

DESENVOLVIMENTO E ESTABILIDADE DE EMULSÕES FORMULADAS A PARTIR DO ÓLEO DE PIQUI (*Caryocar coriaceum*)

Yngrid Luana Reis¹, Izabelly Larissa Lucena², Mônicas Rodrigues de Oliveira³

Resumo: Define-se emulsão como uma dispersão coloidal, caracterizada como uma mistura entre dois líquidos imiscíveis onde se encontra uma fase dispersa em uma fase contínua. No presente trabalho, foram formuladas e avaliadas emulsões do tipo O/A e A/O compostas por óleo de pequi. Inicialmente, fez-se o estudo do caráter hidrofílico/lipofílico dos tensoativos, a fim de avaliar o comportamento dos mesmos em sistemas de composição constante. Baseado nos resultados do estudo inicial variou-se as proporções da fase água e óleo, objetivando a obtenção de emulsões mais estáveis, respeitando o caráter hidrofílico/lipofílico nas preparações. A estabilidade das formulações foram avaliadas com base na medida do pH, características organolépticas como cor, odor e aspecto, assim como a observação da altura da fase inferior (AFI), quando houvesse a separação de fases. Dessa forma, para as emulsões que se mostraram estáveis dentro do período de 48h foi realizado o estudo de estabilidade, onde foram observados seus aspectos e o tempo de emulsificação das mesmas. A emulsão formulada com o tensoativo ultranex 130 (U130) destacou-se pois de mostrou mais estável não havendo separação de fases no período de cinco dias, apresentando um aspecto cremoso, condição favorável para base de formulações cosméticas.

Palavras-chave: emulsão; tensoativo; estabilidade; óleo de pequi.

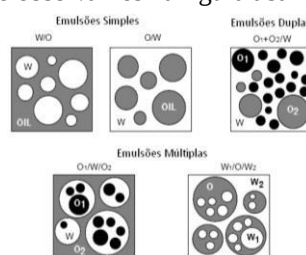
1. INTRODUÇÃO

1.1 Emulsões

A palavra emulsão deriva do latim *emulgeo*, que significa mugar, aplicando-se a todas as preparações de aspecto leitoso com as características de um sistema disperso de duas fases líquidas [2]. Emulsão é um sistema termodinamicamente instável, formado pelo menos por duas fases contendo dois líquidos imiscíveis um disperso no outro, na forma de gotículas macroscópicas ou submicroscópicas. As duas fases imiscíveis são denominadas genericamente como óleo e água, apresentando uma fase orgânica, apolar, e uma fase aquosa polar [3].

1.2 Classificação das emulsões

Dependendo de como as fases oleosa e aquosa se dispõem em um sistema disperso, podem existir diferentes tipos de emulsões [4]. Existem dois principais tipos de emulsões: óleo-em-água (O/A), onde a fase apolar encontra-se dispersa na fase aquosa; e as chamadas água-em-óleo (A/O), onde a fase aquosa encontra-se dispersa na fase apolar. Porém, podemos encontrar situações mais complexas, no caso de emulsões múltiplas do tipo água-em-óleo-em-água (A/O/A) [5], como observamos na figura abaixo.



Legenda: W = água; O = óleo

Figura 1. Tipos de emulsões (Fonte: SALANGER, 2000).

As emulsões são amplamente utilizadas na área cosmética, tanto no que diz respeito às aplicações tópicas como em preparações farmacêuticas, administradas em diferentes vias [6]. Não existem nenhum protocolo oficial padronizando as formulações das emulsões assim como os testes de estabilidade. Sendo assim, o critério de estabilidade será em função da aplicação do formulador. Dito isso, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) publicou um guia de estabilidade, sugerindo parâmetros de avaliação e os testes de estabilidade com intuito de direcionar as indústrias cosméticas [7]. O guia estabelece como deve ser feito o armazenamento de determinado produto cosmético, mostrando os parâmetros de avaliação de acordo com a formulação do produto, como por exemplo, avaliação de características físico-químicas como medida de pH, viscosidade e densidade. Avaliação das características organolépticas como cor, aspecto, odor e sabor quando

aplicável e características microbiológicas que se refere ao sistema conservante do produto [32]. No que diz respeito a viscosidades das emulsões ela pode variar de acordo com suas aplicações, como preparações mais fluídas que também podem ser chamadas de loções ou sistemas mais cremosos, também conhecidos como cremes [10]. Para fins de aplicações cosméticas objetiva-se a formulação de emulsões cremosas e que se mantenham estáveis por um período de tempo maior. Do ponto de vista cosmético/médico o produto deverá ser não irritante e não se degradar [29].

1.3 Agentes emulsificantes

Por se tratar de dois líquidos imiscíveis (água e óleo), que possuem características físico-químicas distintas, para a formação de uma emulsão é necessária a presença de um agente emulsionante, que pode ser um tensoativo. Os mesmos são capazes de diminuir a tensão interfacial do sistema e de formar um filme interfacial [8]. Os tensoativos são moléculas constituídas de duas regiões com características diferentes; uma região polar ou hidrofílica, formada de grupos eletricamente carregados com uma região apolar (hidrofóbica), que geralmente é constituída de cadeias hidrocarbônicas[9].

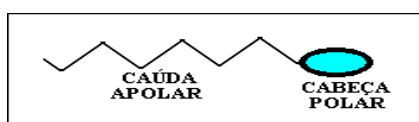


Figura 2. Representação de uma molécula de tensoativo (Fonte: TEIXEIRA, 2008)

Tensoativos são classificados de acordo com sua extremidade polar e estão divididos em: aniônicos, catiônicos, não iônicos e anfóteros [11]. Apresenta-se a seguir a Tabela 1 com a classificação mencionada anteriormente.

Tipo	Mecanismo
Aniônicos	Dissociam-se, em solução aquosa, formando íons carregados negativamente.
Catiônicos	Dissociam-se formando íons positivos, em solução aquosa.
Não-iônicos	Estabilizam emulsões O/A e A/O e têm natureza anfífilica.
Anfótero	Carregados positivamente ou negativamente, dependendo do pH do sistema.

Tabela 1. Classificação dos tensoativos (Fonte: Adaptada de LACHMAN et. al., 2001; FLORENCE, 2003; AULTON, 2005 e ALLEN Jr. et. al., 2007)

O caráter hidrofílico e lipofílico calculado ao tensoativo propriedades específicas que determina sua aplicação [13]. Para cada tensoativo calcula-se um valor de BHL (balanço hidrofílico lipofílico) que o inclui em determinado grupo específico (Tabela 1), que indicará o seu caráter hidrofílico ou lipofílico [13]. Dessa maneira, os surfactantes com baixos valores de BHL apresentam caráter lipofílico, ou seja, maior afinidade pela parte orgânica. Já para altos valores de BHL, a molécula surfactante se apresenta hidrofílica com maior solubilidade na parte aquosa [13]. Dessa forma, quando trata-se de formular uma emulsão A/O recomenda-se usar tensoativos com altos valores de BHL (16 a 18), já no que diz respeito ao preparo de emulsões onde o óleo está em maior quantidade usa-se tensoativos com baixos valores de BHL (3 a 6) [13]. A Tabela 2 apresenta a escala de Griffin com os valores de BHL e as principais aplicações para cada faixa.

Faixa de BHL		Surfactantes
BAIXA	1 a 3	Agentes Anti-espumante
	3 a 6	Agentes emulsificantes (A/O)
	7 a 9	Agentes Molhantes
	8 a 13	Agentes Emulsificantes (O/A)
ALTA	13 a 16	Detergentes
	16 a 18	Agentes Solubilizantes

Tabela 2. Escala de Griffin. (Fonte: TEIXEIRA, 2008).

A escolha do tensoativo para uma dada aplicação deve levar em consideração o tipo de emulsão desejada e a natureza da fase do óleo [12].

1.4 Óleo de piqui

O piqui (*Caryocar coriaceum*) é chamada de piqui na maioria das suas regiões de ocorrência, principalmente na região Nordeste. O fruto do pequi, uma palmeira nativa do cerrado brasileiro, encontrado principalmente nos estados do Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais e Goiás [21]. O óleo de piqui apresenta características antioxidantes, constituído por ácidos graxos, presente na forma de ácidos oleico, linoleico e palmítico [22]. As características químicas antioxidantes unidas ao alto teor do óleo o tornam uma boa fonte de matéria prima na área cosmética [23]. O óleo de piqui é composto por componentes saturados de baixo número de átomos de carbono (6 a 12), contendo uma maior quantidade de ácido linoléico, portanto, maior teor de ácidos insaturados [24]. Sua polpa contém cerca de 60% de óleo comestível e é rica em vitamina A e proteínas [26]. A polpa do pequi possui alto valor nutricional com altos teores de lipídios e fibras alimentares, bem como compostos fenólicos e carotenoides totais, superiores a diversas frutas brasileiras [25].

A polpa do piqui fornece uma considerável quantidade de óleo amarelo-alaranjado, dificilmente emulsionáveis, em razão de princípios resinosos de sua composição [27]. Porém, o óleo de piqui é amplamente usado na indústria cosmética na fabricação de cremes e sabonetes, uma vez que o mesmo apresenta boas propriedades antioxidantes e aroma agradável [28].

1.5 Teoria da emulsificação

Quando dois líquidos imiscíveis são misturados, mantendo-se agitação constante, as duas fases tendem, inicialmente, a formar gotículas dispersas de um dos líquidos no interior do outro. Quando a agitação cessa, as gotículas tendem a coalescer e os líquidos separam-se novamente. Então, podemos definir o tempo de vida de uma emulsão como o tempo decorrido desde o momento em que os líquidos estão completamente homogêneos, até a separação total do sistema. Assim, o "tempo de vida" será maior quanto mais estável for o sistema [13].

Quando um dos líquidos divide-se no interior do outro forma-se uma fase interna, dispersa ou descontínua, rodeada por uma fase externa, dispersante ou contínua. Assim, para o processo de emulsificação é necessário um grande aumento da área interfacial ocasionando um aumento brusco da energia livre de superfície [13]. A presença de um agente emulsionante é capaz de estabilizar essa emulsão formada, através da sua adsorção da interface líquido-líquido, gerando uma redução na tensão interfacial entre as fases [1]. O agente emulsionante é capaz de diminuir a taxa de coalescência da fase dispersa, pois ele forma um filme entre essas fases, sendo formada, assim, uma barreira elétrica e/ou mecânica [1].

O método mais barato e simples de analisar a estabilidade de uma emulsão é sua observação visual [14]. A emulsão após ser formulada é deixada em repouso por um determinado tempo, com a certeza de que inicialmente ela está bem dispersa, e então é feita a medida da sua altura de separação entre as camadas, ou seja, é medida a localização da interface. Em muitos casos, por exemplo, emulsões óleo em água é possível distinguirmos duas ou até três camadas após a separação parcial ou completa entre as fases [3].

Para sistemas com separação em três fases, observamos uma camada de soro pobre em partículas de óleo, uma camada intermediária de emulsão e por último uma camada rica em partículas de óleo. Já em sistemas com duas camadas de separação, observamos uma camada inferior de pobre em óleo e uma camada superior emulsionada [3]. Sendo assim, podemos determinar o índice de emulsificação (% de separação) medindo a camada oleosa e a altura da emulsão total com base na equação (01) [1].

$$IE\% = \frac{AT - AFI}{AT} \times 100 \quad (01)$$

Sendo:

AFI: altura da fase inferior em unidade de comprimento (cm);

AT: altura total em unidade de comprimento (cm).

1.6 Fatores que afetam a estabilidade

O termo "estabilidade da emulsão" se refere à capacidade de uma emulsão resistir a mudanças nas suas propriedades físico-químicas ao longo do tempo. Torna-se, então, importante conseguir identificar qual o mecanismo físico ou químico dominante responsável pela instabilidade de uma emulsão, pois esse conhecimento poderá ajudar a determinar uma estratégia efetiva para melhorar a sua estabilidade [14].

A instabilidade termodinâmica de uma emulsão é regida pela variação do tamanho das partículas internas, ou seja, à medida que a fase interna tenta se aglomerar, esta tende a se separar como uma segunda fase. Os tensoativos são adicionados ao sistema de forma a diminuir a tensão interfacial e, assim, retardar a segregação das fases [16]. Emulsões óleo em água, por exemplo, podem ser estabilizadas por repulsão eletrostática entre gotículas de óleo similarmente carregadas, através do uso de surfactantes iônicos [17].

O processo de quebra das emulsões pode ocorrer por vários mecanismos, como cremação, sedimentação, floculação e coalescências [16]. Na cremação as gotículas menos densas tendem a descolarem-se para a

superfície da formulação [12]. Já no processo da floculação a fase oleosa e a fase aquosa permanecem distintas sem alterações nas dimensões das gotículas da fase interna [13]. No que diz respeito a sedimentação ocorre a migração de uma das substâncias para o topo da emulsão, por meio da diferença de densidade [18]. Ocorre a coalescência quando há união das gotículas formando uma gotícula maior, podendo resultar na separação total de fases [20]. A Figura 3 apresenta-se esquematicamente cada tipo de processo de desestabilização mencionado acima.

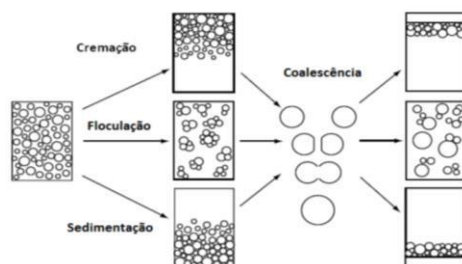


Figura 3. Mecanismos de desestabilização das emulsões. (Fonte: Adaptada de GOODWIN, J. W (2004)

2. Metodologia

2.1 Materiais

Os experimentos foram realizados no laboratório de química analítica, da Universidade Federal Rural do Semi-Árido. Neste item, será detalhada a matéria-prima utilizada na formulação dos sistemas estudados.

2.1.2 Fase oleosa

Utilizou-se como fase oleosa o óleo de piqui (*Caryocar coriaceum*), proveniente da cidade do Crato no estado do Ceará (CE), a polpa da fruta, assim como amêndoa, fornece uma grande quantidade de óleo alaranjado.

2.1.3 Fase aquosa

A água bidestilada foi usada como fase aquosa.

2.1.4 Tensoativos

Para formulação das emulsões foram usados seis tensoativos comerciais fornecidos pela Oxiteno LTDA. Na tabela 3 apresenta-se todos os tensoativos utilizados e suas respectivas nomenclaturas comerciais e químicas, como também seus respectivos valores de BHL.

Nome comercial	Nomenclatura química	BHL
Span 20 (S20)	Monolaurato de Sorbatian	8,6
Span 40 (S40)	Monopalmitato de Sorbitan	6,7
Tween 20 (T20)	Monolaurato de Sorbitan Etoxilado	16,7
Tween 85 (T85)	Monooleato de Sorbitan Etoxilado	15
Ultranex 40 (U40)	Nonifenol 4	15,6
Ultranex 130 (U130)	Nonifenol 13	14,4

Tabela 3. Nome, Nomenclatura e BHL dos tensoativos utilizados nas formulações das emulsões a base de óleo de pequi. (Fonte: Autoria própria).

2.2 Caracterização da fase oleosa

2.2.1 Índice de acidez

Pode-se definir como o índice de acidez como a quantidade de miligramas de hidróxido de sódio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres contidos numa amostra de uma grama de óleo [31]. O índice de acidez do óleo de pequi usado na formulação das emulsões foi determinado segundo o método oficial Cd 2d-63(A.O.C.S., 2011) [33]. Calculada de acordo com a equação 02.

$$IA = \frac{V \times F \times N \times 56,11}{M} \quad (02)$$

Sendo:

IA: Índice de emulsificação (mgKOH/g);

V: Volume gasto de solução de NaOH na titulação da amostra (mL);

F: Fator de correção da solução de NaOH, (F = 0,98);
 N: Normalidade da solução de NaOH (mol⁻¹), (0,25N)
 M: Massa da amostra (g)

2.2.2 Umidade

A umidade é um dos parâmetros legais para a avaliação da qualidade de óleos determinada a 110 °C [26]. A umidade do óleo de pequi foi determinado com base no método utilizado por Moreira, 2017 [26]. Calculado com base na equação 03.

$$U\% = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad (03)$$

Sendo:

U: umidade (%);

M_i: massa inicial (g);

M_f: massa final (g);

2.3 Avaliação do caráter hidrofílico/lipofílico dos tensoativos

Com o intuito de avaliar o caráter hidrofílico/lipofílico dos tensoativos usados nas formulações, foram realizados testes preliminares com todos os tensoativos listados na Tabela 3. O objetivo do estudo foi verificar a ação emulsificante de cada tensoativo estudado, uma vez que tensoativos com BHL < 10 apresentam caráter mais hidrofóbico e os com BHL > 10 apresentam caráter mais hidrofílico. Para isso, todas as emulsões foram formuladas à temperatura ambiente, sob agitação magnética de 80 rpm (LUCADEMA/LUCA-0851), mantendo-se a composição constante de 65% de fase aquosa; 30% fase oleosa e 5% de tensoativo (Tabela 3). O intuito da escolha da proporção fixa foi de preparar inicialmente uma emulsão do tipo O/A, visto que elevados percentuais de óleo e tensoativos aumentam o custo das formulações. Dessa forma, a metodologia para o preparo das emulsões respeitou o BHL de cada tensoativo estudado.

Para tensoativos com BHL < 10 adotou-se duas formas de preparo. Na primeira metodologia (01/MT) adicionou-se o tensoativo à fase oleosa, agitando o sistema por cinco minutos, em seguida adicionou-se a fase aquosa, agitando-se por mais quinze minutos. Na segunda metodologia (02/MT), adicionou-se o tensoativo a fase aquosa, agitando por cinco minutos, em seguida adicionou-se a fase oleosa, agitando-se por mais quinze minutos. A metodologia escolhida é justificada pelo fato de que apenas dois tensoativos usados (Tabela 3) possuem valores de BHL < 10 (Span 20 e Span 40). Onde o Span 20 possui valor de BHL igual a 8,6 que pode conferir ao mesmo caráter pouco lipofílico, podendo influenciar na estabilidade da emulsão formada.

Já para os tensoativos de BHL > 10 foi adotada apenas uma metodologia, uma vez que todos os tensoativos estudados possuem BHL > 14, ou seja, elevado caráter hidrofílico. Sendo assim, para estes, foram adicionados à fase aquosa, agitando-se por cinco minutos e, em seguida adicionou-se a fase oleosa, agitando-se por mais quinze minutos.

Afim de averiguar o caráter das emulsões formuladas, avaliou-se as características organolépticas tais como: aspecto, cor e odor (Tabela 4); pH (TECNAL/TEC-3MP) e a estabilidade de cada emulsão, visualizando a altura da fase inferior (AFI), pois a mesma significa quebra da emulsão. Tais informações foram verificadas no tempo zero, logo após o preparo das emulsões e após 24 horas, ambos os casos a temperatura ambiente.

Aspecto	Cor	Odor
Cremonosa (C)	Característico (C)	Característico (C)
Gelatinosa (G)	Não Característico (NC)	Não Característico (NC)
Fluída (F)		

Tabela 4. Características organolépticas coletadas das emulsões preparadas com óleo de pequi (Autoria Própria).

2.4 Estudo da variação da proporção da fase aquosa e fase óleo na preparação das emulsões

Baseando-se no estudo anterior (Tópico 2.3), constatou-se a necessidade de verificar a influência das proporções água/óleo na obtenção de formulações mais estáveis. Assim, para cada tensoativo apresentado na Tabela 3, variou-se a proporção da fase aquosa e oleosa, mantendo-se constante a proporção de tensoativo de (5% P/P). Cada emulsão formulada foi preparada obedecendo as proporções apresentadas na Tabela 5. Todas as emulsões foram preparadas a temperatura ambiente sob agitação magnética de 80 rpm (LUCADEMA/LUCA-0851). Cada formulação (Tabela 5) foi preparada respeitando o caráter hidrofílico/lipofílico do tensoativos (tópico 2.3). Para tensoativos com BHL < 10 a fase oleosa foi adicionada ao mesmo, agitando-se por cinco minutos, em seguida adicionou-se a fase aquosa, agitando-se por mais quinze minutos. E os tensoativos com BHL > 10 adicionou-se o surfactante a fase aquosa, agitando-se por cinco minutos, em seguida adicionou-se a fase oleosa, agitando-se por mais quinze minutos. Para avaliar a estabilidade de cada emulsão foram observadas

também, as características organolépticas (Tabela 4), o pH (TECNAL/TEC-3MP) e foram medidas as alturas da fase inferior (AFI), para o cálculo do índice de emulsificação-IE% (Equação 01). Tais dados foram coletados no tempo zero (0h), logo após o término da agitação das emulsões, após 24 e 48 horas do seu preparo. Ressaltando, que todos os dados foram coletados a temperatura ambiente.

Componentes	Sistema I	Sistema II	Sistema III	Sistema IV
Fase aquosa (% p/p)	35	85	75	10
Fase oleosa (% p/p)	60	10	20	85
Tensoativo (% p/p)	5	5	5	5
Total das proporções (% p/p)	100	100	100	100

Tabela 5. Proporções da fase aquosa/oleosa das emulsões preparadas com óleo de pequi (Autoria Própria).

2.5 Testes de estabilidade

Para as emulsões que se mostraram estáveis após 24 horas do seu preparo, quando não houve separação de fases, foi realizado o estudo de estabilidade. Que consiste na observação dos sistemas em um período de cinco dias para a verificação da ocorrência ou não da separação de fases (AFI). O objetivo foi a determinação do índice de emulsificação-IE% (Equação 01). Sendo observadas também, as características organolépticas, assim como a leitura do seu pH (TECNAL/TEC-3MP). Todos os dados foram coletados a temperatura ambiente.

3. Resultados e discussões

3.1 Caracterização do óleo de pequi

Diante das equações (2) e (3), no que diz respeito ao índice de acidez e umidade, foram calculadas os respectivos resultados que estão presentes na tabela 6.

Índice de Acidez (IA) (mgKOH/g)	Umidade (%)
2,73	0,59

Tabela 6. Resultados do índice de acidez e umidade do óleo de pequi (*Caryocar coriaceum*) (Autoria Própria).

Diante dos resultados apresentados na tabela acima, pode-se observar que tanto o índice de acidez como a umidade apresentaram baixos valores. Mostrando que o óleo utilizado nas formulações possui baixo grau de oxidação (baixa concentração de ácidos graxos livres), sendo considerado de boa qualidade.

3.2 Influência do caráter hidrofílico/lipofílico dos tensoativos

As Tabelas 7 e 8 os resultados das características organolépticas, pH e de estabilidade em termos de separação ou não de fases, tanto para o tempo zero (0h), como para o tempo de 24h após o seu preparo. Os respectivos resultados estão de acordo com a metodologia adotada no tópico 2.3.

Tensoativo	pH	Aspecto	Cor	Odor	Separação de Fases
S20 (01/MT)	3.71	C	C	C	Não
S20 (02/MT)	3.78	F	C	C	Não
S40 (01/MT)	6.17	G	C	C	Sim
S40 (02/MT)	6.69	G	C	C	Não
T20	5.25	C	C	C	Não
T85	5.58	C	C	C	Não
U40	4.82	F	C	C	Não
U130	3.53	F	C	C	Não

Tabela 7. Estudo da influência do caráter hidrofílico/lipofílico para emulsões preparadas a partir de óleo de pequi observadas no tempo zero (0h) a temperatura ambiente (Autoria Própria).

Tensoativo	pH	Aspecto	Cor	Odor	Separação de Fases
S20 (01/MT)	4.66	C	C	C	Sim
S20 (02/MT)	3.74	G	C	C	Sim
S40 (01/MT)	6.68	G	C	C	Sim

S40 (02/MT)	6.57	G	C	C	Sim
T20	5.27	C	C	C	Sim
T85	5.92	C	C	C	Sim
U40	5.80	G	C	C	Sim
U130	3.80	C	C	C	Sim

Tabela 8. Estudo da influência do caráter hidrofílico/lipofílico para emulsões preparadas a partir de óleo de pequi observadas após 24 horas (24h) a temperatura ambiente (Autoria Própria).

Pode-se observar na Tabela 7 que a única formulação que não se manteve estável logo após seu preparo (tempo zero), foi à emulsão formulada com Span 40. Observa-se ainda, que para esse tensoativo a formulação que apresentou separação de fases foi à emulsão preparada adotando a metodologia 01 (01/MT), no qual homogeneizou primeiramente o tensoativo a fase oleosa para posteriormente, adicionar a fase aquosa. Esse resultado não seria o esperado, uma vez que o Span 40 apresenta BHL 6,7; ou seja, apresenta um caráter bastante hidrofóbico. No entanto, é importante ressaltar que o Span 40 à temperatura ambiente apresenta-se sólido, aspecto que dificulta sua solubilização durante o preparo das emulsões.

Já na Tabela 8 verifica-se que após 24 horas do preparo das emulsões, todas as formulações apresentaram separação de fases. No entanto, ressaltando que as emulsões preparadas com Span 20 (01/MT), T20, T85 e U130 apresentaram-se com aspecto cremoso na parte emulsionada da separação de fases. Essa característica mostrou-se promissora, uma vez que tal propriedade é interessante para aplicação cosmética. Dessa forma, verifica-se que manter as proporções de água e óleo constantes, pode ter influenciado há não obtenção de emulsões mais estáveis. Outra observação relevante, é que todas as emulsões apresentaram-se relativamente estáveis quanto aos valores de pH, apresentando pequenas variações no período de 24 horas. Já quanto as demais características organolépticas, todas mantiveram-se com odor e cor características do óleo de pequi.

3.3 Estudo da variação das proporções da fase aquosa e da fase oleosa

Diante do comportamento hidrofílico e lipofílico dos tensoativos usados na formulação das emulsões, fez-se o estudo do sistema variando a proporção de água e óleo. As Tabelas 9 a 21 apresentam-se os resultados obtidos para todos os sistemas (I, II, III e IV) formulados de acordo com a metodologia apresentada no tópico 2.4.

TENSOATIVO						S20					
Tempo (h)	pH	ASPECTO	COR	ODOR	IE(%)	Tempo (h)	pH	ASPECTO	COR	ODOR	IE(%)
0h	9,21	C	C	C	100,00	0h	5,40	C	C	C	100,00
24h	5,71	C	C	C	58,82	24h	5,76	C	C	C	58,82
48h	1,70	C	C	C	58,82	48h	1,40	C	C	C	58,82

TENSOATIVO						T20					
Tempo (h)	pH	ASPECTO	COR	ODOR	IE(%)	Tempo (h)	pH	ASPECTO	COR	ODOR	IE(%)
0h	7,39	C	C	C	100,00	0h	6,08	C	C	C	100,00
24h	5,70	C	C	C	100,00	24h	3,87	C	C	C	58,82
48h	5,32	C	C	C	100,00	48h	1,07	C	C	C	58,82

TENSOATIVO						U40					
Tempo (h)	pH	ASPECTO	COR	ODOR	IE(%)	Tempo (h)	pH	ASPECTO	COR	ODOR	IE(%)
0h	7,42	C	C	C	100,00	0h	5,82	C	C	C	100,00
24h	1,79	C	C	C	58,82	24h	7,68	C	C	C	100,00
48h	3,43	C	C	C	58,82	48h	6,71	C	C	C	100,00

Tabela 9. Estudo da variação da proporção da fase aquosa e oleosa para o sistema I observada no tempo zero, após 24h e 48h a temperatura ambiente.

Observa-se na Tabela 9 os resultados para as emulsões formuladas obedecendo as proporções para o sistema I. Verifica-se que no tempo zero (0 h) todas as emulsões apresentaram-se estáveis. Ainda, observa-se que após 24 e 48 horas de preparadas às únicas emulsões que se mantiveram estáveis foram as formuladas com T20 e U130. É importante ressaltar, que no preparo dessas emulsões se respeitou o caráter hidrofílico desses tensoativos, uma vez que os mesmos apresentam BHL > 10. Observa-se ainda, que os valores de pH variam significativamente com a diminuição do índice de emulsificação. Essa observação deve-se provavelmente a elevada proporção de óleo na fase emulsionada, já que as emulsões para o sistema I foram formuladas com 60 % de fase oleosa (A/O). Para as demais características organolépticas todas obedeceram em termos de odor e cor as características do óleo de pequi.

TENSOATIVO S20						S40					
Tempo (h)	pH	ASPECTO	COR	ODOR	IE(%)	Tempo (h)	pH	ASPECTO	COR	ODOR	IE(%)
0h	3,56	C	C	C	100,00	0h	5,62	C	C	C	24,24
24h	4,28	C	C	C	100,00	24h	7,28	C	C	C	69,70
48h	3,68	C	C	C	100,00	48h	6,92	C	C	C	24,24

TENSOATIVO T20						T85					
Tempo (h)	pH	ASPECTO	COR	ODOR	IE(%)	Tempo (h)	pH	ASPECTO	COR	ODOR	IE(%)
0h	5,00	C	C	C	100,00	0h	5,62	C	C	C	100,00
24h	5,35	C	C	C	30,30	24h	5,27	C	C	C	29,41
48h	8,25	C	C	C	30,30	48h	6,63	C	C	C	20,59

TENSOATIVO U40						U130					
Tempo (h)	pH	ASPECTO	COR	ODOR	IE(%)	Tempo (h)	pH	ASPECTO	COR	ODOR	IE(%)
0h	4,69	C	C	C	100,00	0h	3,72	C	C	C	100,00
24h	5,67	C	C	C	29,41	24h	6,67	C	C	C	29,41
48h	5,70	C	C	C	29,41	48h	7,80	C	C	C	29,41

Tabela 10. Estudo da variação da proporção da fase aquosa e oleosa para o sistema II observada no tempo zero, após 24h e 48h a temperatura ambiente.

Verifica-se na Tabela 10 os resultados para as emulsões formuladas obedecendo as proporções para o sistema II. Observa-se que no tempo zero (0 h) a única emulsão que apresentou IE menor que 100 % foi a emulsão formulada com Span 40. Novamente, deve-se destacar o fato do Span 40 ser sólido a temperatura ambiente, o que dificultou sua solubilização, mesmo respeitando o seu caráter hidrofóbico. Ainda, pode se verificar que apenas a formulação que se apresentou estável após 24 e 48 horas foi à preparada com Span 20. Essa observação mostra que mesmo formulações com elevadas proporção de fase aquosa (85% de água) apresenta-se estáveis, o que comprova a importância de se respeitar o caráter hidrofóbico do tensoativo na preparação da emulsão. Verifica-se ainda, que os valores de pH para as emulsões formuladas para o sistema II variam menos em comparação aos sistema anterior (sistema I). Acredita-se que se deve ao fato, de ser formulações ricas em água (O/A) o que permitiu valores de pH mais estáveis. Já quanto às demais características organolépticas, observa-se que as emulsões mantiveram a cor e odor características do óleo de pequi.

TENSOATIVO S20						S40					
Tempo (h)	pH	ASPECTO	COR	ODOR	IE(%)	Tempo (h)	pH	ASPECTO	COR	ODOR	IE(%)
0h	9,08	C	C	C	100,00	0h	5,44	C	C	C	60,00
24h		C	C	C	48,00	24h		C	C	C	40,00

7,47						6,58					
48h	8,34	C	C	C	48,00	48h	9,47	C	C	C	40,00
TENSOATIVO T20						T85					
Tempo (h)	pH	ASPECTO	COR	ODOR	IE(%)	Tempo (h)	pH	ASPECTO	COR	ODOR	IE(%)
0h	6,77	C	C	C	20,00	0h	9,62	C	C	C	100,00
24h	6,69	C	C	C	20,00	24h	6,38	C	C	C	20,00
48h	6,14	C	C	C	20,00	48h	5,71	C	C	C	20,00
TENSOATIVO U40						U130					
Tempo (h)	pH	ASPECTO	COR	ODOR	IE(%)	Tempo (h)	pH	ASPECTO	COR	ODOR	IE(%)
0h	6,26	C	C	C	52,00	0h	6,64	C	C	C	20,00
24h	6,36	C	C	C	20,00	24h	9,16	C	C	C	20,00
48h	5,07	C	C	C	20,00	48h	9,02	C	C	C	20,00

Tabela 11. Estudo da variação da proporção da fase aquosa e oleosa para o sistema III observada no tempo zero, após 24h e 48h a temperatura ambiente.

Para a Tabela 11 verifica-se os resultados para as emulsões formuladas respeitando-se as proporções do sistema III (75% água). Observa-se que para todas essas formulações após 24 horas de preparadas, o índice de emulsificação foram inferiores a 100%. Diferentemente, do que aconteceu para o sistema II (85% água), que também mesmo apresentando elevada proporção de água, exibiu pelo menos uma emulsão estável (Span 20). Essa constatação pode ser justificada, pelo fato do óleo de pequi, segundo a literatura, apresentar elevado caráter resinoso, o que dificulta a obtenção de emulsões estáveis [27]. Já quanto, os valores de pH e as demais características organolépticas, essa emulsões apresentaram comportamento parecido aos observados para as emulsões dos sistema II.

TENSOATIVO S20						S40					
Tempo (h)	pH	ASPECTO	COR	ODOR	IE(%)	Tempo (h)	pH	ASPECTO	COR	ODOR	IE(%)
0h	8,06	C	C	C	100,00	0h	7,86	C	C	C	100,00
24h	6,43	C	C	C	75,00	24h	2,10	C	C	C	50,00
48h	6,04	C	C	C	75,00	48h	3,91	C	C	C	50,00
TENSOATIVO T20						T85					
Tempo (h)	pH	ASPECTO	COR	ODOR	IE(%)	Tempo (h)	pH	ASPECTO	COR	ODOR	IE(%)
0h	6,30	C	C	C	100,00	0h	5,57	C	C	C	100,00
24h	ND	C	C	C	75,00	24h	ND	C	C	C	85,00
48h	ND	C	C	C	75,00	48h	ND	C	C	C	75,00
TENSOATIVO U40						U130					
Tempo (h)	pH	ASPECTO	COR	ODOR	IE(%)	Tempo (h)	pH	ASPECTO	COR	ODOR	IE(%)
0h	8,20	C	C	C	100,00	0h	4,45	C	C	C	100,00
24h	ND	C	C	C	50,00	24h	ND	C	C	C	75,00
48h	ND	C	C	C	35,00	48h	ND	C	C	C	75,00

Tabela 12. Estudo da variação da proporção da fase aquosa e oleosa para o sistema IV observada no tempo zero, após 24h e 48h a temperatura ambiente.

E finalmente, as Tabelas 18 a 20 observam-se os resultados referente às emulsões formuladas respeitando as proporções do sistema IV. Verifica-se que todas as emulsões apresentaram índice de emulsificação menor que 100 % após 24 horas de preparadas. Tal dificuldade justifica-se pelo levado caráter resino do óleo de pequi, que dificulta a obtenção de emulsões estáveis [27]. Observa-se ainda, que devido a elevada proporção de óleo presente na formulação (85%), alguns dados de pH não foram possíveis de ser realizados. As demais características organolépticas de cor e odor apresentaram-se como as demais formulações.

3.4 Estudo da estabilidade das emulsões

A Figura 4 apresenta os dados de estabilidade para as emulsões que se apresentaram-se estáveis após 48 horas de preparadas. O estudo de estabilidade foi realizado até 96 horas (tópico 2.5).

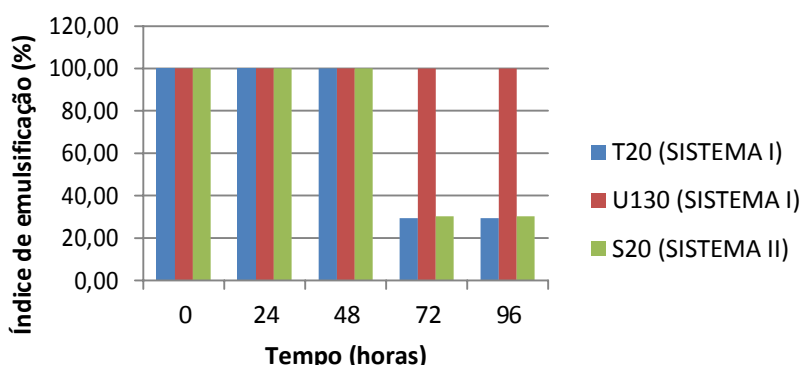


Figura 4. Avaliação da estabilidade das emulsões durante 96 horas de observação (Autoria Própria).

Observa-se através da Figura 4, que a única emulsão que se apresentou estável após 96 horas (5 dias) de formulada, foi a emulsão com o tensoativo Ultralex 130 (U130). Consta-se que a mesma, foi formulada obedecendo às proporções para o sistema I (60% de óleo), emulsão classificada do tipo água em óleo (A/O). Deve-se ressaltar que tal tensoativo é classificado como não iônico do tipo Nonilfenol Etoxilado (BHL=14,4), é que o preparo dessa emulsão respeitou seu caráter hidrofílico. Dessa forma verifica-se que o óleo de pequi mesmo mostrando-se complexo na obtenção de emulsões estáveis, o mesmo a depender da proporção das fases aquosa/oleosa pode se exibir estabilidade por período significativo de tempo.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram-se satisfatórios na preparação das formulações estudadas e conclui-se que o BHL influencia na estabilidade da emulsão. Diante disso, variando-se as proporções das fases conseguiu-se obter emulsões estáveis com os tensoativos: Span 20 (Sistema II), Tween 20 e Ultralex 130 (Sistema I), pois foram solubilizados nas fases onde tinham afinidade conseguindo então, diminuir a tensão interfacial do sistema formando a emulsão. A emulsão formulada com o tensoativo Ultralex 130 se mostrou estável, sem separação de fases, no período de cinco dias, apesar do óleo de pequi ser de difícil emulsificação. Mostrando a importância de respeitar o caráter hidrofílico/lipofílico dos tensoativos, assim como a variação das proporções dos sistemas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GASPAR, A.B. Avaliação da estabilidade de emulsões para bebidas. Tese (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p.111. 2015.
- [2] BONTORIM, G. (2009). Estudo de Estabilidade de Emulsão Cosmética Utilizando Reologia e Técnicas Convencionais de Análise. Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-graduação em Química. Curitiba: Universidade Federal do Paraná.
- [3] ALMEIDA, C.A. Avaliação da estabilidade de emulsões concentradas em bebidas. Tese (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p.121, 2012.
- [4] SALAGER, J. L. Formulation Concepts for the Emulsion Maker. In Nielloud , Marti-Mestres G, editors. Pharmaceutical Emulsions and Suspensions, New York: Marcell & Dekker Inc. p 19-71, 2000.
- [5] SCHRAMM, L.L. Emulsions, Foams and Suspensions: Fundamentals and Applications. Germany, Wiley, VCH, 2005.
- [6] PINHO, J.J.R.G.; STORPIRTIS S. Formação e e estabilidade física das emulsões. Cosmet. Toiletries, v.10, n.6, p.44, 46, 50, 52, 54, 1998.
- [7] ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia de estabilidade de produtos cosmético s. Brasília:

- [8] BOOCK, K. P. Desenvolvimento e avaliação da estabilidade física de emulsões contendo cristais líquidos e ativos hidratantes à base de manteiga de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) ou cacau (*Theobroma cacao*). São Paulo, 2007. 112p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo.
- [9] DE LUCENA NETO, M.H. Estudo da influência de tensoativo em sistemas microemulsionados na extração de gálio e alumínio. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, p.160. 2005
- [10] ALLEN Jr., Loyd, V.; ANSEL, H. C.; POPOVICH, N. G. Formas farmacêuticas e sistemas de liberação de fármacos. 8ª edição. Porto Alegre: Artmed, 2007.
- [11] LINDMAN, B.; HOLMBERG, K.; JÖNSSON, B.; KRONBERG, B. Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. 2ª Edition, England, John Wiley and Sons LTD, 2000.
- [12] DE ASSIS, M.C. Estudo da composição e estabilidade das emulsões formuladas a partir do óleo de pequi (*Caryocar brasiliense*). 2017. 36f. Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Química) - Universidade Federal Rural do Semi-Árido. Mossoró, 2017.
- [13] TEIXEIRA, K.C.D.S. Estudo de composição e estabilidade em emulsões formuladas a partir de óleos lubrificantes vegetais. Tese (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará. p.102. 2008.
- [14] MCCLEMENTS, D.J., 2011. “ Stable nanoemulsions: fabrication and functional performance” The Royal Society of Chemistry, 7,2297-2316.
- [15] MYERS, D. (1999). Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications (2ª Edição ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- [16] GOODWIN, J.W. Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers – An Introduction. England, John Wiley and Sons LTD, 2004.
- [17] MIRHOSSEIN, H., PING TAN, C., HAMIDB, N., & YUSOF, S. (2008). Effect of Arabic gum, xanthan gum and orange oil contents on ζ -potential,. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects , 315,47–56.
- [18] DALTON, D. . Emulsionantes: química, propriedades e aplicações. São Paulo: Blucher, 2012.
- [19] TADROS, T. (2004). Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. Advances in Colloid and Interface Science , 227-258.
- [20] LIMA, R. K. C. Estudo da composição e Estabilidade de Emulsões Preparadas à Base de Óleo Mineral Naftênico. Dissertação de Mestrado, UFC. Fortaleza: DEQ/PPGQ, 2004.
- [21] LORENZI, H. Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil. Nova Odessa: Plantarum, 2000.
- [22] DEUS, Tatiana Nogueira de. Extração e Caracterização de Óleo do Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) Para o Uso Sustentável em Formulações Cosméticas Óleo/Água (O/A). 2008. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Unicag, Goiânia, 2008.
- [23] SILVA, J. A.; SILVA, D. B.; JUNQUEIRA, N. T. V.; ANDRADE, L. R. M. Frutas nativas dos cerrados. Brasília: EMBRAPA-CPAC, 1994. 166p.
- [24] EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEO DO PEQUI (*Caryocar brasiliense* Camb.) PARA O USO SUSTENTÁVEL EM FORMULAÇÕES COSMÉTICAS ÓLEO/ÁGUA (O/A)
- [25] LIMA, A.; SILVA, A. M. O.; TRINDADE, R. A.; TORRES, R. P.; MANCINI-FILHO, J. Composição química e compostos bioativos presentes na polpa e na amêndoa do pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.). Revista Brasileira de Fruticultura, Jaboticabal, v. 29, n. 3, p. 695-698, 2007.
- [26] MOREIRA, M.C.D. Avaliação das propriedades físico-químicas do óleo de pequi. 2017. 38f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Ciências e Tecnologia). Mossoró, 2017.
- [27] MARIANO, Renata Gomes de Brito. Extração do Óleo da Polpa de Pequi (*Caryocar Brasiliense*) por Processos Convencionais com Processos Convencionais Combinados com Tecnologia Enzimática. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, p.18-20, 2008.
- [28] ARAÚJO, F. D. A review of *caryocar brasiliense* (*Caryocaraceae*): an economically valuable species of the central Brazilian Cerrados. Economic Botany, Bronx, v. 49(1), p. 40-48, 1995
- [29] CARMINI, M. O.; JORGE, M. C. G. cremes e emulsões cosméticas: conceitos básicos. Cosmetic & Toiletries. V.1, n. 5, p. 13-22, set-out, 1989.
- [30] SANTOS, B. R.; PAIVA, R.; DOMBROSKI, J. L. D.; MARTINOTTO, C.; NOGUEIRA, R. C.; SILVA, A. A. N. Pequizeiro (*Caryocar brasiliense* Camb.): uma espécie promissora do cerrado brasileiro Boletim Técnico nº 64, Lavras, UFLA, 2005.
- [31] FEITOZA, Yan Pontes. ESTUDO COMPARATIVO DE CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE PEQUI OBTIDO ATRAVÉS DA POLPA DO FRUTO. 2016. 41 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharelado em Ciência e Tecnologia, Universidade Federal Rural do Semi-árido, Mossoró, 2016.
- [32] ANVISA. GUIA DE ESTABILIDADE DE PRODUTOS COSMÉTICOS. V.1, p.52. 2004
- [33] AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. AOCS. Official Method Ca- 3d- 63- Acid Value, 1997. 2p.