

INVESTIGAÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA SUPERFICIAL EM FIBRA DE CABELO HUMANO POR MICROSCOPIA DE FORÇA ELÉTRICA

Jomar Vasconcelos (1), Nazaré Vasconcelos (2), Valéria Monteiro (3), Valéria Parsekian (4), Elson Longo (5)

(1) Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão, Departamento Acadêmico de Eletroeletrônica, Av. Getúlio Vargas, 4, Monte Castelo, São Luís – MA, (98) 3218 9080, (98) 3218 9002, e-mail: jomar@cefet-ma.br

(2) Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão, Departamento Acadêmico de Química, e-mail: ndsocorro@cefet-ma.br

(3) Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, e-mail: valerialongo@liec.ufscar.br

(4) Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, e-mail: valeriam@power.ufscar.br

(5) Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, e-mail: elson@iq.unesp.br

RESUMO

Atualmente, observa-se o interesse de pesquisadores para o desenvolvimento de produtos destinados aos cuidados com os cabelos. Quando se trata de densidade de cargas em fibras de cabelo humano, observa-se que ainda há muito que se entender e estudar. Como exemplo tem-se, o estudo da distribuição do potencial elétrico em polímeros orgânicos ou material iônico não-condutor e como este contribui para as propriedades mecânica, óptica, de adesão e isolante. Neste trabalho a microscopia de força elétrica foi utilizada como uma nova proposta para investigar a densidade de carga em superfície de fibra de cabelo. Para este estudo, as fibras de cabelos foram tratadas ou não com poli dimetil dialil cloreto amônio (polyquaternium 6). As fibras foram submetidas aos seguintes tratamentos: cabelos virgens, cabelos virgens lavados com polyquaternium 1% e cabelos descoloridos lavados com polyquaternium 1%. Os cabelos virgens apresentaram uma distribuição de carga homogênea em suas superfícies. A análise dos cabelos virgens tratados com polyquaternium mostrou uma diminuição das cargas distribuídas nas superfícies, entretanto estas cargas se concentraram nas cutículas. Para os cabelos descoloridos observou-se uma diminuição de cargas nas superfícies e cutículas, indicando que o uso do polyquaternium é adequado para este tipo de cabelo. Das análises, pode-se concluir que a microscopia de força elétrica permite a verificação de alterações de cargas em fibra de cabelo humano e desta forma contribuir para desenvolvimento de novos produtos nesta área.

Palavras-chave: cabelo, microscopia de força elétrica, polyquaternium.

1. INTRODUÇÃO

Pesquisadores e cientistas vêm realizando constantes investigações para o desenvolvimento tecnológico de produtos para cuidados de cabelos, que atendam as expectativas do consumidor. Muitas das investigações têm focado o desenvolvimento efetivo de produtos cosméticos para o cabelo humano, e cientistas têm empregado uma variedade de métodos na tentativa de entender as alterações provocadas pelo uso de produtos cosméticos e de provar sua eficácia (MONTEIRO et al., 2003). O cabelo humano é estruturado em uma forma altamente organizada e resistente ao estímulo externo. Entretanto, mudanças morfológicas podem ocorrer durante a rotina diária de cuidados com os cabelos (OKAMOTO et al., 2003). Estas alterações influenciam nas propriedades físicas e em modificações no comportamento das cargas elétricas dos cabelos. Os estresses mecânicos e eletroquímicos induzem a formação de microcavidades dentro dos materiais poliméricos (CRINE, 1997). Os elétrons podem então mover sem se dispersar dentro das microcavidades, induzindo a uma degradação adicional. Isto levanta a possibilidade da formação de quantidades significativas de carbono e anions de oxigênio, provocando o estresse do polímero (ZHURKOV et al., 1972).

Neste trabalho, as densidades de cargas nas superfícies das fibras de cabelos virgens e de cabelos descoloridos, foram investigadas por microscopia de força elétrica. A microscopia de força atômica foi utilizada simultaneamente, para se estudar a topografia da superfície das fibras. Também foram investigados diferentes graus de densidade de carga devido à interação da sonda com o polímero catiônico (PQ-6), na superfície da fibra de cabelo.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os ingredientes catiônicos são altamente substantivos para o cabelo devido ao baixo ponto isoelétrico, ou seja, $pH = 3,67$ para cabelos não alterados por cosméticos e abaixo deste valor, para cabelos descoloridos. Portanto, para qualquer pH acima do ponto isoelétrico, a superfície do cabelo retém as cargas negativas e os ingredientes carregados positivamente (catiônicos) são então atraídos (ROBBINS, 1994). Muito freqüentemente, a componente ativa da formulação do condicionador é um composto quaternário catiônico polimérico (tais como, polyquaternium 6 ou monomérico (tais como, trimethyl ammonium bromide, CETAB), os quais têm uma grande afinidade com a superfície do cabelo, carregada negativamente. Estes condicionadores são adsorvidos fortemente por interações eletrovalentes com o grupo do ácido sulfônico, na superfície do cabelo. As interações entre o condicionador e a queratina da fibra podem levar a diferentes graus de reações na superfície da fibra do cabelo (RUETSCH, 2003). Jachowicz et al. (1985) estudaram a geração de carga estática em fibras de cabelos virgens e modificados pela técnica de rubbing, usando uma variedade de sondas de metal e polímeros.

Andre et al. (1999) estudaram a adsorção de polímeros do condicionador, utilizando a microscopia de força atômica (AFM) para caracterizar o complexo polímero/surfactante. Pfau et al. (1998) usou a AFM para caracterizar a adsorção e desorção de um conjunto de polímeros polyquaternium, em cabelo humano. Os resultados obtidos podem ser modelados como simples interações coulômbicas entre polímeros e cabelos. O fenômeno eletrostático em isoladores é conhecido a mais de quatro séculos, mas muitas dúvidas ainda não foram sanadas, por exemplo: como ocorre a distribuição de potenciais elétricos através dos polímeros orgânicos ou materiais iônicos não-condutivos, e como estes contribuem para as propriedades mecânica, óptica, adesão e isolante elétrico dos sólidos? (GALEMBECK et al., 2001).

Uma nova possibilidade de solução para estas questões foi criada recentemente, graças ao avanço da microscopia eletrônica (NONNENMACHER et al., 1991). A microscopia de força elétrica, por exemplo, mapeia a variação da diferença de potencial da energia entre a sonda e a amostra, devido à distribuição não uniforme das cargas e as variações da função de trabalho superficial (NYFFENEGGER et al., 1977).

Em relação aos dielétricos, deve-se considerar o quarto componente da polarização elétrica de um dielétrico ou isolante. Este componente é a polarização interfacial, que resulta do acúmulo de cargas, resultantes do fenômeno de migração e concentração de imperfeições tais como impurezas, defeitos, contorno de grãos, bordas das cutículas, e outros (ROBERT, 1988).

Uma análise por EFM foi realizada para detectar forças eletrostáticas. A variação das forças eletrostáticas na superfície das fibras de cabelos durante o escaneamento foi detectada e esta proporciona uma medida qualitativa da densidade de carga local (J. S. Vasconcelos et. al., dados ainda não publicados).

Quando uma tensão elétrica é aplicada entre a sonda e a amostra, surge uma capacitância devido à interação carga-carga. Esta capacitância pode ser determinada, considerando a força elétrica e a variação da capacidade de energia na fibra de cabelo, quando esta é submetida a uma tensão contínua. A força é dada por:

$$Força = \frac{q_s q_t}{4\pi\epsilon_0 z^2} + \frac{1}{2} \frac{dC}{dZ} (V_{aplicada} - V_{contato})^2 \quad [\text{Eq. 01}]$$

em que, q_s é a carga na superfície, q_t é a carga induzida na sonda, Z é a separação entre amostra e sonda, C é a capacitância entre a sonda e a amostra, $V_{aplicada}$ é a tensão aplicada na amostra, e $V_{contato}$ é a tensão de contato.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os cabelos caucasianos pretos, não tratados, foram obtidos da De Meo Brothers, New York, USA. Para este trabalho foram preparadas mechas de cabelos com aproximadamente 1,0 g e um comprimento de 25,0 cm. As amostras de cabelos foram pré-tratadas com 3% de lauril sulfato de amônio (LAS) a 25 C e secadas em ar.

3.1. Descoloração

A solução para descolorir foi preparada a partir de 6% de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em solução, com um concentrado de hidróxido de amônio em solução e persulfato de amônio em pó, com proporção em peso de 2:1:1, respectivamente. As mechas foram mergulhadas na solução preparada por 30 min, a 25 C. Após a descoloração, as mechas foram enxaguadas abundantemente em água destilada, lavadas com uma solução de LAS a 3%, e secas em ar. Este tratamento deixou as mechas com uma cor marrom claro e com tons avermelhados.

3.2. Tratamento

As mechas de cabelos virgens e descoloridas foram lavadas por cinco vezes com uma solução contendo 3% de PQ-6. A Figura 1 apresenta a estrutura do monômero do polímero PQ-6. O polímero PQ-6 é um homopolímero com um peso molecular médio de aproximadamente 10^5 e uma densidade de carga de aproximadamente 126.

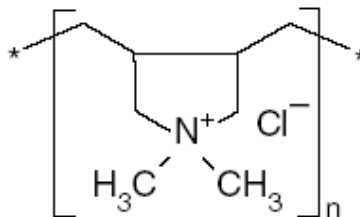


Figura 1. Polímero PQ-6.

As fibras de cabelos foram colocadas em contato com duzentos micro litros desta solução por 30 s, as quais foram enxaguadas em água destilada por 1 min e secas e ar. Este procedimento correspondeu a uma lavagem.

3.3. Microscopia de força atômica

O estudo de microscopia de força atômica foi realizado usando um microscópio Digital III, em condições atmosféricas e a temperatura ambiente. O modo contato foi utilizado para a obtenção das imagens. Para isto, foi utilizadas sondas de nitreto de silício montadas em cantilever com constante de força de 3,6 nN.

3.4. Microscopia de força elétrica

As medidas para microscopia de força elétrica foram realizadas em função da tensão elétrica aplicada na sonda e caracterizada pelo contraste do sinal de EFM, o qual é alterado com a interação da sonda com a amostra. O sinal de EFM é obtido pela variação da frequência ressonante na sonda. A tensão elétrica foi aplicada na sonda e as fibras de cabelos foram aterradas. A separação entre sonda e amostra, Z, foi de 25 nm. As medidas de EFM e AFM foram obtidas simultaneamente.

3.5. Tratamento estatístico

Os valores de rugosidade e espessura das camadas das cutículas foram tratadas estatisticamente, utilizando o software Prism_2.01 (GraphPad Prism version 4.00 for Windows, GraphPad Software, San Diego, CA, USA), usando a metodologia de Tukey. O símbolo P representa a probabilidade que um cabelo é estatisticamente igual ou diferente de outro cabelo. A variação do nível de confiança observado confirmou que os conjuntos de cabelos eram realmente diferentes (MONTEIRO et al., 2003).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 mostra imagens de AFM e EFM para cabelo virgem, e cabelo tratado com PQ-6. Observa-se que o cabelo virgem apresenta as camadas de cutículas uniformes, com forma regular, orientadas longitudinalmente e alinhadas ao longo do comprimento da fibra.

As imagens de EFM mostram a variação do acúmulo de cargas negativas, variando de magenta (mais cargas acumuladas) para vermelho (menos cargas acumuladas) e cargas positivas variando de verde (mais positiva) para amarelo (menos positiva). Neste experimento, a tensão elétrica aplicada foi de 0 V. A Figura 2B apresenta a imagem de EFM de um cabelo virgem com uma distribuição homogênea de cargas negativas e positivas na superfície e um pequeno acúmulo de cargas negativas nas cutículas. A presença destas cargas é atribuída aos aminoácidos da estrutura do cabelo. As bordas das cutículas são mais susceptíveis ao acúmulo de cargas porque esta é uma região interfacial e, portanto propícias à concentração de defeitos.

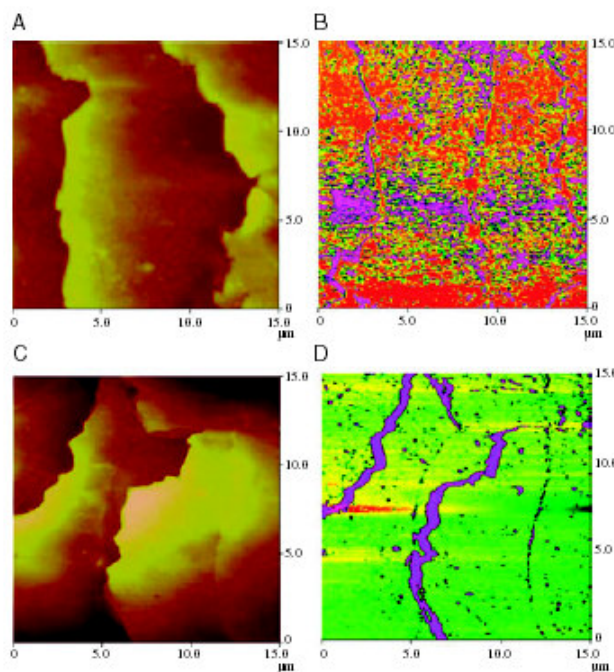


Figura 2. Imagens de AFM e de EFM para: cabelos virgens (A e B) e cabelos virgens tratados com PQ-6, (C e D), respectivamente.

A Figura 2C mostra a imagem de AFM de um cabelo virgem tratado com PQ-6, revelando uma morfologia semelhante à da Figura 2A, embora a rugosidade da fibra seja menor, como mostrado na Figura 3. Esta redução de rugosidade pode ser atribuída a deposição de polímero na superfície das fibras de cabelos. A rugosidade média, R_m , é usada, devido ao fato de ser o parâmetro tradicional para representar a rugosidade de superfícies. As rugosidades das superfícies dos cabelos nas várias imagens de AFM foram calculadas para três regiões distintas, utilizando o software Nanoscope, que também foi usado para avaliar a espessura da cutícula baseada na análise da seção transversal. A espessura da cutícula foi calculada medindo-se a distância dos picos máximos em cada seção transversal, nos diferentes perfis (Figura 4). O procedimento para o seccionamento transversal é mostrado na Figura 5. Uma menor espessura da cutícula foi observada para o cabelo virgem tratado com polímero, o que evidencia a deposição de um filme polimérico na superfície do cabelo tratado. Entretanto, outras informações são necessárias para definir como ocorre a deposição do polímero na superfície do cabelo, ou seja, o polímero se deposita de forma homogênea em toda superfície do cabelo ou a deposição acontece em regiões específicas?

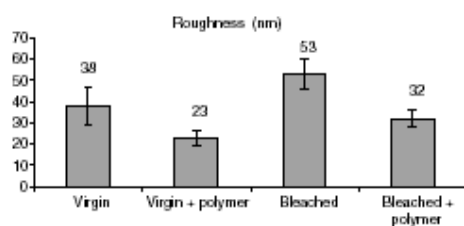


Figura 3. Rugosidades das cutículas para cabelos submetidos a diferentes tratamentos. Testes de comparação de múltiplos de Tukey: virgem x virgem + polímero ($P < 0.001$); Descolorido x descolorido+polímero ($P < 0.001$).

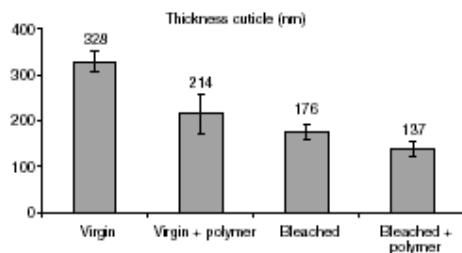


Figura 4. Espessuras das fibras de cabelos submetidos a diferentes tratamentos. Testes de comparação de múltiplos de Tukey: virgem x virgem + polímero ($P < 0.001$); Descolorido x descolorido+polímero ($P < 0.001$).

Uma resposta para esta questão pode ser obtida pela análise da imagem de EFM, para a fibra de cabelo tratada com polímero, Figura 2D. Como pode ser vista, a imagem difere significativamente da apresentada na Figura 2B. A deposição de polímero na superfície do cabelo altera completamente a distribuição de carga na fibra. Esta imagem revela duas regiões muito distintas: nas bordas das cutículas ocorre a acumulação de cargas negativas (magenta), enquanto que na superfície há uma mínima presença de cargas positivas (verde). O acúmulo de cargas negativas e positivas, indica a presença de barreiras de potencial no material (J. S. Vasconcelos, dados ainda não publicados). O polímero comercial PQ-6 é catiônico e interage com as regiões aniônicas das fibras dos cabelos, em verde na imagem de EFM. As regiões onde o polímero catiônico não foi depositado apresentam-se mais negativamente carregadas. Esta suposição leva a assumir que, nas regiões em que o polímero não foi depositado, ocorre uma migração de cargas devido a intensificação de cargas negativas nestas regiões. Estas regiões são as bordas das cutículas. Uma explicação para o fato que as bordas das cutículas deveriam interagir preferencialmente com o polímero catiônico, é que este pode ser um obstáculo físico a aderência do polímero. Isto dificultaria a adsorção de polímero nas partes mais baixas das cutículas, devido sua topografia e espessura do cabelo virgem (ver imagem ampliada para 300 nm, Figura 4).

A Figura 2D mostra exatamente como o polímero é distribuído na superfície da fibra de cabelo. Nesta figura observa-se claramente, na superfície das cutículas, a formação de um filme descontínuo do polímero.

A Figura 6 apresenta imagens de AFM e EFM para cabelos descoloridos, e cabelos descoloridos tratados com PQ-6. A morfologia revelada nas imagens de AFM indica que as camadas de cutículas no cabelo descolorido (Figura 6A) submeteram-se a um processo de fragmentação, extração e erosão, resultando em ressecamento e grande susceptibilidade a outros efeitos prejudiciais, os quais podem envolver grandes segmentos ou seções do cabelo. A rugosidade da superfície, calculada como descrito anteriormente, aumentou com o processo de descolorimento, como mostrado na Figura 3. Na avaliação das espessuras das cutículas observou-se um valor mais baixo em relação aos cabelos virgens. Esta observação é consistente com a destruição das camadas e estruturas das cutículas devido a deterioração de proteínas, que causa a redução da espessura das cutículas.

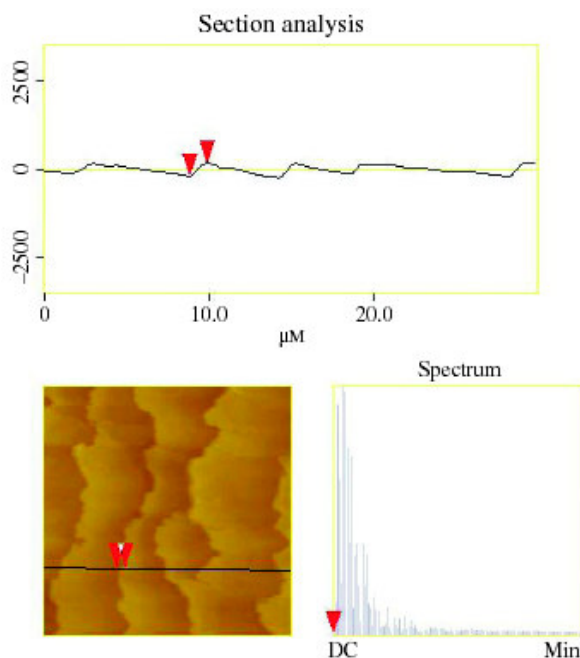


Figura 5. Análise da seção transversal da cutícula.

A composição do aminoácido presente na fibra de cabelo humano, quando descolorido, é descrito na literatura. Estes dados sugerem que as diferenças químicas primárias entre cabelos descoloridos e cabelos virgens são: menor conteúdo de cistina, elevado conteúdo de ácido cistéico, e menor quantidade de tirosina e metionina em cabelos descoloridos. Isto sugere que a reação de agentes descolorantes com proteínas do cabelo humano ocorre primariamente nas ligações dissulfeto (ROBBINS, 1994).

A Figura 6 mostra a imagem de AFM de um cabelo descolorido, revelando que a fibra descolorida contém uma alta concentração de cargas negativas nas bordas das cutículas. Isto indica que a degradação da cistina ocorre preferencialmente nas bordas das cutículas, que é a região de interface. A concentração de cargas nesta região é a confirmação visual desta degradação. As cargas negativas são sítios aniônicos na superfície da fibra e evidencia o ácido cistéico e outros produtos de degradação.

Quando as fibras de cabelos descoloridos foram tratadas com polímero, a aparência geral da integridade de cutículas pareceu melhorada, como resultado da deposição de polímero na superfície, Figura 6C. A adsorção de polímero na fibra de cabelo reduz sua rugosidade (Figura 3) e por sua vez, a porosidade. O baixo valor de espessura do cabelo tratado é resultado desta deposição. Mais uma vez, observa-se que as imagens de AFM, espessura e rugosidade das cutículas não fornecem informações suficientes sobre a distribuição de polímeros nas fibras de cabelos.

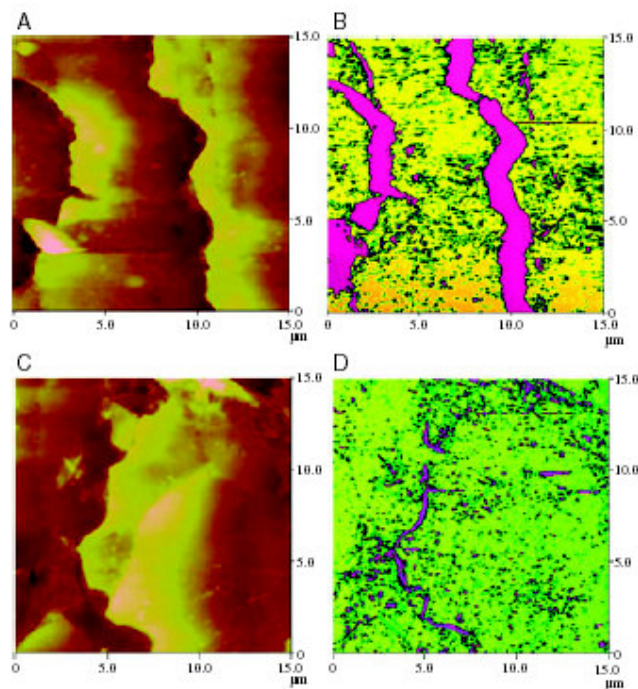


Figura 6. Imagens de AFM e de EFM para: cabelos descoloridos (A e B) e cabelos descoloridos tratados com PQ-6, (C e D), respectivamente.

A imagem de EFM, Figura 6D, indica uma considerável mudança na distribuição de carga, com uma quase total ausência de acúmulo de cargas negativas, devido a interação do polímero catiônico com os sítios aniônicos criados com o processo de descoloração. A recuperação do polímero na fibra é praticamente completa. A deposição é homogênea, mas não contínua, com poucas cargas negativas distribuídas pontualmente ao longo do filme. Diferente dos cabelos virgens, as cutículas dos cabelos descoloridos são menos espessas (em torno de 175 nm, Figura 4) e mostra um considerável acúmulo de cargas negativas nas bordas, fisicamente e quimicamente facilitando a adesão de polímero nas bordas das cutículas. A penetração de componentes de baixo peso molecular dos compostos condicionadores catiônicos dentro das regiões entre as cutículas leva surgimento de um filme na base da cutícula (RUETSCH et al., 2003). Portanto, o tratamento com polímero é mais efetivo em cabelos degradados, que têm um grande número de sítios ativos aniônicos para interação, com baixa espessura de cutícula e rugosidade alta.

5. CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho demonstraram com sucesso que as técnicas de EFM podem ser usadas para detectar as variações locais de densidade de carga em fibras de cabelos para um domínio de dimensões da ordem de micro a nano metro. Entretanto, os valores de espessura das cutículas e rugosidade das fibras, obtidos por intermédio das imagens de AFM, não fornecem informações suficientes sobre a distribuição do polímero nas fibras. Por outro lado, as imagens de EFM revelam claramente a degradação da distribuição de polímeros nas fibras.

O comportamento das cargas superficiais das fibras de cabelos, sujeitas a tratamentos diferentes, pode ser eficientemente monitorados por intermédio desta técnica. Neste trabalho demonstramos que a distribuição do polímero varia, dependendo da distribuição inicial das cargas nas superfícies das fibras de cabelo e das condições iniciais da rugosidade e espessura das cutículas. O tratamento é mais eficiente em cabelos danificados, devido a maior quantidade de sítios aniônicos ativos, que interagem com o polímero e sua topografia, o que facilita a adsorção nas cutículas.

Considerando as vantagens observadas, a microscopia de força elétrica é uma candidata a ser uma técnica ideal para o estudo de distribuição de cargas, interação de produtos e componentes cosméticos com as fibras de cabelos.

6. REFERÊNCIAS

- ANDRE, V., NOREMBERG, R., HOSSEL, P. AND PFAU, A. **The role of polymer-surfactant interactions in the adsorption process of hair-conditioning polymers.** Macromol. Symp. 145, 169–179 (1999).
- CRINE, J.P. **Molecular model to evaluate the impact of aging on space charges in polymer dielectrics.** IEEE Trans. Dielect. El. In. 4, 487–495 (1997).
- GALEMBECK, F., COSTA, C.A.R., GALEMBECK, A. AND SILVA, M.C.V.M. **Supramolecular ionics: electric charge partition within polymers and other non-conducting solids.** Natl. Acad. Bras. Cienc. 74 (4), 495–510 (2001).
- JACHOWICZ, J., WIS-SUREL, G. AND GARCIA, M.L. **Relationship between triboelectric charging and surface modifications of human hair.** J. Soc. Cosmet. Chem. 36, 189–212 (1985).
- MONTEIRO, V.F., PINHEIRO, A.S., LEITE, E.R. et al. **UV radiation: aggressive agent to the hair – AFM, a new methodology of evaluation.** J. Cosmet. Soc. 54, 271–281 (2003).
- NONNENMACHER, M., O'BOYLE, M.P. AND WICKRAMASINGHE, H.K. **Kelvin probe force microscopy.** Appl. Phys. Lett. 58, 2921–2923 (1991).
- NYFFENEGGER, R.M., PENNER, R.M. AND SCHIERLE, R. **Electrostatic force microscopy of silver nanocrystals with nanometer-scale resolution.** Appl. Phys. Lett. 71, 1878–1880 (1997).
- OKAMOTO, M., YAKAWA, R., MAMADA, A. et al. **Influence of internal structures of hair fiber on hair appearance. III. Generation of light-scattering factors in hair cuticles and the influence on hair shine.** J. Cosmet. Sci. 54, 353–366 (2003).
- PFAU, A., HOSSEL, P., VOGT, S., SANDER, R. AND SCHREPP, W. **The interaction of cationic polymers with human hair.** Macromol. Symp. 126, 241–252 (1998).
- ROBBINS, C.R. **Chemical and physical behavior of human hair**, 3rd edn, pp. 269–277. Springer-Verlag, New York (1994).
- ROBERT, P. **Electrical and magnetic properties of materials**, 300 pp. Artech House, Norwood (1988).
- RUETSCH, S.B., KAMATH, Y.K., KINTRUP, L. AND SCHWARK, H.J. **Effects of conditioners on surface hardness of hair fibers: an investigation using atomic force microscopy.** J. Cosmet. Sci. 54, 579–588 (2003).
- ZHURKOV, S.N., ZAKREVSK, V.A., KORSUKOV, V.E. AND KUKSENKO, V.S. **Mechanism of submicrocrack generation in stressed polymers.** J. Polym. Sci. (A2) 10, 1509–1520 (1972).

7. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as agências de fomento à pesquisa: CNPq, CAPES, e FAPESP.

Aos A. S. Pinheiro e D. Terci da Kosmoscience Ciência & Tecnologia Cosmética LTDA, C. A. Paskocimas do Departamento de Engenharia Mecânica da UFRN, E. R. Leite do Departamento de Química da UFSCar e a J. A. Varela do Departamento de Físico química da UNESP/Ar, pelas contribuições neste trabalho.