



Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

**ESTUDO COMPARATIVO DA SORÇÃO DE LIPÍDIOS EM  
CABELOS CAUCASIANO E NEGRÓIDE**

**Dissertação de Mestrado**

**Chrislane Pires Lisbôa**

**Profa. Dra. Inés Joeques**  
Orientadora

Agosto de 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE  
QUÍMICA DA UNICAMP

L681e	<p>Lisbôa, Chrislane Pires. Estudo comparativo da sorção de lipídios em cabelos caucasiano e negróide / Chrislane Pires Lisbôa. -- Campinas, SP: [s.n], 2007.</p> <p>Orientadora: Inês Joekes.</p> <p>Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Cabelo. 2. Lipídios. 3. Sorção. I. Joekes, Inês. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	---

**Título em inglês:** Comparative study of the lipid sorption in caucasian and afro hair

**Palavras-chaves em inglês:** Hair, Lipids, Sorption

**Área de concentração:** Físico-Química

**Titulação:** Mestre em Química na Área de Físico-Química

**Banca examinadora:** Inês Joekes (orientadora), Paulo de Tarso Vieira e Rosa (IQ-UNICAMP), Vera Lucia Borges Isaac (FCFAR-UNESP)

**Data de defesa:** 28/08/2007

*“ É melhor tentar e falhar,  
que preocupar-se ver a vida passar.  
É melhor tentar, ainda que em vão,  
que sentar-se fazendo nada até o final.  
Eu prefiro na chuva caminhar,  
que em dias tristes em casa me esconder.  
Prefiro ser feliz, embora louco,  
que em conformidade viver...”*

(Martin Luther King)

## **Dedico.....**

Aos meus pais Edelice Pires Lisbôa e Carlos Augusto Gomes Lisbôa por todo amor, dedicação e confiança.

À minha família, em especial à minha querida avó, Alice Ferreira Pires, que com seu jeito simples e especial me deu os melhores ensinamentos.

Ao meu primo Wenne Pires Barreto para quem eu sempre tento ser um bom exemplo.

Ao meu querido Marco Antônio Eloy por me mostrar o melhor lado das coisas....

## **Agradeço...**

À minha orientadora Profa Inés Joeques pela orientação e incentivo.

Ao Professor Dr. Pedro Volpe e ao Prof. Dr. Watson Loh pelas valiosas sugestões.

Aos amigos e colegas de laboratório: Tatiane Duque, Valter Dias, Carla Scanavez, Carol Nogueira, Willians Príncipe, Paula Filloy, Rita Wagner, Clauber Bonalume, Nádia Segre, Iara Valentim, Josivânia Dantas e Jonathan Bergamaschi.

A Di Maciel e a Aline Dalmolin nossas queridas técnicas de laboratório que nos deram todo suporte nos experimentos, sempre torcendo para o nosso sucesso.

Às minhas amigas especiais que tanto me ajudaram: Denise Oliveira, Iara Valentim, Nádia Segre e Silviane Dutra, sem as quais esse trabalho não teria sido concluído.

Aos amigos Magno Ferreira e Beto Emiliano que muito me apoiaram, especialmente nos momentos difíceis.

À Elaine Perles, minha amiga campineira, que foi minha grande parceira durante a graduação.

Aos funcionários do IQ: Bel e Rodrigo da CPG, Toninho, Lúcia e Simone da BIQ, Paula do xerox.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho. Muito obrigada!

## **Súmula Curricular**

### **Formação Acadêmica**

- Bacharelado em Química com atribuições tecnológicas (conclusão: 07/2002)
- Licenciatura em Química (conclusão: 12/2002)

Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

- Técnico em Química Industrial (conclusão: 12/1995)

CEFET – Campos, Campos dos Goytacazes, RJ.

### **Histórico Profissional**

- PETROBRAS TRANSPORTE S.A.

Operadora de processamento de gás natural e de condensado de gás natural

Período: desde 06/2004.

- HENKEL KGaA, Alemanha

Estagiária no departamento de tecnologia de superfícies

Período: 08/2001 - 02/2002.

- INSTITUTO DE QUÍMICA, UNICAMP

Iniciação científica nas áreas de físico-química, química orgânica e química analítica com aprovação e subsídio do CNPq e da UNICAMP.

Período: 07/1997 - 06/2001.

### **Congressos e Eventos**

- Participação no XIV Congresso Internacional de Surfataentes (SIS), Fortaleza, 2004.
- Participação na Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química de 2001.
- Participação na Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Biologia Molecular e Bioquímica de 2000.
- Programa Ciência nas Férias (Projeto e monitoria), UNICAMP, Campinas, 2004.
- Programa de estágio docente, disciplina Físico-química experimental I, curso de graduação de química, UNICAMP, 2004.

# **Estudo comparativo da sorção de lipídios em cabelos caucasiano e negróide**

Dissertação de Mestrado de Chrislane Pires Lisbôa  
Orientadora: Profa Dra. Inés Joeques  
Instituto de Química – UNICAMP – Cidade Universitária Zeferino Vaz  
Cx. Postal 6154 CEP: 13083-970 – Campinas – São Paulo - Brasil

## **RESUMO**

Os lipídios são compostos naturalmente presentes no cabelo e possuem importante papel nas suas propriedades. Apesar de serem vastamente utilizados em formulações cosméticas, especialmente naquelas destinadas a cabelos negróides, pouco se estudou sobre a interação desses compostos com a fibra capilar. Neste trabalho foi estudada a interação dos lipídios ácido oléico e colesterol e do composto colato de sódio com cabelo negróide e cabelo caucasiano através da sorção.

As mechas de cabelo caucasiano e negróide foram tratadas com soluções de ácido oléico nas concentrações de 0,03 e 0,3 % m/V, nas temperaturas de 25, 40 e 50 °C. A sorção foi calculada pela diferença entre as concentrações inicial e final das soluções por titrimetria. O colesterol foi utilizado nas concentrações de 0,18 e 0,25 % m/V a 25 e 40 °C e sua concentração foi determinada pela absorção em  $\lambda = 450$  nm. A sorção do colato de sódio foi avaliada semi-quantitativamente pela presença do colato na superfície das fibras através da absorção na região do infravermelho utilizando acessório de ATR.

A sorção de ácido oléico em cabelo negróide foi duas vezes maior (40 mg/g) do que em cabelo caucasiano (23 mg/g). O colesterol não foi sorvido pelo cabelo negróide e nem pelo cabelo caucasiano. A sorção do colato de sódio foi maior em cabelo negróide do que no cabelo caucasiano em concordância com o tratamento com ácido oléico. O processo de sorção foi favorecido em maiores concentrações dos lipídios e em temperatura de 25 °C. O tamanho e a polaridade da molécula e o solvente onde ela se encontra foram fatores determinantes para a sorção em cabelo.

A maior sorção do ácido oléico e do colato de sódio em cabelo negróide do que em cabelo caucasiano evidenciam as diferenças físico-químicas desses dois tipos de cabelo e deve estar relacionada a menor concentração lipídica do cabelo negróide.

# Comparative study of the lipid sorption in Caucasian and Afro Hair

Master Dissertation of Chrislane Pires Lisbôa

Advisor: Profa Dra. Inés Joeques

Instituto de Química – UNICAMP – Cidade Universitária Zeferino Vaz

Cx. Postal 6154 CEP: 13083-970 – Campinas – São Paulo - Brasil

## ABSTRACT

Lipids are compounds naturally present in human hair and play an important role in its properties. Despite of being vastly used in cosmetic formulations, especially in those destined to Afro hair, little attention has been dedicated to the study of the interaction of lipids with the hair fiber. In this work it was studied the interaction of oleic acid and cholesterol and the compound sodium cholate with Afro and Caucasian hair through the sorption process.

Caucasian and Afro hair tresses were treated with 0,03 and 0,3 % m/V solutions of oleic acid at 25, 40 and 50 °C. The sorption was calculated by the difference between the final and initial concentrations determined by titrimetry. The cholesterol was used in 0,18 and 0,25 % m/V concentrations at 25 and 40 °C and its bulk concentration was determined by the absorption at  $\lambda = 450$  nm. The sorption of sodium cholate was evaluated by its presence on the surface of the fibers through the absorption in the infra-red region using the ATR accessory.

The oleic acid sorption was relatively high in both types of hair ( $S > 20$  mg/g) and the sorption was twice larger in Afro hair than ( $S \sim 40$  mg/g) in Caucasian hair ( $S \sim 23$  mg/g). The cholesterol was not sorbed by Afro hair and nor in Caucasian hair. The sorption of the sodium cholate was larger in Afro hair than in Caucasian hair in agreement with the oleic acid treatment. The results indicated that the sorption process was favored in higher lipids concentrations and at  $T = 25$  °C. The size and the polarity of the lipid molecule and its solvent were determinant in the sorption process in hair.

The differences among the sorption of the oleic acid and the sodium cholate in Afro and in Caucasian hair highlight the physical-chemistry distinction of these types of hair.

## ÍNDICE

1 – Introdução	1
1.1- Estrutura e composição química do cabelo	1
1.2- Variedade étnica	3
1.3- Lipídios	5
1.4- Produtos Cosméticos	6
1.5- Interação entre o cabelo e outras substâncias	7
1.6- Justificativa	9
2 – Objetivo	11
3 – Experimental	12
3.1- Material	12
3.1.1- Seleção das mechas de cabelo	12
3.1.2- Seleção dos lipídios	13
3.2- Métodos	13
3.2.1- Pré-tratamento das mechas de cabelo	14
3.2.2- Estabilidade das soluções de ácido oléico	14
3.2.3- Ensaio de imersão de cabelo nas soluções lipídicas	15
3.2.4- Métodos de determinação	16
Ácido oléico	16
Colesterol	17
Colato de sódio	18
3.2.5- Medida da Perda de Volume	18
4 – Resultados	19
4.1- Ácido Oléico	19
4.1.1 - Efeito da variação da massa de cabelo	19
4.1.2 - Sistema em fluxo	21
4.1.3 - Efeito da variação de temperatura e da concentração de ácido oléico	23

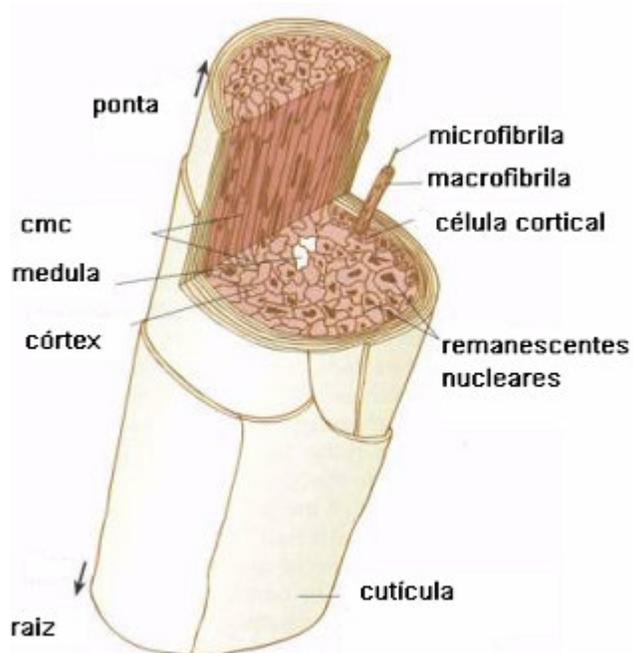
4.1.4 - Variação do tipo de cabelo	28
4.2- Colesterol	31
4.3 - Colato de sódio	34
5 – Discussão	38
5.1 - Efeito da variação da concentração de ácido oléico	38
5.2 - Efeito da variação da temperatura na sorção de ácido oléico	39
5.3 - Efeito do tamanho e da polaridade das moléculas adsorventes	44
5.4 - Variação do tipo de cabelo	46
6 – Conclusões	49
7 – Perspectivas	50
8 – Referências	51

## 1- INTRODUÇÃO

### 1.1- Estrutura e composição química do cabelo

O cabelo humano pertence ao grupo das fibras chamadas  $\alpha$ -queratinas tal qual a lã e cabelos de outros mamíferos e exibe uma estrutura morfológica complexa [1, 2]. É uma estrutura “morta” constituída basicamente de queratina. As queratinas são formadas por cadeias polipeptídicas e se distinguem de outras proteínas por seu alto teor de pontes de dissulfeto (S-S) provenientes do aminoácido cistina. As pontes de dissulfeto formam uma rede tridimensional com alta densidade de ligações cruzadas e esta característica proporciona uma boa resistência ao ataque químico [3].

O cabelo possui quatro componentes principais: **a)** cutícula; **b)** córtex; **c)** medula e **d)** complexo da membrana celular que une as células corticais e cuticulares adjacentes [4]. A Figura 1 ilustra a estrutura da fibra capilar [5].



**Figura 01** – Estereograma da fibra de cabelo ilustrando as sub-estruturas da cutícula e córtex [5].

**a) Cutícula**

Constituída por material protéico e amorfo, é a parte mais externa do fio, sendo responsável pela proteção das células corticais. Morfologicamente a cutícula é constituída de 6 a 10 camadas de células sobrepostas na direção longitudinal da fibra. As células cuticulares possuem uma fina membrana externa, a epicutícula, e duas camadas internas, a endocutícula e a exocutícula. A endocutícula é composta por proteínas denominadas não-queratinosas (teor de cistina 3 %). Logo abaixo da epicutícula está uma camada com alto teor de cistina, quimicamente resistente e hidrofóbica denominada camada A. Devido à constituição química, a epicutícula, a camada A e a exocutícula funcionam como uma barreira à difusão de moléculas de alta massa molecular. A cutícula também regula o ingresso e o egresso de água da fibra, o que permite manter as propriedades físicas da fibra [4].

**b) Córtex**

É o maior constituinte da fibra de cabelo, correspondendo a 85-90 % da massa da fibra, e é o responsável por sua resistência mecânica [6]. É formado por microfibrilas de queratina alinhadas na direção do fio. Distribuídos aleatoriamente no córtex estão grânulos de melanina cujo tipo, tamanho e quantidade determinam a cor do cabelo [4].

**c) Medula**

No interior do córtex, na parte central do fio, está localizada a medula cujo propósito ou função é desconhecida [4]. Além disso, ela não é sempre uma parte contínua do cabelo, mas é freqüentemente quebrada ou até mesmo totalmente ausente do fio de cabelo [7].

Num trabalho recente foi mostrado que a concentração de lipídios dentro da medula é maior que em qualquer outro lugar do cabelo. Essa concentração superior foi claramente observada utilizando-se micro-espectroscopia de infravermelho com radiação sincrotron das três partes estruturais do cabelo - cutícula, córtex e medula - na faixa de 3000 a 2800  $\text{cm}^{-1}$  [8].

**d) Complexo da membrana celular (cmc)**

O complexo da membrana celular, o “cmc”, com 250 Å de espessura, é uma substância vital que consiste de membranas celulares e material adesivo que “cola” ou liga as células cuticulares e corticais. É formado por três camadas: a camada  $\delta$  (150 Å) composta por proteínas e polissacarídeos, e duas camadas  $\beta$  (50 Å de espessura cada) formadas por lipídios. O cmc é referido às vezes como “região não queratinosa” da fibra [4].

**1.2- Variedade étnica**

Apesar de um número considerável de pesquisas em cabelo humano ter sido desenvolvido, poucos dados sobre a influência da origem racial ou étnica nas características do cabelo são disponíveis.

O termo raça se aplica a subpopulações ou grupos de pessoas similares em várias características biológicas. No passado, as raças se desenvolviam e persistiam porque viajar longas distâncias era limitado, então pessoas similares interagiam e procriavam. As diferenças raciais ou geográficas que são encontradas hoje nos tipos de pele e cabelo podem ser remanescentes das primeiras adaptações à temperatura e a outras influências ambientais. Para os propósitos de classificação dos tipos de cabelo, os grupos raciais podem ser três: caucasiano, oriental e negróide. Considerando a população mundial na década de 70, 56 % era composta pela raça caucasiana, 34 % pela raça oriental/mongol e 10 % pela raça negra [5]. A Figura 02 (a) apresenta mechas de cabelo negróide e de cabelo caucasiano.

As variações na curvatura da fibra e na forma da secção transversal são determinadas geneticamente, conseqüentemente, informações raciais das características capilares são úteis [5]. Tem sido estabelecido que o cabelo negróide possui um alto grau de irregularidade no diâmetro ao longo da fibra quando comparado aos demais tipos étnicos. Sabe-se também que a secção transversal de sua fibra é mais oval do que os cabelos caucasiano e asiático, que são mais cilíndricos, conforme ilustrado na Figura 02 (b). O cabelo negróide também apresenta menor resistência ao estiramento e quebra mais facilmente do que o cabelo caucasiano. O cabelo negróide

necessita de uma maior força para ser penteado e apresenta menor conteúdo de água em relação ao cabelo caucasiano [9].



**Figura 02 – (a)** Mechas de cabelo negróide e caucasiano, da esquerda para direita. **(b)** Imagem microscópica da secção transversal dos cabelos asiático, caucasiano e negróide, respectivamente [10].

Porém, sobre o aspecto químico, em termos de proteínas e aminoácidos, os cabelos caucasiano, negróide e asiático são similares [9], já que nenhuma diferença significativa relativa à composição química entre esses tipos de cabelo foi estabelecida definitivamente [5]. O mais completo resumo de dados da literatura de análise de aminoácido de fibra capilar das raças caucasiana, negróide e mongolóide indicou coincidência entre as quantidades de todos os aminoácidos do cabelo do escalpo para esses três maiores grupos raciais [5].

Por outro lado, num estudo recente realizado por Kreplak e colaboradores [11] utilizando micro-espectroscopia de infravermelho com radiação Síncrotron com amostras de cabelo caucasiano e negróide foi mostrado que o primeiro normalmente contém mais lipídio localizado dentro da medula e menos na extensão da cutícula. Um

resultado diferente foi observado para cabelo negroíde, onde essa maior concentração medular de lipídios não foi detectada.

### 1.3- Lipídios

O lipídio extraído do cabelo humano é similar em composição àquele encontrado no escalpo. A extração do cabelo com liposolventes remove entre 1-9% da massa total do cabelo [5]. O extrato dos lipídios internos do cabelo humano, bem como de outros tecidos queratínicos como lã e extrato córneo de pele é rico em colesterol, ácidos graxos livres e ceramidas, com pequenas quantidades de sulfato de colesterila [12].

Shaw [13] encontrou grandes quantidades de ácidos graxos com cadeias carbônicas contendo 16 e 18 átomos de carbono, saturadas e monoinsaturadas, não ramificadas em extratos de lipídios interno e externo e o colesterol foi estimado em 0,45 % do total de lipídio interno e 1,5 % do total de lipídio. Uma parte do lipídio interno é livre e a outra parte é estrutural do cmc. O cmc é laminar em estrutura e é composto por camadas protéicas e lipídicas. No entanto esse lipídio estrutural não é do tipo fosfolipídio [5].

É conhecido que a superfície externa das células cuticulares possui ácidos graxos ligados, tais como o ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oléico e o ácido 18-metileicosanóico (18-MEA) e que essa composição superficial é a razão pela qual o cabelo é hidrofóbico e isolante elétrico [14].

O lipídios possuem um papel muito importante em algumas propriedades do cabelo. Estudos mostraram que a remoção de ácidos graxos ligados à superfície cuticular causam mudanças na molhabilidade do cabelo principalmente na cutícula [14]. Foi verificado ainda que as fibras de queratina que tiveram lipídios internos extraídos tornaram-se mais hidrofílicas e absorveram maior quantidade de água [12].

A difusão de lipídios através da fibra capilar foi sugerida por Shaw [13] para justificar diferenças entre os conteúdos de lipídios extraídos num sistema contínuo e num sistema intermitente.

## 1.4- Produtos Cosméticos

Um cabelo saudável parece brilhoso, leve e fácil de pentear e arrumar. Se o cabelo não é submetido a nenhum tratamento, ele tende a permanecer num estado condicionado, isto é, a cutícula permanece intacta e uma camada de sebo fornece proteção ao cabelo frente à fricção mecânica. No entanto, um acúmulo de sebo dá ao cabelo uma aparência indesejável e durante o processo de limpeza, o cabelo úmido é vulnerável à abrasão mecânica que, junto com determinados tratamentos danificam-no [15].

Xampus são misturas de surfatantes, óleos, polímeros e conservantes. Sua função primária é limpar o cabelo pela remoção da quantidade excessiva de sebo e resíduos de tratamentos cosméticos, além de poeira e fuligem. Dependendo de sua composição, podem limpar ou condicionar o cabelo em vários níveis através da interação com a fibra, da adsorção e dessorção de surfatantes, polímeros e complexos e pela deposição de óleos. A concentração de ânions e cátions na superfície do cabelo e a espessura da camada depositada alteram propriedades do cabelo como o potencial zeta ( $\zeta$ ) do cabelo e a velocidade de fluxo de água pela fibra. O cabelo virgem possui  $\zeta = -15$  mV [16].

Há algumas décadas, acreditava-se que as formulações de limpeza não causassem danos internos ao cabelo. Entretanto, pesquisas recentes têm mostrado que os lipídios internos podem ser removidos pelos tensoativos durante repetidas lavagens. Outras investigações indicaram, ainda, que sucessivas lavagens com xampu extraem pequenas quantidades de proteína da endocutícula deixando-as com “buracos” no seu interior [4].

A função dos condicionadores é ajudar a contrabalançar os efeitos negativos ocasionados pelo processo de limpeza, reduzindo a força friccional ao pentear e eliminando a carga estática. Dentre os agentes condicionantes se encontram substâncias lubrificantes, penetrantes ao cabelo e anti-estáticas. Os surfatantes catiônicos são muito utilizados como agentes condicionantes, pois neutralizam as cargas negativas superficiais do cabelo, ocasionando a redução da repulsão coulômbica entre as cutículas [15]. Já os agentes condicionantes lipídicos como ácidos graxos, ésteres de ácidos graxos e óleos [17] se fixam ao cabelo via forças de van der

Waals, assim como os silicones e outros compostos não-iônicos [15]. Os agentes lipídicos são amplamente utilizados em formulações cosméticas, mas sua utilização é, em geral, fundamentada em dados empíricos, pois existe muito pouca informação científica direcionando o seu uso em produtos cosméticos. Na verdade, há uma grande necessidade de um maior número de pesquisas em cabelo desvinculadas do segmento produtor; e é neste contexto que este trabalho de investigação da interação de lipídios com a fibra capilar se faz importante.

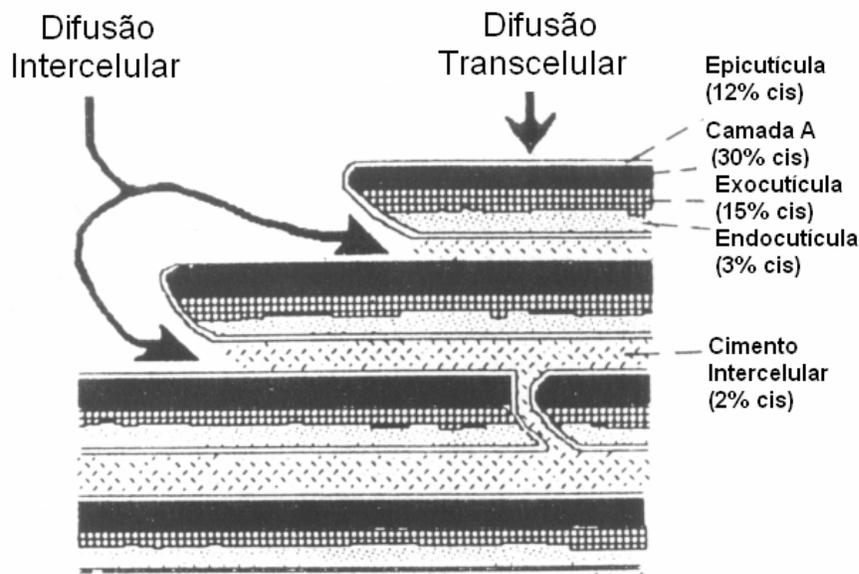
### **1.5- Interação entre o cabelo e outras substâncias**

A interação com a queratina é influenciada pelo caráter iônico do soluto, tamanho da molécula, ponto isoelétrico do cabelo, pH e força iônica do meio. Se a absorção é observada, é necessário considerar a taxa de difusão. Para agentes condicionantes foi sugerida que a adsorção é mais crítica que a absorção porque as espécies são relativamente grandes e as temperaturas normalmente utilizadas são baixas [5].

Sorção é um termo genérico usado para descrever a penetração e a dispersão de moléculas penetrantes numa matriz polimérica para formar uma mistura. O processo de sorção pode ser descrito fenomenologicamente como a distribuição da molécula penetrante entre duas ou mais fases incluindo adsorção, absorção, incorporação, formação de camada de solvatação e outros modos de mistura [18]. A quantidade de sorção de um ingrediente pelo cabelo a partir de uma solução aquosa é governada pela suas interações de atração ou ligação à queratina, à sua hidrofiliabilidade (interação com fase aquosa) e difusibilidade do ingrediente no cabelo [5]. O transporte de substâncias para o interior da fibra capilar envolve, portanto, três etapas distintas. Primeiramente, as moléculas são transportadas para a interface fibra/solução pela combinação dos processos de difusão e convecção (se houver). Em seguida, as moléculas são adsorvidas na superfície da fibra para, então, finalmente, difundirem-se para o interior da mesma. A última etapa é afetada principalmente pelos seguintes fatores: a difusão da molécula dentro da fibra, sua afinidade, isto é, a diferença de potencial químico da molécula quando ela se encontra em solução e no cabelo e o número de sítios reativos disponíveis no cabelo [19].

Teoricamente, existem duas rotas possíveis para difusão em fibras capilares, conforme ilustrado na Figura 03 [5]:

- 1) difusão transcelular - que envolve rota de difusão através das células cuticulares, atravessando regiões de alta e baixa reticulação por pontes de dissulfeto.
- 2) difusão intercelular - que envolve rota de difusão entre as células cuticulares, através do cmc e de outras proteínas de baixo teor de cistina (pontes de dissulfeto)



**Figura 03** – Ilustração esquemática da difusão transcelular versus difusão intercelular [5].

Atualmente, o mecanismo mais aceito de difusão de moléculas no cabelo é a difusão intercelular, ou seja, entre as células cuticulares e através da camada  $\delta$  no “cmc” e da endocutícula [20].

Em relação ao processo de sorção em queratina, D’Arcy e Watt [21] desenvolveram uma isoterma teórica que prediz a adsorção de água em queratina de lã e outros adsorventes heterogêneos. O modelo postulado considera a heterogeneidade da queratina em nível molecular. A isoterma teórica prevista é uma combinação de isotermas que advêm de três processos distintos: a) adsorção de monocamadas em sítios fortemente ligantes. b) adsorção de monocamadas em sítios fracamente ligantes e c) formação de uma multicamada cuja extensão depende das propriedades do substrato. Os componentes a) e b) possuem a forma da isoterma de Langmuir para adsorção de monocamadas em superfícies e c) descreve a formação de multicamadas

e modifica a equação de Langmuir. Em geral, o componente b) pode ser aproximado por uma adsorção que é linear com a pressão de vapor relativa. Para alguns substratos, um ou mais componentes da isoterma pode ser inoperante. A combinação resultante das isotermas é representada pela equação:

$$W = \sum_{i=0}^l \frac{K'_i K_i (p/p_0)}{1 + K_i (p/p_0)} + C p/p_0 + \frac{K'K (p/p_0)}{1 - K(p/p_0)}, \text{ onde}$$

W= quantidade de sorbato sorvido em 1 g de sorvente;

$K'_i$ = n° de sítios primários do tipo i, multiplicado pela massa do sorbato e dividido pelo número de Avogadro N;

$K_i$ = constante que mede a atração dos sítios pelo sorbato;

C= constante para aproximação linear da isoterma de Langmuir em sítios específicos;

$K'$ = número de sítios para segunda adsorção, multiplicado pela massa do sorbato e dividido por N;

K= relaciona dependência da temperatura e calor de adsorção para a multicamada.

A equação da isoterma pode ser diretamente relacionada aos processos físicos de sorção e os parâmetros têm significado prático. A isoterma de D'Arcy-Watt descreve com precisão as isotermas de vapor d'água obtidas em alguns substratos para uma faixa de 0 % de umidade até a saturação [21].

## 1.6- Justificativa

A função biológica principal do cabelo é de proteção, mas ele é também tem uma grande importância do ponto de vista estético-social por estar associado à juventude e beleza [7]. Por isso, muitos produtos estão surgindo no mercado de cosméticos para proteger, tratar, amaciar, dar brilho, evitar queda e muitas outras funções [22]. Em 2003 o segmento *hair care* (cuidados para os cabelos) já girava um mercado global de algo em torno de 35 milhões de dólares por ano, representando o maior segmento da indústria de cosmético e higiene pessoal [23].

Atualmente os produtos cosméticos para cabelos de pessoas afro-descendentes, cabelo negróide ou “afro”, têm ganhado espaço no mercado brasileiro. Estes envolvem

principalmente xampus, condicionadores, modeladores, alisantes, cacheadores e descolorantes [24]. Os potenciais consumidores desses produtos representam uma parcela significativa da população brasileira (mais de 40%) [25] e buscam cosméticos diferenciados que atendam às necessidades específicas do seu tipo de cabelo. No entanto, não existe ainda na literatura padrões de distinção definidos entre diferentes tipos étnicos de cabelo, sob o aspecto químico, que justifique a alta especificidade desses produtos.

Muitas das formulações comerciais para cabelos negróides contêm um elevado teor de lipídios quando comparadas às formulações para outros tipos de cabelo (caucasiano ou mongolóide). Portanto, investigar a interação de lipídios com cabelo negróide e com cabelo caucasiano é necessário não só para auxiliar na caracterização da distinção química entre esses dois tipos de cabelo, mas também para verificar a validade desses tipos de produtos.

## 2 – OBJETIVO

Este trabalho teve por objetivo o estudo comparativo da sorção de lipídios em cabelo caucasiano e negróide visando contribuir para a caracterização da distinção entre esses dois tipos de cabelo. Para isso foram avaliados a Quantidade de material sorvido x Tempo para os dois tipos étnicos de cabelo (negróide e caucasiano):

- a) Para os compostos ácido oléico, colesterol e colato de sódio.
- b) Em duas temperaturas distintas: 25 e 50 °C.
- c) Em duas concentrações distintas.

### 3 – EXPERIMENTAL

#### 3.1- Material

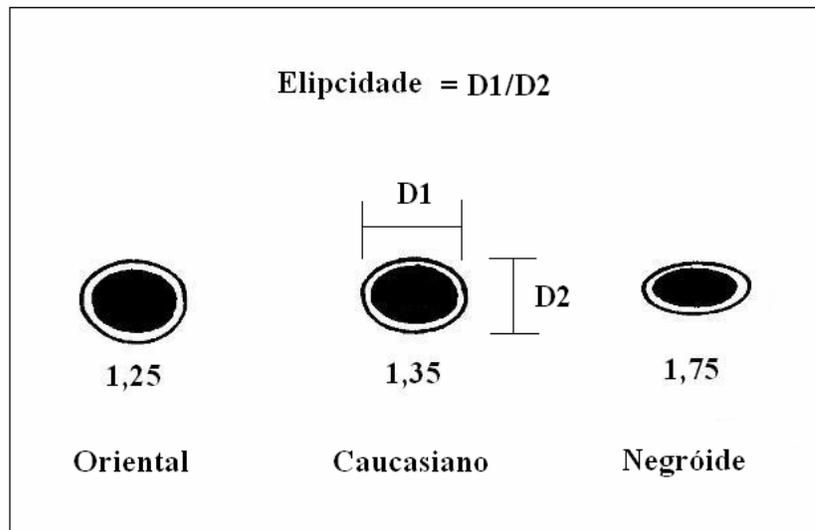
##### 3.1.1- Seleção das mechas de cabelo

Foram selecionadas para este trabalho mechas de cabelo virgem do tipo caucasiano comum, cabelo caucasiano padrão, ambos castanho escuro, e cabelo negróide.

Cabelo caucasiano comum - cabelo visualmente identificado como caucasiano recebido de doadora que assumiu não ter submetido o cabelo a tratamentos químicos.

Cabelo caucasiano padrão – cabelo obtido da empresa DeMeo Brothers que emite certificação de garantia da inalteração do cabelo. O cabelo padrão fornecido é uma blenda dos fios de cabelo da cabeça de vários indivíduos com a mesma característica étnica, o que garante a representatividade dos dados e permite a comparação desses com a literatura especializada.

Cabelo Negróide – cabelo obtido da loja Cantinho do Cabelo identificado pelo método da elipcidade como negróide. Tem sido estabelecido que o cabelo negróide apresenta desvio da circularidade, valor de  $D1/D2$ , igual ou maior que 1,75, onde  $D1$ = maior eixo da elipse e  $D2$ = menor eixo da elipse em  $\mu\text{m}$  conforme ilustrado na Figura 04. O diâmetro das fibras poder ser medido diretamente com o microscópio ou, menos sofisticadamente, com um micrômetro calibrado [5]. Os diâmetros foram obtidos a partir das observações de 60 fios em um estéreo-microscópio Leica MZ 12.5. O cabelo Negróide utilizado nos ensaios apresentou elipcidade média de  $L1/L2= 1,79 \pm 0,37 \mu\text{m}$ .



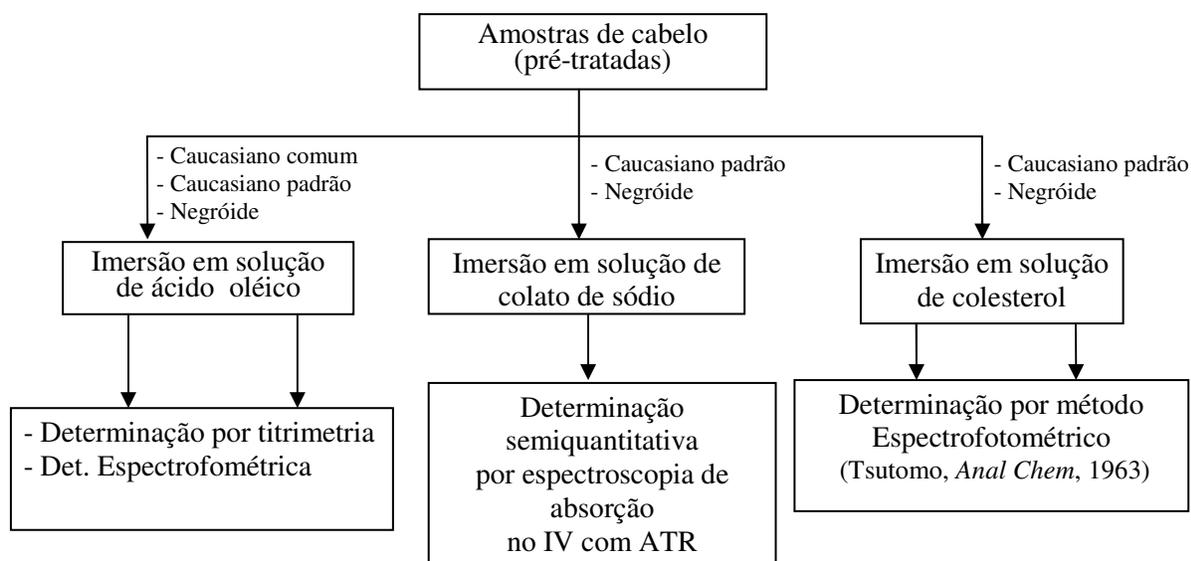
**FIGURA 04** – Elipcidade de cabelos de diferentes origens raciais [5].

### 3.1.2- Seleção dos lipídios

Os lipídios utilizados neste trabalho foram: a) ácido oléico Synth; b) colesterol, 99% de pureza, grau HPLC, SIGMA; e c) colato de sódio, 99% de pureza ACROS ORGANICS. O ácido oléico e o colesterol são lipídios já contidos naturalmente no cabelo e absorvíveis pela fibra [13, 26]. O colato de sódio foi escolhido por possuir massa molecular próxima à do colesterol e maior polaridade [27]. Os lipídios foram utilizados na forma de solução etanólica (etanol Synth bidestilado) e o colato de sódio foi utilizado em solução aquosa e etanólica. As concentração das soluções lipídicas foram estabelecidas por tentativa e erro, considerando-se a sensibilidade do método de determinação escolhido e a solubilidade dos compostos nos respectivos solventes.

### 3.2- Métodos

A Figura 05 ilustra a rota experimental deste trabalho.



**Figura 05** – Fluxograma da rota experimental seguida neste trabalho.

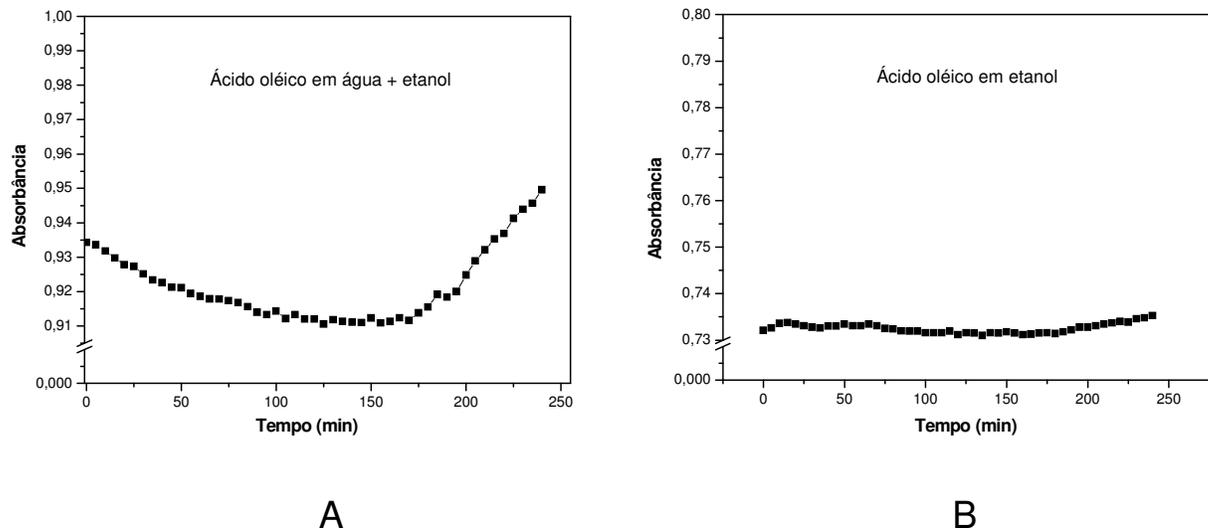
### 3.2.1- Pré-tratamento das mechas de cabelo

Todas as mechas foram pré-tratadas a fim de minimizar interferências no estudo a ser realizado [4]. O procedimento de pré-tratamento visou à retirada do sebo e de outros materiais presentes na superfície do cabelo e consistiu em extrair o cabelo em sistema Soxhlet por um período de 8 horas utilizando éter etílico como solvente. Após a extração, as mechas foram imersas em água por 2 horas e depois prensadas levemente entre folhas de papel para retirada do excesso de água. Em seguida foram secas ao ar livre em temperatura ambiente durante 24 horas. As mechas foram estocadas em placas de Petri e guardadas em dessecador com sílica-gel.

### 3.2.2- Estabilidade das soluções de ácido oléico

A estabilidade das soluções de ácido oléico foi determinada através do monitoramento da absorção de radiação UV do ácido oléico a  $\lambda=232$  nm por um período de 4 horas, usando um espectrômetro UV-Vis HP 8453, cubeta de quartzo de 10 mm para fluxo com volume reduzido Willmad, tubos de Viton® de 1,14 mm e bomba peristáltica ISMATEC num sistema em fluxo análogo ao descrito por Santanna [20]. Foram testadas soluções de ácido oléico 0,04 % m/V com 0 e 20 % de água, conforme

descreve a Figura 06. A estabilidade apresentada pela solução etanólica foi considerada adequada e o etanol foi o solvente escolhido para as soluções de ácido oléico a serem utilizadas nos experimentos de imersão.

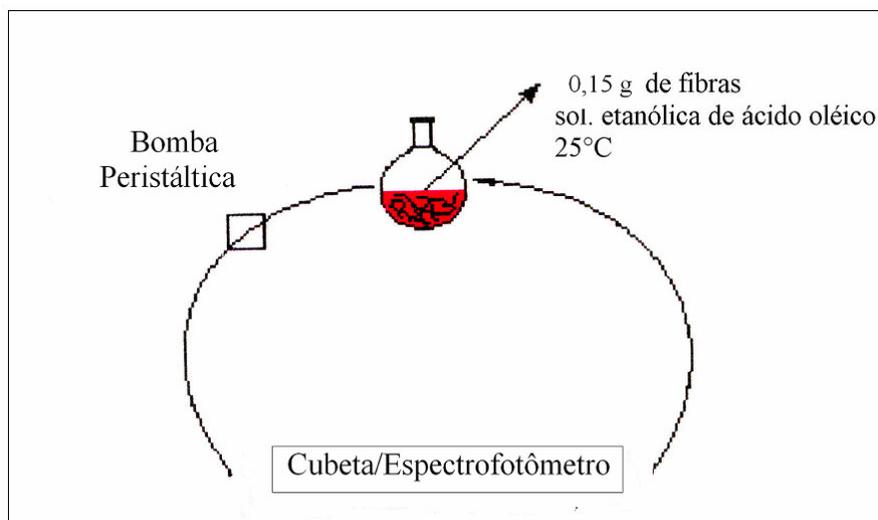


**Figura 06** – Absorção de ácido oléico em solução 0,04% m/V: A – solvente água e etanol na proporção 20:80; B – apenas etanol como solvente.

### 3.2.3- Ensaios de imersão de cabelo nas soluções lipídicas

Utilizaram-se dois sistemas de imersão: um contínuo e um em batelada.

**a) Sistema contínuo** (usado apenas para o ácido oléico). Foi montado um esquema conforme ilustrado na Figura 07. Um balão de fundo redondo de 25 mL foi conectado a uma bomba peristáltica e esta a uma cubeta de fluxo (10 mm de caminho óptico) por tubos de Viton®, fechando o sistema de fluxo [20]. Ao balão foram adicionados 0,15 g de cabelo e 10 mL de solução etanólica de ácido oléico 0,03 % m/V. Para o controle, utilizou-se a mesma massa de cabelo e 10 mL de etanol foram adicionados. Primeiramente completou-se o volume dos tubos com o líquido e depois iniciou-se efetivamente o fluxo e as medidas de absorbância a  $\lambda = 232 \text{ nm}$  a cada 5 minutos por um período total de 3 horas. A temperatura foi mantida a 25,0 °C com auxílio de um sistema termostatizado composto por um banho com temperatura controlada e uma jaqueta que encobria o balão. O experimento foi realizado com uma única amostra.



**Figura 07** – Esquema do sistema contínuo utilizado nos experimentos com ácido oléico [20].

**b) Sistema em batelada.** Cada amostra foi constituída de 0,1g de cabelo e um determinado volume de solução lipídica: 2, 3 ou 5 mL, dependendo da proporção massa de cabelo/volume de solução escolhida. O sistema controle consistiu do cabelo em etanol ou em água, dependendo do solvente utilizado na solução lipídica. O cabelo foi colocado no fundo de um béquer, de maneira que a solução o cobrisse completamente. O sistema foi transferido para uma incubadora (temperatura controlada, sem agitação). Depois de determinado intervalo de tempo, o cabelo foi retirado com uma pinça e levemente prensado para retirada do excesso de solução. Os experimentos foram realizados em triplicata de amostra.

### 3.2.4- Métodos de determinação

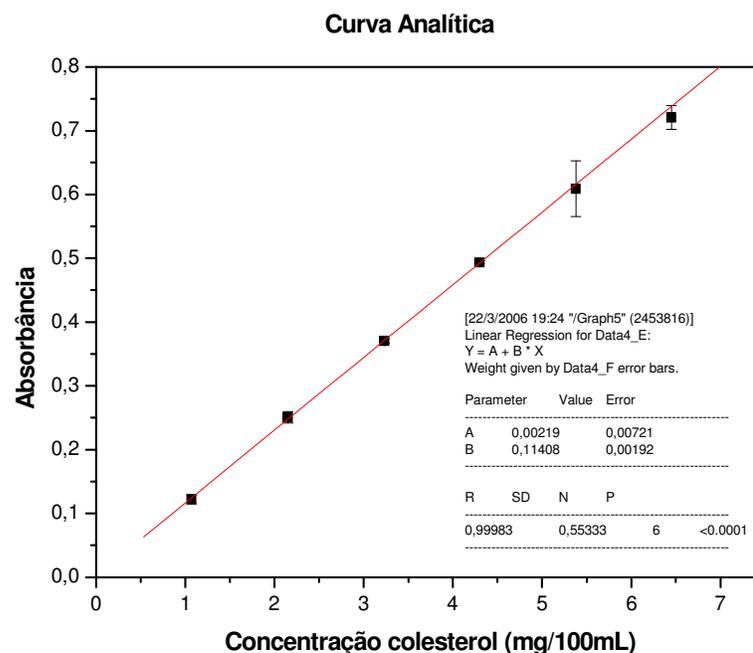
#### Ácido Oléico

a) Determinação espectrofotométrica. Neste método, a concentração de ácido oléico foi medida diretamente pela absorção da solução de ácido oléico em  $\lambda = 232$  nm, utilizando cubeta de quartzo de 10 mm [28].

b) Determinação titrimétrica. Neste método, a concentração de ácido oléico foi determinada através de titulação com solução alcoólica padrão  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  de hidróxido de potássio (>85 %, SIGMA) usando fenolftaleína como indicador [29, 30].

## Colesterol

Adotou-se o método espectrofotométrico de determinação de colesterol descrito por Tsutomo e colaboradores [31] baseada no reagente ácido perclórico-ácido fosfórico-cloreto férrico utilizado para determinação de colesterol em soro sanguíneo. A cada 70  $\mu\text{L}$  de amostra foram adicionados 4mL de solução de cloreto férrico 1 % m/V e 2 mL do reagente colorante ( $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HClO}$ ). Depois de homogeneizada, cada amostra foi colocada em banho termostatizado a  $T = 80 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  por 20 minutos e em seguida foi resfriada em água fria corrente. A absorbância foi medida a  $\lambda = 450 \text{ nm}$ . A curva analítica, em triplicata, foi construída a partir de soluções de colesterol em ácido acético nas concentrações 1,07; 2,15; 3,23; 4,30; 5,38 e 6,45 mg/100mL, onde a cada 2 mL das soluções foram adicionados 2 mL de solução de cloreto férrico 2 % m/V e 2 mL do reagente colorante e os procedimentos de aquecimento e de medidas de absorbância foram repetidos. A Figura 08 apresenta a curva analítica obtida que apresentou coeficiente de correlação  $R = 0,99983$ .



**Figura 08** – Curva analítica de colesterol obtida a partir da diluição de solução de colesterol em ácido acético.

### **Colato de sódio**

Para determinação semi-quantitativa, utilizou-se a técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho (IV) com acessório de ATR (reflectância total atenuada) [32]. Os espectros foram obtidos usando um espectrofotômetro FT-IR Perkin-Elmer, modelo 16 PC, utilizando-se um acessório de ATR constituído de cristal de seleneto de zinco, com ângulo de incidência de 45°. Utilizou-se resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 32 varreduras. Foram usadas as áreas relativas das bandas de absorção do espectro para se estimar a quantidade de colato presente na superfície das amostras [33].

### **3.2.5- Medida da Perda de Volume (soluções de ácido oléico)**

Foram realizadas medidas do volume inicial e final (depois de 6 horas) das soluções após a imersão das mechas e remoção das mesmas para se avaliar a perda de solvente em função da evaporação e do excesso que ficava retido nas mechas. O procedimento foi realizado em sistema de imersão em batelada para as três temperaturas utilizadas: 25, 40 e 50 °C, com duplicata de amostra.

Observou-se que em média a perda de volume foi de até 10 % para T= 25,0 °C e de até 20 % nas temperaturas de T= 40,0 °C e T= 50,0 °C. A perda de volume não foi considerada no cálculo da concentração final de ácido oléico.

## 4 – RESULTADOS

A apresentação dos resultados está dividida em função do tipo de composto utilizado nos tratamentos das mechas de cabelo: ácido oléico, colesterol ou colato de sódio. Muitas das condições experimentais otimizadas nos testes com ácido oléico foram estendidas para os demais compostos, como será descrito posteriormente. As condições experimentais variaram para cada substância utilizada e estão resumidas na Tabela 01.

**Tabela 01:** Resumo das condições experimentais utilizadas para cada composto testado.

	<b>Ácido Oléico</b>	<b>Colesterol</b>	<b>Colato de Sódio</b>
<b>Cabelo</b>	Caucasiano comum Caucasiano padrão Negróide	Caucasiano padrão Negróide	Caucasiano padrão Negróide
<b>Temperatura</b>	25, 40 e 50 °C	25 e 40 °C	25 °C
<b>Concentração</b>	0,03 e 0,3 % m/V	0,18 e 0,25 % m/V	1,5 e 0,6 % m/V
<b>Solvente</b>	Etanol	Etanol	Água e Etanol
<b>Tempo de imersão</b>	30 min a 6 h	1 ou 2 h	1 h

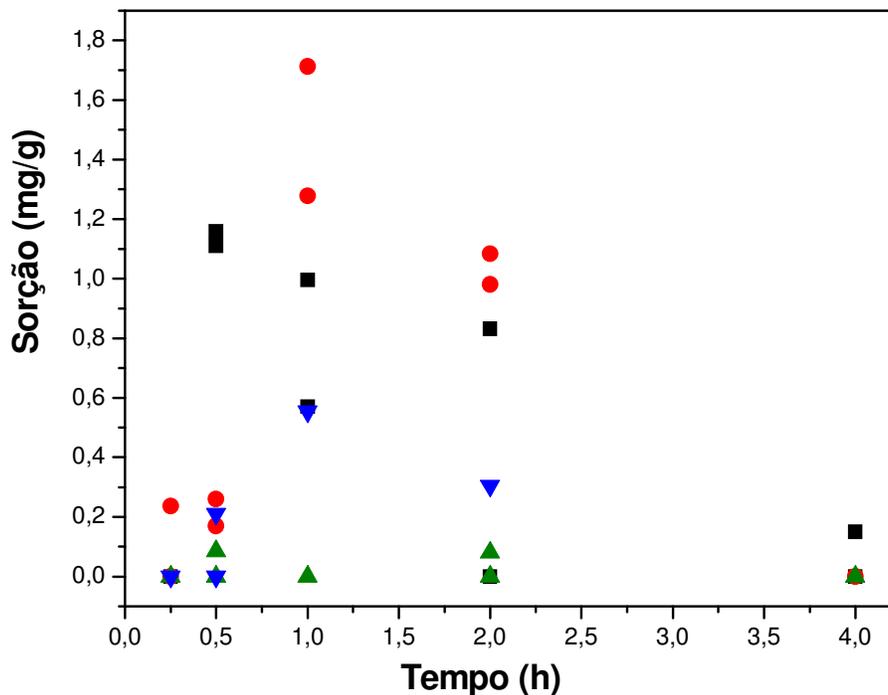
A quantidade de lipídio sorvida foi calculada pela diferença entre as concentrações inicial e final obtidas na solução, considerando o volume de solução e a massa de cabelo utilizada no experimento, descontando-se os valores de sorção das respectivas amostras-controle.

### 4.1.- Ácido Oléico

#### 4.1.1 - Efeito da variação da massa de cabelo

Estes ensaios foram realizados conforme descrito no item 3.2.3 b) nos intervalos de 0,5, 1,0, 2,0 e 4,0 horas, a  $T = 25,0\text{ °C}$ , variando-se a massa de cabelo caucasiano comum para 5 mL de solução de ácido oléico, resultando em proporções

cabelo/solução de 1,0, 2,0, 3,0 e 6,0 % m/V. O objetivo foi estabelecer a melhor proporção cabelo/solução para os próximos experimentos e verificar se o processo alcançaria o equilíbrio dentro do intervalo de tempo de 4 horas. Com os dados obtidos nesses ensaios foi construída a curva de sorção de ácido oléico em cabelo caucasiano comum que se encontra na Figura 09. O método espectrofotométrico foi utilizado para determinação da concentração de ácido oléico nas soluções.



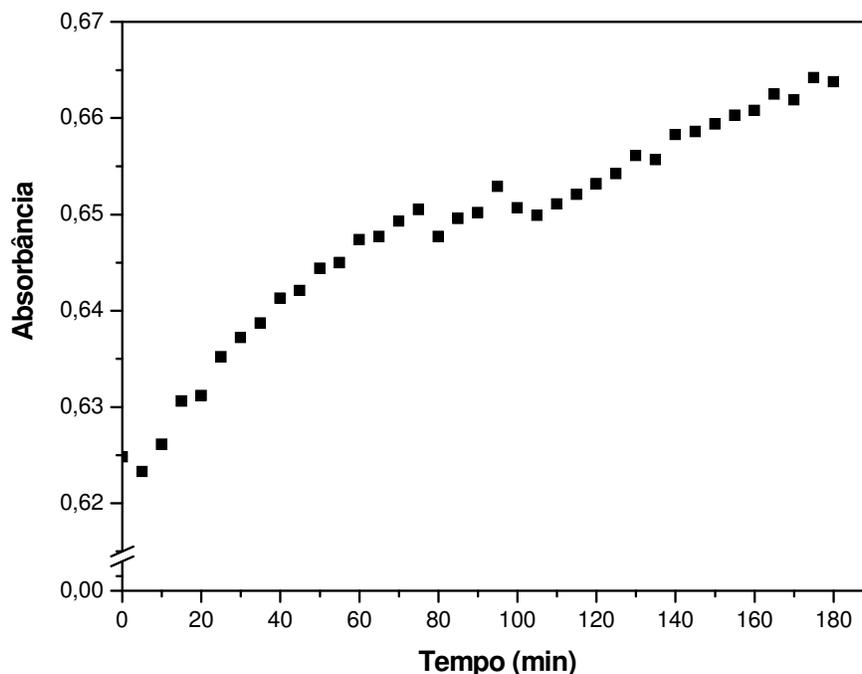
**Figura 09** – Sorção de ácido oléico em cabelo caucasiano para diferentes proporções cabelo/solução: 1 % m/V (■), 2 % m/V (●), 3 % m/V (▲), 6 % m/V (▼). Valores obtidos com método espectrofotométrico.

Estes experimentos tiveram como objetivo determinar o tempo em que a saturação foi atingida [34]. A Figura 09 indica que este tempo foi cerca de 2 h. Porém, como não houve formação do patamar característico da saturação, decidiu-se usar um tempo de 6 h nos experimentos posteriores, para garantir que a saturação fosse atingida.

Observou-se a partir da Figura 09 que a proporção cabelo/solução que permitiu maior sorção de ácido oléico no cabelo foi a de 2 % m/V ( $S = 1,3 - 1,7$  mg/g). Por isso a proporção 2 % m/V cabelo/solução foi utilizada nos demais experimentos.

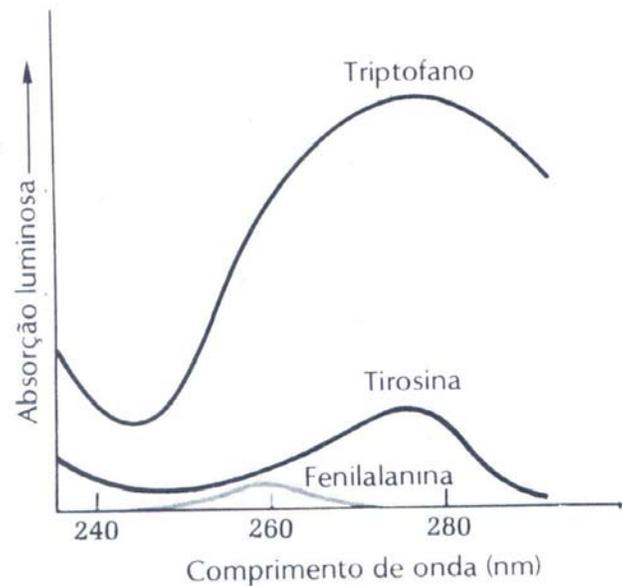
#### 4.1.2 - Sistema em fluxo

Levando-se em consideração a grande variação verificada entre os valores de sorção obtidos para as replicatas, optou-se por realizar os experimentos de cinética utilizando sistema em fluxo contínuo. Os experimentos foram realizados conforme descrito no item 3.2.3 a). A concentração de ácido oléico foi monitorada em função do tempo para a amostra e para o controle. A curva descrita na Figura 10 foi obtida pela subtração dos valores de absorbância do controle dos valores de absorbância da amostra ( $A_{\text{amostra}} - A_{\text{controle}}$ ).



**FIGURA 10** – Sorção de ácido oléico em cabelo caucasiano medida em sistema em fluxo.

A Figura 10 indica um aumento da concentração de ácido oléico no meio em função do tempo, o que é bastante incoerente. Apesar do ácido oléico ser um constituinte do cabelo, sabe-se que as condições experimentais utilizadas não seriam suficientes para extraí-lo nessas proporções [35]. Esses resultados indicaram, portanto, que algum material estava saindo do cabelo e interferindo no método utilizado para a determinação do ácido oléico no meio. A partir da literatura consultada [36], foi possível inferir que as substâncias que estavam sendo liberadas do cabelo para o meio poderiam ser proteínas. As proteínas presentes no cabelo são constituídas de aminoácidos tais como triptofano, tirosina e fenilalanina [37], que absorvem significativamente a luz na região do ultravioleta como evidencia a Figura 11 [36].



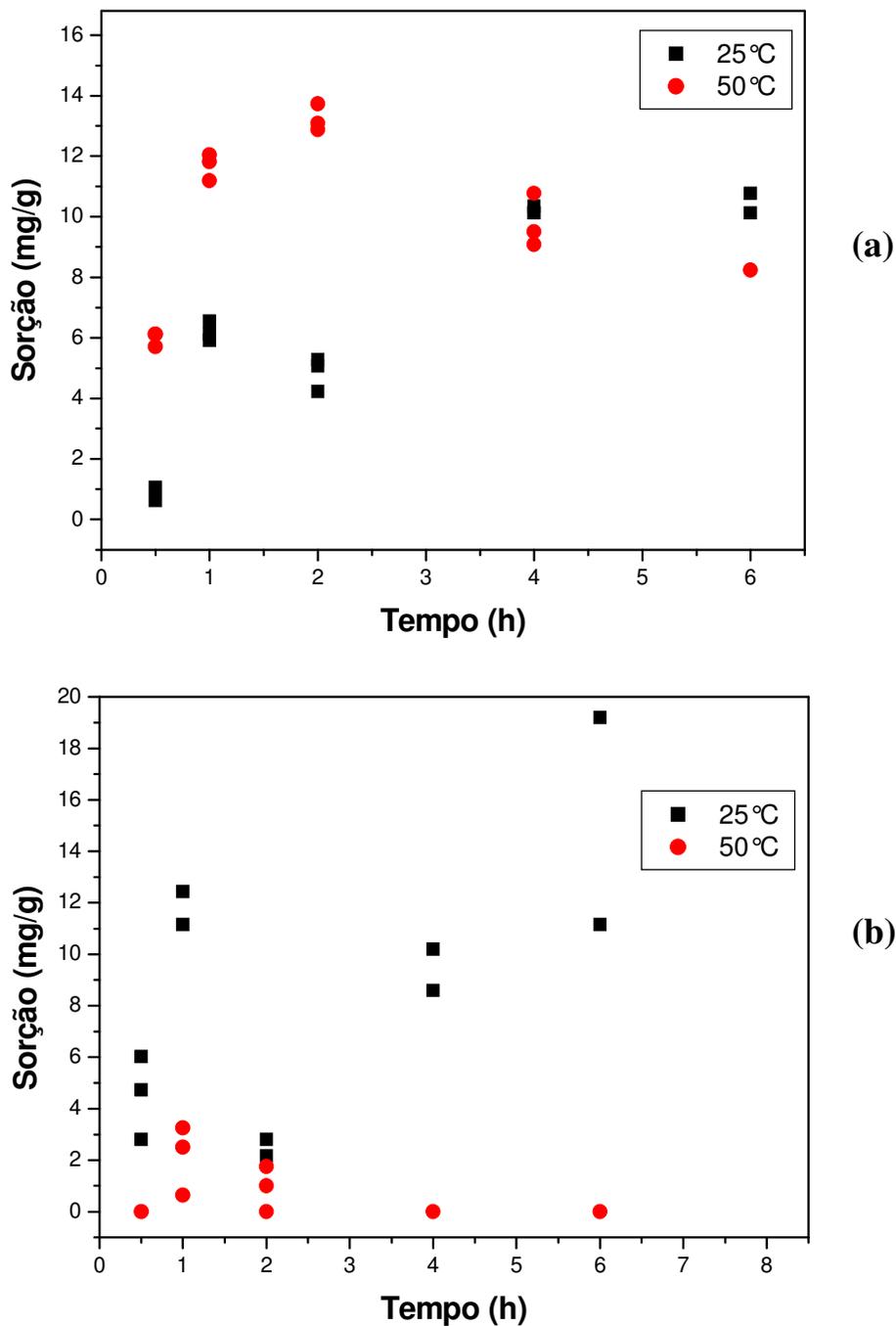
**Figura 11** – Espectro de absorção de luz na região do UV do triptofano, da tirosina e da fenilalanina [36].

Na tentativa de minimizar a saída de material do cabelo durante o ensaio de imersão em solução etanólica de ácido oléico, o cabelo utilizado neste ensaio não foi pré-tratado com éter, mas sim com etanol. No entanto, não se obteve sucesso com esta tentativa. Considerou-se esse experimento definitivo para a confirmação de que o método espectroscópico utilizado até o momento não era adequado ao sistema, pois ele não possuía especificidade/seletividade convenientes à determinação do ácido oléico no meio. Os resultados dos experimentos de sorção realizados em batelada já indicavam alguma interferência, mas a possibilidade de grandes interferências decorrentes de erros experimentais e a própria variabilidade inerente a matrizes biológicas tal qual o cabelo, disfarçaram a inadequabilidade do método.

Uma vez que o método espectroscópico não foi adequado ao sistema cabelo/solução etanólica de ácido oléico, decidiu-se testar um método largamente aplicado à determinação de ácidos graxos: titulação ácido – base, titrimetria [27, 38, 39, 40] que se mostrou adequado, como será mostrado posteriormente, e foi utilizado para determinação do ácido oléico em todos experimentos seguintes. Porém, a utilização deste método de determinação implicou o uso do sistema em batelada.

#### 4.1.3 - Efeito da variação de temperatura e da concentração de ácido oléico

Utilizaram-se duas diferentes temperaturas,  $T = 25,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T = 50,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para cada concentração de ácido oléico para todos os três tipos de cabelo. Os valores de sorção foram determinados por titrimetria e os resultados obtidos seguem descritos nas Figuras 12, 13 e 14.



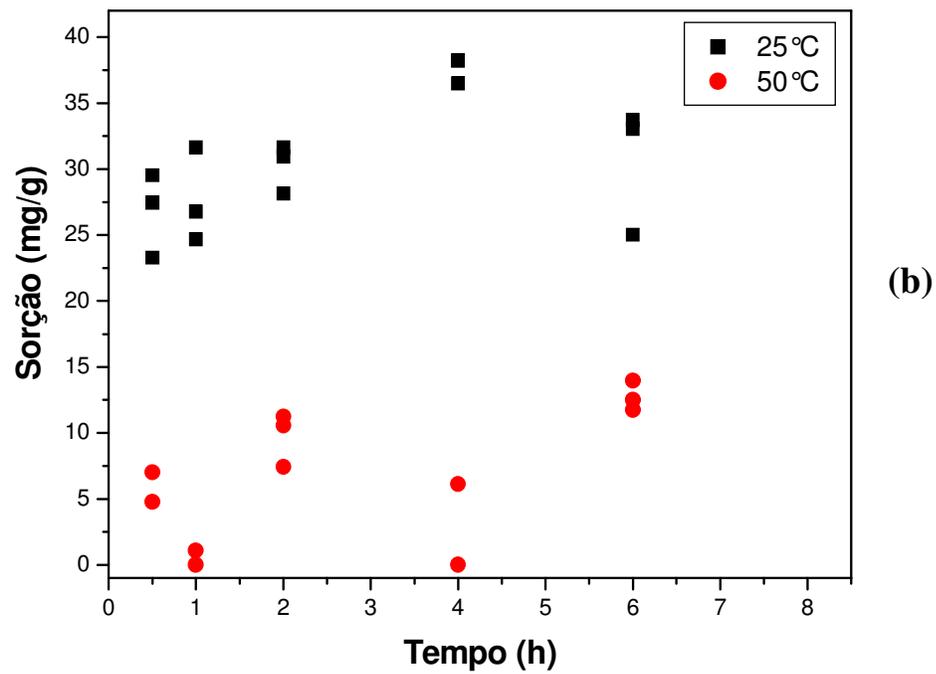
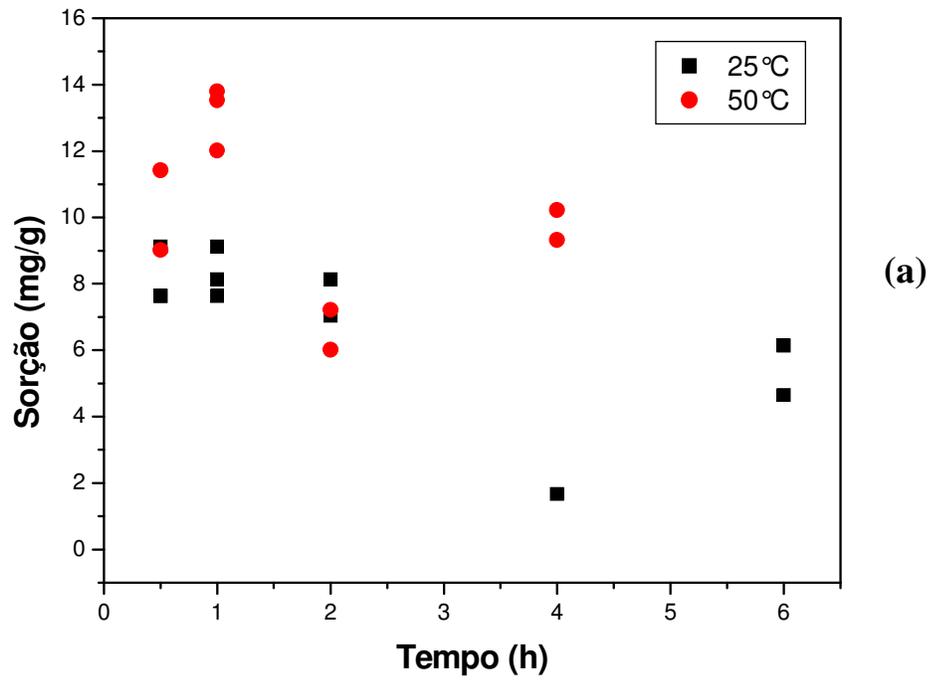
**Figura 12** – Sorção de ácido oléico em cabelo caucasiano. **(a)** solução 0,03 % m/V; **(b)** solução 0,3 % m/V.

A Figura 12 (a) mostra que a sorção foi maior no cabelo caucasiano quando a temperatura foi elevada de 25,0 para 50,0 °C nos primeiros intervalos de tempo. Porém, os valores de sorção ficam aproximadamente iguais após 4 horas de imersão. Já quando a concentração de ácido oléico utilizada foi dez vezes maior, observou-se o contrário: o aumento da temperatura de 25,0 para 50,0 °C causou um decréscimo da sorção, como mostra a Figura 12 (b). Este decréscimo foi mais acentuado nos intervalos de tempo mais longos, já que a sorção foi praticamente nula na  $T = 50,0$  °C.

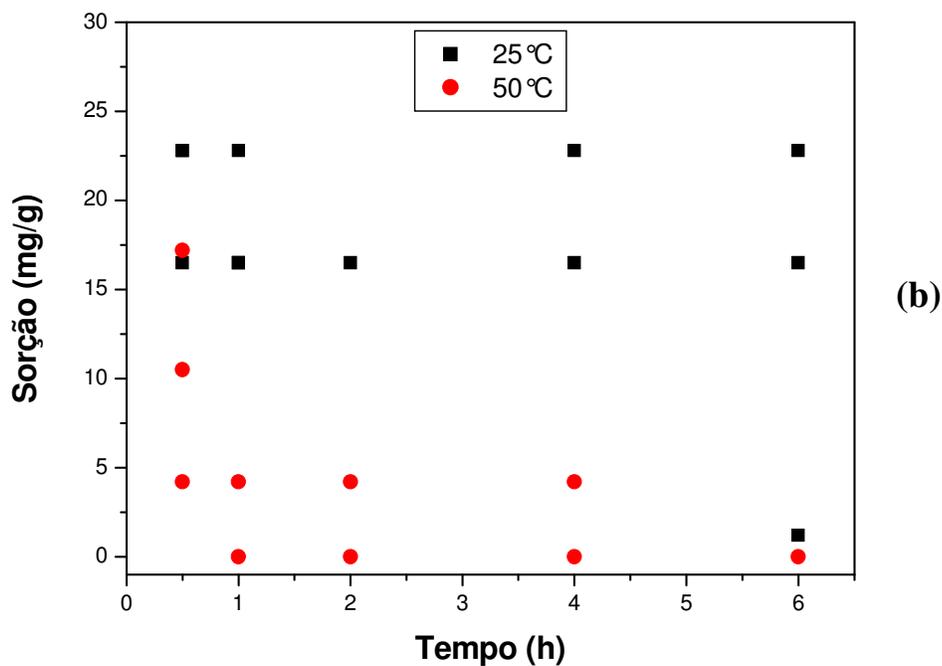
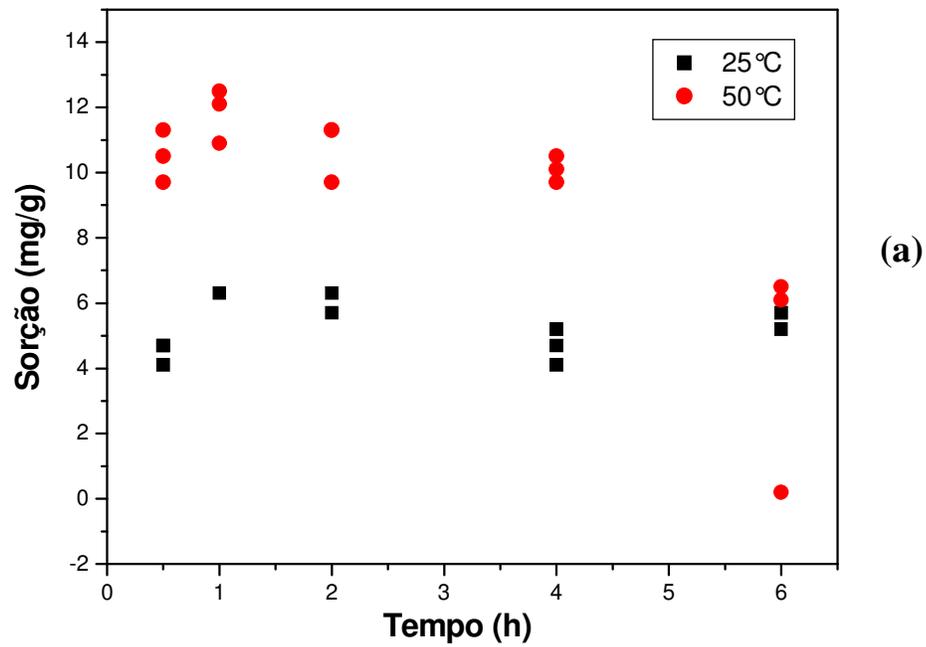
Para o cabelo negro, também se verificou um aumento sutil na sorção de ácido oléico quando na elevação da temperatura, utilizando-se a concentração de 0,03 % m/V, como mostrado na Figura 13 (a). No entanto, quando a concentração de ácido oléico no meio foi elevada, o processo de sorção não foi favorecido pelo aumento de temperatura, como se observa na Figura 13 (b).

O mesmo comportamento verificado anteriormente para o cabelo caucasiano comum e para o cabelo negro foi observado para o cabelo caucasiano padrão. Quando a concentração de ácido oléico utilizada foi menor, a temperatura mais alta favoreceu o processo de sorção. O aumento da temperatura quando a concentração de ácido oléico foi aumentada reduziu a sorção do ácido oléico no cabelo. Os resultados descritos nas Figuras 14 (a) e (b) evidenciam o comportamento citado.

Verificou-se, portanto, que o processo de sorção do ácido oléico pelos cabelos foi favorecido pelo aumento da concentração do ácido oléico no meio e desfavorecido pelo aumento de temperatura, visto que os maiores valores de sorção foram obtidos para a condição: ácido oléico 0,3 % m/V a 25 °C.



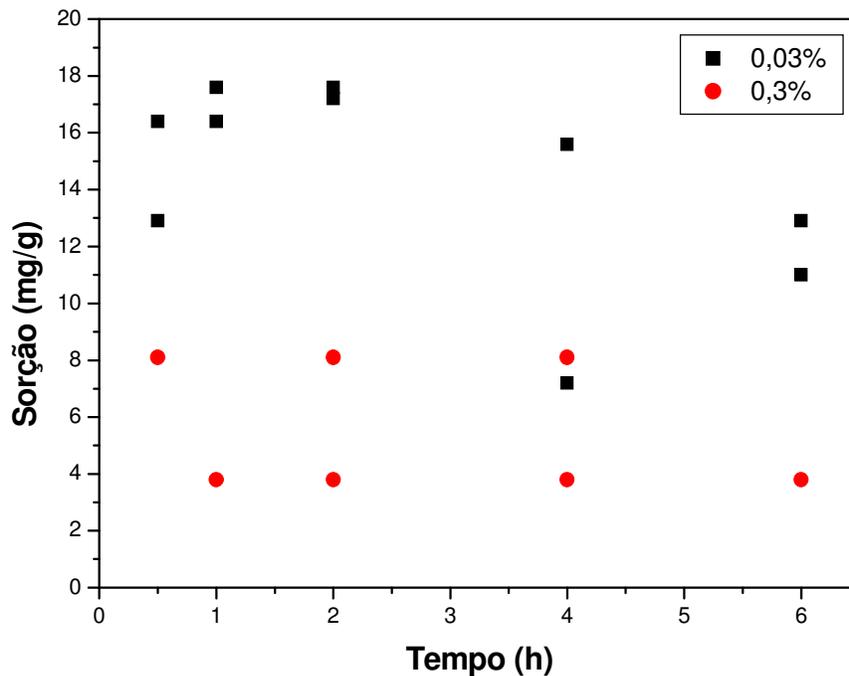
**Figura 13** – Sorção de ácido oléico em cabelo negroíde. **(a)** solução 0,03 % m/V; **(b)** solução 0,3% m/V.



**Figura 14** – Sorção de ácido oléico em cabelo caucasiano padrão. **(a)** solução 0,03 % m/V; **(b)** solução 0,3 % m/V.

As curvas Sorção x Tempo foram efetuadas à temperatura de 25,0 °C por esta ser considerada a temperatura ambiente padrão e a 50,0 °C para se avaliar a interferência do aumento de temperatura no processo de sorção. Além disso, alguns

experimentos de difusão de corantes realizados no nosso grupo de pesquisa foram realizados a 50 °C e poderiam ser utilizados para algum tipo de comparação. Como a elevação de temperatura até 50,0 °C estranhamente provocou um decréscimo da quantidade de ácido oléico sorvido para a maior concentração testada, decidiu-se testar a  $T= 40,0$  °C, temperatura na qual a maior parte dos tratamentos cosméticos diários ocorre [4], que é na prática, onde os lipídios entrariam em contato com os cabelos [16]. As curvas Sorção x Tempo foram obtidas apenas para cabelo negro nas concentrações de ácido oléico de 0,03 e 0,3 % m/V e encontram-se descritas na Figura 15.



**Figura 15** – Sorção de ácido oléico em cabelo negro usando solução de ácido oléico a  $T= 40,0$  °C.

A Figura 15 evidencia que o aumento da temperatura para  $T= 40,0$  °C também influenciou negativamente o processo de sorção para a concentração de 0,3 % de ácido oléico, pois as quantidades de ácido oléico sorvida para a menor concentração, 0,03 % m/V, foram em média o dobro daquela obtida para a concentração de 0,3 %.

É importante ressaltar que os valores de sorção obtidos para o intervalo de tempo de 6 horas foram os mais suscetíveis a erros, em função da maior evaporação do solvente, especialmente a  $T= 50,0$  °C, interferindo no valor de sorção obtido. A perda de solvente foi avaliada e os resultados obtidos seguem descritos na Tabela 02.

**Tabela 02:** Medidas do volume final das soluções etanólicas ao fim de 6 horas de imersão das mechas de cabelo,  $V_{\text{inicial}} = 5,0$  mL.

Tipo de cabelo	Volume final de solução (mL)		
	25,0 °C	40,0 °C	50,0 °C
Cauc. Padrão	4,6 ± 0,1	4,1 ± 0,1	4,1 ± 0,1
Negróide	4,7 ± 0,0	4,5 ± 0,0	4,4 ± 0,1

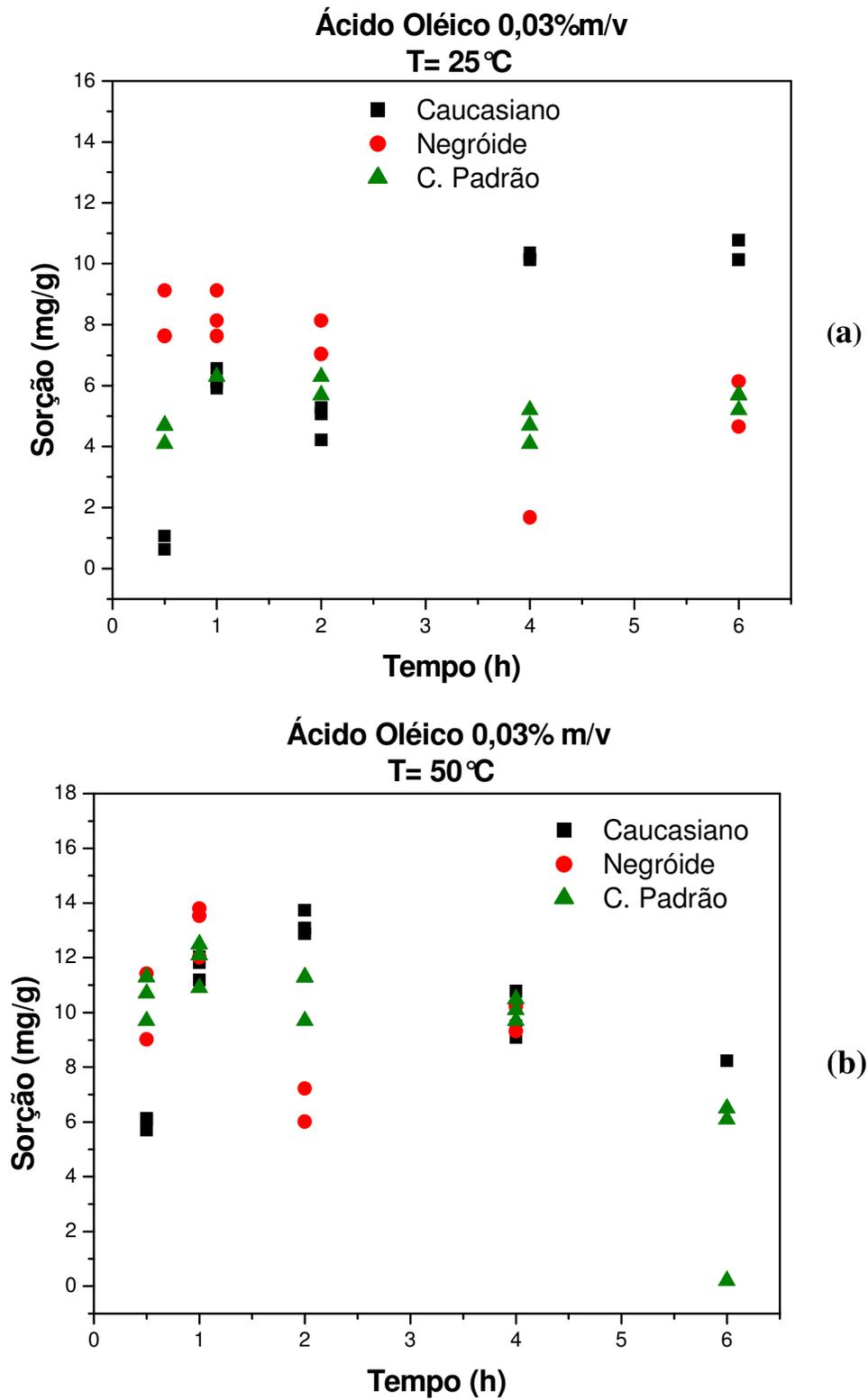
Considerando-se o volume inicial de 5,0 mL e os respectivos volumes finais descritos na Tabela 02, verificou-se que em média a perda de volume foi de até 10% para  $T = 25,0$  °C e de até 20 % nas temperaturas de  $T = 40,0$  °C e  $T = 50,0$  °C e não dependeu do tipo de cabelo utilizado.

#### 4.1.4 - Variação do tipo de cabelo

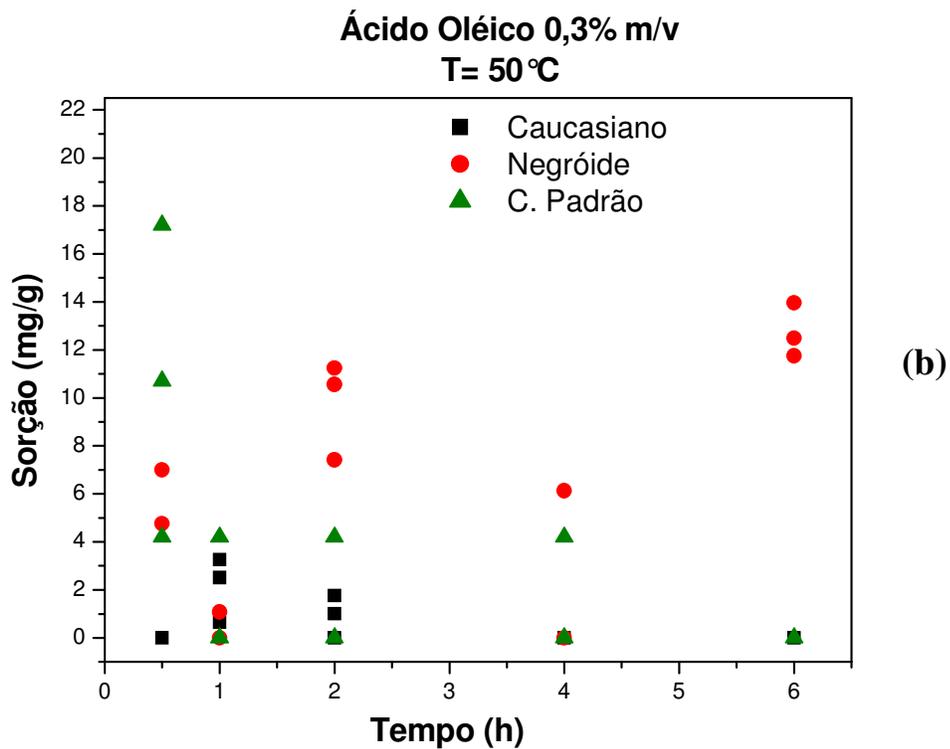
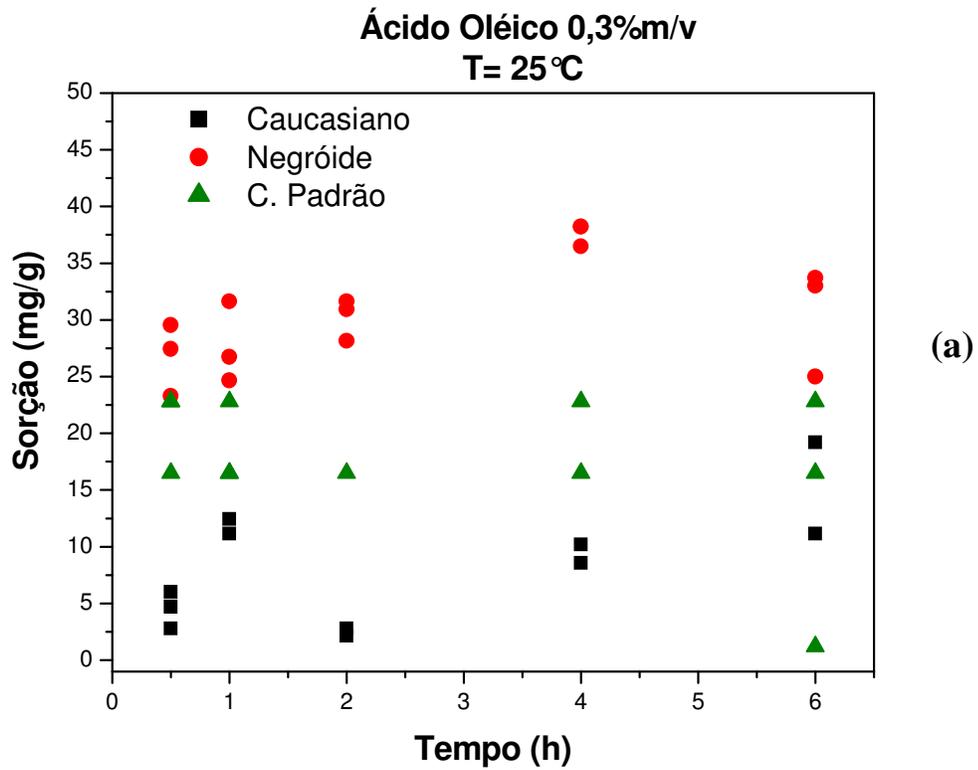
Considerando que o objetivo principal deste trabalho foi verificar se diferentes tipos de cabelo interagem diferenciadamente com os lipídios selecionados, as Figura 16 e 17 mostram os valores de sorção de ácido oléico para cada tipo de cabelo, para as concentrações 0,03 e 0,3 % m/V, às temperaturas  $T = 25,0$  °C e  $T = 50,0$  °C.

A Figura 16 (a) mostra que no intervalo de tempo até 2 horas, o cabelo negróide apresentou uma sorção ligeiramente maior que os demais cabelos. Por outro lado, nos intervalos de tempo mais longos esse comportamento não se manteve, e o cabelo caucasiano comum foi o que apresentou a maior sorção. O cabelo caucasiano padrão apresentou valores de sorção muito próximos para todos os intervalos de tempo observados.

A Figura 16 (b) mostra que para a concentração de 0,03 % m/V de ácido oléico a  $T = 50,0$  °C, os cabelos caucasiano comum, caucasiano padrão e negróide sorveram, em média, quantidades de ácido oléico aproximadamente iguais para todos os intervalos de tempo com exceção dos intervalos de 1/2 e 2 horas.



**Figura 16** – Sorção de ácido oléico em cabelo caucasiano comum, cabelo caucasiano padrão e cabelo negróide utilizando solução 0,03 % m/v. **(a)** 25,0 °C; **(b)** 50,0 °C.



**Figura 17** – Sorção de ácido oléico em cabelo caucasiano comum, cabelo caucasiano padrão e cabelo negróide utilizando solução 0,3 % m/v **(a)** 25,0 °C; **(b)** 50,0 °C.

A partir da Figura 17 (a) verifica-se que o processo de sorção para o cabelo negróide foi gradativo e parece ter alcançado um patamar após 4 horas. Para os cabelos caucasiano comum e padrão não houve aumento significativo da sorção com o aumento do tempo de contato entre o cabelo e a solução de ácido oléico. A quantidade de ácido oléico sorvido pelo cabelo negróide foi maior do que a dos demais cabelos: a sorção máxima do cabelo negróide foi aproximadamente 40 mg de ácido oléico por grama de cabelo e as dos cabelos caucasianos foi 20 e 23 mg/g para o comum e para o padrão respectivamente.

A Figura 17 (b) evidencia que, apesar de existir uma tendência de que o cabelo negróide sorva uma quantidade maior do que os demais cabelos, o aumento da temperatura desfavoreceu o processo de sorção para todos os tipos de cabelo, e os valores máximos de sorção verificados foram menores do que os obtidos a 25 °C para a mesma concentração de ácido oléico: 14 mg/g para o cabelo negróide e 3 e 4 mg/g respectivamente para os cabelos caucasiano comum e padrão.

Para todos os três tipos de cabelo, a concentração de 0,3 % a  $T = 25,0$  °C foi a que proporcionou maiores valores de sorção. Assim, se considerarmos a sorção máxima, verifica-se que o cabelo negróide sorveu 27 % do ácido oléico contido na solução de imersão, e os cabelos caucasiano comum e padrão 13 e 15 % respectivamente.

## 4.2- Colesterol

Devido à baixa solubilidade do colesterol e também à sensibilidade do método de determinação, não foi possível utilizar soluções com concentração acima de 0,25 % m/V para os ensaios de imersão. Inicialmente foram testadas apenas mechas de cabelo negróide e se utilizou a mesma relação massa de cabelo/volume de solução utilizado nos ensaios de imersão em ácido oléico (2 %). Os ensaios foram realizados a 25,0 ou 40,0 °C, no intervalo de 2 horas, variando-se a concentração de colesterol da solução de imersão e o volume de amostra. A Tabela 03 apresenta os resultados desses ensaios.

**Tabela 03:** Imersão de cabelo negróide em solução de colesterol, por 2h, 2 % cabelo/solução. A-1 e A-2 significam Amostra 1 e 2 respectivamente e representam a média de 3 medidas.

Colesterol (% m/V)	Volume de amostra ( $\mu$ L)	Temperatura ( $^{\circ}$ C)	Absorbância Inicial da solução	Absorbância Final		Sorção (mg/g)	
				A-1	A-2	A-1	A-2
0,18	70	25,0	0,2282	0,2152	0,2235	4,9	1,8
0,18	140	40,0	0,4211*	0,4118*	0,4178*	1,7	0,6
0,25	70	25,0	0,3971	0,3406	0,3615	21,2	13,3
0,25	70	40,0	0,3434	0,3574	0,3777	0	0

Os dados da Tabela 03 indicam que a sorção de colesterol pelo cabelo negróide alcançou o valor máximo de aproximadamente 20 mg/g. No entanto, esse valor não foi considerado significativo, uma vez que a diferença entre as absorbâncias das soluções antes e após a imersão dos cabelos encontrou-se dentro do valor dos desvios das medidas ou das duplicatas (valores de até 0,09). A utilização de maior quantidade de amostra na análise, 140  $\mu$ L, não ocasionou melhora na sensibilidade da determinação da sorção.

Como a sorção não foi significativa utilizando-se a proporção cabelo/volume de solução de 2 % prosseguiu-se com ensaios onde foram utilizadas maiores proporções de cabelo/solução para verificação da quantidade de colesterol sorvida. Os resultados de todas as proporções utilizadas encontram-se na Tabela 04.

O aumento da proporção de massa de cabelo no meio não resultou em aumento da sorção. Além disso, não se considerou apropriada a proporção cabelo/solução de 5 % porque houve grande dificuldade em se deixar toda a massa de cabelo imersa no volume de solução utilizado devido ao grande volume do cabelo negróide.

**Tabela 04:** Imersão de cabelo negro em solução de colesterol 0,18% m/V, por 2h, a 25,0 °C, utilizando-se 70 µL de amostra. A-1 e A-2 significam Amostra 1 e 2 respectivamente e representam a média de 3 medidas.

Proporção massa de cabelo/volume de solução (%)	Absorbância Inicial da solução	Absorbância Final		Sorção (mg/g)	
		A-1	A-2	A-1	A-2
2	0,2282	0,2152	0,2235	4,9	1,8
3,3	0,3170	0,2910	0,3044	5,9	2,9
5	0,3170	0,3126	0,3125	<1,0	<1,0

As alterações experimentais realizadas não resultaram em valores significativos de sorção pelo cabelo negro. Os experimentos foram iniciados com o cabelo negro devido à expectativa, como ocorrida com ácido oléico, de haver maior sorção do colesterol por esse tipo de cabelo, o que facilitaria a determinação das quantidades sorvidas.

Não obstante, o processo de sorção de colesterol também foi avaliado em cabelo caucasiano. Realizou-se um único ensaio de imersão de cabelo caucasiano em solução de colesterol, utilizando-se as condições experimentais: proporção cabelo/solução de 3,3 %, concentração inicial de 0,18 % m/V e T= 40,0 °C. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 05.

**Tabela 05:** Imersão de cabelo caucasiano em solução de colesterol 0,18 %m/V, por 2h, a 40,0 °C, utilizando-se 140 µL de amostra. A-1 e A-2 significam Amostra 1 e 2 respectivamente e representam a média de 3 medidas.

Absorbância Inicial da solução	Absorbância Final		Sorção (mg/g)	
	A-1	A-2	A-1	A-2
0,4268*	0,4151*	0,4273*	1,3	0

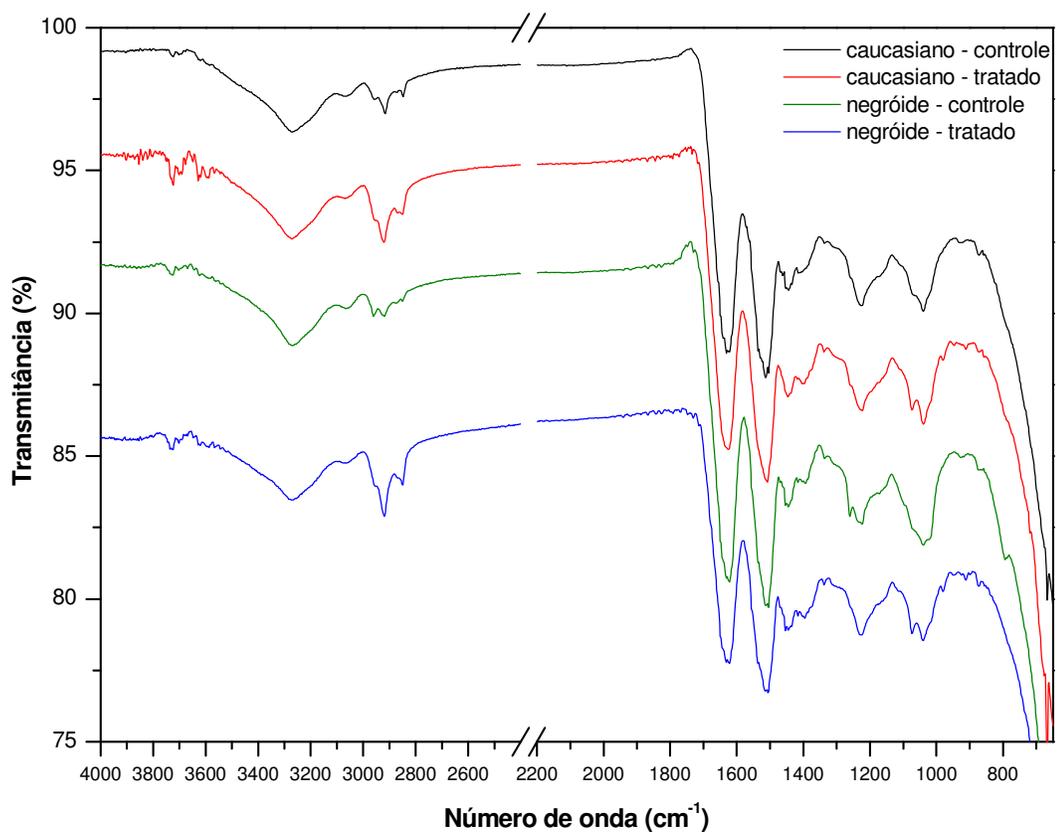
Os resultados da Tabela 05 mostram que também para o cabelo caucasiano não se verificou sorção significativa de colesterol.

Os resultados obtidos nesse estudo indicaram que não houve sorção significativa de colesterol pelos cabelos negro e caucasiano padrão, uma vez que o método determinava concentrações até  $10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ .

### 4.3 - Colato de sódio

Como não se verificou sorção significativa do colesterol em nenhum dos cabelos testados, decidiu-se avaliar a sorção de algum composto de massa molecular tão grande quanto a do colesterol, mas de maior polaridade. Optou-se pelo composto colato de sódio devido à sua estrutura e massa molecular, sua disponibilidade e especialmente devido ao fato de sua polaridade ser maior do que a do colesterol.

O colato de sódio, por sua vez, não reagiu no mesmo método de determinação do colesterol utilizado neste trabalho e, além disso, foi utilizado inicialmente em solução aquosa. Assim sendo, optou-se por utilizar a técnica de infravermelho/ATR para avaliar a presença do colato de sódio na superfície do cabelo negróide e do cabelo caucasiano padrão. Os espectros de absorção no IV foram obtidos para ambos cabelos antes (controle) e depois do tratamento, em duplicata de amostra. A Figura 18 apresenta os espectros obtidos.



**Figura 18** – Espectros de absorção na região do IV das amostras de cabelo tratadas com colato de sódio 1,5% em água, por 1 h a 25,0 °C, obtidos com a utilização do acessório de ATR. A banda intensa de absorção de CO<sub>2</sub> atmosférico na região de 2200-2400 cm<sup>-1</sup> não está mostrada nesta figura.

A espectroscopia de IV é útil para análises quantitativas de misturas, mas alguns métodos empíricos são necessários para reduzir os efeitos dos desvios da lei de Beer na aplicação quantitativa da espectroscopia de IV. O método da linha base ou proporção é frequentemente usado. Neste método, um pico de absorção é escolhido e uma linha reta é desenhada na base da banda e as alturas máximas e mínimas da banda são medidas [32]. No caso de bandas muito próximas ou sobrepostas, pode-se ainda, utilizar a área da banda selecionada [33].

Na Figura 18, observa-se um aparente aumento das bandas na região entre 2800 e 3000  $\text{cm}^{-1}$ , característica de colato de sódio [41], quando comparamos os cabelos tratados com os cabelos controle. Como este aumento da banda poderia ser somente artifício referente às diferenças de energia na obtenção dos espectros, utilizou-se o cálculo de “índice de banda”. Neste caso, efetuou-se a razão entre as áreas das duas bandas do espectro de modo a eliminar as diferenças energéticas [33]. É possível observar ainda uma melhor definição da banda de absorção em 1080  $\text{cm}^{-1}$  para ambas amostras tratadas, sendo este pico de absorção também característico do colato de sódio [41].

O índice de colato de sódio nas amostras foi monitorado. O índice corresponde à razão entre a área da banda de interesse (característica da absorção do colato de sódio) e a área da banda de referência do espectro (característica do cabelo). O índice é uma ferramenta interessante porque fornece uma indicação quantitativa da presença de colato na superfície do cabelo. O espectro de absorção do colato de sódio na região do IV apresenta bandas nas seguintes regiões: 1070, 1380, 1570 e 2900  $\text{cm}^{-1}$  [41], essas últimas de grande intensidade. O cabelo apresenta absorção em várias regiões do IV, entre elas: 1500, 1700 e 2400  $\text{cm}^{-1}$  [37]. Na Tabela 06 estão descritas as áreas das bandas de interesse e de referência dos espectros obtidos, utilizados para o cálculo do índice de colato.

Os valores das áreas foram obtidos em unidades de absorvância por comprimento de onda, via software de operação do equipamento.

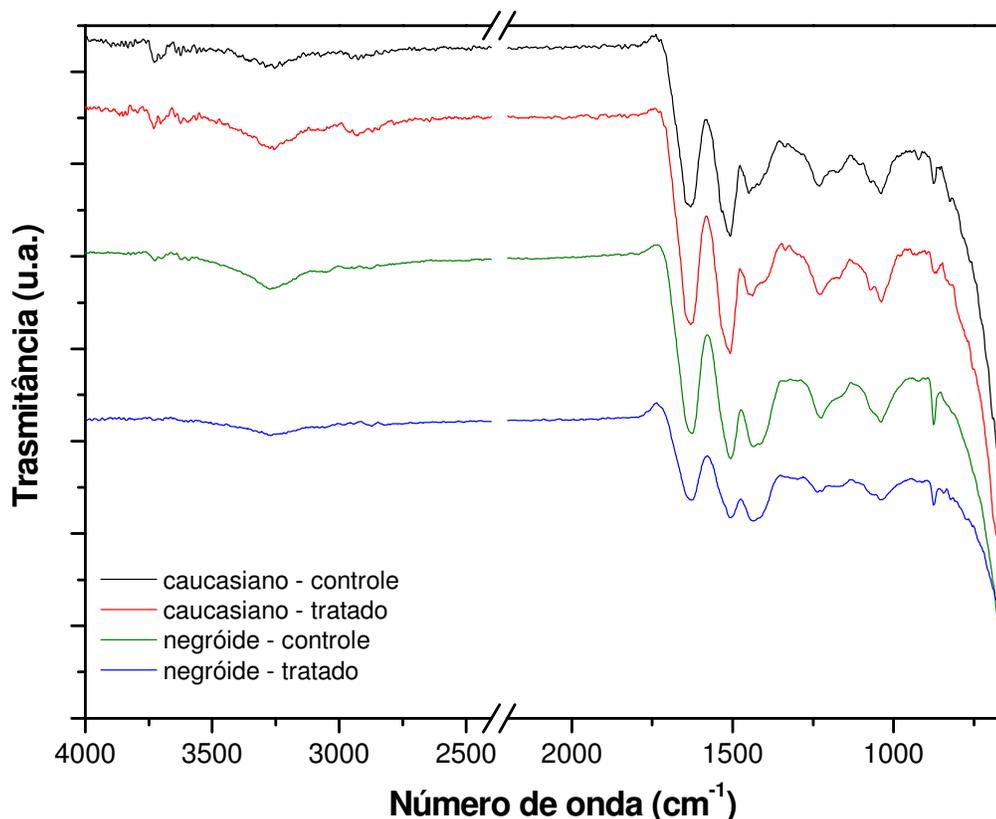
**Tabela 06:** Valores das áreas das bandas de absorção dos espectros de IV das amostras de cabelo controle e tratados. Duplicatas de amostra.

Amostras	Área total corrigida da banda de interesse (3000-2794 cm <sup>-1</sup> )		Área total corrigida da banda de referência (1582-1475 cm <sup>-1</sup> )		Índice Médio (Interesse/Referência)
	A-1	A-2	A-1	A-2	
<b>Caucasiano controle</b>	0,3881	0,3636	1,2445	1,6148	0,27 ± 0,06
<b>Caucasiano tratado</b>	0,7881	0,2948	1,3308	0,7341	0,50 ± 0,13
<b>Negróide controle</b>	0,3652	0,1782	1,4175	1,1709	0,20 ± 0,07
<b>Negróide tratado</b>	0,8690	0,2283	1,1278	0,4007	0,67 ± 0,14

Comparando-se os valores dos índices obtidos, verifica-se que há maior quantidade de colato de sódio na superfície do cabelo negróide tratado do que no cabelo caucasiano tratado, comparando-se com os respectivos controles, já que a área de absorção que se conseguiu relacionar ao colato aumentou em média 237 % no cabelo negróide tratado, enquanto que apenas 84 %, em média, no cabelo caucasiano padrão submetido ao mesmo tratamento.

A interação do colato de sódio (em solução aquosa) com o cabelo negróide e com o cabelo caucasiano seguiu a tendência observada no tratamento desses com o ácido oléico testado anteriormente, onde a sorção do ácido oléico verificada no cabelo negróide foi quase duas vezes maior do que a verificada nos cabelos caucasianos comum e padrão.

Para verificar a influência do solvente na interação do colato com o cabelo, realizou-se o tratamento das mechas com solução de colato de sódio em etanol. No entanto, devido à baixa solubilidade do colato nesse solvente, a solução de tratamento foi de concentração de 0,6 %. Os espectros obtidos encontram-se na Figura 19.



**Figura 19** – Espectros de absorção na região do IV das amostras de cabelo tratadas com colato de sódio 0,6 % em etanol, por 1 h a 25,0 °C, obtidos com a utilização do acessório de ATR. A banda intensa de absorção de CO<sub>2</sub> atmosférico na região de 2200-2400 cm<sup>-1</sup> não está mostrada nesta figura.

Na Figura 19, ao contrário do verificado no tratamento dos cabelos com solução aquosa de colato de sódio, não se observa aumento intenso da banda na região entre 2800 e 3000 cm<sup>-1</sup> característica de colato de sódio, quando comparamos os cabelos tratados com os cabelos controle. A banda de interesse se apresenta com baixa intensidade, com valores próximos aos ruídos do espectro, impedindo o cálculo do índice do colato. Porém não atribuímos este fato necessariamente a uma menor interação do colato com os cabelos, mas sim à baixa concentração do mesmo na solução de tratamento, uma vez que os cabelos tratados com soluções de colato em água em concentrações menores do que 1,0 % também apresentaram dificuldades de detecção pelo IV/ATR.

## 5 – DISCUSSÃO

### 5.1 - Efeito da variação da concentração de ácido oléico a 25 °C

O aumento da concentração de ácido oléico na solução de tratamento do cabelo provocou um aumento na quantidade total de ácido oléico sorvida por grama de cabelo. Atribuímos este comportamento ao fato de que na concentração de 0,03 % a saturação de ácido oléico no cabelo ainda não tinha sido alcançada, de maneira que, com o aumento do número de moléculas de ácido oléico no meio, maior quantidade desse composto pode sorver no cabelo.

Watt nos estudos de isotermas que descrevessem o processo de sorção de água em lã verificou que quanto maior a umidade relativa, isto é, a concentração inicial de água, maior a quantidade total de água sorvida no equilíbrio e menor o tempo para se alcançar este equilíbrio. Ele obteve valores em torno de 11 % de sorção em massa para 48% de umidade relativa, enquanto que para a umidade relativa de 11 %, a sorção diminuiu para 4 %. Isso só foi válido, no entanto, quando a sorção medida foi inferior à saturação. No caso da lã, a saturação ocorreu quando o máximo sorvido foi em torno de 33 % [42]. A sorção característica de água em lã de até 35 % é uma das propriedades fundamental desse e de outros tipos de  $\alpha$ -queratina [43].

O aumento da sorção com a concentração também foi verificada por Robbins e colaboradores, que estudaram o tingimento de tecidos de lã com um corante aniônico (Orange II) e observaram que com maiores concentrações do corante (de 0,5 a 5 %), em pH neutro, não houve apenas uma maior ligação do corante ao tecido, mas também este se tornou mais molhável [44].

Hutter também estudou o efeito da concentração no processo de adsorção em cabelo oxidado e verificou que a adsorção aumentou quando a concentração da solução do polímero foi aumentada de 0,05 % para 0,20 %. Para o cabelo levemente oxidado a adsorção foi  $2,8 \pm 0,1$  mg/g na concentração de 0,05 % do polímero e  $3,5 \pm 0,3$  mg/g para a concentração de 0,20 % [45].

## 5.2 - Efeito da variação da temperatura na sorção de ácido oléico

A variação da temperatura no sistema de sorção cabelo-ácido oléico apresentou dois comportamentos distintos: a) para a menor concentração, a elevação de temperatura resultou numa maior quantidade total de ácido oléico sorvida; b) para a maior concentração, o aumento da temperatura provocou o decréscimo da quantidade total de ácido oléico sorvida.

Alguns motivos que justificassem esse decréscimo na sorção poderiam ser:

- I. mudanças na solução como formação de micelas, por exemplo;
- II. ou ainda alguma modificação estrutural na queratina.

### I. Formação de micelas

Pensou-se que, com o aumento de dez vezes na concentração de ácido oléico, este poderia ter passado da forma de monômeros em solução para a forma de agregados do tipo micelas, que teriam sua interação com o cabelo afetada pelo aumento da temperatura tal qual surfatantes que têm sua solubilidade em água afetada pela temperatura. As micelas são estruturas formadas para aumentar a solubilidade desses compostos em água e a concentração a partir da qual ocorre a formação das micelas é conhecida como *cmc* [46, 47]. A *cmc* de ácido oléico em água, pH= 9,0, T= 67 °C é conhecida:  $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  [48].

Mas quando o solvente não é grandemente afetado pela presença do surfatante, isto é, quando a distorção da estrutura do solvente pela dissolução do surfatante é pequena, a tendência de formação de micelas é mínima e a concentração micelar crítica não existe. Assim, quando a polaridade do solvente é grande, as interações solvente-surfatante não diferem daquelas entre as próprias moléculas de surfatante e essas, conseqüentemente, permanecem individualmente dissolvidas [46]. Por esse motivo acredita-se que o ácido oléico em etanol, conforme utilizado nos experimentos realizados, não se agregou na forma de micelas.

O Parâmetro de Gordon (definido como  $\gamma/V^{1/3}$ , onde  $\gamma$  é a tensão superficial e V é o volume molar) mede a densidade de energia coesiva e é muito útil para caracterizar solventes. À medida que densidade de energia coesiva do solvente diminui, a força direcionadora para formação do agregado também diminui. Isso faz com que a *cmc*

aumente e se torne pouco definida. A Tabela 07 apresenta os valores do Parâmetro de Gordon para alguns solventes [49].

**Tabela 07:** Parâmetro de Gordon ( $\gamma/V^{1/3}$ ) para alguns solventes [49].

Solvente	Parâmetro de Gordon ( $\gamma/V^{1/3}$ )
Hexano	0,27
Acetona	0,50
Etanol	0,60
Etileno glicol	1,20
Água	2,75

A Tabela 07 apresenta o valor do Parâmetro de Gordon do etanol:  $0,6 \text{ N/m}^3$ . Não existe evidência da existência de agregados anfífilicos para solventes com Parâmetro de Gordon abaixo de  $1,3 \text{ N/m}^3$  [49]. Dessa maneira, concluiu-se que a modificação do processo de sorção não ocorreu devido à formação de micelas de ácido oléico nas soluções etanólicas usadas.

## II. Modificação estrutural da queratina

Considerando que a solução não foi modificada com aumento da concentração de ácido oléico, isto é, que não houve formação de micelas e que o ácido oléico continuou a interagir com o cabelo na forma monomérica, passamos a considerar a modificação do cabelo com o aumento da temperatura. Assim, pensamos que algum tipo de alteração nas estruturas de  $\alpha$ -queratina do cabelo poderia ter acontecido, considerando que Wilmsmann verificou que  $\alpha$ -queratina de lã transformou-se em  $\beta$ -queratina através do aquecimento e que essa conversão  $\alpha/\beta$ -queratina foi dependente da temperatura e poderia influenciar o comportamento de penetração de corantes em lã [50].

Nos estudos de Spei e Holzem [51] e Martí e colaboradores [12], utilizando a técnica de DSC, o desenovelamento das  $\alpha$ -hélices de queratina de lã só ocorreria a partir de temperaturas da ordem de  $T = 230\text{-}250 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Lin e colaboradores estudaram a conversão de queratina  $\alpha \rightarrow \beta$  em queratina de extrato córneo através do aquecimento de 30 a  $165 \text{ }^\circ\text{C}$  e verificaram que a conversão

$\alpha \rightarrow \beta$ -queratina induzida pela temperatura foi irreversível e muito pequena abaixo de 75 °C [52].

Acreditamos, então, que a modificação que ocorreu no processo de sorção não foi devida às mudanças  $\alpha \rightarrow \beta$ -queratina da fase cristalina do cabelo.

Dessa maneira, pensamos que para a concentração de 0,03 % o aumento da quantidade sorvida com a temperatura só foi possível porque a saturação ainda não tinha sido alcançada, conforme descrito por Watt [42]. Por outro lado, é possível dizer que na concentração de 0,3 % a 50,0 °C a saturação já tinha sido alcançada. Segundo Peters e Lister [53], a quantidade de corante sorvida em lã irá aumentar com a temperatura, desde que a saturação não tenha sido alcançada no período de tingimento. Já para sistemas que alcançaram a saturação, temperaturas maiores diminuem a sorção do corante. Presumiu-se, portanto, que em alguma temperatura menor que 50,0 °C a saturação já seria alcançada, de maneira que, quando se utilizou a concentração de 0,30 % de ácido oléico o aumento da temperatura de 25,0 para 50,0 °C provocou o decréscimo da quantidade de ácido oléico sorvida.

Além disso, a redução do conteúdo de água no cabelo quando a temperatura varia de 25,0 para 50,0 °C também favoreceria o decréscimo da sorção [12, 54], pois a energia de ativação do processo de sorção seria elevada [55].

De acordo com Milczarek e colaboradores [54] a água, cujo conteúdo depende da umidade atmosférica, é também parte integral da queratina. Em seus estudos de DSC de queratina de cabelo humano, os seguintes processos foram verificados: remoção de água fracamente ligada (70 °C), transição da fase amorfa (155 °C) e denaturação da fase  $\alpha$ -cristalina (233 °C). A liberação de água observada na queratina pode ser considerada, em geral, como um processo termicamente ativado. A cinética dessa liberação, medida pela mudança no fluxo de calor  $dH/dt$ , irá depender da temperatura e pode ser caracterizada pela equação:

$$dE/dt = C \exp(-E/kTa),$$

onde  $t$  é o tempo,  $E$  é a energia de ativação do processo,  $k$  a constante de Boltzmann e  $T_a$  a temperatura de recozimento do cabelo. Foram encontrados três valores de  $E$  aparentemente relacionados com a liberação de frações de água presente na queratina. Em temperaturas mais baixas, 50-75 °C, a fração de água fracamente ligada à queratina é liberada e a energia para ativar esse processo é 7 kcal/mol. A

segunda fração é liberada na faixa de 90-120 °C e a energia de ativação deste processo é estimada em 10 kcal/mol. A fração mais fortemente ligada é removida a temperatura 120-150 °C e a energia de ativação deste processo é 15 kcal/mol. Nos termogramas de DSC de cabelo virgem os processos descritos geraram um pico grande e largo na faixa de 50-150 °C.

As energias de liberação de água em queratina obtidas por Milczarek e colaboradores [54] são consistentes com os estudos cinéticos de sorção realizados por Watt [42], onde a energia de ativação para sorção de água em lã seca aumenta de 5 kcal/mol para 16 kcal/mol quando o conteúdo de água diminui.

Martí e colaboradores [12] também verificaram três eventos térmicos em seus estudos de DSC: temperatura de transição vítrea, perda de água e denaturação. A primeira tg observada entre 40-60°C aproximadamente, mostra a temperatura de transição que é difícil de ser identificada por causa da sobreposição com o início do pico maior que corresponde à evaporação da água. O pico que aparece em T= 120 °C é assinalado como evaporação da água contida na amostra e o pico que está associado à denaturação da amostra aparece em T= 230 °C (denaturação de material helicoidal).

Watt e D'Arcy [55] verificaram que a temperatura e a umidade influenciam o conteúdo de água sorvido pela lã. Suas isotermas mostraram que para uma mesma concentração inicial de água, a quantidade total de água sorvida em lã foi menor com o aumento da temperatura, conforme Tabela 08.

**Tabela 08:** Quantidade de água em lã em várias temperaturas [55].

Umidade relativa (%)	Quantidade de água sorvida no equilíbrio (%)			
	20 °C	35 °C	50 °C	65 °C
50	12,0	11,3	10,7	10,1

Speakman [56] chegou à conclusão de que as moléculas de água adsorvidas em lã poderiam ser de 3 tipos:  $\alpha$  e  $\beta$  que afetam a rigidez da lã e a água condensada nas capilaridades. As  $\alpha$ -moléculas de água combinam-se com os grupos hidrofílicos das cadeias peptídicas laterais com liberação de calor e as  $\beta$ -moléculas encontram-se

fracamente ligadas. O calor de hidratação médio encontrado foi 5,8 kcal/mol de  $\alpha$ -água adsorvida. Esse valor é da mesma ordem de grandeza do calor de hidratação de grupos  $-\text{OH}$  (5,7 kcal/mol) e  $-\text{COO}^-$  (7,4 kcal/mol), no entanto, menor do que para o grupo  $-\text{NH}_3^+$  (16,8 kcal/mol).

A idéia de que a água contida na queratina pode estar adsorvida de diferentes formas é contemplada pela teoria de D'Arcy/Watt [21], que prevê uma isoterma teórica para adsorção de água em queratina que advêm de três processos distintos: a) adsorção de monocamadas em sítios fortemente ligantes. b) adsorção de monocamadas em sítios fracamente ligantes e c) formação de uma multicamada cuja extensão depende das propriedades do substrato. Os componentes a) e b) possuem a forma da isoterma de Langmuir para adsorção de monocamadas em superfícies e c) descreve a formação de multicamadas e modifica a equação de Langmuir.

Por outro lado, Wortmann [43] afirma que, a despeito da pronunciada plausibilidade físico-química e sucesso empírico do modelo de D'Arcy/Watt, a dependência da temperatura dos parâmetros, a idéia de sorção em sítios específicos e os pequenos valores de entalpia de van't Hoff para formação das camadas de sorção revelam algumas inconsistências. Valores de entalpia para um processo de sorção em sítios específicos seriam maiores, por exemplo, do que 49,0 kcal/mol, valor de sorção de Langmuir de água em polímero PAN, típico de fissiorção.

Ainda com respeito ao mecanismo de interação dos processos de sorção, Xin estudou a sorção de corantes CI-Acid Blue-7 em lã e utilizou isotermas de Langmuir (sítios específicos de interação) para a análise dos seus dados [57].

Em estudos recentes utilizando queratina de lã como biomassa para sorção de metais pesados em despoluição de água considerou-se que os metais interagem com a lã via sítios específicos [58].

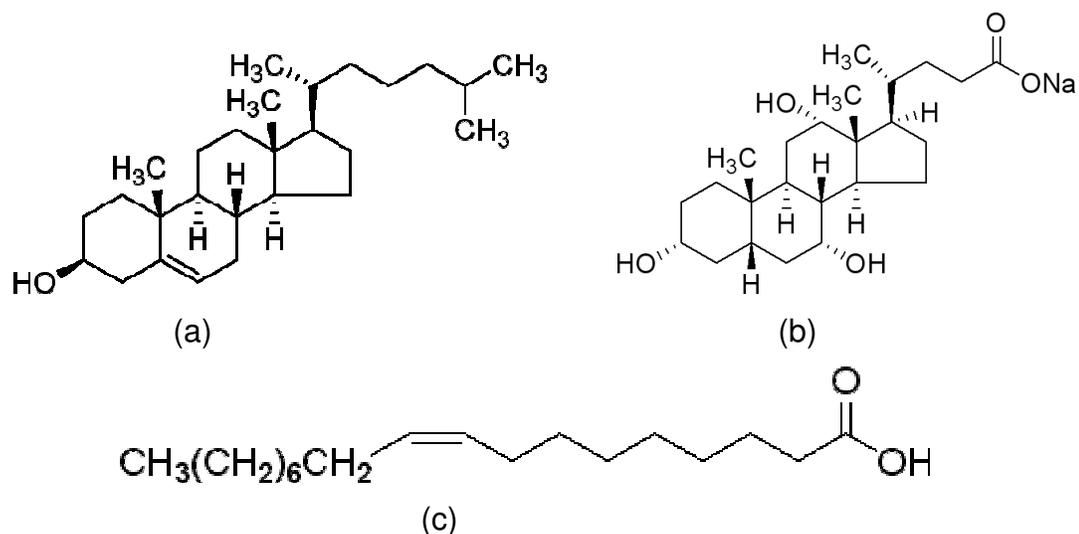
Assim, levando-se em consideração que o aumento da temperatura de 25,0 para 50,0 °C diminuiu o conteúdo de água presente no cabelo [12, 54], a energia de ativação do processo de sorção foi aumentada [42, 54], desfavorecendo o processo de sorção de ácido oléico em  $T = 50,0$  °C, resultando numa menor quantidade total de ácido oléico sorvido.

Apesar da perda do conteúdo de água ser iniciado a partir de 50 °C [12, 54], o processo de sorção de ácido oléico também foi desfavorecido em T= 40,0 °C em relação a T= 25,0 °C.

Em concordância com nossos resultados, Sakai e colaboradores verificaram que a taxa de penetração das moléculas de alguns corantes, entre eles Sulforodamina B, em cabelo começam a diminuir drasticamente na temperatura de T=70 °C. A transição em 70-80 °C também foi observada pelos resultados do módulo elástico em função da temperatura na região de pós-reconstituição [59].

### 5.3 - Efeito do tamanho e da polaridade das moléculas adsorventes

Neste trabalho foi estudada a sorção de ácido oléico, colesterol e de colato de sódio em cabelo caucasiano comum, caucasiano padrão e negróide. A fórmula estrutural das moléculas testadas estão ilustradas na Figura 20.



**Figura 20** – Fórmulas estruturais de: (a) colesterol, (b) colato de sódio e (c) ácido oléico [27].

A partir das fórmulas das substâncias verifica-se que o ácido oléico é bem menor e mais linear que as outras moléculas, o que provavelmente facilitou sua penetração no cabelo em relação às demais.

Os resultados obtidos indicaram que houve sorção do ácido oléico e do colato de sódio nos cabelos negróide e caucasiano. Porém, o colesterol parece não ter sido sorvido pelas amostras de cabelo testadas, considerando que o método utilizado foi

suficientemente sensível para detectar a sorção, caso ela houvesse. Esse resultado foi inesperado, uma vez que o colesterol é um dos lipídios naturalmente contidos no cabelo e, como tal, “poderia” penetrar na fibra capilar [12, 13, 26]. Por outro lado, o esqualeno, intermediário na biossíntese do colesterol, massa molar 410,73 g/mol [26], é conhecido por sua propriedade de não penetrar no cabelo, mesmo quando utilizado na forma de gotas nanométricas [14], o que indica que todos os fatores relacionados à planaridade, tamanho e polaridade da molécula irão influenciar no seu processo de sorção em cabelo.

Era esperado que o ácido oléico apresentasse maior sorção, devido aos fatores linearidade, área superficial e planaridade, que, conforme citado anteriormente, são importantes para a sorção quando as forças de interação/ligação são fracas. Mas quando as forças de interação são fortes, a adsorção depende menos de efeitos estéricos e geométricos [60].

Wilmsmann propôs que uma barreira próxima à superfície do cabelo somente admite substâncias colorantes cujo diâmetro molecular médio não exceda 6Å. Esse conceito foi considerado posteriormente por Holmes que concluiu que nenhum composto com raio maior que 15 Å irá penetrar o cabelo (em baixo valor de pH) [5].

Com relação ao tamanho molecular, verificou-se que a penetração de proteínas hidrolisadas de maior massa molar, WSP-X1000, foi menor do que as de menor peso molecular, WSP-X250. Para cabelos virgens, obtiveram-se 14,8 mg/g de cabelo para WSP-X250 e 7,3 mg/g de cabelo para WSP-X1000 [61].

Sakai e colaboradores [59] em seu estudo de penetração de corantes em cabelo humano virgem (asiático) verificaram que o tamanho molecular do corante foi fator crucial na sua penetração no cabelo e que moléculas com tamanhos menores do que 10 Å migraram muito mais facilmente para dentro do cabelo.

A influência do tamanho da molécula difusora foi verificada através do coeficiente de difusão associado ao córtex de cabelo comum. As moléculas menores, azul de metileno e alaranjado de metila, apresentaram uma taxa de difusão maior que a rodamina B [62].

Apesar do colato de sódio ser maior que o colesterol, ele apresentou uma sorção detectável nos cabelos, o que não foi verificado para o colesterol. Esse resultado foi inesperado, pois acreditava-se que o tamanho da molécula prevaleceria sobre a

polaridade no processo de sorção e os nossos resultados indicaram que a polaridade foi mais relevante. Por outro lado, o tratamento com colato de sódio foi realizado em meio aquoso, enquanto que o tratamento com colesterol foi feito em meio etanólico. Isso sugere que o solvente onde a molécula se encontra influencia o processo de sorção.

#### 5.4 - Variação do tipo de cabelo

Apesar da literatura não estabelecer diferenças definitivas entre os tipos de cabelo em termos de composição química [5], esperava-se, devido às respectivas diferenças morfológicas [9], verificar uma interação diferenciada do cabelo caucasiano e do cabelo negróide com as moléculas lipídicas. A interação das moléculas lipídicas com o cabelo caucasiano e negróide foi avaliada neste trabalho através da sorção dessas moléculas nos respectivos tipos de cabelo. A Tabela 09 descreve os maiores valores de sorção de ácido oléico obtidos neste trabalho.

**Tabela 09:** Valores de sorção de ácido oléico em 3 tipos de cabelo, proporção 2 % massa de cabelo/volume de solução, utilizando concentração de 0,3 %m/V a 25,0 °C. Os valores representam média de duplicata para o cabelo caucasiano comum e de triplicata para os demais cabelos.

<b>Sorção de ácido oléico (<math>10^{19}</math> moléculas sorvidas/g cabelo)</b>		
<b><i>Caucasiano</i></b>	<b><i>Negróide</i></b>	<b><i>Caucasiano Padrão</i></b>
2,0 ± 0,3	8,0 ± 0,2	4,4 ± 0,8

Os diferentes valores de sorção verificados para cada tipo de cabelo evidenciam a distinção físico-química entre eles. A magnitude dessa diferença, porém, foi inesperada e é um indicativo de que os diferentes tipos étnicos de cabelo interagem de maneira diferenciada frente ao tratamento com ácido oléico.

O colato de sódio também foi sorvido em maior quantidade pelo cabelo negróide do que pelo caucasiano, em concordância com os resultados obtidos com o ácido oléico, conforme descreve a Tabela 10.

**Tabela 10:** Índice de colato de sódio obtido a partir das áreas dos espectros de absorção das amostras de cabelo negróide e caucasiano tratados com solução aquosa 1,5 % de colato de sódio.

<b>Aumento do índice médio de colato de sódio em relação aos controles</b>	
<b>Negróide</b>	<b>Caucasiano Padrão</b>
236,7 ± 53,2 %	84,1 ± 8,1 %

A diferença entre o aumento do índice de colato no cabelo negróide e no cabelo caucasiano mostra que cada tipo de cabelo interagiu diferentemente com o colato de sódio, ratificando a distinção físico-química entre esses dois tipos de cabelo.

Os resultados obtidos estão de acordo com o observado por Pötsch e colaboradores no estudo de rodamina B em cabelo, onde os autores verificaram que a quantidade de rodamina B adsorvida em cabelo negróide foi a partir de solução aquosa foi 350 mg, enquanto o cabelo caucasiano adsorveu apenas 270 mg [63].

Em um trabalho recente ainda não publicado, Scanavez e colaboradores compararam a difusão de rodamina B em cabelo caucasiano e cabelo negróide e concluíram que a difusão em cabelo negróide é mais rápida do que em cabelo caucasiano. A Tabela 11 apresenta esses dados.

**Tabela 11:** Coeficientes de difusão de rodamina B em cabelo, T= 50,0 °C.

<b>Tipo de cabelo</b>	<b>D<sub>cutícula</sub> (cm<sup>2</sup>.S<sup>-1</sup>)</b>	<b>D<sub>córtex</sub> (cm<sup>2</sup>.S<sup>-1</sup>)</b>
Caucasiano padrão <sup>62</sup>	8 ± 1 . 10 <sup>-11</sup>	4,1 ± 0,1 . 10 <sup>-11</sup>
Negróide *	1,6 ± 0,2 . 10 <sup>-10</sup>	0,7 ± 0,1 . 10 <sup>-10</sup>

\* dados ainda não publicados fornecidos pela Dra Carla Scanavez.

Desta maneira, seria esperado que, em um determinado intervalo de tempo, antes da saturação, a quantidade de ácido oléico sorvido no cabelo negróide fosse maior do que no cabelo caucasiano. Porém, se essa diferença se mantém na saturação, o que foi observado neste trabalho, essa diferença de sorção se deve, provavelmente, às diferenças intrínsecas aos respectivos tipos de cabelo.

Nossos resultados evidenciam a distinção entre o cabelo negróide e caucasiano, distinção essa que foi sugerida por Dekio e Jidoi [64] como resultado da proporção entre conteúdo de proteínas fibrosas e de substâncias matrizes. Os autores verificaram

que a razão entre o conteúdo de proteínas fibrosas e de substâncias matrizes é menor no cabelo negróide,  $0,18 \pm 0,02$ , do que em cabelo caucasiano,  $0,29 \pm 0,02$ . Os autores sugeriram que essa razão está envolvida na determinação das variações raciais macroscópicas do cabelo, uma vez que a composição de proteínas fibrosas dos três diferentes tipos raciais de cabelo não diferem entre si.

Atribuímos a sorção diferenciada do ácido oléico e quiçá do colato de sódio em cabelo negróide e em cabelo caucasiano à menor concentração lipídica contida no cabelo negróide, conforme determinado num estudo recente realizado por Kreplak [11] utilizando micro-espectroscopia de infravermelho com radiação Síncroton.

A sorção de ácido oléico nos cabelos, especialmente em cabelo negróide, sugere que seu comportamento se assemelha ao comportamento das substâncias chamadas “condicionantes” que interagem com o cabelo, modificando provavelmente suas propriedades físico-químicas como potencial zeta e taxa de penetração de água na fibra como resultado das camadas sorvidas [16].

Os resultados obtidos neste trabalho são inéditos, pois não foram encontrados na literatura estudos sobre sorção de lipídios em cabelos, daí a pouca literatura citada e a dificuldade no estabelecimento dos procedimentos e métodos de determinação. Além disso, a nítida diferença verificada entre as interações do cabelo negróide e do cabelo caucasiano com o ácido oléico e o colato de sódio é um resultado especialmente importante, pois evidencia a distinção entre esses dois tipos de cabelo, a despeito da similar composição de aminoácidos tão bem estabelecida pela literatura.

Este trabalho evidencia a importância da investigação das interações lipídicas com os diferentes tipos de cabelo, pois o tipo e o conteúdo desses compostos presentes na fibra capilar, modificam significativamente as características físico-químicas do cabelo [9, 17, 65, 66] e precisam ser consideradas no desenvolvimento de produtos cosméticos que visem contemplar as especificidades dos diferentes tipos étnicos de cabelo.

## 6 – CONCLUSÕES

- ✓ A sorção (S) de ácido oléico foi relativamente grande em todos os tipos de cabelo testados,  $S \geq 20$  mg de ácido oléico/g de cabelo, a 25 °C com solução 0,3 % m/V.
- ✓ O cabelo negróide sorveu mais ácido oléico do que os demais cabelos testados e o máximo de sorção obtida foi:  $S=40$  mg/g,  $S=20$  mg/g e  $S=23$  mg/g para os cabelos negróide, caucasiano comum e caucasiano padrão respectivamente. A sorção diferenciada entre os cabelos negróide e caucasiano foi atribuída à diferença entre os conteúdos lipídicos desses cabelos.
- ✓ O aumento da concentração inicial de ácido oléico de 0,03 % para 0,3 % a 25 °C resultou num aumento na quantidade de ácido oléico sorvida para todos os cabelos testados, pois a saturação ainda não tinha sido alcançada. A saturação parece ter ocorrido quando se utilizou a solução de ácido oléico 0,3 % a 25,0 °C no intervalo de tempo de 4 horas.
- ✓ O processo de sorção em cabelo foi desfavorecido pelo aumento da temperatura e isto foi relacionado ao menor conteúdo de água na fibra em temperaturas mais altas.
- ✓ O colesterol não sorveu em cabelo negróide nem em cabelo caucasiano utilizando-se soluções de até 0,25 %.
- ✓ A presença de colato de sódio foi detectada em cabelo negróide e caucasiano após o tratamento com soluções aquosas de 1,5 % e a quantidade sorvida no cabelo negróide foi maior do que no cabelo caucasiano, evidenciando mais uma vez as diferenças físico-químicas entre esses cabelos.
- ✓ A temperatura que normalmente é utilizada nos tratamentos cosméticos diários,  $T=40^{\circ}\text{C}$  pareceu não favorecer a sorção dos lipídios ácido oléico e colesterol em cabelo negróide e caucasiano. Isso sugere que esses tratamentos deveriam ser feitos em temperatura ambiente por volta de 25 °C.

## **7 – PERSPECTIVAS**

Este trabalho avaliou a sorção de diferentes lipídios em cabelo caucasiano e negro e mostrou que esses dois tipos étnicos de cabelo interagiram diferentemente com os tratamentos. Estudos complementares poderiam ser realizados através da verificação da influência desses tratamentos nas propriedades físicas de cabelo de importância em cosméticos como brilho ou fricção entre as fibras de cabelo.

## 8 – REFERÊNCIAS

- [1] WORTMANN, F. J.; POPESCU, C.; SENDELBACH, G. Nonisothermal denaturation kinetics of human hair and the effects of oxidation. *Biopolymers*, **2006**, 83, 630-635.
- [2] PILLE, L.; CHURCH, J. S.; GILBERT, R. G. Adsorption of amino-functional polymer particles onto keratin fibres. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1998**, 198, 368-377.
- [3] MOITA, G. C. Propriedades físico-químicas de cabelo: avaliação de interações com corantes e surfactantes, Dissertação de Mestrado, IQ, Universidade Estadual de Campinas – Campinas, 1989.
- [4] SCANAVEZ, C. S. Alterações na ultra-estrutura do cabelo induzidas por cuidados diários e seus efeitos nas propriedades de cor, Tese de Doutorado, IQ, Universidade Estadual de Campinas – Campinas, 2001.
- [5] ROBBINS, C., CHEMICAL AND PHYSICAL BEHAVIOR OF HUMAN HAIR, Third edition, Springer Verlag, NY, 1994.
- [6] NISHIKAWA, N.; TANIZAWA, Y.; TANAKA, S.; HORIGUCHI, Y. ASAKURA, T. Structural change of keratin protein in human hair by permanent waving treatment. *Polymer*, **1998**, 39, 3835-3840.
- [7] POWITT, A. H., HAIR STRUCTURE AND CHEMISTRY SIMPLIFIED, Milady Publishing Corporation, NY, 1986.
- [8] BRIKI, F.; BUSSON, B.; KREPLAK, L.; DUMAS, P.; DOUCET, J. Exploring a biological tissue from atomic to macroscopic scale using Synchrotron radiation: example of hair. *Cellular and Molecular Biology*, **2000**, 46, 1005-1016.
- [9] FRANBOURG, A.; HALLEGOT, P.; TOUTAIN, C.; LEROY F. Current research on ethnic hair. *Journal of the American Academy of Dermatology*, **2003**, 48, S-115-119.
- [10] GRAY, J. The world of hair. In: P & G Hair Care Research Center, on-line. Disponível em: [http://www.pg.com/science/haircare/hair\\_twh\\_toc.htm](http://www.pg.com/science/haircare/hair_twh_toc.htm). Acesso em 20 Ago 2007.
- [11] KREPLAK, L.; BRIKI, F.; DUVAULT, Y.; DOUCET, J.; MERIGOUX, C.; LEROY, F.; LÉVÊQUE, J. L.; MILLER, L. Profiling lipids across Caucasian and Afro-American hair transverse cuts, using Synchrotron Infrared microspectrometry. *International Journal of Cosmetic Science*, **2001**, 23, 369-374.
- [12] MARTÍ, M.; RAMIREZ, R.; MANICH, M.; CODERCH, L.; PARRA, J. L. Thermal

- analysis of merino wool fibres without internal lipids. *Journal of Applied Polymer Science*, **2007**, 104, 545-551.
- [13] SHAW, D. A. The extraction, quantification and nature of hair lipid. *International Journal of Cosmetic Science*, **1979**, 1, 291-302.
- [14] DUPRES, V.; LANGEVIN, D.; GUENOUN, P.; CHECCO, A.; LUENGO, G.; LEROY, F. Wetting and electrical properties of the human hair surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2007**, 306, 34-40.
- [15] HOSHOWSKI, M. A. In: Dale H. Johnson. HAIR AND HAIR CARE. Marcel Dekker Inc., USA, 1997.
- [16] JACHOWICZ, J.; WILLIAMS, C. Fingerprinting of cosmetic formulations by dynamic electrokinetic and permeability analysis. I. Shampoo. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, **1994**, 45, 309-336.
- [17] RODRIGUES, P.C.; SALKA, B. A. Seleção de Emolientes. *Cosmetic & Toiletries* (edição em português), **2001**, 13, 64-69.
- [18] ROGERS, C. E. PERMEATION OF GASES AND VAPOURS IN POLYMERS. In: J. Comyn. Polymer Permeability. Elsevier Applied Science Publishers, Belfast, 1985.
- [19] HOLMES, A. W. Diffusion processes in human hair, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, **1964**, 15, 595-607.
- [20] SANT'ANNA, A. L. S. Estudo da deposição de ceramidas sobre a fibra capilar para o combate a danos cuticulares, Dissertação de Mestrado, IQ, Universidade Estadual de Campinas – Campinas, 2000.
- [21] D'ARCY, R. L.; WATT, I. C. Analysis of sorption isotherms of non-homogenous sorbents. *Transaction of the Faraday Society*, **1970**, 66, 1236- 1245.
- [22] OLIVEIRA, O., Modificadores estruturais do cabelo. *Cosmetic & Toiletries* (edição em português), **2000**, 12, 59-61.
- [23] LERSCH, P.; MACZKIETZ, U. Novo Ingrediente para reparo e proteção dos cabelos. *Cosmetic & Toiletries* (edição em português), **2003**, 15, 44-49.
- [24] de PAOLA, M. V. R. V.; RIBEIRO, M. E.; BEDIN, V.; BONANINI, V.V. Cabelos Étnicos - características estruturais e dos produtos cosméticos. *Cosmetic & Toiletries* (edição em português), **2002**, 11, 36-44.
- [25] VALLE, J.W. Mercado étnico no Brasil, *Cosmetic & Toiletries* (edição em português), **1999**, 11, 60-64.

- [26] SCHWAN, A.; HERRLING, J.; ZAHN, H. Characterization of lipids from wool. *Colloid & Polymer Science*, **1986**, 264, 171-175.
- [27] THE MERCK INDEX, Décima segunda edição, Merck & CO, Inc., USA, 1996.
- [28] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. PRINCÍPIOS DE ANÁLISE INSTRUMENTAL, Bookman, Porto Alegre, 2002.
- [29] IUPAC, STANDARD METHODS FOR THE ANALYSIS OF OILS, FATS AND DERIVATIVES, Sétima edição, 1987.
- [30] ASSUMPÇÃO, E. M. V.; MORITA, T. MANUAL DE SOLUÇÕES, REAGENTES E SOLVENTES, Editora Edgard Blücher e Editora da Universidade de São Paulo, 1968.
- [31] TSUTOMO M.; YO, U.; KYOKO, Y.; TOSHIKO M. KIYOKO O. Determination of total cholesterol in blood serum with perchloric acid-phosphoric acid-ferric chloride reagent. *Analytical Chemistry*, **1963**, 35, 1751-1753.
- [32] CHRISTIAN, G.D. ANALYTICAL CHEMISTRY, Sixth Edition, 2004.
- [33] SEGRE, N.C. Avaliação de estabilidade de fibras de polipropileno em meios agressivos aos materiais a base de cimento, Dissertação de Mestrado, IQ, Universidade Estadual de Campinas – Campinas, 1995.
- [34] VALENTIM, I. B. Dissolução da crisotila brasileira na presença de dodecilsulfato de sódio e diPalmitoilfosfatidilcolina, Tese de Doutorado, IQ, Universidade Estadual de Campinas - Campinas, 2006.
- [35] CURRY, K. V.; GOLDING, S. Hair lipids – I. The extraction of fatty materials from hair clippings. *Journal of Cosmetic Chemists*, **1971**, 22, 681-699.
- [36] LEHNINGER. BIOQUÍMICA, volume 1, Segunda edição., Editora Edgard Blücher Ltda, 1980.
- [37] WAGNER, R. C. C. Degradação do cabelo decorrente do tratamento contínuo com lauril sulfato de sódio e silicone, Dissertação de mestrado, IQ, Universidade Estadual de Campinas - Campinas, 2003.
- [38] PUCHADES, R.; SUESCUN, A.; MAQUIERIRA A. Determination of free fatty acids in foods by flow injection. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **1994**, 66, 473-478.

- [39] BACCAN, N.; de ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. QUÍMICA ANALÍTICA QUANTITATIVA ELEMENTAR, Terceira edição, revista, ampliada e reestruturada, Editora da UNICAMP, 2001.
- [40] Guia para validação de métodos analíticos. Anvisa, on-line. Disponível em: <http://e-legis.bvs.br/leisref/public/search.php>. Acesso em 13 Mar 2004.
- [41] SADTLER. IR GRATING SPECTRA. Steroids, 1967.
- [42] WATT, I. C. Kinetics studies of the wool-water system. Part I: the influence of water concentration. *Textile Research Journal*, **1960**, 30, 443-450.
- [43] WORTMANN, F. J.; AUGUSTIN, P.; POPESCU, C. Temperature dependence of the water-sorption isotherms of wool. *Journal of Applied Polymer Science*, **2001**, 79, 1054-1061.
- [44] ROBBINS, C. R.; REICH, C.; PATEL, A. Adsorption to keratin surfaces: A continuum between a charge-driven and a hydrophobically driven process. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, **1994**, 45, 85-94.
- [45] HUTTER, J. M.; CLARKE, M. T.; JUST, E. K.; LICHTIN, J. L.; SAKR, A. Colloid titration: a method to quantify the adsorption of cationic polymer by bleached hair. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, **1991**, 42, 87-96.
- [46] ROSEN, M. J. SURFACTANTS AND INTERFACIAL PHENOMENA, Second Edition, John Wiley & Sons, NY, 1989.
- [47] MYERS, D. SURFACES, INTERFACES AND COLLOIDS, Second Edition, Wiley-VCH, NY, 1999.
- [48] GANDINI, A. Note. Precipitation and solubility of calcium soaps in basic aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2001**, 237, 142-144.
- [49] EVANS, D.; F. WENNERSTRÖM. THE COLLOIDAL DOMAIN WHERE PHYSICS, CHEMISTRY BIOLOGY AND TECHNOLOGY MEET, VCH Publishers, 1994.
- [50] WILMSMANN H. Beziehungen zwischen der Molekülgröße Aromatischer Verbindungen und ihren Penetrationsvermögen für das Menschliche Haar. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, **1961**, 12, 490-500.
- [51] SPEI, M.; HOLZEM, R. Thermoanalytical investigations of extended and annealed keratins. *Colloid and Polymer Science*, **1987**, 265, 965-970.
- [52] LIN, S.; DUAN, K.; LIN, T. Simultaneous determination of the protein conversion in porcine stratum corneum after pretreatment with skin enhancers by a combined

- microscopic FT/IR/DSC system. *Spectrochimica Acta Part A*, **1996**, 52, 1671-1678.
- [53] PETERS, L.; LISTER, G. H. The Combination of acids and color acids with keratin. *Discussion of the Faraday Society*, **1954**, 16, 24-34.
- [54] MILCZAREK, P.; ZIELINSKI, M.; GARCIA, M. L. The mechanism and stability of thermal transitions in hair keratin. *Colloid and Polymer Science*, **1992**, 270, 1106-1115.
- [55] WATT, I. C.; D'ARCY, L. Water-vapour adsorption isotherms of wool. *Journal of the Textile Institute*, **1979**, 7, 298-307.
- [56] SPEAKMAN, J. B. An analysis of the water adsorption isotherm of wool. *Transaction of the Faraday Society*, **1944**, 40, 6-10.
- [57] XIN, J. H.; ZHU, R.; HUA, J.; SHEN, J.; Surface modification and low temperature dyeing properties of wool treated by UV radiation. *Coloration Technology*, **2002**, 118, 169-173.
- [58] KAR, P.; MISRA, M. Use of keratin fiber for separation of heavy metals from water. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **2004**, 79, 1313-1319.
- [59] SAKAI, M.; NAGASE, S.; OKADA, T.; SATOH, N.; TSUJII, K.; Universal structural model for human hair to understand the physical properties 2. Mechanical and permeation behaviors. *Bulletins of the Chemical Society of Japan*, **2000**, 73, 2169-2177.
- [60] IDSON, B. Adsorption to skin and hair. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, **1967**, 18, 91-103.
- [61] COOPERMAN, E. S.; JOHNSON, V. L. Penetration of protein hydrolysates into human hair strands. *Cosmetics and Perfumery*, **1973**, 88, 19-22.
- [62] COLOMBERA, K. M. Efeito de condicionadores comerciais nas propriedades mecânicas e nos processos de difusão de fibras capilares, Dissertação de Mestrado, IQ, Universidade Estadual de Campinas – Campinas, 2004.
- [63] PÖTSCH, L.; MÖELLER, M. On Pathways for Small Molecules Into and Out of Hair Human. *Journal of Forensic Science*, **1996**, 41, 121-125.
- [64] DEKIO, S.; JIDOI, J. Amounts of fibrous proteins and matrix substances in hairs of different races. *The Journal of Dermatology*, 1990, 17, 62-64.
- [65] JACHOWICZ, J. Fingerpriting of cosmetic formulations by dynamic eletrokinetic and permeability analysis. II. Conditioners. *Journal of the Society of Cosmetic*

*Chemists*, **1995**, 46, 100-116.

- [66] SADAIE, M.; NISHIKAWA, N.; OHNISHI, S.; TAMADA, K.; YASE, K. HARA, M.;  
Studies of human hair by friction force microscopy with the hair-model-probe.  
*Colloids and Surfaces B*, **2006**, 51, 120-129.