

# 胡桃醌染发动力学及热力学研究

訾慧敏, 王建国, 陶涵清, 张昕昕, 郝泽坤, 史宏艺, 高海燕\*

江南大学化学与材料工程学院, 无锡 214122

**摘要:** 本文探究了天然染料胡桃醌与头发相互作用的吸附动力学及热力学, 探究其染色机理。结果表明, 染发过程中, 头发对胡桃醌的吸附符合拟二级动力学模型, 且染色速率和染色平衡吸附量均随着温度的升高而增大, 在 333 K 下头发对胡桃醌的平衡吸附量最大, 为 18.957 mg/g。通过实验和理论结合发现, Freundlich 和 Langmuir 吸附理论均能较好的拟合吸附数据。但相比而言, Freundlich 吸附理论可以更好地表述头发对胡桃醌分子的吸附作用。此外, 吸附热力学数据表明吸附过程是自发吸热的物理吸附。  $\Delta G < 0$ , 说明头发对胡桃醌的吸附是自发进行的,  $\Delta H > 0$  说明吸附为吸热反应, 温度升高有利于吸附的进行。由 Arrhenius 方程求得活化能  $E_a$  为 30.09 kJ/mol, 表示吸附属于物理吸附。

**关键词:** 胡桃醌; 吸附动力学; 等温吸附; Freundlich 吸附理论; 吸附热力学; 活化能

中图分类号: O643.1

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2018.3.003

## Kinetics and Thermodynamics Study of Juglone Dyeing onto Hair

ZI Hui-min, WANG Jian-guo, TAO Han-qing, ZHANG Xin-xin, HAO Ze-kun, SHI Hong-yi, GAO Hai-yan\*

*School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China*

**Abstract:** The kinetic and thermodynamics of juglone sorption onto yak hair as a model system were investigated. It was found that the sorption kinetics of juglone on hair followed a pseudo-second-order kinetic model. The equilibrium sorption capacity increased as the temperature increasing from 303 to 333 K. The maximum equilibrium sorption capacity was 18.957 mg/g at  $T = 333$  K. By the combination of experiment and theory, Freundlich and Langmuir isothermal equation can fit adsorption data well. But the adsorption of juglone onto hairs was better described by the Freundlich isothermal equation. In addition, according to the adsorption thermodynamics parameters, the adsorption of juglone onto hairs was spontaneous, endothermic and increasing entropy process. The process of adsorption was mainly physical adsorption. During the isothermal equation, the negative  $\Delta G$  suggested that the adsorption process was spontaneous,  $\Delta H$  was greater than 0, indicating that the adsorption was exothermic. An activation energy of sorption had also been evaluated with the pseudo-second order rate constants, the  $E_a$  in this study was 30.09 kJ/mol, indicating that the adsorption was a typical physical adsorption.

**Key words:** juglone; adsorption kinetics; adsorption isotherm; Freundlich; thermodynamics; activation energy

人们对美和健康的诉求随着经济的不断发展和生活水平的提高而日益增加, 染发剂作为一种发用化妆品通过改变或调整原有头发的颜色成为人们追求个性的必需品<sup>[1]</sup>。目前, 氧化型染发剂以其使用便捷, 色彩丰富, 颜色保持相对持久等特点在市场上普遍流行。但是研究发现氧化型染发剂中使用的大多数合成染料具有一定毒性和刺激性, 通过被头发和皮肤吸收而造成严重的不良反应<sup>[2-4]</sup>。而植物色

素来源于天然植物, 以其成色自然、良好的环境相容性、生物可降解性及独特的生理活性而备受关注<sup>[5]</sup>。除此之外, 一些植物色素还兼具抗氧化、杀菌、抗紫外线以及免疫调节等功效而备受瞩目<sup>[6,7]</sup>。因此, 越来越多的研究开始采用植物色素来制备天然染发剂。核桃青皮为核桃外面一层较厚的绿色果皮, 其汁液可将皮肤染成黑色且持续较长时间不褪色, 因此其作为一种天然染发剂原料自古就被重视。研究其在色素利用等方面的价值, 不但能使核桃青皮变废为宝, 开发出一种对人体有益且上色良好的染发剂, 还能减少核桃青皮大量丢弃所带来的环境污染。近年来, 国内外学者已对核桃青皮中的成分

收稿日期: 2017-09-07 接受日期: 2017-10-13

基金项目: 江南大学大学生创新项目(2017244Y); 江苏省产学研前瞻性联合研究项目(SBY2015020417)

\* 通信作者 E-mail: gaohaiyan68@163.com

及应用进行了相关研究,发现核桃青皮中含有醌及其苷类、多酚、多糖等成分<sup>[8-10]</sup>。史宏艺等研究了核桃青皮中色素的染色性能并对其染色成分进行分析,确定了核桃青皮提取液中起主要染色成分的是胡桃醌<sup>[11]</sup>。

近年来,对于天然色素染色的研究主要还是配方及染色工艺的优化<sup>[12-15]</sup>,对天然色素染发过程的理论研究鲜有报道。且天然色素由于提取率低、稳定性差、染色过程复杂等原因而在市场上处于劣势<sup>[16,17]</sup>。因此研究染色过程的吸附动力学及热力学对了解天然染料的染色机理和提高染色性能具有重要意义。目前对胡桃醌的研究主要集中在其作为活性分子在抗癌抑菌等<sup>[18]</sup>方面的作用,而对其在染发剂中的应用以及染发过程的理论研究鲜有报道。由于天然色素染色的主要步骤是天然色素在头发上的吸附,本文以吸附动力学及热力学研究了头发对胡桃醌分子的吸附性能,以期对核桃青皮染发剂配方及其染发工艺的改进提供一定的理论依据。

## 1 仪器与材料

1525 型高效液相色谱仪(美国沃特世公司);AL104 型电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司);PS-30A 型超声波清洗器(巩义子华仪器责任有限公司);SHA-C 型水浴恒温振荡器(常州翔天实验仪器厂);胡桃醌(阿拉丁化学试剂上海有限公司);牦牛毛,由于其结构与人发最为接近<sup>[19-21]</sup>,用来作为本文的实验对象(湖北霸州豪盛绒有限公司);无水甲醇(HPLC,国药集团化学试剂有限公司)。

## 2 实验方法

### 2.1 胡桃醌标准曲线的绘制

准确称取胡桃醌标准品 20 mg,加水稀释,定容成 100 mL,配成 200 mg/L 的胡桃醌标准溶液。分别稀释至浓度为 4、8、12、16、20、24、28、32、36 mg/L 和 40 mg/L 的标准溶液。将胡桃醌标准溶液进行高效液相色谱分析,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制标准曲线。

### 2.2 头发对胡桃醌的吸附动力学

称取约 4 份 0.5 g 头发于锥形瓶中,记下头发的准确重量,加入 70 mL 胡桃醌溶液(为避免操作时造成的误差,具体浓度通过高效液相色谱测定),分别置于 30、40、50、60 °C 的恒温水浴振荡器中振荡。每隔一段时间(5、10、20、30、40、60、90、120、

150、180、240 min 和 300 min)吸取 0.5 mL 溶液,通过高效液相色谱法测定溶液浓度,以时间为横坐标,吸附量为纵坐标作图,找出达到吸附平衡的时间,最后做动力学拟合。吸附量  $Q_t$  (mg/g) 可根据下式计算:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

式中  $Q_t$  代表平衡吸附量,mg/g; $V$  代表胡桃醌染液的体积,L; $m$  为头发的质量,g; $C_0$  代表胡桃醌染液的初始浓度,mg/L; $C_t$  代表  $t$  时刻胡桃醌染液的浓度,mg/L。

### 2.3 头发对胡桃醌的吸附等温线的测定

称取一定量的头发于锥形瓶中,记录头发的准确质量,加入一系列不同浓度的胡桃醌水溶液,胡桃醌的准确浓度通过高效液相色谱测定,置于恒温水浴振荡器中恒温振荡 4 h,直至吸附达到平衡,通过高效液相色谱法测定溶液中胡桃醌的平衡浓度  $C_e$ ,其中平衡吸附量  $Q_e$  (mg/g) 可根据公式(1)计算。作图可得到不同温度(30、40、50、60 °C)的吸附等温线。

## 3 结果与讨论

### 3.1 胡桃醌标准曲线的绘制

高效液相色谱的分离原理与其他色谱法相同,都是利用混合物中各组分在固定相和流动相之间的分配系数不同而被分别分离的原理,利用高效液相色谱技术可以对天然产物某一化学成分化合物建立高效、灵敏、准确的定量方法,本实验测定染液中胡桃醌含量时采用高效液相色谱法。采用高效液相色谱法测定胡桃醌浓度,建立胡桃醌浓度与 HPLC 峰面积的标准曲线,拟合方程为  $y = 81468.7022x - 38283.681$ ,  $R^2 = 0.999$ 。式中, $y$  为峰面积, $x$  为胡桃醌浓度(mg/L)。

### 3.2 吸附动力学曲线

作出头发对胡桃醌的吸附动力学曲线,即在不同温度(30、40、50、60 °C)下,头发对胡桃醌的吸附率随时间变化的关系。如图 1 所示。由图 1 可知,头发对胡桃醌染液的吸附量随着接触时间的增加而增加。在染色初期,染色吸附速率较大,然后逐渐趋于平衡。胡桃醌在头发上的吸附过程主要有以下三个步骤:在染色初始阶段头发对胡桃醌的吸附量迅速上升,吸附速率较大;随着染色时间的增长,头发对胡桃醌分子的吸附速率逐渐减小,使得吸附量上

升平缓;60~100 min 之间的吸附速率为平缓期,在 100 min 之后吸附速率达到平衡。这是因为头发对胡桃醌的吸附作用在初始阶段主要发生在头发的外表面,因此吸附速率相对较快;随着吸附过程的进行,头发对胡桃醌的表层吸附逐渐接近饱和,同时胡桃醌溶液的浓度也逐渐减小,使得胡桃醌分子向头发内部扩散的阻力不断增加,导致吸附变慢,逐渐达到动态平衡。

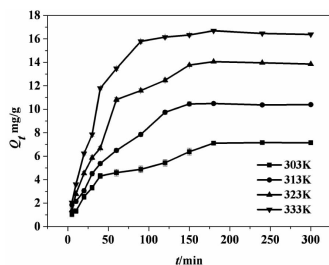


图 1 不同温度下头发对胡桃醌的吸附动力学曲线

Fig. 1 Adsorption kinetic curve of juglone on hair at different temperatures

通过图 1 还可以看到,随着染色温度的升高,头发对胡桃醌的吸附量逐渐增大。这是由于低温条件下头发纤维溶胀程度较小,胡桃醌分子仅在头发表面吸附,难以扩散至头发内部;温度升高,胡桃醌分子的热运动也会加快,与此同时,温度越高,对头发表面毛鳞片的打开也有一定的促进作用,这就使得色素分子进入头发内表面的机会增大,从而提高上染量。除此之外,头发对胡桃醌的吸附达到平衡的时间随着温度的升高而逐渐缩短,这是由于温度的升高而导致色素分子的不规则运动加快。

### 3.3 吸附动力学模型

表 1 头发吸附胡桃醌的拟二级动力学速率常数

Table 1 Pseudo-Second order kinetic model rate constant for the adsorption of juglone onto hair

温度 Temperature (K)	回归方程 Regression equation	$k_2$ {g/(mg·min)}	$Q_e$ (mg/g)	$R^2$
303	$t/Q_t = 0.11967t + 5.6208$	0.002548	8.356	0.994
313	$t/Q_t = 0.08011t + 3.7382$	0.001717	12.483	0.992
323	$t/Q_t = 0.05915t + 2.8763$	0.001216	16.906	0.993
333	$t/Q_t = 0.05275t + 3.2169$	0.000865	18.957	0.994

### 3.4 头发对胡桃醌的等温吸附

图 3 给出了不同温度下头发对胡桃醌的吸附等温线。由图 3 可知,在相同的平衡浓度下,随着温度的升高,头发对胡桃醌的平衡吸附量也随之增大,

为进一步研究胡桃醌在头发上的染色动力学特性,我们对图 1 中的数据进行动力学模型拟合。经过线性拟合发现拟二级动力学模型可以很好的对图 1 中的实验数据进行拟合,公式表示如下:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (2)$$

其中  $Q_e$  和  $Q_t$  分别为平衡时间和  $t$  时间的吸附量 (mg/g)。 $k_2$  [g/(mg·min)] 为拟二级动力学方程的速率常数。二级反应拟合曲线如图 2 所示。

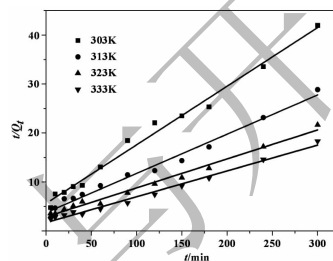


图 2 不同温度下头发吸附胡桃醌的二级反应拟合

Fig. 2 Secondary reaction fitting of juglone onto hair at different temperatures

头发对胡桃醌吸附的拟二级动力学数据结果如表 1。结果显示,拟二级动力学规律可以较好地描述头发对胡桃醌的吸附过程,且拟合后线性方程的相关系数  $R^2$  皆大于 0.99。因此可以用拟二级反应模型来表达胡桃醌对头发的染色过程,这与 Chairat 等研究天然染料紫胶对棉织物及丝绸的染色机制一致<sup>[22,23]</sup>。由表 1 的动力学参数可知,在 333 K 下头发对胡桃醌的平衡吸附量最大,为 18.957 mg/g。在实验中,极少量的胡桃醌即可使头发着色,且温度越高,头发对胡桃醌的吸附量就越大。

333K 时的平衡吸附量最大,由此看来高温更有利于头发对胡桃醌的吸附。接下来考察 Freundlich 等温吸附方程和 Langmuir 吸附等温方程哪个更能准确的描述头发对胡桃醌的等温吸附过程<sup>[24,25]</sup>。

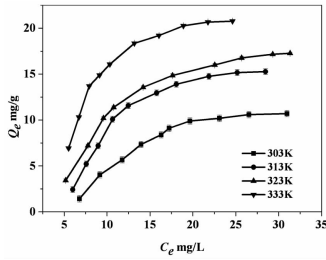


图3 头发对胡桃醌的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherms of hematoxylin onto hair

Freundlich 等温吸附方程的公式如下:

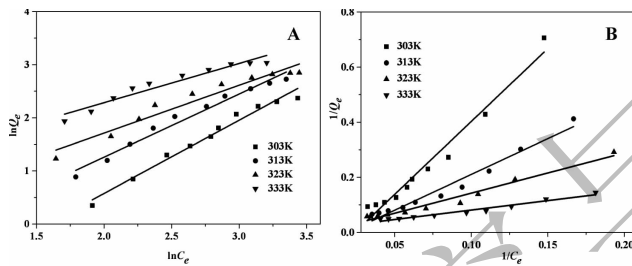


图4 Freundlich (A) 及 Langmuir (B) 吸附等温线拟合

Fig. 4 Linear fitting of Freundlich isotherm (A) and Langmuir isotherm (B)

表2 Freundlich 吸附关系

Table 2 Adsorption relationship of Freundlich isotherm

T/K	$\ln Q_e \sim \ln C_e$	$k_F$ (L/mg)	$n$	$R^2$
303	$y = 1.37918x + 0.20093$	1.222539	0.725069	0.989
313	$y = 1.18786x + 0.06682$	1.069103	0.84185	0.988
323	$y = 0.90032x + 0.21078$	1.234641	1.110716	0.982
333	$y = 0.73814x + 0.17046$	1.18585	1.354701	0.986

表3 Langmuir 吸附关系

Table 3 Adsorption relationship of Langmuir isotherm

T/K	$1/Q_e \sim 1/C_e$	$Q_m$ (mg/g)	$k_L$ (L/mg)	$R^2$
303	$y = 5.29175x + 0.2553$	3.91696	0.0482	0.955
313	$y = 2.59873x + 0.1538$	6.50195	0.0592	0.964
323	$y = 1.46178x + 0.0856$	11.6822	0.0585	0.975
333	$y = 0.68766x + 0.0504$	19.8413	0.0733	0.961

由表2及表3可知,拟合后线性方程的相关系数  $R^2$  皆大于0.9,这说明两组方程的线性相关度较高。此外可以看出,头发对胡桃醌的饱和和吸附量随着温度的增加也逐渐增大。

通过以上数据来看, Freundlich 和 Langmuir 两组方程的拟合程度之间存在的差异较小,说明两种理论都可以在一定程度上解释头发对胡桃醌分子的吸附行为,但严格来说,头发对胡桃醌的的吸附等温

$$\ln Q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

Langmuir 吸附等温方程的形式如下:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m k_L C_e} \quad (4)$$

式中  $Q_e$  为平衡吸附量 (mg/g),  $C_e$  为平衡浓度 (mg/L),  $Q_m$  为饱和吸附量 (mg/g),  $k_F$  是吸附常数 (L/mg),  $n$  是与温度相关的特征常数,  $k_L$  为结合常数 (L/mg)。Freundlich 及 Langmuir 吸附等温拟合曲线见图4,两种等温线模型拟合参数见表2及表3。

线相对来说更符合 Freundlich 方程。这是由于 Langmuir 吸附理论是理想的单层定位吸附理论,其吸附模型假定固体的表面是完全均一的,忽略了吸附分子之间的相互作用能,而 Freundlich 理论的吸附等温式则表述了分子的多层吸附,并对固体表面的不均匀性以及吸附分子间的横向相互作用进行了深入讨论<sup>[26]</sup>,因此更加贴合头发对胡桃醌的吸附作用。

### 3.5 头发对胡桃醌的吸附热力学

活化能的大小可以反应吸附的类型,活化能可根据 Arrhenius 方程求解。由前文可知头发对胡桃醌的吸附符合拟二级动力学模型,因此将二级动力学速率常数  $k_2$  用于 Arrhenius 方程计算  $E_a$ :

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

式中 A 为 Arrhenius 常数。

头发对胡桃醌的吸附热力学参数: Gibbs 自由能 ( $\Delta G$ )、吸附焓变 ( $\Delta H$ )、吸附熵变 ( $\Delta S$ ), 可通过下式求得<sup>[27]</sup>:

$$\Delta G = -RT \ln k_d \quad (6)$$

$$k_d = Q_e / C_e \quad (7)$$

$$\ln k_d = \Delta S / R - \Delta H / (RT) \quad (8)$$

其中 R 为标准摩尔气体常数 (8.314 J/mol·K), T 表示吸附温度 (K),  $k_d$  表示平衡常数。由  $k_d$  可得到不同温度下的吉布斯自由能 ( $\Delta G$ ); 由 Van't Hoff 方程 (8) 以  $\ln k_d$  对  $1/T$  作图, 由直线的斜率和截距可求得吸附焓变 ( $\Delta H$ ) 及吸附熵变 ( $\Delta S$ ), 结果如表 4 所示。

表 4 不同温度下头发对胡桃醌的吸附热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters for adsorption of juglone at different temperatures

温度 Temperature (K)	$\Delta G$ (KJ/mol)	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol·K)
303	-2.83		
313	-3.80		
323	-4.76	26.36	96.35
333	-5.72		

由表 4 可知,  $\Delta G$  均为负值, 说明头发对胡桃醌的吸附是自发进行的, 同时可知随着温度的升高,  $\Delta G$  的绝对值增大, 表明吸附趋势增大; 吸附焓变  $\Delta H > 0$  说明吸附是吸热过程, 温度升高有利于吸附反应的进行, 这与温度升高头发对胡桃醌的平衡吸附量增大的实验结果是一致的。随着吸附的进行, 更多的胡桃醌分子被吸附到头发表面, 头发表面的水分子脱附至溶液中, 头发上的吸附位点相对减少, 强度相对减弱, 相对的热效应增加趋势也逐渐减弱, 此时的放热效应应小于吸热效应, 吸附焓变  $\Delta H$  为正值; 此外, 吸附熵变  $\Delta S > 0$ , 说明吸附过程导致了体系的混乱程度增加。在吸附过程中, 同时存在胡桃醌分子的吸附和水分子的解析。胡桃醌分子吸附在头发上, 导致体系的自由度减小, 是熵减小的过程; 胡桃醌分子吸附到头发上导致水分子从头发上

解析, 是熵增大的过程; 且由于水分子的相对分子质量和分子体积远小于胡桃醌, 胡桃醌的吸附必然导致更多的水分子脱附至溶液中, 水分子脱附引起的熵增加大于胡桃醌吸附引起的熵减小, 从而最终表现出吸附熵变为正值, 整个体系的混乱程度增加<sup>[28]</sup>。

通过计算活化能  $E_a$  可以估计头发对胡桃醌的吸附属于物理吸附还是化学吸附。以  $\ln k_2$  对  $1000/T$  作图, 结果见图 5。由直线的斜率可求得活化能  $E_a$  为 30.09 KJ/mol。由 Wang WS 的研究可知,  $E_a$  在 5~40 KJ/mol 区间为物理吸附,  $E_a > 40$  KJ/mol 为化学吸附<sup>[29]</sup>。因此头发对胡桃醌属于物理吸附。

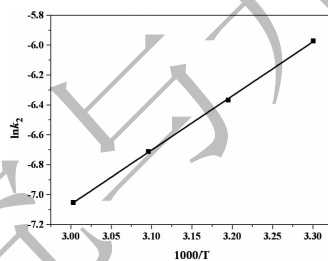


图 5  $\ln k_2$  与  $1000/T$  的关系

Fig. 5 The relationship between  $\ln k_2$  and  $1000/T$

## 4 结论

本文研究了胡桃醌在头发上的吸附动力学, 实验结果表明, 染发过程中, 头发对胡桃醌的吸附符合拟二级动力学模型, 且染色速率和染色平衡吸附量均随着温度的升高而增大, 333K 时的平衡吸附量最大, 为 18.957 mg/g。二级拟合数据表明头发对胡桃醌的吸附更符合 Freundlich 方程。这是由于 Freundlich 理论的吸附等温式表述了分子的多层吸附, 并对固体表面的不均匀性以及吸附分子间横向的相互作用进行了深入讨论, 因此更加贴合头发对胡桃醌的吸附作用。吸附热力学数据表明, 头发对胡桃醌的吸附是一个自发吸热熵增大的过程, 温度升高有利于吸附的进行。吸附焓变  $\Delta H$  为 26.36 KJ/mol, 吸附熵变  $\Delta S$  为 96.35 J/(mol·K)。用二阶速率常数对吸附活化能进行了评价, 求得活化能  $E_a$  为 30.09 KJ/mol, 表明吸附过程为物理吸附。通过本文胡桃醌在头发上的吸附动力学及热力学的研究, 为核桃青皮染发剂配方及其染发工艺的改进提供了一定的理论依据。

### 参考文献

- Morel OJ, Christie RM. Current trends in the chemistry of

- permanent hair dyeing [J]. *Chem Rev*, 2011, 111: 2537-2561.
- 2 Boonsong P, Laohakunjit N, Kerdchoechuen O. Natural pigments from six species of Thai plants extracted by water for hair dyeing product application [J]. *J Clean Prod*, 2012, 37: 93-106.
  - 3 Qu JS (曲建松), Zhu QF (祝清芬), Guo M (国明), et al. Cytotoxicity of oxidized hair dyes to CHL cells [J]. *J Toxicol* (毒理学杂志), 2013, 27: 234-235.
  - 4 Antelmi A, Bruze M, Zimerson E, et al. Evaluation of concordance between labelling and content of 52 hair dye products: overview of the market of oxidative hair dye [J]. *Eur J Dermatol*, 2017, 27: 123-131.
  - 5 Dario MF, Pahl R, Castro JR, et al. Efficacy of *Punica granatum* L. hydroalcoholic extract on properties of dyed hair exposed to UVA radiation [J]. *J Photoch Photobio B*, 2013, 120: 142-147.
  - 6 Korac RR, Khambholja KM. Potential of herbs in skin protection from ultraviolet radiation [J]. *Phcog Rev*, 2011, 5: 164-173.
  - 7 Wu HX (吴宏霞). Review of patents about natural plant hair dye in china [J]. *Guangdong Chem* (广东化工), 2017, 44: 126-129.
  - 8 Boga C, Delpivo C, Ballarin B, et al. Investigation on the dyeing power of some organic natural compounds for a green approach to hair dyeing [J]. *Dyes Pigm*, 2013, 97: 9-18.
  - 9 Hama JR, Omer RA, Rashid RS, et al. The diversity of phenolic compounds along defatted kernel, green husk and leaves of walnut (*Juglans regia* L.) [J]. *Anal Chem Lett*, 2016, 6: 35-46.
  - 10 Ghasemi K, Ghasemi Y, Ehteshamnia A, et al. Influence of environmental factors on antioxidant activity, phenol and flavonoids contents of walnut (*Juglans regia* L.) green husks [J]. *J Med Plants Res*, 2011, 7: 1128-1133.
  - 11 Shi HY (史宏艺), Gao HY (高海燕), Zi HM (警慧敏). Dyeing properties and component analysis of pigment in green husk of walnut (*Juglans regia* L.) [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2017, 29: 40-45.
  - 12 Liu JY (刘家扬), Tang HP (唐红萍), Cai YJ (蔡宇杰), et al. Synthesis of melanin with catechin and catechol by laccase [J]. *Dyes Color* (染料与染色), 2015, 2: 4-9.
  - 13 Ali S, Hussain T, Nawaz R. Optimization of alkaline extraction of natural dye from Henna leaves and its dyeing on cotton by exhaust method [J]. *J Clean Prod*, 2009, 17: 61-66.
  - 14 Komboonchoo S, Bechtold T. Natural dyeing of wool and hair with indigo carmine (C. I. Natural Blue 2), a renewable resource based blue dye [J]. *J Clean Prod*, 2009, 17: 1487-1493.
  - 15 Sampaio S, Maia F, Gomes JR. Diffusion of coloured silica nanoparticles into human hair [J]. *Color Technol*, 2011, 127: 55-61.
  - 16 Gupta DB, Gulrajan ML. Kinetic and thermodynamic studies on 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone (lawsone) [J]. *J Soc Dyes Colour*, 1994, 110: 112-115.
  - 17 Drivas I, Blackburn RS, Rayner CM. Natural anthraquinonoid colorants as platform chemicals in the synthesis of sustainable disperse dyes for polyesters [J]. *Dyes Pigm*, 2011, 88: 7-17.
  - 18 Zhou Y, Yang B, Jiang Y, et al. Studies on cytotoxic activity against HepG-2 cells of naphthoquinones from green walnut husks of *Juglans mandshurica* maxim [J]. *Molecules*, 2015, 20: 15572-15588.
  - 19 Li D, Huang Y, Su J. Dyeing behaviours of amino heterocyclic compounds as blue oxidative hair dye precursors applied to keratin fibres [J]. *Int J Cosmetic Sci*, 2011, 33: 183-189.
  - 20 Popescu C, Höcker H. Hair—the most sophisticated biological composite material [J]. *Chem Soc Rev*, 2007, 36: 1282-1291.
  - 21 Yang J. Interaction of surfactants and aminoindophenol dye [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2004, 274: 237-243.
  - 22 Chairat M, Rattanaphani S, Bremner JB, et al. An adsorption and kinetic study of lac dyeing on silk [J]. *Dyes Pigm*, 2005, 64: 231-241.
  - 23 Chairat M, Rattanaphani S, Bremner JB, et al. Adsorption kinetic study of lac dyeing on cotton [J]. *Dyes Pigm*, 2008, 76: 435-439.
  - 24 Eris S, Bashiri H. Kinetic study of the adsorption of dyes onto activated carbon [J]. *Prog React Kinet Mec*, 2016, 41: 109-119.
  - 25 Mahmoud ME, Nabil GM, El-Mallah NM, et al. Kinetics, isotherm, and thermodynamic studies of the adsorption of reactive red 195A dye from water by modified Switchgrass Biochar adsorbent [J]. *J Ind Eng Chem*, 2016, 37: 156-167.
  - 26 Smith. A quantitative method for analysing AFM images of the outer surfaces of human hair [J]. *J Microsc*, 1998, 191: 223-228.
  - 27 Bouguettoucha A, Reffas A, Chebli D, et al. Novel activated carbon prepared from an agricultural waste, based on ZnCl<sub>2</sub> activation-characterization and application to the removal of methylene blue [J]. *Desalin Water Treat*, 2016, 57: 24056-24069.
  - 28 Hong QL (洪启亮), Dong YH (董依慧), Zhuang W (庄伟), et al. Kinetics and thermodynamics of lysozyme adsorption on mesoporous titanium dioxide [J]. *Atca Phys Chim Sin* (物理化学学报), 2016, 32: 638-646.
  - 29 Wang WS, Zheng B, Deng Z, et al. Kinetics and equilibriums for adsorption of poly (vinyl alcohol) from aqueous solution onto natural bentonite [J]. *Chem Eng J*, 2013, 214: 343-354.