

Físico-Química do Formaldeído Aplicado em Fibras Capilares Caucasianas e Afro

Longo, Valéria M.^{1*}; Bernardes, Leticia^{1,2}; Oliveira, Ana Lúcia^{1,2}; Silva, Thaí F.⁵; Picon, Fracine³; Albarici, Viviane³; Macário, Leilaine R.³; Pinheiro, Adriano³; Rosa, Iêda Lúcia V.²; Longo, Elson²

¹ Katléia Lab, Centro Avançado de Diagnóstico Capilar, São Paulo, Brasil;

² CDMF, Departamento de Química, UFSCar, São Paulo, Brasil;

³ Kosmocience, São Paulo, Brasil

* valeria@katleia.com.br

Resumo

O formaldeído é um gás produzido mundialmente, em grande escala, a partir do metanol. No Brasil, os salões de beleza têm utilizado extensivamente o formol como alisante capilar nas denominadas escovas progressivas, um processo que é repetido inúmeras vezes. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) proibiu o seu uso com essa função devido à sua alta periculosidade, no entanto, ele continua sendo amplamente utilizado por profissionais da beleza. Nesse trabalho investigou-se a ação físico-química do formaldeído como alisante em fibras capilares caucasianas e afro a fim de se comparar o efeito estrutural e químico resultante do seu uso. As amostras de cabelo virgem caucasiano e afro, ambos castanhos escuro, foram submetidas às etapas de preparo, aplicação do alisante com formaldeído e caracterização. As caracterizações foram realizadas utilizando as técnicas: Microscopia Eletrônica de Emissão de Campo (FEG); Espectroscopia de Fluorescência do Triptofano (Trp) e de um de seus produtos de degradação, a Quinurenina; Resistência Mecânica (RM) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) em cadinho aberto. Os resultados de espectroscopia de fluorescência demonstraram que as fibras capilares afro sofrem uma diminuição maior da concentração de Trp que as caucasianas indicando que a matiz amorfa das primeiras é mais afetada que a última. Os dados de DSC demonstraram que a queratina da presente nas microfibrilas são mais afetadas pelo formaldeído nas mechas de cabelo caucasiano. Por fim, a superfície das mechas é igualmente atacado pelo formaldeído como demonstraram as imagens de FEG devido ao baixo pH da emulsão contendo o ativo. Um mecanismo de ação do formaldeído foi proposto à luz dos resultados obtidos. Com as técnicas utilizadas foi possível identificar as regiões de maior vulnerabilidade de cada tipo de fibra capilar frente ao alisante utilizado.

Palavras Chaves: fibras capilares caucasianas; fibras capilares afro; alisamento; formaldeído.

1. Introdução

A fibra capilar é um biopolímero formada por uma estrutura fibrosa de proteínas que pertencem à família da queratina e é dividida em três principais estruturas: cutícula, córtex e medula (pode estar presente ou não na fibra capilar).^[1]

A cutícula é a camada mais externa da fibra capilar, e constitui cerca de 10% da fibra, formada por um material protéico e amorfo, é responsável pela proteção das células corticais. Ela também tem função de regular o egresso e ingresso de água. É

translúcida e livre de pigmentação, os processos químicos e físicos podem induzir à quebra ou lixiviação dessa estrutura.^[1-4]

O córtex constitui cerca de 88% da massa capilar, é responsável pelas propriedades físicas e mecânicas, bem como a estabilidade estrutural e resistência à tração. Parte intermediária da fibra, é formado por macrofibrilas de queratina orientadas paralelamente ao eixo axial da fibra, sendo que mudanças nas propriedades mecânicas do cabelo são atribuídas a mudanças dessa estrutura. As macrofibrilas contêm as microfibrilas que são formadas por uma dupla hélice de queratina tridimensional cristalina, todo conjunto está incorporado em uma matriz amorfa que é rica em cistina. Uma pequena quantidade do total da massa de fibras pode ser atribuído aos pigmentos de melanina e lipídeos.^[5] Todas essas estruturas hierárquicas estão representadas na Figura 1.

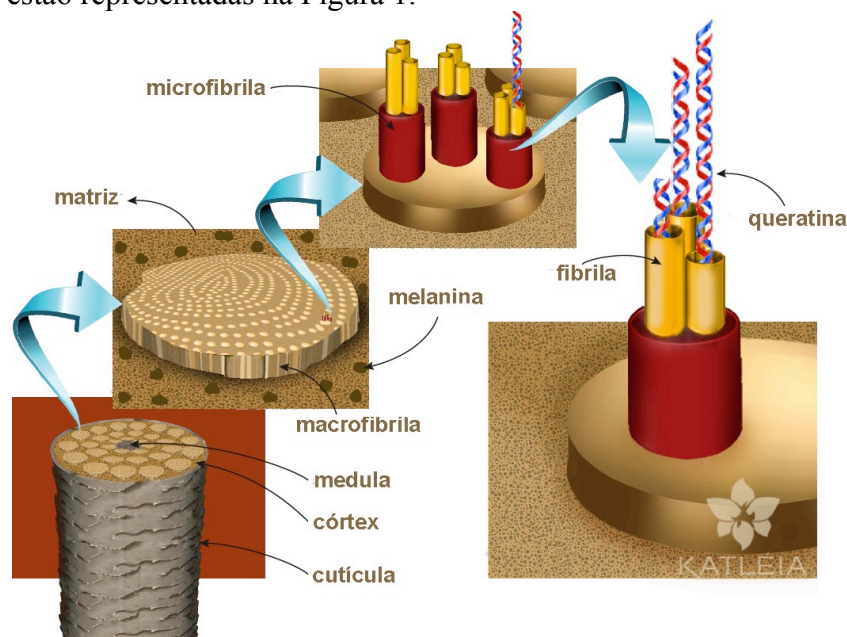


Figura 1. Estrutura hierárquica da fibra capilar.

Suzuta et al.^[6] sugeriram um modelo de ligação entre as microfibrilas e os glóbulos da matriz amorfa por meio da cistina. Também considerou que no córtex capilar a cistina pode estar em 5 locais diferentes, sendo eles: dentro da queratina, entre os filamentos de queratina, entre a fibrila e os glóbulos da matriz amorfa, entre os glóbulos da matriz e por fim dentro dos glóbulos da matriz (Figura 2).

Durante os processos de alisamento alguns alisantes atuam em ligações da cistina que estão mais na matriz ou na queratina, ou mesmo entre elas como veremos nos resultados desse trabalho.

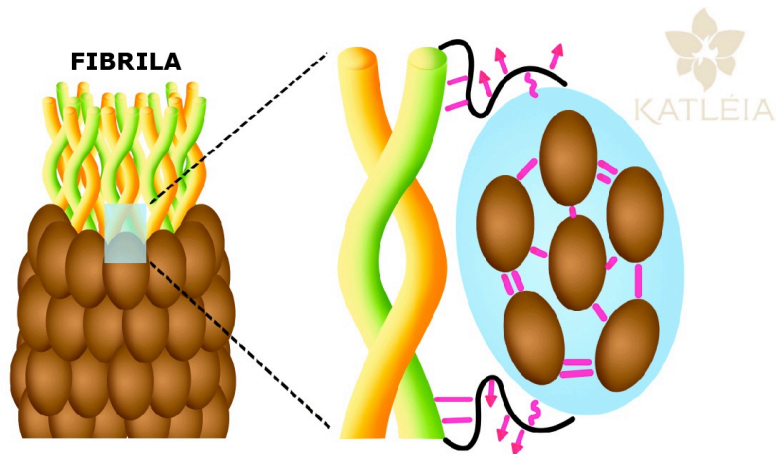


Figura 2. Fibrilas, glóbulos da matriz amorfa e ligações da cistina.

A fibra capilar é um polímero que possui características físicas e químicas que podem ser facilmente modificadas, seja pelo comprimento, pela cor ou mesmo pela forma. Existe no mercado uma grande diversidade de produtos de transformação com finalidades diversas, entre eles, os alisantes, descolorantes e as colorações.^[7]

O formaldeído é um gás produzido mundialmente, em grande escala, a partir do metanol. Em sua forma líquida (misturado à água e álcool) é chamado de formalina ou formol – solução aquosa: 37 a 50% de formaldeído e 6-15% de álcool que tem função de estabilizante. No Brasil, os salões de beleza têm utilizado extensivamente o formol como alisante capilar nas denominadas escovas progressivas, um processo que é repetido inúmeras vezes. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) proibiu o seu uso com essa função, mas a técnica continua sendo utilizada por profissionais de beleza. Acredita-se que o formaldeído vem sendo adicionado aos cabelos a critério de cada aplicador.

A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (INCA) classifica a ocupação dessa substância no grupo 2A, onde os produtos químicos a que são expostos durante o trabalho são classificados como prováveis cancerígenos (IARC, 1993). Para agravar ainda mais sabe-se também que não há utilização de equipamentos de proteção individual ou coletiva durante as seções de aplicação.

Segundo Kawanishi et al.^[8], o formol é naturalmente encontrado no corpo humano, é solúvel em água e é rapidamente absorvido no trato respiratório, gastrointestinal e metabolizado, porém, em pequenas quantidades. Assim, apresenta uma genotoxicidade, ou seja, causa lesões no DNA que possuem uma certa reversibilidade se em baixa quantidade. A problemática ocorre quando faz-se uso do formol como alisador, pois a quantidade necessária para alisar é maior que a suportada para o processo reversível. Logo o formol pode alterar a base do DNA de forma permanente, gerando assim um fio eternamente danificado quando de forma branda ou até mesmo a necrose do tecido capilar e bulbo podendo, em casos mais graves, tornar-se um cancerígeno.

O termo “raça” se aplica a subpopulações ou grupos de pessoas que apresentam várias características biológicas similares. No passado, as raças se desenvolviam e persistiam porque viajar longas distâncias era uma ação limitada. Dessa forma, pessoas similares interagiam e procriavam. As diferenças raciais ou geográficas que existem hoje, nos tipos de pele e de cabelo, podem ser remanescentes das primeiras adaptações dos seres humanos à temperatura e a outras influências ambientais.

Para classificar os tipos de cabelo, os grupos raciais podem ser divididos em três: caucasiano, oriental e afro.^[9]

Uma classificação mais atual da acima citada compreende a divisão em grupos étnicos. Um dado grupo étnico possui semelhanças não só fisionômicas, mas também culturais. A determinação do grupo étnico a que pertence uma pessoa não é tarefa fácil e não pode ser considerada apenas pela cor.

No Brasil, particularmente, a mistura entre raças faz com que essa distinção de raças ou mesmo étnica incorra a erros, devido à grande diversidade existente. De la Mettrie et al.^[10] apresentou um método no qual a fibra capilar é definida pela sua curvatura e não etnia.

A Figura 3 representa os diversos tipos capilares.



Figura 3. Tipos de cabelo conforme sua ondulação.

Apesar dessa classificação ser bastante útil a classificação por raça não pode ser descartada, pois o cabelo afro, caucasiano e afro possuem diferenças morfológicas e químicas. Assim, uma classificação mais assertiva deve considerar o tipo de cabelo e também sua origem racial predominante, como observaremos no estudo a seguir.

Apesar de existir um número considerável de pesquisas sobre o cabelo humano, poucos dados sobre a influência da origem racial ou étnica nas características do cabelo estão disponíveis.

2. Objetivo

Esse trabalho teve como objetivo caracterizar por espectroscopia de triptofano (Trp), resistência mecânica, microscopia eletrônica de emissão de campo (FEG) e calorimetria diferencial exploratória (DSC) os danos físico químicos causados pelo alisamento com formaldeído de fibras capilares caucasianas e afro. Os dados foram analisados comparativamente e um mecanismo de ação desse aldeído foi proposto à luz das medidas experimentais.

3. Materiais e Métodos

3.1. Preparação das mechas

Foram preparadas ao todo 8 mechas sendo 4 caucasianas de cabelo do Tipo V e 4 mechas de cabelo afro do Tipo VII. O desenho experimental desse estudo encontra-se representado na Figura 4.

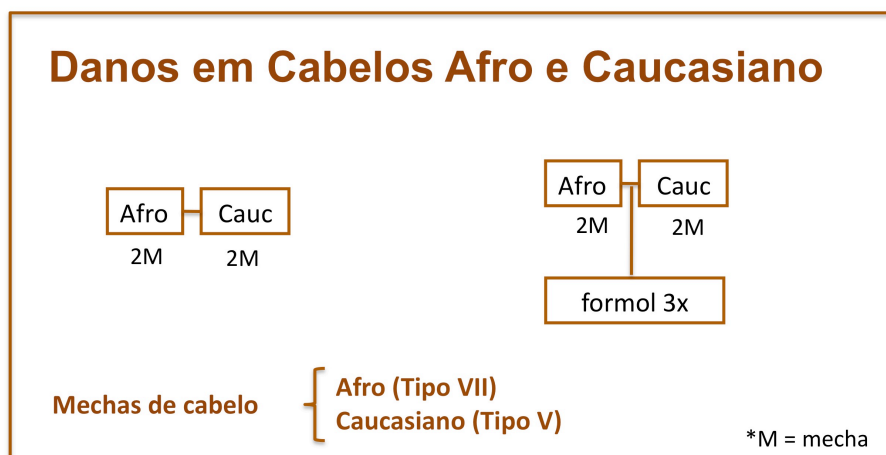


Figura 4. Fluxograma do desenho experimental realizado.

Todas as mechas foram previamente higienizadas utilizando 1ml de uma solução contendo 10% de um tensoativo aniônico (Lauril Éter Sulfato de Sódio) durante um minuto seguido de enxágue corrente e finalizado com água desmineralizada. As amostras passaram por um processo de secagem natural à 21°C.

O protocolo de alisamento com formol foi o seguinte:

O produto foi utilizado segundo instruções do fabricante. Aplicou-se 3g do produto sobre a mecha e penteou-se a mesma. Depois, aplicou-se a prancha térmica sobre a mecha, previamente aquecida a 180°C por 3 vezes. Após esse procedimento as mechas foram lavadas com água corrente por 5min posteriormente com água desmineralizada. Depois foram secas a temperatura ambiente por 24 horas. Após esse tempo todo esse processo foi repetido até completar-se 3 alisamentos.

3.2. Caracterizações

Resistência Mecânica

Para esse ensaio foi utilizado o equipamento da EMIC modelo DL500 dotado de um dinamômetro com célula de carga de 20N.

Foram avaliados 20 fios, recolhidos ao acaso, de cada mecha de cada grupo. Cada fio foi preso à uma garra inferior e uma garra superior ligada a uma célula de carga de um dinamômetro na parte superior. Foram avaliados os parâmetros: tensão de ruptura e deformação específica.

A célula de carga foi pré carregada, e o aumento na carga foi medido utilizando as taxas de velocidade de tração de 100mm/min. Todo o ensaio foi realizado em um ambiente climatizado (55 ± 5 % de umidade relativa e 22 ± 2 °C).

Avaliação morfológica da superfície por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Todos os grupos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura. Nesta técnica, foi analisada a superfície das fibras, utilizando-se elétrons retroespalhados para obtenção das imagens, permitindo assim, a visualização da

estrutura cuticular da fibra do capilar.

Avaliação de triptofano (Trp) por Espectroscopia de Fluorescência

Utilizou-se o espectrofotômetro de excitação e emissão Fluorolog - Jobin Yvan Horibe, modelo número FL3-12 com monocromador e lâmpada de xenônio. A linha de excitação utilizada, para medida do Trp, foi de 294 nm, que demonstrou ser a de maior intensidade na linha de emissão do Trp ~340 nm. As mechas foram inseridas em um porta-amostra sob o ângulo de 45° em relação à célula fotomultiplicadora. Foram realizadas 3 análises de espectroscopia de emissão para cada grupo.

Avaliação por calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As análises térmicas da fibra capilar foram realizadas por meio de um equipamento NETZSCH Phoenix 204 Cell em cadinho aberto na faixa de temperatura de 20 a 180 °C.

4. Resultados e discussões

Os processos de alisamento, cacheamento, coloração e descoloração da fibra capilar modificam a nível molecular e microscópico suas estruturas internas e externas. Durante esses processos as ligações dissulfídicas da queratina e da matriz são ocasionalmente quebradas e recombinadas em diferentes lugares.^[11] Esses processos de oxidação e redução das proteínas e aminoácidos da fibra, são responsáveis, a nível molecular, por sua degradação.^[12, 13] A análise do conteúdo e de aminoácidos após a descoloração (oxidação) mostram que o conteúdo de cistina, metionina e tirosina diminuem enquanto que o conteúdo de ácido cisteico aumenta.^[14, 15] Mais recentemente, análises de Raman indicaram que os processos de oxidação e redução na fibra capilar conduzem à desordem da queratina.^[16]

Diferenças entre os padrões afro e caucasiano

A Figura 5 ilustra a tensão de ruptura e deformação específica comparativa entre o cabelo caucasiano e afro avaliado.

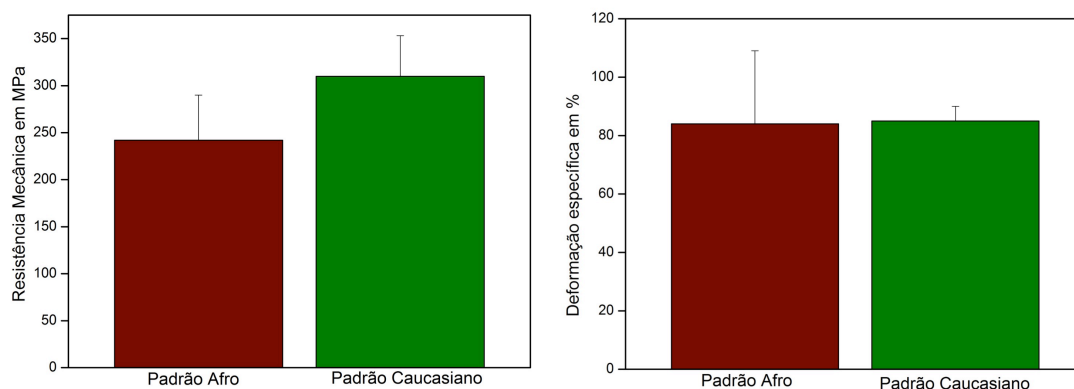


Figura 5. Mechas padrões afro e caucasiana virgens: a) tensão de ruptura; e b) deformação específica.

A tensão de ruptura é uma medida macroscópica que representa de maneira direta o grau de integridade da queratina- α .^[13] Assim, uma diminuição de aproximadamente 25% na tensão de ruptura da fibra capilar após três descolorações indica que 25% da queratina foi degradada no processo de descoloração.

A deformação específica indica a maleabilidade ou emoliência da fibra

capilar. A deformação específica é uma medida indireta do que está ocorrendo na matriz amorfa da fibra, rica em cistina. O aumento de maleabilidade indica que as ligações entre os glóbulos da matriz e a queratina estão diminuindo permitindo assim que a fibra se deforme mais (vide Figura 2).

Em valores absolutos, sem considerar a barra de erro, o cabelo caucasiano é 22% mais resistente que o cabelo afro. Quanto à maleabilidade os valores encontrados são praticamente os mesmos. No entanto, a variabilidade no cabelo afro é 80% maior.

A Figura 6 de FEG ilustra as diferenças morfológicas da superfície das fibras capilares afro e caucasianas.

Percebem-se diferenças significativas na estrutura cuticular. As cutículas do cabelo caucasiano tem o aspecto mais fino, mais espaçadas e pontiagudas. No cabelo afro as cutículas aparentam ser mais grossas, menos espaçadas e mais arredondadas.

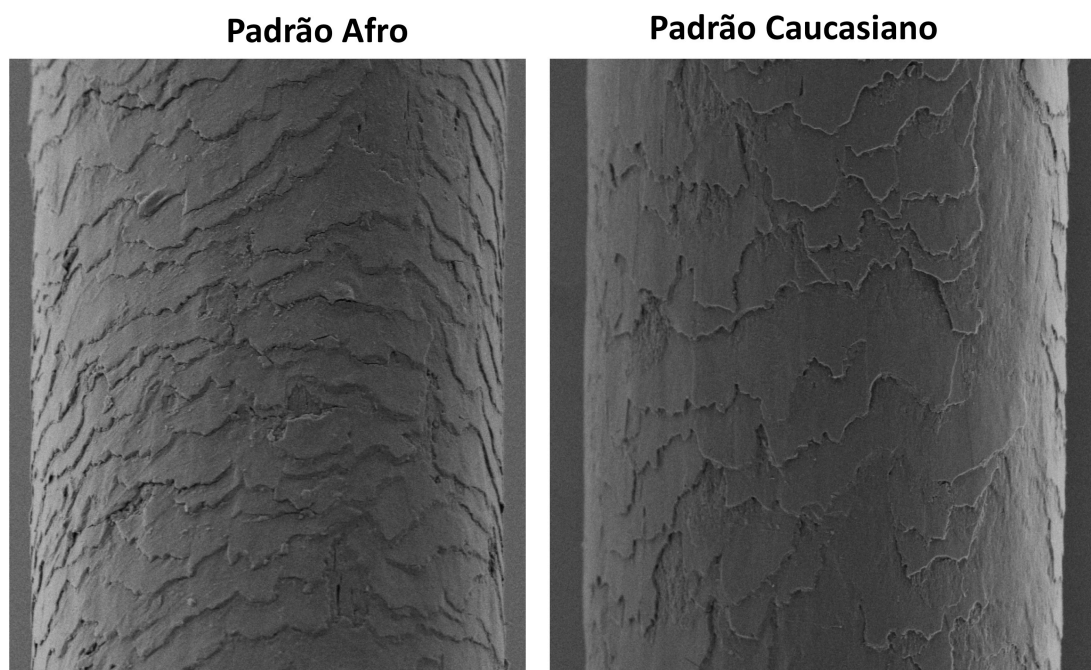


Figura 6. Diferenças morfológicas da superfície das fibras capilares afro e caucasianas, ilustradas por FEG (aumento de 2.000x).

A Figura 7 ilustra as curvas de emissão do Trp dos padrões afro e caucasiano com excitação em 294 nm e emissão na faixa de 300 a 400 nm com máximo de emissão em 340 nm.

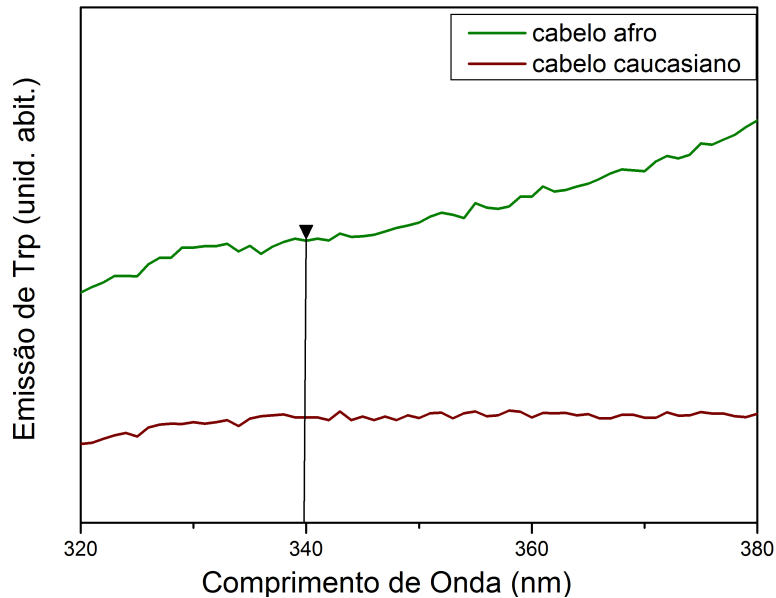


Figura 7. Emissão fluorescente do Trp excitado a 294 nm com emissão na faixa de 300 a 400 nm para os padrões de fibras capilares afro e caucasianas.

Observa-se que a emissão máxima em 340 nm das fibras capilares afro é aproximadamente 25% maior que das fibras caucasianas. Como a intensidade de Trp é uma medida indireta de sua concentração na fibra capilar, esse resultado indica que as fibras afro possuem cerca de 25% a mais de Trp que as caucasianas. Assim, estão naturalmente mais protegidas das radiações UV provenientes do ambiente externo. Também é indicativo de maior quantidade de matriz amorfa das fibras afro, onde fica localizado o Trp, comparativamente às fibras caucasianas.

Diferenças entre as fibras capilares alisadas afro e caucasianas

O formol é comercializado em solução aquosa e é misturado a um creme neutro que serve de veículo para depositá-lo sobre as mechas de cabelo. É um alisante **proibido** pela ANVISA.

A Figura 8 ilustra a tensão de ruptura entre cabelo caucasiano e afro alisados com formol por 3 vezes.

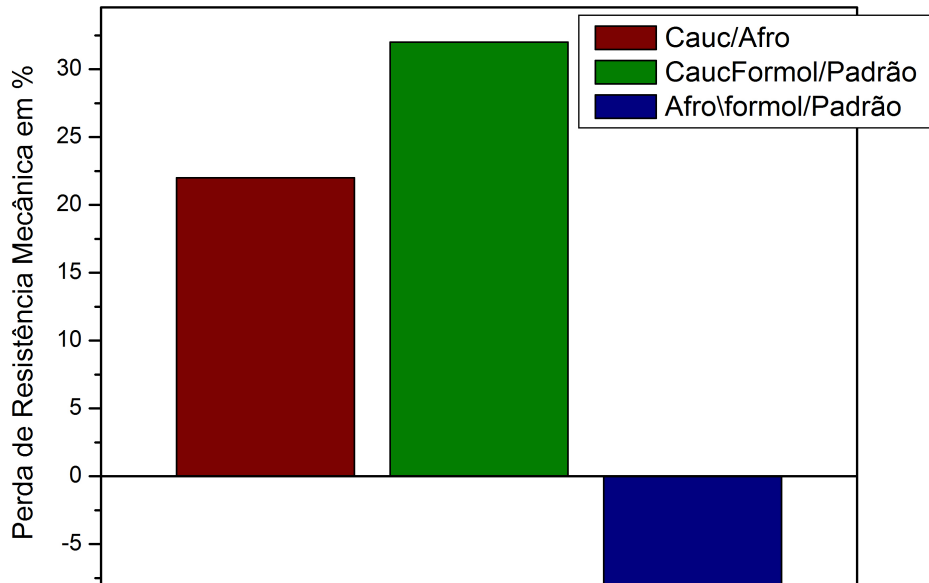


Figura 8. Tensão de ruptura de cabelos afro e caucasianos tratados com formol; dados comparativos.

O padrão caucasiano, como comentado anteriormente é cerca de 22% mais resistente que o cabelo afro. Quando observamos o grupos alisados percebe-se que o cabelo afro resiste mais a todos os alisamentos que o cabelo caucasiano, demonstrado pelo sua menor perda de resistência mecânica em relação ao seu padrão.

É espantoso que o alisamento com formol melhore a tensão de ruptura da fibra capilar afro. No entanto, esse resultado deve ser analisado com cuidado. Como discutiremos posteriormente o formol forma um filme de poliacetal dentro da fibra. Assim, a fibra capilar alisada com formol passa a ser um composto formado pelo biopolímero da fibra capilar e o poliacetal. Acreditamos que esse filme se forma mais nas fibras capilares afro, e localizado na matriz. As fibras capilares afro possuem menor quantidade de queratina que as caucasianas, mas no entanto, possuem uma matriz mais rica em cistina. É provável que o formol encontre sítios de cistina, na matriz, para quebra e depois ligação.

Os dados de tensão de ruptura provenientes das fibras caucasianas também não são corretos, devido à formação do poliacetal. Desse modo, a associação direta que fizemos até agora entre tensão de ruptura e integridade de queratina não pode ser realizada. Para um resultado mais assertivo medidas de DSC, observando o pico de desnaturação da queratina, devem ser realizados para que os resultados possam ser reais e padronizados.

Uma análise comparativa da deformação específica dos padrões e dos grupos alisados estão representados na Figura 9.

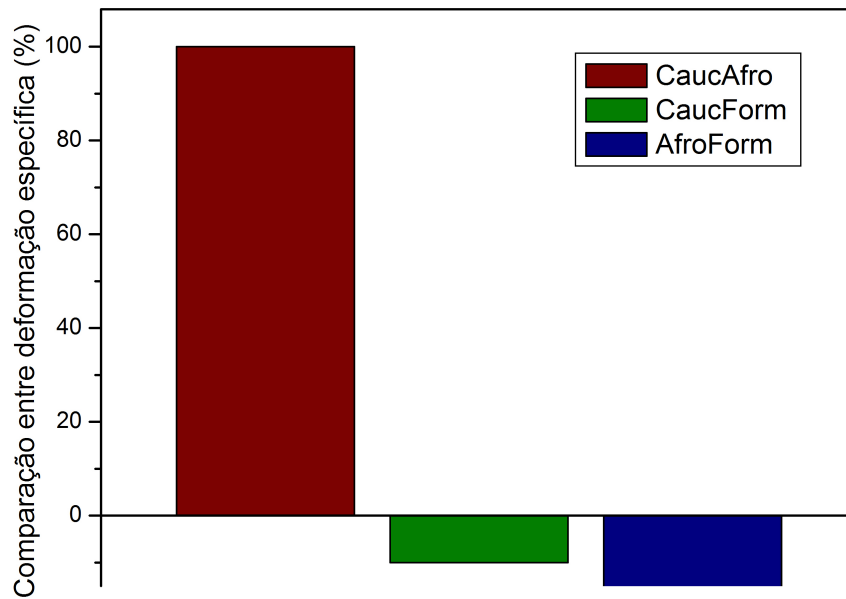


Figura 9. Análise comparativa da deformação específica dos padrões e dos grupos alisados.

Pode-se observar que em todos os tratamentos o cabelo afro é mais afetado diminuindo mais sua maleabilidade que o cabelo afro. Como a propriedade de deformação está relacionada à matriz, percebe-se que por ela ser mais abundante no cabelo afro também é mais influenciada durante os tratamentos químicos.

A Figura 10 ilustra as superfícies das fibras capilares caucasianas e afro após o tratamento com formol.

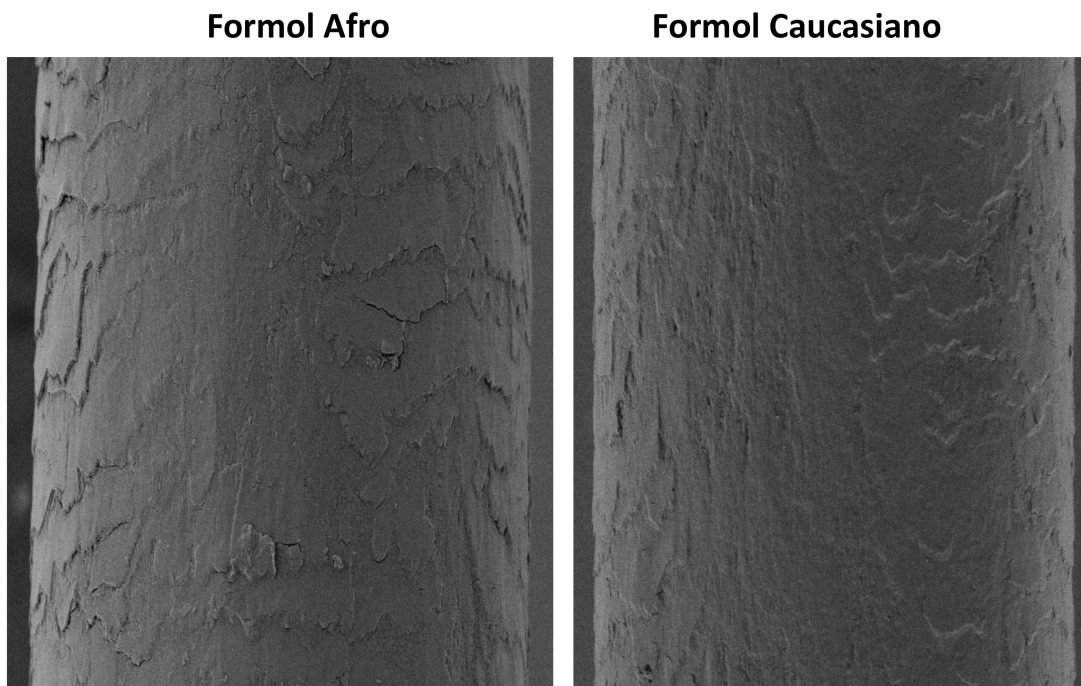


Figura 10. FEG da superfície de fibras capilares afro e caucasianas tratadas com

formaldeído. Aumento de 2.000x.

Percebe-se uma grande lixiviação da estrutura cuticular em ambos os casos, porém, nas fibras caucasianas parece ser ainda maior. Essa lixiviação intensa da superfície das fibras deve-se ao baixíssimo pH em que ocorre a reação com o formol, no caso em torno de 1. Assim, a estrutura cuticular protetora é arrancada durante esse processo de alisamento expondo parcialmente o complexo da membrana cuticular e em algumas regiões (fibra caucasiana) o cortex.

A Figura 11 ilustra as curvas obtidas de DSC na faixa de temperatura de 20 a 180°C.

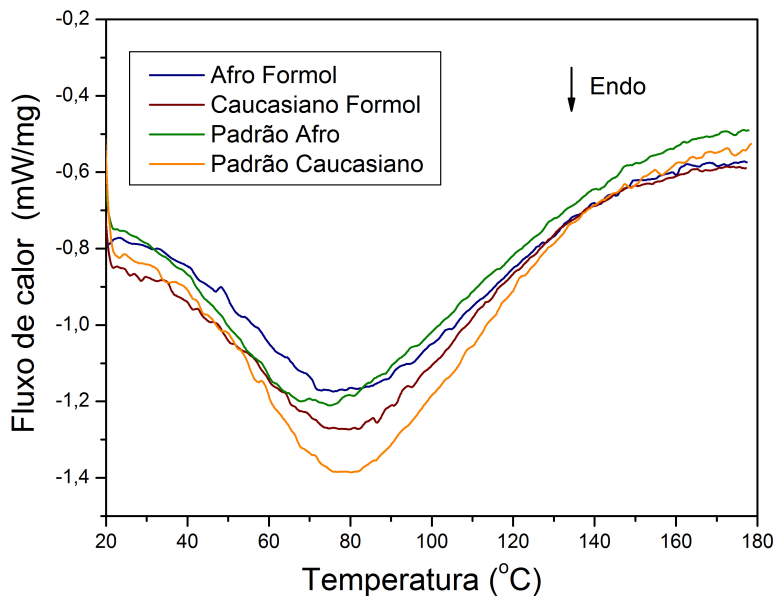


Figura 11. Curvas de DSC de fibras capilares caucasianas e afro aquecidas na faixa de 20 a 180 °C.

A análise da curva fornecem dois parâmetros importantes para entendimento do resultados a entalpia de vaporização da água (ΔH_{vap}), calculada pela integral da curva de DSC na faixa de 30 a 160°C e a temperatura máxima de vaporização. Esses valores estão descritos na Tabela I abaixo.

Tabela I. Entalpia de vaporização e temperatura de vaporização da água para diversas fibras capilares.

	ΔH_{vap} (mW°C/mg)	Temperatura de vaporização (°C)
Padrão Afro	-118,00	75
Padrão Cauc	-130,00	78
Formol Afro	-119,00	76
Formol Cauc	-125,00	78

A análise dos resultados mostram que as fibras capilares caucasianas possuem maior conteúdo hídrico que as fibras afro, evidenciado pelo maior valor de ΔH_{vap} . Além disso, nas fibras caucasiana a água absorvida (e não a estrutural) está mais fortemente ligada que nas fibras afro. Provavelmente esse resultado deriva da maior quantidade de queratina nas fibras caucasianas que proporcionam por consequência

maior número de sítios ativos hidrofílicos para a água se ligar em detrimento das fibras afro. A temperatura de vaporização nas fibras caucasianas também é maior, demonstrando que a força de ligações secundárias da queratina com a água é maior nas fibras caucasianas. Assim, esse dois fatores em conjunto demonstram que as fibras caucasianas são mais hidratadas e tem maior facilidade de manter essa hidratação em detrimento das fibras afro.

Percebe-se que o processo de alisamento com formol diminui a quantidade hídrica das fibras caucasianas, mas não modifica as fibras afro. Também observa-se que nas fibras caucasianas e nas afro alisamento com formol não modifica a qualidade das ligações com a queratina, evidenciado por valores muito próximos da temperatura máxima de vaporização.

Por fim, a luz dos resultados apresentados acima propusemos um mecanismo de ação do formaldeído nas fibras capilares.

Após a penetração do formol nos fios, ele quebra as ligações S-S da cistina e passa por uma reação química que forma o poliacetal. Para se entender todo o processo primeiramente apresentaremos o mecanismo de formação do poliacetal, um polímero comercial, obtido a partir do formaldeído.

O poliacetal é um polímero de engenharia obtido a partir do aldeído fórmico. É um material rígido e muito resistente, principalmente, à baixa absorção de umidade, a excelente usinabilidade e um bom polimento. É um plástico altamente cristalino, que mantém suas propriedades mesmo quando imerso em água quente.^[17]

O formaldeído pode ser polimerizado segundo o mecanismo proposto da Figura 12. Os polímeros lineares com grau de polimerização em torno de 50 e com grupo terminal hidroxila, são obtidos a partir de uma solução aquosa de formaldeído, posteriormente aquecida.

MECANISMO DE FORMAÇÃO DO POLIACETAL

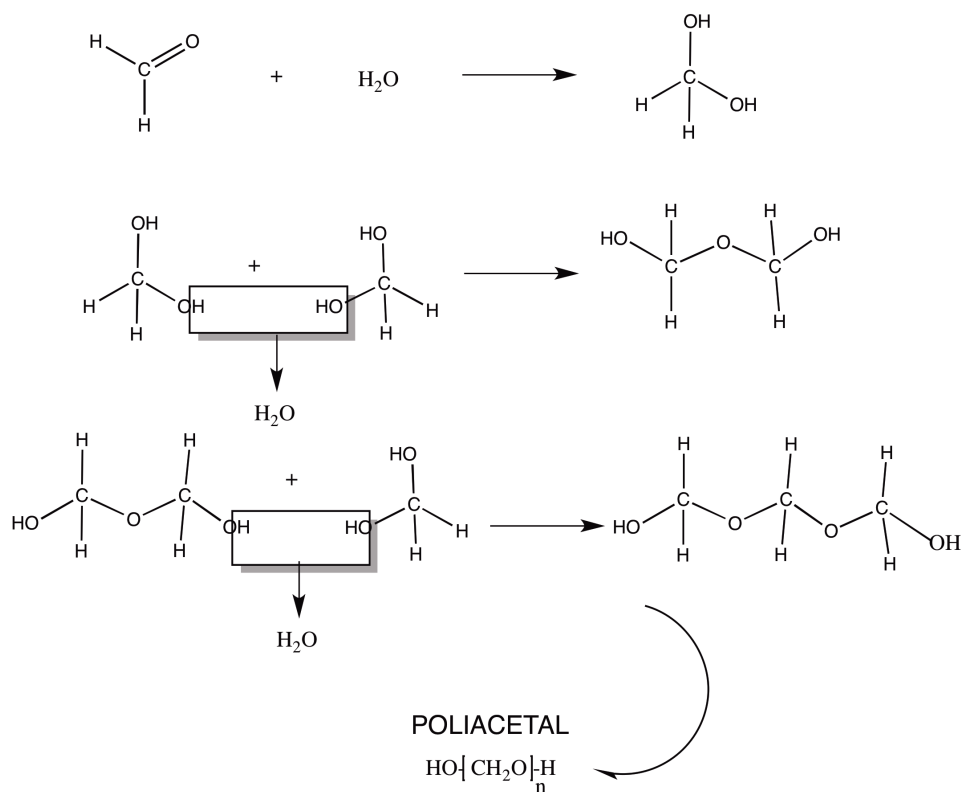


Figura 12. Formação do poliacetal a partir do formaldeído.

É plausível que a reação acima ocorra dentro da fibra capilar, pois os precursores são os mesmos. Assim, o mecanismo proposto de ação do formaldeído na fibra capilar segue na Figura 13.

MECANISMO DE AÇÃO DO FORMOLALDEÍDO

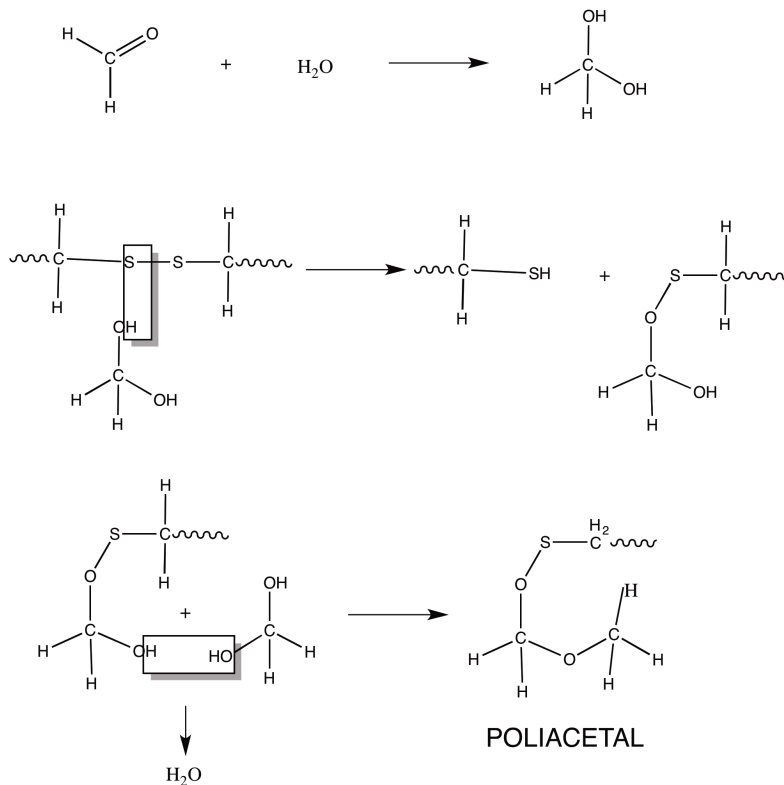


Figura 13. Mecanismo de ação do formaldeído na fibra capilar.

A água interage com o grupo carbonila do aldeído e forma um geminal diol (dois grupos funcionais OH) em uma reação de adição. Esse grupo continua reagindo após entrada na fibra capilar, reduzindo a ligação de enxofre da cistina. A reação de formação do poliacetal começa com a formação de outro geminal diol e subsequente processo de polimerização. A formação desse polímero só é possível devido a presença de alta temperatura proporcionada pelo uso da prancha térmica, que potencializa a saída de água do processo e fornece energia para que a polimerização ocorra.

Dessa forma, a fibra alisada com formaldeído adquire muitas das propriedades do poliacetal. Entre elas a maior dureza, brilho (devido às suas propriedades ópticas de brilho) e resistência à umidade. Essa última é extremamente danosa à fibra a médio, longo prazo. A fibra capilar faz trocas de umidade constantes com o ambiente. A perda dessa propriedade faz que a fibra se resseque muito e quebre com o tempo devido à sua maior dureza e menor tenacidade. A consequência é uma fibra extremamente seca, quebradiça e com pouca possibilidade de interação com produtos de tratamento devido ao polímero estável formado em seu interior.

5. Conclusões

Esse trabalho comparou aspectos físico-químicos de fibras capilares caucasianas e afro tratadas e não tratadas com formaldeído.

Observou-se que as fibras capilares afro possuem 25% a mais de Trp que as fibras caucasianas possuindo assim, maior proteção solar natural. Quanto ao aspecto de resistência mecânica as fibras caucasianas apresentam-se cerca de 22% mais resistente indicando que possuem a mesma proporção superior de queratina quando comparadas às fibras afro. A deformação específica das fibras afro e caucasianas

mostraram-se estatisticamente iguais. A morfologia das fibras também é diferente, como mostraram os resultados de FEG. As células da cutícula das fibras afro são mais alongadas e abundantes que das caucasianas que são mais arredondadas.

Quando tratadas com formaldeído as fibras afro apresentaram um falso aspecto de melhora na sua resistência mecânica, mas como discutidos esse fato deriva da formação de um filme de poliacetal no seu interior, mais precisamente na matriz amorfa. A deformação específica também diminui em ambas as fibras endurecendo a mesma, sendo maior nas fibras afro. A intensidade de Trp diminui em ambas as fibras sendo que sua degradação foi maior nas fibras afro. Desse modo os cabelos alisados com formol perdem radicalmente sua proteção natural contra a radiação UV.

Quanto ao aspecto morfológico o ataque do formol é desastroso para as fibras capilares com forte lixiviação e exposição do complexo da membrana celular e cortex devido ao baixo pH.

A análise de DSC mostra que as fibras caucasianas possuem maior teor hídrico que as fibras afro e tem maior facilidade de manter essa hidratação. São elas que também são mais desidratadas no tratamento com formaldeído.

Por fim, o mecanismo proposto nesse trabalho demonstra a formação de um filme polimérico de poliacetal, bastante estável, após a redução das pontes dissulfídicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio dos órgãos financiadores FAPESP 2013/07296-2 e 2014/21574-8, CAPES, e CNPq.

6. Referências Bibliográficas

1. V. M. Longo, A. da Silva Pinheiro, J. R. Sambrano, J. A. M. Agnelli, E. Longo and J. A. Varela *International Journal of Cosmetic Science*, **2013**, 35, 539-545.
2. C. Bolduc and J. Shapiro *Clin. Dermat.*, **2001**, 19, 431-436.
3. J. M. Maxwell and M. G. Huson *Micron*, **2005**, 36, 127-136.
4. R. L. McMullen, S. Chen and D. J. Moore, 246–25, 2012. *International Journal of Cosmetic Science*, **2012**,
5. A. Kuzuhara *Biopolymers*, **2005**, 77, 335-344.
6. K. Suzuta, S. Ogawa, Y. Takeda, K. Kaneyama and K. Ara *J. Cosmet. Sci.*, **2012**, 63, 177-196.
7. V. M. Longo, V. F. Monteiro, A. S. Pinheiro, D. Terci, J. S. Vasconcelos, C. A. Paskocimas, E. R. Leite, E. Longo and J. A. Varela *International Journal of Cosmetic Science*, **2015**, 27, 1.
8. M. Kawanishi, T. Matsuda and T. Yagi *Environ. Sci.*, **2014**,
9. Adriano S Pinheiro, Diogo Terci, Francini Picon, Viviane Albarici and Valeria M. Longo *Cosmetics & Toiletries*, **2013**,
10. G. Loussouarn, Anne-Lise Garcel, Isabelle Lozano, Catherine Collaudin, Crystal Porter, Ségolène Panhard, Didier Saint-Léger and Roland de La Mettrie *Internat. J. Dermat.*, **2007**, 46, 2-6.
11. T. FUJII, Y. ITO, T. WATANABE and T. KAWASOE *J. Cosmet. Sci.*, **2012**, 63, 15-25.
12. M. L. Tate, Y. K. Kamath, S. B. Ruetsch and H. -D. Weigmann *Journal of the society of cosmetic chemical* **1993**, 44, 347-371.
13. C. Robbins, *Chemical and Physical Behaviour of Human Hair*. (Springer-Verlag, New York, 1988).
14. C. Robbins and C. Kelly *J. Soc. Cosmet. Chem*, **1969**, 20, 555-564.
15. L. J. Wolfram, K. Hall and I. Hui **1970**, 21, 875-900.
16. Francini C. Picon, Viviane C. Albarici, Diogo Terci, Douglas Terci, Valeria M. Longo, Elson Longo and Adriano S. Pinheiro *IFSCC Magazine*, **2014**, 3, 5-8.
17. Amanda Siqueira and Gabriela Begolli, in *Universidade de Campinas, Departamento de Plástico* (<http://pt.slideshare.net/GabrielaBegalli/capa-27187332> 2016).