode ser obtida através de adsorção em solução [65,69-74].

O estudo da adsorção em solução é mais complicado do que a adsorção gasosa, já que na adsorção em solução ocorre competição entre soluto (s) e solvente, e/ou entre componentes de uma mistura líquida, para os sítios de adsorção.

Há pontos importantes que devem ser considerados na determinação da área superficial por adsorção em solução, tais como: efeito da competição do solvente, pois é necessário saber-se a capacidade da monocamada (que possui um valor particular para um determinado soluto e solvente, para o sólido em questão) para o cálculo da área; orientação das moléculas do adsorbato com relação à superfície e às outras moléculas; e também o grande tamanho e

forma complicadas das moléculas do soluto, que muitas vezes são maiores que os poros do sólido, e formam micelas [69].

Assim, quando for possível, a área de uma amostra referência dever ser determinada pelo método de adsorção de gás e adsorção em solução [62,76-78].

Na adsorção em solução, o número de moles de soluto adsorvido por grama de adsorvente, n_2^a é função da concentração do soluto, C_2 , e da temperatura, T , $n_2^a = f(C_2, T)$. À temperatura constante, tem-se a isoterma de adsorção, $n_2^a = f_T(C_2)$.

Os fatores acima mencionados são responsáveis pelo tipo de isoterma seguido por um determinado sistema.

Giles et al. [71] classificaram várias isotermas levando em consideração as interações sólido-soluto, soluto-soluto e sólido-solvente, e, ainda, as orientações das moléculas na superfície do sólido.

Esse sistema divide todas as isotermas em quatro classes, de acordo com a inclinação inicial (baixas concentrações de equilíbrio) da curva e os sub-grupos de cada classe, baseado na forma superior da curva (concentrações mais elevadas).

Curva S: a forma inicial da curva indica que a adsorção torna-se mais fácil com o aumento da concentração. Ela aparece quando três condições são satisfeitas: a molécula do soluto a) é monofuncional, b) tem atração intramolecular moderada, causando uma cobertura regular da superfície com as moléculas arranjadas verticalmente, e c) encontra forte competição dos sítios adsorvente com molécula do solvente ou outra espécie adsorvida [71]. A adsorção do corante Rodamina B e Rodamina 6GB sobre sílica [79] e ácido benzenosulfônico sobre grafite [80] são

exemplos de sistemas que possuem isoterma tipo S.

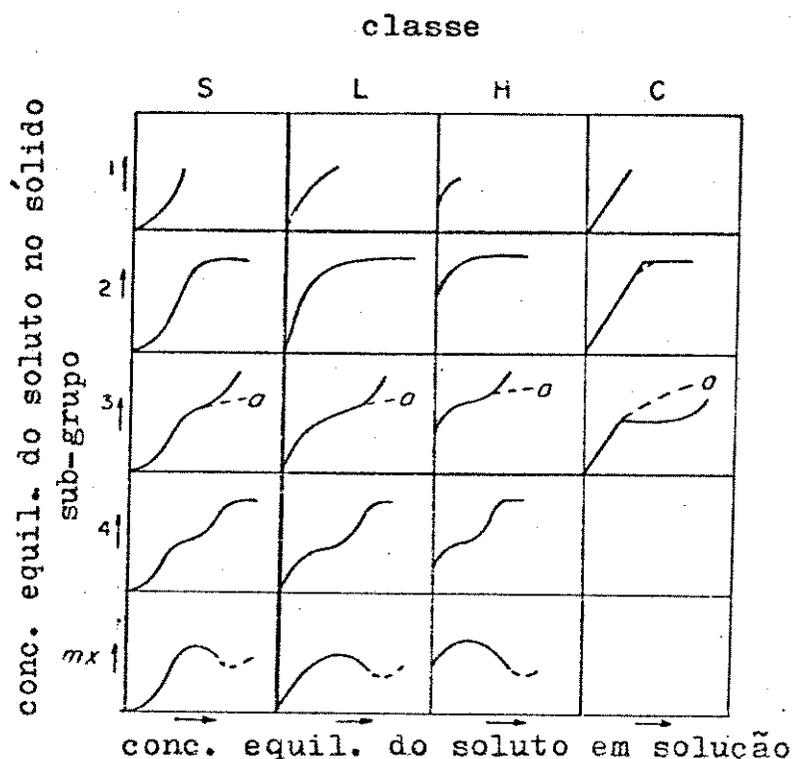


Figura 1.7 - Sistema de classificação de isotermas [71]

Curva L (tipo Langmuir): a inclinação inicial indica que à medida em que os sítios do adsorvente são ocupados, torna-se cada vez mais difícil que uma molécula do adsorbato venha a ocupar um sítio vazio. Isso implica ou que as moléculas do adsorbato não mais se orientem verticalmente ou que não há forte competição com o solvente. Os sistemas que apresentam esta curva revelam as seguintes características: as moléculas do adsorbato são provavelmente adsorvidas deitadas ("flat") ou na vertical ("end-on"), e sofrem pequena competição com o solvente [69].

Exemplo deste tipo de curva é a adsorção de etilvioleta e cristal violeta sobre sílica [79] e azul de metileno e verde de malaquita sobre grafite [81].

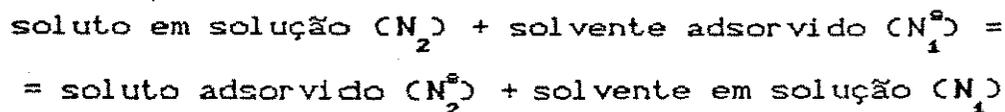
Curva H (alta afinidade): este é um caso especial da curva L no qual o soluto tem uma afinidade muito grande pelo adsorbato, de forma que em soluções diluídas ele é completamente adsorvido, ou pelo menos não há quantidade mensurável de soluto na solução. Dessa forma, a parte inicial da isoterma é vertical. A espécie adsorvida é frequentemente uma unidade grande, como micelas iônicas ou moléculas poliméricas, mas algumas vezes aparentemente são ions simples que trocam com outros de menor afinidade com a superfície [71]. Sistemas que apresentam isoterma de adsorção tipo H são: adsorção de ácido clorídrico em lã e p-nitrofenol em grafite [71].

Curva C (constante de partição): é caracterizada pela constante de partição do soluto entre solução e superfície; é uma reta que, quando a máxima adsorção é atingida, passa abruptamente para a posição horizontal, formando um patamar. Esta isoterma é obtida para a partição de um soluto entre dois solvente imiscíveis. Uma isoterma linear indica que o soluto está penetrando em regiões inacessíveis ao solvente. Esta curva é favorecida quando a superfície sólida é porosa com moléculas flexíveis e regiões de diferentes graus de cristalinidade, e o soluto possui maior afinidade pelo substrato que pelo solvente, e com melhor poder de penetração e geometria molecular adequada na região cristalina do substrato [71]. Este tipo de isoterma pode ser observada na adsorção de benzeno em lã, tendo o n-heptano como solvente, e em solução aquosa de fenol adsorvida em seda [71].

As curvas do sub-grupo 1 indicam que a saturação não foi alcançada. Quando observa-se um patamar ou inflexão é porque houve a formação da monocamada. Um segundo patamar ou inflexão indica que formou-se uma nova camada de adsorção. A formação de um ponto de máximo na curva, após a inflexão (sub-grupo m_x) é provavelmente devido associação de soluto em solução, pois com o aumento na concentração a atração soluto-soluto aumenta mais rapidamente que a atração substrato-soluto [71].

Um modelo de isoterma simples, e seguido por muitos sistemas [72,77,82-85], é o de Langmuir, segundo o qual a superfície consiste de sítios de adsorção, sendo que a área de cada sítio é designada por σ^0 . Da mesma forma que na adsorção de gases, cada espécie interage apenas com um sítio e não com outra espécie, sendo assim, a adsorção ocorre formando apenas uma monocamada. Um modelo alternativo é considerar que a monocamada adsorvida seja uma solução ideal bidimensional, e que moléculas do soluto e solvente possuam áreas iguais, σ^0 . Na primeira versão σ^0 é uma propriedade do adsorbato, e na segunda é do adsorvente, porém, em ambos os casos, a adsorção se dá devido às interações adsorvente-adsorbato.

O processo de adsorção pode ser representado por:



onde N são as frações molares, e sua constante de equilíbrio é:

$$K = \frac{N_2^s a_1}{N_1^s a_2} \quad (1.11)$$

onde, a_1 e a_2 são as atividades do solvente e soluto respectivamente. Em virtude do modelo, as atividades, na camada adsorvida, são dadas pelas frações molares N_1^s e N_2^s . Como este desenvolvimento refere-se a soluções diluídas, a_1 é constante, $b = k/a_1$ e $N_1^s + N_2^s = 1$.

Assim, tem-se:

$$N_2^s = ba_2 / (1 + ba_2) \quad (1.12)$$

Como, $n_2^s = N_2^s n^s$, onde n^s é o número de moles de sítios de adsorção por grama, a equação 1.12 pode ser escrita como:

$$n_2^s = n^s ba_2 / (1 + ba_2) \quad (1.13)$$

ou, como $\theta = n_2^s / n^s$, a fração de superfície ocupada,

$$\theta = ba_2 / (1 + ba_2) \quad (1.14)$$

e,

$$n^s = \Sigma / N_0^0 \quad (1.15)$$

onde, Σ é a área superficial por grama do sólido.

Em soluções suficientemente diluídas, o efeito do coeficiente de atividade não é importante, e, na equação 1.12 ou 1.13, a_2 pode ser substituído por C_2 . Assim,

$$n_2^a = bC_2 / (1 + bC_2) \quad (1.16)$$

A baixas concentrações, n_2^a será proporcional; a C_2 , com inclinação $n^a b$. A concentrações suficientemente altas, n_2^a aproxima-se do valor limite n^a . Assim, n^a é uma medida da capacidade do adsorvente, e b da intensidade de adsorção. n^a e b podem ser estimados através da equação:

$$C_2/n_2^a = 1/n^a b + C_2/n^a \quad (1.17)$$

Do gráfico C_2/n_2^a versus C_2 obtém-se $1/n^a b$, que é a inclinação da reta e $1/n^a b$, a interseção com o eixo C_2/n_2^a .

1.7 - O AZUL DE METILENO

O uso de corante como adsorbato é muito comum na determinação de área superficial, já que a quantidade adsorvida é facilmente determinada por colorimetria. No entanto, é necessário tomar-se certos cuidados no uso do método de adsorção de corante. Ele se restringe ao caso onde a isoterma de adsorção apresenta um patamar, além dos seguintes fatores [69,72], que devem ser conhecidos:

- a) o tamanho e forma da molécula de corante;
- b) sua orientação na superfície;
- c) o número de camadas moleculares; além disso os corantes estão sujeitos a formar micelas em solução, e é necessário saber se são adsorvidos como moléculas simples, como dímeros ou micelas.

Um corante muito usado na determinação de área superficial é o azul de metileno (AM).

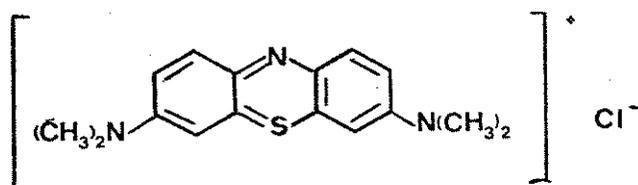


Figura 1.8 - Molécula de azul de metileno

O AM, quando em solução aquosa, apresenta-se ionizado com carga positiva [78], cor azul e estável a pH entre 2 e 12 [86].

As possíveis estruturas de ressonância levam a quatro possíveis centros de carga positiva, um -S- e três -N≡ [82].

A molécula de AM possui 16,0 Å de comprimento, 8,4 Å de largura e espessura mínima de 4,7 Å [72]. Sua adsorção pode se dar em três orientações diferentes e a área ocupada em cada caso é: molécula na horizontal ("edge-on"), 75 Å² [72]; molécula na vertical ("end-on"), 39,5 Å² [72]. A literatura apresenta uma série de valores para a área da molécula adsorvida deitada ("flat"): 160-180 [78], 112 [82], 135 [72], 130 [83] e 120 Å² [73, 81, 87].

A probabilidade de que a adsorção ocorra em uma das três orientações possíveis está condicionada a vários fatores, tais como: a basicidade do grupo nitrogenado, o número de estruturas de ressonância, a geometria molecular do cátion, etc. Contudo, a

adsorção na posição "flat" se dá com um mínimo de energia potencial [82]. É importante ressaltar que a forma com que a molécula é adsorvida depende também da superfície sólida e a adsorção não se dá necessariamente na orientação "flat" [72].

O azul de metileno, quando em solução aquosa, pode associar-se formando dímeros [72,79,85-92], tendo sido proposta a seguinte estrutura:

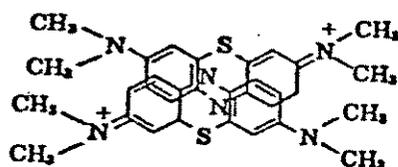


Figura 1.9 - Estrutura do dímero do azul de metileno [88]

Há certa controvérsia quanto à concentração a partir da qual ocorre a formação de dímeros. Segundo Bergmann e O'Konski [88], o monômero predomina em solução que tenha concentração inferior a $2 \cdot 10^{-4}$ M, e segundo Brina e Battisti [73], o monômero é predominante a concentração inferior a $4 \cdot 10^{-5}$ M. De acordo com algumas referências [86,88,92], a concentração na qual metade do corante se encontra na forma de agregado é, respectivamente, $3,5 \cdot 10^{-5}$, $2,1 \cdot 10^{-5}$ e $4 \cdot 10^{-5}$ M.

De acordo com Lenin e Vickerstaff [93], não há uma divisão nítida entre monômero e dímero, mas sim a formação de uma associação complexa que aumenta com o aumento da concentração de AM até a formação do dímero. A altas concentrações são formados complexos envolvendo mais que duas moléculas de AM.

Deve-se ainda salientar que o monômero e o dímero

apresentam diferentes espectros de absorção na região do visível [86,90,93], sendo que absorção máxima do monômero se dá a 660 nm, a do dímero a 610 nm [90].

1.8 - OBJETIVOS

O cabelo humano é objeto de estudos, principalmente, por parte de indústrias de cosméticos, que visam a obtenção de produtos que evitem ou mascarem suas danificações. Sua boa aparência macroscópica pode ser fictícia. Sendo assim, torna-se importante o desenvolvimento ou aperfeiçoamento de métodos que permitam avaliação do grau de danificação dos cabelos, decorrente do uso de cosméticos e mesmo da ação do meio ambiente. Estes métodos devem servir também, a princípio, para aperfeiçoamento de produtos cosméticos.

Com esse objetivo, procurou-se adaptar métodos tradicionais a uma amostra diferente, o cabelo, e verificar se sua resposta permite a utilização do método de forma satisfatória.

Este trabalho se concentrou em três métodos:

- a) avaliação de área superficial, cujo principal objetivo não é propriamente calcular a área, mas obter dados que permitam uma comparação entre cabelo normal e danificado;
- b) determinação da concentração de surfactante: através de medidas de densidade de soluções é possível determinar até mesmo baixos valores de concentração. Isto permite detectar alterações na concentração de surfactante, e assim avaliar sua adsorção, capacidade de limpeza ou a desnaturação do cabelo provocada pela interação com surfactante;

c) espectroscopia no infravermelho: pode ser utilizada para observar danificação no cabelo como um todo, devido a oxidação química ou fotodegradação. Com a oxidação da cistina, formam-se grupos sulfônico e/ou tiossulfônico, que são caracterizados por uma banda a 1040 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico da ligação S=O.

CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

2.1.1 - MATERIAIS

- Os cabelos utilizados não são padrão, ou seja, cabelo de histórico conhecido e submetido apenas a tratamentos cosméticos que provoquem pouca danificação. Utilizou-se cabelos pretos e castanhos naturais, de mulher adulta, de histórico desconhecido, fornecido pela Johnson & Johnson.
- tesoura profissional para cabelo em aço inoxidável
- peneira Granutest de abertura de 0,088 mm
- metanol P.A. (Merck)
- clorofórmio P.A. (Merck)
- azul de metileno P.A. (Merck)



- Triton X - 100 - polioxietileno isoocetilfenil éter (surfactante não iônico)

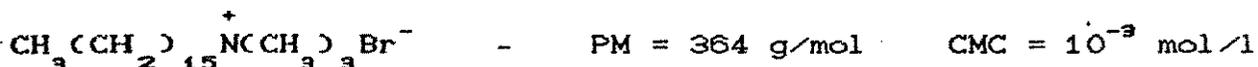


- SDDS - dodecilbenzenosulfonato de sódio (surfactante aniônico)

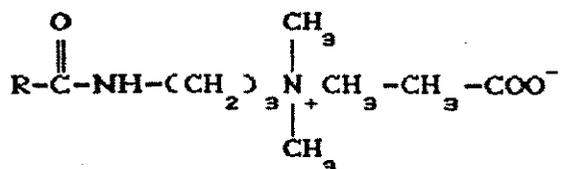


$$CMC = 1,59.10^{-3} \text{ mol/l}$$

- CTAB - brometo de hexadeciltrimetilamônio (surfactante catiônico)



- Anfotérico Betáinico (AB) (surfactante anfótero)



onde R é um radical alquil com aproximadamente 60% C₁₆, 30% C₁₄ e 10% de um mistura de C₁₀, C₁₂, C₁₅ e C₂₀.

PM (médio) = 503,5 g/mol

2.1.2 - EQUIPAMENTOS

- cronômetro
- medidor de área superficial CG-2000
- espectrocolorímetro E 1009 Metrohm Herisau
- espectrofotômetro Micronal Digital B 242 II
- banho-maria tipo Dubnoff molelo 145 FANEN
- densímetro Anton Paar (DMA60 + DMA602)
- espectrofotômetro Infravermelho Perkin-Elmer modelos 339B e 1430
- lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão, 125 W, HPLN 125, Philips

2.2 - MÉTODOS

2.2.1 - MÉTODO BET

O método baseia-se na adsorção física usando-se os mesmos princípios teóricos de Brunauer, Emmett e Teller. A amostra é mantida em contato com um gás adsorvente. A quantidade de gás

adsorvida pela amostra é determinada pela medida da variação da concentração desse gás numa mistura gasosa de composição conhecida. O método pode ser considerado como cromatográfico, no qual o enchimento da coluna é substituído pela amostra e a fase móvel é constituída por uma mistura de um gás passível de adsorção e de um gás inerte, que não adsorverá na amostra nas condições do experimento.

Em nosso trabalho utilizamos o medidor de área superficial CG - 2000. A técnica consiste em passar uma mistura gasosa de N_2 (10%, adsorvente) e He (90%, gás inerte) sobre amostras mantidas a $-195^\circ C$ (temperatura do nitrogênio líquido), a pressões relativas (P/P_0) inferiores a 0,3. O hélio é empregado como diluente pois nessas condições de temperatura ele não é adsorvido.

2.2.1.1 - PREPARO DA AMOSTRA

Lavou-se um feixe de cabelo castanho com uma mistura água/álcool 1:1. Depois de seco, o cabelo foi cortado em pedaços de cerca de 5 mm. Outra amostra foi preparada cortando-se os fios em pedaços muito pequenos, de no máximo 0,088 mm, selecionados com uma peneira.

As amostras foram mantidas em estufa a $60^\circ C$ por 30 min. Após ter atingido a temperatura ambiente em um dessecador, parte da amostra foi colocada no fundo de uma cela na forma de "U", com o auxílio de um funil de vidro de haste longa. Em seguida fez-se a pesagem das amostras: amostra 1 (5 mm), 0,47073 g e amostra 2 (0,088 mm), 3,25089 g. Essa etapa foi realizada o mais

rapidamente possível, a fim de que a adsorção de contaminantes atmosféricos fosse minimizada.

Colocou-se um tampão de lã de vidro em cada um dos lados da cela para prevenir contra possível arraste de amostra quando da passagem do gás (figura 2.1).

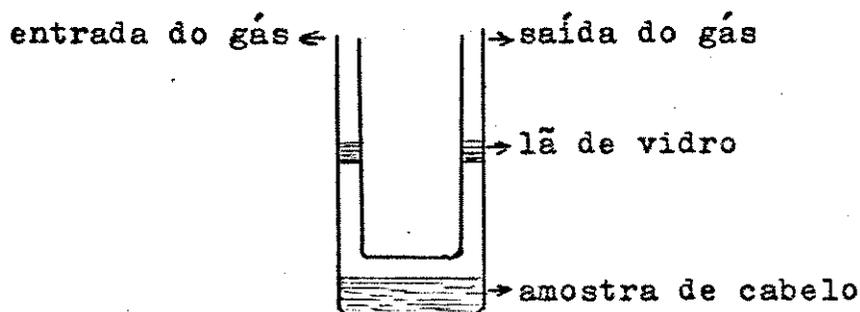


Figura 2.1 - Cela de amostragem

2.2.1.2 - ATIVAÇÃO DA AMOSTRA

Conectou-se a cela ao medidor de área superficial CG - 2000. Por um dos lados da cela há entrada de gás e pelo outro há saída, passando pela amostra (figura 2.1).

Ligou-se a válvula que permite a passagem de nitrogênio (pressão = 2 atm e vazão = 40 ml/min). Ajustou-se o forno que foi mantido a 60°C por 1:30 h.

Após a ativação desligou-se e retirou-se o forno e deixou-se a amostra esfriar até a temperatura ambiente.

2.2.1.3 - CALIBRAÇÃO DA RESPOSTA DO APARELHO

Primeiramente, ajustou-se as pressões e vazões envolvidas na seguinte ordem:

	pressão (atm)	vazão (ml/min)
a) He/N ₂ do reator	1,2	300
b) He/N ₂ do controle da mistura	0,8	300
c) He	5,9	300
d) He/N ₂ no ramo de referência	3,0	100

Verificou-se a passagem de gás pelos dois ramos do reator, ligou-se a corrente do detector e fez-se o ajuste para 162 mA. Em seguida ligou-se o registrador (fundo de escala 5 mV) e deixou-se estabilizar a linha base.

Após o ajuste do zero da linha base e integração, deixou-se passar He (puro) pelo detector por 60 segundos (medidos com cronômetro). Repetiu-se esse procedimento mais duas vezes.

2.2.1.4 - MEDIDA DE ADSORÇÃO FÍSICA

Inicialmente verificou-se o ajuste do zero da linha base e integração.

Mergulhou-se lentamente a cela com a amostra (pela qual está passando a mistura He/N₂) e um manômetro de argônio (para verificar a pressão de vapor do nitrogênio) em um Dewar contendo nitrogênio líquido; deixou-se equilibrar. A adsorção de N₂ na superfície do cabelo foi detectada pelo registrador com um deslocamento positivo e negativo.

Após a estabilização da linha base inverteu-se a

polaridade, ajustou-se o zero do registrador e de integração e retirou-se o Dewar com nitrogênio líquido. Depois de atingido o máximo do pico de dessorção e o sinal do registrador ter chegado a 1/3 da altura do pico, mergulhou-se a cela num béquer com água a aproximadamente 50°C, para acelerar a dessorção.

Esse mesmo procedimento foi realizado para pressões no reator (cela) de 1,5 e 2,0 atm.

2.2.2 - MÉTODO DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO (AM)

2.2.2.1 - CURVA DE CALIBRAÇÃO

Preparou-se soluções aquosas de AM de concentrações entre 10^{-6} e 10^{-5} M (faixa de concentração na qual é possível realizar-se medidas de transmitância). Suas transmitâncias foram medidas no espectrocolorímetro E 1009 Metrohm Herisau, no comprimento de onda de 670 nm.

Construiu-se, então, uma curva de calibração absorvância versus concentração de AM (curva 1) e a partir dela determinou-se as concentrações das soluções de AM de interesse.

Utilizou-se também o espectrofotômetro Micronal Digital B 342 II. Da mesma forma que anteriormente, construiu-se outra curva de calibração (curva 2), sendo que as leituras de transmitância foram realizadas no comprimento de onda de 658 nm, onde há máxima absorção pelo AM.

Construiu-se ainda uma terceira curva de calibração (curva 3) utilizando-se soluções tamponadas (pH = 4,00) com tampão

ácido acético/acetato de sódio, cujas medidas de transmitância foram realizadas a 658 nm no espectrofotômetro Micronal.

2.2.2.2 - PREPARO DA AMOSTRA

Feixes de cabelo castanho e preto de aproximadamente 2 cm de comprimento, envoltos em papel de filtro e colocados em cartuchos, foram submetidos a extração por 7 h, com a mistura metanol/clorofórmio 1:1, em extrator Soxhlet.

Após a extração, a amostra foi seca em dessecador com o auxílio de uma trompa de vácuo, e aí mantida para evitar absorção de água.

2.2.2.3 - PESAGEM DAS AMOSTRAS

As pesagens foram realizadas com a maior rapidez possível para minimizar a sorção de água, visto que a umidade do ar não se manteve constante em nosso ambiente de trabalho.

As massas de cabelo utilizadas na primeira etapa dos experimentos eram entre 0,04 e 0,07 g e posteriormente entre 0,09 e 0,12 g.

2.2.2.4 - PREPARO DAS SOLUÇÕES DE AZUL DE METILENO

Em virtude da adsorção de AM nos frascos de pesagem e balões volumétricos durante o preparo das soluções, torna-se difícil conseguir-se preparar várias soluções com a mesma concentração. Assim sendo, tornaram-se necessárias medidas de

transmitância das soluções de AM antes de cada experimento, a fim de verificar-se suas concentrações reais.

2.2.2.5 - EXPERIMENTOS DE CINÉTICA E VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DE ADSORÇÃO

As amostras de cabelo foram colocadas em erlenmeyers de 50 ml e a elas adicionou-se 25 ml de solução de AM de cerca de 10^{-5} M (medidos em pipeta calibrada). Vedou-se os frascos com filme de polietileno e fita crepe. Em seguida, colocou-se os frascos num banho termostaticado com agitação lateral (banho-maria tipo Dubnoff modelo 145 FANEND), cuja temperatura manteve-se constante em cada experimento dentro de mais ou menos 1°C .

O tempo de agitação variou de 1 até no máximo 48 h. As temperaturas foram: zero (mantida com banho de gelo), 27, 28,5 e 36°C .

Após agitação, mediu-se as transmitâncias das soluções de equilíbrio do AM.

Com os resultados obtidos, determinou-se as condições ótimas para a fase seguinte: temperatura do banho de 0°C e o período de agitação de 4 e 6 h.

2.2.2.6 - EXPERIMENTO PARA OBTENÇÃO DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Utilizou-se oito soluções de AM dentro do intervalo de 10^{-5} e $3 \cdot 10^{-4}$ M.

Todas as soluções de concentração superior a 10^{-5} M foram diluídas, utilizando-se pipetas e balões volumétricos calibrados,

para que pudessem ser realizadas medidas de transmitância na faixa de concentração da curva de calibração 2.

Da mesma forma que no item anterior, às amostras foram adicionadas 25 ml de cada solução de AM. Em seguida, elas foram mantidas em banho de gelo, sob agitação por 4 e 6 h.

2.2.2.7 - EXPERIMENTO PARA OBTENÇÃO DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO EM SOLUÇÃO TAMPONADA

Preparou-se oito soluções tamponadas de AM (entre 10^{-5} M e 3.10^{-4} M) a pH = 4,00 (solução tampão ácido acético/acetato de sódio).

Como nos itens anteriores, às amostras de cabelo adicionou-se 25 ml de cada solução tamponada de AM e colocou-se em banho a 0°C, sob agitação, por 4 e 6 h.

As soluções iniciais e finais foram diluídas para possibilitar leitura de transmitância na faixa linear da curva de calibração 3.

2.2.2.8 - EXPERIMENTOS DE DESSORÇÃO DE AZUL DE METILENO

Doze amostras de cabelo foram mantidas em contato com 25 ml de solução de AM de concentração $2,00.10^{-4}$ M (não tamponada) por um período de 6 h. Determinou-se a concentração da solução sobrenadante através de medidas de transmitância.

Após a adsorção, retirou-se a amostra dos erlenmeyers com uma pinça e eliminou-se o excesso de solução prensando o cabelo entre papéis de filtro. Em seguida, secou-se o cabelo com jato de

ar.

Colocou-se o cabelo seco em outro erlenmeyer de 50 ml e adicionou-se 25 ml de solução de surfactante. Em seguida, elas foram colocadas em banho de gelo, sob agitação, por 6 h. Após esse período determinou-se a concentração de AM da solução sobrenadante.

Retirou-se, novamente, o cabelo da solução e, como anteriormente, secou-se o mesmo com papel de filtro e jato de ar. Transferiu-se a amostra para outro erlenmeyer e adicionou-se 25 ml de solução do mesmo surfactante, na mesma concentração anterior. Manteve-se sob agitação nas mesmas condições anteriores e, posteriormente mediu-se a transmitância da solução sobrenadante.

Para esse experimento utilizou-se quatro surfactantes a três concentrações:

- Triton X-100 a 10^{-3} , 10^{-2} e 10^{-1} % peso/volume
- CTAB a 10^{-4} , 10^{-3} e 10^{-2} % peso/volume
- SDDS a 10^{-3} , 10^{-2} e 10^{-1} % peso/volume
- AB a 10^{-5} , 10^{-4} e 10^{-3} % peso/volume

2.2.3 - DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SURFACTANTE

2.2.3.1 - CURVA DE CALIBRAÇÃO

Preparou-se cinco soluções aquosas do surfactante AB, cujas concentrações em porcentagem em peso são: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0%. Calculou-se as densidades dessas soluções e da água destilada (concentração zero de surfactante) a partir das medidas

de período feitas no densímetro Anton Paar (DMA60 + DMA602).

Construiu-se uma curva de calibração concentração versus densidade.

2.2.3.2 - TRATAMENTO DA AMOSTRA E MEDIDA DE DENSIDADE

Uma amostra de cabelo castanho (0,16005 g) foi imersa em 50 ml de solução de AB e agitada manualmente por 4 min, à temperatura ambiente. Em seguida, o cabelo foi retirado da solução, eliminando-se o excesso de líquido com papel de filtro, e posteriormente o cabelo foi seco em estufa a 60°C. Adicionou-se ao cabelo 50 ml de água destilada e agitou-se nas mesmas condições anteriores. Novamente, retirou-se o cabelo da solução, secou-se, adicionou-se mais 50 ml de água e agitou-se.

O mesmo procedimento foi seguido para 0,15895 g de cabelo e utilizando-se solução de AB a 1,0%.

Tendo-se os valores das densidades das soluções, obteve-se suas concentrações a partir da curva de calibração.

2.2.4 - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (IV)

2.2.4.1 - OBTENÇÃO DO ESPECTRO

Amostras de cabelo negro e castanho foram cortadas com tesoura até obtenção de pedaços tão pequenos a ponto de serem separados através de uma peneira de abertura 0,088 mm, obtendo-se uma fração grossa (retida na peneira) e uma fração fina (que passa pela peneira).

Obteve-se espectros no infravermelho utilizando-se pastilhas de KBr contendo aproximadamente 1% de amostra de cabelo finamente cortado.

2.2.4.2 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DE CABELO TRATADO COM SDDS

Amostras de cabelo negro foram tratadas com SDDS a 10^{-1} e 10^{-2} % peso/volume, por 12 h de agitação a 0°C . Após a secagem, o cabelo foi cortado e peneirado. Foram obtidos espectros da fração fina do cabelo tratado e não tratado.

2.2.4.3 - ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DE CABELO SUBMETIDO À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

Amostras de cabelo castanho foram submetidas a radiação ultravioleta por um período de 52 h. O cabelo foi mantido à distância de 7 cm de uma lâmpada de vapor de mercúrio da qual foi retirada a camisa externa. Em seguida foi cortado e peneirado. Foram obtidos espectros da fração fina do cabelo tratado e não tratado.

CAPÍTULO 3 - RESULTADOS

3.1 - MÉTODO BET

O cabelo está sujeito a abusos mecânicos, ação de produtos cosméticos e do meio ambiente. Tudo isso pode levar a mudanças químicas e alterações físicas, que atingem diretamente a superfície do cabelo. Dessa forma é conveniente um estudo sobre a área superficial do cabelo para avaliar sua danificação. Um método usual para determinação da área superficial é o BET, o qual é particularmente interessante pois a molécula adsorvente é o N_2 , que é uma molécula apolar, pouco reativa, pequena e de forma simples.

No primeiro experimento utilizou-se 0,47073 g de cabelo castanho com cerca de 5 mm de comprimento. Aplicou-se à amostra pressões de N_2 de 1,2 e 2,0 atm.

Na etapa de adsorção esperava-se que fosse registrado pico positivo, porém, obteve-se picos positivo e negativo, o que indica que além da adsorção houve também dessorção. O mesmo ocorreu na etapa de dessorção, tendo havido também um processo de adsorção.

Apesar desse comportamento diferente do que ocorre quando sólidos são submetidos ao método BET, calculou-se o número de moles de nitrogênio necessários para formar uma monocamada através do gráfico $P/V(P_0 - P)$ versus P/P_0 , e a área superficial do cabelo através da equação 1.7 (tabela 3.1).

Conforme recomendação do fabricante do CG 2000, para a medida de pequenas áreas superficiais deve-se usar uma massa de

amostra superior a utilizada anteriormente (0,47073 g). Levando-se em consideração o tamanho da cela de amostragem, isso só foi possível utilizando-se cabelo mais finamente dividido.

Com a amostra de cabelo com tamanho máximo de 0,088 mm, realizou-se outro experimento aplicando-se pressões de N_2 de 1,2; 1,5 e 2,0 atm sobre a amostra, e calculou-se a sua área da mesma forma que anteriormente.

Essa última amostra foi novamente submetida aos processos de ativação e à medida de área superficial (tabela 3.1), observando-se comportamento semelhante ao anterior.

3.2 - METODO DE ADSORÇÃO DE CORANTE

Avaliações de área superficial podem ser realizadas através da adsorção de corante em solução, embora a competição entre soluto e solvente seja mais acentuada que na adsorção de gás (solvente é um gás inerte como o He), o que leva a maior dificuldade do ponto de vista teórico e prático. Para a determinação da área superficial é importante uma comparação entre as áreas obtidas utilizando-se adsorbatos diferentes, no caso, AM e nitrogênio.

3.2.1 - ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM CABELO HUMANO EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA TEMPERATURA

Nesses primeiros experimentos utilizou-se amostras de cabelo castanho.

A princípio, procurou-se desenvolver o trabalho em condições que não se afastassem muito das condições naturais do cabelo, ou seja, temperatura ambiente e do corpo humano (entre 27 e 36°C), além do pH (4) próximo ao do ponto isoelétrico (entre pH=2,45 e 4,1) [94-96], pois quanto mais próximo desse pH, menor a agressão ao fio.

Pode-se observar na tabela 3.2 que após um período de agitação de 6 h, a dispersão dos dados é grande, parecendo não ter sido atingido o equilíbrio de adsorção. Prolongou-se o tempo de agitação para 24 h (tabela 3.3), porém os resultados não foram melhores que os anteriores, observando-se ainda oscilações do número de moles adsorvidos (n_2^s) com o tempo.

Tabela 3.1 - Área superficial obtida pelo método BET e os coeficientes de correlação da reta $P/v(P_0 - P)$ versus P/P_0 para cada amostra.

comprimento médio dos fios (nm)	massa de cabelo (g)	área superficial (m^2/g)	coeficiente de correlação
5	0,47073	0,89	*
0,088	3,25089	0,30	0,97
0,088	3,25089	0,36	0,39

* a reta é formada por apenas dois pontos, referente às pressões de N_2 de 1,2 e 2,0 atm.

Tabela 3.2 - Resultados experimentais da adsorção de AM em cabelo humano em função do tempo

t	m	A	$C_2 \cdot 10^6$	$n_2^s \cdot 10^6$	$\bar{n}_2^s \cdot 10^6$	$e \cdot 10^6$
1:00	0,04429	0,264	4,30	3,06		
	0,06107	0,146	2,31	3,03	3,05	0,10
2:10	0,04976	0,256	4,16	2,79		
	0,06652	0,342	5,62	1,54	2,17	0,09
3:00	0,06704	0,210	3,24	2,41		
	0,06819	0,120	2,21	2,75	2,58	0,09
4:00	0,05896	0,116	1,82	3,35		
	0,04762	0,146	2,31	3,89	3,62	0,10
5:00	0,06636	0,116	1,82	2,97		
	0,05741	0,194	3,12	2,87	2,92	0,08
6:00	0,04902	0,220	3,72	3,06		
	0,05731	0,167	2,68	3,17	3,07	0,10

t = tempo de adsorção (h), m = massa de cabelo (g), A = absorvância da solução de AM no equilíbrio, C_2 = concentração molar da solução de AM no equilíbrio, n_2^s = número de moles de AM adsorvido na superfície por grama de cabelo, $\bar{n}_2^s = n_2^s$ médio entre as duplicatas e e o seu erro. A concentração da solução inicial foi de $(9,34 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$ M, a temperatura do banho foi de $(27,0 \pm 1,0)^\circ\text{C}$ e as medidas de transmitância foram realizadas a 670 nm.

Como a reprodutibilidade varia de um experimento para outro, ou seja, em alguns casos os valores de n_2^a para as duplicatas são próximos e em outros diferem consideravelmente, aumentou-se a massa de amostra utilizada nos experimentos seguintes.

Iniciou-se uma bateria de experimentos utilizando-se amostras de cabelo preto (que foi utilizada até o final do trabalho) com o objetivo de estudar-se, além da influência do tempo de agitação, o efeito da temperatura e da concentração de AM na adsorção. Os resultados encontram-se nas tabelas 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7.

Comparando-se os resultados das tabelas 3.4 e 3.5, onde a temperatura é a mesma, observa-se que o aumento da concentração de AM leva a um aumento do número de moles adsorvidos. O mesmo pode ser observado nas tabelas 3.6 e 3.7, que se referem a experimentos realizados a 36°C .

Devido à dificuldade em preparar-se soluções de AM com a mesma concentração, torna-se necessário avaliar o efeito da temperatura comparando soluções de concentrações próximas, mas não iguais. Pelas tabelas 3.4 e 3.6, observa-se que a $28,5^\circ\text{C}$ a adsorção é predominantemente maior que a 36°C , embora a concentração da solução utilizada a temperatura mais elevada tenha sido superior à utilizada nos experimentos a $28,5^\circ\text{C}$.

Comparando-se os resultados das tabelas 3.5 e 3.7, observa-se que a 36°C a adsorção foi maior que a $28,5^\circ\text{C}$, embora

Tabela 3.3 - Resultados experimentais da adsorção de AM em cabelo humano em função do tempo

t	m	A	$C_2 \cdot 10^6$	$n_2^s \cdot 10^6$	$\bar{n}_2^s \cdot 10^6$	$\cdot 10^6$
2:00	0,06153	0,362	5,95	2,18		
	0,06271	0,164	2,63	3,46	2,82	0,15
7:00	0,05593	0,215	3,47	3,50		
	0,05536	0,237	3,84	3,37	3,43	0,17
10:00	0,05634	0,357	5,86	2,42		
	0,05716	0,22	3,59	3,37	2,90	0,17
15:00	0,05739	0,323	5,30	2,94		
	0,05723	0,319	5,23	2,99	2,97	0,17
18:00	0,05987	0,260	4,23	3,26		
	0,05901	0,149	2,36	4,10	3,68	0,16
21:00	0,06334	0,152	2,41	3,81		
	0,06257	0,180	2,90	3,66	3,74	0,15
24:00	0,06603	0,211	3,41	3,27		
	0,06403	0,152	2,41	3,77	3,52	0,14

t = tempo de adsorção (h), m = massa de cabelo (g), A = absorvância da solução de AM no equilíbrio, C_2 = concentração molar da solução de AM no equilíbrio, n_2^s = número de moles de AM adsorvido na superfície por grama de cabelo, $\bar{n}_2^s = n_2^s$ médio entre as duplicatas e o seu erro. A concentração da solução inicial foi de $(1,17 \pm 0,03) \cdot 10^{-5}$ M, a temperatura do banho foi de $(27,0 \pm 1,0)^\circ\text{C}$ e as medidas de transmitância foram realizadas a 670 nm.

Tabela 3.4 - Resultados experimentais da adsorção de AM em cabelo humano em função do tempo

t	m	A	$C_2 \cdot 10^6$	$n_2^s \cdot 10^6$	$\bar{n}_2 \cdot 10^6$	$e \cdot 10^6$
8:00	0,12048	0,256	4,16	0,93		
	0,12111	0,215	3,47	1,07	1,00	0,11
16:00	0,11978	0,260	4,23	0,82		
	0,11932	0,187	3,01	1,08	0,95	0,04
24:00	0,11684	0,233	3,78	0,94		
	0,11712	0,201	3,24	1,05	0,99	0,04
32:00	0,11256	0,201	3,24	1,09		
	0,11479	0,211	3,41	1,03	1,06	0,04
40:00	0,10709	0,215	3,47	1,07		
	0,10836	0,222	3,59	1,03	1,05	0,02
48:00	0,10267	0,184	2,95	1,24		
	0,09839	0,222	1,59	1,13	1,19	0,03

t = tempo de adsorção (h), m = massa de cabelo (g), A = absorvância da solução de AM no equilíbrio, C_2 = concentração molar da solução de AM no equilíbrio, n_2^s = número de moles de AM adsorvido na superfície por grama de cabelo, $\bar{n}_2^s = n_2^s$ médio entre as duplicatas e e o seu erro. A concentração da solução inicial foi de $(8,43 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$ M, a temperatura do banho foi de $(28,5 \pm 1,0)^\circ\text{C}$ e as medidas de transmitância foram realizadas a 670 nm. O gráfico 3.1 corresponde aos experimentos da tabela 3.4.

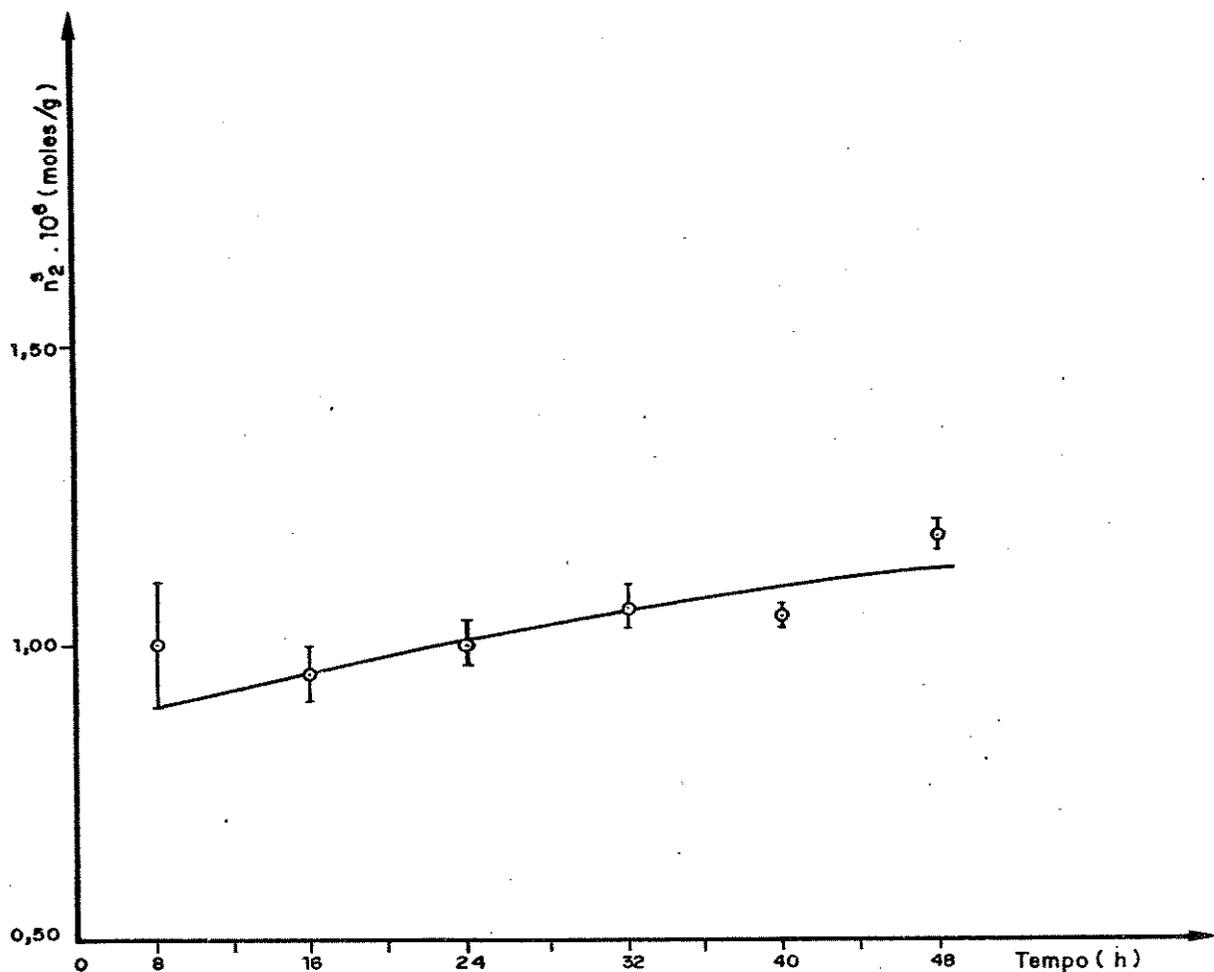


Gráfico 3.1 - Adsorção de AM em cabelo humano em função do tempo. Concentração da solução inicial de $(8,43 \pm 0,33) \cdot 10^{-6} M$ e temperatura de $(28,5 \pm 1,0) ^\circ C$

Tabela 3.5 - Resultados experimentais da adsorção de AM em cabelo humano em função do tempo

t	m	A	$C_2 \cdot 10^6$	$n_2^s \cdot 10^6$	$\bar{n}_2^s \cdot 10^6$	$e \cdot 10^6$
8:00	0,12093	0,488	8,08	1,75	1,78	0,11
	0,12275	0,462	7,64	1,81		
16:00	0,11770	0,393	6,47	1,93	1,70	0,10
	0,12009	0,516	8,54	1,46		
24:00	0,11866	0,488	8,08	1,57	1,66	0,10
	0,11980	0,432	7,13	1,75		
32:00	0,11658	0,481	7,97	1,62	1,70	0,10
	0,11638	0,438	7,23	1,78		
40:00	0,11190	0,488	8,08	1,58	1,74	0,10
	0,11028	0,420	6,94	1,89		
48:00	0,10516	0,456	7,54	1,83	1,84	0,11
	0,10278	0,462	7,64	1,84		

t = tempo de adsorção (h), m = massa de cabelo (g), A = absorbância da solução de AM no equilíbrio, C_2 = concentração molar da solução de AM no equilíbrio, n_2^s = número de moles de AM adsorvido na superfície por grama de cabelo, $\bar{n}_2^s = n_2^s$ médio entre as duplicatas e e o seu erro. A concentração da solução inicial foi de $(1,59 \pm 0,06) \cdot 10^{-5}$ M, a temperatura do banho foi de $(28,5 \pm 1,0)^\circ\text{C}$ e as medidas de transmitância foram realizadas a 670 nm. O gráfico 3.2 corresponde aos experimentos da tabela 3.5.

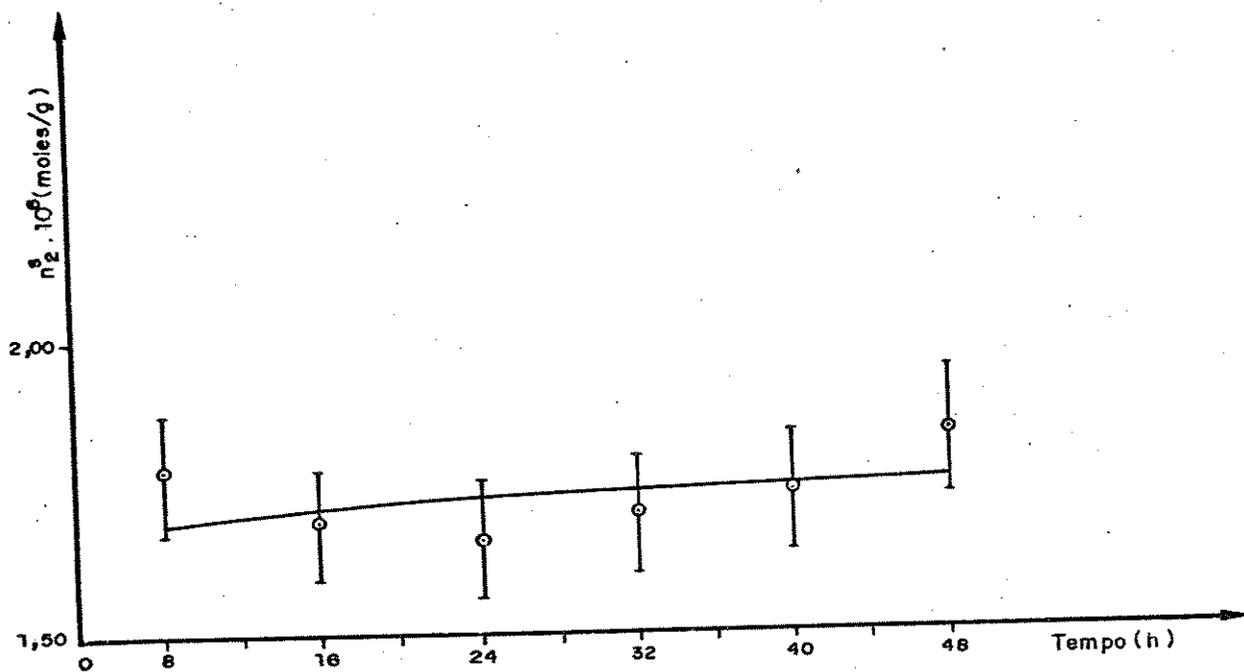


Gráfico 3.2 - Adsorção de AM em cabelo humano em função do tempo. Concentração da solução inicial foi de $(1,59 \pm 0,06) \cdot 10^{-5}$ M e temperatura de $(28,5 \pm 1,0) ^\circ\text{C}$

Tabela 3.6 - Resultados experimentais da adsorção de AM em cabelo humano em função do tempo

t	m	A	$C_2 \cdot 10^6$	$n_2^s \cdot 10^6$	$\bar{n}_2^s \cdot 10^6$	$e \cdot 10^6$
8:00	0,11373	0,276	4,60	0,91	0,89	0,04
	0,11063	0,292	4,78	0,87		
16:00	0,11823	0,260	4,23	1,07	1,05	0,05
	0,11621	0,280	4,57	1,02		
24:00	0,11096	0,264	4,30	1,13	1,19	0,05
	0,10094	0,264	4,30	1,24		
32:00	0,12027	0,337	5,54	0,78	0,90	0,05
	0,12023	0,272	4,43	1,01		
40:00	0,11443	0,215	3,47	1,20	1,07	0,04
	0,11582	0,215	3,47	1,20		
48:00	0,11707	0,237	3,84	1,21	1,17	0,05
	0,11708	0,229	3,72	1,13		

t = tempo de adsorção (h), m = massa de cabelo (g), A = absorbância da solução de AM no equilíbrio, C_2 = concentração molar da solução de AM no equilíbrio, n_2^s = número de moles de AM adsorvido na superfície por grama de cabelo, $\bar{n}_2^s = n_2^s$ médio entre as duplicatas e e o seu erro. A concentração da solução inicial foi de $(9,13 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$ M, a temperatura do banho foi de $(36,0 \pm 1,0)^\circ\text{C}$ e as medidas de transmitância foram realizadas a 670 nm. O gráfico 3.3 corresponde aos experimentos da tabela 3.6.

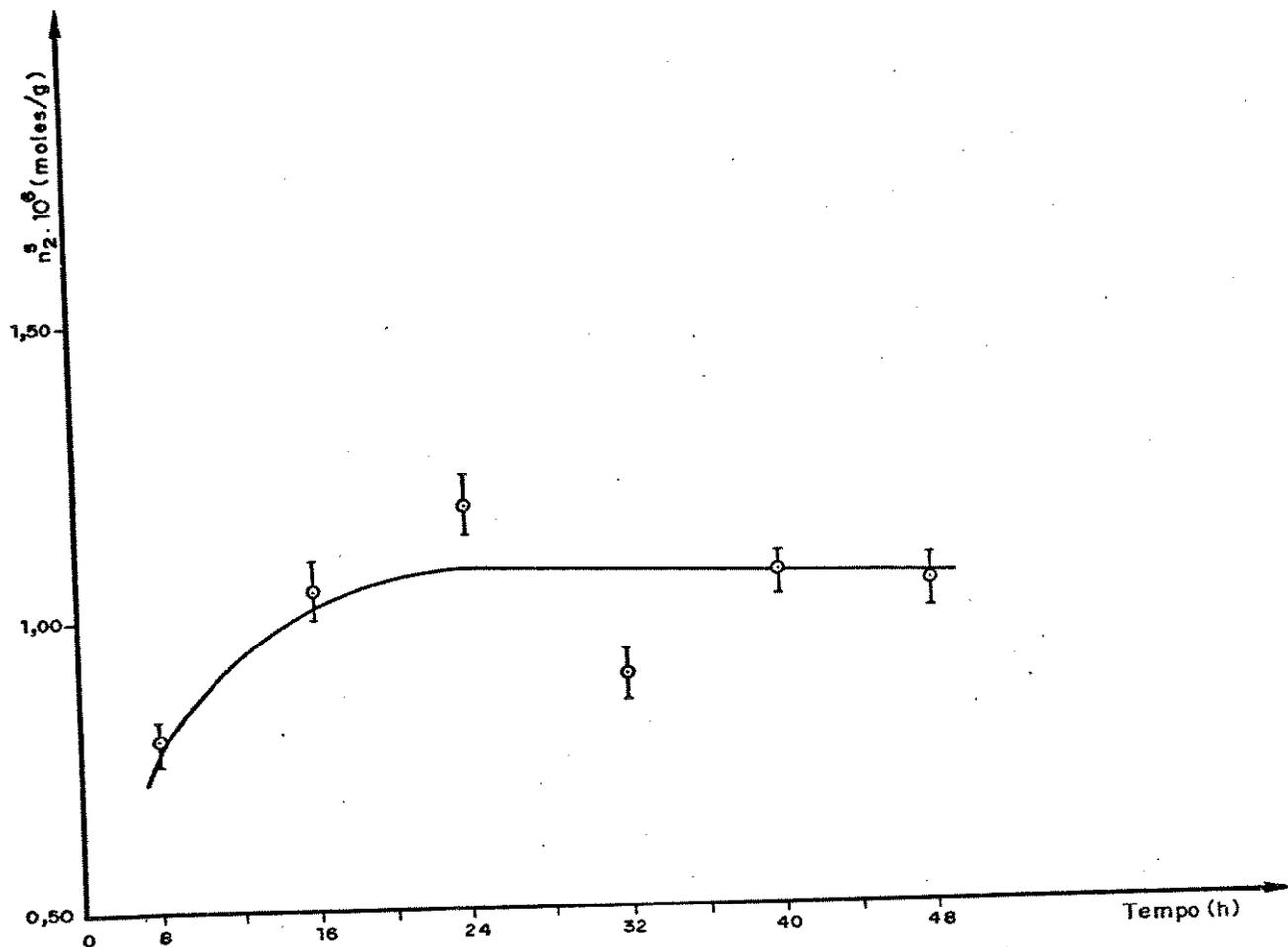


Gráfico 3.3 - Adsorção de AM em cabelo humano em função do tempo. Concentração da solução inicial foi de $(9,13 \pm 0,22) \cdot 10^{-6}$ M e temperatura de $(36,0 \pm 1,0)^{\circ}\text{C}$

Tabela 3.7 - Resultados experimentais da adsorção de AM em cabelo humano em função do tempo

t	m	A	$C_2 \cdot 10^6$	$n_2^s \cdot 10^6$	$\bar{n}_2^s \cdot 10^6$	$e \cdot 10^6$
8:00	0,10993	0,509	8,43	1,07	0,83	0,09
	0,10747	0,638	10,60	0,58		
16:00	0,10620	0,469	7,75	1,49	1,44	0,09
	0,10446	0,502	8,31	1,38		
24:00	0,11273	0,387	6,38	1,71	1,46	0,08
	0,10553	0,502	8,31	1,20		
32:00	0,12044	0,495	8,19	1,25	1,40	0,09
	0,10613	0,456	7,54	1,55		
40:00	0,10199	0,553	9,17	1,15	1,65	0,10
	0,10041	0,319	5,23	2,14		
48:00	0,10074	0,577	9,57	1,06	1,34	0,10
	0,10373	0,432	7,13	1,62		

t = tempo de adsorção (h), m = massa de cabelo (g), A = absorvância da solução de AM no equilíbrio, C_2 = concentração molar da solução de AM no equilíbrio, n_2^s = número de moles de AM adsorvido na superfície por grama de cabelo, $\bar{n}_2^s = n_2^s$ médio entre as duplicatas e e o seu erro. A concentração da solução inicial foi de $(1,38 \pm 0,05) \cdot 10^{-5}$ M, a temperatura do banho foi de $(36,0 \pm 1,0)^\circ\text{C}$ e as medidas de transmitância foram realizadas a 670 nm. O gráfico 3.4 corresponde aos experimentos da tabela 3.7.

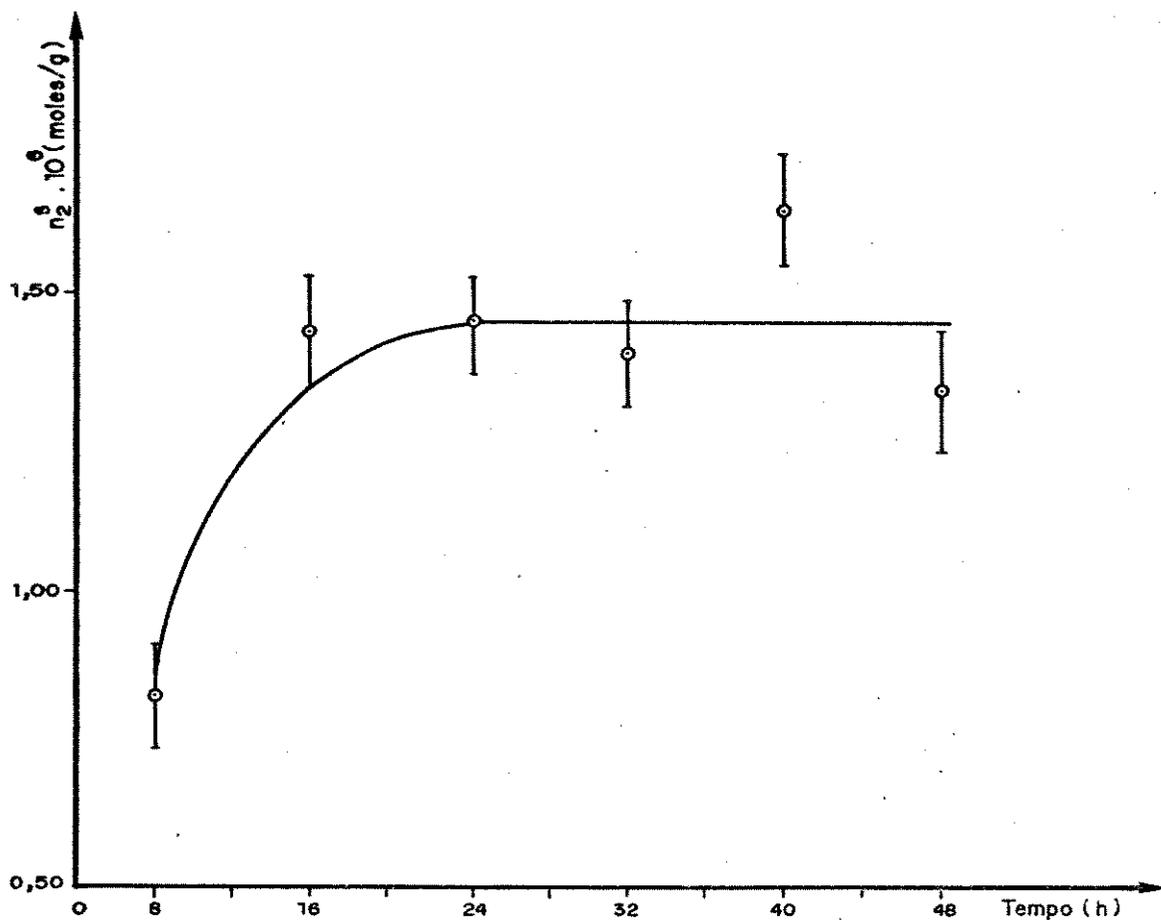


Gráfico 3.4 - Adsorção de AM em cabelo humano em função do tempo. Concentração da solução inicial $(1,38 \pm 0,04) \cdot 10^{-5} M$ e temperatura foi de $(36,0 \pm 1,0) ^\circ C$

a concentração inicial de AM seja maior no experimento realizado a temperatura menor.

Observa-se que, embora destes quatro experimentos se possa concluir sobre qual a melhor concentração de AM a ser utilizada, há contradição quanto qual a melhor temperatura. No entanto, como é sabido que o fio de cabelo possui poros pelos quais o corante pode difundir-se e que quanto menor a temperatura maior a dificuldade para essa difusão, decidiu-se realizar os experimentos de adsorção a 0°C , pois essa é a menor temperatura em que se pode trabalhar seguramente em meio líquido. Os resultados encontram-se nas tabelas 3.8 e 3.9.

Pelas tabelas 3.8 e 3.9, e respectivos gráficos (3.5 e 3.6), pode-se observar que ainda persistem as oscilações de n_2^s com o tempo, e que estas oscilações variam de um experimento para outro. Pode-se observar no gráfico 3.5 que a adsorção a 2 h é maior que a 1 h, e no gráfico 3.6 observa-se o oposto.

Os experimentos representados pelas tabelas 3.8 e 3.9 foram realizados sob as mesmas condições, porém em dias diferentes. Observa-se que a maior adsorção se deu quando a concentração inicial de AM era menor, contrariamente ao que foi observado nos experimentos representados pelas tabelas 3.4 e 3.5. que foram realizados no mesmo dia, bem como os das tabelas 3.6 e 3.7. É importante lembrar que esse trabalho não se desenvolveu em ambiente com umidade controlada e que não há condições de se fazer o pré tratamento de todas as amostras de uma só vez; além disso a amostra é bastante heterogênea.

Diante desses resultados, torna-se difícil a escolha das condições adequadas para avaliar-se a área superficial do cabelo.

Tabela 3.8 - Resultados experimentais da adsorção de AM em cabelo humano em função do tempo

t	m	A	$C_2 \cdot 10^6$	$n_2^s \cdot 10^6$	$\bar{n}_2^s \cdot 10^6$	$e \cdot 10^6$																																																																										
1:00	0,10225	0,733	1,22	1,72	1,64	0,12																																																																										
	0,10116	0,770	1,28	1,56			2:00	0,10139	0,721	1,20	1,76	1,74	0,12	0,10140	0,733	1,22	1,71	3:10	0,10137	0,678	1,13	1,94	1,83	0,12	0,10137	0,733	1,22	1,71	4:30	0,10122	0,699	1,16	1,86	1,88	0,12	0,10122	0,688	1,15	1,90	5:00	0,10119	0,699	1,16	1,86	1,77	0,12	0,10120	0,745	1,24	1,67	6:00	0,10127	0,770	1,28	1,56	1,64	0,12	0,10290	0,733	1,22	1,71	7:15	0,10134	0,611	1,02	2,22	1,99	0,11	0,10137	0,721	1,20	1,76	8:15	0,10124	0,721	1,20	1,76	1,71	0,12	0,10128
2:00	0,10139	0,721	1,20	1,76	1,74	0,12																																																																										
	0,10140	0,733	1,22	1,71			3:10	0,10137	0,678	1,13	1,94	1,83	0,12	0,10137	0,733	1,22	1,71	4:30	0,10122	0,699	1,16	1,86	1,88	0,12	0,10122	0,688	1,15	1,90	5:00	0,10119	0,699	1,16	1,86	1,77	0,12	0,10120	0,745	1,24	1,67	6:00	0,10127	0,770	1,28	1,56	1,64	0,12	0,10290	0,733	1,22	1,71	7:15	0,10134	0,611	1,02	2,22	1,99	0,11	0,10137	0,721	1,20	1,76	8:15	0,10124	0,721	1,20	1,76	1,71	0,12	0,10128	0,745	1,24	1,66								
3:10	0,10137	0,678	1,13	1,94	1,83	0,12																																																																										
	0,10137	0,733	1,22	1,71			4:30	0,10122	0,699	1,16	1,86	1,88	0,12	0,10122	0,688	1,15	1,90	5:00	0,10119	0,699	1,16	1,86	1,77	0,12	0,10120	0,745	1,24	1,67	6:00	0,10127	0,770	1,28	1,56	1,64	0,12	0,10290	0,733	1,22	1,71	7:15	0,10134	0,611	1,02	2,22	1,99	0,11	0,10137	0,721	1,20	1,76	8:15	0,10124	0,721	1,20	1,76	1,71	0,12	0,10128	0,745	1,24	1,66																			
4:30	0,10122	0,699	1,16	1,86	1,88	0,12																																																																										
	0,10122	0,688	1,15	1,90			5:00	0,10119	0,699	1,16	1,86	1,77	0,12	0,10120	0,745	1,24	1,67	6:00	0,10127	0,770	1,28	1,56	1,64	0,12	0,10290	0,733	1,22	1,71	7:15	0,10134	0,611	1,02	2,22	1,99	0,11	0,10137	0,721	1,20	1,76	8:15	0,10124	0,721	1,20	1,76	1,71	0,12	0,10128	0,745	1,24	1,66																														
5:00	0,10119	0,699	1,16	1,86	1,77	0,12																																																																										
	0,10120	0,745	1,24	1,67			6:00	0,10127	0,770	1,28	1,56	1,64	0,12	0,10290	0,733	1,22	1,71	7:15	0,10134	0,611	1,02	2,22	1,99	0,11	0,10137	0,721	1,20	1,76	8:15	0,10124	0,721	1,20	1,76	1,71	0,12	0,10128	0,745	1,24	1,66																																									
6:00	0,10127	0,770	1,28	1,56	1,64	0,12																																																																										
	0,10290	0,733	1,22	1,71			7:15	0,10134	0,611	1,02	2,22	1,99	0,11	0,10137	0,721	1,20	1,76	8:15	0,10124	0,721	1,20	1,76	1,71	0,12	0,10128	0,745	1,24	1,66																																																				
7:15	0,10134	0,611	1,02	2,22	1,99	0,11																																																																										
	0,10137	0,721	1,20	1,76			8:15	0,10124	0,721	1,20	1,76	1,71	0,12	0,10128	0,745	1,24	1,66																																																															
8:15	0,10124	0,721	1,20	1,76	1,71	0,12																																																																										
	0,10128	0,745	1,24	1,66																																																																												

t = tempo de adsorção (h), m = massa de cabelo (g), A = absorvância da solução de AM no equilíbrio, C_2 = concentração molar da solução de AM no equilíbrio, n_2^s = número de moles de AM adsorvido na superfície por grama de cabelo, $\bar{n}_2^s = n_2^s$ médio entre as duplicatas e o seu erro. A concentração da solução inicial foi de $(1,93 \pm 0,05) \cdot 10^{-5}$ M, a temperatura do banho foi de $(0,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ e as medidas de transmitância foram realizadas a 670 nm. O gráfico 3.5 corresponde aos experimentos da tabela 3.8.

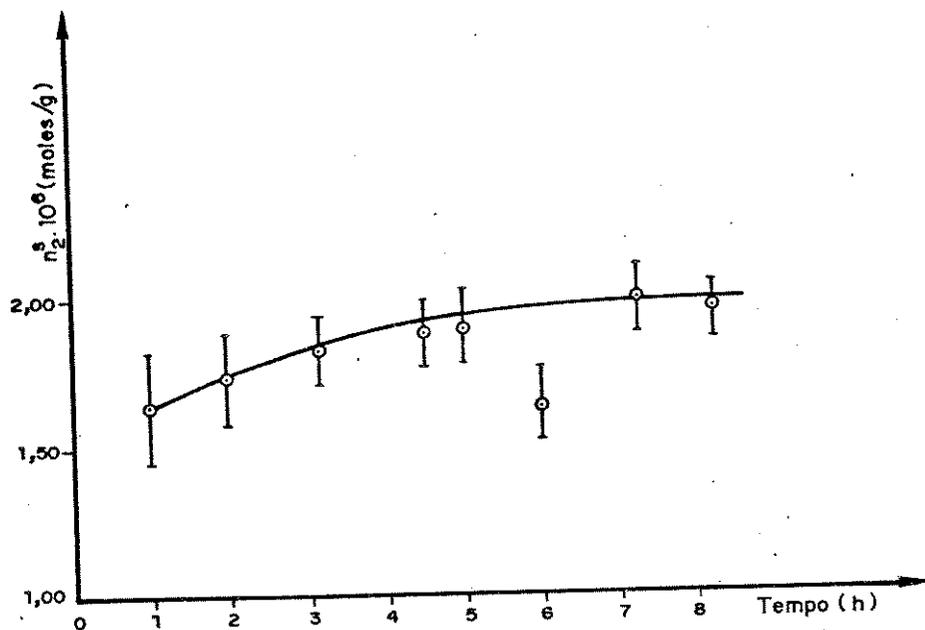


Gráfico 3.5 - Adsorção de AM em cabelo humano em função do tempo. Concentração da solução inicial foi de $(1,93 \pm 0,27) \cdot 10^{-5}$ M e temperatura foi de $(0,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$

Tabela 3.9 - Resultados experimentais da adsorção de AM em cabelo humano em função do tempo

t	m	A	$C_2 \cdot 10^6$	$n_2^s \cdot 10^6$	$\bar{n}_2^s \cdot 10^6$	$e \cdot 10^6$
1:00	0,10089	0,516	8,67	2,30		
	0,10092	0,495	8,19	2,39	2,35	0,10
2:00	0,10100	0,577	9,57	2,04		
	0,10103	0,516	8,67	2,30	2,17	0,10
3:00	0,10014	0,462	7,64	2,52		
	0,10106	0,577	9,57	2,04	2,28	0,10
4:00	0,10093	9,415	6,84	2,72		
	0,10093	0,432	7,13	2,65	2,69	0,09
5:00	0,10095	0,593	0,85	1,97		
	0,10095	0,553	9,17	2,14	2,16	0,10
6:00	0,10103	0,462	7,64	2,52		
	0,10103	0,530	8,79	2,24	2,38	0,10
7:00	0,10106	0,420	6,94	2,75		
	0,10106	0,367	6,03	2,92	2,84	0,09
8:00	0,10100	0,432	7,13	2,65		
	0,10100	0,502	8,31	2,36	2,51	0,10

t = tempo de adsorção (h), m = massa de cabelo (g), A = absorvância da solução de AM no equilíbrio, C_2 = concentração molar da solução de AM no equilíbrio, n_2^s = número de moles de AM adsorvido na superfície por grama de cabelo, $\bar{n}_2^s = n_2^s$ médio entre as duplicatas e e o seu erro. A concentração da solução inicial foi de $(1,80 \pm 0,05) \cdot 10^{-5}$ M, a temperatura do banho foi de $(0,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ e as medidas de transmitância foram realizadas a 670 nm. O gráfico 3.5 corresponde aos experimentos da tabela 3.8.

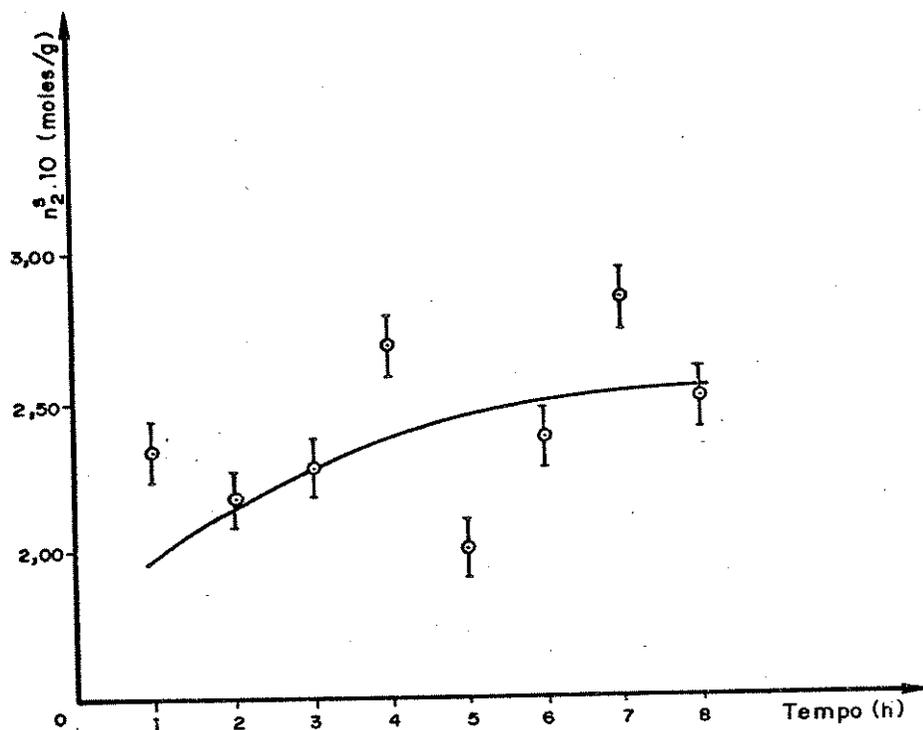


Gráfico 3.6 - Adsorção de AM em cabelo humano em função do tempo. Concentração da solução inicial foi de $(1,80 \pm 0,25) \cdot 10^{-5} M$ e temperatura foi de $(0,0 \pm 0,5) ^\circ C$

Porém, como o objetivo desse trabalho é antes a comparação de áreas, para avaliação dos efeitos de agentes externos, do que a determinação da área superficial propriamente dita, decidiu-se escolher as condições que fossem possíveis de serem atingidas no laboratório, associada aos dados experimentais, e levando-se em consideração a difusão.

3.2.2 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO E CÁLCULO DA ÁREA SUPERFICIAL

Variando-se a concentração de AM entre 10^{-5} e 3.10^{-4} M, por períodos de agitação de 4 a 6 h, a 0°C , pode-se construir a isoterma de adsorção de AM sobre cabelo.

As tabelas 3.10 e 3.11 apresentam os resultados experimentais para adsorção de AM em solução não tamponada e as tabelas 3.12 e 3.13 para solução tamponada ($\text{pH} = 4,00$).

Esses experimentos envolvem soluções de AM cujas transmitâncias não podem ser diretamente medidas. Dessa forma, torna-se necessário diluir-se as soluções antes e após a adsorção para que possam ser determinadas suas transmitâncias e concentrações.

A partir da inclinação da reta da equação linearizada de Langmuir (gráficos 3.8, 3.10, 3.12 e 3.14) calcula-se n° , e considerando-se que a área de adsorção de uma molécula de AM é 120 \AA^2 , obtém-se a área superficial pela equação 1.15.

Tabela 3.10 - Resultado experimental da adsorção de AM em cabelo humano em função da concentração

C	d	m	A	C ₂	n ₂ ^s x10 ⁶	e.10 ⁶	$\frac{C_2}{n_2^s}$
1,01.10 ⁻⁵	0,01.10 ⁻⁵	0,10038	0,106	2,28.10 ⁻⁶	1,06	0,04	1,11
		0,10026	0,106	2,28.10 ⁻⁶	2,07	0,04	1,10
2,92.10 ⁻⁵	0,04.10 ⁻⁵	0,10044	0,427	7,59.10 ⁻⁶	5,50	0,11	1,38
		0,10046	0,378	6,80.10 ⁻⁶	5,70	0,11	1,19
5,27.10 ⁻⁵	0,07.10 ⁻⁵	0,10047	1,299	2,21.10 ⁻⁵	7,74	0,21	2,86
		0,10053	1,285	2,19.10 ⁻⁵	7,80	0,21	2,81
7,96.10 ⁻⁵	0,10.10 ⁻⁵	0,10031	2,789	4,65.10 ⁻⁵	8,36	0,45	5,56
		0,10059	2,669	4,49.10 ⁻⁵	8,76	0,46	5,13
1,12.10 ⁻⁴	0,02.10 ⁻⁴	0,10035	4,628	7,74.10 ⁻⁵	8,64	0,50	8,96
		0,10035	5,337	8,92.10 ⁻⁵	5,70	0,54	15,65
1,49.10 ⁻⁴	0,02.10 ⁻⁴	0,10040	7,591	1,27.10 ⁻⁴	5,77	0,69	22,01
		0,10054	7,558	1,26.10 ⁻⁴	5,91	0,70	21,32
1,77.10 ⁻⁴	0,03.10 ⁻⁴	0,10051	9,128	1,52.10 ⁻⁴	6,22	0,86	24,44
		0,10060	8,765	1,50.10 ⁻⁴	7,71	0,87	19,46
2,31.10 ⁻⁴	0,04.10 ⁻⁴	0,10073	11,85	1,97.10 ⁻⁴	8,50	1,11	23,18
		0,10075	11,84	1,97.10 ⁻⁴	8,53	1,11	23,09

C = concentração molar da solução inicial de AM e d o seu desvio, m = massa de cabelo (g), A = absorvância da solução de equilíbrio de AM, C₂ = concentração molar da solução de equilíbrio de AM, n₂^s = número de moles de AM adsorvidos à superfície por grama de cabelo, e o seu erro. O tempo de adsorção foi de 4 h, temperatura do banho de (0,0 ± 0,5) °C e as medidas de transmitância foram realizadas a 658 nm. Os gráficos 3.7 e 3.8 correspondem aos dados experimentais da tabela 3.10.

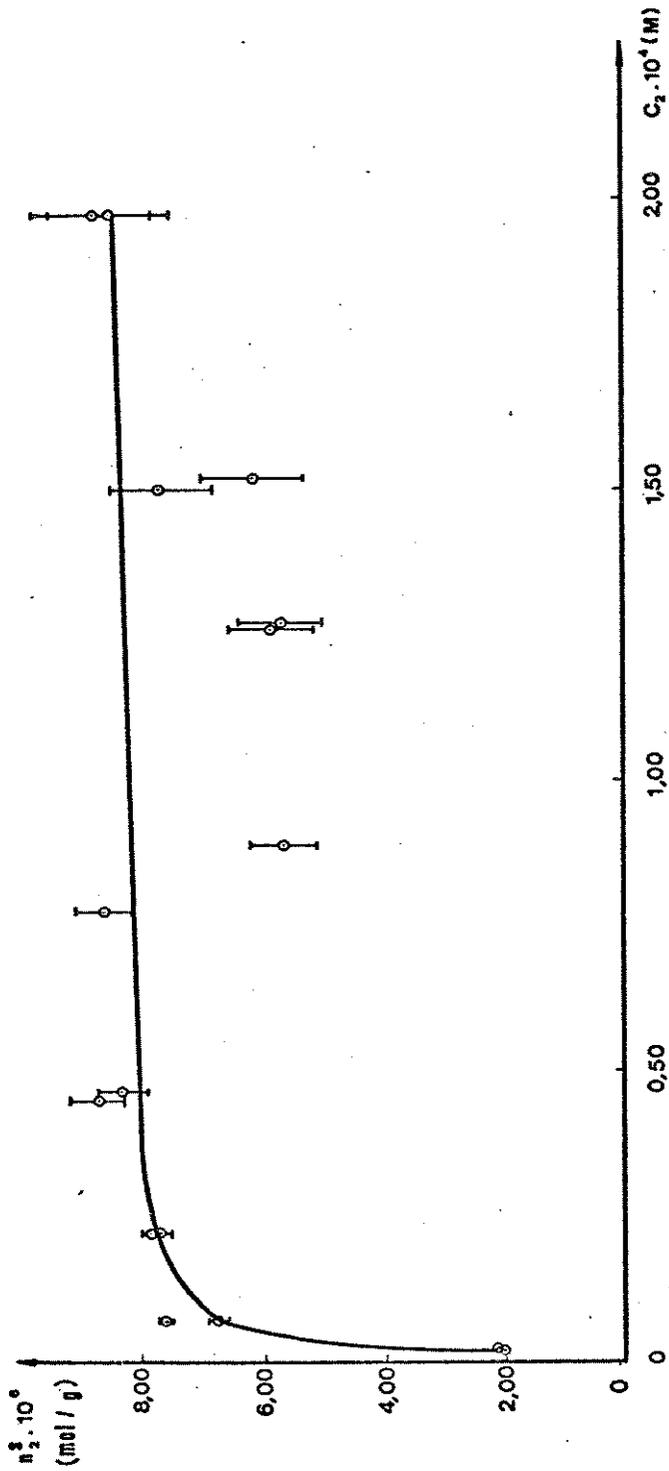


Gráfico 3.7 - Isotherma de adsorção a $(0,0 \pm 0,5)^\circ C$, a 4 h de agitação e medidas de transmitância realizadas a 658 nm

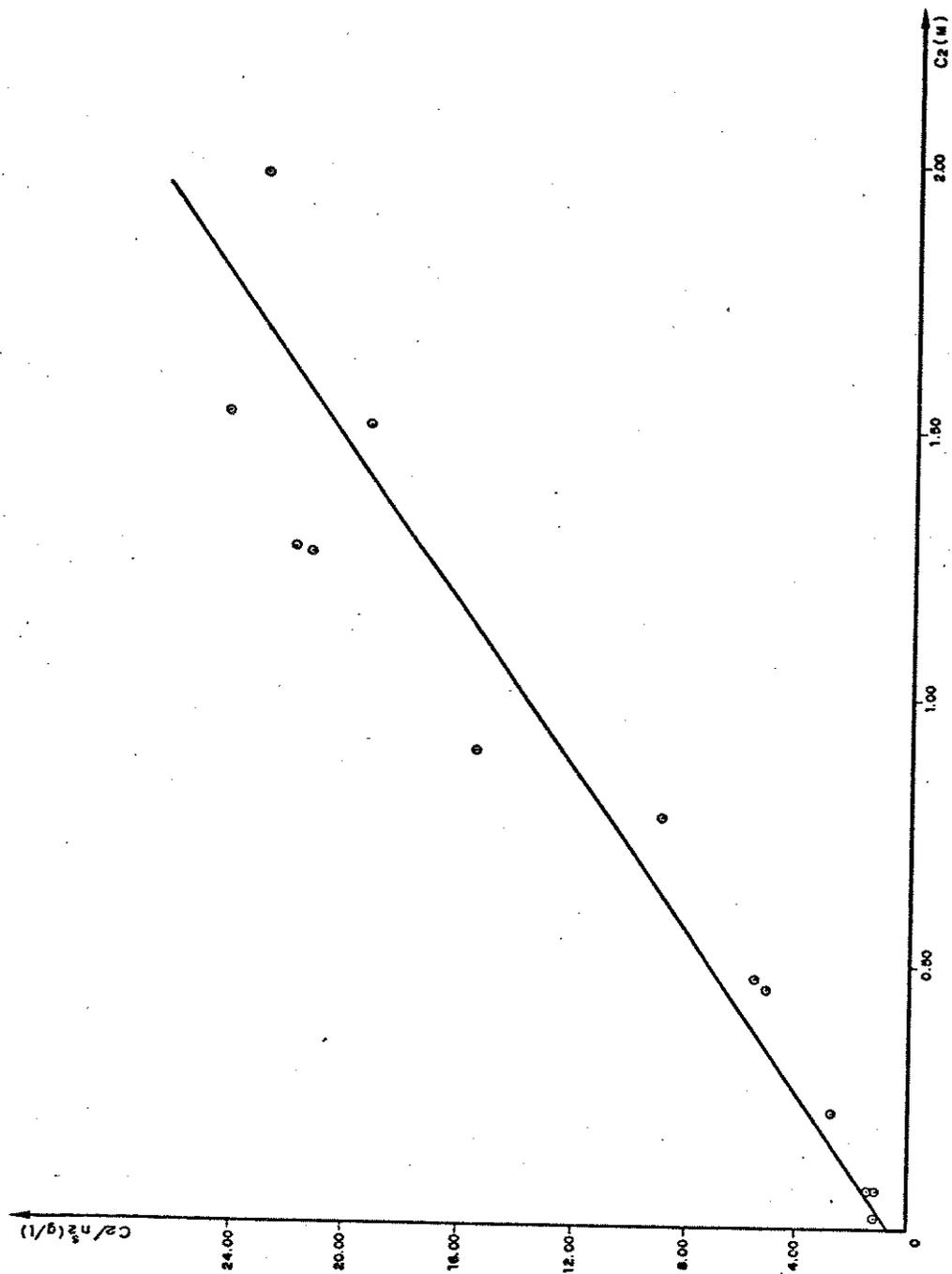


Gráfico 3.8 - Isoterma de adsorção linearizada a $(0,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$, 4 h de agitação e medidas de transmitâncias realizadas a 658 nm

Tabela 3.11 - Resultado experimental da adsorção de AM em cabelo humano em função da concentração

C	d	m	A	C ₂	n ₂ ^S x10 ⁶	e.10 ⁶	$\frac{C_2}{n_2^S}$
1,01.10 ⁻⁵	0,01.10 ⁻⁵	0,10075	0,194	3,74.10 ⁻⁶	2,00	0,02	1,87
		0,10064	0,129	2,66.10 ⁻⁶	2,27	0,02	1,17
3,00.10 ⁻⁵	0,04.10 ⁻⁵	0,10073	0,658	1,15.10 ⁻⁵	4,73	0,12	2,41
		0,10077	0,392	7,05.10 ⁻⁶	5,82	0,11	1,21
5,34.10 ⁻⁵	0,07.10 ⁻⁵	0,10068	1,854	3,13.10 ⁻⁵	5,62	0,22	5,57
		0,10078	1,814	3,07.10 ⁻⁵	5,77	0,22	5,32
8,06.10 ⁻⁵	0,11.10 ⁻⁵	0,10075	3,031	5,09.10 ⁻⁵	7,49	0,19	6,80
		0,10072	2,827	4,79.10 ⁻⁵	8,34	0,20	5,74
1,14.10 ⁻⁴	0,01.10 ⁻⁴	0,10084	5,428	9,07.10 ⁻⁵	5,89	0,33	15,89
		0,10080	5,323	8,90.10 ⁻⁵	6,32	0,36	14,08
1,64.10 ⁻⁴	0,02.10 ⁻⁴	0,10078	7,888	1,32.10 ⁻⁴	8,23	0,74	16,04
		0,10081	7,455	1,25.10 ⁻⁴	10,02	0,74	12,50
1,77.10 ⁻⁴	0,03.10 ⁻⁴	0,10072	8,446	1,41.10 ⁻⁴	8,99	0,83	15,68
		0,10081	9,426	1,57.10 ⁻⁴	4,94	0,87	31,78
2,25.10 ⁻⁴	0,03.10 ⁻⁴	0,10077	11,05	1,84.10 ⁻⁴	10,22	1,06	17,86
		0,10084	11,74	1,96.10 ⁻⁴	7,41	1,13	26,45

C = concentração molar da solução inicial de AM e d o seu desvio, m = massa de cabelo (g), A = absorbância da solução de equilíbrio de AM, C₂ = concentração molar da solução de equilíbrio de AM, n₂^S = número de moles de AM adsorvidos à superfície por grama de cabelo, e o seu erro. O tempo de adsorção foi de 6 h, temperatura do banho de (0,0 ± 0,5) °C e as medidas de transmitância foram realizadas a 658 nm. Os gráficos 3.9 e 3.10 correspondem aos dados experimentais da tabela 3.11

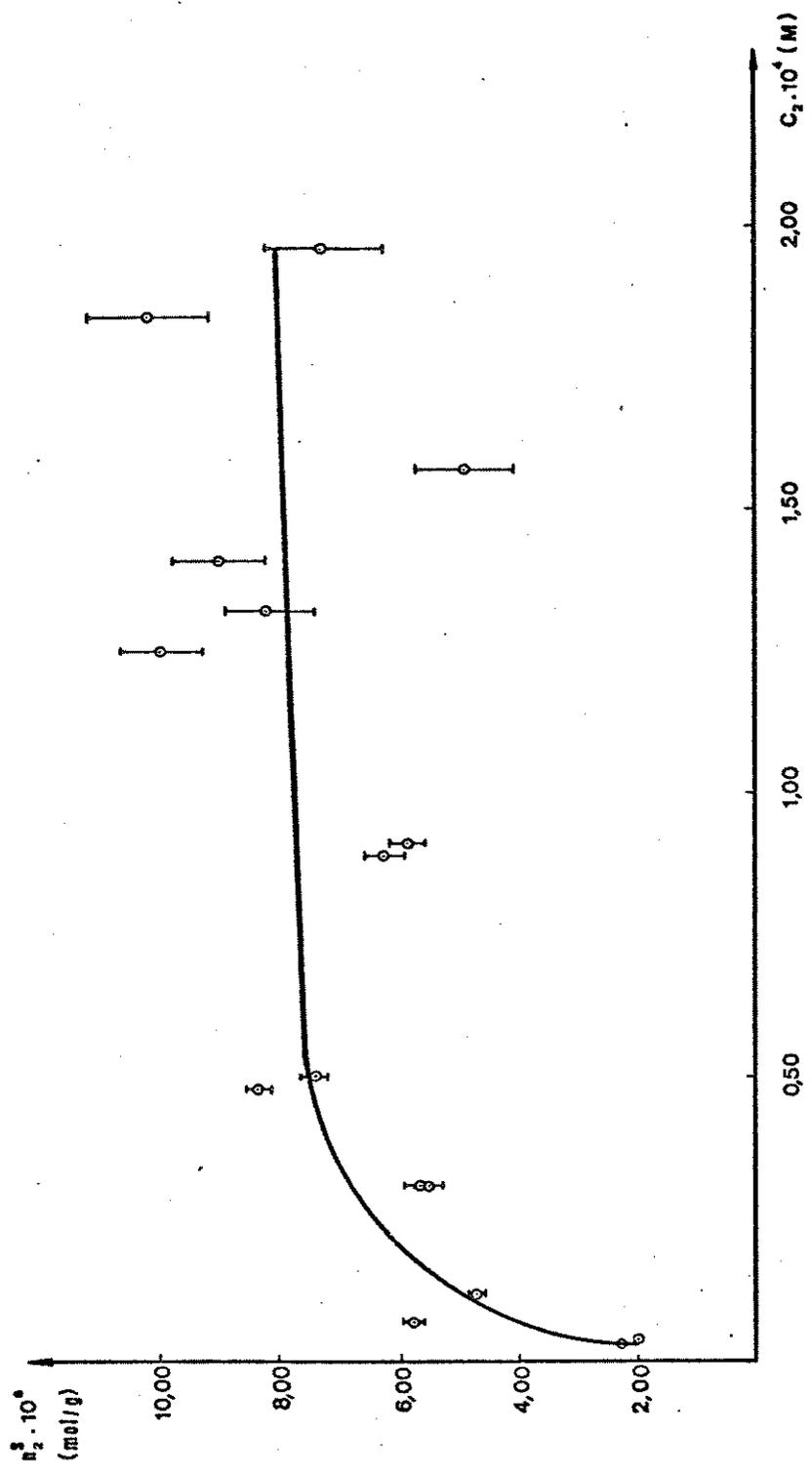


Gráfico 3.9 - Isotherma de adsorção a $(0,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$, a 6 h de agitação e medidas de transmitância realizadas a 658 nm

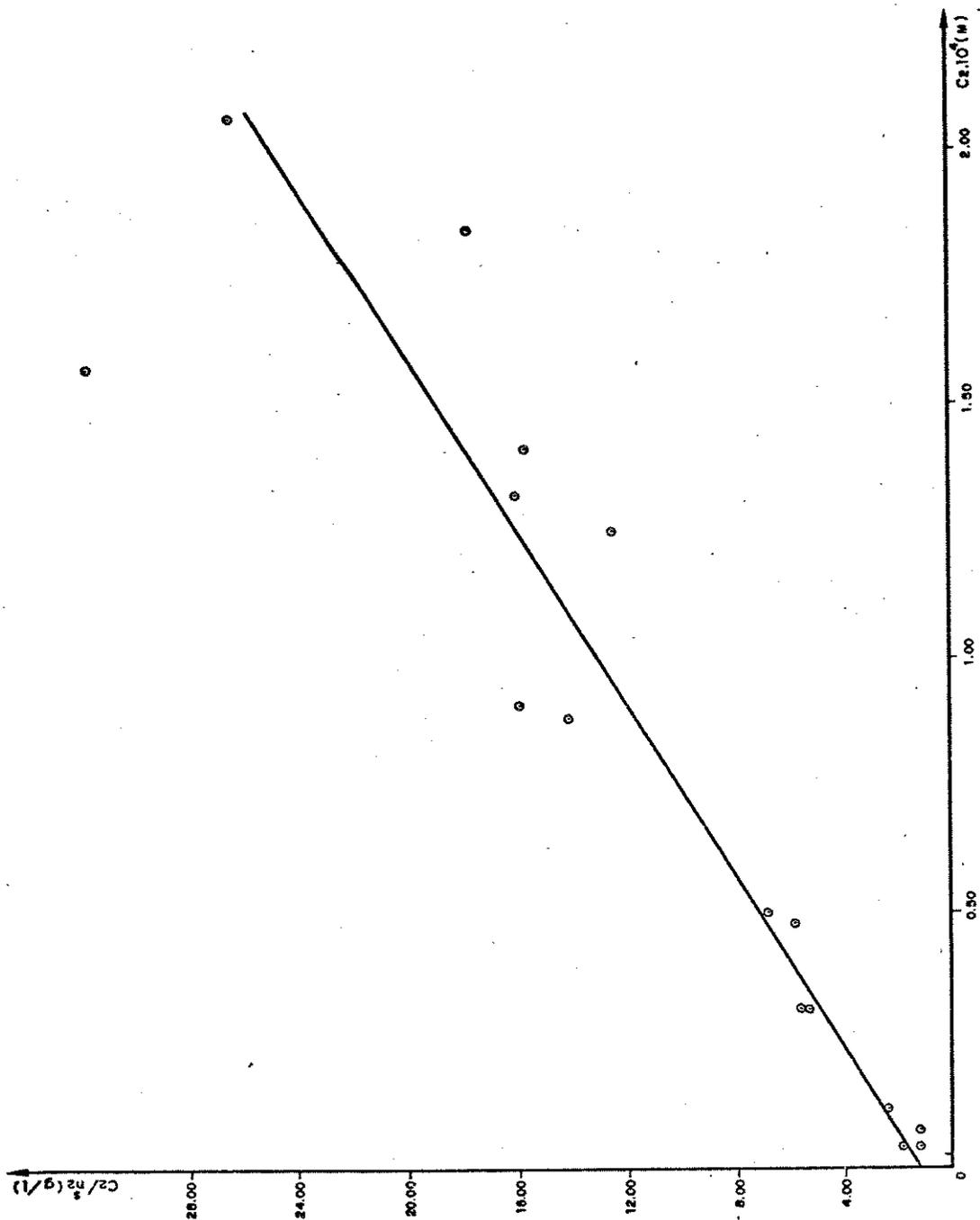


Gráfico 3.10 - Isoterma de adsorção linearizada, a $(0,0 \text{ } 0,5)^{\circ}\text{C}$, 6 h de agitação e medidas de transmitância realizadas a 658 nm

Tabela 3.12 - Resultado experimental da adsorção de AM em cabelo humano em função da concentração, em solução tampoadada (pH = 4,00)

C	d	m	A	C ₂	n ₂ ^s x10 ⁶	e.10 ⁶	$\frac{C_2}{n_2^s}$
1,15.10 ⁻⁵	0,02.10 ⁻⁵	0,10171	0,360	7,54.10 ⁻⁶	0,99	0,05	7,64
		0,10174	0,330	6,92.10 ⁻⁶	1,14	0,05	6,07
3,85.10 ⁻⁵	0,06.10 ⁻⁵	0,10182	1,428	2,98.10 ⁻⁵	2,13	0,17	13,99
		0,10181	1,428	2,00.10 ⁻⁵	2,11	0,17	14,16
6,92.10 ⁻⁵	0,10.10 ⁻⁵	0,10162	2,212	5,24.10 ⁻⁵	4,13	0,23	12,69
		0,10173	2,651	5,54.10 ⁻⁵	3,41	0,23	16,23
1,05.10 ⁻⁴	0,02.10 ⁻⁴	0,10157	4,443	9,27.10 ⁻⁵	3,04	0,47	30,50
		0,10155	4,541	9,48.10 ⁻⁵	2,54	0,50	37,30
1,42.10 ⁻⁴	0,02.10 ⁻⁴	0,10164	6,278	1,31.10 ⁻⁴	2,68	0,74	48,88
		0,10171	6,293	1,31.10 ⁻⁴	2,61	0,77	50,30
1,90.10 ⁻⁴	0,03.10 ⁻⁴	0,10152	8,307	1,73.10 ⁻⁴	4,16	0,90	41,66
		0,10168	8,337	1,74.10 ⁻⁴	3,98	0,92	43,72
2,22.10 ⁻⁴	0,04.10 ⁻⁴	0,10182	9,937	2,07.10 ⁻⁴	3,70	1,12	56,06
		0,10185	12,15	2,12.10 ⁻⁴	2159	1112	81,80
2,71.10 ⁻⁴	0,04.10 ⁻⁴	0,10185	12,11	2,53.10 ⁻⁴	4,41	1,26	57,29
		0,10190	12,57	2,62.10 ⁻⁴	2,05	1,34	128,00

C = concentração molar da solução inicial de AM e d o seu desvio, m = massa de cabelo (g), A = absorbância da solução de equilíbrio de AM, C₂ = concentração molar da solução de equilíbrio de AM, n₂^s = número de moles de AM adsorvidos à superfície por grama de cabelo, e o seu erro. O tempo de adsorção foi de 4 h, temperatura do banho de (0,0 ± 0,5)°C e as medidas de transmitância foram realizadas a 658 nm. Os gráficos 3.11 e 3.12 correspondem aos dados experimentais da tabela 3.12.

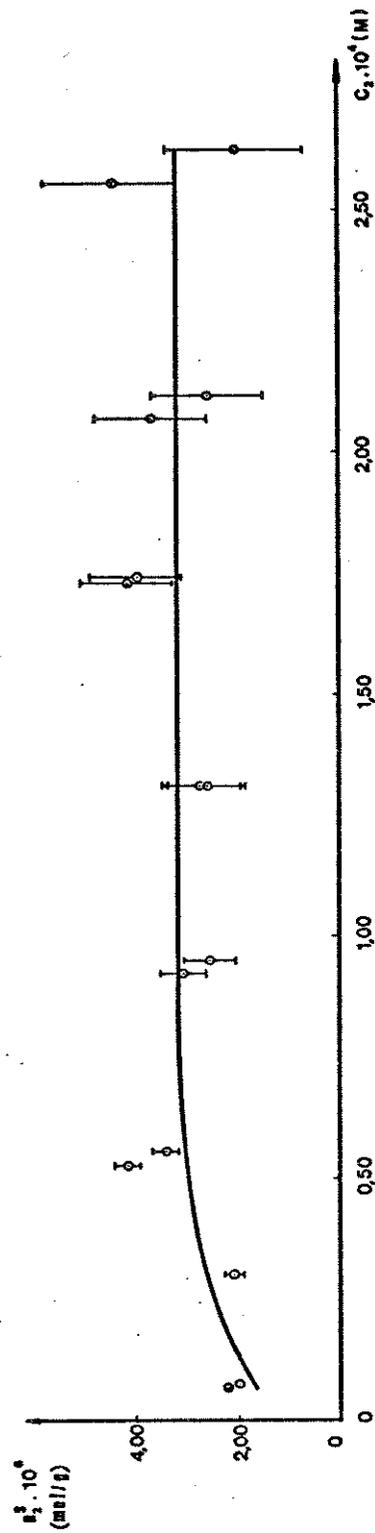


Gráfico 3.11 - Isotherma de adsorção a $(0,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$, solução tamponada (pH=4,00), a 4 h de agitação e medidas de transmitância realizadas a 658 nm

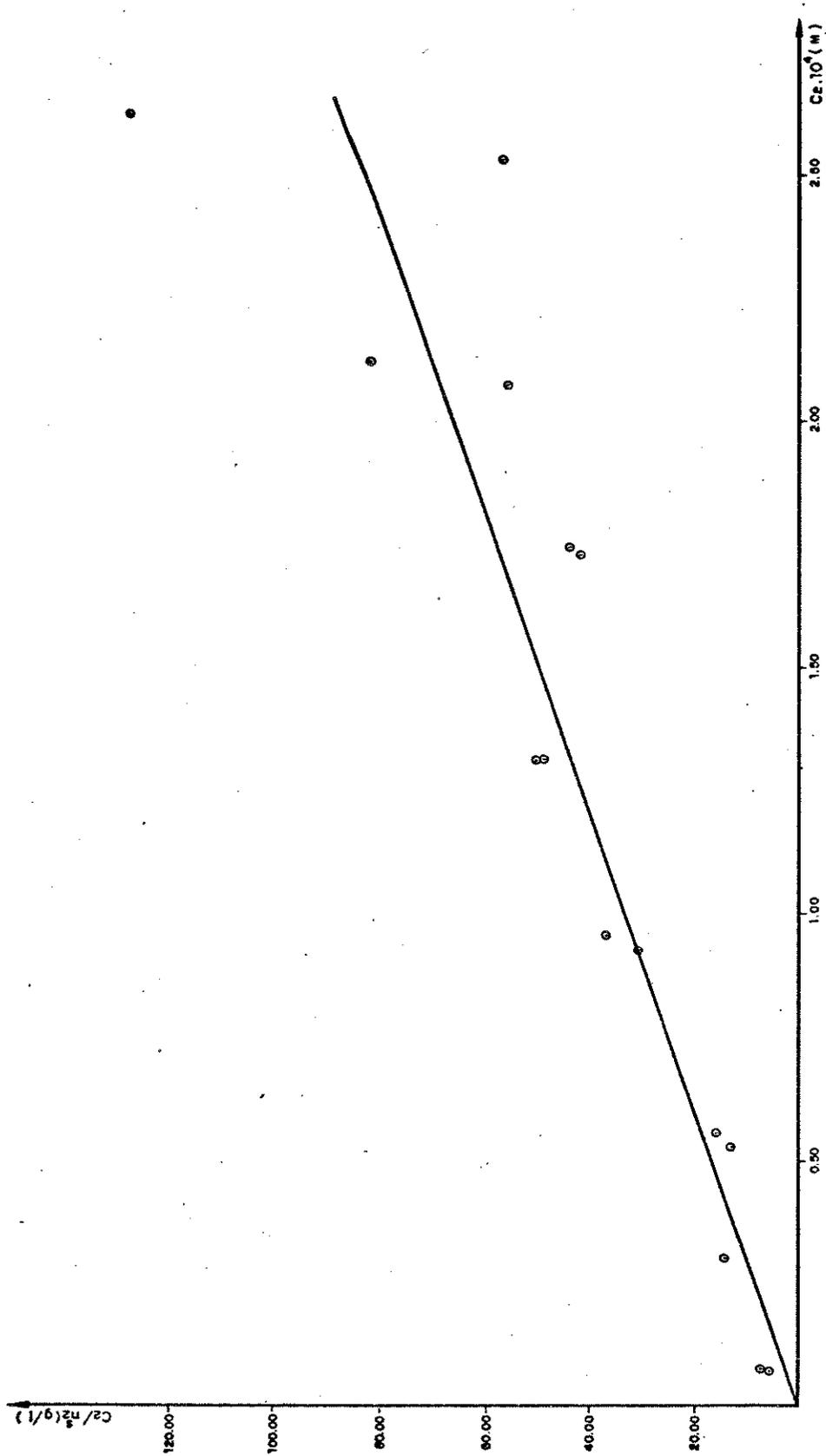


Gráfico 3.12 - Isoterma de adsorção linearizada a $(0,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$, solução tamponada ($\text{pH} = 4$), 4 h de agitação e medidas de transmitância realizadas a 658 nm

Tabela 3.13 - Resultado experimental da adsorção de AM em cabelo humano em função da concentração, em solução tampoadada (pH = 4,00)

C	d	m	A	C ₂	n ₂ ^s x10 ⁶	e.10 ⁶	$\frac{C_2}{n_2^s}$
1,18.10 ⁻⁵	0,02.10 ⁻⁵	0,10111	0,323	6,79.10 ⁻⁶	1,25	0,05	5,43
		0,10116	0,317	6,65.10 ⁻⁶	1,28	0,05	5,20
3,80.10 ⁻⁵	0,05.10 ⁻⁵	0,10128	1,285	2,69.10 ⁻⁵	2,76	0,16	9,74
		0,10130	1,318	2,75.10 ⁻⁵	2,59	0,16	10,06
6,88.10 ⁻⁵	0,10.10 ⁻⁵	0,10128	2,574	5,37.10 ⁻⁵	3,67	0,28	14,64
		0,10125	2,600	5,43.10 ⁻⁵	3,59	0,31	15,13
1,04.10 ⁻⁴	0,01.10 ⁻⁴	0,10119	4,277	8,93.10 ⁻⁵	3,71	0,47	24,06
		0,10123	4,359	9,10.10 ⁻⁵	3,29	0,49	27,65
1,42.10	0,02.10	0,10107	5,925	1,24.10 ⁻⁴	4,52	0,72	27,35
		0,10108	6,238	1,30.10 ⁻⁴	2,91	0,76	44,72
1,84.10 ⁻⁴	0,03.10 ⁻⁴	0,10135	7,887	1,65.10 ⁻⁴	4,85	0,89	33,94
		0,10122	8,340	1,74.10 ⁻⁴	2,52	0,94	69,07
2,23.10 ⁻⁴	0,03.10 ⁻⁴	0,10118	10,22	2,13.10 ⁻⁴	2,42	1,12	87,75
		0,10113	10,23	2,14.10 ⁻⁴	2,37	1,12	90,09
2,77.10 ⁻⁴	0,04.10 ⁻⁴	0,10113	12,12	2,51.10 ⁻⁴	6,51	1,34	38,54
		0,10123	12,77	2,66.10 ⁻⁴	2,67	1,43	99,78

C = concentração molar da solução inicial de AM e d o seu desvio, m = massa de cabelo (g), A = absorbância da solução de equilíbrio de AM, C₂ = concentração molar da solução de equilíbrio de AM, n₂^s = número de moles de AM adsorvidos à superfície por grama de cabelo, e o seu erro. O tempo de adsorção foi de 6 h, temperatura do banho de (0,0 ± 0,5) °C e as medidas de transmitância foram realizadas a 658 nm. Os gráficos 3.13 e 3.14 correspondem aos dados experimentais da tabela 3.13

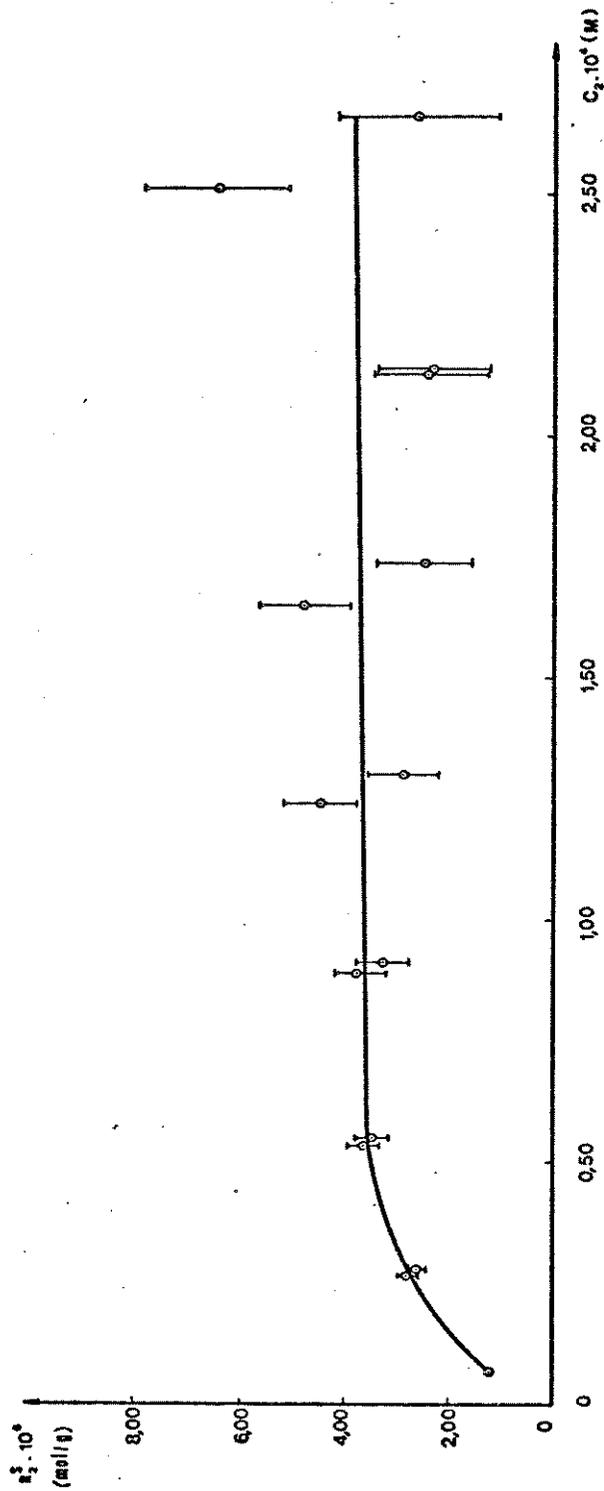


Gráfico 3.13 - Isotherma de adsorção a $(0,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$, solução tamponada (pH=4,00), a 6 h de agitação e medidas de transmitância realizadas a 658 nm

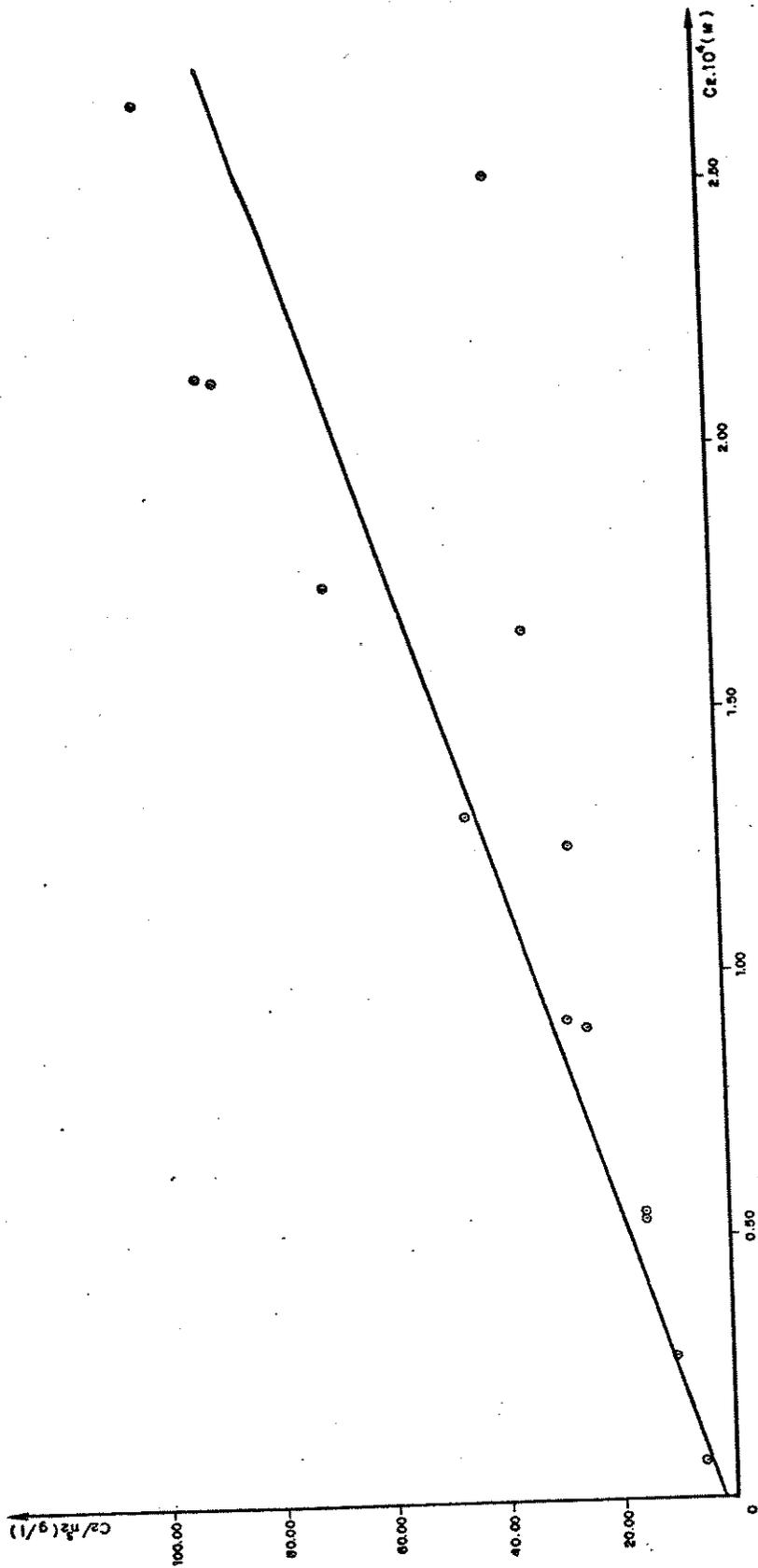


Gráfico 3.14 - Isotherma da adsorção linearizada a $(0,0 \pm 0,5)^\circ C$, solução tamponada ($pH = 4$), 6 h de agitação e medidas de transmitância realizadas a 658 nm

Tabela 3.14 - Área superficial do cabelo humano calculada a partir da equação linearizada de Langmuir

t	SOLUÇÃO TAMPONADA		SOLUÇÃO NÃO TAMPONADA	
	$n^s \cdot 10^6$	Σ	$n^s \cdot 10^6$	Σ
4:00	3,07	2,22	7,57	5,47
6:00	3,13	2,26	8,02	5,79

t = tempo de adsorção (h), n^s = número de moles da monocamada e Σ = área superficial (m^2) por grama de amostra. Esses cálculos foram realizados a partir dos dados das tabelas 3.10, 3.11, 3.12 e 3.13.

Observa-se que a área superficial calculada através de experimentos com soluções não tamponadas é maior que as obtidas na adsorção em solução tamponada, porém no primeiro caso a diferença entre as áreas calculadas a 4 e 6 h de agitação é maior que no segundo, onde, aparentemente, foi atingida a saturação da superfície.

3.2.3 - DESSORÇÃO DE AZUL DE METILENO

Através de estudos de dessorção é possível ter-se um conhecimento mais amplo sobre a adsorção, pois as moléculas mais fortemente ligadas à superfície adsorvente serão mais

difícilmente removidas.

Pelas tabelas 3.15, 3.16, 3.17, 3.18 e 3.19 pode-se observar que a água pura tem maior capacidade de dessorver o AM da superfície do cabelo que Triton X - 100 (não iônico) AB(anfótero), porém só é mais eficiente que o SDDS (aniônico) abaixo de sua CMC. O CTAB (catiônico) consegue remover mais AM que a água mesmo abaixo de sua CMC.

Os dois surfactantes mais eficientes, SDDS e CTAB, conseguem dessorver cerca de 60% e 30%, respectivamente, a concentrações acima de suas CMC, indicando uma interação entre AM e superfície do cabelo mais forte que uma simples interação física.

Tabela 3.15 - Resultados experimentais da dessorção de AM em água

m	$n_2^s \cdot 10^5$	$n_2^{d1} \cdot 10^6$	$n_2^{d2} \cdot 10^7$	$n_2^{dt} \cdot 10^6$	$n_2^{s'} \cdot 10^5$
0,10026	1,49	1,16	6,53	1,81	1,31
0,10025	1,17	1,15	6,26	1,78	0,99

m = massa de cabelo (g), n_2^s = número de moles de AM adsorvido na superfície por grama de cabelo, n_2^{d1} = número de moles de AM dessorvidos da superfície do cabelo na primeira etapa, n_2^{d2} = número de moles de AM dessorvidos da superfície na segunda etapa, $n_2^{dt} = n_2^{d1} + n_2^{d2}$ e $n_2^{s'} = n_2^s - n_2^{dt}$. A concentração da solução inicial de AM foi de $(2,08 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$ M, a temperatura da banho foi de $(0,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ e o tempo de adsorção foi de 6h. As medidas de transmissão foram realizadas a 658 nm.

Tabela 3.16 - Resultados experimentais da dessorção de AM em cabelo humano em solução aquosa de SDDS

m	$n_2^s \cdot 10^5$	C_s	$n_2^{d1} \cdot 10^7$	$n_2^{d2} \cdot 10^7$	$n_2^{dt} \cdot 10^7$	$n_2^{s'} \cdot 10^5$
0,10091	1,39	10^{-3}	4,63	3,97	8,60	1,30
0,10099	1,10	$3,04 \cdot 10^{-5}$	4,60	4,01	8,61	1,01
0,10099	1,38	10^{-2}	4,99	4,28	9,27	1,29
0,10091	1,15	$3,04 \cdot 10^{-4}$	5,04	4,29	0,33	1,07
0,10080	1,41	10^{-1}	68,8	14,6	83,4	0,58
0,10090	1,28	$3,04 \cdot 10^{-3}$	65,9	15,6	81,5	0,47

m = massa de cabelo (g), n_2^s = número de moles de AM adsorvidos na superfície por grama de cabelo, C_s = concentração surfactante em moles/l e porcentagem peso/volume, respectivamente, n_2^{d1} = número de moles de AM dessorvidos da superfície do cabelo na primeira etapa, n_2^{d2} = número de moles de AM dessorvidos da superfície na segunda etapa, $n_2^{dt} = n_2^{d1} + n_2^{d2}$ e $n_2^{s'} = n_2^s - n_2^{dt}$. A concentração da solução inicial de AM foi de $(2,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$ M, a temperatura do banho foi de $(0,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ e o tempo de adsorção e dessorção foi de 6 h. As medidas de transmitância foram realizadas a 658 nm. O gráfico 3.15 corresponde aos dados experimentais da tabela 3.16.

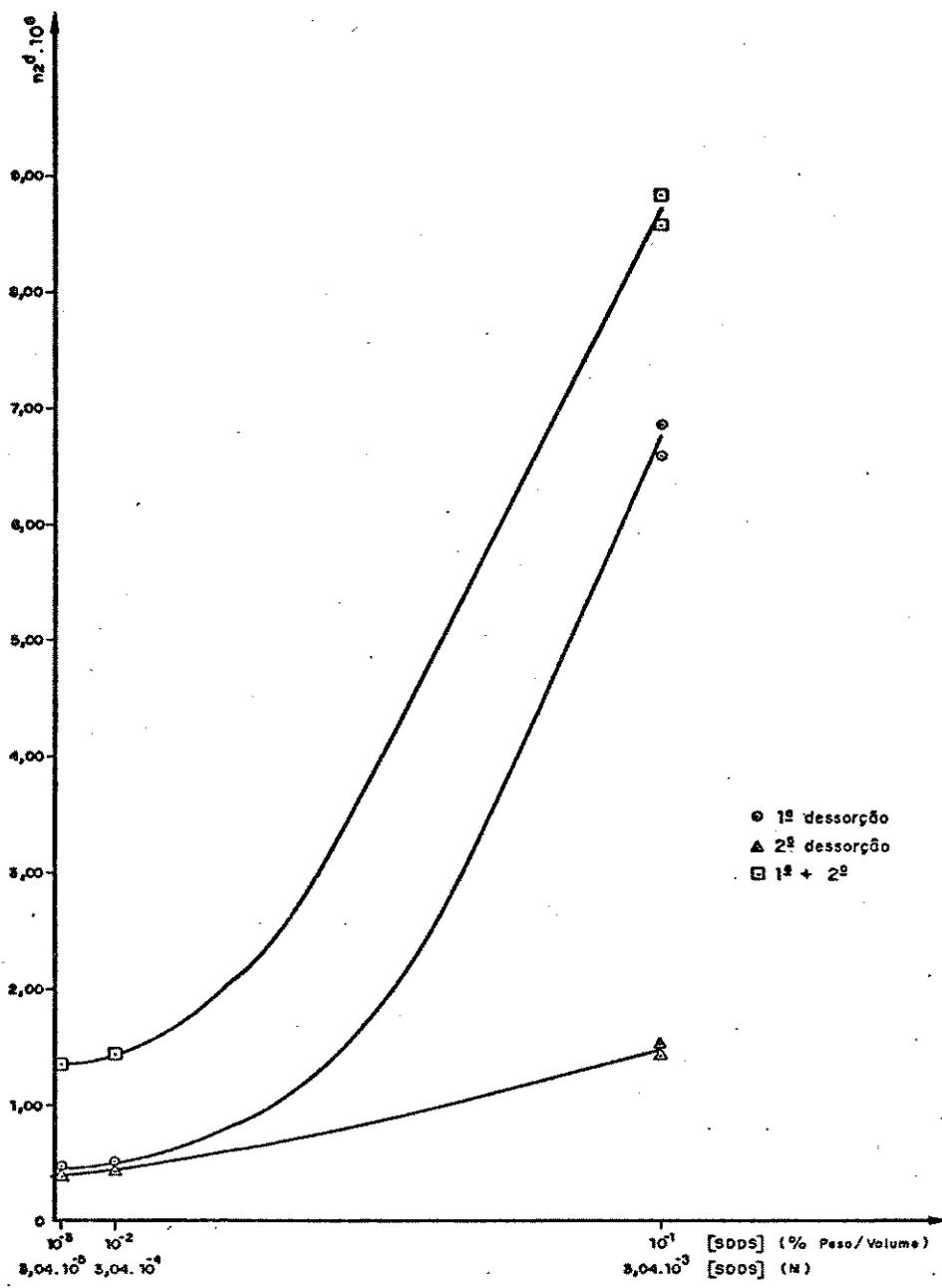


Gráfico 3.15 - Isoterma de dessorção de AM em cabelo humano em solução aquosa de SDDS. A concentração da solução inicial foi $(2,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-4} M$ e temperatura de $(0,0 \pm 0,5) ^\circ C$, tempo de adsorção e dessorção foi de 6 h, sendo que as medidas de transmitância foram realizadas a 658 nm

Tabela 3.17 - Resultados experimentais da dessorção de AM em cabelo humano em solução aquosa de Triton X - 100

m	$n_2^s \cdot 10^5$	C_s	$n_2^{d1} \cdot 10^7$	$n_2^{d2} \cdot 10^7$	$n_2^{dt} \cdot 10^6$	$n_2^{s'} \cdot 10^6$
0,10041	6,21	10^{-3}	6,50	5,36	1,19	5,02
0,10047	3,69	$1,65 \cdot 10^{-5}$	6,79	5,49	1,23	2,46
0,10035	6,57	10^{-2}	7,17	5,34	1,25	5,32
0,10045	6,72	$1,65 \cdot 10^{-4}$	6,58	5,29	1,19	5,53
0,10055	6,91	10^{-1}	6,56	4,73	1,13	5,78
0,10056	3,93	$1,65 \cdot 10^{-3}$	6,49	4,97	1,15	2,78

m = massa de cabelo (g), n_2^s = número de moles de AM adsorvidos na superfície por grama de cabelo, C_s = concentração surfactante em moles/l e porcentagem peso/volume, respectivamente, n_2^{d1} = número de moles de AM dessorvidos da superfície do cabelo na primeira etapa, n_2^{d2} = número de moles de AM dessorvidos da superfície na segunda etapa, $n_2^{dt} = n_2^{d1} + n_2^{d2}$ e $n_2^{s'} = n_2^s - n_2^{dt}$. A concentração da solução inicial de AM foi de $(2,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$ M, a temperatura do banho foi de $(0,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ e o tempo de adsorção e dessorção foi de 6 h. As medidas de transmitância foram realizadas a 658 nm. O gráfico 3.16 corresponde aos dados experimentais da tabela 3.17.

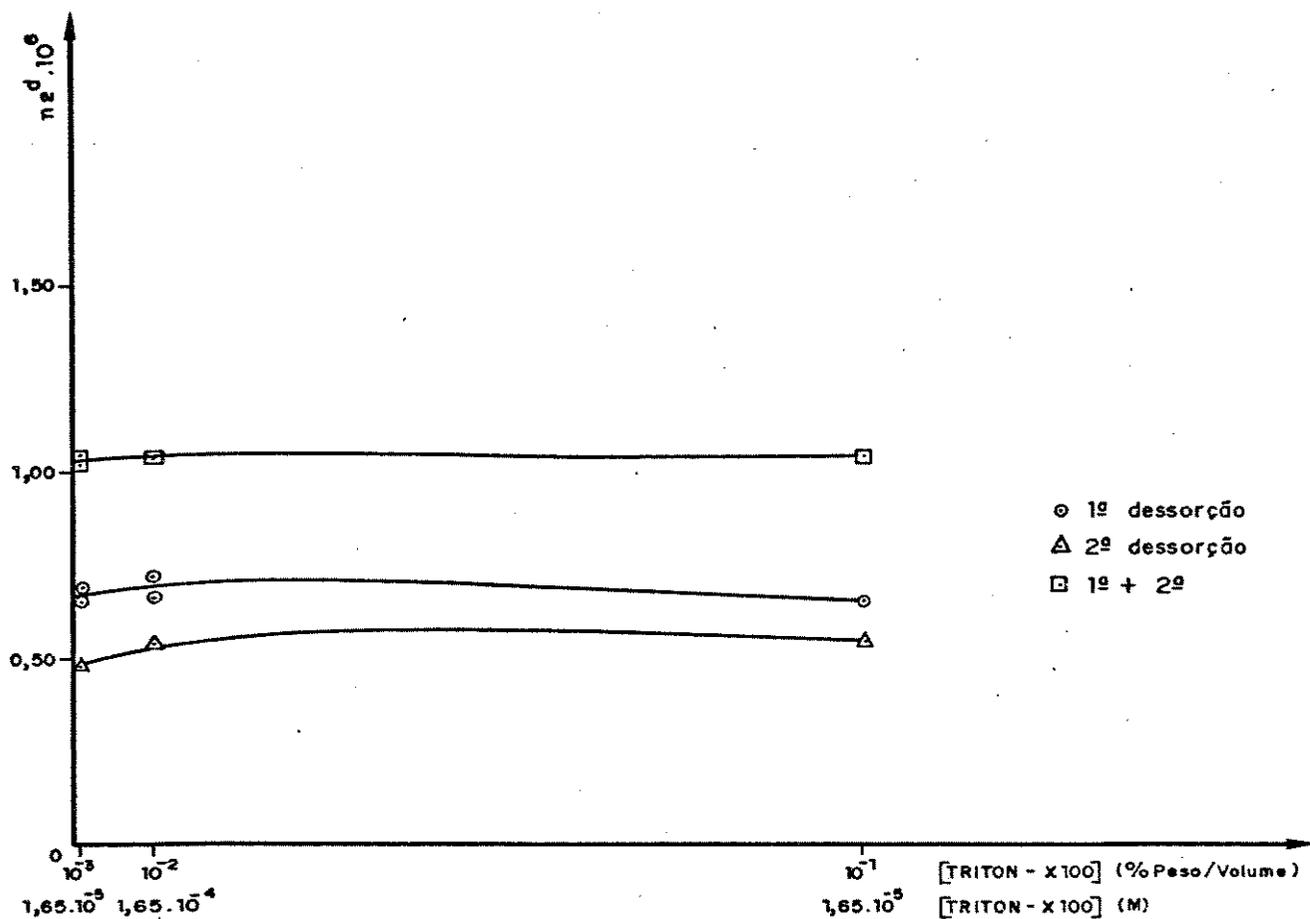


Gráfico 3.16.- Isoterma de dessorção em cabelo humano em solução aquosa de Triton X-100. A concentração da solução inicial foi de $(2,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$ M, temperatura foi de $(0,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$, tempo de adsorção e dessorção foi de 6 h, sendo que as medidas de transmitância foram realizadas a 658 nm

Tabela 3.18 - Resultados experimentais da dessorção de AM em cabelo humano em solução aquosa de AB

m	$n_2^s \cdot 10^5$	C_s	$n_2^{d1} \cdot 10^7$	$n_2^{d2} \cdot 10^7$	$n_2^{dt} \cdot 10^6$	$n_2^{s'} \cdot 10^5$
0,10088	1,28	10^{-5}	6,88	5,29	1,22	1,16
0,10103	1,17	$2,44 \cdot 10^{-9}$	6,92	5,02	1,19	0,95
0,10085	1,16	10^{-4}	7,15	5,14	1,23	1,04
0,10085	1,12	$2,44 \cdot 10^{-8}$	6,61	5,22	1,18	1,00
0,10098	1,06	10^{-3}	7,05	5,90	1,30	0,93
0,10097	1,17	$2,44 \cdot 10^{-7}$	6,97	5,81	1,28	1,04

m = massa de cabelo (g). n_2^s = número de moles de AM adsorvidos na superfície por grama de cabelo, C_s = concentração surfactante em moles/l e porcentagem peso/volume, respectivamente, n_2^{d1} = número de moles de AM dessorvidos da superfície do cabelo na primeira etapa, n_2^{d2} = número de moles de AM dessorvidos da superfície na segunda etapa, $n_2^{dt} = n_2^{d1} + n_2^{d2}$ e $n_2^{s'} = n_2^s - n_2^{dt}$. A concentração da solução inicial de AM foi de $(2,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$ M, a temperatura do banho foi de $(0,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ e o tempo de adsorção e dessorção foi de 8 h. As medidas de transmitância foram realizadas a 658 nm. O gráfico 3.17 corresponde aos dados experimentais da tabela 3.18.

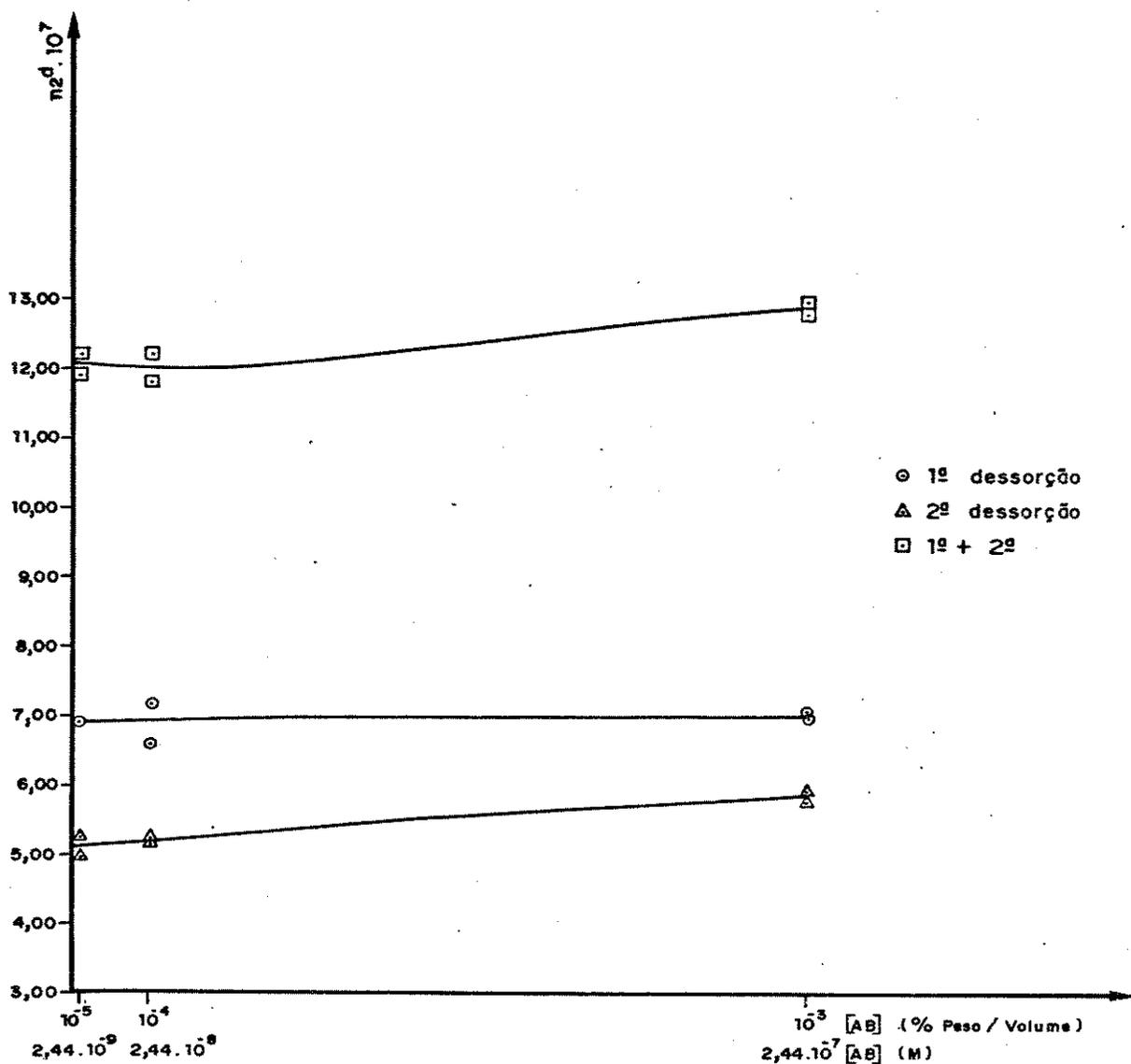


Gráfico 3.17 - Isoterma de dessorção de AM em cabelo humano em solução aquosa de anfotérico betaínico (AB). A concentração da solução inicial foi de $(2,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-4} M$, temperatura foi de $(0,0 \pm 0,5) ^\circ C$, tempo de adsorção e dessorção foi de 6 h, sendo que as medidas de transmitância foram realizadas a 658 nm

Tabela 3.19 - Resultados experimentais da dessorção de AM em cabelo humano em solução aquosa de CTAB

m	$n_2^s \cdot 10^6$	C_s	$n_2^{d1} \cdot 10^7$	$n_2^{d2} \cdot 10^7$	$n_2^{dt} \cdot 10^6$	$n_2^{s'} \cdot 10^6$
0,10052	7,84	10^{-4}	6,00	5,11	1,11	6,73
0,10062	4,67	$2,74 \cdot 10^{-5}$	5,85	4,66	1,05	3,62
0,10038	4,77	10^{-3}	11,3	7,14	1,83	2,94
0,10036	2,93	$2,74 \cdot 10^{-4}$	12,8	7,67	2,05	0,88
0,10046	5,73	10^{-2}	14,1	5,65	1,98	3,75
0,10038	6,49	$2,74 \cdot 10^{-3}$	15,0	4,89	1,99	4,50

m = massa de cabelo (g), n_2^s = número de moles de AM adsorvidos na superfície por grama de cabelo, C_s = concentração surfactante em moles/l e porcentagem peso/volume, respectivamente, n_2^{d1} = número de moles de AM dessorvidos da superfície do cabelo na primeira etapa, n_2^{d2} = número de moles de AM dessorvidos da superfície na segunda etapa, $n_2^{dt} = n_2^{d1} + n_2^{d2}$ e $n_2^{s'} = n_2^s - n_2^{dt}$. A concentração da solução inicial de AM foi de $(2,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$ M, a temperatura do banho foi de $(0,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ e o tempo de adsorção e dessorção foi de 6 h. As medidas de transmitância foram realizadas a 658 nm. O gráfico 3.18 corresponde aos dados experimentais da tabela 3.19.

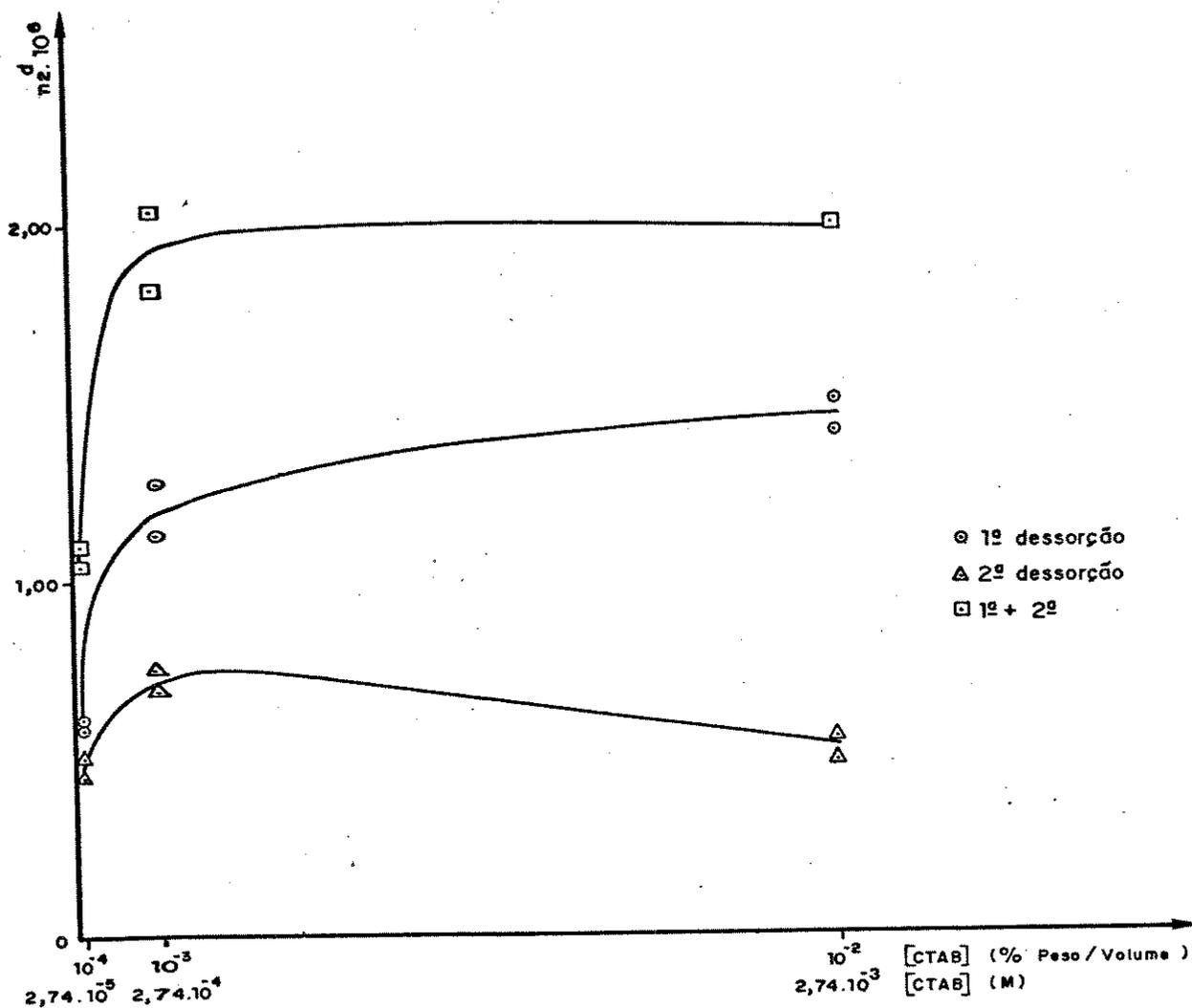


Gráfico 3.18 - Isoterma de dessorção de AM em cabelo humano em solução aquosa de CTAB. A concentração da solução inicial foi de $(2,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-4} \text{ M}$ e a temperatura de $(0,0 \pm 0,5)^\circ \text{C}$, tempo de adsorção e dessorção foi de 6h, sendo que as medidas de transmitância foram realizadas a 658 nm

3.3 - DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SURFACTANTE

Sabe-se que surfactantes desnaturam proteínas. No caso do cabelo podem haver quebras de ligações de dissulfeto ou ainda a dissolução de proteínas, particularmente das partes que não são formadas por queratina.

Por isso, quer-se determinar a quantidade de surfactante residual após a lavagem de cabelo, e assim determinar a quantidade adsorvida. Isso foi possível através de medidas de densidade de soluções no densímetro Antom Paar, que são bastante sensíveis a pequenas variações de concentração.

A determinação da densidade está baseada na medida de oscilação de um tubo de amostra em "U" vibrando, que é ocupado pelo líquido em questão. Existe uma relação entre o período T e a densidade ρ :

$$\rho = A^{-1}(T^2 - B)$$

A e B são constantes do aparelho que são determinadas por calibração com fluidos de densidade conhecida, como água e ar.

A massa, e portanto a densidade do líquido, varia essa frequência natural do oscilador devido a sua grande mudança de massa causada pela introdução do líquido.

A tabela 3.20 apresenta as densidades e concentrações das soluções de surfactante e águas de lavagem.

Pode-se observar que quando se usa solução 1,0040% a soma das concentrações das soluções de surfactante e das duas águas de lavagem (0,9821%) é inferior a esse valor, ou seja, houve adsorção

Tabela 3.20 - Resultados experimentais da determinação da concentração de anfotérico betainico

m	solução de AB	$\bar{\rho}$	C
0,16005	0,1% inicial	0,997242	0,1010
	0,1% após tratamento de cabelo	0,997267	0,1135
	água após 1ª lavagem	0,997038	0,0083
	água após 2ª lavagem	0,997033	0,0064
0,15895	1,0% inicial	0,999206	1,0040
	1,0% após tratamento de cabelo	0,999094	0,9531
	água após 1ª lavagem	0,997060	0,0184
	água após 2ª lavagem	0,997043	0,0106

m = massa de cabelo (g), $\bar{\rho}$ = densidade média (g/cm³) da solução e C = concentração da solução (porcentagem em peso)

de surfactante na superfície; porém quando foi usada a solução 0,1010% a soma das concentrações (0,1282%) foi superior a inicial. Como o cabelo não foi previamente tratado, pode ter havido a dessorção de algum material previamente adsorvido à superfície do cabelo

3.3 - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Os cabelos estão sempre sujeitos a alterações devido ao intemperismo e ação de cosméticos, o que resulta na alteração de sua composição química. Uma reação muito comum é a oxidação das pontes de dissulfeto formando sulfonatos e tiosulfonatos, cuja ligações S=O apresenta banda característica muito fraca a 1040 cm^{-1} no espectro no infravermelho (IV).

Obtivemos espectros no IV a partir de pastilhas de KBr com aproximadamente 1% de amostra de cabelo finamente cortada.

Pode-se observar que todos os espectros possuem bandas definidas [52], Uma banda forte a aproximadamente 3300 cm^{-1} é devido principalmente a vibração da ligação OH e a vibração de estiramento da ligação NH. As duas bandas fracas a 2920 e 2960 cm^{-1} são relativas a vibração de estiramento dos grupos CH no grupo metileno e do CH das cadeias laterais. A 1650 cm^{-1} observa-se uma banda devido ao C=O da ligação peptídica e a 1530 cm^{-1} uma banda devido a vibração de deformação do grupo NH. Pode-se observar também uma banda a 1450 cm^{-1} devido a vibração de deformação do grupo CH_2 .

A figura 3.1 mostra espectros para três diferentes concentrações de cabelo: 0,97, 1,09 e 1,21%. Pode-se observar que

quanto maior a concentração, melhor a resolução das bandas.

Utilizando-se duas amostras de cabelo (não foram peneiradas) onde a diferença de tamanho é visivelmente grande, observa-se diferença significativa nos espectros, sendo que a melhor resolução refere-se à amostra de tamanho menor (figura 3.2), pois é possível obter-se pastilhas mais homogêneas.

Na figura 3.3 observa-se espectros de uma amostra de cabelo finamente cortada, de sua fração grossa e sua fração fina. Como a diferença de tamanho dos fios da fração fina e grossa é pequena, não há muita variação do espectro com o tamanho das partículas de cabelo.

Amostras de cabelo tratadas com SDDS a 10^{-2} (abaixo da CMC) e 10^{-3} % P/V (acima da CMC), foram incorporadas em pastilhas de KBr. Seus espectros (figura 3.4) não apresentam diferenças entre si e nem com o espectro do cabelo não tratado, indicando que não houve oxidação significativa.

Foi observada uma banda muito fraca a 1035 cm^{-1} , referente a ligação S=O no espectro do cabelo irradiado com luz UV, por 52 h (figura 3.5).

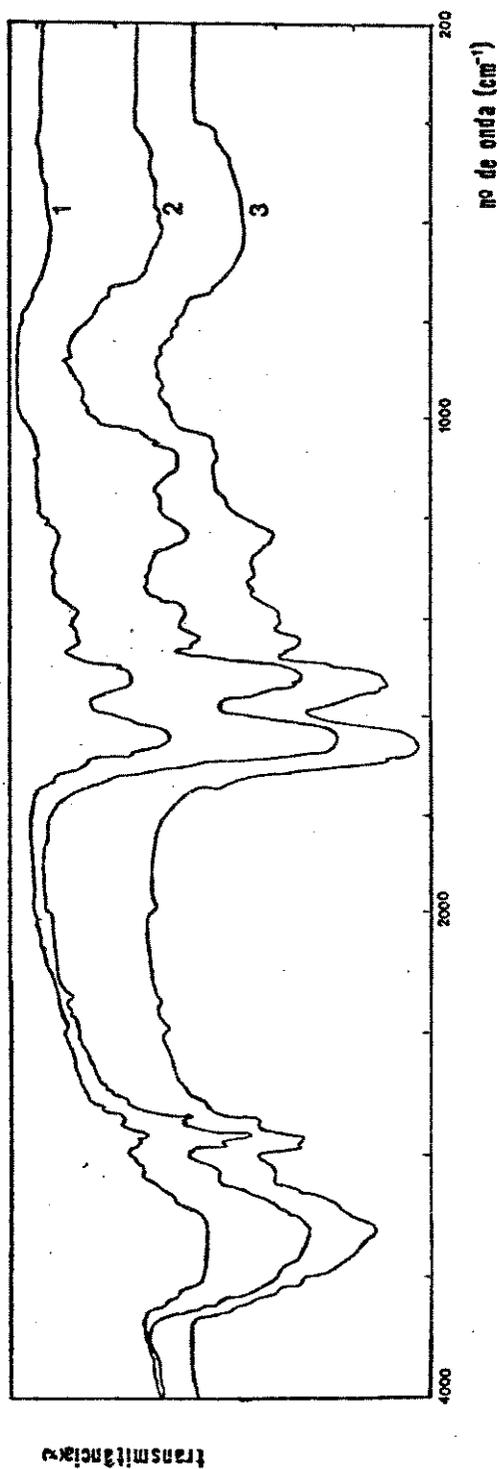


Figura 3.1 - Espectro no infravermelho de amostras de cabelo em pastilha de KBr de concentrações diferentes: 1) 0,97%, 2) 1,21% e 3) 1,09% em peso.

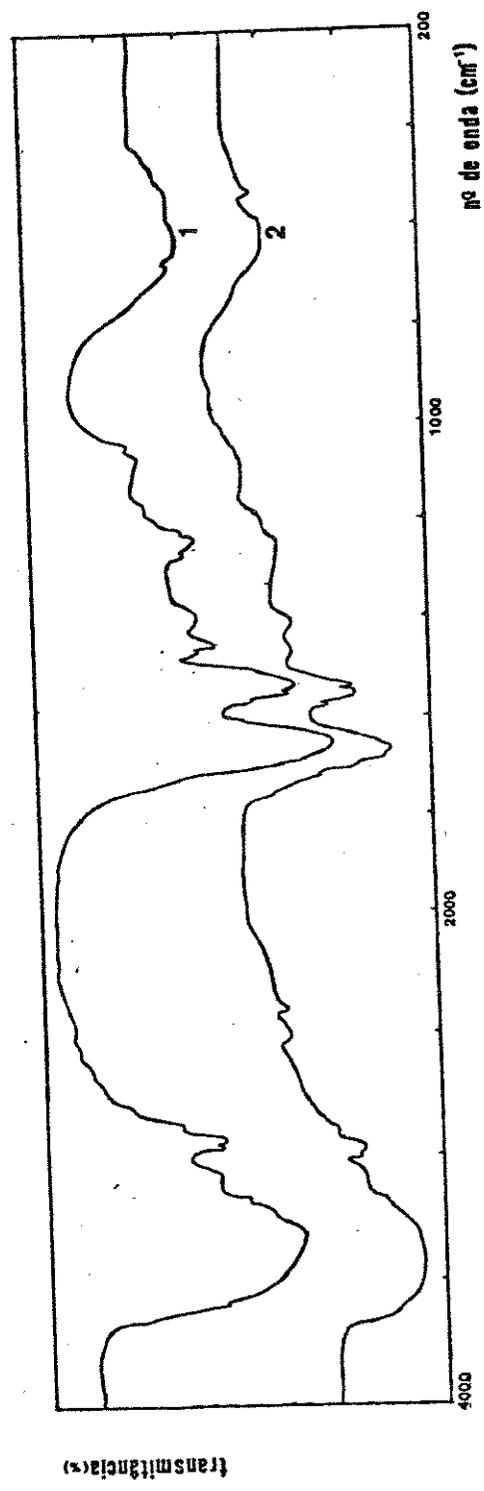


Figura 3.2 - Espectro no infravermelho de amostras de cabelo finamente cortado (não foram selecionados com peneira) em pastilha de KBr: 1) fios menores e 2) fios maiores.

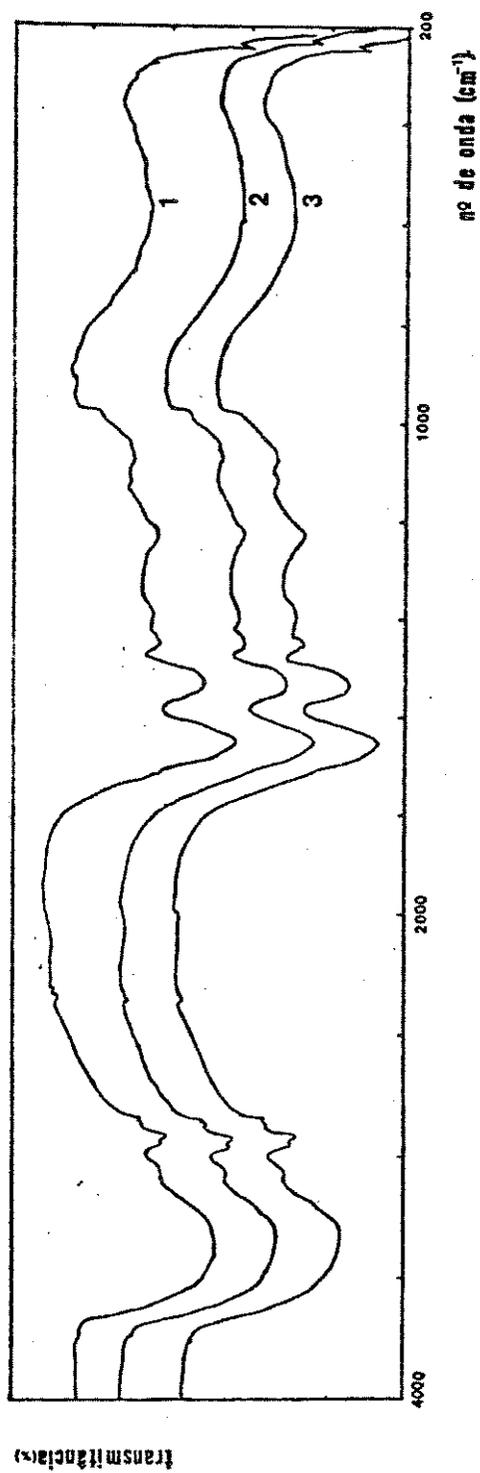


Figura 3.3 - Espectros no infravermelho de amostras de cabelo de diferentes tamanhos de fios em pastilha de KBr: 1) cabelo finamente cortado, 2) sua fração fina e 3) sua fração grossa.

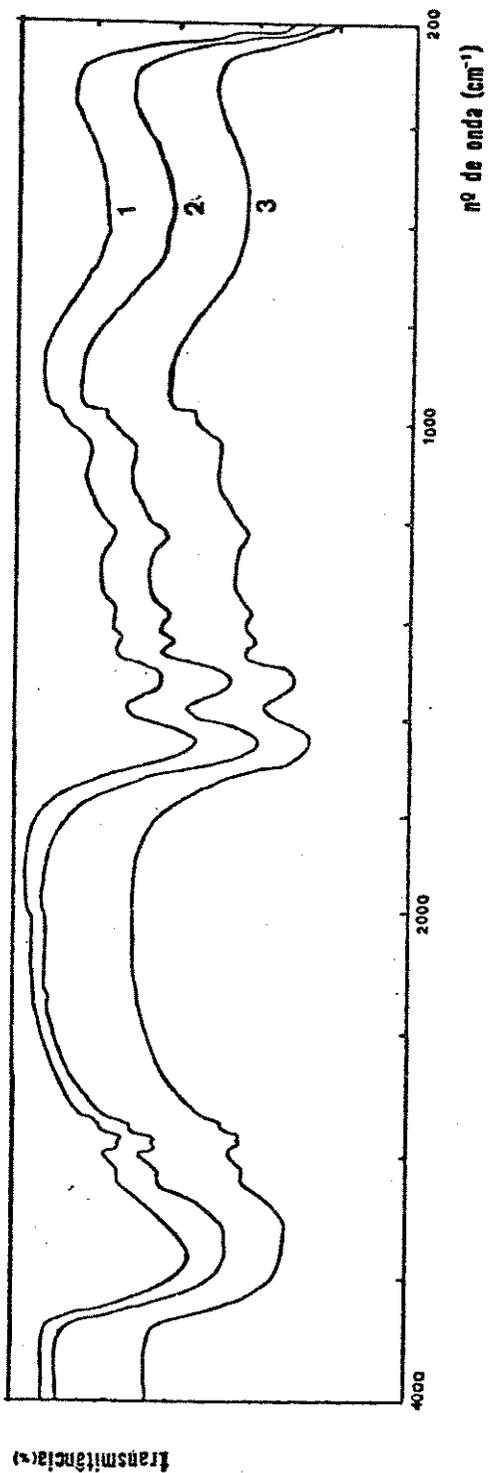
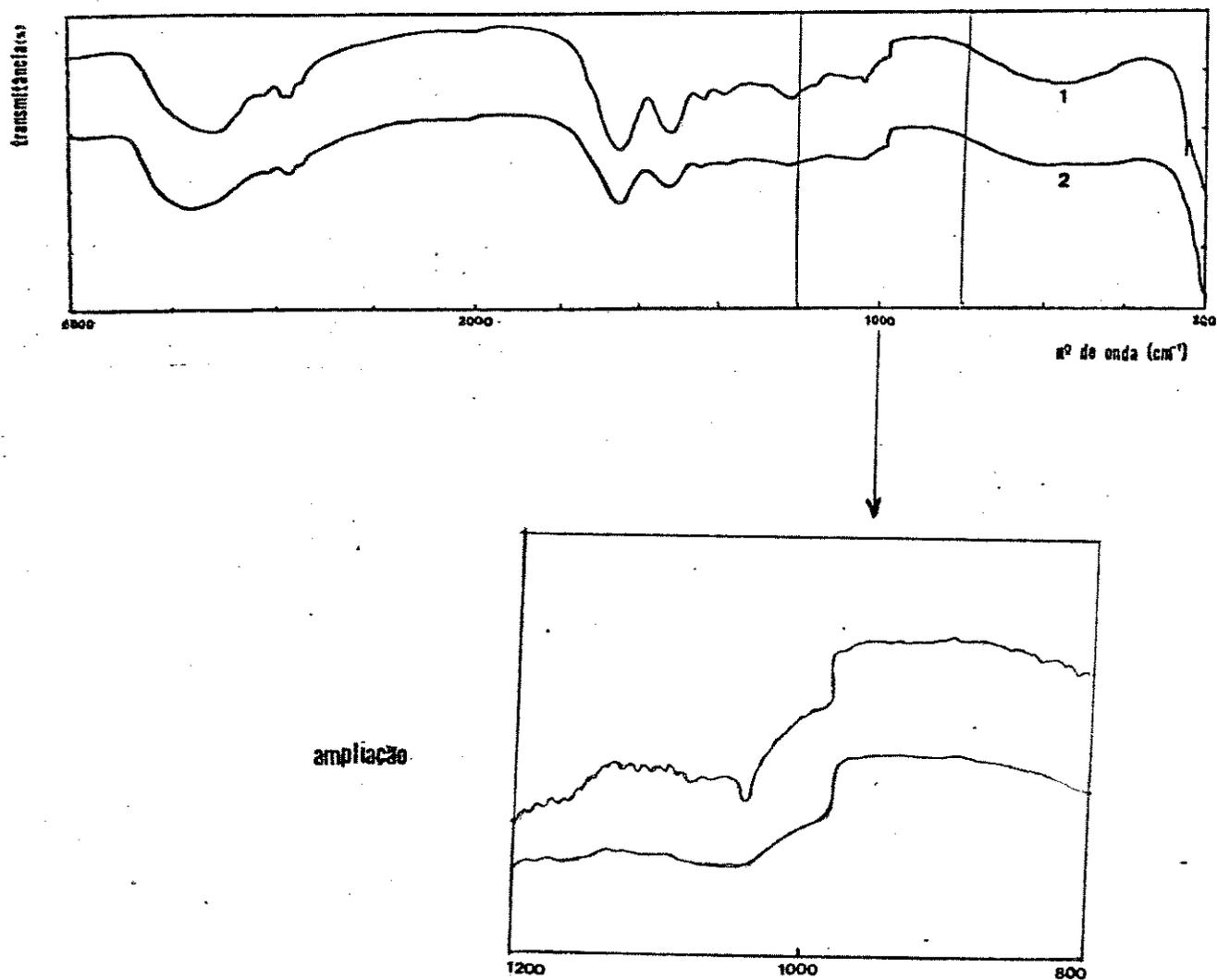


Figura 3.4 - Espectro no infravermelho de amostras de cabelo em pastilha de KBr: 1) cabelo não tratado, 2) cabelo tratado com solução de SDDS a 10^{-1} % p/v e 3) cabelo tratado com solução de SDDS a 10^{-2} % p/v.

Figura 3.5 - Espectro no infravermelho de amostras de cabelo em pastilha de KBr: 1) cabelo irradiado com luz ultravioleta, 2) cabelo não tratado.



CAPÍTULO 4 - DISCUSSÃO

4.1 - METODO BET

Esse método é muito utilizado [69,97-101] na determinação da área superficial de sólidos por sua praticidade em termos experimentais, e porque a molécula do adsorbato (um gás inerte como nitrogênio, criptônio e argônio) possui forma simples e sua área pode ser obtida com razoável exatidão [62,68].

Como a área superficial é obtida através de experimentos de adsorção, torna-se importante a limpeza da superfície, pois a presença de materiais gordurosos, surfactantes, poeira, vapor d'água e gases já adsorvidos alteram a energia superficial do cabelo e, conseqüentemente, sua capacidade de adsorção, causando erros na área superficial calculada. Como os experimentos são comparativos, o método de limpeza deve ser o mesmo para todas as amostras [102].

Embora os cálculos da área superficial sejam realizados considerando-se a adsorção de nitrogênio, os dados experimentais utilizados são relativos à dessorção do gás, pois dessa forma eliminam-se os efeitos devidos à difusão [63].

Em todos os experimentos por nós realizados houve adsorção e dessorção simultâneas. Pode-se levar em consideração dois pontos para justificar esse comportamento: a) sendo o cabelo formado por proteína, ele não pode ser aquecido a temperaturas elevadas, pois isso acarretaria em mudanças estruturais ou mesmo em sua decomposição [20], levando a alterações físicas e químicas da superfície; porém, à temperatura empregada (60°C) não se obtém

uma limpeza eficiente, e não há completa eliminação de gases e vapores de água previamente adsorvidos [43-45]; b) durante o processo de dessorção o cabelo é mantido à temperatura de -195°C e pressões de até 2 atm, nessas condições também podem haver mudanças estruturais e alterações da superfície.

Um fato que reforça esse segundo ponto é o resultado obtido dos experimentos utilizando-se a amostra finamente dividida. Se uma mesma amostra for submetida duas vezes ao mesmo processo espera-se que as áreas obtidas sejam ao menos próximas. Pela tabela 3.1 pode-se observar que há uma diferença de 20% entre as duas áreas calculadas. Para a última determinação, a curva $P/V(P_0 - P)$ versus P/P_0 não é uma reta já que seu coeficiente de correlação é 0,39, e portanto a capacidade da monocamada (V_m) não é convenientemente calculada a partir da inclinação obtida através da regressão linear. Para que a amostra apresente um comportamento tão diferente é necessário haver alguma alteração na superfície.

Quanto mais finamente divididas são as partículas sólidas, maior deve ser a área superficial, para uma mesma massa do sólido, porém, pela tabela 3.1, observa-se que a amostra de partículas maiores apresenta maior área superficial. É possível que esse comportamento esteja relacionado com a adsorção e dessorção simultâneas, pois não é possível saber ao certo quanto nitrogênio foi realmente adsorvido e dessorvido.

Devido a esse comportamento incomum do cabelo frente à adsorção de nitrogênio, as áreas obtidas pelo método BET não são confiáveis.

4.2 - MÉTODO DE ADSORÇÃO DE CORANTE

A adsorção de corante é muito utilizada para estudo da superfície de sólidos. Utilizando-se uma molécula de tamanho e estrutura adequadas, pode-se obter informações inclusive sobre a área superficial de sólidos porosos. Porém, ele apresenta desvantagens em relação a adsorção de gases, na qual as moléculas são menores e mais simples.

4.2.1 - ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM FUNÇÃO DA AMOSTRA, DO TEMPO E DA TEMPERATURA

Como pouco é encontrado na literatura sobre estudos adsorção em cabelo, torna-se necessário, muitas vezes fazer-se associação aos resultados obtido para lã, cujo estudo nesta área é mais amplo em vista do grande interesse da indústria têxtil, principalmente no que diz respeito ao tingimento.

O cabelo intacto apresenta uma superfície bastante heterogênea (estrutura de telhado) o que leva também à heterogeneidade em termos de sua energia superficial. Porém, uma amostra de cabelo não pode ser considerada intacta, já que ela está sujeita à ação do meio ambiente. Porções de cabelo perto da ponta do fio são expostas por mais tempo à ação do meio, sofrendo com maior intensidade seus efeitos, tendo não apenas a superfície mais danificada que regiões distantes da ponta, mas ocorrendo também alteração na própria composição química [35,103], principalmente devido a oxidação causada pela luz solar e tratamentos químicos, o que é comprovado pelo aumento no conteúdo

de ácido cistínico, resultante da quebra das ligações de dissulfeto [104].

Portanto, às dificuldades normais do desenvolvimento do estudo de superfícies por adsorção de corantes, somam-se as inerentes da própria amostra de cabelo.

Para a realização dos experimentos, tornou-se imperativo minimizar erros decorrentes da amostragem, principalmente porque as amostras não foram de cabelo padrão e seu histórico não é conhecido. Sobre o cabelo utilizado, sabe-se apenas que não foi submetido a nenhum tratamento drástico como tingimento, ondulação permanente ou alisamento.

Em primeiro lugar, foi necessário realizar-se uma extensiva limpeza da superfície para a remoção de materiais adsorvidos no cabelo usado. Essa limpeza deve ser feita através de extração com um solvente que retire materiais gordurosos e surfactantes, provenientes das glândulas sebáceas e produtos cosméticos. É importante que o processo de limpeza seja sempre o mesmo em todos os experimentos [102]. Neste trabalho a limpeza foi realizada com a mistura clorofórmio-metanol 1/1 [18]. De acordo com Henderson et al. [47], a fratura de cabelo é afetada por vários fatores, como umidade e tratamentos prévios, porém, o tratamento utilizado para a limpeza da superfície não provoca nenhum efeito na fratura, o que significa que não há alteração substancial na cutícula e nem no córtex.

A absorção de água provoca um intumescimento anisotrópico do fio, aumentando seu diâmetro em 15-20% e seu comprimento em 0,5-1,0%, sendo grandemente dependente do pH [16,104], como pode ser observado pela figura 4.1.

A solução aquosa de AM possui $\text{pH}=4$, que está dentro da faixa onde há menor intumescimento, portanto, menor diferença de área entre cabelo seco e molhado.

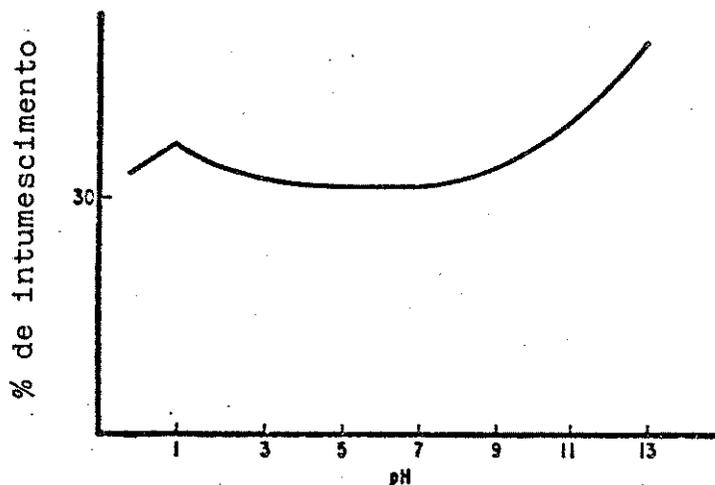


Figura 4.1 - Intumescimento do cabelo humano com o pH [16]

O uso do corante AM, além de proporcionar uma solução de pH conveniente sem a necessidade do uso de solução tampão, ainda tem a vantagem de possuir carga positiva em solução aquosa. Como o cabelo possui superfície predominantemente negativa, a atração adsorbato-adsorvente pode ser mais intensa que adsorvente-solvente, e assim minimizar a competição adsorbato-solvente, que é comum em adsorção em solução.

Há ainda um outro aspecto relacionado à absorção de água: o cabelo possui poros de cerca de 5 Å de diâmetro, o que permite a entrada de uma molécula de peso molecular aproximadamente 60, como o álcool propílico. Porém, o intumescimento da queratina, devido absorção de água, provoca o aumento dos poros até aproximadamente

40Å [12]. Isso facilita a penetração de moléculas grandes para o interior do cabelo.

De acordo com Alexander e Hudson [106], no estudo de lã, o corante inicialmente adsorvido a superfície pode difundir-se para o interior do fio quando sua concentração for elevada. A estrutura do cabelo é semelhante à da lã, porém esta possui apenas uma camada de células cuticulares e o cabelo de 6 a 10 [14,107], portanto é uma barreira mais difícil de ser ultrapassada.

Através da análise microfotométrica da seção transversal de cabelo tingido [48,49] é possível avaliar-se a difusão de corante no interior de um fio. A figura 4.2 apresenta o perfil da distribuição do corante HC-Red 3 [1-(2hidroxiethylamino)-4-amino-2-nitrobenzeno] na seção transversal do fio.

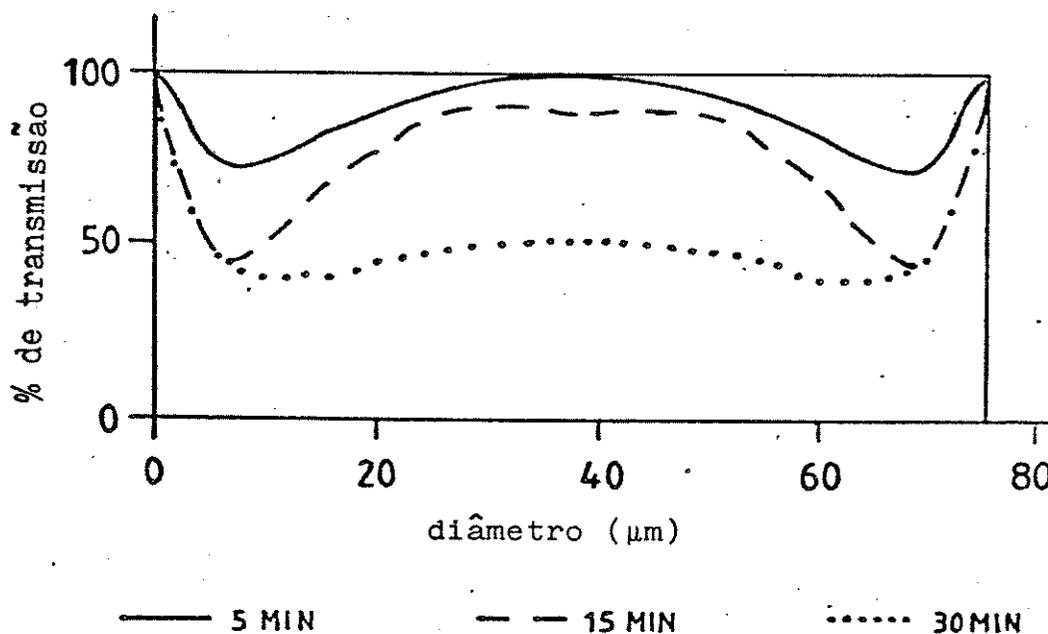


Figura 4.2 - Perfil da curva de transmissão da seção transversal de cabelo tingido com HC-Red 3 por 5, 15 e 30 min [48]

Após 5 min de tingimento do fio de cabelo observa-se máxima concentração de corante próximo à região periférica e praticamente ausente em seu interior. Com 15 min de tingimento a concentração de corante próximo à superfície é maior que a 5 min e se observa pequena quantidade de corante no interior. A 30 min de tingimento há uma distribuição quase uniforme de HC-Red 3 por toda a seção o transversal do fio.

Segundo Bhat et al. [18], a adsorção de AM em cabelo normal dá-se formando um anel periférico, ou seja, o corante difunde apenas numa região próxima à superfície. Porém, em cabelos oxidados a densidade de pontes de dissulfeto é menor que em cabelos normais, o que resulta no aumento da hidrofiliabilidade do fio, causando seu intumescimento, o que facilita a difusão, permitindo uma maior penetração radial.

Quando a adsorção se dá apenas na superfície externa de um sólido, o equilíbrio é atingido rapidamente (1 a 2 h), isso ocorre no caso de sólidos não porosos ou fibras quando o solvente não promove seu intumescimento [73]. Por outro lado, quando o sólido possui regiões amorfas ou microporos, o processo é muito mais lento, sendo necessárias muitas horas (por exemplo, um a dois dias) para que o equilíbrio seja atingido [86,88,89], pois a difusão nos poros não pode ser aumentada pela agitação [108].

Por exemplo, para a lã, na etapa inicial de adsorção do corante, ocorre uma rápida e completa cobertura da superfície. Numa etapa posterior e mais lenta, determinante do processo, o corante é difundido para o interior do fio. Dessa forma, a superfície deixa de estar saturada, aumentando assim a sua capacidade de adsorção. À medida em que aumenta a temperatura,

aumenta também a difusão e portanto a saturação da superfície é mais difícil de ser atingida [87,106,109].

Esse longo período de adsorção é uma característica de fibras, e pode ser constatado nesse trabalho através das tabelas 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7.

Os corantes solúveis em água têm acesso às regiões não cristalinas da fibra (no cabelo: a cutícula e a matriz do córtex) devido ao intumescimento (ação do solvente) e a adsorção se dá possivelmente por pontes de hidrogênio ou atração de van der Waals [62].

As moléculas constituintes da região amorfa do fio apresentam maior mobilidade a temperaturas superiores à de transição vítrea (T_g), e, conseqüentemente, as moléculas de AM devem ter maior facilidade para difundirem a $T > T_g$.

A difusão de corante para o interior de uma fibra a $T > T_g$ não se dá através da penetração passiva de moléculas nos poros do substrato, pois a movimentação das moléculas do substrato adsorvente dificulta a "passagem" do corante. Esse comportamento é dependente da temperatura, pois a energia necessária para a movimentação de segmentos do polímero dentro da fibra, criando um espaço vazio no qual penetra a molécula do corante, diminui com o aumento da temperatura, acima de T_g [110]. Assim, espera-se que quanto maior a temperatura maior a sorção, pois as moléculas que adsorvem na superfície penetram mais facilmente no fio. Por outro lado, se o processo de adsorção ocorre apenas através de interação física entre AM e a superfície do cabelo, espera-se que com o aumento da temperatura haja uma diminuição na adsorção. Esses dois fatores agem em sentidos opostos.

Pelos gráficos 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4, torna-se difícil dizer se a adsorção é mais intensa a temperaturas mais elevadas ou mais baixas, já que não há diferença pronunciada na quantidade de AM adsorvida.

Observa-se que a $28,5^{\circ}\text{C}$ a saturação da superfície não foi atingida nem mesmo após 48 h de agitação, embora a concentração mais elevada a saturação esteja próxima de ser atingida. Por outro lado, nos dois experimentos realizados a $36,0^{\circ}\text{C}$, a saturação da superfície ocorre após 24 h de adsorção, sendo que o número de moles adsorvidos na saturação, a partir da solução inicial de AM mais concentrada, foi mais elevado.

O período de tempo elevado necessário para que seja atingida a saturação da superfície é indicativo de que está ocorrendo difusão de corante para o interior do fio. A difusão é minimizada quando os experimentos são realizados a temperatura inferior a T_g .

Não foi encontrada na literatura a T_g do cabelo, mas tem-se a informação de que a baixas temperaturas a água livre que se encontra nos poros pode estar congelada, dificultando assim a mobilidade das moléculas da região amorfa do fio e a penetração de AM. A menor temperatura possível para adsorção em solução é 0°C , onde a solução ainda mantém-se no estado líquido.

Os gráficos 3.5 e 3.6 mostram os resultados de experimentos realizados a 0°C . Observa-se que o equilíbrio foi atingido mais rapidamente; porém, ainda persiste a baixa reprodutibilidade observada em todos os experimentos anteriores.

A baixa reprodutibilidade é causada principalmente pela heterogeneidade da amostra. Em cada experimento, as amostras

pertenciam à mesma região do feixe e foram submetidas ao mesmo processo de limpeza superficial, porém o mesmo não foi possível em experimentos diferentes, já que para a construção da curva de adsorção foram necessárias no mínimo 12 amostras. Por exemplo, no experimento representado pelo gráfico 3.5, o cabelo pertencia a uma região mais próxima à raiz que o do gráfico 3.6. Portanto a diferença na quantidade adsorvida é perfeitamente justificável já que, à medida em que se aproxima da ponta do fio aumenta a intensidade de danificação da cutícula.

Segundo Robbins et al. [104], para adsorção do corante ácido Orange II, há diminuição de adsorção com o aumento da danificação, particularmente devido a descoloração por oxidação, pois há aumento do conteúdo de grupos ácidos. Porém, a adsorção de AM (corante básico) deve aumentar com a danificação, o que torna essencial o uso de cabelo da mesma região do feixe para experimentos comparativos, pois assim o grau de danificação é semelhante e a heterogeneidade entre as amostras é menos acentuada.

Apresentamos abaixo os resultados da adsorção de quatro experimentos realizados separadamente, porém nas mesmas condições de tempo, temperatura e concentração de AM:

- 1) $\bar{n}_2^s = 5,59 \cdot 10^{-6}$, $s = 1,49 \cdot 10^{-6}$ (dez amostras);
- 2) $\bar{n}_2^s = 5,51 \cdot 10^{-6}$, $s = 1,51 \cdot 10^{-6}$ (doze amostras);
- 3) $\bar{n}_2^s = 1,27 \cdot 10^{-5}$, $s = 0,18 \cdot 10^{-5}$ (quatorze amostras);
- 4) $\bar{n}_2^s = 1,21 \cdot 10^{-5}$, $s = 0,13 \cdot 10^{-5}$ (doze amostras).

Os experimentos foram realizados na ordem apresentada, e o cabelo usado no experimento 1 era mais afastado da ponta que o do experimento 2, e assim por diante.

Em primeiro lugar, pode-se observar que os quatro desvios

padrão (s) são bastante próximos, e neste caso praticamente independente do número de replicatas, já que não houve grande diferença do número de replicatas. Analisando-se qualquer uma das tabelas referentes à adsorção de AM (3.2 a 3.19), há casos em que a diferença entre os n_2^s das duplicatas foi de 100% ou mais, e se pudesse ser calculado o desvio padrão, ele seria bastante elevado, quando comparado com o menor valor de n_2^s das duplicatas.

Comparando-se os \bar{n}_2^s dos quatro experimentos, pode-se constatar que realmente é importante o uso de amostras da mesma região do feixe, no mesmo experimento, já que à medida em que se aproximou da ponta do fio, a adsorção foi maior. Esse comportamento era esperado pois, como visto na introdução, as bordas das camadas cuticulares nas regiões mais próximas às pontas do fio podem estar afastadas, danificadas ou até mesmo ausentes, o que pode permitir o acesso do AM ao córtex.

Na realidade, seria conveniente que os experimentos fossem realizados não apenas com duplicatas, mas sim com um número bem maior de replicatas [108]. Neste trabalho, isto foi inviável, já que para tal seria necessário uma amostra muito grande, em virtude de seu elevado consumo, e não é possível utilizar-se amostras de diferentes cabelos, pois elas apresentam diferente capacidade de adsorção [104].

4.2.2 - CONSIDERAÇÕES PARA A ESCOLHA DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Há vários fatores que dificultam a escolha de uma determinada isoterma cujo modelo se adeque aos resultados experimentais, e que também dificultam uma análise da dependência

da temperatura [89].

Existem alguns modelos teóricos que procuram explicar a adsorção em diversas superfícies sólidas, porém eles são obtidos considerando-se condições ideais que estão longe de serem atingidas na prática.

As moléculas do soluto adsorvem aos sítios de adsorção existentes na superfície; porém, a presença de uma entidade já adsorvida pode dificultar posterior adsorção em sítios vizinhos, não permitindo assim a formação de uma monocada completa. Esses sítios são considerados homogêneos; portanto, as superfícies reais sempre possuem regiões de maior energia superficial, que facilita a adsorção em determinados pontos. Isso é bastante evidente quando a superfície em questão é a do cabelo. Não é possível ignorar a presença do solvente que compete com o soluto e pode levar a modificações da superfície total do sólido, como a água que provoca o intumescimento do cabelo.

É importante levar em consideração a estrutura do corante. O AM pode adsorver em três orientações diferentes (item 1,7), e é necessário saber qual a mais provável para a superfície do cabelo. Quando a adsorção ocorre de acordo com a isoterma de Langmuir a orientação mais provável é a "flat" [68], o que está de acordo com a estrutura do AM que possui uma carga positiva distribuída em quatro centros, na parte plana da molécula, através de ressonância.

Uma consideração mais segura poderia ser feita comparando-se a área de cabelo calculada através da adsorção de AM com a obtida por outro método, por exemplo através da adsorção de nitrogênio. Entretanto isso não foi possível, já que o método

BET não se mostrou adequado para o estudo superficial do cabelo.

O AM associa-se em solução aquosa formando dímeros, o que pode ser detectado através do espectro de absorção na região do visível, pelo aparecimento de duas bandas de absorção de máximos a 658 e 610 nm, correspondendo ao monômero e dímero respectivamente. Na realidade, esse espectro é uma sobreposição dos espectros das duas espécies individuais.

A literatura não apresenta uma concordância com relação a concentração a partir da qual inicia-se a formação de dímeros (item 1.7), e nem a respeito de como se dá a adsorção.

De acordo com Bergmann e O'Konski [88], a adsorção de AM não se dá a partir de dímeros mas sim de monômeros, os quais não se distribuem ao acaso na superfície, mas em sítios próximos; na superfície, são formados os dímeros.

Segundo Allingam et al. [81,87], a adsorção de corantes passíveis de formar agregados se dá através de uma monocamada de micelas, isto porque a mobilidade da micela iônica em solução aquosa é maior do que a do íon individual correspondente, pois com o aumento do agregado o número de cargas aumenta mais rapidamente que o raio da partícula.

Barton [89] considera que os dímeros são dissociados, através de um processo endotérmico, dando origem a monômeros, e esses são adsorvidos à superfície através de um processo endo ou exotérmico, dependendo do tipo de adsorção. A energia global envolvida no processo depende do balanço dessas duas etapas.

Em nosso trabalho não temos condições de avaliar a porcentagem de dímeros existente nas soluções, já que em nossas medidas de transmitância sempre diluímos as soluções de modo que a

concentração resultante estivesse na faixa utilizada para a construção da curva de calibração.

4.2.3 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO E AVALIAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL

De acordo com o item anterior, assumiu-se que o AM é adsorvido na orientação "flat" (área de 120 \AA^2).

Observando-se os gráficos 3.7 e 3.9, pode-se considerar que o AM é adsorvido como uma monocamda de monômeros, já que há apenas uma inflexão e um patamar nas curvas, e não apresenta ponto de máximo, característico da associação de AM [71].

Essas isotermas indicam alta afinidade a baixas concentrações, com tendência a saturação a concentrações acima de 5.10^{-5} M .

Observando-se as isotermas 3.11 e 3.13 (experimentos em meio tamponado), constata-se a mesma tendência anterior, porém o número de moles adsorvidos na saturação é cerca da metade da dos experimentos realizados em meio não tamponado. Embora o cabelo seja imune a ação de ácidos e bases (por exemplo HCl e NaOH) entre pH 4 e 10 [18], ácidos orgânicos fracos podem causar o intumescimento da fibra, mas à concentração de ácido acético na solução tampão, o intumescimento provocado é praticamente o mesmo da água pura [111]. É possível que as moléculas de ácido acético não dissociado interajam com a queratina, ou ainda os íons acetato livres, já que a superfície do cabelo possui grupos positivamente carregados, havendo uma competição à adsorção do AM.

Supondo-se que o sistema em estudo obedece o modelo da isoterma de Langmuir, a área superficial do cabelo, com relação

ao AM foi estimada através da equação linearizada de Langmuir (gráficos 3.8, 3.10, 3.12 e 3.14). O fato de ter-se encontrado retas não significa que nossos sistemas obedeçam o modelo de Langmuir, pois a maioria dos pontos são relativos ao patamar da isoterma de adsorção, e portanto pertencem a uma reta. Essas retas deveriam passar pela origem do eixo cartesiano, porém isso não ocorre devido à irreversibilidade das medidas.

A área obtida a partir de adsorção em soluções não tamponadas (tabela 3.14) é superior à encontrada em meio tamponado. Esses valores indicam que, nessas condições, a cobertura da superfície atingiu um valor próximo ao da saturação.

Comparando-se as tabelas 1.2 e 3.14, observa-se que a área do cabelo avaliada experimentalmente é superior a área geométrica calculada considerando-se o cabelo um cilindro de paredes lisas. Esse resultado é coerente com a informação de que a cutícula é formada por uma estrutura semelhante a um telhado, o que aumenta sua área quando comparada a um cilindro.

Como não há dados na literatura sobre a área superficial do cabelo, vamos compará-la com a área superficial total (inclusive poros) da lã (tabela 1.3). A área avaliada para o cabelo através da adsorção de AM é inferior às obtidas para a lã com diversos adsorbatos, exceto para a adsorção de N_2 a $-195^\circ C$.

Há várias diferenças das condições experimentais entre nosso trabalho e o de Chipalkatti et al. [62]:

- temperatura: todos os experimentos que resultaram na avaliação da área do cabelo foram realizados a $0^\circ C$ para que a difusão fosse minimizada, porém os dados da tabela 1.2 foram obtidos a temperaturas entre 25 e $60^\circ C$;

- solvente: utilizamos água como solvente enquanto que Chipalkatti et al. utilizaram benzeno, n-butanol e etanol;
- adsorbatos: as moléculas dos adsorbatos da tabela 1.2, sendo menores que o AM têm acesso a regiões não atingidas pelo AM;
- orientação do adsorbato: as áreas foram por nós encontradas considerando-se a orientação "flat" do AM, e para o caso da lã as moléculas de benzeno, metanol e fenol foram consideradas adsorvendo formando um ângulo reto com a superfície ("end on") e água e azobenzeno na orientação "flat";
- monocamada - consideramos que apenas as moléculas adsorvidas são suficientes para formar uma monocamada, enquanto que Chipalkatti et al. considerou que as moléculas adsorvidas ocupam apenas dois terços da superfície (de cada unidade CHR-CO-NH apenas a parte CO-NH foi coberta pelo adsorbato).

De acordo com a referência 62, foi calculada a área total da lã, inclusive dos poros; nós porém, procuramos adaptar as condições experimentais de forma a obtermos apenas a área externa do fio de cabelo. Além disso, as nossas considerações relativas à formação da monocamada e às dimensões do adsorbato, conduzem a uma menor área para o cabelo.

É importante ressaltar que estamos comparando a área do cabelo com a da lã; embora estas fibras sejam semelhantes quanto a estrutura, não são iguais.

Por último, cabe lembrar que as áreas aqui encontradas não são absolutas, mas sim relativas à adsorção na orientação "flat" através de uma monocamada de monômeros de AM, a 0°C e após 4 ou 6 h de contato.

4.2.4 - DESSORÇÃO DE AZUL DE METILENO DA SUPERFÍCIE

Através de estudos de dessorção é possível fazer uma avaliação sobre a reversibilidade da adsorção de AM na superfície do cabelo, e, desta forma, estimar as forças responsáveis pela adsorção.

A tabela 3.15 apresenta o resultado da dessorção em água. Observa-se que apesar do cabelo ter sido submetido a dois períodos de 6 h de dessorção, apenas pequena porcentagem de AM é removida de sua superfície.

De acordo com Nakagawa e Shinoda [112], soluções de corantes iônicos solúveis em água, de concentração superior a 10^{-5} M sofrem alteração de sua cor espectral com o aumento de concentrações de surfactantes. Por isso, essa propriedade dos corantes pode ser utilizada para a determinação da concentração micelar crítica (CMC) de surfactantes. Essa alteração de coloração é observada quando corante e surfactante possuem cargas opostas, mas quando as cargas são iguais não se observa nenhuma alteração. Em soluções contendo surfactantes não iônico, a mudança na coloração é muito pequena. A concentrações de surfactante menores que a CMC não há muita variação no espectro de absorção do corante, porém, quando a CMC é atingida, a inclinação da curva muda abruptamente e depois mantém-se quase constante, mesmo aumentando-se a concentração do surfactante. Essa mudança do espectro de absorção é devido a um equilíbrio de partição do corante entre as micelas e o volume da solução.

Desta forma, a dessorção do AM em solução de surfactante não pode ser encarada apenas como a troca do AM pelo surfactante

na superfície.

As isotermas de dessorção refletem a mudança da coloração, pois quanto mais intensa, maior a concentração de AM na solução, ou seja, mais acentuada é a dessorção.

Através das tabelas 3.16, 3.17, 3.18 e 3.19, ou respectivos gráficos, pode-se observar que sempre a concentrações inferiores à CMC de cada surfactante, a porcentagem de dessorção foi pequena, comparável à dessorvida em água, (exceto para o caso do CTAB), ou até menor. Porém, acima da CMC, [112,113] há três comportamentos diferentes, dependendo do surfactante, que são apresentados abaixo.

Não é possível afirmar nada quanto às soluções de AB, pois não temos informação de sua CMC, no entanto, na faixa de concentração utilizada, é pouco provável que ela tenha sido atingida; dessa forma, não houve muita variação no número de moles de AM dessorvido com a concentração de AB. Mesmo a baixas concentrações o AB (anfótero) é capaz de remover mais AM que o SDDS e Triton X - 100, já que possui carga positiva e pode deslocar o AM mais fracamente ligado à superfície do cabelo, e, além disso, pode interagir com o próprio AM, pois possui também carga negativa.

O Triton X - 100 é o que tem menor capacidade de remoção de AM, pois sendo não iônico é atraído pela superfície através de forças mais fracas que entre duas espécies iônicas. O mesmo raciocínio pode ser usado com relação às interações com o AM.

A isoterma de dessorção em solução de SDDS apresenta uma inclinação abrupta após a CMC devido a incorporação de AM no interior de suas micelas, aumentando consideravelmente a

quantidade de AM removida. Esse é o comportamento esperado para surfactante aniônico.

O CTAB, mesmo a concentração inferior à CMC, consegue remover mais AM que os outros surfactantes nas mesmas condições. Isso ocorre pois o CTAB é positivamente carregado e pode ser mais fortemente atraído pela superfície do cabelo. Sua isoterma de dessorção indica alta afinidade mesmo a concentrações inferiores a CMC. A partir dessa concentração sua capacidade de dessorção mantém-se constante, pois à CMC foi atingida a máxima concentração de monômeros, e são esses que deslocam o AM, já que o AM não é incorporado pelas micelas de surfactante catiônico.

Como a queratina do cabelo é constituída por 18 aminoácidos, é evidente que a energia dos sítios de adsorção não é constante em toda a superfície, além da heterogeneidade física superficial inerente da amostra. Sendo assim, as interações entre AM e alguns sítios podem ser mais fortes que entre outros, sítios de alta e baixa afinidade respectivamente. Dessa forma, o AM mais fracamente ligado pode ser facilmente dessorvido, e a adsorção não é completamente reversível nessas condições.

O AM não foi completamente removido com duas lavagens. Esse fato pode ser devido a difusão no interior do fio ou porque há alguma interação mais forte com a superfície. Diante das condições experimentais, nas quais a probabilidade de difusão é pequena, a segunda hipótese é a mais provável.

4.3 - DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SURFACTANTE

Surfactantes têm a capacidade de provocar alterações nos cabelos desnaturando as proteínas [28,33]. Pode ocorrer a dissolução das partes do cabelo que não são formadas por queratina, como a endocutícula, que é mais externa. Além das gorduras presentes na forma de sujeira, o surfactante é também capaz de remover lipídios pertencentes à estrutura do cabelo. Esses efeitos são mais pronunciados com surfactantes aniônico e catiônico, e são processos cumulativos. Experimentalmente, essas alterações são observadas após repetidas lavagens com surfactantes [57,58].

Surfactantes anfóteros e não iônicos apresentam pequena interação com a superfície do cabelo, provocando baixo grau de irritabilidade, inclusive para a pele (também formada por queratina), e por isso são utilizados na composição de xampus para crianças [59].

Em nosso trabalho utilizamos surfactante anfótero (AB) em um cabelo que não sofreu limpeza superficial prévia.

Quando o cabelo foi tratado com solução 0,1% P/P de AB (tabela 3.20), a concentração da solução final do surfactante aumentou; certamente algum material do cabelo foi desorvido pelo surfactante. Não podemos avaliar se esse aumento poderia ser devido à remoção de algum material pertencente a estrutura do cabelo, mas provavelmente isso não ocorreu pois a concentração de AB foi baixa (provavelmente não tenha sido atingida a CMC) e o tempo de contato foi muito pequeno.

Analisando-se o resultado do tratamento do cabelo com

solução 1% P/P de AB (tabela 3.20), observa-se uma redução na concentração de surfactante na solução final. Novamente torna-se difícil avaliar se há alguma modificação na composição química do cabelo, porém é certo que parte do surfactante foi adsorvido em sua superfície.

Pode-se observar, pelos resultados das lavagens, que o método é sensível a pequenas variações de concentração, mas é impossível afirmar se a água removeu surfactante, sujeira ou material constituinte do cabelo. Essa última hipótese é a menos provável levando-se em consideração o tipo de surfactante e as condições experimentais de tempo e agitação.

Um estudo mais rigoroso poderia ser realizado utilizando-se amostras submetidas a um pré tratamento de limpeza (item 2.2.2.2), utilizando-se outros tipos de surfactante (catiônico, aniônico e não iônico) e numa ampla faixa de concentração, que varie de valores inferiores a superiores a CMC, já que nessa concentração é onde se assegura máxima concentração de monômeros, que são os responsáveis pela desnaturação de proteínas.

4.4 - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A literatura apresenta vários trabalhos relativos a espectroscopia no IV de queratina [52-55,114-115], porém os estudos estão sempre relacionados a cabelo ou lã submetidos a ação de produtos químicos oxidantes. Seus espectros, além das bandas características da queratina (item 1.4), apresentam uma banda muito fraca a 1040 cm^{-1} , relativa à vibração de estiramento assimétrico

da ligação S=O, dos grupos $-SO_2^-$ ou $-S-SO_2^-$, que são componentes produtos da oxidação da cistina [55].

Bandas de maior intensidade são obtidas através de espectros diferenciais [54] ou por espectroscopia no IV com Transformada de Fourier [55], a qual possibilita a medida do conteúdo de ácido cistínico.

Os espectros da literatura foram obtidos a partir de amostras de cabelo finamente divididas, incorporadas em pastilhas de KBr. Essas amostras foram obtidas de formas diversas: trituradas em almofariz numa mistura de acetona e gelo seco [53], moído em nitrogênio líquido [54], moído em meio líquido em moinho [114,115] ou prensadas entre celas de diamante a alta pressão [55].

Na análise espectroscópica por transmissão é detectada a oxidação do enxofre em todo o cabelo, porém a oxidação se dá com mais intensidade na cutícula e na região periférica do córtex. Um método de análise superficial poderia proporcionar maior reprodutibilidade dos resultados [33,55].

Em nosso trabalho também obtivemos espectros a partir de cabelo incorporado em pastilhas de KBr, porém as amostras foram cortadas com tesoura até a obtenção de partículas muito pequenas. Os espectros assim obtidos são bastante reprodutíveis.

Os espectros no IV normalmente são obtidos de pastilhas translúcidas e homogêneas. Porém, as pastilhas de KBr com cabelo são bastante heterogêneas, pois mesmo as menores partículas de cabelo ainda são perfeitamente visíveis a olho nú, e não são subdivididas quando trituradas com KBr. Com isso, a radiação incidente na amostra não é apenas absorvida ou transmitida, mas

também espalhada, o que dificulta a obtenção de espectros com boa resolução.

A figura 3.1 apresenta espectros de cabelo a diferentes concentrações. Observa-se que com o aumento da concentração, há uma melhora da resolução; porém, a diferença entre os espectros 2 e 3 é menos pronunciada que entre 1 e 2, embora a diferença de concentração nos dois casos seja a mesma. Como as pastilhas foram feitas com aproximadamente a mesma massa de KBr, o aumento na concentração corresponde a uma maior massa de cabelo, e nesse caso o efeito devido à heterogenidade do tamanho das partículas é menos pronunciado.

Para comparação de espectros de cabelos não tratados e tratados é importante a utilização de amostras mais homogêneas quanto ao tamanho das partículas. A figura 3.2 apresenta espectros com partículas de tamanhos diferentes. Na figura 3.3 encontram-se espectros de cabelo preparados de forma semelhante ao espectro 1 da figura 3.2, e suas frações, a peneirada e a retida na peneira (fina e grossa, respectivamente). Aqui, as diferenças são pouco pronunciadas, porém, nos espectros seguintes todas as amostras foram peneiradas para limitarmos pelo menos o tamanho máximo das partículas.

Todos os espectros apresentam bandas bem definidas, características dos espectros da queratina (item 1.7). Os espectros obtidos com a fração fina do cabelo apresentam resolução semelhante aos espectros encontrados na literatura.

É sabido que quando o cabelo é tratado com surfactante, parte deste fica adsorvido à superfície. Além disso, pode haver desnaturação da proteína, particularmente quando o surfactante é

catiônico ou aniônico [28,57,58], dissolvendo proteínas e levando a quebra de ligações de dissulfeto [33], provocando alterações de natureza química e estrutural da queratina.

Não foi observada diferença entre os espectros de cabelo não tratado, tratado com SDDS a $10^{-2}\%$ P/V (abaixo da CMC) ou $10^{-1}\%$ P/V (acima da CMC) (figura 3.4). Diante desse resultado pode-se constatar que o grau de desnaturação foi pequeno ou nulo, não pode ser observado ao nível de sensibilidade desta técnica. Entretanto, o método de preparo da amostra leva a espectros reprodutíveis.

Os dois espectros da figura 3.5 mostram uma pequena diferença. O espectro 1, referente ao cabelo submetido a radiação UV, apresenta uma banda muito fraca a 1035 cm^{-1} que é referente ao estiramento assimétrico da ligação S=O, dos grupos sulfonato e tiosulfonato, produtos da fotodegradação da cistina. Este espectro é bastante semelhante ao de cabelo oxidado encontrado na literatura [53].

O cabelo não tratado esteve sujeito a radiação UV (do sol) e ao tratamento com xampu (tratamento cosmético comum dos cabelos), já que não se trata de um cabelo padrão. A degradação devido à ação de agentes externos é cumulativa, visto que o cabelo, sendo uma estrutura morta, não pode se regenerar. No entanto, não foi observada a banda atribuível à sua oxidação pois a sensibilidade do método utilizado não permite a detecção de pequenas concentrações dos grupos S=O.

4.5 - PERSPECTIVAS

Através deste trabalho constatamos que é viável a avaliação da área superficial através da adsorção de AM. Estudos da danificação superficial provocada por agentes externos poderiam ser monitorados através da variação da área superficial entre cabelos danificados e intactos.

As determinações de concentração de surfactantes por medidas de densidade mostram-se sensíveis a pequenas variações de concentração. Este método poderia ser utilizado para avaliação do efeito de surfactantes catiônicos e aniônicos em cabelos previamente submetidos a um tratamento de limpeza superficial.

A espectroscopia no IV poderia ser utilizada na investigação de cabelos submetidos a tratamentos drásticos que provoquem a oxidação da ligação de dissulfeto; e ainda a análise da superfície, onde mais se concentram as danificações, por infravermelho de reflectância.

A associação dessas três técnicas podem possibilitar um estudo mais profundo do efeito da danificação causada por surfactantes sobre a superfície do cabelo.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO

5.1 - AVALIAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL

Na condições experimentais deste trabalho, não é possível a obtenção da área superficial de cabelo através do método BET. O material não permite uma limpeza superficial prévia eficiente, além da possibilidade de ocorrência de desnaturação das proteínas componentes a baixas temperaturas e nas pressões de N_2 empregadas. Assim, avaliou-se a área superficial do cabelo através de adsorção do corante azul de metileno. O método de adsorção de corante em solução, apesar de ser bastante utilizado, apresenta maiores dificuldades do ponto de vista experimental e da interpretação dos resultados.

A área superficial do cabelo obtida através da adsorção de AM foi de: $5,79 \text{ m}^2/\text{g}$ de cabelo) em solução não tamponada e $2,26 \text{ m}^2/\text{g}$ de cabelo) em solução tamponada, após 6 h de adsorção a 0°C . Estas áreas são superiores a área geométrica do cabelo; porém, são compatíveis com as obtidas para a lã, a partir de experimentos de adsorção em solução.

A adsorção de AM em solução tamponada é menor que em solução não tamponada, o que pode ser atribuído à interação dos ions acetato com a queratina da cutícula, diminuindo o número de sítios de adsorção disponíveis para o AM.

O estudo do processo de adsorção de corante na superfície de cabelo é dificultado devido , principalmente aos seguintes fatores:

a) dificuldade na obtenção de amostra homogênea;

- b) grande heterogeneidade superficial, e portanto na energia dos sítios de adsorção;
- c) intumescimento do cabelo em água, possibilitando a difusão de corante para o interior do fio;
- d) formação de dímeros de azul de metileno na faixa de concentração de trabalho;
- e) impossibilidade de determinar-se experimentalmente a orientação da molécula de AM na superfície do cabelo.

Com isso, a magnitude da dispersão dos dados é bastante grande.

Experimentos de dessorção de AM mostram que o corante não é completamente removido da superfície, quando em contato com soluções de surfactante. Dos surfactantes usados, CTAB, um catiônico, mostrou-se o mais eficiente, inclusive abaixo de sua CMC, indicando alta competição pelos sítios da superfície ocupados pelo corante.

A dessorção incompleta do corante pode atribuir-se à difusão de AM para o interior do fio e/ou a existência de uma forte interação entre o corante e grupos polares superficiais.

5.2 - DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SURFACTANTE

Medidas de densidade mostram-se eficientes para a determinação da concentração de soluções de surfactantes.

A técnica foi aplicada ao estudo de adsorção de Anfotérico Betaínico (um surfactante) no cabelo, permitindo medir as quantidade adsorvidas e dessorvidas em processo controlado de lavagem. Desta forma, a técnica é promissora para estudo das interações surfactante-cabelo. Porém, o método de medida não

discrimina o surfactante de outros componentes da solução, limitando o campo de aplicação.

5.3 - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Espectros no IV, obtidos a partir de cabelo finamente cortado, peneirado e incorporado em pastilha de KBr, mostram-se bastante reprodutíveis. A resolução das bandas está diretamente relacionada com o tamanho e concentração das partículas na pastilha. A resolução obtida é semelhante a dos encontrados na literatura, a partir de cabelo moído, em condições diferentes das empregadas neste trabalho.

Cabelo tratado com surfactante aniônico deve sofrer desnaturação; entretanto, os espectros obtidos de cabelo submetido a um tratamento drástico com SDDS (12 h de agitação a 0°C), não apresentaram qualquer alteração quando comparado aos obtidos com cabelo não tratado, indicando que não houve mudança química detectável através desta técnica.

Por outro lado, a espectroscopia no IV mostrou-se adequada para a detecção de fotodegradação de cabelo submetido a radiação ultravioleta. Após 52 h de irradiação, foi observado o aparecimento de uma banda muito fraca relativa a ligação S=O, conhecido produto de oxidação das ligações de dissulfeto. Este espectro está de acordo com o espectro de cabelo oxidado encontrado na literatura.

REFERÊNCIAS

- [11] M. Feughelman, The Physical Properties of Alpha-Keratin Fibers, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 33, 385 (1982)
- [12] A.L. Leninger, *Bioquímica*, vol. 1, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo (1976), p 88
- [13] F. Rodriguez, *Principles of Polymers Systems*, Mac Graw-Hill Book Company, New York (1982), p 449
- [14] E Menefee, Component Distributions in Keratins and their Estimation from Amino Acid Analyses, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 36, 17 (1985)
- [15] Y.K. Kamath, C.J. Dansizer e H.D. Weigmann, Wettability of Keratin Fiber Surfaces, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 28, 273 (1977)
- [16] J.L. Leveque, J.C. Garson, P. Pissis e G. Boudouris, Free Water in Hair Keratin? A Depolarization Thermal - Current Study, *Biopolymers*, 20, 2649 (1981)
- [17] J.L. Leveque, J.C. Garson e G. Boudouris, Water in Keratin: Sutudy of the Depolarization Thermal Currente Peak II, *Biopolymers*, 16, 1725 (1977)
- [18] J. Clifford e B. Sheard, Nuclear Magnetic Resonance Investigation of the State of Water in Human Hair, *Biopolimers*, 4, 1057 (1966)
- [19] W. Montagna, *The Structure and Function of Skin*, Academic Press, New York (1962), p 174-188
- [10] H. Bogaty, Differences Between Adult and Childen's Hair, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 20, 159 (1969)

- [11] N. Naruse e T. Fujita, Changes in the Physical Properties of Human Hair with Age, *Journal of the American Geriatrics Society*, 19, 308 (1971)
- [12] C. Ziviak e R.P.R. Dawbe, *The Science of Hair Care*, vol. 7, Marcel Dekker Inc., New York (1980), p 1-44
- [13] M.S. Balsan, S.D. Gershon, M.M.Rieger, E. Sagarin e S.J. Strianse, *Cosmetics, Science and Tecnology*, vol. 3, John Wiley & Sons, New York (1974)
- [14] L.J.Wolfram e M.K.O. Lindemann, Some Observations on the Hair Cuticle, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 22, 839 (1971)
- [15] R.A. Wall e L.D. Hunter, Normal Adult Hair - Structure and Properties, *Cosmetics and Perfumery*, 89, 31 (1974)
- [16] C.R. Robbins, *Chemical and Physical Behavior of Human Hair*, Van Nostrand-Reinhold Company, New York (1979), cap. 1 e 8
- [17] L. Montelkern, *An Introduction to Macromolecules*, The English University Press Ltd, London (1972), p. 111-113
- [18] G.R. Bhat, R.M. Parreira, E.R. Lukenbach, D.L. Harper e H.C. Parreira, Acid-Base Characteristics of Human Hair: Absorption of HCl and NaOH, and the Effects on Physical Properties, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 32, 393 (1981)
- [19] C.R. Robbins e C. Kelly, Amino Acid Analysis of Cosmetically Altered Hair, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 20, 555 (1960)
- [20] R.R Wickett, Kinetic Studies of Hair Redution Using a Single Fiber Tecnique, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 34, 301 (1983)
- [21] A.W. Holmes, Degradation of Human Hair by Papain, Part I: The Pattern of Degradation, *Text. Res. J.*, 34, 706 (1964)

- [22] A.W. Holmes, Degradation of Human Hair by Papain, Part II: Experiments in the Isolation and Identification of the Protective Substance, *Text. Res. J.*, 34, 777 (1964)
- [23] E. Tolgyesi, Weathering of Hair, *Cosmet. Toilet.*, 98, 29 (1983)
- [24] I.C. Watt e R. Morris, The absorption of Chlorine by Wool, *Text. Res. J.*, 34, 701 (1964)
- [25] N.B. Fair e B.S. Gupta, The Chlorine - Hair Interaction. III. Effect of Combining Chlorination with Cosmetic Treatments on Hair Properties, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 39, 93 (1988)
- [26] A.C. Brown e J.A. Swift, Hair Breakage: the Scanning Electron Microscope as a Diagnostic Tool. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 26, 289 (1975)
- [27] I.J. Kaplin, A. Schwan e H. Zahn, Effects of Cosmetic Treatments on the Ultrastructure of Hair, *Cosmet. Toilet.*, 97, 22 (1982)
- [28] C. Prottey e T. Ferguson, Factors which Determine the Skin Irritation Potential of Soaps and Detergents, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 26, 29 (1975)
- [29] H. Zahn, S. Hilterhaus e A. Strüßmann, Bleaching and Permanent Waving Aspects of Hair Research, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 37, 159 (1986)
- [30] K. Brown, Hair Colorants, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 33, 375 (1982)
- [31] K.C. Brown, S. Pohl, A.E. Kezer e D. Cohen, Oxidative Dyeing of Keratin Fibers, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 36, 31 (1985)

- [32] C.R. Robbins e M.K. Bahl, Analysis of Hair by Eletron Spectroscopy for Chemical Analysis, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **35**, 379 (1984)
- [33] J. Jachowicz, Hair Damage and Attempts to its Repair, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **38**, 263 (1987)
- [34] J.G. Gould e R.L. Sneath, Eletron Microscopy-Image Analysis: Quantification of Ultrastructural Changes in Hair Fiber Cross Sections as a Result of Cosmetic Treatment, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **36**, 53 (1985)
- [35] C.R. Robbins e C.H. Kely, Amino Composition of Human Hair, *Text. Res. J.*, **40**, 891 (1970)
- [36] R.F. Stamm, M.L. Garcia e J.J. Fuchs, The Optical Properties of Human Hair II. The Luster of Hair Fibers, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **28**, 601 (1977)
- [37] A.C. Lunn e R.E. Evans, The Eletrostatic Properties of Human Hair, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **28**, 549 (1977)
- [38] C.R. Robbins e G.V. Scott, Prediction of Hair Assembly Characteristics from Single Fiber Properties, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **29**, 783 (1978)
- [39] C.R. Robbins e C. Reich, Prediction of Hair Assembly Characteristics from Single-Fiber Properties. Part II. The Relationship of Fiber Curvature, Friction, Stiffness, and Diameter to Combining Behavior, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **37**, 141 (1986)
- [40] G.V. Scott e C.R. Robbins, Effect of Surfactant Solutions on Hair Fiber Friction, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **31**, 179 (1980)
- [41] T. Horiuchi, Nature of Damaged Hair, *Cosmet. Toilet.*, **93**, 65 (1978)

- [42] M. Feughelman e M.S. Robinson, The Relationship Between Some Mechanical Properties of Single Wool Fibers and Relative Humidity, *Text. Res. J.*, 37, 441 (1967)
- [43] W.T. Humphries, D.L. Miller e R.H. Wildenauer, The Thermomechanical Analysis of Natural and Chemically Modified Human Hair, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 23, 359 (1972)
- [44] P. Mason, Thermal Transitions in Keratin, Part I: Thermal Expansion and Structural Transitions in Alpha-Keratin, *Text. Res. J.*, 34, 913 (1964)
- [45] P. Mason, Thermal Transition in Keratin, Part II: Thermal Transitions in Stressed Keratin Fibers, *Text. Res. J.*, 34, 1021, (1964)
- [46] E. Menefee e G. Yee, Thermally-Induced Structural Changes in Wool, *Text. Res. J.*, 35, 801 (1965)
- [47] G.H. Henderson, G.M. Karg e J.J. O'Neill, Fractography of Human Hair, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 29, 449 (1978)
- [48] G. Blankenburg, H. Philippen, P. Baur Schmidt e V. Böllert, Determination of the Dye Distribution in Human Hair Cross Section Using a Scanning Photometer Microscope, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 37, 59 (1986)
- [49] S.K. Han, Y.K. Kamath e H.D. Weigmann, Diffusion of Semipermanent Dyestuffs in Human Hair, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 36, 1 (1985)
- [50] H. Alter e M. Bit-Alkhas, Infrared Analysis of Oxidized Keratin, *Text. Res. J.*, 39, 479 (1969)
- [51] R.C. Shah e R.S. Gandhi, Infrared Analysis of Oxidized Keratins, *Text. Res. J.*, 38, 874 (1968)

- [52] S. E. Darmon e G.B.B.M. Sutherland, Infrared Spectra and Structure of Natural and Synthetic Polypeptides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 2074 (1947)
- [53] H. H. Stein e J. Guarnaccio, Infrared Study of Oxidized Keratin, *Text. Res. J.*, 29, 492 (1959)
- [54] C. Robbins, Infrared Analysis of Oxidized Keratins, *Text. Res. J.*, 37, 811 (1967)
- [55] J. Strassburger e M.M. Breuer, Quantitative Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Oxidized Hair, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 36, 61 (1985)
- [56] J. A. Swift e C. Brown, The Critical Determination of Fine Changes in the Surface Architecture of Human Hair Due to Cosmetic Treatment, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 23, 695 (1972)
- [57] G. J. Putterman, N.F. Wolejsza, M.A. Wolfram e K.Laden, The Effect of Detergents on Swelling of Stratum Corneum, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 28, 521 (1977)
- [58] K. Miyazawa, M. Ogawa e T. Mutsui, The Physico-Chemical Properties and Protein Denaturation Potential of Surfactant Mixtures, *International Journal of Cosmetic Science*, 6, 33 (1984)
- [59] M. M. Breuer, Cleaning of Hair, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 32, 437 (1981)
- [60] G. Imokawa, K. Sumura e M. Katsumi, Study on Skin Roughness Caused by Sufactants: II. Correlation Between Protein Desnaturation and Skin Roughness, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 52, 484 (1975)
- [61] S. E. Kelly e V.N.E. Robinson, The Effect of Grooming on the Hair Cuticle, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 33, 203 (1982)

- [62] H. R. Chipalkatti, C.H. Giles e D.G.M. Vallence, Adsorption at Organic Surfaces. Part I. Adsorption of Organic Compounds by Polyamide and Protein Fibers from Aqueous and Non-Aqueous Solutions, *J. Chem. Soc.*, 4375 (1954)
- [63] R. Ciola, *Fundamentos da Catálise*, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo (1981), p. 29
- [64] D.J. Shaw, *Introdução a Química dos Colóides e de Superfície*, Editora Edigard Blücher Ltda - Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo (1975), p. 73
- [65] A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surface*, Interscience Publishers, New York (1976), p. 397, 565
- [66] T. Rabockai, *Físico Química de Superfícies*, Secretaria Geral da Organização dos Estados Americanos, Programa Regional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Washington (1979), p. 55
- [67] S. Braunauer, P.H. Emmett e E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 309 (1938)
- [68] A.P. Karnaukhov, Improvement of Methods for Surface Area Determinations, *Journal of Colloid and Interface Science*, 103, 311 (1985)
- [69] S.J. Gregg e K.S. Sing, *Adsorption, Surface and Porosity*, Academic Press, New York (1967), p. 277
- [70] P.C. Hiemenz, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker Inc., New York (1985), p. 489-529

- [71] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa e D. Smith, Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids, *J. Chem. Soc.*, 3973 (1960)
- [72] J. J. Kipling e R. B. Wilson, Adsorption of Methylene Blue in the Determination of Surface Areas, *J. Appl. Chem.*, 10, 109 (1960)
- [73] R. Brina e A. De Battisti, Determination of the Specific Surface Area of Solids by Means of Adsorption Data, *J. Chem. Educ.* 64, 175 (1987)
- [74] C. H. Giles e S. N. Nakhwa, Studies in Adsorption . XVI. The Measurement of Specific Surface Areas of Finely Divided Solids by Solution Adsorption, *J. Appl. Chem.*, 12, 266 (1962)
- [75] R. C. Langille, P. E. Braid e F. B. Kenrick, A Comparison of Two Methods for Determining the Surface Area of a Powder, *Canadian Journal of Research*, 23, sec. B, 31 (1945)
- [76] M. A. Rahman e A. K. Ghosh, Determination of Specific Surface Area of Ferric Oxide, Alumina, and Silica Gel Powders Using Adsorption of Pyridine from n-Heptane Solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 77, 50 (1980)
- [77] W. W. Ewing e F. W. Liu, Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions of Pigments, *Journal of Colloid Science*, 8, 204 (1953)

- [78] D. Graham, Characterization of Physical Adsorption Systems. III. The Separate Effects of Pore Size and Surface Acidity upon the Adsorbent Capacities of Activated Carbons, *J. Phys. Chem.*, 59, 896 (1955)
- [79] C.H. Giles, I.A. Easton e R.B. McKay, Mechanism of Adsorption of Cationic Dyes by Alumina, and a Note on Heat Changes in Solution Adsorption, *J. Chem. Soc.*, 4495 (1964)
- [80] J.W. Galbraith, C.H. Giles, A.G. Halliday, A.S.A. Hassanm D.C. McAllister, N. Macaulay e N.W. MacMillan, Adsorption at Inorganic Surfaces. III. The Mechanism of Adsorption of Organic Solutes, Including Dye, by Graphite, *J. Appl. Chem.*, 8, 416 (1958)
- [81] C.H. Giles, I.A. Easton, R.B. McKay, C.C. Patel, N.B. Shah e D. Smith, Association of Adsorbed Aromatic Solutes, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1963 (1966)
- [82] D.K. De, J.L. Das Kanungo e S.K. Chakravarti, Adsorption of Methylene Blue, Cristal Violet & Malachite Green on Bentonite, Vermiculite, Kaolinite, Asbestos & Feldspar, *Indian J. Chem.*, 12, 1187 (1974)
- [83] J.P. Saraswat, J. Srivastava e A.K. Sharma, Estimation of Specific Surface Area of Chromiun Ferrocyanide Gel by Dye Adsorption, *Indian J. Chem.*, 20A, 1229 (1981)
- [84] D.K. De, J.L. Das Kanungo e S.K. Chakravarti, Adsorption & Desorption of Crystal Violet & Malachite Green on & from Asbestos, *Indian J. Chem.*, 11, 802 (1973)
- [85] D.K. De, S.K. Chakravarti e S.K. Murkerjee, Studies on the Sorption and Desorption of Methylene Blue on Kaolinite, *Jour. Indian Chem. Soc.*, 44, 743 (1967)

- [86] E. Rabinowitch e L.F. Epstein, Polymerization of Dyestuffs in Solution. Thionine and Methylene Blue, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 69 (1941)
- [87] M.M. Allingham, J.M. Cullen, C.H. Giles, S.K. Jain e J.S. Woods, Adsorption at Inorganic Surfaces. II. Adsorption of Dyes and Related Compounds by Silica, *J. Appl Chem.*, 8, 108 (1958)
- [88] K. Bergmann e C.T. O'Konski, A Spectroscopic Study of Methylene Blue Monomer, Dimer, and Complexes with Montmorillonite, *J. Phy. Chem.*, 67, 2169 (1963)
- [89] S.S. Barton, The Adsorption of Methylene Blue by Active Carbon, *Carbon*, 25, 343 (1987)
- [90] W. Spencer e J.R. Sutter, Kinetic Study of the Monomer-Dimer Equilibrium of Methylene Blue in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem.*, 83, 1573 (1979)
- [91] C.H. Giles e A.P. D'Silva, Electro-Kinetic and Diffusion Measurements of Association of Dyes in Solutions and Adsorbed a Solid Surfaces, *Trans. Faraday Soc.*, 65, 2516 (1969)
- [92] P.J. Hillson e R.B. MacKay, Aggregation of Dye Molecules in Aqueous Solution a Polarographic Study, *Trans Faraday Soc.*, 61, 374 (1965)
- [93] D.R. Lemin e T. Vickerstaff, The Aggregation of Direct Dyes and of Methylene Blue 2B in Aqueous Solution, *Trans. Faraday Soc.*, 43, 491 (1947)
- [94] H.C. Parreira, On the Isoelectric Point of Human Hair, *J. Colloid Interface Sci.*, 75, 212 (1980)

- [95] V. A. Wilkerson, The Chemistry of Human Epidermis II. The Isoelectric Points of the Stratum Corneum, Hair and Nails as Determined by Eletrophoresis, *J. Biol. Chem.*, 112, 329 (1935/36)
- [96] P. A. Rocha F^o e G. B. Frederico, Misturas de Tensoativos Aniônicos e Catiônicos, *Cosmetics & Toiletries* (edição em português), 1, 51 (1989)
- [97] D. Amati e E. Kaváts, Nitrogen Adsorption Isotherms on MO₂-Type Oxide Surfaces, *Langmuir*, 4, 329 (1988)
- [98] D. Amati e E. Kováts, Nitrogen Adsorption Isotherms on Organic and Ionic Model Surfaces, *Langmuir*, 3, 687 (1987)
- [99] E. L. Fuller, K. A. Thompson, Chemical and Geometric Factors in Physical Adsorption/Desorption of Gases in Solids, *Langmuir*, 3, 713 (1987)
- [100] R. A. Roberts, K. S. W. Sing e V. Tripathi, Adsorption of Nitrogen and Neopentane Vapor by Microporous Carbons *Langmuir*, 3, 331 (1987)
- [101] H. L. Pickering e H. C. Eckstrom, Physical Adsorption of Gases on Anatase, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 4775 (1952)
- [102] F. W. Lima, *Sobre a Importância dos Fenômenos de Superfície e de Difusão no Problema de Individualização de Cabelos Humanos*, tese, Universidade de São Paulo, São Paulo (1966)
- [103] M. W. Andrews, A. S. Inglis e V. A. Willians, Chemical Changes in the Cuticle of Oxidized Wool, *Text. Res. J.*, 36, 407 (1966)
- [104] C. R. Robbins, G. V. Soett e J. D. Barnhurst, A Study of the Cases of Variation in the Acid Dye - Combing Capacity of Human Hair, *Text. Res. J.*, 38, 1130 (1968)

- [105] D.H. Powers e G. Barnette, A Study of the Swelling of Hair in Thioclydolate Solutions and its Reswelling, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 4, 92 (1953)
- [106] P. Alexander e R.F. Hudson, The Kinetics of Wool Dyeing, Part I. Simple Acid Dyes, *Text. Res. J.*, 20, 481 (1950)
- [107] J.H. Bradbury e J.D. Leeder, Keratin Fiber. IV. Structure of Cuticle, *Aust. J. Biol. Sci.*, 23, 843 (1970)
- [108] D.H. Everett, Reporting Data on Adsorption from Solution at the Solid/Solution Interface, *Pure & Appl. Chem.*, 58, 967 (1986)
- [109] P. Alexander e D.A. Charman, The Kinetics of Wool Dyeing, Part II: The Adsorption of Surface-Active Dyes by Wool and other Fibers, *Text. Res. J.*, 20, 761 (1950)
- [110] S. Rosebaum, Role of Sites in Dyeing, Part II: Diffusion, *Text. Res. J.*, 34, 291 (1964)
- [111] E.I. Valko e G. Barnett, A Study of the Swelling of Hair Mixed Aqueous Sovents (1), *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 3, 108 (1952)
- [112] K. Shinoda, T. Nakagawa, B. Tamamushi e T. Isemura, *Colloidal Surfactants, Some Physicochemical Properties*, Academic Press, New York (1963), p. 21, 92, 155
- [113] D.B. Ludhum, Micelle Formation in Solutions of Some Isomeric Detergents, *J. Phy. Chem.*, 60, 1240 (1956)
- [114] A. Strasheim e K. Buijs, A Study of the Infra-Red Spectra of Wool Fibers Using the KBr Disk Technic, *Spectrochim. Acta*, 16, 1010 (1960)

- [115] A. Strasheim e K. Buijs, An Infra-Red Study of the Oxidation on the Disulphide Bond in Wool, *Biochim. Biophys. Acta*, **47**, 538 (1961)