

PREPARAÇÃO DE CABELO CAUCASIANO COMO MATERIAL CARBONOSO.

G.C. Blanco^{1,*}; A. R. Castilho¹; J.S. Marcuzzo¹; M.R. Baldan¹

¹ Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
Av. dos Astronautas, 1.758 - Jardim da Granja, São José dos Campos - SP,
CEP.: 12227-010, Brasil.
Telefone: (12) 3208-7374
[*blanco.sjc@gmail.com](mailto:blanco.sjc@gmail.com)

RESUMO: Esse trabalho apresenta as etapas de preparação do cabelo caucasiano, uma alternativa de matéria prima de baixo custo, para posterior carbonização e sua transformação como material carbonoso. Algumas das etapas consistem na conversão do cabelo em feltro e a posterior oxidação que tem o objetivo de eliminar o córtex, permitindo obter fibras ocas e posterior material carbonoso. Tais condições indicam que o cabelo caucasiano pode tornar-se uma fibra de carbono de alta e rápida capacidade de adsorção para futura utilização como filtro molecular.

PALAVRAS-CHAVE: cabelo; oxidação térmica; fibra de carbono.

ABSTRACT: This work presents the steps of preparation of caucasian hair as an alternative raw low cost material, for carbonization and transformation as carbon material. Some of the steps are the conversion of the hair into felt and the subsequent oxidation that has the objective of eliminate the cortex, allowing to obtain hollow fibers and later carbon material. Such conditions indicate that caucasian hair can become a carbon fiber with high and fast adsorption capacity for future use as a molecular filter.

KEYWORDS: hair; thermal oxidation; carbon fiber

1. INTRODUÇÃO.

O carbono ativado (CA) é um dos materiais adsorventes mais utilizados devido a sua ampla capacidade de atuação, que vai desde tratamento de água e águas residuais à peneira molecular. Muitos estudos utilizam a natureza fibrosa proveniente de biomassa para produzir fibras de carbono. Os precursores orgânicos podem ser juta, coco, cânhamo, linho, coir, fibras naturais de seda e os sintéticos podem ser provenientes de resinas fenólicas, poliamidas, poliácridonitrila (PAN) entre outros. Tais precursores podem ser transformados em tecidos ou feltros, facilitando a manipulação. (DARMSTADT; RYONG; RYOO, 2008; MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

Nos últimos anos, estudos mostram a conversão da lã de ovelha em pó fino de CA. Sua estrutura bi-componente, com um córtex cercado por uma camada de cutícula, baixo conteúdo orgânico volátil e alto teor de carbono fixo apontam boas aplicações relacionadas à adsorção (CHEN et al., 2013).

O Cabelo humano é uma fibra semelhante a lã de ovelha e está disponível como resíduo gerado em salões de beleza. O interesse mais comum, quando falamos em cabelo, é no crescimento, tipos e cuidados, mas também é um importante biomaterial composto em média de 51% de carbono, 17% de nitrogênio, 21% de oxigênio, 6% de hidrogênio, 5% de enxofre e vestígios de metais. De uma maneira mais ampla, a fibra capilar é composta de proteínas queratínicas, água, lipídios,

pigmento e oligoelementos (ROBBINS, 2012) é um material complexo não homogêneo que pode ser associado a um polímero (SAXENA et al., 2011).

O corpo da fibra capilar é dividido em três principais regiões: medula (quando presente), córtex e cutícula, representadas pelo diagrama esquemático da Figura 1. Essas regiões são diferenciadas principalmente pelo tipo de proteína que cada uma é composta. Seu diâmetro pode variar de 45 a 110 μm (BHUSHAN, 2010; JOLLES, 1997; ROBBINS, 2012).

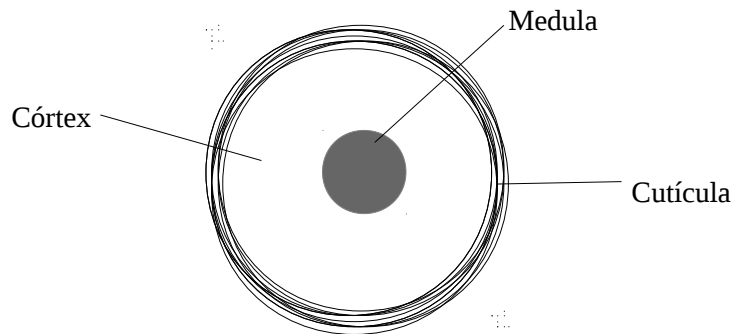


Figura 1. Representação esquemática de um corte transversal de uma fibra capilar com medula.

Fonte: autor

A medula é constituída por células solidificadas e pode ser encontrada no cabelo submersa no centro do córtex. Quando presente na fibra capilar encontra-se em duas formas: cilíndrico ao longo da fibra ou intermitente, além destas formas, também é classificada como medula grossa ou fina. Em ambos os casos podem conter ar em seu interior. Segundo Wagner (2006), a medula possui caráter físico-químico que não contribui significativamente para as características da fibra capilar, a não ser pelo fato de que as fibras que contêm medula são de maior diâmetro que as fibras em que a medula encontra-se ausente.

O córtex ocupa maior parte da fibra capilar e é dividido ainda em ortocórtex e paracórtex, que dependendo do local em que se encontram são responsáveis pela curvatura da fibra capilar (JOLLES, 1997; LEWIS; RIPPON, 2013; ROBBINS, 2002). Ambos, ortocórtex e paracórtex, possuem células corticais rodeadas por materiais de ligação intercelular conhecidos na literatura como CMC (do inglês Cell Membrane Complex para o Português Complexo da Membrana Celular). Cada célula cortical é formada de um conjunto de macro-fibrilas e cada macro-fibrila contém sub-filamentos denominadas micro-fibrilas, conhecidas também como IF (do inglês intermediate filaments para o português Filamentos Intermediários). É também no córtex, entre as macro-fibrilas, que são encontrados os grânulos do pigmento melanina, que são responsáveis pela coloração da fibra capilar.

A cutícula está presente em toda fibra capilar que é composta por células sobrepostas cobrindo o córtex. Na literatura é comparada como escamas que direciona-se do folículo do couro cabeludo para a ponta (SWIFT; BEWS, 1974a) é considerada muito resistente e é a primeira parte da fibra capilar a sofrer agressões físicas e químicas. Sua espessura pode variar com a quantidade, sendo que nas fibras capilares podem ser encontrados de 5 a 10 células cuticulares sobrepostas. A cutícula é transparente e suas funções podem ir além da proteção do córtex, como por exemplo, dar brilho e melhorar a penteabilidade do cabelo.

Cada célula cuticular ou cada escama da cutícula ainda são subdivididas em mais 6 regiões que reagem de diferentes formas à: surfactantes (xampus) e processos químicos como permanente, alisamento, descoloração e até mesmo à água e à temperatura. Cada camada recebe um nome de acordo com sua conformação lipo-proteica, como mostra a Figura 2.

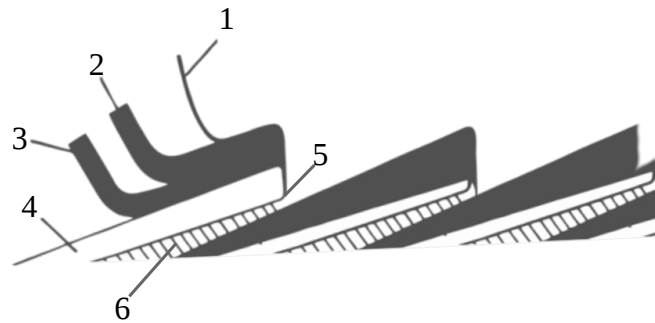


Figura 2 . Esquema demonstrativo das camadas da cutícula: 1- Epicutícula, 2- Camada-A, 3- Exocutícula, 4- endocutícula, 5- CMC (Camada interna e 6-Complexo da membrana celular). Adaptado de (ROBBINS, 2012).

A Epicutícula é a camada lipoprotéica fibrosa que cobre cada “escama”. Esta por sua vez é coberta por lipídios (ácidos graxos) cujas ligações são covalente (tiol Ester). Isto garante as propriedades hidrofóbicas e resistência química da cutícula. Por conter material de membrana, a Epicutícula é apresentada na literatura, como membrana celular ou camada F (MCMULLEN; KELTY, 2007). Esta camada possui cerca de 10 a 15 nm sendo ~1 nm camada lipídica, que por sua vez é composta por ácidos graxos com predominância de 18-MEA (ácido Metileicosanóico) e o restante formado por proteínas fortemente reticuladas sendo proteínas da família KAP’s 5 e/ou 10, dessas aproximadamente 51% UHSP (do inglês Ultra High Sulfur Protein para o português Proteínas com Ultra Alto Teor de Enxofre) (NATARAJAN; ROBBINS, 2010; NIERSTRASZ; CAVACO-PAULO, 2010; ROBBINS, 2010).

A Camada-A encontra-se logo abaixo da membrana (Epicutícula) e sua espessura é de aproximadamente 110 nm. Estudos estão sendo discutidos, e apontam que é composta por KAP’s das famílias 5 e 10 com homologias em KAP’s das famílias 4 e 12 (HILTEBEITEL; MILLER, 1998; JOLLES, 1997; ROBBINS, 2002; SWIFT; BEWS, 1974b).

Com caráter hidrofóbico, alta resistência mecânica e resistência física, é fortemente reticulada através de ligações de cistina (características de reações com dissulfureto) e também através de ligações isopeptídicas (características de reações de glutamina com lisina, influenciada por uma enzima transglutaminase).

A Exocutícula está logo abaixo da Camada-A e é amorfa. Em uma mesma célula cuticular sua espessura pode variar de 150 a 200 nm e praticamente não há ligações cruzadas isopeptídicas (JOLLES, 1997; SWIFT, 1999).

Subsequente a Exocutícula encontra-se a Endocutícula. Em cada célula cuticular pode variar de 50 nm a 300 nm de espessura (BIRCH; MESSENGER; MESSENGER, 2010). Consiste nos resíduos celulares remanescentes da Camada-A e da Exocutícula. Porém, em comparação com estas camadas, é relatada a ausência de ligações cruzadas intermoleculares de cistina e também de ligações isopeptídicas. Ademais é considerada como a camada mais fraca a ataques químicos e/ou físicos, além de ter elevado grau de dilatação em água por conter altos níveis de aminoácidos

polares (ácido e básico) (LEWIS; RIPPON, 2013; ROBBINS, 2002). Os componentes residuais citoplasmáticos são quimicamente e morfológicamente distintos. Pela dificuldade na segregação/isolação desta camada, sabe-se, por enquanto, apenas que a proteína de ligação de cálcio, rica em cisteína relatada como S100A3, é encontrada na Endocutícula e também na matriz interna macrofibrilar situada no córtex (BIRCH; MESSENGER; MESSENGER, 2010; KIZAWA; UCHIWA; MURAKAMI, 1996; TAKIZAWA et al., 1999; YAMAGUCHI; KIZAWA, 2000).

A Camada interna é constituída de um material semelhante a Exocutícula e atua como suporte para os lipídios de uma das camadas do CMC, com espessura variando de 20-40 nm. O Complexo da Membrana Celular (CMC) possui estrutura lamelar que consiste em outras três camadas intituladas: Camada- β Superior, Camada- δ e Camada- β Inferior (BHUSHAN, 2010). O CMC possui a principal função de unir as células cuticulares entre si, além de unir as células cuticulares com o córtex e também as células corticais entre elas mesmas. Por isso, são diferenciados pelo contato de suas interfaces: CMC Cutícula/Cutícula, CMC Cutícula/Córtex e CMC Córtex/Córtex (ROBBINS, 2002). Esta região apresenta baixo teor de cistina e consequentemente menor quantidade de ligações reticuladas, sendo então mais vulneráveis a ataques físico-químicos (JOLLES, 1997; SMITH; SWIFT, 2005; SWIFT, 1999; SWIFT; BEWS, 1974b).

As proteínas relacionadas pertencem aos grupos da escleroproteína e são compostos extremamente resistentes à ação de agentes físicos, químicos e biológicos (MASIH; SINGH, 2014). Essa propriedade robusta assegura ao cabelo persistir em diversos tipos de ambientes deposicionais (BIRCH; MESSENGER; MESSENGER, 2010) e por isso é considerado um material residual encontrado em efluentes ou em resíduos urbanos causando diversas questões ecológicas (VERMA; SINGH, 2016).

Atualmente muitos pesquisadores direcionam pesquisas com o intuito de buscar soluções para diversos problemas ambientais e diminuição de resíduos, sejam sintéticos ou orgânicos. As fibras capilares como resíduos orgânicos apresentam potencial de aproveitamento como material carbonoso. Este trabalho apresenta a transformação do cabelo caucasiano em material oxidado para posterior carbonização, visando ser um material precursor alternativo para fabricação de fibras de carbono.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação do feltro

Em todo trabalho foi utilizado cabelo padrão da cor castanha escura. Trata-se de um cabelo cujas propriedades podem ser tomadas como universalmente representativas. Este cabelo é internacionalmente conhecido como de origem caucasiana, natural, ou seja, jamais submetido a qualquer processamento químico (descoloração, permanente, alisamento ou tingimento). Os fios, oriundos de um mesmo couro cabeludo, foram fornecidos por Studio Tata Blanco. A mecha com comprimento de 20cm, foi lavada com xampu anti resíduos e seca ao ar. Após a secagem, foi submetida ao processo de feltragem manual. Neste processo, o cabelo foi colocado sobre uma superfície esponjosa e com auxílio de uma agulha apropriada, feltrou-se até obter uma estrutura firme como um feltro em formato ovalado de cerca de 20 x 10 cm, conforme apresentado na Figura 3.



Figura 3 . Feltro de cabelo caucasiano.

2.2. Etapa de Oxidação

O feltro de cabelo foi cortado em formato retangular com aproximadamente de 40,3 x 34,6 mm. A amostra foi pesada e posteriormente colocada em um forno tubular, da marca EDG, modelo HI40, dentro de um tubo de quartzo para oxidação à temperatura de 300 °C , velocidade de 5 °C/min e tempo de patamar de 120 min.

2.3. Avaliação morfológica da superfície por Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo

A amostra de feltro de cabelo foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FEG), marca TESCAN e modelo VEGA 3. Nesta técnica, foi analisada a topografia externa e a seção transversal dos filamentos das fibras.

2.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Para obtenção de imagens de microscopia de força atômica (AFM) foi utilizado o equipamento da marca Veeco®, modelo Mulf Mold 5. As imagens foram obtidas pelo modo contato, utilizando-se agulha de nitreto de silício com constante de força de 0,036 Nm⁻¹. As micrografias foram obtidas com comprimento de varredura de 2x2 µm e resolução de 512 x 512 Px.

3. RESULTADOS

3.1. Análise morfológica

A avaliação por FEG-SEM mostrou-se bastante eficiente para a estimativa do grau de modificações morfológicas da parte externa e interna causadas pelo processo de oxidação. Nas Figuras 4(a), 4(b) e 4(c) podem ser observadas estruturas mais preservadas, maciças e sem defeitos, típico de um cabelo saudável, com regiões tanto da cutícula quanto do córtex muito bem definidas comparadas com as imagens 4(d), 4(e) e 4(f).

As imagens 4(d), 4(e) e 4(f), referentes a fibra oxidada, mostram a ausência do córtex em seu interior. A falta do córtex é esperada uma vez que, o processo de oxidação volatiliza algumas estruturas tornando a fibra oca em formato de tubo (CHEN et al., 2013). Também é possível visualizar que as cutículas aparentam estar fundidas. Contudo, não é possível afirmar pela micrografia apresentada que haja uma superfície porosa.

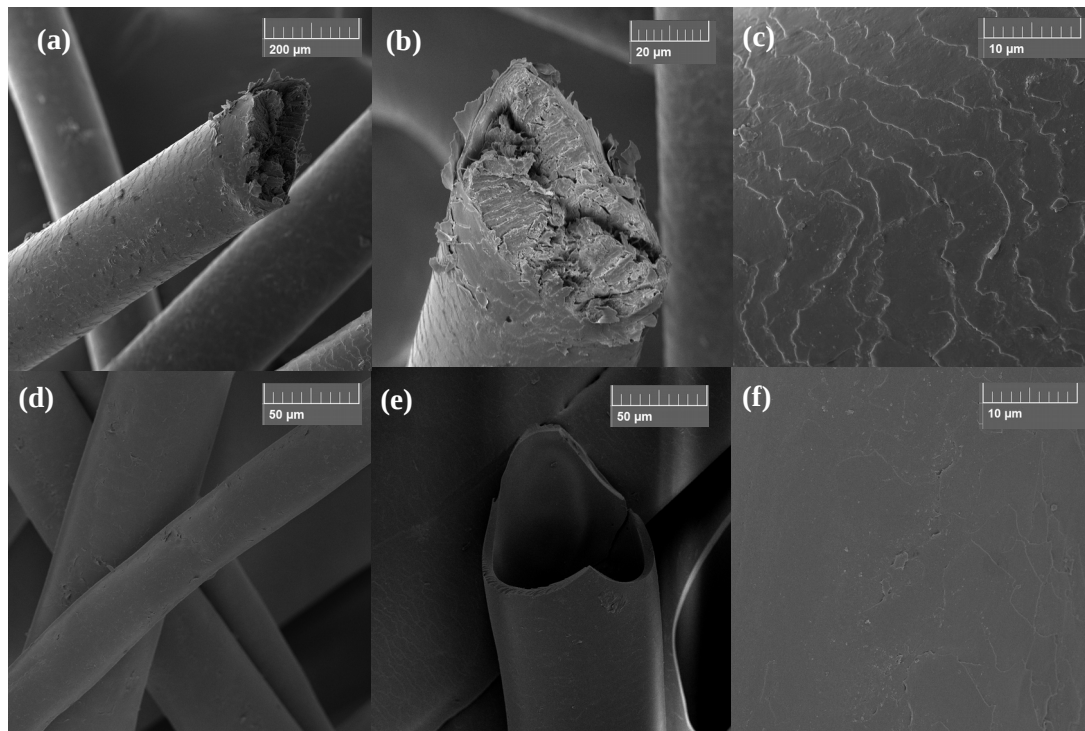
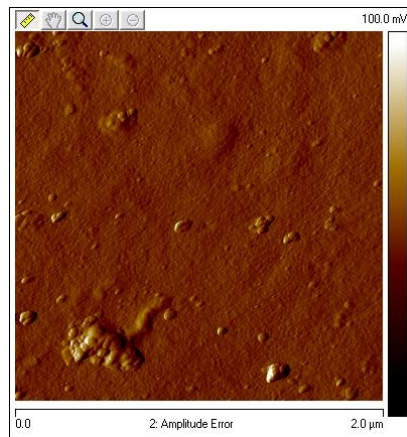


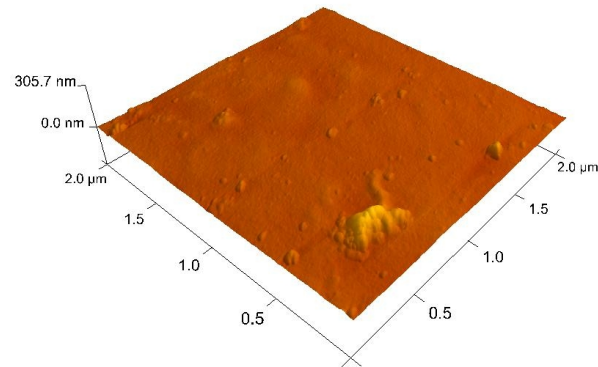
Figura 4 . Imagens obtidas de FEG-SEM da amostra de feltro de cabelo caucasiano natural antes e depois do processo de oxidação. (a) e (c) parte externa da fibra antes, (b) parte interna da fibra antes (d) e (f) parte externa da fibra depois, (e) parte interna da fibra depois.

Afim de conhecer topograficamente a superfície das amostras, foram realizadas análises de AFM. A cor da imagem não tem nenhuma relação com a estrutura analisada, apenas foi uma das opções escolhidas do programa para a representação desta amostra. Deve-se levar em conta a intensidade da cor, pois os pontos mais claros indicam menores distâncias entre o cantilever e amostra durante a varredura.

Nas Figuras 5(a) e 5(b) podem ser observadas a imagem 2D e a imagem 3D respectivamente, com dimensão de $4 \mu\text{m}^2$ da superfície da fibra de cabelo oxidada. Na superfície é notável a presença de algumas estruturas arredondadas com diâmetro equivalente médio de aproximadamente 50 nm. Estas estruturas podem ter surgido devido a possíveis erosões causadas pelo processo de oxidação. Também é possível perceber que a superfície encontra-se íntegra e livre de defeitos (fissura, descontinuidades), além disso a rugosidade média aritmética encontrada foi de 3,87 nm.



(a)



(b)

Figura 5. Imagens de microscopia de força atômica (AFM) da superfície da fibra de cabelo oxidada à 300 °C. (a) imagem 2D e (b) imagem 3D.

3. CONCLUSÕES

O trabalho de feltragem e oxidação apresentaram resultados satisfatórios para sua conversão em material ativado filamentar.

Após a oxidação, o cabelo caucasiano em questão, manteve sua estrutura dimensional e houve a perda de medula. Além disso, apresentou uma superfície íntegra com ausência de danos aparente.

Os resultados indicam que o cabelo humano caucasiano é promissor como material ativado após o processo de conversão.

6. REFERÊNCIAS

BHUSHAN, Bharat. **Biophysics of Human Hair**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-15901-5>>

BIRCH, M. P.; MESSENGER, J. F.; MESSENGER, A. G. **Aging Hair**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. v. 144 Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1046/j.1365-2133.2001.04018.x>>

CHEN, W. et al. Activated carbon powders from wool fibers. **Powder Technology**, [s. l.], v. 234, p. 76–83, 2013.

DARMSTADT, Hans; RYONG, R.; RYOO, Ryong. Adsorption on Ordered Porous Carbons. **Adsorption by Carbons**, [s. l.], p. 455–477, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com.openathensproxy.aston.ac.uk/science/article/pii/B9780080444642500225>>

HILTEBEITEL, Alf.; MILLER, Barbara D. **Hair: Its power and meaning in Asian**

cultures. [s.l: s.n.].

JOLLES, Pierre. **Formation and Structure of Human Hair**. Birkhäuser. v. 67
Disponível em: <<http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/004051759706701110>>

KIZAWA, Kenji; UCHIWA, Hideyo; MURAKAMI, Umeji. Highly-expressed S100A3, a calcium-binding protein, in human hair cuticle. **Biochimica et Biophysica Acta - Molecular Cell Research**, [s. l.], v. 1312, n. 2, p. 94–98, 1996.

LEWIS, David M.; RIPPON, John a. **The Coloration of Wool and other Keratin Fibres**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/9781118625118>>

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Porosity in Carbons : Modeling. **Activated Carbon**, [s. l.], p. 87–142, 2006.

MASIH, Harison; SINGH, Sandeep. Degradation of Keratinous Waste Products by Keratinolytic Bacteria Isolated from soil. [s. l.], v. 3, n. 7588, p. 7588–7595, 2014.

MCMULLEN, Roger L.; KELTY, Stephen P. Molecular dynamic simulations of eicosanoic acid and 18-methyleicosanoic acid langmuir monolayers. **Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 111, n. 37, p. 10849–10852, 2007.

NATARAJAN, Upendra; ROBBINS, Clarence. The thickness of 18-MEA on an ultra-high-sulfur protein surface by molecular modeling. **Journal of cosmetic science**, [s. l.], v. 61, n. December, p. 467–477, 2010.

NIERSTRASZ, V. A.; CAVACO-PAULO, A. **Advances in textile biotechnology**. [s.l: s.n.].

ROBBINS, C. The cell membrane complex: Three related but different cellular cohesion components of mammalian hair fibers. **International journal of cosmetic science**, [s. l.], v. 32, n. August, p. 235, 2010.

ROBBINS, Clarence R. **Chemical and Physical Behavior of Human Hair**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-25611-0>>

SAXENA, Mohini et al. Composite Materials from Natural Resources: Recent Trends and Future Potentials. **Advances in Composite Materials - Analysis of Natural and Man-Made Materials**, [s. l.], 2011. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/advances-in-composite-materials-analysis-of-natural-and-man-made-materials/composite-materials-from-natural-resources-recent-trends-and-future-potentials>>

SMITH, James R.; SWIFT, J. Alan. Maple syrup urine disease hair reveals the importance of 18-methyleicosanoic acid in cuticular delamination. **Micron**, [s. l.], v. 36, n. 3, p. 261–266, 2005.

SWIFT, J. A. Human hair cuticle' Biologically conspired to the owner's advantage. **Int. J. Cosmet. Sci.**, [s. l.], v. 50, n. 1, p. 23–47, 1999.

SWIFT, J. A.; BEWS, B. The chemistry of human hair cuticle - I: A new method for the physical isolation of cuticle. **Journal of the Society of Cosmetic Chemistry**, [s. l.], v. 25, p. 13–22, 1974. a.

SWIFT, J. a; BEWS, B. Chemistry of Human Hair Cuticle - II: Isolation and Amino-Acid Analysis of Cell-Membranes and a-Layer. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, [s. l.], v. 25, p. 355–366, 1974. b.

TAKIZAWA, Takami et al. Ultrastructural localization of S100A3, a cysteine-rich, calcium binding protein, in human scalp hair shafts revealed by rapid-freezing immunocytochemistry. **Journal of Histochemistry and Cytochemistry**, [s. l.], v. 47, n. 4, p. 525–532, 1999.

VERMA, Akarsh; SINGH, V. K. Human Hair: A Biodegradable Composite Fiber–A Review. **International Journal of Waste Resources**, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 2–5, 2016. Disponível em: <<https://www.omicsonline.com/open-access/human-hair-a-biodegradable-composite-fiber--a-review-2252-5211-1000206.php?aid=71145>>

WAGNER, Rita de Cássia Comis. Tese de Doutorado A estrutura da medula e sua influência nas propriedades mecânicas e de cor do cabelo. [s. l.], p. 95, 2006. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/250472>>

YAMAGUCHI, Masahito; KIZAWA, Kenji. damage emphasizing the loss of S ' 100Aa from cuticle. [s. l.], v. 25, n. February, p. 15–25, 2000.