

Fabício Costa Callegari

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E
MICROBIOLÓGICA DE COSMÉTICOS PARA A PELE HUMANA
CONTENDO ÓLEOS DE MACAÚBA (*ACROCOMIA ACULEATA*
(JACQ.) LODD. EX MART)**

Departamento de Engenharia Química da UFMG

Belo Horizonte, MG

2015

Fabrício Costa Callegari

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E
MICROBIOLÓGICA DE COSMÉTICOS PARA A PELE HUMANA
CONTENDO ÓLEOS DE MACAÚBA (*ACROCOMIA ACULEATA*
(JACQ.) LODD. EX MART)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como um dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Orientadora: Professora Doutora Maria Helena Caño de Andrade.

Departamento de Engenharia Química da UFMG

Belo Horizonte, MG

2015

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha esposa, namorada, amante e companheira de todos os momentos.

Izabela

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, primeiramente, pela força e coragem para sempre seguir em frente e chegar à conclusão deste Mestrado.

À Izabela, minha esposa, pela ajuda em diversas etapas do Mestrado, apoio, paciência e incentivo, muitas vezes, ajudando a relaxar em momentos de grande tensão.

Agradeço aos amigos e companheiros do Laboratório da Macaúba do DEQ: Carol, Fabiana, Regiane, Lorena, Camila, Pedro, Marcos, Salvador e aos demais que estiveram presentes e ajudaram a fazer este trabalho bem mais divertido, participando do processo de colheita, despoldamento e prensagem das diversas partes da Macaúba.

À professora Dra. Maria Helena Caño de Andrade pela amizade, dedicação, orientação, apoio e incentivo.

Ao professor Dr. Lucas Miranda da Faculdade de Farmácia da UFMG, pelo apoio, dicas e auxílio nas diversas dúvidas relacionadas ao desenvolvimento das formulações além da disponibilização do Laboratório de Tecnologia de Cosméticos.

Ao Marcus Vinícius, do Laboratório de Microbiologia Aplicada do Instituto de Ciências Biológicas da UFMG, pelo auxílio em diversas etapas do desenvolvimento deste trabalho e principalmente nas análises microbiológicas das formulações estudadas, e claro pela amizade sincera que surgiu.

Ao Vinícius Viana, do Laboratório de Desenvolvimento Farmacotécnico da Faculdade de Farmácia, pelo auxílio na determinação do comportamento reológico das formulações.

A Amanda Marcatti, pelas preciosas aulas sobre sustentabilidade ambiental e a importância da prática extrativista em pequenas propriedades rurais.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFMG pela oportunidade.

A todos que colaboraram de alguma forma para realização deste sonho.

“Existem muitas hipóteses em ciência que estão erradas.
Isso é perfeitamente aceitável,
elas são a abertura para achar as que estão certas”.

(Carl Sagan)

RESUMO

Este trabalho tem como foco a avaliação do potencial de aplicação dos óleos de polpa e amêndoa da Macaúba (*Acrocomia aculeata* (Jacq. Lodd. ex Mart.) no setor de cosméticos para a pele humana, de forma a agregar valor de comercialização para os óleos e, indiretamente, contribuir para o fortalecimento do processo de implantação da cultura da Macaúba, como um novo setor para o agronegócio brasileiro, atualmente em curso, principalmente no Estado de Minas Gerais. Na composição do óleo da polpa predominam os ácidos graxos oleico e palmítico e no óleo da amêndoa os ácidos graxos láurico e oleico. Todos esses componentes são emolientes naturais semelhantes aos presentes na epiderme, o que possibilita seguir uma tendência cosmética da produção de produtos biomiméticos. Ainda, a presença de quantidades significativas de carotenoides, tocoferóis e compostos fenólicos nos óleos da polpa e amêndoa, os direciona para o aproveitamento das propriedades farmacológicas desses compostos naturais. Nesta pesquisa, frutos de palmeiras Macaúba coletados no campus Pampulha da Universidade Federal de Minas Gerais foram processados por meio de prensagem mecânica, visando a extração dos óleos da polpa e amêndoa. A partir de ambos os óleos, emulsões O/A contendo 10% (m/m) dos referidos óleos foram desenvolvidas, utilizando tensoativos não iônicos, classicamente empregados no setor de cosméticos. Foram produzidas quatro dispersões, sendo duas com a característica de serem cremes com alta viscosidade e, as outras duas, com a característica de possuírem menor viscosidade, sendo denominadas loções. Testes preliminares de estabilidade indicaram as formulações com desempenho satisfatório, nos quesitos estabilidade e viscosidade aparente adequadas. Foram utilizados como parâmetros para a avaliação os testes preliminares de estabilidade, estudo de estabilidade acelerada, comportamento reológico e teste do desafio do sistema conservante. As características macroscópicas (aspecto, cor e odor) e valores obtidos de densidade, pH e condutividade durante o período de avaliação, indicaram a estabilidade das formulações.

Palavras-chave: óleo de macaúba; *Acrocomia aculeata*; emulsões cosméticas; estabilidade; comportamento reológico; *challenge test*.

ABSTRACT

This work aimed to evaluate the potential application of Macauba (*Acrocomia aculeata* (Jacq. Lodd. ex Mart.) pulp and kernel oils for cosmetic purposes, in order to build value to the marketing of the oils, and indirectly, contribute to the strengthening of Macaúba culture, as a new sector for Brazilian agribusiness currently underway, mainly in Minas Gerais State. Oleic and palmitic fatty acids are predominant in the pulp oil, and in the kernel oil, lauric and oleic fatty acids can be detected. All these components are similar to natural moisturizing ingredients present in the epidermis, which allows following the cosmetic trend of biomimetic products. Furthermore, the presence of significant amounts of carotenoids, tocopherols and phenolic compounds in the pulp and kernel oils suggests the pharmacological properties of these naturally occurring compounds. In this research, Macauba palm fruits collected in the Pampulha *campus* of the Federal University of Minas Gerais were processed in order to extract the pulp and kernel oils by mechanical pressing. From both oils, O/W emulsions containing 10% (w/w) of these oils were developed using non-ionic surfactants classically employed in the cosmetics industry. Four formulations were prepared, two with the characteristic of being highly viscous creams, and the other two having lower viscosity, the lotions. Preliminary stability tests indicated the formulations with satisfactory performance in the categories stability and appropriate apparent viscosity. Preliminary stability testing, accelerated stability study, rheological profile and the preservative challenge test were used as evaluation criteria. Macroscopic characteristics (appearance, color and odor) and obtained density, pH and conductivity during the evaluation, suggested the stability of the formulations.

Keywords: macauba oil; *Acrocomia aculeata*; cosmetic emulsions; stability; rheological profile; challenge test.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - As diversas camadas e apêndices da pele	6
Figura 2 - Ilustração esquemática da barreira protetora do estrato córneo.	10
Figura 3 - Representação esquemática de instabilidades em emulsões	15
Figura 4 - Reograma de um material pseudoplástico apresentando tixotropia.	17
Figura 5 - Modelo da geometria cone-placa.....	18
Figura 6 - Fórmula estrutural do Ácido Palmítico	22
Figura 7 - Fórmula estrutural do Ácido Oleico	23
Figura 8 - Fórmula estrutural do Ácido Láurico	24
Figura 9 –Palmeira Macaúba	26
Figura 10 - Frutos maduros da Macaúba.....	28
Figura 11 - Cachos carregados com os frutos da Macaúba	28
Figura 12 - Fruto da macaúba em corte.....	29
Figura 13 - Óleos extraídos da amêndoa (esquerda) e da polpa (direita).....	30
Figura 14 - Prensa mecânica modelo ERT-60II, fabricação Scott Tech.....	38
Figura 15 - Agitador e haste utilizados no preparo das emulsões	41
Figura 16 - Emulsões preparadas. A) Creme com óleo de polpa de Macaúba; B) Creme com óleo de amêndoa de Macaúba; C) Loção com óleo de polpa de Macaúba; D) Loção com óleo de amêndoa de Macaúba.....	56
Figura 17 - Fotomicrografias da emulsão F1 com aumentos de A) 100x; B) 200x e C) 400x.....	60
Figura 18 - Fotomicrografias da emulsão F2 com aumentos de A) 100x; B) 200x e C) 400x.....	60
Figura 19 - Valores médios de densidade (g/cm^3) obtidos para formulação F1 armazenada sob diferentes temperaturas em função do tempo.....	64
Figura 20 - Valores médios de densidade (g/cm^3) obtidos para formulação F2 armazenada sob diferentes temperaturas em função do tempo.....	64
Figura 21 - Valores médios de pH obtidos para formulação F1 armazenada sob diferentes temperaturas em função do tempo.....	67

Figura 22 - Valores médios de pH obtidos para formulação F2 armazenada sob diferentes temperaturas em função do tempo.....	67
Figura 23 - Valores médios de condutividade elétrica (mS/cm³) obtidos para formulação F1 armazenada sob diferentes temperaturas em função do tempo	72
Figura 24 - Valores médios de condutividade elétrica (mS/cm³) obtidos para formulação F2 armazenada sob diferentes temperaturas em função do tempo	72
Figura 25 - Reograma da Viscosidade (cP) em função da Velocidade de Rotação (RPM) da formulação F1 (triplicata)	75
Figura 26 - Reograma da Viscosidade (cP) em função da Velocidade de Rotação (RPM) da formulação F2 (triplicata)	75
Figura 27 - Reograma da Tensão de Cisalhamento (D/cm²) em função da Taxa de Cisalhamento (1/s) da formulação F1 (triplicata)	76
Figura 28 - Reograma da Tensão de Cisalhamento (D/cm²) em função da Taxa de Cisalhamento (1/s) da formulação F2 (triplicata)	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Porcentagem lipídica do estrato córneo abdominal humano	7
Tabela 2 - Modelos matemáticos para caracterização de fluxo de materiais, equação e parâmetros	20
Tabela 3 - Composição em % ácidos graxos dos óleos da polpa e da amêndoa da Macaúba.....	31
Tabela 4 – Compostos bioativos totais dos óleos da Macaúba	32
Tabela 5 - Componentes e composição das emulsões preparadas com diferentes tipos de emolientes.....	42
Tabela 6 – Micro-organismos utilizados no <i>Challenge Test</i> (USP, 2014)	47
Tabela 7 - Resultados dos parâmetros dos óleos de Macaúba analisados	49
Tabela 8 - Resultados da análise do perfil de ácidos graxos por Cromatografia Gasosa (resultados expressos em %).....	52
Tabela 9 - Análise macroscópica das emulsões após serem submetidas ao teste de estabilidade intrínseca.....	57
Tabela 10 - Resultados após o teste de centrifugação das formulações F1, F2, F3 e F4.....	57
Tabela 12 - Resultados do teste de diluição das formulações F1 e F2	59
Tabela 11 - Valores médios do pH das formulações F1 e F2 após teste de resistência a variação no pH.....	61
Tabela 13 - Análise macroscópica das emulsões após serem submetidas ao teste de estabilidade acelerada a $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$, $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$ e $45 \pm 2^{\circ}\text{C}$	62
Tabela 14 – Valores médios da densidade das formulações F1 e F2 após 24 horas de preparo, 7, 15 e 30 dias de armazenamento a $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$	62
Tabela 15 - Valores médios da densidade das formulações F1 e F2 após 24 horas de preparo, 7, 15 e 30 dias de armazenamento a $45 \pm 2^{\circ}\text{C}$	63
Tabela 16 - Valores médios da densidade das formulações F1 e F2 após 24 horas de preparo, 7, 15 e 30 dias de armazenamento a $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$	63
Tabela 17 - Valores médios da densidade das formulações F1 e F2 após ciclo gela/degela.....	65

Tabela 18 - Valores médios do pH das formulações F1 e F2, após 24 horas de preparo 7, 15 e 30 dias de armazenamento a $25\pm 2^{\circ}\text{C}$	66
Tabela 19 - Valores médios do pH das formulações F1 e F2 após 24 horas de preparo, 7, 15 e 30 dias de armazenamento a $45 \pm 2^{\circ}\text{C}$	66
Tabela 20 - Valores médios do pH das formulações F1 e F2 após 24 horas de preparo, 7, 15 e 30 dias de armazenamento a $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$	66
Tabela 21 - Valores médios do pH das formulações F1 e F2 após ciclo gela/degela.....	68
Tabela 22 - Valores médios da condutividade elétrica das formulações F1 e F2 após 24 horas de preparo, 7, 15 e 30 dias de armazenamento a $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$	69
Tabela 23 - Valores médios da condutividade elétrica das formulações F1 e F2 após 24 horas de preparo, 7, 15 e 30 dias de armazenamento a $45\pm 2^{\circ}\text{C}$	70
Tabela 24 - Valores médios da condutividade elétrica das formulações F1 e F2 após 24 horas de preparo, 7, 15 e 30 dias de armazenamento a $4 \pm 2^{\circ}\text{C}$	70
Tabela 25 - Valores médios da condutividade elétrica das formulações F1 e F2 após ciclo gela/degela	71
Tabela 26 – Avaliação da tixotropia das formulações F1 e F2	77
Tabela 27 - Valores do Coeficiente de Correlação (R2) para os diferentes modelos avaliados para a descrição do comportamento de fluxo das formulações F1 e F2.....	78
Tabela 28 - Parâmetros obtidos a partir do modelo de Herschel-Bulkley das formulações F1 e F2.....	79
Tabela 29 - Parâmetros obtidos a partir do modelo de Ostwald de Waale das formulações F1 e F2.....	80
Tabela 30 - Perfil reológico das emulsões O/A contendo cristais líquidos.....	81
Tabela 31 - Parâmetros obtidos a partir do modelo de Casson das formulações F1 e F2.....	82
Tabela 32 - Contagem do número de micro-organismos viáveis em função do tempo de realização do experimento na formulação F1	83
Tabela 33 - Contagem do número de microorganismos viáveis em função do tempo de realização do experimento na formulação F2.....	84

SUMÁRIO

1	CONTEXTUALIZAÇÃO E INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	5
2.1	Objetivos Específicos	5
3	REVISÃO DE LITERATURA	6
3.1	A Pele Humana	6
3.2	Emulsões Cosméticas	11
3.2.1	Preparação de Emulsões	12
3.2.2	Estabilidade de Emulsões	13
3.2.3	Aspectos Reológicos das Emulsões	16
3.3	Óleos Vegetais em Cosméticos	20
3.3.1	Ácidos Graxos	21
3.3.2	Compostos Bioativos	24
3.4	A Macaúba e Seus Óleos	25
3.4.1	O Fruto da Macaúba	28
3.4.2	Composição do Fruto da Macaúba	29
3.4.2.1	Ácidos Graxos	30
3.4.2.2	Compostos Bioativos.....	31
4	MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1	Materiais.....	33
4.1.1	Sistema Tensoativo	33
4.1.1.1	Álcool Cetoestearílico Etoxilado.....	33
4.1.1.2	Monoestearato de Glicerila.....	33
4.1.1.3	Crodabase CR2®	34
4.1.2	Emolientes	34
4.1.2.1	Óleos de Polpa e Amêndoa de Macaúba.....	34
4.1.2.2	Miristato de Isopropila	34
4.1.2.3	Triglicérides dos Ácidos Cáprico/Caprílico (TACC).....	35
4.1.3	Sistemas Conservante/Antioxidante.....	35
4.1.3.1	Phenova®.....	35
4.1.3.2	Butilhidroxitolueno.....	36
4.1.3.3	Imidazolinidil Uréia.....	36
4.1.4	Outros Materiais e Reagentes	36
4.2	Métodos	37
4.2.1	Obtenção dos Óleos do Fruto da Macaúba.....	37

4.2.2	Caracterização dos Óleos do Fruto da Macaúba	38
4.2.2.1	Índice de Acidez	38
4.2.2.2	Índice de Peróxidos.....	39
4.2.2.3	Índice de Saponificação.....	40
4.2.2.4	Perfil de Ácidos Graxos	40
4.2.3	Preparo das Emulsões	41
4.2.4	Testes Preliminares de Estabilidade.....	42
4.2.4.1	Estabilidade Intrínseca	42
4.2.4.2	Centrifugação	43
4.2.5	Caracterização das Emulsões	43
4.2.5.1	Determinação do Tipo de Emulsão.....	43
4.2.5.2	Análise Microscópica.....	43
4.2.5.3	Resistência a Variação do pH	44
4.2.6	Teste de Estabilidade Acelerada (TEA)	44
4.2.6.1	Análise Macroscópica das Formulações	44
4.2.6.2	Densidade	45
4.2.6.3	Determinação dos Valores de pH das Emulsões	45
4.2.6.4	Determinação dos Valores de Condutividade das Emulsões	45
4.2.7	Determinação do Comportamento Reológico.....	45
4.2.8	Teste do Desafio do Sistema Conservante (Challenge Test).....	46
4.2.9	Análise estatística dos resultados	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
5.1	Caracterização Físico Química dos óleos.....	49
5.1.1	Índice de Acidez.....	49
5.1.2	Índice de Peróxidos.....	50
5.1.3	Índice de Saponificação	50
5.1.4	Perfil dos Ácidos Graxos	51
5.2	Preparo das Emulsões.....	55
5.3	Testes Preliminares de Estabilidade	56
5.3.1	Estabilidade Intrínseca.....	56
5.3.2	Centrifugação.....	57
5.4	Caracterização das Emulsões.....	59
5.4.1	Determinação do Tipo de Emulsão	59
5.4.2	Análise Microscópica	59
5.4.3	Resistência a Variação do pH.....	60

5.5	Estudo de Estabilidade Acelerado.....	61
5.5.1	Análise Macroscópica	61
5.5.2	Determinação da Densidade.....	62
5.5.3	Determinação do pH.....	65
5.5.4	Condutividade.....	69
5.6	Comportamento Reológico	72
5.7	Teste do Desafio do Sistema Conservante (Challenge Test)	83
6	CONCLUSÕES	86
7	PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS	87
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
Anexos	98
	ANEXO 1 – REOGRAMAS (triplicata) DA FORMULAÇÃO F1	98
	ANEXO 2 – REOGRAMAS (triplicata) DA FORMULAÇÃO F2	104

1 CONTEXTUALIZAÇÃO E INTRODUÇÃO

A procura de novas matérias-primas e tecnologias para o desenvolvimento de formulações cada vez mais eficazes e compatíveis com os diferentes tipos de pele e de produtos tem sido uma constante por parte dos pesquisadores da indústria de cosméticos. Atualmente, a maior parte das matérias-primas utilizadas é originada de produtos reestruturados que, embora obtidos na natureza, passam por modificações estruturais que lhes conferem propriedades atenuantes, menos agressivas e mais eficazes. (OLIVEIRA, 2006).

Os óleos vegetais são uma rica fonte de ácidos graxos e têm sido utilizados com sucesso em produtos cosméticos. Devido a propriedades lubrificantes, de amaciamento, de alisamento e de proteção, são classificados como emolientes. Esses óleos fazem a pele parecer lisa e devidamente umedecida. Recentemente, muita atenção tem sido dada aos chamados óleos virgens, que, ao serem obtidos por prensagem a frio, asseguram a manutenção da qualidade e suas características originais. Óleos vegetais obtidos por esse método contém um grande número de compostos essenciais para o organismo humano e se constituem em ingredientes de produtos cosméticos de alta qualidade destinados aos cuidados da pele e cabelo.

Adicionalmente, destaca-se que, dependendo das percentagens individuais de ácidos graxos, os óleos vegetais, apresentam uma variedade de propriedades com características benéficas, sobretudo para a pele humana. Dessa forma, óleos vegetais com perfis graxos específicos tem ganho importância na cosmetologia, tornando-se componentes cada vez mais usados em formulações de produtos cosméticos destinados para o cuidado diário do rosto e do corpo. A principal razão é que a deficiência desses compostos pode causar ressecamento excessivo da pele. Assim, os óleos vegetais entram como base para a formulação de cosméticos, principalmente por fazerem uma camada protetora sobre a epiderme, evitando a perda de água através da pele. Além disso, propiciam o amolecimento do estrato córneo e a redução de processos inflamatórios da pele, diminuindo assim a sensação de dor (ZIELINSKA E NOWAK, 2014).

Outro componente para a formulação de cosméticos, as vitaminas têm sido reconhecidas como ingredientes extremamente valiosos em todos os tipos de formulações, pelos benefícios oferecidos para a pele, tais como a supressão de pigmentação e hematomas, a estimulação da síntese de colágeno, o refinamento da superfície da pele, e

efeitos antioxidantes e anti-inflamatórios. O efeito antioxidante é particularmente apreciado, pois os radicais livres gerados pela radiação UV ou poluentes são efetivamente eliminados e incapacitados de danificar as células da pele. As vitaminas podem, assim, melhorar significativamente o desempenho dos cosméticos (LUPO, 2001).

Ressalta-se que a cosmetologia orgânica começa a despontar no mercado mundial. Em princípio, são considerados orgânicos produtos cujas formulações usam matérias-primas derivadas de plantas - como gorduras vegetais, ceras, extratos vegetais e óleos essenciais - cultivadas e processadas organicamente. Alguns ingredientes comumente utilizados são derivados de oliva, cera de abelha, óleos e extratos vegetais. (OLIVEIRA, 2006).

Quenca-Guillen *et al.* (2007) afirmam que a biodiversidade brasileira está em fase de alta valorização, evidenciada pelo interesse dos mercados nacional e internacional, exibindo reflexos no setor de cosméticos com o crescente uso de produtos da flora nacional. Os mesmos autores ainda sustentam que os consumidores estão mais conscientes ambientalmente sendo atraídos pela utilização dos recursos naturais de forma sustentável.

A palmeira Macaúba (*Acrocomia aculeata*) é uma espécie abundantemente encontrada na forma nativa no cerrado brasileiro. Essa palmeira se destaca pelo elevado potencial de produtividade em óleo, até 6 toneladas por hectare, e também por produzir frutos com dois tipos de óleos, diferenciados pelos seus perfis graxos e conteúdo vitamínico-nutricional, o que lhes conferem características sensoriais específicas. (ANDRADE *et al.*, 2006). Além das vitaminas, outras substâncias bioativas presentes em quantidade significativa no fruto da Macaúba, tanto na torta quanto no óleo, são os compostos fenólicos conhecidos por sua intensa atividade antioxidante e que colocam os óleos vegetais em posição de destaque para a prevenção dos efeitos nocivos da radiação UV sobre a pele (SVOBODOVA *et al.*, 2003).

Nesse sentido, este trabalho, ao avaliar o uso dos óleos da Macaúba para a formulação de cosméticos, apresenta uma aplicação industrial inovadora desse fruto, que pode agregar valor econômico aos produtos obtidos do mesmo, de forma a incentivar a implantação de produção agrícola comercial com a instalação de parque industrial associado.

Adicionalmente, a presença de grandes maciços naturais dessa palmeira, em áreas de desenvolvimento econômico e social ainda incipientes, tais como as regiões Centrais,

Noroeste e Norte do Estado de Minas Gerais, apontam para outra importante atividade, centrada na prática de aproveitamento extrativista da palmeira Macaúba por comunidades rurais. A sustentabilidade da extração dos recursos naturais apresenta modificações com o progresso tecnológico, o surgimento de alternativas econômicas, o crescimento populacional, a redução dos estoques, mudanças nos preços relativos e outros fatores. De uma forma geral, as atividades extrativas se iniciam, passam por uma fase de expansão, de estagnação, e depois declinam, no sentido do tempo e da área espacial, desde que são dependentes em grande maioria da propagação e conservação do vegetal em questão (HOMMA, 2012). Nesse contexto, com o objetivo de evidenciar o potencial de uso dos óleos extraídos da polpa e da amêndoa do fruto da Macaúba para a formulação de produtos cosméticos para a pele, o presente trabalho teve como proposta, desenvolver e avaliar formulações cosméticas contendo os referidos óleos.

Uma fundamentação teórica, com a finalidade de informar ao leitor alguns aspectos relevantes para a condução deste estudo, é apresentada na forma de revisão da literatura. Em um primeiro momento, são levantadas algumas características importantes sobre a fisiologia cutânea, bem como aspectos relacionados ao envelhecimento e cuidados da pele humana. Alguns dados gerais sobre emulsões cosméticas são apresentados em sequência, incluindo os métodos de preparo, estabilidade e aspectos reológicos.

A utilização de óleos vegetais em produtos de cuidados pessoais é contemplada, enfatizando-se as propriedades de cada um dos ácidos graxos presentes em quantidades significativas nesses óleos, além dos efeitos benéficos da utilização tópica de emulsões cosméticas que contém vitaminas lipossolúveis e outros antioxidantes, como os compostos fenólicos. A descrição da espécie *Acrocomia aculeata* finaliza a revisão de literatura, sendo neste tópico apresentadas características da palmeira, do fruto e dos óleos que são extraídos, destacando-se o perfil de ácidos graxos, bem como a concentração dos compostos bioativos presentes.

No tópico Materiais e Métodos são descritas as operações utilizadas para obtenção dos frutos, extração e caracterização dos óleos da Macaúba, bem como os procedimentos de preparação das emulsões, avaliação físico química e microbiológica, incluindo a determinação do comportamento reológico.

Em Resultados e Discussões, todos os dados levantados são apresentados e argumentados, tomando-se como base recentes pesquisas envolvendo o uso de diversos óleos vegetais no setor de cosméticos.

Os resultados do trabalho indicam que o procedimento utilizado para coleta e extração do óleo dos frutos permitiu a obtenção de óleos de alta qualidade, compatível com a aplicação em emulsões cosméticas. Os produtos desenvolvidos apresentaram estabilidade nos parâmetros avaliados durante os testes de estabilidade e, no teste do desafio do sistema conservante, as formulações demonstraram-se eficazes contra proliferação de micro-organismos. Os produtos formulados apresentaram comportamento do tipo não Newtoniano pseudo-plástico com área de histerese.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo global o desenvolvimento ou produção de cremes e loções hidratantes para a pele humana a partir dos óleos vegetais provenientes da polpa e da amêndoa do fruto da Macaúba, realizando avaliações nos parâmetros físicos, químicos e microbiológicos de interesse de emulsões cosméticas.

2.1 Objetivos Específicos

Para o alcance do objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram buscados:

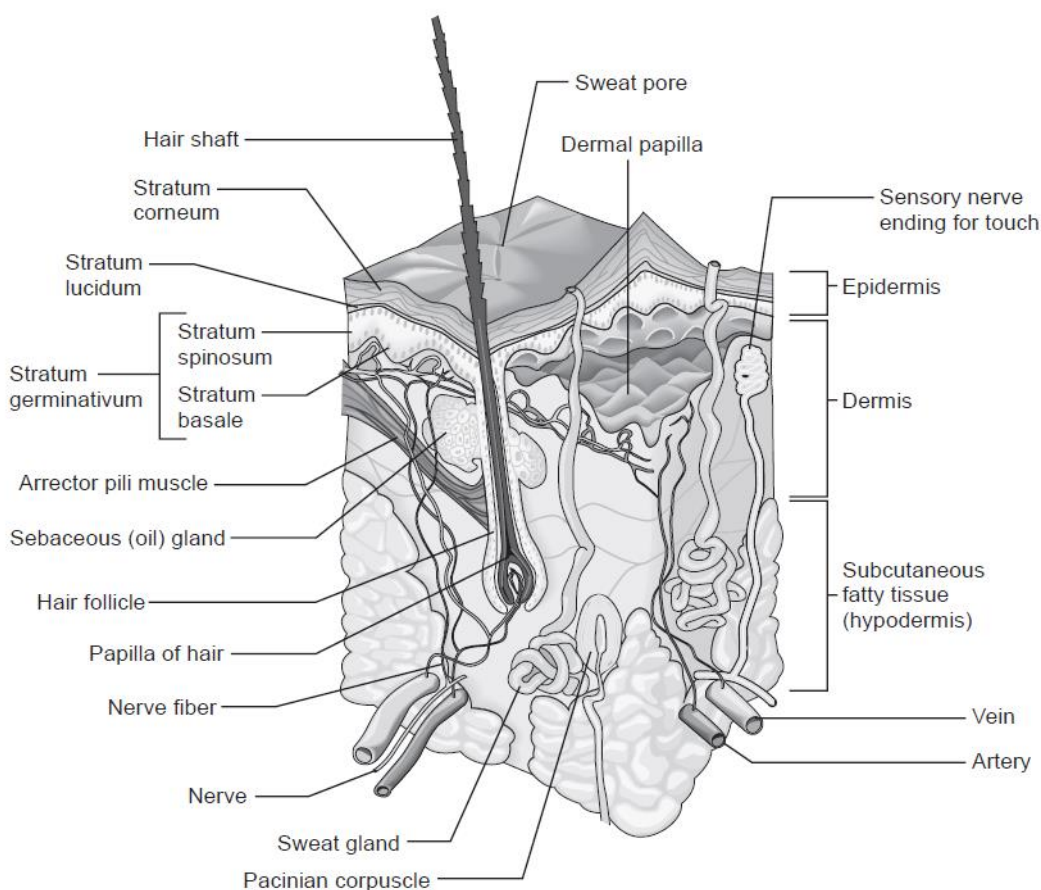
- Extração dos óleos da polpa e da amêndoa do fruto da Macaúba (*Acrocomia aculeata*) por meio de processo de prensagem mecânica;
- Caracterização desses óleos quanto a parâmetros indicativos de deterioração e levantamento do perfil de ácidos graxos;
- Preparação de emulsões não iônicas tendo como base os óleos da polpa e amêndoa;
- Avaliação de características físicas, químicas e microbiológicas das formulações desenvolvidas com a realização de testes ou ensaios de qualidade estabelecidos pela ANVISA e outros órgãos reguladores do setor de cosméticos;
- Evidenciar o potencial de utilização dos óleos provenientes do fruto da Macaúba no setor de cosméticos.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 A Pele Humana

A pele é o maior órgão do corpo. Atinge até 16% da massa corporal, recobrendo toda sua superfície e possibilita o corpo interagir mais intimamente com o ambiente. Conforme destacado na figura 1, a pele é composta por três camadas: a epiderme, que contém o estrato córneo, (superficial, composta de corneócitos, células desprovidas de núcleo, biologicamente mortas), derme e hipoderme. Há também diversos apêndices associados: folículos pilosos, dutos de suor, glândulas sebáceas e sudoríparas, pelos e unhas (JUNQUEIRA; CARNEIRO, 2008).

Figura 1 - As diversas camadas e apêndices da pele



Fonte: MICHALUN & MICHALUN, 2010

Com uma área total aproximada de 2m², a pele tem cerca de 4 milhões de receptores. Os receptores são as terminações nervosas, que propiciam a percepção das sensações, tais como frio, calor, dor, outras. Ao contrário da maioria das células do corpo, que não se dividem quando maduras, as células da pele continuam a se dividir ao longo de todo o seu tempo de vida. O processo de renovação da pele leva cerca de 28 dias. Continuamente formando novas células, as células nas camadas superiores são empurradas para cima, cada vez mais para a superfície, onde secam lentamente e formam a camada mais superficial córnea da pele. (BRUMMER, 2006).

A camada superior da epiderme, denominada estrato córneo, possui espessura de cerca de 30 µm, sendo a principal barreira à perda de água a partir do corpo e também ao ataque químico e biológico de agentes externos. Essas funções de barreira são principalmente propiciadas pela presença dos lipídios, que correspondem a aproximadamente 10% da massa seca do estrato córneo. Os lipídios presentes no estrato córneo da pele têm uma composição única e são muito diferentes daqueles que constituem a maior parte das membranas biológicas. Numa base de massa total de lipídios, a porcentagem em ácidos graxos do estrato córneo abdominal humano é de 19,3%, conforme apresentado na tabela 1 (FRIBERG, 1990).

Tabela 1 - Porcentagem lipídica do estrato córneo abdominal humano

Componentes	% (m/m)
Esteróis livres	14,0
Ácidos graxos livres	19,3
C14:0	3,8
C16:0	36,8
C16:1	3,6
C18:0	9,9
C18:1	33,1
C18:2	12,5
C20:0	0,3
Triglicerídeos	25,2
Lipídios apolares	16,3
Esteróis de cera	6,1
Equaleno	6,5
n-alcanos	3,7
Esfingolipídios	18,1

Muitas das funções da pele podem ser classificadas como essenciais para a sobrevivência da maior parte dos mamíferos e dos seres humanos em um ambiente relativamente hostil. Num contexto geral, essas funções podem ser classificadas como de proteção, manutenção da homeostase ou de percepção das mudanças do ambiente. A importância do papel protetor e homeostática da pele é ilustrada em um contexto por sua propriedade de barreira, que permite a sobrevivência dos seres humanos em um ambiente de temperatura variável, teor de água (umidade e banhos) e a presença de riscos ambientais, tais como produtos químicos, bactérias, substâncias alergênicas, fungos e radiação, além de impedir a perda de água ou proteínas do organismo para o exterior. Portanto, a pele é um órgão importante para a regulação de calor, controle da pressão sanguínea e funções excretoras. Finalmente, a pele é um órgão que está em um estado contínuo de regeneração e de reparação. Para cumprir cada uma dessas funções, a pele deve ser resistente, robusta e flexível, com uma comunicação eficaz entre cada um dos seus componentes intrínsecos, além de se apresentar saudável e hidratada (WALTERS, 2002).

O manto lipídico, também denominado manto ácido, atua como protetor e cobre a superfície da pele como uma película extremamente fina, invisível, possuindo um pH com valores entre 5 a 6. Destaca-se que o pH desempenha um papel importante nos cuidados com a pele, sendo que produtos cosméticos com um pH na faixa descrita são considerados neutros ou compatíveis com a pele. (BRUMMER, 2006).

O manto ácido protetor da pele é influenciado pela produção de sebo e suor. Se predominarem ácidos, a pele vai estar seca e adstringente. A predominância de bases irá resultar em uma pele oleosa. Uma tarefa importante do cuidado da pele é, portanto, restaurar o equilíbrio natural de ácidos e bases. Emulsões cosméticas desempenham um papel importante nessa área. (BRUMMER, 2006).

Os lipídeos do estrato córneo apresentam-se na forma de cristal líquido quando devidamente hidratados, com a consistência de um fluido extremamente viscoso. Partindo-se dessa observação, espera-se que em um estrato córneo saudável e hidratado, os lipídeos estejam organizados na forma de cristal líquido, por outro lado, no estrato córneo desidratado, os lipídeos organizam-se na forma de cristal seco, com a coesividade das células reduzida e a função barreira comprometida. (FRIBERG, 1990).

Adicionalmente, para minimizar processos de dessecação natural, a pele deve fornecer uma barreira à perda de água e eletrólitos (ELIAS et al, 2003). A capacidade de retenção de água pelo estrato córneo indica o grau de hidratação da pele, sendo que valores entre 10% a 30% estão associados a uma pele normal hidratada. A pele passa a ser considerada clinicamente desidratada, quando o grau de hidratação do estrato córneo reduz-se a valores menores que 10%. A evaporação da água presente no estrato córneo para o meio ambiente resulta na redução da intensidade de hidratação da pele, podendo levar à formação de fissuras e fendas cutâneas diminuindo assim a sua capacidade protetora. (KEDE e SABATOVICH, 2003).

A diminuição no grau de hidratação da pele deve ser compensada por uma contribuição de água proveniente da epiderme e derme, de forma a garantir a flexibilidade e a elasticidade da pele, uma vez que estas propriedades têm relação direta com o conteúdo hídrico cutâneo. Assim, a própria pele possui mecanismos para minimizar a perda de água, como a produção do NMF (Fator Normal de Hidratação) pelos corneócitos, composto por substâncias capazes de reter a água na pele, como aminoácidos, lactatos, PCA-Na (Pirrolidona Carboxilato de Sódio) e uréia, além da produção de óleo ou sebo pelas glândulas sebáceas, que forma um manto lipídico oclusivo, reduzindo a evaporação da água (KEDE e SABATOVICH, 2003).

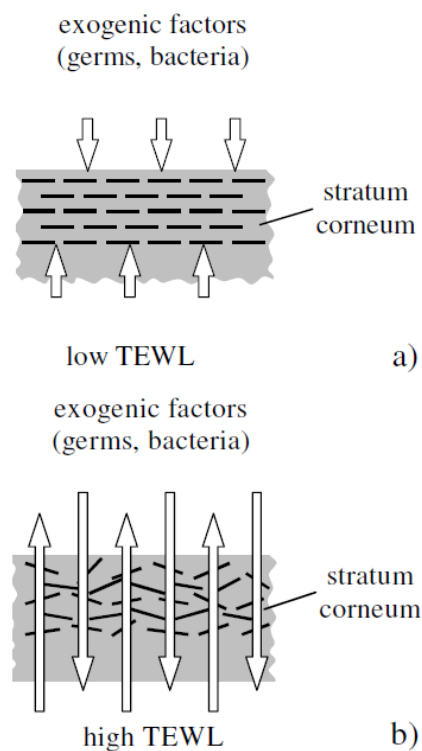
Segundo van der Valk *et al.*, (2005), a perda de água transepidermica (TEWL - *Trans Epidermal Water Loss*) é um processo no qual um fluxo passivo de água, proveniente das camadas mais profundas e hidratadas da pele, epiderme e derme, emerge para as camadas mais superficiais do estrato córneo, que possuem relativo baixo teor de água. A TEWL pode ser medida por métodos biofísicos e não invasivos.

Os fatores naturais de hidratação são responsáveis pela retenção de parte dessa água no estrato córneo, sendo que uma parte é evaporada através da superfície da pele em função das condições climáticas do ambiente. Quando a barreira física da pele é danificada, a água pode escapar facilmente aumentando a TEWL. (ROGIERS *et al.*, 2005).

O grau de ruptura na barreira física da pele, representada pelo estrato córneo relaciona-se com a TEWL, cujo valor medido, constitui-se em uma importante ferramenta para avaliar os efeitos de produtos aplicados em diversas condições. O estrato córneo saudável contém muita água e é flexível, mas se torna rígido e quebradiço quando desidratado. Um aumento de TEWL geralmente indica distúrbios

nesta barreira protetora seja por trauma físico, tratamento químico ou oclusão que pode causar irritação na pele. A pele normal permite a perda de água em pequenas quantidades. No caso de distúrbios na pele a perda de água é muito maior que na pele normal, conforme pode ser observado no esquema da figura 2 (MÜNDLEIN *et al.*, 2008)

Figura 2 - Ilustração esquemática da barreira protetora do estrato córneo.



a) pele saudável, b) pele danificada. Fonte: MÜNDLEIN ET AL., 2008

Assim, a pele humana necessita de cuidados. É conveniente destacar que, a partir do momento do nascimento, a pele começa a envelhecer, assim como todo o corpo, em um processo fisiológico natural. O envelhecimento biológico da pele começa por volta dos 25 anos. O envelhecimento fisiológico da pele é acelerado por muitos fatores externos, como luz solar, frio, raios UV e poluição do ar. Limpezas muito frequentes esgotam a pele de seus componentes intrínsecos como células córneas, lipídeos e água. Além disso, a dieta de hoje, a falta de exercício, poucas horas de sono, estresse e cuidados impróprios também contribuem para o envelhecimento prematuro da pele. (BRUMMER, 2006).

3.2 Emulsões Cosméticas

Emulsões cosméticas são sistemas dispersos contendo pelo menos duas fases líquidas imiscíveis entre si, geralmente uma fase oleosa e outra fase aquosa, onde uma das fases está totalmente dispersa como gotículas na outra fase. A fase que está dispersa é denominada fase dispersa, ou fase interna ou fase descontínua, enquanto que a fase na qual o líquido está disperso é denominada fase dispersante, fase externa ou fase contínua. (ANSEL *et al.*, 2009).

Muitos dos materiais utilizados diariamente são considerados fluidos estruturados. A maioria dos alimentos, cosméticos, produtos farmacêuticos e tintas contêm partículas ou gotículas de fluido imiscível em suspensão num veículo líquido. Uma série de materiais semissólidos macios também se enquadram na categoria dos fluidos estruturados, uma vez que têm uma estrutura multifásica e exibem comportamento do fluxo complexo. (FRANCK, 2004).

Os cremes são formulações espalháveis e opacas em temperatura ambiente. São constituídos de substâncias lipídicas, água e geralmente emulsionantes, podendo ser sub-classificados pelo tipo de emulsão. Em cremes lipofílicos, a água se encontra dispersa no óleo sendo este último denominado fase contínua. Este tipo de emulsão é chamada água/óleo ou A/O. Por outro lado, cremes hidrofílicos têm a fase oleosa dispersa e a água como fase contínua e são chamadas emulsões óleo/água ou O/A. Cremes anfifílicos têm ambas propriedades lipofílicas e hidrofílicas. O diâmetro das gotículas da fase dispersa varia geralmente de 1 a 5 μm . (TADROS, 2013).

A maioria dos cremes cosméticos são emulsões de O/A, apresentam, geralmente, elevado poder de penetração na pele e têm propriedades hidratantes, as quais lhes permitem atravessar a barreira lipídica cutânea que emulsionam. Além de serem geralmente bem tolerados pela pele, os cremes O/A são facilmente removidos por simples lavagem com água. (PRISTA, 1995).

De acordo com Sales & Sanz (2009), os cremes são emulsões semi-sólidas contendo substâncias medicamentosas ou ingredientes cosméticos dissolvidos ou suspensos nas suas fases aquosa ou oleosa. Trata-se dos veículos mais utilizados na elaboração de produtos cosméticos, principalmente porque apresentam uma série de vantagens listadas pelo mesmo autor, entre as quais se destacam:

- a compatibilidade com o revestimento cutâneo;

- a viabilidade de se incorporar, substâncias hidrofílicas e lipofílicas, no mesmo produto, capazes de se integrarem no filme hidrolipídico do estrato córneo;
- a possibilidade de se produzirem veículos com diferentes texturas, consistência e capacidade de penetração;
- apresentam propriedades emolientes e hidratantes;
- podem atuar como agentes de limpeza bastante eficazes.

3.2.1 Preparação de Emulsões

O princípio termodinâmico do processo de preparo de emulsões se fundamenta no fato de que quando dois líquidos imiscíveis são dispersos por agitação vigorosa uma emulsão é rapidamente obtida, a qual representa uma situação de equilíbrio metaestável. Se os dois líquidos são água e óleo, uma emulsão A/O ou O/A vai ser formada de acordo com as quantidades de cada um dos líquidos utilizados. Devido a energia de Gibbs do sistema emulsionado ser mais elevada do que a dos sistemas separados em duas fases líquidas, as duas fases tendem a se separar novamente com liberação de energia. Com o objetivo de estabilizar o sistema emulsionado por longos períodos, até que a emulsão seja utilizada para a finalidade pretendida, emulsionantes devem ser incorporados, os quais proporcionam um atraso na separação das duas fases líquidas, que termodinamicamente são mais estáveis (TADROS, 2013).

Assim, as emulsões são sistemas termodinamicamente metaestáveis, e quando expostas a influências físicas, químicas e microbiológicas durante a fabricação, o transporte, o armazenamento e a utilização, podem produzir mudanças visíveis no produto. Tais alterações podem ser causadas pela temperatura, pressão externa, exposição a luz e etc. Leveduras, bactérias e fungos também afetam a estabilidade microbiológica de emulsões. (BRUMMER, 2006).

Brummer (2006) descreveu de forma sucinta as etapas envolvidas no processo de obtenção e preparação de emulsões, conforme relatado abaixo.

O processo de produção da emulsão pode ser dividido em três etapas básicas:

- 1 Pré-emulsificação;
- 2 Emulsificação Fina;
3. Estabilização.

Na etapa de pré-emulsificação, as fases aquosa e oleosa são combinadas a uma temperatura elevada com agitação, formando uma emulsão bruta com gotículas de tamanho elevado, etapa denominada de pré mistura.

Na etapa de Emulsificação fina, as gotículas de tamanho elevado serão deformadas por forças de cisalhamento externas, tendo o seu tamanho reduzido.

Na etapa de estabilização, a interface recém-formada é então protegida por emulsionantes contra coalescência.

O processo de emulsificação implica na quebra das gotículas e hidratação da interface recém-formada, que não é completamente coberta por moléculas de emulsificante imediatamente após a redução de tamanho. A adsorção de mais moléculas de surfactantes leva tempo e depende da cinética de hidratação interfacial do sistema emulsionante utilizado. A densidade da cobertura influencia não só na tensão interfacial, conseqüentemente na energia necessária para a redução do tamanho das partículas, mas também na estabilidade das gotículas geradas. (BRUMMER, 2006).

3.2.2 Estabilidade de Emulsões

Emulsões cosméticas são formadas por dois líquidos imiscíveis com diferentes polaridades e são expostas ao aparecimento de diferentes tipos de instabilidades. A adição de emulsionantes é um método frequentemente utilizado a fim de estabilizar a estrutura das emulsões: as fases contínua e dispersa são homogeneamente distribuídas na forma de pequenas gotículas. A presença de emulsificante apresenta dois aspectos favoráveis: a diminuição da tensão interfacial entre os dois líquidos e; uma estabilização da fase dispersa contra a coalescência. (TADROS, 2010).

Considerando tanto o ponto de vista comercial, como também o processo de desenvolvimento da formulação, é importante conhecer características que associam a estabilidade ao prazo de validade do produto. Nesse sentido, recorre-se ao estudo de estabilidade acelerada, que é fundamentado em técnicas que aceleram a instabilidade, tais como a centrifugação e exposição da formulação a diferentes temperaturas e condições de estresse. (ANVISA, 2004; IDSON, 1993).

Processos denominados de cremeação, sedimentação, floculação, inversão de fases, coalescência e maturação de Ostwald são formas de instabilidade e devem ser

suprimidas. Conforme representado na figura 3, Tadros (2013) descreveu as formas de instabilidade mais frequentemente observadas em emulsões.

- **cremeação**: ocorre como consequência de um agrupamento das gotículas oleosas da fase interna, devido às diferenças de densidade entre as fases que constituem o sistema, sendo, porém um processo reversível, mediante agitação;

- **sedimentação**: produz-se quando uma parte da emulsão se separa no sentido descendente, formando um sedimento compacto. A cremeação e a sedimentação resultam principalmente de forças externas, geralmente gravitacionais ou centrífugas, e podem ser evitadas aumentando-se a viscosidade do sistema;

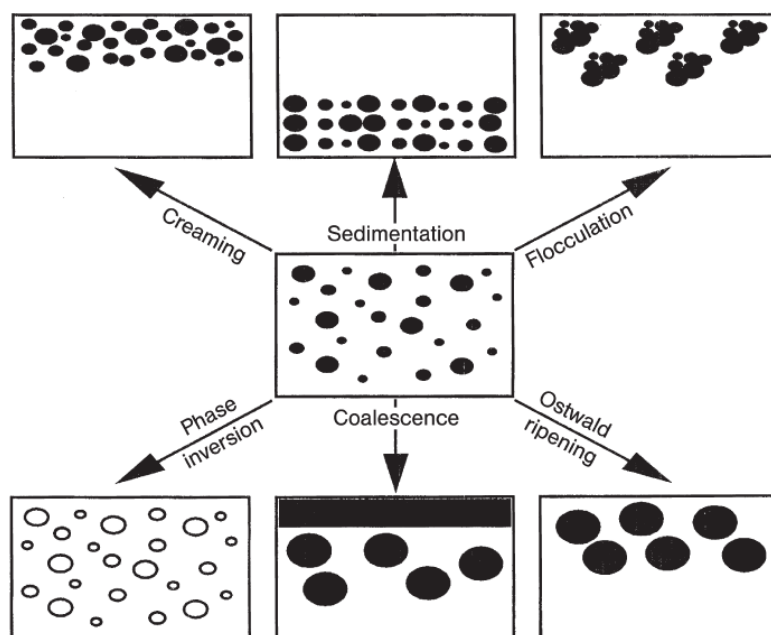
- **floculação**: corresponde ao agrupamento de partículas em agregados ou “flóculos” de tamanho maior, sem qualquer alteração no tamanho inicial das gotículas. É resultante das forças de atração de van der Waals, que é universal em todos os sistemas dispersos. Ocorre quando não há repulsão suficiente para manter as gotículas separadas de forma a suprimir essa atração. Trata-se de uma instabilidade de carácter reversível, pois o sistema pode ser disperso novamente por agitação.

- **inversão de fases**: processo pelo qual há uma troca entre as fases externa e interna. Por exemplo, uma emulsão O/A pode com o tempo ou com mudanças de condições se transformar em uma emulsão A/O.

- **coalescência**: refere-se ao processo de diminuição da espessura e consequente ruptura do filme líquido entre gotículas, levando a fusão de duas ou mais unidades e formação de gotículas maiores. Em última instância, a coalescência leva a completa separação da emulsão em duas fases líquidas distintas, sendo esse um fenômeno irreversível;

- **maturação de Ostwald**: resultado da solubilidade finita das fases líquidas. Os líquidos que são referidos como sendo imiscíveis, muitas vezes têm uma pequena solubilidade, não desprezível. Em emulsões, as menores gotículas terão solubilidade maior, devido a efeitos de curvatura, sendo que, com o tempo, as gotículas menores desaparecem e suas moléculas passam a se difundir no meio, depositando-se nas gotículas maiores, o que propicia um aumento na distribuição de tamanhos das gotículas.

Figura 3 - Representação esquemática de instabilidades em emulsões



Fonte: TADROS, 2013

Tadros (2013) relata que gotículas insuficientemente estabilizadas podem se aglutinar no momento do impacto com outras gotas, fenômeno que ocorre quando o tempo de contato é suficientemente longo. Para ocorrer coalescência, a fase contínua entre as gotículas que colidem deve ser deslocada até uma espessura crítica de película (escoamento da película). A coalescência pode ser evitada se as forças repulsivas entre as partículas são suficientemente altas. Essas forças de repulsão são exercidas pelas moléculas adsorvidas de emulsionantes. O espalhamento de moléculas emulsionantes desigualmente distribuídas sobre a superfície das gotículas retarda o escoamento da película e estabiliza as gotículas, mesmo se a interface não é completamente coberta. A redução do tamanho das gotículas, bem como a coalescência de gotículas divididas, mas ainda não totalmente estabilizadas, determinam os resultados de emulsificação e a dispersibilidade da emulsão formada.

Franck (2004) descreve que muitos fatores afetam a estabilidade dos fluidos estruturados. A viscosidade da fase líquida na dispersão normalmente desempenha um papel importante sobre as propriedades de escoamento do material. As dispersões apresentam grandes variações no desempenho dependendo do tamanho da partícula, forma, concentração, e qualquer atração com a fase contínua, em que estão dispersas. Quando há uma força repulsiva, eletrostática ou estérica entre as

partículas, estas não se acomodam rapidamente, ao invés disso, formam uma estrutura de rede que irá estabilizar a suspensão caso permaneça sem perturbações. O cisalhamento e o movimento browniano podem destruir essa estrutura delicada e quebrar a viscosidade de fluidos.

3.2.3 Aspectos Reológicos das Emulsões

A origem da palavra Reologia vem da palavra grega *rheo* (escoamento) e diz respeito ao estudo das propriedades de escoamento e deformação da matéria sob a ação de forças. O objetivo da reologia, portanto, é a descrição das relações entre as tensões e deformações, através das designadas leis constitutivas ou de comportamento de fluxo. O estudo do comportamento reológico é importante para o desenvolvimento de alguns tipos de produtos, e encontra aplicações nas áreas cosmética, farmacêutica, alimentícia, agroquímica, tintas, colas, polímeros entre outros (ALMEIDA; BAHIA, 2003).

A partir do estudo das propriedades reológicas de uma emulsão, pode-se identificar dois tipos de comportamento baseado nas características de fluxo: Newtoniano e não Newtoniano. O fluxo Newtoniano é caracterizado pelos valores constantes de viscosidade, independente da força externa aplicada, ou seja, uma relação direta, linear é observada entre o gradiente e a tensão de cisalhamento. Fluidos como a água, glicerina, óleos vegetais e todos os gases apresentam esse tipo de comportamento. Por outro lado, em materiais como xampus, cremes e loções, considerados fluidos estruturados, a relação entre a tensão aplicada e a taxa de deformação não é linear, sendo que, com o acréscimo da força aplicada ocorre alteração da viscosidade inicial. Essa alteração pode ocorrer de duas maneiras; se a viscosidade do fluido diminui com o aumento da tensão (o que ocorre na maioria das vezes), o fluxo é considerado pseudo-plástico, caso contrário, se a viscosidade aumenta, o fluxo é considerado dilatante (MARTIN *et al.*, 1993).

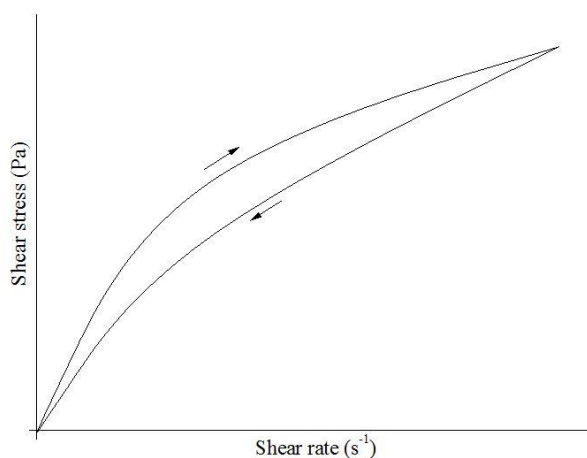
O fluxo pseudo-plástico é o mais comum e mais interessante para produtos cosméticos, uma vez que a resistência ao escoamento é notadamente diminuída quando se aumenta o cisalhamento, permitindo assim um fácil espalhamento e cobertura de maior área da pele. Este tipo de fluxo pode apresentar uma característica particular, a tixotropia, que é a capacidade de um material se liquefazer à medida que é aplicada uma determinada força mecânica, como cisalhamento. Após a cessação

da força aplicada, esse mesmo material, então liquefeito, possui a capacidade de voltar ao seu aspecto original.

O grau de tixotropia corresponde à área existente entre as curvas ascendente e descendente, obtidas pela curva de fluxo (tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento), também chamada de área de histerese. Trata-se de um dos métodos mais realizado e acessível para se expressar o valor da tixotropia, pois consiste em avaliar o comportamento do material, medido a velocidade de escoamento (tanto maior quanto menor for a viscosidade) quando submetido a valores diversos de tensão aplicada. Para a sua determinação, o material em estudo é colocado num viscosímetro rotativo e submetido a tensões cada vez maiores, até que se obtenha o que se chama o ponto superior da curva (figura 4). Passa-se, então, a diminuir a tensão aplicada, importando agora os valores das velocidades de escoamento obtidos em tensões sucessivamente menores, cujo conjunto permite determinar a curva decrescente. A área entre as duas curvas representa o grau de tixotropia. (PRISTA, 1995).

O produto tixotrópico tende a ter maior vida de prateleira (*shelf-life*), pois, durante o armazenamento, em repouso, apresenta viscosidade constante, o que dificulta a separação dos constituintes da formulação. Porém, durante a aplicação tópica do produto, a formulação torna-se mais fluida, facilitando o espalhamento. Quando se encerra a aplicação a viscosidade é recuperada, o que evita que o produto escorra (MARTIN *et al.*, 1993; LEONARDI, 2004).

Figura 4 - Reograma de um material pseudoplástico apresentando tixotropia

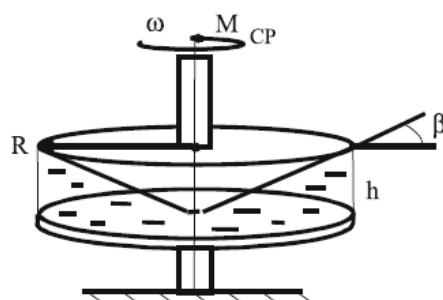


Fonte: CHIARI *et al.*, 2012

A determinação teórica das características reológicas é considerada complexa. Pal (1997) descreve a viscosidade da emulsão como sendo dependente de vários parâmetros globais: taxa de cisalhamento, tempo, viscosidade da fase contínua e dispersa, densidade da fase contínua e dispersa, raio de partículas, concentração de partículas, energia térmica e tensão interfacial. Por outro lado, as determinações experimentais de características reológicas são, em geral, bem elaboradas, e podem ser usadas para a previsão de propriedades, tais como a espalhabilidade e aplicação tópica de uma emulsão cosmética.

De acordo com Steffe (1996), os equipamentos mais comuns, capazes de medir as propriedades reológicas fundamentais de fluidos e semi-sólidos, podem ser classificados em duas categorias gerais: instrumentos rotativos e capilares. Os instrumentos do tipo rotativo incluem os chamados cone-placa (figura 5), placas paralelas, e as unidades de cilindros concêntricos, todos eles operados sob condições de cisalhamento constante. Usando um aparelho de cone e placa, a curva da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento pode ser obtida diretamente, então os cálculos para ajuste em modelos matemáticos são bastante simples.

Figura 5 - Modelo da geometria cone-placa



Fonte: BRUMMER, 2006

O instrumento é um dispositivo de velocidade de cisalhamento moderada, que é inadequado para fluidos com partículas grandes, porque o ângulo do cone (β) é pequeno, de preferência inferior a $0,09 \text{ rad}$ (5°). Durante a operação de um viscosímetro ou reômetro de cone e placa, o vértice do cone quase toca a placa e o fluido preenche o espaço entre os dois. O cone é rotacionado a uma velocidade angular conhecida (ω) e o torque resultante (M) é medido sobre a placa fixa através do cone. (STEFFE, 1996).

A geometria cone-placa oferece determinações de viscosidade absoluta com taxas de cisalhamento precisas e informações sobre a tensão de cisalhamento prontamente disponíveis, constituindo-se, assim, no tipo de instrumento mais adequado para análise reológica avançada de fluidos não-newtonianos, em especial emulsões cosméticas. (BROOKFIELD, 2005).

Análises reológicas são bastante exploradas em pesquisas recentes de emulsões cosméticas, mas apenas alguns estudos incluem a conexão com a análise sensorial. (MORAVKOVA & FILIP, 2013).

O estudo da influência de um determinado ingrediente em ambas as propriedades reológicas e sensoriais é relativamente raro. Lukic *et al.*, (2012) estudaram quatro cremes A/O, variando em um componente emoliente. As amostras foram submetidas a caracterização reológica, sensorial, e de textura. Os resultados indicaram que certas alterações, restritas a fase oleosa, induziram uma mudança em todas as características investigadas.

Moravkova & Filip (2013), estudaram a influência do sistema emulsionante nas características reológicas e sensoriais e concluíram que uma pequena modificação na composição do sistema emulsionante refletiu no comportamento reológico das emulsões ilustrado pelas diferenças nas curvas de fluxo obtidas.

Um importante aspecto na análise sensorial de produtos cosméticos é representado pela sensação na pele. Brummer e Godersky (1999) dividiram essas sensações - as sensações experimentadas durante a aplicação – em primárias e secundárias. As sensações primárias, descrevem as sensações no início da aplicação, e as secundárias descrevem as sensações ao final da aplicação. As sensações primárias correlacionam-se com a tensão de cisalhamento no início do fluxo e a viscosidade dinâmica. As sensações secundárias relacionam-se com o valor da viscosidade estacionária para a taxa de cisalhamento em vigor no fim da aplicação na pele.

A análise de dados provenientes de reômetros e viscosímetros pode ser melhorada através da utilização de modelos matemáticos. O comportamento não-newtoniano pode ser simplesmente expresso através de uma equação, e, em alguns casos, os coeficientes de um modelo podem ser usados para inferir o desempenho de um fluido sob condições de uso. Algumas das equações mais utilizadas incluem, Ostwald de Waele, Casson e Herschel-Bulkley. (TADROS, 2010; RAO 2014). A tabela

2 apresenta as equações dos modelos citados, além dos parâmetros que podem ser avaliados através dos mesmos.

Tabela 2 - Modelos matemáticos para caracterização de fluxo de materiais, equação e parâmetros

Modelos	Equação	Parâmetros
Ostwald de Waele	$\tau = kD^\eta$ Equação 1	k = índice de consistência (cP) η = índice de fluxo
Casson	$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau^\circ} + \sqrt{\eta D}$ Equação 2	τ° = tensão de cedência (D/cm ²) η = viscosidade plástica (cP)
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau^\circ + kD^\eta$ Equação 3	τ° = tensão de cedência (D/cm ²) k = índice de consistência (cP) η = índice de fluxo

D = taxa de cisalhamento, τ = tensão de cisalhamento. Fonte: TADROS, 2010; RAO, 2014

O parâmetro índice de consistência (k), presente nos modelos de Ostwald de Waele e Herschel-Bulkley está relacionado a resistência do fluido ao escoamento enquanto que o parâmetro índice de fluxo (n), presente nos mesmos modelos retrata o comportamento do fluido. Quanto mais próximo n estiver da unidade (1), o fluido se aproxima do comportamento Newtoniano. O parâmetro tensão de cedência (t_0), presente nos modelos de Herschel-Bulkley e Casson, se relaciona com a tensão mínima suficiente para manter o fluido em movimento.

3.3 Óleos Vegetais em Cosméticos

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por moléculas de triglicerídeos, compostos por uma molécula de glicerol associada a três moléculas de ácidos graxos, em sua maioria contendo cerca de 12 a 20 átomos de carbono e até duas duplas ligações. Segundo Fasina *et al.* (2006), esses óleos desempenham papéis funcionais e sensoriais especiais em produtos cosméticos, além de transportarem vitaminas lipossolúveis (E, A, K e D) e fornecerem ácidos graxos essenciais como os ácidos linolênico e linoleico. Os efeitos cosméticos e fisiológicos

dos óleos vegetais variam conforme a origem da matéria prima, podendo ser provenientes de frutas, polpas de frutas, castanhas, sementes e outras.

Os triglicerídeos são quebrados quando aplicados na pele ou durante os processos de digestão enzimática ou através de reação hidrolítica, na qual os ácidos graxos são liberados. Além dos três ácidos graxos livres também é liberada a glicerina, um componente considerado fator de hidratação natural da pele. Os produtos intermediários formados são diglicerídeos, constituído por dois ácidos graxos ligados a glicerina, e monoglicerídeos, constituído por um ácido graxo ligado a glicerina. A presença de monoglicerídeos e diglicerídeos é essencial para a homeostase natural da pele. Destaca-se que ácidos graxos são naturalmente formados pelas glândulas sebáceas da pele. (LAUTENSCHLÄGER, 2009).

Um grande número de óleos vegetais são componentes essenciais para uma nutrição saudável, pois os ácidos graxos presentes nesses óleos têm funções reguladoras importantes no nosso organismo, sendo este aspecto também importante para o cuidado da pele. Os seus produtos metabólicos, compreendem entre outras substâncias, hormônios que controlam os processos fisiológicos. Uma vez que os efeitos hormonais dependem especificamente das estruturas de ácidos graxos, que em parte estão em concorrência uns com os outros, é vital ter o cuidado de se fazer uma ingestão equilibrada de diferentes ácidos graxos. Déficits de ácidos graxos essenciais ou a incapacidade do corpo em sintetizar certos metabólitos, devido à deficiência no número de enzimas, não só causarão problemas no sistema cardiovascular, mas também nas condições visíveis da pele, tais como pele atópica, psoríase e processos inflamatórios. (LAUTENSCHLÄGER, 2009).

Importante destacar que, assim como outras substâncias naturais, os óleos vegetais oriundos de uma mesma matéria-prima em geral possuem composição variada nos percentuais médios de ácidos graxos, em função das características diferenciadas da safra (clima, solo, outros), do tratamento pós-colheita e dos métodos de extração dos óleos.

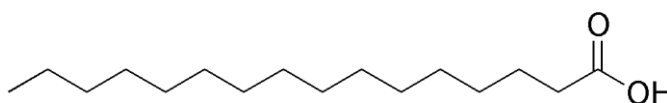
3.3.1 Ácidos Graxos

O trabalho de Lautenschläger (2009) se constitui em uma revisão que apresenta as características e propriedades dos principais ácidos graxos constituintes

da pele. A seguir, destacam-se informações extraídas dessa referência em relação aos principais ácidos graxos presentes nos óleos vegetais avaliados neste trabalho.

O ácido palmítico (C16:0), cuja estrutura é mostrada na figura 6, é um componente da barreira da pele e em conjunto com as ceramidas e colesterol, protege a pele contra a penetração de substâncias a partir do exterior. É um dos ácidos graxos mais utilizados na fabricação de cremes de barbear e em formulações de cremes e emulsões cosméticas como emoliente e agente emulsificante. É uma substância saturada, o que significa que a sua cadeia de 16 átomos de carbono contém o número máximo possível de átomos de hidrogênio. O ácido palmítico não sofre processo de rancificação e é estável contra a oxidação, sendo encontrado em maiores concentrações nos óleos de abacate e de gérmen de trigo.

Figura 6 - Fórmula estrutural do Ácido Palmítico



Fonte: ACD/ChemSketch, 2014

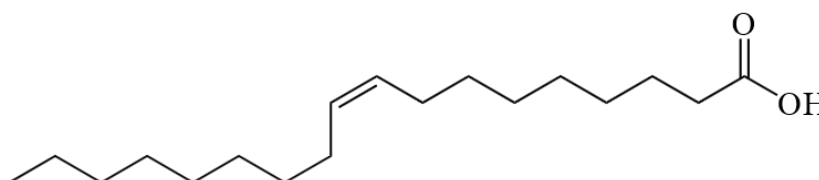
O Ácido palmitoléico (C16:1) também pertence aos lipídios naturais da pele e está presente no óleo de abacate (cerca de 10%) e no óleo de macadâmia (20%), razão pela qual esses óleos são utilizados na formulação de produtos destinados aos cuidados da pele. Tal como o ácido palmítico, tem 16 átomos de carbono, no entanto, é monoinsaturado, o que significa que há uma dupla ligação e que o número máximo possível de átomos de hidrogênio não está presente, pois faltam dois átomos.

O Ácido esteárico (C18:0) é um ácido graxo saturado com dois átomos de carbono a mais que o ácido palmítico, sendo também um componente do estrato córneo, embora com uma concentração muito mais baixa. É usado como agente emulsificante e estabilizador na formulação de cosméticos.

O ácido oleico (C18:1), cuja fórmula estrutural é mostrada na figura 7, é comumente encontrado em grande quantidade em óleos vegetais. Considera-se que esse ácido graxo possua um efeito impulsionador sobre a penetração dos agentes ativos, uma vez que fluidifica a barreira da pele. Óleos ricos em ácido oleico espalham-

se melhor na pele do que óleos com uma alta porcentagem de ácidos saturados. É muito utilizado como aditivo em base de sabões e sabonetes, para dar lubricidade e emoliência.

Figura 7 - Fórmula estrutural do Ácido Oleico



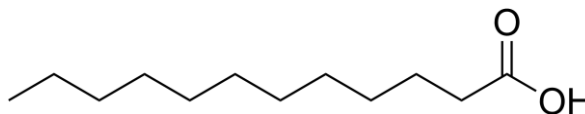
Fonte: ACD/ChemSketch, 2014

O ácido linoleico (C18:2) por sua vez é uma parte importante da ceramida da barreira da pele, sem a qual ela torna-se escamosa e seca. É um agente ativo eficaz contra distúrbios de queratinização, principalmente em torno das saídas das glândulas sebáceas, o que o torna um agente eficaz contra a acne. Adicionalmente, sob a influência de 15-lipoxigenase, uma enzima natural do corpo, forma-se sobre a pele um metabólito que possui efeitos anti-inflamatórios.

Os triglicerídeos de ácidos graxos saturados mais longos, como o ácido eicosanóico (C20:0), ácido docosanóico (C22:0) e o ácido lignocérico (C24:0) tem efeitos protetores da pele, mas apenas pequenas quantidades destes ácidos podem ser encontradas em óleos vegetais.

Além dos ácidos graxos citados, merece destaque também o ácido láurico (figura 8), que por ser saturado e de cadeia curta, contribui no endurecimento de sabões, além de ser um bom agente de limpeza e contribuir para a formação de espuma. Também é um componente do sebo humano e recentemente, Yang *et al.*, (2009) demonstraram seu potencial antimicrobiano *in vitro* contra bactérias Gram-positivas presentes na pele, com destaque para o *Propionibacterium acnes*. Pelas razões descritas é utilizado em produtos cosméticos principalmente conferindo-lhes habilidades hidratantes e efeito contra acne (NAKATSUJI *et al.*, 2009).

Figura 8 - Fórmula estrutural do Ácido Láurico



Fonte: ACD/ChemSketch, 2014

3.3.2 Compostos Bioativos

Em produtos cosméticos, algumas das matérias-primas usadas contêm naturalmente vitaminas e compostos fenólicos em suas composições. Dessa forma, a presença dessas substâncias em óleos vegetais é uma característica almejada que merece ser avaliada e destacada.

A ingestão e a absorção de vitaminas e antioxidantes, principalmente através da alimentação, e secundariamente, através da ingestão de suplementos, é crítica para a saúde dos seres humanos. A pele, por ser a nossa barreira externa primária, está à frente na batalha contra os radicais livres. A luz ultravioleta e os poluentes ambientais são conhecidos como iniciadores de formação de radicais livres, que são moléculas altamente reativas com um elétron desemparelhado responsáveis por causar danos às moléculas e tecidos circundantes. Os danos mais significativos dos radicais livres ocorrem nas membranas biológicas e no DNA. Sugere-se que, adicionalmente à alimentação, a utilização tópica de vitaminas e antioxidantes em cosméticos pode proteger melhor e possivelmente corrigir o dano causado, neutralizando esses radicais livres. Além disso, algumas vitaminas podem ser benéficas para a pele por causa de outras ações, tais como efeitos de supressão de pigmentação e hematomas, a estimulação da produção de colágeno, o refinamento de queratinização e ainda, efeitos anti-inflamatórios (LUPO, 2001).

Variadas formas de vitamina A, incluindo seus derivados e o betacaroteno (pró vitamina A), têm sido utilizados como aditivos populares em cosméticos por anos. Fontes alimentícias de betacaroteno incluem as cenouras, tomates e outros vegetais amarelos. O betacaroteno, como um precursor dessa vitamina, é um potente antioxidante lipossolúvel capaz de eliminar o oxigênio atômico, um radical livre altamente reativo. Além disso, o betacaroteno tem demonstrado possuir efeitos fotoprotetores tópicos, em estudos em peles de ratos e camundongos, cujos resultados comprovam a proteção contra os efeitos da radiação UVA, conforme citado por Lupo (2001).

A vitamina E é um antioxidante natural presente em todos os óleos vegetais insaturados. Assim, uma série de características dessa vitamina e seus derivados são potencializados para uso na área cosmética. Deve-se destacar os efeitos antioxidantes e de remoção de radicais, os quais lhe conferem o termo “protetor”; proteção da vitamina A e seus derivados em combinação com a vitamina C; redução do estresse causado pela radiação UV e processos inflamatórios; estimulação da formação de células; e melhora da capacidade de retenção de umidade da pele, em parte devido a sua ação peculiar se intercalando entre os lipídeos do estrato córneo contribuindo na formação da barreira protetora da pele. Conforme detalhado no trabalho de Lupo (2001), vários estudos mostram a sua capacidade para reduzir a eritema e edema induzidas por radiação UV e a formação de células queimadas pelo sol.

As indústrias de cosméticos se tornaram, recentemente, bastante interessadas em usar compostos fenólicos como componentes ativos de emulsões como cremes e loções. (PADILLA *et al.*, 2005).

O termo “compostos fenólicos” compreende aproximadamente 8000 substâncias naturais, os quais possuem uma característica estrutural comum, um grupo fenol (anel aromático contendo pelo menos um substituinte hidroxila). Os compostos fenólicos são comumente encontrados em diversas partes de plantas comestíveis e não comestíveis, e têm sido associados a múltiplos efeitos biológicos, incluindo a atividade antioxidante. Os compostos fenólicos advindos de vegetais são bons candidatos para a prevenção dos efeitos nocivos da radiação UV sobre a pele, porém sua avaliação no que diz respeito a eficácia clínica ainda carece de pesquisas. (SVOBODOVA *et al.*, 2003).

3.4 A Macaúba e Seus Óleos

A palmeira Macaúba *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart) apresentada na figura 9, possui no Brasil variadas denominações: bocaíuva, bacaiuveira, bacaúva, coco-balão, coco-baboso, coco-de-catarro, coco-de-espinha, coco-xodó, embocaia, macaiba, macaiá, macajá, macajuba, macaúba, macaúva, macujá, marcová e mucajá (ALMEIDA *et al.*, 1998). É uma palmeira nativa das florestas tropicais, cujo estipe atinge de 10 a 15 m de altura e 20 a 30 cm de diâmetro. A região de nós é coberta de

espinhos escuros, pontiagudos com cerca de 10 cm de comprimento. No Brasil existem diferentes subespécies de Macaúba como a *totali*, *intumescens* e a *sclerocarpa* com maior predominância no país (PIMENTEL *et al.*, 2011).

Esta espécie de palmeira possui qualidades que a tornam importante do ponto de vista natural, ecológico e principalmente sócio-econômico, pois seus frutos são uma promissora e valiosa fonte de óleo vegetal com potencial para produção de diversos produtos como biocombustíveis, gêneros alimentícios, produtos para higiene e beleza, dentre outros, proporcionando vantagens ambientais, econômicas e sociais. (NUCCI, 2007).

Produtos derivados da Macaúba são facilmente encontrados, principalmente porque essa palmeira participa tradicionalmente do extrativismo em diversas regiões do Brasil, de forma primitiva no âmbito doméstico, sendo considerada uma espécie de alta potencialidade para geração de renda (LORENZI E NEGRELLE, 2012).

Figura 9 –Palmeira Macaúba



Fonte: MELO, 2012

O extrativismo coordenado e direcionado como fonte de renda para diversas comunidades rurais é uma realidade para outras plantas dos Cerrado, como Pequi, Umbu, Cagaita, Coquinho Azedo, Tamarindo dentre muitas outras plantas. No entanto, o extrativismo da Macaúba ainda se encontra em um processo inicial, principalmente porque existem poucas iniciativas de políticas públicas e assessorias técnicas voltadas para o aproveitamento dos frutos dessa palmeira. No estado de Minas Gerais, esse extrativismo vem ganhando força nas regiões Central e Norte, principalmente por apresentarem como ponto forte a disponibilidade dos frutos para colheita imediata, uma vez que os maciços de macaubais nativos se encontram em produção. Adicionalmente, tem-se a possibilidade do consórcio da Macaúba com outras culturas tais como milho, feijão, cana, mamona, hortaliças e pastagens para a pecuária. Assim, a geração de renda proporcionada aos agricultores familiares e extrativistas, que utilizam a coleta do coco como uma atividade produtiva complementar, vem se tornando uma realidade. Entretanto, a exploração dos maciços naturais oriundos da palmeira apresentam como pontos negativos a alta variabilidade na qualidade da matéria-prima; a sazonalidade na oferta, bem como a variabilidade da produção ao longo dos anos; o baixo rendimento da atividade de coleta dos cocos e a falta de um plano de manejo sustentado, tecnicamente definido para os maciços naturais - o que poderia favorecer a qualificação da mão de obra da população envolvida na coleta, podendo vir a ser fator de renda e inclusão social. (MOREIRA e SOUZA, 2009).

Estima-se que em condições mínimas de cultivo e com algum melhoramento genético e seleção dos frutos, essa espécie tende a rendimentos na ordem de 6000 kg de azeite por hectare (FAO Y CATIE, 1983). Rettore & Martins (1983) observaram que uma palmeira de Macaúba chega a ter de 4 a 5 cachos por pé e 300-500 frutos por cacho, e assim, concluíram que seu rendimento varia de 1,47 a 4,97 toneladas de óleo por hectare, sendo cultivada em espaços diversos e sujeita a trato agrícola. Bandeira (2011) afirma que o fruto da Macaúba possui várias características positivas, como alta produtividade (5000 kg de óleo/hectare), rusticidade, adaptabilidade, possibilidade de cultivo em pequenas propriedades e coprodutos sem toxina, dentre outros.

3.4.1 O Fruto da Macaúba

Os frutos maduros da macaúba apresentam coloração verde, amarelo-esverdeada, marrom (claro a escuro) e formato esférico, estando dispostos em cachos (figura 10 e figura 11) e podem ser coletados de setembro a março. Nessa fase exalam aroma característico e a casca tende a se soltar. Quando verde, a casca encontra-se muito aderida à polpa. (BRASIL, 2002; LORENZI, 2006).

Figura 10 - Frutos maduros da Macaúba



Fonte: acervo pessoal

Figura 11 - Cachos carregados com os frutos da Macaúba



Fonte: acervo pessoal

O fruto é constituído por epicarpo (casca), mesocarpo mucilaginoso e fibroso (polpa) que varia de cor amarelo-alaranjada a amarelo-esverdeada e apresenta aspecto ceroso e muito aderente, endocarpo duro e denso (tegumento), e semente (amêndoa) adnata ao endocarpo (figura 12) (ALMEIDA *et al.*, 1998).

Figura 12 - Fruto da macaúba em corte



Fonte: acervo pessoal

3.4.2 Composição do Fruto da Macaúba

A composição dos frutos da macaúba sofre algumas discrepâncias devido a alguns fatores entre os quais podemos destacar os diferentes processos de colheita e processamento dos frutos. Ao amadurecer, o fruto se solta do cacho e cai no chão, onde a polpa é atacada por micro-organismos e sofre deterioração, alterando as relações de massa entre as diversas partes do fruto. O grau de maturação e as diferentes variedades também influenciam sua composição. (SZPIZ *et al.*, 1989).

Em relação ao teor de água e lipídeos do fruto fresco maduro é de 33 e 22% (m/m), respectivamente, o que corresponde em base seca, a 34% de óleo, sendo que a maior quantidade do óleo é encontrada na polpa, seguido pela amêndoa e menor quantidade na casca. Em relação à densidade dos óleos, encontra-se valores na faixa de 0,9176 e 0,9256 g cm⁻³, sendo que a menor densidade é relativa ao óleo da amêndoa e a maior ao óleo da polpa (RETTORE e MARTINS, 1983).

Pesquisando frutos nativos de Minas Gerais, autores constataram que a composição da *Acrocomia aculeata* é de aproximadamente 20% de casca, 40% de polpa, 33% de endocarpo e 7% de amêndoa, havendo diferenças marcantes devido aos fatores espécie, grau de maturação e condições edafoclimáticas. Dessa maneira, conclui-se que o teor de óleo também irá variar sendo ligeiramente maior na polpa do que na amêndoa, notando-se também uma diferença no peso do fruto. (RETTORE & MARTINS, 1983; CARGNIN *et al.*, 2008).

3.4.2.1 Ácidos Graxos

São dois os tipos de óleo extraídos da Macaúba (figura 13). Da amêndoa é retirado um óleo fino, o qual representa em torno de 12% do total de óleo da planta, rico em ácido láurico e oleico. Da polpa é retirado um óleo fino rico em ácido oleico e palmítico. Ambos os óleos possuem potencial para utilizações nobres nas indústrias alimentícias, farmacêuticas e de cosméticos, bem como no setor energético. (ANDRADE *et al.*, 2006).

Os perfis de ácidos graxos da polpa e da amêndoa segundo Rettore e Martins (1983), Pimenta (2010) e Amaral e colaboradores (2011) estão mostrados na tabela 3. Os primeiros autores utilizaram frutos provenientes do estado de Minas Gerais, enquanto que Amaral e colaboradores utilizaram frutos maduros provenientes de palmeiras do estado de São Paulo, região de Botucatu.

Figura 13 - Óleos extraídos da amêndoa (esquerda) e da polpa (direita)



Fonte: acervo pessoal

Tabela 3 - Composição em % ácidos graxos dos óleos da polpa e da amêndoa da Macaúba

Ácidos Graxos	Rettore & Martins (1983)		Pimenta (2010)		Amaral <i>et al.</i> , (2011)	
	Polpa	Amêndoa	Polpa	Amêndoa	Polpa	Amêndoa
C8:0 (caprílico)	-	6,2	-	4,15	-	5,22
C10:0 (cáprico)	-	5,3	-	4,22	-	4,56
C12:0 (láurico)	-	43,5	-	41,42	1,56	44,14
C14:0 (mirístico)	-	8,5	0,03	7,98	0,49	8,45
C16:0 (palmítico)	18,7	5,3	16,51	5,98	12,18	6,57
C16:1 (palmitoléico)	4,0	-	2,92	-	1,36	-
C18:0 (esteárico)	2,8	2,4	2,89	3,38	2,64	2,11
C18:1 (oléico)	53,4	25,5	67,67	29,22	71,54	25,76
C18:2 (linoléico)	17,7	3,3	8,82	3,43	6,77	3,19
C18:3 (linolênico)	-	-	0,81	0,14	-	-
Saturados	21,5	71,2	19,64	67,30	16,87	71,05
Insaturados	76,6	28,8	80,35	32,65	79,67	28,95

A partir do exposto, fica evidente que para o uso em cosméticos, o óleo extraído da polpa do fruto da Macaúba destaca-se pelas quantidades expressivas dos ácidos graxos oleico e palmítico e presença do ácido linoleico. Adicionalmente, a presença dos ácidos graxos láurico e oleico no óleo da amêndoa também o potencializa para uso no setor de cosméticos. Conforme descrito na Revisão Bibliográfica deste trabalho, esses componentes são emolientes naturais semelhantes aos presentes na epiderme, possibilitando seguir uma tendência cosmética do uso de produtos biomiméticos. Ressalte-se que o ácido oleico possui como propriedade a facilidade de espalhamento, além de conferir proteção contra penetração de substâncias a partir do exterior na pele.

3.4.2.2 Compostos Bioativos

Coimbra e Jorge (2012) identificaram e quantificaram diversos compostos bioativos, dentre eles, compostos fenólicos, carotenoides e tocoferóis nos óleos de polpa e amêndoa da Macaúba, conforme pode ser observado na tabela 4. As concentrações significantes encontradas no óleo da polpa, 300,01 mg/kg de carotenoides e 212,95 mg/kg de tocoferóis, potencializam o uso desse óleo para o

setor de cosméticos para a pele, principalmente porque essas substâncias possuem efeitos protetores e antioxidantes, retardando o envelhecimento da pele, assim como os compostos fenólicos presentes em expressivas quantidades no óleo de amêndoa.

Tabela 4 – Compostos bioativos totais dos óleos da Macaúba

Vitaminas	Polpa	Amêndoa
Compostos fenólicos (mg EAG g ⁻¹)	2,21	4,38
Carotenoides (mg/kg)	300,01	1,82
Tocoferóis (mg/kg)	212,95	23,10

EAG = Equivalente ácido gálico. Fonte: COIMBRA & JORGE (2012)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Todos os materiais utilizados neste trabalho foram adquiridos através de fornecedores locais e os respectivos fabricantes estão informados juntamente com a descrição dos mesmos.

4.1.1 Sistema Tensoativo

Foram utilizados tensoativos classicamente empregados em emulsões cosméticas do tipo não-iônico, descritos a seguir.

4.1.1.1 Álcool Cetoestearílico Etoxilado

O álcool cetoestearílico etoxilado (Oxitenol, Brasil) funciona como um emoliente e agente emulsionante. É normalmente utilizado em conjunto com outros álcoois e ácidos graxos, servindo para espessar uma dispersão e ajudar a dissolver outros ingredientes num solvente. Adicionalmente, funciona como um estabilizador não iônico em emulsões O/A. Esse ingrediente é um dos emolientes mais comuns usados em cosméticos. (PRISTA, 1995).

4.1.1.2 Monoestearato de Glicerila

O Monoestearato de Glicerila (CHO, Brasil) é um emulsificante não-iônico obtido através da reação de esterificação do ácido esteárico com glicerina, com controle de monoéster. É o mais simples dos compostos não iônicos utilizado como emulsionante auxiliar e o mais largamente empregado, tanto em emulsões do tipo O/A (óleo em água) como em emulsões A/O (água em óleo), para uso interno ou externo. Normalmente é usado como emulsionante secundário, colaborando na estabilidade do sistema. Além da função tensoativa, tem grande aplicação como doador de consistência em emulsões, tanto óleo em água (O/A) como água em óleo (A/O). O MEG, como também é chamado, confere emoliência, lubricidade e plasticidade. É aplicado em emulsões tipo creme, loções e pomadas. (PRISTA, 1995).

4.1.1.3 Crodabase CR2®

Conforme descrito nos informativos técnicos extraídos do site do fabricante desse ingrediente (Croda do Brasil, Ltda), o Crodabase CR2 é uma base concentrada autoemulsionante e emoliente para cremes e loções. Esse composto é formulado a partir de ceras espessantes, emulsionantes não iônicos, emolientes de lanolina e hidrocarbonetos. Composto de álcool cetosteárilico e derivados etoxilados, óleo mineral, álcool de lanolina, vaselina sólida e álcool oleílico.

4.1.2 *Emolientes*

Foram utilizados como emolientes os óleos de polpa e amêndoa da Macaúba, além de compostos classicamente empregados em emulsões cosméticas reconhecidos por suas propriedades, conforme descritos abaixo.

4.1.2.1 Óleos de Polpa e Amêndoa de Macaúba

Os óleos vegetais provenientes da polpa e amêndoa do fruto da Macaúba utilizados neste trabalho foram originários de frutos frescos, coletados no Campus da UFMG e extraídos das partes polpa e amêndoa por prensagem mecânica, conforme detalhado em **4.2.1**. A partir da experiência do grupo de pesquisa na manipulação desses óleos, surgiu o interesse em explorar potenciais de aplicação cosmética, principalmente tendo sido observado que ambos os óleos possuíam como característica um toque menos “gorduroso” e mais agradável quando comparado a outros óleos vegetais.

4.1.2.2 Miristato de Isopropila

O Miristato de isopropila (Croda do Brasil, Ltda) é um óleo sintético utilizado como um emoliente, agente de espessamento, ou lubrificante em produtos de beleza. Sintetizado a partir da reação de esterificação do ácido mirístico com álcool isopropílico, é um ingrediente cosmético e farmacêutico popular. É mais frequentemente usado como aditivo em pós-barba, xampus, óleos de banho, desodorantes, produtos de higiene bucal, e vários cremes e loções. Uma

característica única é a sua capacidade para reduzir a sensação gordurosa causada pelo elevado teor de óleo dos outros ingredientes num produto. Este óleo sintético é frequentemente adicionado a produtos de beleza para propiciar uma sensação mais seca ao invés de uma oleosa. (ROWE *et al.*, 2009).

4.1.2.3 Triglicérides dos Ácidos Cáprico/Caprílico (TACC)

Os Triglicérides dos Ácidos Cáprico/Caprílico (Croda do Brasil, Ltda), também conhecidos como Triglicérides de Cadeia Média (TCM) é um triéster misto derivado de óleo de coco e glicerina. Apresenta-se na forma de um líquido oleoso e é por vezes erroneamente referido como óleo de coco fracionado. Funciona principalmente como um emoliente, agente de dispersão e solvente. Como um emoliente, penetra rapidamente na superfície para condicionar a pele, e proporciona uma barreira leve e não oleosa de lubrificação. Como um agente de dispersão, ajuda a melhorar a penetração de vitaminas, pigmentos e outros ingredientes ativos contidos num produto, de modo que o produto se espalhe uniformemente e seja totalmente absorvido pela epiderme. Sua textura oleosa ajuda a espessar formulações cosméticas e fornece uma lubricidade, o que por sua vez melhora a capacidade de espalhabilidade, conferindo uma superfície lisa após o toque. Formuladores de cosméticos valorizam este ingrediente pela sua falta de cor e odor, bem como sua estabilidade e resistência à oxidação. (ROWE *et al.*, 2009).

4.1.3 Sistemas Conservante/Antioxidante

Foram utilizados, como conservantes, produtos que exibem características antifúngicas e antibacterianas e, como antioxidante, um composto usado para retardar processos oxidativos de gorduras e óleos.

4.1.3.1 Phenova®

Conforme descrito nos informativos técnicos extraídos do site do fabricante desse ingrediente (Croda do Brasil, Ltda), Phenova® é um conservante líquido destinado à preservação de cosméticos e formulações farmacêuticas de todos os tipos. Possui um amplo alcance de ação anti-microbiana contra as bactérias Gram-

negativas, Gram-positivas, leveduras e fungos na maioria dos sistemas, tornando-o eficiente na conservação de produtos, tais como xampus, loções, cremes e sistemas ricos em proteínas. É composto por uma mistura de fenoxietanol, metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, butilparabeno e isobutilparabeno.

4.1.3.2 Butilhidroxitolueno

O Butilhidroxitolueno (Sterlitamak, Rússia), conhecido como BHT, é um pó cristalino branco ou com pouca coloração e com um leve odor. Possui propriedade antioxidante e também é usado por possuir atividade antimicrobiana. O BHT é usado na fase oleosa como agente antioxidante no processo de fabricação de cremes e loções. É utilizado principalmente para retardar ou prevenir a rancidez oxidativa de óleos e gorduras e para prevenir a perda de ação de vitaminas lipossolúveis. (ROWE *et al.*, 2009).

4.1.3.3 Imidazolinidil Uréia

A Imidazolinidil Uréia (Akema, Itália) é um conservante antimicrobiano de largo espectro utilizado em formulações cosméticas e farmacêuticas para aplicação tópica. As concentrações típicas utilizadas variam de 0,03 a 0,5% (m/m). É eficaz em valores de pH entre 3 e 9 e há relatos de ter efeitos sinérgicos, quando utilizado em combinação com os parabenos. (ROWE *et al.*, 2009).

4.1.4 Outros Materiais e Reagentes

Os demais materiais se constituem em insumos para ajuste de pH (aminometilpropanol, Emfal, Brasil), agente complexante (EDTA-Na, Shijiazhuang, China) e água recém destilada.

4.2 Métodos

4.2.1 Obtenção dos Óleos do Fruto da Macaúba

Os óleos do fruto da Macaúba foram obtidos por prensagem mecânica contínua utilizando a prensa do tipo *expeller*, modelo ERT-60II, fabricada pela Scott Tech Equipamentos, mostrada na figura 14. Foram utilizados frutos com 1 ou 2 dias de queda, condição na qual recebe a denominação de frutos frescos, coletados de palmeiras localizadas no Campus Pampulha da Universidade Federal de Minas Gerais. Depois de colhidos, os frutos eram lavados e separados para começar o processamento. Em seguida, procedeu-se com a remoção da casca dos frutos utilizando um martelo para quebra e faca para a retirada de pedaços. O procedimento posterior de remoção da polpa do fruto foi efetuado de forma manual utilizando-se facas afiadas. Após o despulpamento, a polpa foi seca em estufa a 60°C por 48h e, então, triturada para se proceder a prensagem. O endocarpo resultante do despulpamento foi quebrado em britadeira e a amêndoa separada manualmente. A extração do óleo da amêndoa, realizada com a mesma prensa mecânica foi feita com o material seco em estufa a 60°C por 24h. Os óleos brutos obtidos foram submetidos à ultracentrifugação a 14000rpm durante 30 minutos (centrífuga modelo *Multifuge X3R*, *Thermo Scientific*) para remoção de sólidos.

Figura 14 - Prensa mecânica modelo ERT-60II, fabricação Scott Tech



Fonte: acervo pessoal

4.2.2 Caracterização dos Óleos do Fruto da Macaúba

A caracterização dos óleos da Macaúba foi realizada determinando-se parâmetros indicativos de degradação de óleos e perfil de ácidos graxos.

4.2.2.1 Índice de Acidez

Metodologia oficial AOCS Cd3d-63.

O índice de acidez mede a quantidade em mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1,0 g de amostra. O índice de acidez revela o estado de conservação do óleo, uma vez que, à medida que esse óleo se deteriora, existe um aumento gradual do nível de ácidos graxos livres. Cálculo:

$$\frac{(A-B)*M*56,1}{W} = \text{índice de acidez, mg } \frac{\text{KOH}}{\text{g}} \text{ da amostra}$$

Equação 4

Onde:

A = volume, mL da base usada na titulação;

B = volume, mL da base utilizada na titulação em branco;

M = molaridade da base;

W = massa, g da amostra.

O índice de acidez pode também ser quantificado em termos de percentagem de ácido graxo livre, normalmente expresso em percentagem de ácido oleico. Nesse caso, a conversão ocorre pela divisão do valor do índice de acidez por 1,99 (AOCS, Ca 5a-40).

4.2.2.2 Índice de Peróxidos

Metodologia oficial AOCS Cd8b-90

Como resultado inicial da rancificação de óleos e gorduras tem-se o aparecimento dos peróxidos que possuem ação fortemente oxidante. A determinação da quantidade de peróxidos é expressa em moles por 1000 g de amostra e incluem todas as substâncias que oxidam o iodeto de potássio. Essas substâncias são consideradas como sendo peróxidos ou produtos similares provenientes da oxidação de gorduras. Para o cálculo, utiliza-se a seguinte fórmula:

$$\text{Índice de peróxido, } \frac{\text{meq}}{1000\text{g}} \text{ de amostra} = \frac{(A - B) * N * f * 1000}{P}$$

Equação 5

Onde:

A = volume em mL da solução titulante gasta para a amostra;

B = volume em mL da solução titulante para o branco;

N = normalidade da solução titulante;

P = peso da amostra;

f = fator de correção da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N.

4.2.2.3 Índice de Saponificação

Metodologia oficial AOCS Cd3-25

O índice de saponificação (IS) é a quantidade de base necessária para saponificar determinada quantidade de amostra. Se expressa em quantidade de miligramas do hidróxido de potássio necessário para saponificar 1,0 g da amostra. O Índice de saponificação é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos presentes. Cálculo:

$$\frac{56,01 * f * (B-A)}{P} = IS$$

Equação 6

Onde:

A = volume gasto na titulação da amostra;

B = volume gasto na titulação do branco;

f = fator da solução de HCL 0,5 M;

P = número de g da amostra.

4.2.2.4 Perfil de Ácidos Graxos

Metodologia oficial Instituto Adolfo Lutz (2008) 344-IV

O perfil de ácidos graxos do óleo da polpa e da amêndoa da Macaúba foi realizado através da análise por cromatografia gasosa dos ésteres metílicos, sendo dessa maneira separados, identificados e quantificados. Para o cálculo final, utilizou-se a seguinte fórmula:

$$\text{Porcentagem do éter metílico, } \frac{m}{m} = \frac{A_{Agi}}{\sum A} * 100$$

Equação 7

Onde:

A_{Agi} = área do pico correspondente ao componente “i”;

$\sum A$ = soma das áreas de todos os picos.

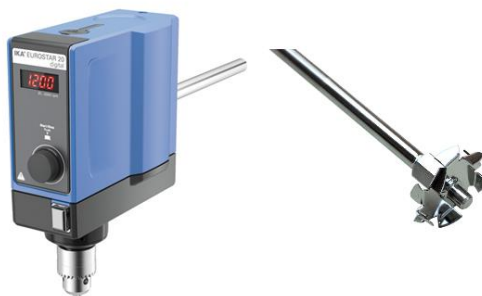
4.2.3 Preparo das Emulsões

O preparo das emulsões deste trabalho tomou como base a proporção dos ingredientes tensoativos, conservantes, antioxidantes e emolientes tradicionais das formulações propostas por Batistuzzo (2005), estando apresentadas e identificadas nas fases conforme tabela 5. Para a definição dos percentuais dos óleos de polpa e amêndoa da Macaúba optou-se pela utilização de um teor considerado expressivo para a produção industrial, mas que se justifica para o fim de pesquisa, no sentido de se poder avaliar a estabilidade do produto em desenvolvimento com o uso dessa nova matéria-prima.

Em função do sistema de preparação de emulsão existente, que permitia o preparo de emulsões na capacidade máxima de 300 ml, neste trabalho foram preparados vários lotes nas composições ou formulações, F1, F2, F3 e F4. Os lotes foram utilizados para a realização dos testes estabilidade preliminar e acelerada, bem como para a determinação do comportamento reológico e realização do teste de desafio do sistema conservante.

A seguinte metodologia de preparação das formulações foi utilizada: (i) aqueceu-se as fases oleosa (1) e aquosa (2) separadamente, na temperatura de 70°C. A fase aquosa foi vertida na fase oleosa sob agitação constante na velocidade de 1000rpm. Após 15 minutos a agitação foi reduzida e mantida para a velocidade 500 rpm até atingir a temperatura de 40°C. Nessa condição, adicionou-se o conservante imidazolidil uréia em solução a 20%. Agitou-se até atingir a temperatura ambiente, na faixa de 25°C, por meio do agitador IKA® Eurostar 20, que contém como elemento dispersor dissolvente a haste modelo R1303, conforme figura 15. As formulações manipuladas foram vedadas e mantidas por 24 horas antes de se proceder aos testes posteriores.

Figura 15 - Agitador e haste utilizados no preparo das emulsões



Fonte: www.ika.com

Tabela 5 - Componentes e composição das emulsões preparadas com diferentes tipos de emolientes.

Fase	Componentes	Composição % (m/m)			
		F1	F2	F3	F4
1	Álcool cetoestearílico etoxilado	3%	3%	-	-
1	Álcool cetoestearílico	3%	3%	-	-
1	Monoestearato de Glicerila	4%	4%	-	-
1	Crodabase CR2®	-	-	12,5%	12,5%
1	Óleo de Polpa de Macaúba	10%	-	10%	-
1	Óleo de Amêndoa de Macaúba	-	10%	-	10%
1	Miristato de Isopropila	5%	5%	5%	5%
1	TACC	2%	2%	2%	2%
1	Phenova®	0,75%	0,75%	0,75%	0,75%
1	BHT	0,08%	0,08%	0,08%	0,08%
2	EDTA	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%
2	Água qsp	100%	100%	100%	100%
3	Imidazolinidil Uréia	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%
4	Aminometilpropanol qsp	pH 6,5	pH 6,5	pH 6,5	pH 6,5

4.2.4 Testes Preliminares de Estabilidade

Nos testes de estabilidade, a identificação das características macroscópicas (aspecto, cor, odor) das formulações seguiu a nomenclatura da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2004), conforme segue:

N = normal, sem alteração;

LM = levemente modificada; presença de cremeado;

M = modificada; intenso cremeado e/ou discreta separação de fases;

IM = intensamente modificada; intensa separação de fases.

4.2.4.1 Estabilidade Intrínseca

A avaliação da estabilidade intrínseca foi realizada em triplicata, preenchendo-se tubos graduados com 10 gramas das respectivas emulsões e fechados com papel filme. Após serem mantidas em repouso à temperatura ambiente ($25\pm 5^\circ\text{C}$), sinais de instabilidade macroscópica como cremação ou separação de fases, foram observados após 1, 2, 4, 6 e 24 horas da manipulação, conforme proposto por ROLAND *et al.* (2003).

4.2.4.2 Centrifugação

O teste de centrifugação foi realizado em triplicata com amostras de 5 gramas acondicionadas em tubo de fundo cônico graduado. As amostras foram submetidas a centrifugação (centrífuga modelo *Multifuge X3R*, *Thermo Scientific*), em 3 ciclos de quinze minutos a 1000, 2500 e 3500 rpm correspondentes a 116, 727 e 1424 vezes a gravidade, respectivamente. O procedimento foi realizado à temperatura ambiente ($25\pm 2^\circ\text{C}$) e após cada ciclo, sinais de instabilidade foram observados e registrados. (RIBEIRO *et al.* 1996; RIEGER, 1996).

4.2.5 Caracterização das Emulsões

4.2.5.1 Determinação do Tipo de Emulsão

Seguindo a proposta de DAVIS (1977), o tipo de emulsão foi determinado em triplicata, em duas etapas. Na primeira etapa tomou-se a massa de 1,0g de cada emulsão a ser analisada em tubo de ensaio contendo 9,0 mL de água recém destilada ($25\pm 2^\circ\text{C}$). Em uma segunda etapa, o mesmo procedimento foi repetido, porém trocou-se a água destilada por óleo mineral. As amostras foram homogeneizadas com o auxílio de um *Mixer* modelo *Vortex* (fabricante *Velp Scientifica*) e, em seguida, foram observados macroscopicamente o aspecto, caracterizado pela homogeneidade ou heterogeneidade das dispersões.

4.2.5.2 Análise Microscópica

As amostras foram avaliadas microscopicamente em lâminas de vidro, com aplicação de pequena quantidade de amostra, seguido de distensão das amostras com outra lâmina de vidro e aposição de lamínula sobre lâmina para observação. Foi utilizado microscópio ótico de campo claro, equipado com objetivas de 10x, 20x e 40x associadas a ocular de 10x. A imagem ampliada foi capturada por câmera digital (modelo *PowerShot SX240 HS Canon*).

4.2.5.3 Resistência a Variação do pH

A estabilidade das emulsões frente a variações nos valores de pH foi avaliada para pH ácido e para pH alcalino. Em ambos os casos, uma solução concentrada de ácido clorídrico a 5 M (para pH ácido) e de hidróxido de sódio a 5 M (para pH alcalino) foi adicionada gota a gota até que as emulsões desestabilizassem, quando, então, o pH da mistura resultante foi medido.

4.2.6 Teste de Estabilidade Acelerada (TEA)

As amostras consideradas estáveis nos testes preliminares de estabilidade foram submetidas ao teste de estabilidade acelerada.

O teste de estabilidade acelerada seguiu metodologia de submissão das amostras ao stress conforme propostos pelos trabalhos de Ribeiro *et al.* (1996) e Ferrari (2002), sendo ambos utilizados como referência para elaboração do guia de estabilidade de produtos cosméticos da ANVISA.

As amostras, em triplicata, foram submetidas a diferentes condições de temperatura, a saber: temperatura ambiente: $25\pm 2^{\circ}\text{C}$; geladeira: $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ e; estufa: $45\pm 2^{\circ}\text{C}$. As formulações permaneceram em frascos de PVC tampados por 30 dias, sendo que as leituras foram realizadas após 24 horas de preparo e após 7, 15 e 30 dias de armazenamento. Os parâmetros avaliados durante o estudo de estabilidade acelerada foram: análise macroscópica, incluindo aspecto, cor e odor; densidade; determinação do valor de pH e; condutividade. Neste trabalho considerou-se como uma emulsão estável, as formulações que resultaram em variações de valores menores do que 10% (ANVISA, 2004).

As amostras também foram submetidas a ciclos quente e frio (gela/degela) alternadamente a $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ por 24 horas e $40\pm 2^{\circ}\text{C}$ por 24 horas, em triplicata. A leitura dos parâmetros avaliados foi realizada antes do teste (após 24 horas do preparo) e ao final do 6º ciclo. (RIBEIRO *et al.* 1996; FERRARI, 1998; IDSON, 1993).

4.2.6.1 Análise Macroscópica das Formulações

Através de análise visual, foram observados e identificados possíveis sinais de instabilidade, tais como cremeação, sedimentação, floculação, coalescência e

separação de fases. Também foram avaliadas as propriedades organolépticas referentes ao aspecto, cor e odor. (ANVISA, 2004; ISAAC *et al.* 2008).

4.2.6.2 Densidade

A determinação da densidade da amostra foi realizada verificando-se a massa, em balança analítica, do picnômetro vazio com 10 ml de capacidade e do picnômetro contendo a amostra até atingir o volume de 10 ml. A densidade foi quantificada pela diferença entre os valores das massas do picnômetro cheio e vazio, dividido pelo volume da amostra.

4.2.6.3 Determinação dos Valores de pH das Emulsões

O pH das amostras foi determinado em uma dispersão 1:9 (emulsão:água destilada). As amostras foram homogeneizadas com o *Mixer Vortex (Velp Scientifica)* e o pH determinado à temperatura ambiente ($25\pm 2^{\circ}\text{C}$), inserindo-se o eletrodo (DM 22, *Digimed*) diretamente nessa dispersão. (ANVISA, 2004; ISAAC *et al.*, 2008; PRISTA, 1995).

Observa-se que para formulações do tipo O/A, as quais podem absorver água, a metodologia prevê a adição de água neutra, agitação moderada, seguida da determinação potenciométrica, por meio da inserção do eletrodo de vidro na fase aquosa. Destaca-se que esta técnica não serve para formulações do tipo A/O, uma vez que o eletrodo ficaria recoberto por uma película de óleo. (PRISTA, 1995).

4.2.6.4 Determinação dos Valores de Condutividade das Emulsões

Utilizando o condutivímetro (CD-20, *Digimed*) aferido com solução padrão de KCl 0,1N, foi avaliada a condutividade elétrica das emulsões na temperatura de $25\pm 2^{\circ}\text{C}$, inserindo o eletrodo diretamente na amostra. (DAVIS 1977; PRISTA, 1995).

4.2.7 Determinação do Comportamento Reológico

A viscosidade e o tipo de comportamento de fluxo das formulações foram determinados utilizando Reômetro Programável Brookfield, modelo RVDV III Ultra, utilizando a geometria do tipo cone-placa, com spindle CP52 ($d=12\text{ mm}$, $\beta=3.0^{\circ}$) e velocidade de rotação no intervalo de 5 a 50 rpm, com 9 tomadas de medidas,

mantendo-se a rotação por 10 segundos para ambas as formulações testadas. Os parâmetros foram escolhidos a partir de testes prévios feitos no próprio equipamento e determinados baseado na capacidade de leitura e na consistência das emulsões. Foi utilizada uma quantidade de aproximadamente 0,5mL de produto e as leituras realizadas a $26\pm 1^{\circ}\text{C}$. As medidas de tensão e taxa de cisalhamento foram realizadas com o auxílio do software RHEOCALC® versão 3.3. Com esses valores, construiu-se os reogramas e as emulsões foram caracterizados através dos parâmetros levantados a partir dos modelos matemáticos propostos para caracterização de fluidos não-newtonianos, apresentados na tabela 2 e tixotropia. Através da área do loop de histerese que se forma entre as curvas ascendente e descendente, visualizadas nos reogramas, o valor de tixotropia foi quantificado (MARRIOTT, 2005). A viscosidade mínima aparente foi calculada no ponto máximo do gradiente de cisalhamento (100 s^{-1}). As leituras foram realizadas em triplicata, 24h após a preparação das formulações.

4.2.8 Teste do Desafio do Sistema Conservante (Challenge Test)

Um produto livre de micro-organismos que possam causar danos à saúde humana, constitui uma exigência crescente, principalmente por parte dos consumidores e também dos órgãos responsáveis pela vigilância sanitária do país. As consequências de um creme ou loção contaminados recaem sobre o usuário, que pode sofrer um dano à saúde, devido à população de micro-organismos, como bactérias, fungos e leveduras em sua pele ficar acima do normal, podendo se tornar patogênica. Ainda, o crescimento de micro-organismos pode provocar mudanças de cor, odor e consistência, resultando no abandono do produto pelo consumidor, reclamações do produto junto ao fabricante e nas consequentes perdas financeiras e de imagem da marca ou da empresa como um todo. Portanto, é por razões de garantia da qualidade que a busca da excelência em segurança microbiológica tem importância crescente na indústria cosmética e de produtos de higiene pessoal. A eficácia do sistema conservante somente pode ser garantida através de testes de desafio, ou *Challenge Tests*, como são conhecidos. (SIQUEIRA, 2005).

O Teste de Desafio do Sistema Conservante consiste na contaminação proposital do produto com micro-organismos específicos e avaliação da amostra em intervalos de tempo definidos. O objetivo é avaliar a eficácia do sistema conservante

necessário à proteção do produto contra contaminação por patógenos microbianos (ANVISA, 2004).

Este ensaio foi realizado conforme descrito na farmacopeia americana (*United States Pharmacopeia*) (USP, 2014), em duplicata para cada produto. Conforme apresentado na tabela 6, culturas dos micro-organismos de referência foram cultivadas em tubos de ensaio e utilizando-se de meios líquidos específicos (*tryptic soy broth/agar* para bactérias e ágar *Sabouraud* dextrosado para fungos e leveduras), submetidas a uma centrifugação de 3000 vezes a gravidade, durante 15 min e na temperatura de 10°C. Na sequência, as culturas foram lavadas com solução salina estéril, seguida da formação de novas suspensões em meios líquidos estéreis (os mesmo usados no cultivo), de forma a propiciar uma contagem microbiana de inóculo de cerca de 1×10^8 UFC/mL, que é determinado por meio de medições comparativas com escala de turbidez. O teste foi realizado em tubos de fundo cônico do tipo falcon, estéreis, em que um volume suficiente de cada um dos produtos pudesse ser transferido. Cada tubo foi inoculado com 1% em volume de um dos inóculos padronizados e, em seguida, homogeneizados. Os micro-organismos foram adicionados aos produtos de tal modo que a concentração final do inóculo variou de 1×10^5 até 1×10^6 UFC/mL de formulação. Foram utilizados os parâmetros de referência para a categoria 2 de produtos (formulações de uso tópico). Na avaliação dos resultados, busca-se ter a redução do número de bactérias em valores maiores ou iguais a 99% da contagem inicial quantificado após 14 dias, seguido de nenhum aumento da contagem no período de 15 a 28 dias. Para as leveduras e fungos, os resultados não devem indicar nenhum aumento da contagem inicial após o período compreendido entre 14 a 28 dias.

Tabela 6 – Micro-organismos utilizados no *Challenge Test* (USP, 2014)

Micro-organismos	
Bactérias	<i>Escherichia coli</i> ATCC 8739
	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 9027
	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538
Levedura	<i>Candida albicans</i> ATCC 10321
Fungo	<i>Aspergillus niger</i> ATCC 16404

4.2.9 Análise estatística dos resultados

Os valores de pH, condutividade e densidade referentes ao estudo de estabilidade acelerado, e os valores resultantes dos ajustes aos modelos reológicos obtidos foram submetidos à análise estatística. Os dados obtidos foram divididos em grupos em relação ao tipo de emoliente utilizado (óleos de polpa e amêndoa) e, em seguida, comparados utilizando-se métodos estatísticos para detecção de diferença significativa entre os resultados obtidos em cada tempo.

Foi utilizado o método de análise de variância “one way” ANOVA que permite a análise de amostras múltiplas, em nível de significância de 95%. O teste de Tukey foi utilizado para a comparação das médias em pares. Os valores foram analisados utilizando o software OriginPro 8.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização Físico Química dos óleos

A tabela 7, mostra os resultados das análises físico-químicas dos óleos da polpa e amêndoa da Macaúba.

Tabela 7 - Resultados dos parâmetros dos óleos de Macaúba analisados

PARÂMETROS	Óleo de polpa	Óleo de amêndoa
Índice de Acidez	1,45 ± 0,06 mg KOH/g 0,729 % C18:1	0,87 ± 0,13 mg KOH/g 0,437 % C18:1
Índice de Saponificação	188 ± 2,42 mg KOH/g	235 ± 1,54 mg KOH/g
Índice de Peróxidos	2,18 ± 0,15 mEqO ₂ /kg	1,76 ± 0,09 mEqO ₂ /kg

Fonte: dados da pesquisa (n=3)

5.1.1 Índice de Acidez

Conforme observado, o índice de acidez esperado para o óleo da polpa é mais elevado que o índice de acidez do óleo de amêndoa, principalmente porque a polpa não possui a proteção do endocarpo.

No presente trabalho, o valor encontrado para acidez no óleo de polpa foi de 1,45 ± 0,06 mg KOH/g e para o óleo de amêndoa o valor foi de 0,87 ± 0,13mg KOH/g. Apesar de ser possível a obtenção de óleos com menor índice de acidez, em função dos processos de pós colheita, que incluem remoção imediata do solo, desinfecção, armazenamento adequado e secagem, esses óleos foram considerados adequados para o uso em formulações cosméticas.

No desenvolvimento de emulsões O/A, Andrade (2008) utilizou como matéria prima óleo de andiroba com acidez de 27,46 mg KOH/g, enquanto que Boock (2007) utilizou para a mesma finalidade manteiga de cupuaçu com acidez de 8,62 mg KOH/g e manteiga de cacau com acidez de 1,62 mg KOH/g. Destaca-se que essas matérias primas são classificadas com grau de pureza farmacêutico adequado, sendo produzidas pela empresa Croda do Brasil, referência no fornecimento de matérias primas e insumos para indústria cosmética.

5.1.2 Índice de Peróxidos

Durante o processo de auto-oxidação, existe uma relação direta entre a produção de ácidos graxos livres e a presença de ácidos graxos insaturados. Ocorre através da reação do oxigênio atmosférico com as duplas ligações dos ácidos graxos insaturados, sendo que quanto maior o número de insaturações, maior a chance de se ocorrer a auto-oxidação. A reação produz peróxidos e hidroperóxidos, que por sua vez produzem os compostos voláteis, aldeídos, cetonas que dão as características sensoriais e nutricionais indesejáveis aos produtos (MORETTO & FETT, 1998).

O óleo da polpa da macaúba possui o ácido graxo oleico, mono insaturado, como predominante em sua composição, tornando-se mais suscetível a processos oxidativos. O óleo da amêndoa tem em sua composição a predominância do ácido láurico, ácido de cadeia média, saturado e mais estável a auto-oxidação. Devido a esses fatores, os valores esperados para o índice de peróxidos e índice de acidez no óleo da polpa são mais elevados comparativamente aos valores do óleo de amêndoa.

Os resultados obtidos para o índice de peróxidos indicam que esses óleos encontravam-se em perfeito estado de conservação, não tendo desenvolvido processo de rancificação. Na ausência de uma legislação específica para determinação da qualidade de óleos vegetais para aplicação em produtos cosméticos, a comparação feita com a Resolução RDC 270 (BRASIL, 2005), mostra que os valores de índice de peróxidos encontrados, $2,18 \pm 0,15$ mEqO₂/kg para o óleo de polpa e $1,76 \pm 0,09$ mEqO₂/kg para o óleo de amêndoa, encontram-se dentro do limite de 10 mEqO₂/kg, valor estipulado para óleos e gorduras refinadas.

Pereira (2008) utilizou com sucesso óleos vegetais de oliva, semente de uva e açaí para o desenvolvimento de nanoemulsões cosméticas, com propriedades fotoprotetoras e antioxidantes, com valores de índice de peróxidos de 2,5 mEqO₂/kg, 2,2 mEqO₂/kg e 3,5 mEqO₂/kg, respectivamente.

5.1.3 Índice de Saponificação

O índice de saponificação é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos triglicerídeos presentes na amostra. Em termos alimentares, quanto mais alto for o índice de saponificação melhor será o óleo para alimentação (MORETTO e FETT, 1998). Conforme resultados apresentados na tabela 7, o valor médio do índice de saponificação encontrado pelo presente trabalho para

óleo de polpa de Macaúba foi de $188 \pm 2,42$ mg KOH/g e para o óleo de amêndoa de $235 \pm 1,54$ mg KOH/g. Segundo Ribeiro & Seravalli (2004), a reação de saponificação pode estabelecer o grau de deterioração e a estabilidade, verificar se as propriedades dos óleos estão de acordo com as especificações e identificar possíveis fraudes e adulterações.

Andrade (2008), durante o desenvolvimento e avaliação de emulsões cosméticas, utilizou óleo de andiroba com índice de saponificação de 194,51 mg KOH/g, sendo que os limites de especificação informados pelo fornecedor eram de 190 a 210 para este óleo.

Pimenta *et al.* (2010) determinaram vários parâmetros de qualidade para óleos de polpa e amêndoa de Macaúba e encontraram valores de índice de saponificação de 193,57 mg KOH/g para o óleo de polpa e 229,25 mg KOH/g para o óleo de amêndoa. Esses valores estão bem próximos aos encontrados no presente trabalho, corroborando a justificativa do uso de frutos frescos para obtenção de óleos de melhor qualidade.

Conforme descrito, a qualidade dos óleos de polpa e amêndoa utilizados no presente trabalho é elevada, principalmente em função dos valores adequados das propriedades índice de acidez, índice de peróxidos e índice de saponificação.

5.1.4 Perfil dos Ácidos Graxos

A tabela 8 mostra os resultados obtidos a partir da análise do perfil de ácidos graxos dos óleos utilizados neste trabalho. Conforme apresentado, os resultados obtidos são parcialmente concordantes com os trabalhos de Rettore e Martins (1983), Pimenta (2011) e Amaral *et al.*, (2011), mostrados na tabela 3, no item **3.4.2.1**. Algumas pequenas diferenças podem ser observadas quando comparamos os resultados do presente trabalho com os autores supracitados. Referente ao óleo da polpa da Macaúba, o presente trabalho aponta a concentração de 16,34% para o ácido palmítico, enquanto as referências citadas mostram concentrações variando de 12,18% (AMARAL *et al.*, 2011) até 18,7% (RETTORE e MARTINS, 1983). O ácido oleico teve sua concentração medida em 65,53%, dado concordante com as análises realizadas por Pimenta (2010) e Amaral *et al.*, (2011), onde foram encontradas concentrações de 67,67% e 71,54%, respectivamente, porém discordante de Rettore e Martins (1983), que encontrou 53,4% deste ácido graxo. Paralelamente, os

resultados encontrados na presente análise, para o ácido linoleico (11,27%), se aproximam dos resultados apresentados por Pimenta (2010) (8,82%), porém divergindo dos outros autores que apontaram 17,7% (RETTORE E MARTINS, 1983) e 6,77% (AMARAL *et al.*, 2011).

Tabela 8 - Resultados da análise do perfil de ácidos graxos por Cromatografia Gasosa (resultados expressos em %)

Ácidos Graxos	Óleo de Polpa de Macaúba	Óleo de Amêndoa de Macaúba
C8:0 (caprílico)	-	4,94
C10:0 (cáprico)	-	4,12
C12:0 (láurico)	-	37,35
C14:0 (mirístico)	-	9,94
C16:0 (palmítico)	16,34	7,97
C16:1 (palmitoléico)	2,8	-
C18:0 (esteárico)	3,02	3,91
C18:1 (oléico)	65,53	27,88
C18:2 (linoléico)	11,27	3,22
C18:3 (linolênico)	0,95	-
Saturados	19,36	68,23
Insaturados	80,55	31,1

Fonte: dados da pesquisa

No caso do óleo da amêndoa da Macaúba algumas divergências também foram encontradas. Enquanto diversos autores (RETTORE e MARTINS, 1983; PIMENTA, 2010; AMARAL *et al.*, 2011) quantificaram o ácido láurico variando entre 41,42% até 44,14% a concentração observada no presente trabalho foi de 37,35%, valor menor, principalmente quando se leva em conta o caráter láurico esperado de um óleo proveniente de sementes. As concentrações observadas para o ácido oleico neste trabalho (27,88%) foram concordantes com todos os autores da Tabela 3, que encontraram valores variando de 25,5% até 29,22%.

Vale ressaltar que mesmo obtendo valores diferentes para cada um dos ácidos graxos citados, constatou-se a predominância dos ácidos graxos oleico e láurico nos óleos da polpa e da amêndoa da Macaúba, respectivamente.

Uma provável explicação para as discrepâncias entre os resultados comparativos dos óleos de Macaúba, reside na variabilidade dos frutos da Macaúba, que estão associadas a fatores regionais e sazonais, a saber: local, clima, solo, época de colheita, entre outros. Adicionalmente, ao se efetuar a comparação com outras matérias-primas de origem vegetal para o setor de cosmético, tem-se também a variabilidade causada pelos aspectos regionais e sazonais, bem como pela diferença no padrão de perfil graxo de diferentes tipos de óleo.

No óleo de polpa de macaúba, destaca-se a predominância dos ácidos graxos insaturados (80,55%) sendo em sua maioria ácido oleico (C18:1), seguida pela presença do ácido palmítico (C16:0) e ainda uma expressiva quantidade do ácido linoleico (C18:2), um ácido graxo essencial. O perfil graxo desse óleo é comparável com o de outros óleos vegetais, que têm sido utilizados com sucesso no desenvolvimento de emulsões cosméticas para diversas finalidades como o óleo de amêndoas doces (*Prunus dulcis*), óleo extraído da polpa do pequi (*Caryocar brasiliensis*), óleo de semente de uva (*Vitis vinífera*), óleo de girassol (*Helianthus annuus*) e azeite de oliva (*Olea europaea*). Destaca-se que as composições em ácidos graxos dos óleos citados são majoritariamente dominadas por ácidos graxos insaturados.

De acordo com Çelic e Balta (2011), os ácidos graxos predominantes no óleo de amêndoas doces, são o oleico (72,02-76,41%) e o linoleico (14,71-18,92%). Essa composição privilegiada explica e justifica o uso intensivo desse óleo como base para a formulação de um grande número de produtos pelas indústrias de cosméticos, praticamente desde o início da instalação desse setor.

De acordo com Garcia *et al.* (2007), o óleo de pequi apresenta perfil de ácidos graxos com presença majoritária dos ácidos oleico (54%) e palmítico (41,1%). Essa característica aliada aos valores ecológicos e socioeconômicos dessa fruta contribuíram para a justificativa de Pianovski *et al.* (2008) para o desenvolvimento e avaliação de emulsões preparadas a partir deste óleo.

Rockenbach *et al.* (2010), determinaram a concentração do óleo de sementes de uvas de oito variedades, encontrando maiores concentrações dos ácidos linoleico

(47,63% a 60,02%), oleico (9,48% a 16,81%), seguidos pelo ácido palmítico (6,17% a 8,46%). Associado ao fato de conter flavonoides e vitamina E, essa característica o torna bastante apreciado para utilização em cosméticos (PEREIRA, 2008).

Em um trabalho de caracterização, Corsini e Jorge (2008) apontaram uma grande quantidade de ácido linoleico (60,48%), e ácido oleico (26,99%) no óleo de girassol, ou seja, alta concentração de ácidos graxos essenciais. No desenvolvimento de emulsões a base de óleo de girassol, Topan (2012) justifica o uso pelo perfil de ácidos graxos, que contribui para a reversão e cura de feridas na pele quando aplicado topicamente; pela presença de vitamina E e polifenóis, que são potentes agentes antioxidantes (TOPAN, 2012).

O azeite de oliva, reconhecido por suas propriedades alimentícias também tem seu espaço no desenvolvimento de cosméticos. Frange e Garcia, (2009), desenvolveram e avaliaram a estabilidade de emulsões cosméticas a base de óleo de oliva com sucesso, óleo este que possui em sua composição 58,56% de ácido oleico e 12,36% de ácido palmítico além da presença de consideráveis concentrações de polifenóis. (CARDOSO, 2006; PEREIRA, 2008).

Além das aplicações cosméticas citadas, óleos com alta concentração de ácido oleico, podem ser utilizados como substitutos dos óleos de soja, canola, girassol e milho no setor alimentício, aditivos para lubrificantes e até mesmo como matérias primas para obtenção de outros produtos, como por exemplo poliuretano (CORBETT, 2003).

Os resultados apresentados para o perfil de ácidos graxos no óleo de amêndoa de macaúba, comprovam a predominância (37,35%) do ácido láurico (C12:0), seguida pela presença do ácido oleico (27,88%). Alguns outros óleos de caráter láurico que merecem destaque pela sua aplicação no desenvolvimento de produtos cosméticos são o óleo de coco (*Cocos nucifera*) e óleo de babaçu (*Orbignya oleífera*). Esses óleos são apreciados principalmente por sua capacidade de formação e endurecimento de sabões, além de conferirem um excelente poder detergente, por isso são muito empregados na fabricação de xampus, condicionadores, sabonetes e outros produtos de higiene e beleza. (BASIRON e WENG, 2004).

Em recente pesquisa, Correia *et al.* (2014) caracterizaram amostras de óleo de coco produzidos no nordeste brasileiro e encontraram em sua composição 40,8% de ácido láurico e 20,3% de ácido mirístico, em um total de mais de 80% de ácidos graxos

saturados. De acordo com Marina *et al.* (2009), o óleo de coco tipo virgem possui o mais alto teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante comparado a outros óleos de coco de qualidade inferior. Hasan *et al.*, (2015) na preparação de nanoemulsões conseguiram desenvolver formulações estáveis com até 80% (m/m) deste óleo.

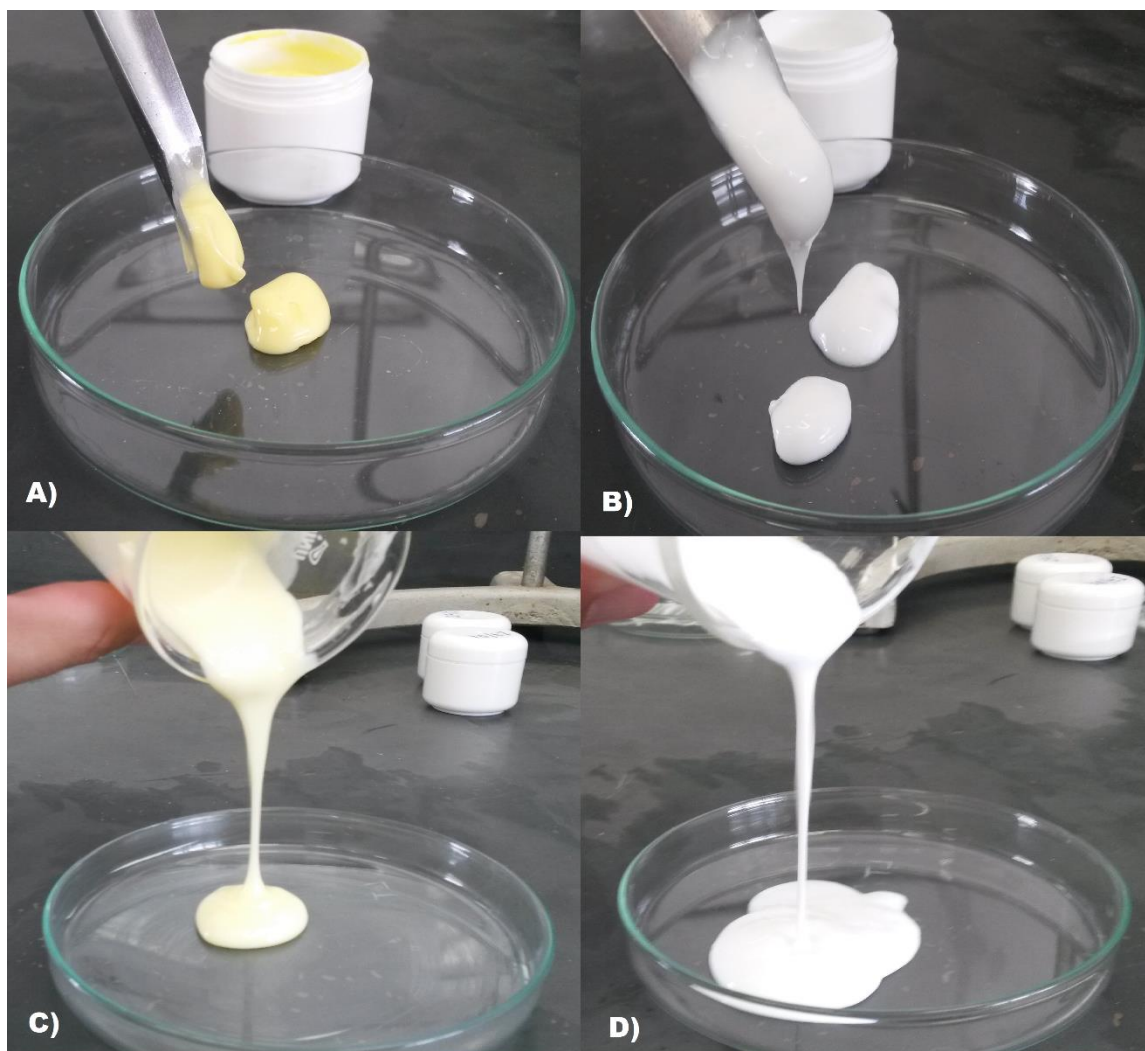
Similarmente a outros autores (MACHADO *et al.*, 2006; SOUZA *et al.*, 2013), o trabalho de Vieira (2011) se propôs a caracterizar amostras de óleo de babaçu, e foram encontrados 31,57% de ácido láurico, 12,6% de ácido mirístico e 12,34% de ácido oleico. Lima *et al.*, (2008) desenvolveram emulsões O/A estáveis contendo 10% de óleo de babaçu, comprovando sua estabilidade, sendo a escolha do óleo baseada nas características ecológicas e socioambientais dessa espécie, bem como nas propriedades emolientes de seu óleo.

Além de ter conhecido potencial na utilização nos ramos alimentício e cosmético, óleos de caráter láurico são utilizados como fonte de matéria prima para a indústria química, de onde se obtém dentre outros compostos, surfactantes, utilizados nos mais diversos segmentos industriais. (KNAUT e RICHTLER, 1985).

5.2 Preparo das Emulsões

Foram preparadas 4 emulsões a base dos óleos vegetais extraídos da polpa e amêndoa da Macaúba. As emulsões foram designadas como F1 (creme à base de óleo de polpa), F2 (creme à base de óleo de amêndoa), F3 (loção a base de óleo de polpa) e F4 (loção a base de óleo de amêndoa), conforme detalhado na tabela 5 no item **4.2.3**. As emulsões F1 e F2, foram formuladas utilizando o sistema tensoativo composto por monoestearato de glicerila, álcool cetosteárico e álcool cetosteárico etoxilado e por se tratarem de cremes, possuem uma viscosidade mais alta, em função da concentração de cada um dos emulsionantes utilizados. As emulsões F3 e F4 foram formuladas utilizando base pronta autoemulsionante Crodabase CR2® e, por se tratarem de loções, têm uma viscosidade menor, sendo um produto de maior fluidez. Na figura 16, pode-se constatar a diferença de aspecto entre as emulsões preparadas, sendo evidenciado o comportamento de fluxo de cada uma das formulações.

Figura 16 - Emulsões preparadas. A) Creme com óleo de polpa de Macaúba; B) Creme com óleo de amêndoa de Macaúba; C) Loção com óleo de polpa de Macaúba; D) Loção com óleo de amêndoa de Macaúba



5.3 Testes Preliminares de Estabilidade

5.3.1 Estabilidade Intrínseca

A tabela 9 mostra os resultados da análise macroscópica das formulações F1, F2, F3 e F4 submetidas ao teste de estabilidade intrínseca. Foram avaliados os parâmetros organolépticos cor, odor e aspecto visual, bem como a presença de sinais de instabilidade ou separação de fases. Rieger (1996) afirma que é necessário um período que varia entre 24 e 48 horas após o preparo, para que ocorra a estabilização de sistemas dispersos e, portanto, os testes que utilizam de condições de estresse

como aceleração da gravidade e temperatura, devem ser realizados após este intervalo. Pode-se verificar pelos resultados que as formulações permaneceram estáveis durante o período de 24 horas, sendo conduzidas ao teste de centrifugação.

Tabela 9 - Análise macroscópica das emulsões após serem submetidas ao teste de estabilidade intrínseca

Formulação	Tempo (horas)				
	1	2	4	6	24
F1	N	N	N	N	N
F2	N	N	N	N	N
F3	N	N	N	N	N
F4	N	N	N	N	N

N = Normal.

5.3.2 Centrifugação

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) considera que o teste de centrifugação serve como triagem e não deve necessariamente indicar a estabilidade física real das preparações cosmética. Porém é uma ferramenta útil para selecionar as emulsões, que serão submetidas aos testes de estabilidade acelerada (ANVISA, 2004). Tadros (2004), supõe que uma emulsão que não apresente cremeação ou separação de fases frente ao teste de centrifugação, poderá, em condições normais de gravidade, ser fisicamente estável.

A tabela 10 mostra os resultados do teste de centrifugação para as formulações F1, F2, F3 e F4.

Tabela 10 - Resultados após o teste de centrifugação das formulações F1, F2, F3 e F4

Formulação	Centrifugação (rpm)		
	1000	2500	3500
F1	N	N	N
F2	N	N	N
F3	N	M	IM
F4	N	M	IM

N = Normal. M = Modificado. IM = Intensamente Modificado.

Os resultados indicam que as amostras F1 e F2 são estáveis, apresentando aspecto normal frente a diferentes acelerações da gravidade, sem separação de fase aparente, sugerindo a estabilidade e robustez do sistema tensoativo escolhido. Porém, as amostras F3 e F4 se apresentaram modificadas, exibindo separação de fases quando submetidas a aceleração de 2500 rpm e intensamente modificadas, exibindo completa separação de fases, quando submetidas a aceleração de 3500 rpm.

Destaca-se que a separação de fases observada a 2500 rpm consistiu de uma separação característica do tipo cremeação, sendo observada a aglutinação de gotículas maiores, que se dispersaram após agitação, enquanto que a separação a 3500 rpm consistiu de uma separação total, característica do tipo coalescência, sendo esta irreversível.

A separação de fases observada nas emulsões F3 e F4 pode ser atribuída em parte pelo poder emulsionante da base pronta utilizada não ser suficiente para emulsionar com estabilidade a alta concentração dos óleos utilizados. Casteli *et al.* (2008) avaliaram diversas formulações, com diferentes sistemas tensoativos, utilizando óleo mineral na concentração de 5% e constataram a estabilidade de sete produtos frente ao ensaio de centrifugação. Um dos produtos avaliados, que continha como sistema tensoativo Crodabase CR2® na concentração de 18% apresentou sinais de instabilidade quando submetido a aquecimento e ciclo gela/degela.

Lima *et al.* (2008) e Pianovski *et al.* (2008) relataram que o uso de tensoativos poliméricos de ácido poliacrílico (Pemulen® TR-1) em pequenas concentrações (0,3%), associados a tensoativos não iônicos, promovem uma emulsificação eficiente, conferindo estabilidade por longos períodos a emulsões O/A contendo 10% de óleo vegetal, com viscosidade baixa, sendo caracterizados como loções.

Em função da dificuldade de se conseguir o tensoativo polimérico citado, em tempo hábil para o desenvolvimento e avaliação das loções propostas, as formulações F3 e F4 não foram reavaliadas neste trabalho, consequência da instabilidade constatada durante o ensaio de centrifugação. As amostras F1 e F2 foram então submetidas aos demais testes de estabilidade.

Zhang *et al.* (2008) desenvolveram emulsões O/A contendo 20% (v/v) de óleo de maracujá como fase oleosa, utilizando como tensoativos não iônicos o monolaurato de sorbitano etoxilado e o monoestearato de sorbitano etoxilado. Morais *et al.*, (2005), utilizando como tensoativos não iônicos álcoois graxos etoxilados, desenvolveram

emulsões cosméticas contendo 10% do óleo de ucurum, como fase oleosa, sendo a estabilidade avaliada nas mesmas condições de estresse. Ambos autores relataram a estabilidade dos sistemas desenvolvidos frente as condições submetidas.

5.4 Caracterização das Emulsões

5.4.1 Determinação do Tipo de Emulsão

O teste de diluição de emulsões determina a afinidade da fase externa ou dispersante de uma emulsão (MASSARO *et al*, 2003). Conforme apresentado na tabela 12, pode-se observar que as duas formulações avaliadas possuem natureza hidrofílica. Emulsões hidrofílicas, ou seja, O/A, possuem como principal vantagem a facilidade de remoção com simples lavagem com água.

Tabela 11 - Resultados do teste de diluição das formulações F1 e F2

Formulação	Característica da Dispersão	
	Diluída em água destilada	Diluída em óleo mineral
F1	Homogênea	Heterogênea
F2	Homogênea	Heterogênea

Vários autores relataram a obtenção de emulsões de natureza hidrofílica utilizando como base óleos vegetais diversos, tais como os óleos de andiroba, amêndoas doces, abacate, castanha do pará, buriti, cupuaçu, maracujá, pequi e até mesmo óleo mineral. Destaca-se que os trabalhos citados utilizaram tensoativos não iônicos como os álcoois graxos etoxilados, similares ao utilizado neste trabalho. (SANTOS *et al.*, 2011; ANDRADE, 2008; MORAIS *et al.*, 2005; ZHANG *et al.*, 2008).

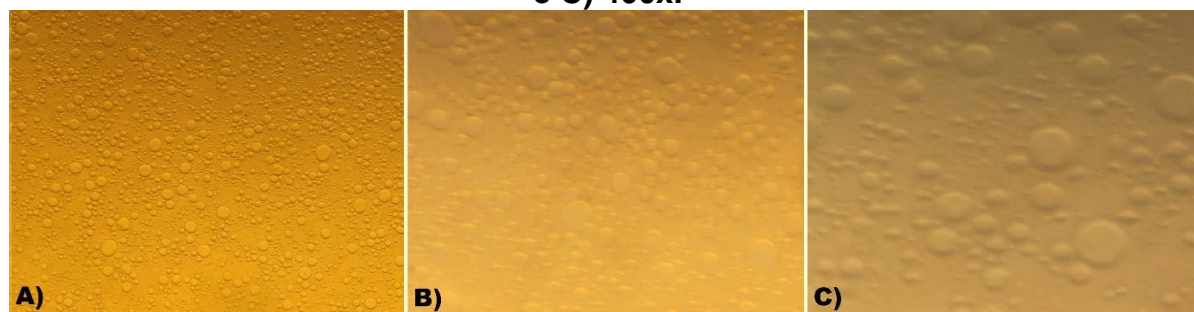
5.4.2 Análise Microscópica

As fotomicrografias das formulações preparadas estão apresentadas nas figuras 17 e 18.

Figura 17 - Fotomicrografias da emulsão F1 com aumentos de A) 100x; B) 200x e C) 400x.



Figura 18 - Fotomicrografias da emulsão F2 com aumentos de A) 100x; B) 200x e C) 400x.



A partir da observação das fotomicrografias, pode-se verificar a formação das gotículas da fase dispersa (fase oleosa). Nota-se que a emulsão F2 apresentou fase interna com gotículas de menor tamanho, mais bem dispersas, sugerindo uma maior eficiência no processo de emulsificação e maior estabilidade da formulação (BRUMMER, 2006).

Santos *et al.* (2011), desenvolveram emulsões com diversos óleos vegetais, constando que utilizando-se o óleo de andiroba, de caráter láurico, obteve-se gotículas de tamanhos menores, quando comparado com o produto formulado utilizando-se óleo de pequi, um óleo de caráter oleico.

5.4.3 Resistência a Variação do pH

O teste de resistência a variações no pH determina em qual valor de pH a emulsão se desestabiliza. Conforme apresentado na tabela 11, pode-se observar que as duas formulações possuem estabilidade em uma ampla faixa de pH, tanto em valores ácidos quanto em valores básicos.

Tabela 12 - Valores médios do pH das formulações F1 e F2 após teste de resistência a variação no pH

Formulação	Valores de pH	
	pH ácido	pH básico
F1	3,45 ± 0,12	11,65 ± 0,12
F2	3,65 ± 0,08	11,29 ± 0,14

Estes resultados sugerem que a emulsão desenvolvida é capaz de ser utilizada como veículo para incorporação de princípios ativos dermocosméticos de variados valores de pH, mantendo-se estável na faixa de pH entre 3,5 a 11,5. Maiores investigações são necessárias para se predizer a real estabilidade desse veículo e seus possíveis princípios ativos, pois sabe-se que cada composto pode interagir de maneira específica com os ingredientes da emulsão proposta, causando diferentes processos de instabilidade. Importante ressaltar que os valores de pH observados nesse teste indicam a estabilidade das emulsões frente a essas condições, não sendo recomendado o uso tópico de produtos em pHs altamente ácidos ou básicos.

5.5 Estudo de Estabilidade Acelerado

5.5.1 Análise Macroscópica

Nenhuma alteração foi observada quanto ao aspecto, cor e odor, tampouco separação de fases nas formulações F1 e F2, quando submetidas a todas as condições de estresse durante os 30 dias do estudo, dados que se alinham aos resultados que serão apresentados posteriormente como parâmetros físicos, químicos e microbiológicos, evidenciando a estabilidade das emulsões cosméticas.

O aspecto de ambas as emulsões se apresentaram como brilhosas, sem grumos, homogêneas, finas e de fácil espalhabilidade, tendo coloração amarela (emulsão F1) ou branca (emulsão F2). Para o caso da emulsão F1 (creme com óleo de polpa), o odor característico é mais acentuado, semelhante ao odor da polpa da própria fruta *in natura*. Para o caso da emulsão F2 (creme com óleo de amêndoa), poderia se esperar que houvesse uma predominância do odor característico da amêndoa que é similar ao óleo de coco verde (*Cocos nucifera*), porém essa característica não prevaleceu e o creme ficou com o odor característico dos tensoativos.

Tabela 13 - Análise macroscópica das emulsões após serem submetidas ao teste de estabilidade acelerada a $25 \pm 2^\circ\text{C}$, $4 \pm 2^\circ\text{C}$ e $45 \pm 2^\circ\text{C}$

Formulação	Tempo (dias)			
	1	7	15	30
F1	N	N	N	N
F2	N	N	N	N

N = Normal.

Vários autores têm relatado a obtenção de sistemas emulsionados macroscopicamente estáveis, a base de óleos vegetais com a utilização de tensoativos não iônicos etoxilados, semelhantes aos utilizados no presente trabalho, inclusive quando submetidos a diferentes condições de estresse como armazenamento em estufas a 45°C ou geladeira a 4°C . (BOOCK, 2007; PEREIRA, 2008; TOPAN, 2012)

5.5.2 Determinação da Densidade

A manutenção da densidade também é um parâmetro importante que precisa ser avaliado na determinação da estabilidade de uma formulação. As formulações F1 e F2 apresentaram estabilidade quanto a este fator, conforme demonstrado nos gráficos das médias de densidade medidas nos dias 1, 7, 15 e 30 (figuras 19 e 20), e pela pequena variação destes valores entre os dias de análise, observados nas tabelas de 14 a 16.

Tabela 14 – Valores médios da densidade das formulações F1 e F2 após 24 horas de preparo, 7, 15 e 30 dias de armazenamento a $25 \pm 2^\circ\text{C}$

Formulação	Densidade (g/cm^3)			
	24h	7 dias	15 dias	30 dias
F1	$0,9862^{aA} \pm 0,005$	$0,9824^{aA} \pm 0,001$	$0,9951^{bA} \pm 0,003$	$0,9964^{bA} \pm 0,002$
F2	$0,9933^{aA} \pm 0,003$	$0,9848^{aA} \pm 0,006$	$0,9936^{aA} \pm 0,005$	$0,9964^{aA} \pm 0,002$

^{a, b} ... (linha) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey

^{A, B} ... (coluna) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey

Em condições de temperatura ambiente, as formulações F1 e F2 apresentaram valores de densidade próximos a $1 \text{ g}/\text{cm}^3$ e, embora tenham sido observadas

diferenças estatísticas significativas no armazenamento da formulação com o óleo da polpa, de 7 para 15 dias, a variação entre os valores apresentados foi menor que 2%, valor inferior a 10%, demonstrando a estabilidade de ambas as emulsões, diante das condições de estresse a que foram submetidas pelo período de 30 dias de análise (ANVISA, 2004).

Os resultados comparativos da densidade das formulações para os óleos de polpa e amêndoa não apresentaram diferença significativa durante os tempos de armazenamento investigados.

Tabela 15 - Valores médios da densidade das formulações F1 e F2 após 24 horas de preparo, 7, 15 e 30 dias de armazenamento a 45 ± 2°C

Formulação	Densidade (g/cm ³)			
	24h	7 dias	15 dias	30 dias
F1	0,9862 ^{aA} ± 0,005	0,9896 ^{aA} ± 0,007	0,9954 ^{abA} ± 0,002	1,002 ^{bA} ± 0,002
F2	0,9933 ^{aA} ± 0,003	0,9945 ^{abA} ± 0,003	0,9972 ^{abA} ± 0,003	1,001 ^{bA} ± 0,003

^{a, b} ... (linha) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey

^{A, B} ... (coluna) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey

Tabela 16 - Valores médios da densidade das formulações F1 e F2 após 24 horas de preparo, 7, 15 e 30 dias de armazenamento a 4 ± 2°C

Formulação	Densidade (g/cm ³)			
	24h	7 dias	15 dias	30 dias
F1	0,9862 ^{abA} ± 0,005	0,9824 ^{aA} ± 0,001	0,9969 ^{cA} ± 0,001	0,9918 ^{bcA} ± 0,001
F2	0,9933 ^{aA} ± 0,003	0,9882 ^{aA} ± 0,002	0,9954 ^{aA} ± 0,005	0,9955 ^{abB} ± 0,001

^{a, b} ... (linha) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey

^{A, B} ... (coluna) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey

As variações observadas para o parâmetro densidade (leve aumento no valor, em torno de 2%) devem-se a uma possível acomodação dos produtos durante o período em que foram avaliados. Essa variação foi evidenciada pela maior alteração no valor das amostras que foram submetidas a temperatura mais elevada (estufa a 45 ± 2°C), uma vez que nesta condição o produto se torna menos viscoso, mais fluido, permitindo uma maior mobilidade para que esta acomodação seja possível.

Figura 19 - Valores médios de densidade (g/cm³) obtidos para formulação F1 armazenada sob diferentes temperaturas em função do tempo

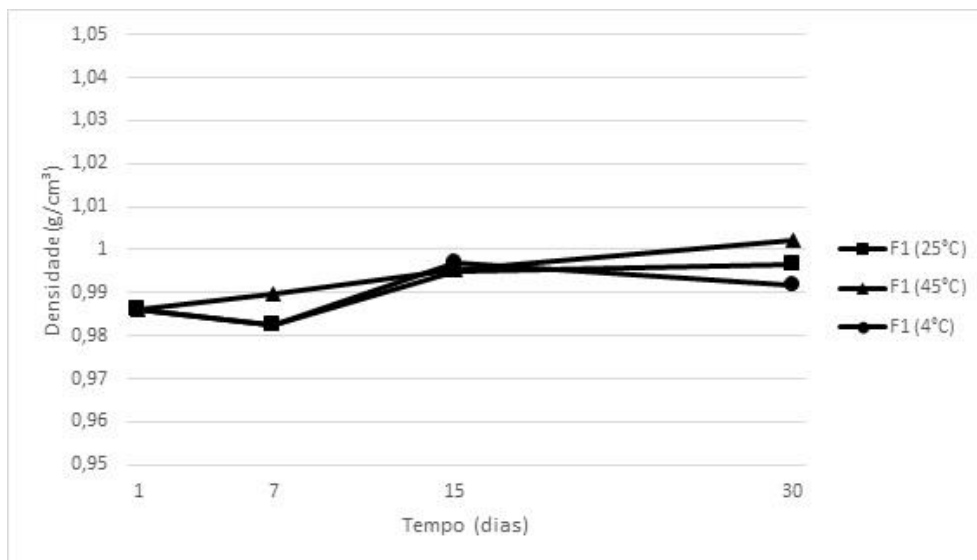
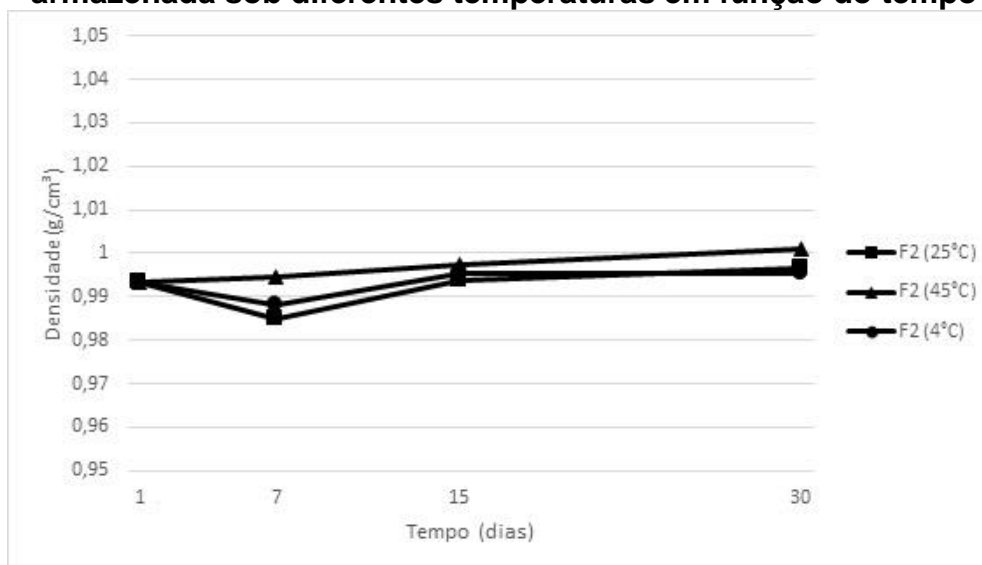


Figura 20 - Valores médios de densidade (g/cm³) obtidos para formulação F2 armazenada sob diferentes temperaturas em função do tempo



Os resultados da tabela 17 indicam que as formulações foram resistentes às condições de estresse em até seis ciclos quente e frio, no parâmetro densidade, portanto sendo consideradas estáveis.

Tabela 17 - Valores médios da densidade das formulações F1 e F2 após ciclo gela/degela

Formulação	Densidade	
	24h	Após o 6º ciclo
F1	0,9862 ^{aa} ± 0,005	1,003 ^{ba} ± 0,002
F2	0,9933 ^{aa} ± 0,003	1,001 ^{ba} ± 0,002

^{a, b} ... (linha) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey

^{A, B} ... (coluna) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey

Conforme pode ser verificado, a partir da análise dos resultados fornecidos pelo teste de Tukey, a comparação entre os valores de densidade das emulsões com os óleos de polpa e amêndoa, medidos durante o decorrer de todo o estudo de estabilidade acelerado, e durante os ciclos quente e frio não diferem entre si ao nível de significância de 95%. Este resultado sugere que, a modificação do tipo de emoliente da fase oleosa, troca do óleo de polpa pelo óleo de amêndoa, não foi suficiente para acarretar alteração na densidade das emulsões.

Dados de variações do valor da densidade em teste de estabilidade de cosméticos são escassos na literatura. O único trabalho encontrado foi descrito por Cefali (2009), que desenvolveu uma emulsão de natureza hidrofílica contendo extrato de licopeno, utilizando tensoativos não iônicos etoxilados, obtendo valores de densidade próximos a 0,99 g/cm³. Os resultados desse autor indicaram que nenhum aumento de densidade no armazenamento em estufa a temperatura de 45°C, mas resultaram em uma elevação nos valores da densidade em torno de 1,3%, no armazenamento em geladeira a 5°C.

5.5.3 Determinação do pH

A análise dos valores de pH durante a realização dos testes de estabilidade acelerada é importante para o desenvolvimento de emulsões cosméticas, pois fornece informações sobre prováveis alterações que podem comprometê-las, tais como a decomposição química dos componentes ou a formação de compostos indesejáveis (GONÇALVES, 2000).

Os valores de pH obtidos durante os testes de estabilidade estão apresentados nas figuras 21 e 22, e nas tabelas de 18 a 20.

Tabela 18 - Valores médios do pH das formulações F1 e F2, após 24 horas de preparo 7, 15 e 30 dias de armazenamento a 25±2°C

Formulação	Valores de pH			
	24h	7 dias	15 dias	30 dias
F1	6,32 ^{aA} ± 0,03	6,23 ^{abA} ± 0,07	6,18 ^{bA} ± 0,03	6,16 ^{bA} ± 0,03
F2	6,41 ^{aA} ± 0,06	6,32 ^{aA} ± 0,02	6,20 ^{bA} ± 0,02	6,17 ^{bA} ± 0,02

a, b ... (linha) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey

A, B ... (coluna) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey

Tabela 19 - Valores médios do pH das formulações F1 e F2 após 24 horas de preparo, 7, 15 e 30 dias de armazenamento a 45 ± 2°C

Formulação	Valores de pH			
	24h	7 dias	15 dias	30 dias
F1	6,32 ^{aA} ± 0,03	6,18 ^{bA} ± 0,03	6,15 ^{bA} ± 0,04	6,13 ^{bA} ± 0,02
F2	6,41 ^{aA} ± 0,06	6,28 ^{abB} ± 0,03	6,16 ^{bcA} ± 0,03	6,12 ^{cA} ± 0,06

a, b ... (linha) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey

A, B ... (coluna) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey

Tabela 20 - Valores médios do pH das formulações F1 e F2 após 24 horas de preparo, 7, 15 e 30 dias de armazenamento a 4 ± 2°C

Formulação	Valores de pH			
	24h	7 dias	15 dias	30 dias
F1	6,32 ^{aA} ± 0,03	6,25 ^{abA} ± 0,05	6,21 ^{bA} ± 0,02	6,18 ^{bA} ± 0,02
F2	6,41 ^{aA} ± 0,06	6,35 ^{aA} ± 0,03	6,23 ^{bA} ± 0,03	6,24 ^{bA} ± 0,04

a, b ... (linha) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey

A, B ... (coluna) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey

Figura 21 - Valores médios de pH obtidos para formulação F1 armazenada sob diferentes temperaturas em função do tempo

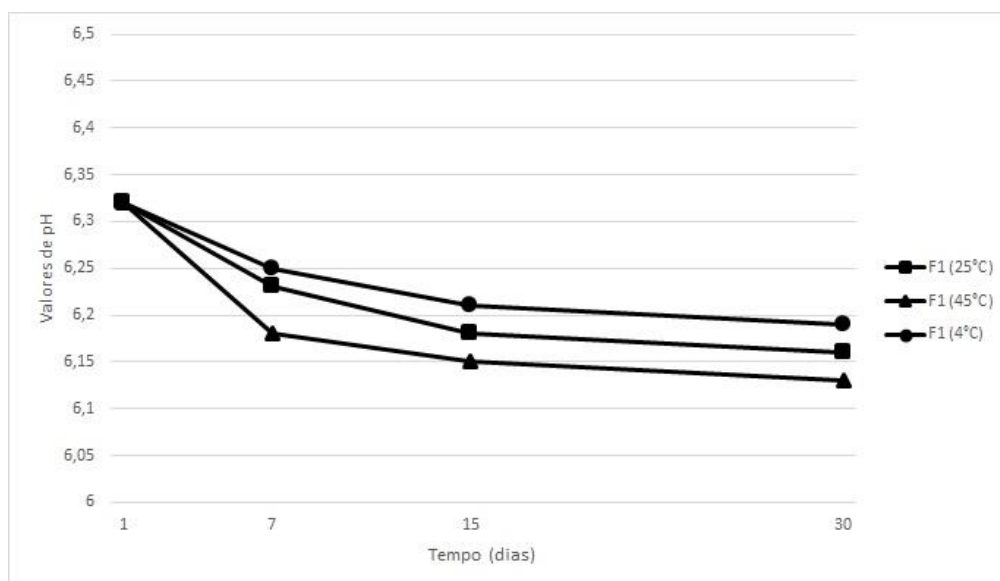
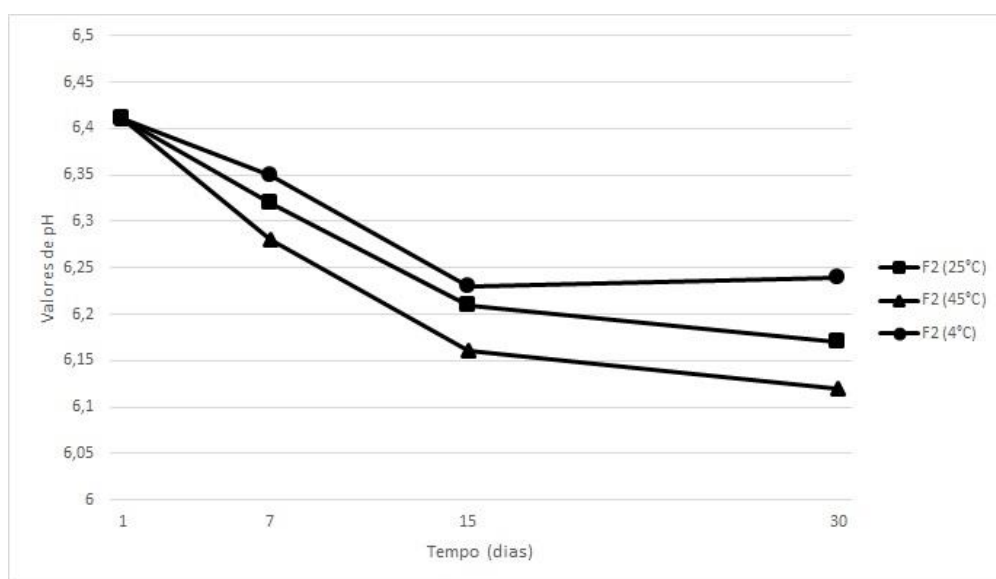


Figura 22 - Valores médios de pH obtidos para formulação F2 armazenada sob diferentes temperaturas em função do tempo



Os resultados da tabela 21 indicam que as formulações foram resistentes às condições de estresse em até seis ciclos quente e frio, nos valores de pH medidos, portanto sendo consideradas estáveis.

**Tabela 21 - Valores médios do pH das formulações F1 e F2 após ciclo
gela/degela**

Formulação	Valores de pH	
	24h	Após o 6° ciclo
F1	6,32 ^{aA} ± 0,03	6,05 ^{bA} ± 0,01
F2	6,41 ^{aA} ± 0,06	6,11 ^{bA} ± 0,04

^{a, b} ... (linha) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey

^{A, B} ... (coluna) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey

Conforme pode ser verificado, a partir da análise dos resultados fornecidos pelo teste de Tukey, os valores de pH de ambas as emulsões, medidos durante o decorrer de todo o estudo de estabilidade acelerado, e durante os ciclos quente e frio não diferem entre si ao nível de significância de 95%. Este resultado sugere que, a modificação na fase oleosa, troca do óleo de polpa pelo óleo de amêndoa, não foi suficiente para acarretar alteração nos valores de pH das emulsões.

Os resultados de pH para as formulações F1 e F2 apresentados, indicaram diferenças estatísticas significativas. Contudo a variação entre os valores de pH medidos está abaixo de 10%, o que indica a estabilidade do sistema (ANVISA, 2004). Importante ressaltar que, quando armazenadas em estufa (45°C), observou-se um decréscimo um pouco mais acentuado nos valores de pH. Esse comportamento pode ser explicado pela hidrólise parcial dos triglicérides, que libera ácidos graxos e promove um aumento da acidez (TADROS, 2004). Esse comportamento sugere que reações de decomposição ocorrem com maior velocidade, quando o sistema é submetido a temperaturas mais elevadas.

Ao se considerar a hipótese de que os óleos de Macaúba têm uma facilidade de sofrer hidrólise parcial, os resultados deste trabalho sugeririam que o sistema antioxidante, composto por BHT e EDTA, foi capaz de retardar essas reações de hidrólise, mantendo-se a formulação estável, mesmo quando submetidas a condições de estresse pela elevação da temperatura. As emulsões armazenadas a baixas temperaturas (4°C), sofreram ligeira diminuição dos valores de pH, demonstrando que a velocidade das reações de oxidação pode ser influenciada pela temperatura de armazenamento.

Savian *et al.* (2011), desenvolveram emulsão não iônica contendo óleo de café verde, relatando que o valor inicial de pH de 6,19 caiu para 5,73, quando armazenados

em estufa a 40°C, no período de 30 dias do teste de estabilidade, sugerindo que a escolha do sistema conservante no presente trabalho foi adequada.

Durante a avaliação da estabilidade de formulações cosméticas hidratantes, contendo as vitaminas C e E, Capitani *et al.* (2012) observaram a estabilidade dos valores de pH das emulsões, os quais situaram-se entre 5,42 e 5,65. Os autores utilizaram como sistema conservante as próprias vitaminas, portanto não adicionando antioxidantes.

Destaca-se que os valores de pH obtidos no presente trabalho mostram que as formulações são compatíveis com a pele, uma vez que as formulações apresentaram valores de pH levemente ácido em conformidade com a composição do manto ácido da pele humana (BRUMMER, 2006).

5.5.4 Condutividade

Vários tipos de instabilidade física, como cremeação, sedimentação ou até mesmo inversão de fases, podem ser detectados a partir da observação de modificações nos valores da condutividade (SEILLER & MARTINI, 1999). A determinação da natureza das emulsões e o controle de sua estabilidade durante o período de estocagem também podem ser feitos a partir da análise da condutividade, uma vez que esse método é sensível a pequenas mudanças na estrutura das emulsões (MASMOUDI *et al.* 2005).

Os valores de condutividade obtidos durante os testes de estabilidade estão descritos nas figuras 23 e 24, e nas tabelas de 22 a 24.

Tabela 22 - Valores médios da condutividade elétrica das formulações F1 e F2 após 24 horas de preparo, 7, 15 e 30 dias de armazenamento a 25 ± 2°C

Formulação	Condutividade elétrica (mS/cm ³)			
	24h	7 dias	15 dias	30 dias
F1	90,3 ^{aA} ± 1,46	89,5 ^{aA} ± 1,27	88,2 ^{aA} ± 1,20	87,3 ^{aA} ± 0,86
F2	92,9 ^{aA} ± 1,68	90,6 ^{abA} ± 1,50	89,0 ^{abA} ± 2,00	88,0 ^{bA} ± 1,84

^{a, b} ... (linha) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey

^{A, B} ... (coluna) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey

Tabela 23 - Valores médios da condutividade elétrica das formulações F1 e F2 após 24 horas de preparo, 7, 15 e 30 dias de armazenamento a 45±2°C

Formulação	Condutividade elétrica (mS/cm ³)			
	24h	7 dias	15 dias	30 dias
F1	90,3 ^{aA} ± 1,46	89,4 ^{aA} ± 1,41	88,7 ^{aA} ± 1,25	84,7 ^{bA} ± 0,46
F2	92,9 ^{aA} ± 1,68	90,0 ^{abA} ± 1,56	87,1 ^{bcA} ± 0,86	84,3 ^{cA} ± 1,20

^{a, b} ... (linha) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey

^{A, B} ... (coluna) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey

Tabela 24 - Valores médios da condutividade elétrica das formulações F1 e F2 após 24 horas de preparo, 7, 15 e 30 dias de armazenamento a 4 ± 2°C

Formulação	Condutividade elétrica (mS/cm ³)			
	24h	7 dias	15 dias	30 dias
F1	90,3 ^{aA} ± 1,46	89,8 ^{aA} ± 1,42	89,0 ^{aA} ± 1,11	88,4 ^{aA} ± 1,21
F2	92,9 ^{aA} ± 1,68	91,2 ^{aA} ± 1,51	90,3 ^{aA} ± 1,53	89,3 ^{aA} ± 1,55

^{a, b} ... (linha) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey

^{A, B} ... (coluna) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey

No presente trabalho, as formulações F1 e F2 apresentaram-se estáveis no parâmetro condutividade durante o período avaliado e nas condições submetidas, evidenciado pela pequena alteração em seus valores medidos (< 10%), mesmo havendo diferenças estatísticas significantes (ANVISA, 2004). Importante ressaltar que quando submetidas a condições de estresse mais severas (estufa a 45°C), o decréscimo no valor na condutividade é maior do que em outras condições, corroborando com os outros resultados apresentados, tais como pH e densidade, onde nessa condição há evidências de que processos de degradação e instabilidade são mais acelerados.

Os resultados da tabela 25 indicam que as formulações foram resistentes às condições de estresse em até seis ciclos quente e frio, no parâmetro condutividade, portanto sendo consideradas estáveis.

Tabela 25 - Valores médios da condutividade elétrica das formulações F1 e F2 após ciclo gela/degela

Formulação	Condutividade elétrica (mS/cm ³)	
	24h	Após o 6° ciclo
F1	90,3 ^{aA} ± 1,46	87,6 ^{bA} ± 2,03
F2	92,9 ^{aA} ± 1,68	88,8 ^{bA} ± 1,47

^{a, b} ... (linha) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey

^{A, B} ... (coluna) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey

Conforme pode ser verificado, a partir da análise dos resultados fornecidos pelo teste de Tukey, os valores de condutividade de ambas as emulsões, medidos durante o decorrer de todo o estudo de estabilidade acelerado, e durante os ciclos quente e frio não diferem entre si ao nível de significância de 95%. Este resultado sugere que, a modificação na fase oleosa, troca do óleo de polpa pelo óleo de amêndoa, não foi suficiente para acarretar alteração na condutividade das emulsões.

Casteli *et al.*, (2008) durante o desenvolvimento de emulsões O/A contendo Cetoconazol 2% encontraram valores de condutividade 160,5; 86,9 e 75,7 mS/cm³, utilizando como sistemas tensoativos misturas de álcoois graxos superiores como cetílico e estearílico e seus derivados etoxilados, porém, das formulações citadas, apenas aquela com condutividade de maior valor se manteve estável diante as condições de estresse aplicadas.

Figura 23 - Valores médios de condutividade elétrica (mS/cm^3) obtidos para formulação F1 armazenada sob diferentes temperaturas em função do tempo

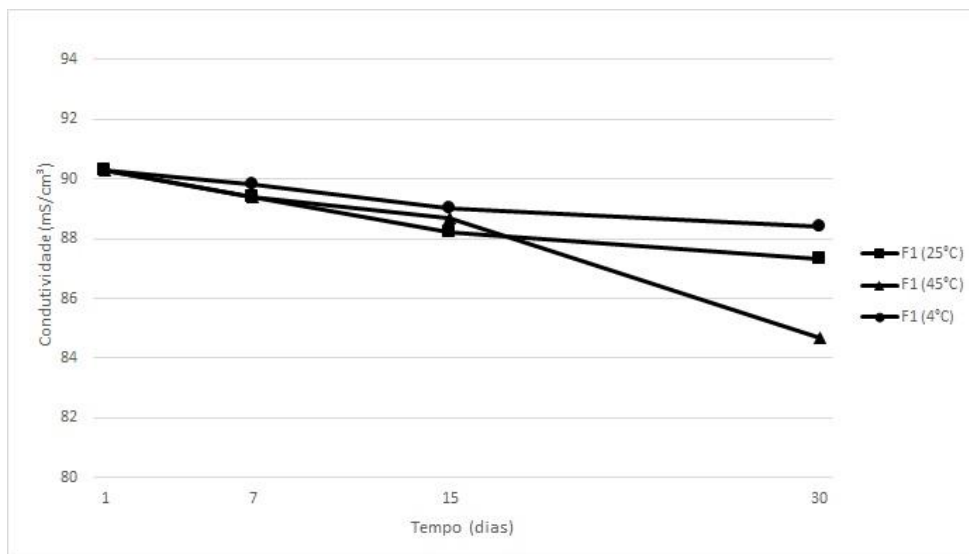
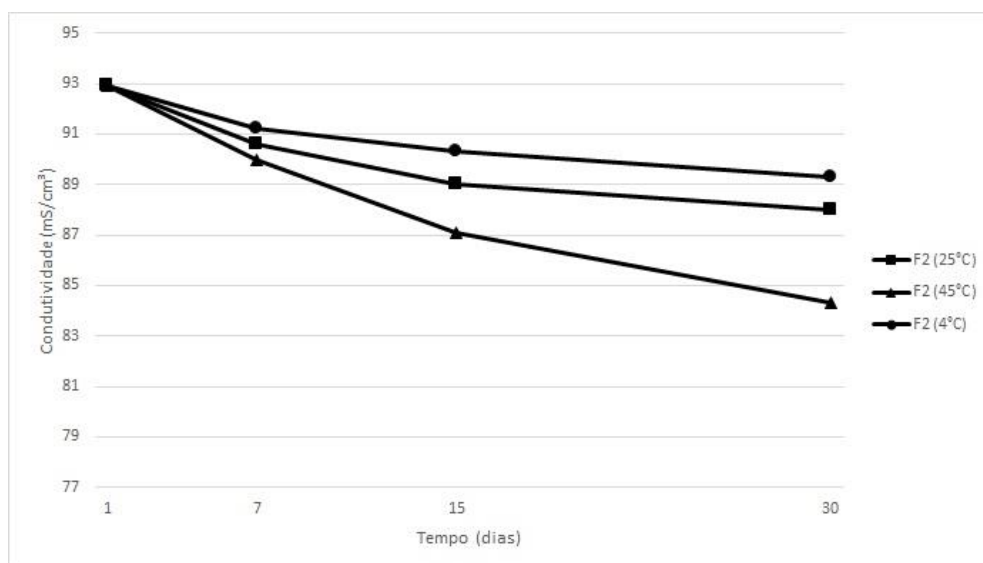


Figura 24 - Valores médios de condutividade elétrica (mS/cm^3) obtidos para formulação F2 armazenada sob diferentes temperaturas em função do tempo



5.6 Comportamento Reológico

O perfil reológico de produtos é uma das características mais importantes, em ambos aspectos técnicos e estéticos. Frequentemente, as propriedades reológicas estão diretamente relacionadas aos atributos sensoriais e de desempenho dos produtos, sendo que a importância das análises reológicas está associada com a

avaliação da característica física da emulsão, provendo dados pertinentes à estrutura do produto. (TADROS, 2004).

As propriedades de fluxo exercem influência em várias etapas do processo de desenvolvimento, como por exemplo mistura, envase e até mesmo a retirada do produto de sua embalagem original, bem como define o comportamento *in vivo*, sensorial na aplicação (BRUMMER, 2006).

A utilização de modelos para representar o comportamento reológico permite representar vários parâmetros com simples expressões matemáticas. Existem várias formas de equações, porém, não há um modelo único que possa ser aplicado a todas as situações.

Os modelos de Casson e Herschel-Bulkley são semelhantes porque ambos têm um valor de tensão limite de escoamento (τ^o , tensão de cedência) necessária para se iniciar o escoamento. Abaixo desse valor, o material exibe características de sólido, armazena energia na forma de pequenas deformações e não escoam, não se nivelando para formar uma superfície plana. Essa característica é muito importante na concepção do processo e na avaliação da qualidade dos materiais, tais como cremes e loções cosméticas.

Um método comum de obtenção de um valor para a tensão de cedência é extrapolar a curva da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento até o intercepto para o valor da taxa de cisalhamento igual a zero (valor no eixo y para valor no eixo x igual a zero). Os valores obtidos por este método são fortemente influenciados pelo modelo reológico de escoamento e pela faixa da taxa de cisalhamento, selecionados para representar os dados experimentais.

No geral, a qualidade do valor medido para tensão de cedência, através da extrapolação, reside na precisão dos dados experimentais na faixa de baixas taxas de cisalhamento. No entanto, a tensão de cedência obtida a partir da técnica de extrapolação não pode ser considerada como uma propriedade absoluta ou verdadeira do material. A tensão de cedência extrapolada é frequentemente utilizada como uma estimativa rápida e para comparar os resultados obtidos com outros métodos, como aqueles utilizando-se reômetros específicos, nos quais é possível controlar a tensão que é aplicada ao material e obtém-se medidas confiáveis em faixas muito baixas de taxa de cisalhamento (SUN & GUNASEKARAN, 2009). Nesse sentido, Nguyen e Boger (1992), relatam que um determinado fluido pode ser descrito

igualmente bem por mais de um modelo e, portanto, ter diferentes valores de tensão de cedência.

Destaca-se que existe uma dependência entre os fatores reológicos e uma boa sensação de um creme na pele. Um alto valor para a tensão de cedência é desejável quando se remove um creme do frasco e no início da aplicação tópica, mas isso deve ser superado rapidamente durante a aplicação. No final da aplicação, quando o creme foi esfregado sobre a pele, uma viscosidade baixa é “percebida” como ótima, porque o creme deve ser absorvido rapidamente.

Os reogramas do teste de curva de fluxo e de viscosidade estão apresentados nas figuras de 25 a 28. Nessas Figuras pode-se constatar que as emulsões F1 e F2 deste trabalho apresentaram comportamentos característicos de fluidos não-Newtonianas, com comportamento pseudo-plástico, ou seja, as amostras sofreram alteração da taxa de deformação quando submetidas aos diferentes valores de taxa de cisalhamento, apresentando, diminuição nos valores da viscosidade com o aumento da tensão (MARTIN *et al.*, 1993).

Ainda, incluindo-se os resultados apresentados na tabela 26, as emulsões F1 e F2 foram caracterizadas como tixotrópicas, pois apresentaram diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento e área de histerese - área entre as curvas ascendentes e descendentes no reograma do teste de curva de fluxo. Assim, as formulações deste trabalho apresentam as características desejáveis em relação a uma maior vida de prateleira, a maior fluidez durante a aplicação tópica do produto e a posterior recuperação da viscosidade que evitará o escorrimento do produto (MARTIN *et al.*, 1993; LEONARDI, 2004).

Figura 25 - Reograma da Viscosidade (cP) em função da Velocidade de Rotação (RPM) da formulação F1 (triplicata)

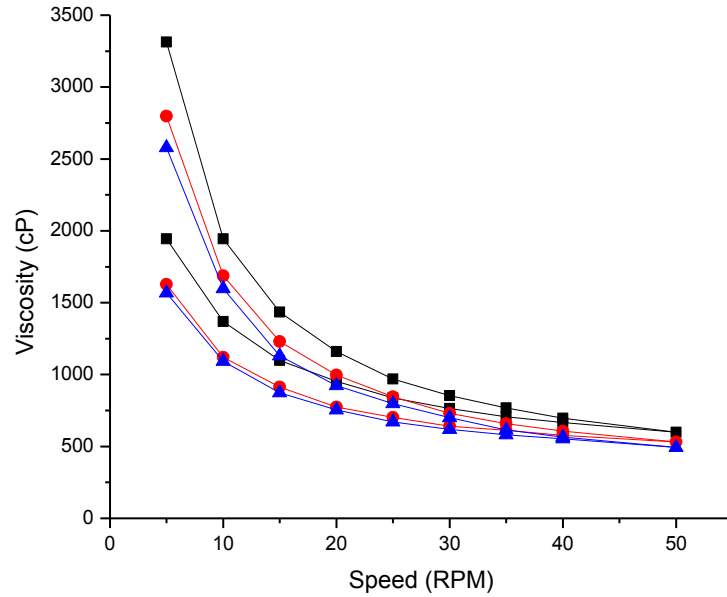


Figura 26 - Reograma da Viscosidade (cP) em função da Velocidade de Rotação (RPM) da formulação F2 (triplicata)

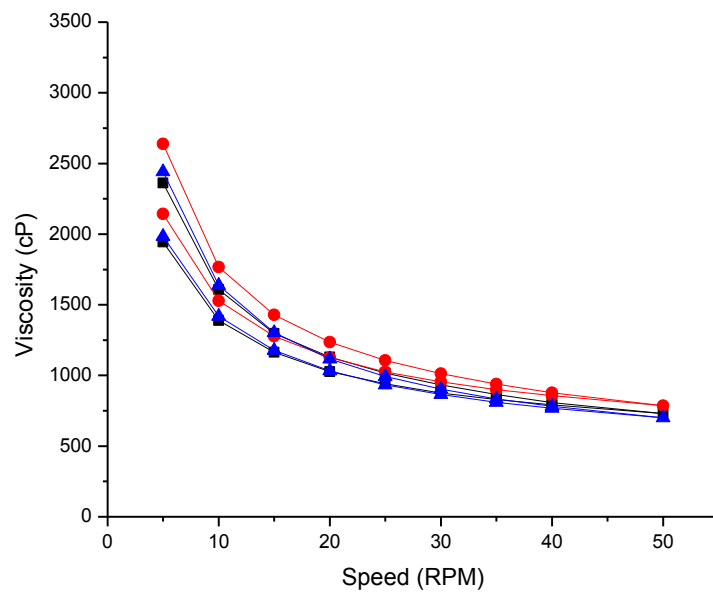


Figura 27 - Reograma da Tensão de Cisalhamento (D/cm²) em função da Taxa de Cisalhamento (1/s) da formulação F1 (triplicata)

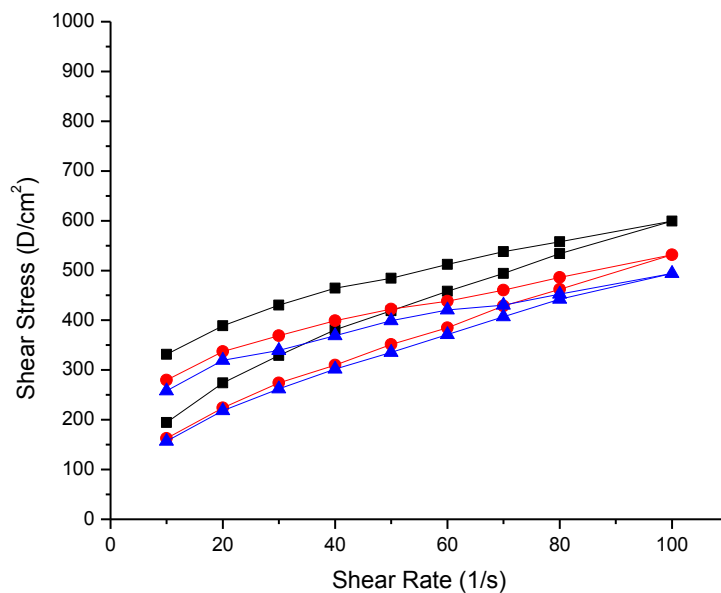


Figura 28 - Reograma da Tensão de Cisalhamento (D/cm²) em função da Taxa de Cisalhamento (1/s) da formulação F2 (triplicata)

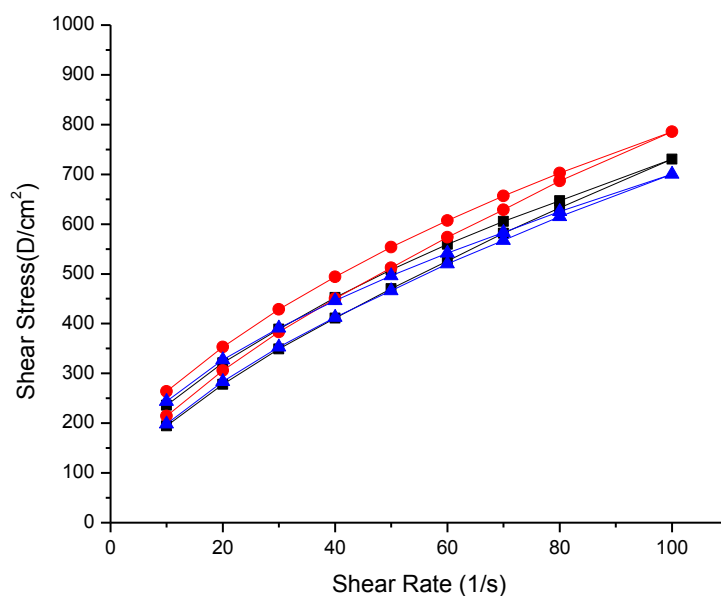


Tabela 26 – Avaliação da tixotropia das formulações F1 e F2

Formulação	Parâmetros	
	Tixotropia (D/cm ² .s)	Viscosidade mínima aparente (cP)
F1	5212,28 ^A ± 636,41	541,74 ^A ± 53,28
F2	2569,68 ^B ± 344,71	738,86 ^B ± 43,31

^{A, B} ... (coluna) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey

Os valores de tixotropia para as emulsões F1 e F2 apresentaram diferença na significância estatística a 5% pelo teste de Tukey, sendo que a emulsão F2 possui um menor valor de tixotropia, fato que sugere que a formulação F2 recupera a sua viscosidade inicial em um tempo menor comparativamente à formulação F1. Essa informação pode ser verificada a partir da observação dos valores de viscosidade em cada velocidade de rotação utilizada para ambas emulsões, apresentados nos anexos 1 e 2.

Lima *et al.*, (2008) desenvolveram e avaliaram emulsões contendo óleo de babaçu com a viscosidade mínima aparente de 653 cP e área de histerese de 35 D/cm².s, enquanto Pianovski *et al.*, (2008), avaliando emulsões preparadas com óleo de pequi encontraram viscosidade de 1716,51 cP e área de histerese de 212 D/cm².s. Destaca-se que os baixos valores de tixotropia encontrados pelos mesmos autores é condizente com a utilização de emulsionantes poliméricos, que conferem ao produto final características de gel.

Lukic *et al.*, (2013), durante o estudo do efeito de modificações restritas a fase oleosa de emulsões A/O, encontraram valores de tixotropia por volta de 8000, utilizando óleo mineral e palmitato de cetila como emolientes, enquanto valores como 110300 e 64460 foram encontrados nos produtos que utilizaram manteiga de oliva e dimeticone, respectivamente, como emolientes, evidenciando que alterações na fase oleosa são capazes de modificar todo o comportamento reológico de emulsões.

A viscosidade aparente foi obtida tomando-se o valor da viscosidade no ponto de máximo cisalhamento (100 s⁻¹). Pode-se verificar que as emulsões F1 e F2 possuem valor de viscosidade moderada, sendo que a formulação F2 apresenta uma viscosidade maior, o que pode ser interpretado como resultado da utilização do óleo de amêndoa de Macaúba, que é um óleo vegetal com alta concentração de ácidos

graxos saturados com ponto de fusão variando entre 24 e 27°C (OETTERER *et al.*, 2006). Conforme citado anteriormente, óleos vegetais de caráter láurico são aplicados na indústria de sabões, dentre outros motivos, por auxiliar no processo de endurecimento dos produtos.

Os valores obtidos para os parâmetros viscosidade mínima aparente e tixotropia, confirmam a teoria de que modificações feitas apenas na fase oleosa podem alterar significativamente o comportamento reológico de emulsões.

Com base nos reogramas gerados, foi possível modelar matematicamente os resultados, conforme apresentado na tabela 27. A análise do comportamento reológicos das formulações F1 e F2 desses modelos estão descritos nas tabelas 28, 29 e 31. Os resultados indicam que a equação que melhor descreveu o comportamento de fluxo das emulsões avaliadas foi o modelo de Herschel-Bulkley, tendo em vista que foram obtidos os maiores valores de coeficiente de determinação (R²), igual a 0,9946 para a emulsão F1 e 0,9999 para a emulsão F2.

Tabela 27 - Valores do Coeficiente de Correlação (R²) para os diferentes modelos avaliados para a descrição do comportamento de fluxo das formulações F1 e F2

Formulação	Coeficiente de Correlação (R ²)		
	Herschel-Bulkley $\tau = \tau^o + kD^\eta$	Ostwald de Waele $\tau = kD^\eta$	Casson $\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau^o} + \sqrt{\eta D}$
F1	0,9946	0,9913	0,9904
F2	0,9999	0,9989	0,9966

O modelo de Herschel-Bulkley tem sido utilizado com frequência para o ajuste de dados reológicos e a descrição e caracterização de emulsões cosméticas (PIANOVSKI *et al.*, 2008; LIMA *et al.*, 2008), por se tratar de uma equação geral dos fluidos não-newtonianos, que engloba parâmetros de interesse no desenvolvimento e concepção de produtos cosméticos (TADROS, 2010). Os parâmetros levantados a partir do ajuste dos dados pelo modelo de Herschel-Bulkley são índice de fluxo (η), índice de consistência (k) e tensão de cedência (τ^o). Os valores desses parâmetros estão mostrados na tabela 28.

Tabela 28 - Parâmetros obtidos a partir do modelo de Herschel-Bulkley das formulações F1 e F2

Formulação	Parâmetros		
	Índice de Fluxo	Índice de Consistência (cP)	Tensão de Cedência (D/cm ²)
F1	0,449 ^A ± 0,04	4901,52 ^A ± 1300,59	157,47 ^A ± 26,27
F2	0,578 ^B ± 0,01	4669,54 ^A ± 386,05	70,76 ^B ± 7,86

^{A, B} ... (coluna) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey

A partir da análise dos resultados do ajuste por esse modelo matemático, pode-se verificar que ambas as formulações exibem características de fluxo não-newtoniano e pseudoplástico, caracterizados pelos baixos valores do parâmetro índice de fluxo: $\eta = 0,449$ (F1) e $\eta = 0,578$ (F2). Destaca-se que os valores desses parâmetros, se aproximando da unidade (1) indicam que o fluido é caracterizado por se aproximar do comportamento newtoniano. Quando o índice de fluxo de um material é maior que 1, o fluido é caracterizado como dilatante (RAO, 2014).

Os valores de índice de consistência (k) calculados para as emulsões F1 e F2 tiveram valores próximos, sendo 4901,52 para F1 e 4669,54 para F2, não sendo encontradas diferenças estatísticas significativas. Este parâmetro diz respeito a resistência do fluido ao escoamento. Os valores de tensão de cedência (τ^0) encontrados foram 157,47 para F1 e 70,76 para F2, ou seja, o creme desenvolvido utilizando-se o óleo da polpa necessita de uma tensão maior para que o escoamento se inicie, fato que pôde ser constatado visualmente durante comparação, manipulando-se os produtos e a partir da observação da figura 16.

Durante a avaliação de emulsão cosmética preparada com óleo de pequi, Pianovski *et al.* (2008) encontraram valor para o índice de fluxo de 0,44 e índice de consistência médio próximo a 15000 cP, enquanto Lima *et al.* (2008) desenvolveram emulsão cosmética com óleo de babaçu e obtiveram valor de 0,49 para o índice de fluxo e índice de consistência médio próximo a 8000 cP. Em ambos os trabalhos citados, a composição das fórmulas em termos de tensoativos e emolientes são muito similares, tendo sido alterados a natureza dos óleos vegetais utilizados. Destaca-se que esses autores utilizaram tensoativos diferentes dos usados no presente trabalho. Não foram apresentados valores para a tensão de cedência em nenhuma dessas duas publicações.

Diversos autores têm utilizado com sucesso o modelo de Ostwald de Waele, também conhecido como lei de potência, para a caracterização do comportamento de fluxo de emulsões cosméticas (LIMA *et al.*, 2010; GUARATINI *et al.*, 2006; SANTOS *et al.*, 2011; LOCH *et al.*, 2011). Esse modelo é uma simplificação do modelo de Herschel-Bulkley, quando se despreza a tensão de cedência (τ^0). Os valores calculados para os parâmetros da equação da lei de potência estão descritos na tabela 29.

Tabela 29 - Parâmetros obtidos a partir do modelo de Ostwald de Waale das formulações F1 e F2

Formulação	Parâmetros	
	Índice de Fluxo	Índice de Consistência (cP)
F1	0,271 ^A ± 0,01	15304,47 ^A ± 2265,74
F2	0,489 ^B ± 0,02	7728,40 ^B ± 590,38

^{A, B} ... (coluna) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey

Conforme pode ser observado a partir da análise dos dados obtidos pelo modelo de Ostwald de Waele, a emulsão F1 apresenta um valor de índice de consistência mais elevado, dado concordante com o valor observado no modelo anterior. A mesma análise acerca do parâmetro índice de fluxo, conforme discussão dos resultados pelo modelo de Herschel-Bulkley, pode ser aplicada resultando no comportamento pseudo-plástico.

Lima *et al.*, (2010) caracterizando reologicamente emulsões múltiplas contendo óleo de babaçu, encontraram índice de consistência de 7602,3 cP e índice de fluxo de 0,61. Os valores encontrados para viscosidade mínima aparente e área de histerese foram 1357,1 cP e 11149 D/cm².s respectivamente. Guaratini *et al.*, (2006) investigaram formulações cosméticas contendo ou não, ésteres de vitaminas A e E e, durante a avaliação dos parâmetros reológicos, encontraram valores para índice de consistência de 64325 cP, índice de fluxo de 0,4. Os mesmos autores concluíram que a adição das vitaminas alterou substancialmente o comportamento reológico dos produtos, evidenciados pelas curvas de fluxo obtidas. Ambos autores utilizaram o modelo de Ostwald de Waele.

Santos *et al.*, (2011) desenvolveram e avaliaram diversas emulsões cosméticas contendo diferentes tipos de óleos vegetais, tais como os óleos de andiroba, damasco,

abacate, castanha do pará, buriti, cupuaçu, margarida, maracujá, pequi e também óleo mineral, concluindo que a altera o da natureza do óleo   capaz de trazer diferenças significativas no comportamento reológico das formula es testadas, evidenciadas pelos diferentes valores de  ndice de fluxo encontrados: 0,19 para a formula o contendo óleo de andiroba até 0,45 para a formula o contendo óleo de maracujá. Também, pelos diferentes valores do  ndice de consistência: 73,77 cP para a formula o contendo óleo de abacate e 229,96 cP para a formula o contendo óleo de damasco. Foi possível observar, conforme descrito na tabela 30, que se alterando a natureza da fase oleosa, os parâmetros reológicos obtidos variaram, entretanto, a varia o do  ndice de consistência nem sempre foi proporcional a altera o da viscosidade.

Tabela 30 - Perfil reológico das emulsões O/A contendo cristais líquidos.

Fase Oleosa	Parâmetros			
	Viscosidade (cP)	�ndice de Fluxo	�ndice de Consistência (cP)	�rea de histerese (D/cm ² .s)
Andiroba	2178	0,19	219,55	464
Damasco	2693	0,25	229,96	678
Abacate	1242	0,37	73,77	30
Castanha do Pará	2058	0,26	169,71	836
Buriti	2070	0,31	147,29	1531
Cupuassu	2537	0,32	170,60	-81
Calêndula	2166	0,30	159,93	429
Maracujá	2268	0,45	112,88	-28
Pequi	2130	0,29	162,50	552
�leo Mineral	2190	0,26	184,34	2070

Fonte: SANTOS *et al.*, 2011

Durante a avalia o físico-química e determina o do comportamento reológico de cinco formula es contendo Cetoconazol a 2%, Loch *et al.*, (2011) ajustaram os dados encontrados aos mesmos quatro modelos matemáticos utilizados no presente trabalho e encontraram o melhor coeficiente no modelo de Ostwald de Waele em todas as emulsões analisadas. Os valores dos parâmetros  ndice de fluxo

obtidos variaram entre 0,288 e 0,382 enquanto que os valores do índice de consistência encontrados foram de 75000 a 219000. É importante ressaltar que as emulsões do referido estudo têm aspecto de pomada, não sendo utilizado como produto cosmético, ou seja, possuem valores de viscosidade muito altos, variando entre 3 e 12×10^6 , já que o princípio ativo do produto apresenta efeito terapêutico maior quando liberado lentamente (MENDONÇA *et al.*, 2009).

Os parâmetros que podem ser levantados a partir do modelo de Casson são tensão de cedência (τ^0) e viscosidade plástica (η). A tabela 31 mostra os valores dos parâmetros calculados por esse modelo.

Tabela 31 - Parâmetros obtidos a partir do modelo de Casson das formulações F1 e F2

Formulação	Parâmetros	
	Viscosidade Plástica (cP)	Tensão de Cedência (D/cm ²)
F1	77,26 ^A ± 3,42	211,97 ^A ± 29,51
F2	278,80 ^B ± 27,71	116,70 ^B ± 9,28

^{A, B} ... (coluna) – médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey

A partir da análise dos resultados obtidos por este modelo, pode-se verificar que as formulações F1 e F2, possuem um valor de tensão de cedência de 211,97 e 116,70, respectivamente. Assim, é possível afirmar que ambas as formulações F1 e F2 possuem características de escoamento distintas, com valores de viscosidade plástica de 77,26 e 278,80, respectivamente, sendo que a emulsão F2 apresentou-se mais viscosa, concordando com o resultado da viscosidade mínima aparente determinada no ponto de máximo cisalhamento. Esses resultados indicam que a modificação feita na fase oleosa, isto é a alteração do óleo de polpa para o óleo de amêndoa da macaúba, foi suficiente para alterar o comportamento reológico das emulsões preparadas.

Destaca-se que o modelo de Casson não consta entre os mais utilizados para caracterização de emulsões cosméticas, sendo que os modelos de Ostwald de Waele e Herschel-Bulkley figuram entre os que são mais recorridos por diversos pesquisadores da área com coeficientes sempre próximos a 0,99 (PIANOVSKI *et al.*,

2008; LIMA *et al.*, 2008; LIMA *et al.*, 2010; GUARATINI *et al.*, 2006; SANTOS *et al.*, 2011; LOCH *et al.*, 2011).

5.7 Teste do Desafio do Sistema Conservante (Challenge Test)

Conservantes são substâncias químicas, cuja função é inibir o crescimento de micro-organismos no produto, conservando-o livre de deteriorações causadas por bactérias, fungos e leveduras. Os conservantes podem ter atividade bacteriostática e/ou fungistática (SIQUEIRA, 2005).

O uso de substâncias com atividade antimicrobiana em qualquer produto objetiva minimizar degradação causada por micro-organismos e proteger o usuário contra os possíveis riscos à saúde que estes micro-organismos possam trazer. De acordo com Turatti (2008), a composição da formulação pode exercer grande influência na sua estabilidade microbiológica. Diferentes componentes podem potencializar ou diminuir a ação do conservante. No trabalho proposto, para a elaboração das formulações empregaram-se matérias-primas que constituem rotina no desenvolvimento de preparações de uso tópico, com exceção dos óleos de polpa e amêndoa da Macaúba.

Os resultados do teste de desafio em relação ao número de UFC/mL de *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus*, *Candida albicans* e *Aspergillus niger*, nas formulações F1 e F2, em função do tempo estão expressos nas tabelas 32 e 33.

Tabela 32 - Contagem do número de micro-organismos viáveis em função do tempo de realização do experimento na formulação F1

Micro-organismos (UFC/mL)					
Tempo (dias)	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Candida albicans</i>	<i>Aspergillus niger</i>
0	1 x 10 ⁶	1 x 10 ⁶	1 x 10 ⁶	1 x 10 ⁶	1 x 10 ⁶
7	ausente	Ausente	ausente	ausente	ausente
14	ausente	Ausente	ausente	ausente	ausente
28	ausente	Ausente	ausente	ausente	ausente

Tabela 33 - Contagem do número de microorganismos viáveis em função do tempo de realização do experimento na formulação F2

Tempo (dias)	Micro-organismos (UFC/mL)				
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Candida albicans</i>	<i>Aspergillus niger</i>
0	1 x 10 ⁶	1 x 10 ⁶	1 x 10 ⁶	1 x 10 ⁶	1 x 10 ⁶
7	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente
14	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente
28	ausente	ausente	ausente	ausente	ausente

Os resultados confirmam que o sistema conservante de ambas as formulações propostas apresentou um bom efeito preservante. Orth e Steinberg (2003) colocam como critério, que um bom conservante mata os micro-organismos rapidamente. Assim pode-se considerar que o sistema proposto apresenta um bom efeito conservante, uma vez que não foi observado crescimento microbiológico em nenhum tempo de análise posterior ao início do experimento.

Os resultados deste trabalho são condizentes com os encontrados por Campana *et al.*, (2006), que, objetivando avaliar a contaminação microbiológica e a eficácia de sistemas conservantes de diversas formulações, analisaram 23 emulsões O/A em três diferentes estados de uso: intacto, em uso, e no fim da embalagem. Os produtos testados apresentaram desempenho satisfatório, dentro dos limites estabelecidos pela metodologia, com redução do número de micro-organismos viáveis no prazo do experimento. A partir das observações feitas, os autores ainda sugerem que o teste do desafio do sistema conservante deva ser realizado, não somente durante a preparação do sistema, ou seja, no produto intacto, mas também para avaliar a eficácia durante toda a utilização dos produtos cosméticos, principalmente porque a manipulação pelo usuário, além de inserir micro-organismos, pode resultar em alteração e até mesmo degradação dos compostos fungicidas e bactericidas.

Diferentemente dos resultados citados acima, diversos produtos, constituídos por um total de 32 formulações comerciais, tiveram a eficácia de seus sistemas conservantes avaliados por Shaqra e Al-Groom (2012) em *Challenge test*, conduzido utilizando-se cepas de *Pseudomonas aeruginosa*. Os autores reportaram que 9 (28,1%) dos produtos avaliados não obtiveram êxito durante os experimentos e foram

considerados reprovados no teste, enquanto os outros 23 (71,9%) produtos tiveram performance satisfatória. O teste do desafio do sistema conservante compreende a avaliação frente a cinco micro-organismos patógenos, listados nas tabelas anteriores. Dessa forma, os resultados sugerem que, caso o teste fosse conduzido com todas as bactérias, fungos e leveduras solicitadas, a taxa de fracasso do sistema conservante do estudo feito pelos autores poderia ser ainda maior.

6 CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos e apresentados anteriormente pode-se concluir que:

Utilizando-se de procedimento de coleta diária dos frutos caídos das palmeiras de macaúba, seguido de processo de prensagem mecânica a frio, foi possível obter óleos de polpa e amêndoa com qualidade adequada para a aplicação em emulsões cosméticas. A partir da caracterização física e química dos óleos, ficou evidente os baixos percentuais de degradação, principalmente no óleo extraído da amêndoa. Adicionalmente, a análise dos perfis graxos confirmaram sua adequação para uso na formulação de cosméticos para a pele, bem como a predominância dos ácidos oleico e láurico nos óleos de polpa e amêndoa, respectivamente.

A utilização dos referidos óleos em conjunto com tensoativos não iônicos possibilitou o desenvolvimento de emulsões cosméticas estáveis durante o teste de estabilidade acelerada, mantendo-se os aspectos organolépticos e as propriedades densidade, condutividade e pH, nas diferentes condições a que foram submetidas: temperatura ambiente, geladeira a 4°C , estufa a 45°C e ciclos gela-degela.

As emulsões desenvolvidas com o uso de base pronta Crodabase CR2®, conforme descrito, não obtiveram êxito no teste de centrifugação, sendo observada separação de fases e conseqüente exclusão dos testes posteriores.

O comportamento reológico das formulações analisadas mostrou-se típico de fluido não Newtoniano pseudoplástico evidenciado pelos parâmetros obtidos através dos modelos matemáticos que foram utilizados para adequação dos dados dos reogramas. Foi possível observar que a modificação proposta na fase oleosa das emulsões, uso comparado entre o óleo de polpa e o óleo de amêndoa da macaúba, resultou em diferenças nas características de fluxo dos produtos formulados.

O sistema conservante empregado, composto de Phenova® e Imidazolinidil Uréia, obteve desempenho satisfatório no teste do desafio (*challenge test*), não sendo observado crescimento microbiológico nas condições e período avaliados, para as formulações de ambos os óleos de polpa e amêndoa.

Diante do exposto, este trabalho direciona para a conclusão de que os óleos vegetais da polpa e amêndoa da Macaúba são adequados e tem potencial para a utilização em formulações cosméticas.

7 PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, propõe-se:

- Realização de estudos de estabilidade de longa duração, de até 36 meses, visando a determinação do possível prazo de validade de produtos desenvolvidos a partir dos óleos vegetais extraídos da polpa e da amêndoa da Macaúba;
- Inclusão de outros parâmetros nos estudos de estabilidade como comportamento reológico, potencial zeta (para se avaliar a repulsão eletrostática entre as gotículas de óleo dispersas) e microscopia ótica de luz polarizada (a fim de se investigar a possível formação de cristais líquidos na emulsão);
- Determinação do comportamento reológico das emulsões desenvolvidas, com a utilização de reologia oscilatória/dinâmica (ou de superfície), para se estudar a resposta das superfícies móveis e interfaces entre as fases aquosa/oleosa, à deformação;
- Realização de um estudo para se avaliar as propriedades sensoriais dos produtos formulados;
- Formulação de emulsões cosméticas utilizando-se tensoativos poliméricos;
- Quantificação das vitaminas e compostos fenólicos presentes nos óleos de polpa e amêndoa;
- Realização de um estudo para avaliar os efeitos antioxidantes das vitaminas presentes no óleo de polpa em emulsões cosméticas, afim de se evitar o uso de antioxidantes sintéticos;
- Estudar a viabilidade de se produzir os Triglicérides dos ácidos cáprico/caprílico a partir do óleo da amêndoa da Macaúba.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACD/ChemSketch, version 14.01, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, ON, Canada, www.acdlabs.com, 2014.

ALEXANDROU, A. N., CONSTANTINOU, N., GEORGIU, G. Shear rejuvenation, aging and shear banding in yield stress fluids. *J. Non-Newtonian. Fluid. Mech.*, v. 158, 6-17, 2009.

ALMEIDA, I. F.; BAHIA, M. F. Reologia: Interesse e aplicações na área cosmético-farmacêutica. *Cosmetics & Toiletries*, v.15, n.3, p.96-100, 2003.

ALMEIDA, S. P.; PROENÇA, C. E. B.; SANO, S. M.; RIBEIRO, J. F. Cerrado: espécies vegetais úteis. Planaltina: Embrapa-CPAC, p. 14-19. 1998.

AMARAL, F. P. do; BROETTO, F.; BATISTELLA, C. B.; JORGE, S. M. A. Extração e caracterização qualitativa do óleo da polpa e amêndoas de frutos de Macaúba [*acrocomia aculeata* (jacq) lodd. Exmart] coletada na região de Botucatu, SP. Botucatu: Revista Energia na Agricultura. V.26, n.1, 12-20 p. 2011.

ANDRADE, M. H. C.; VIEIRA, A. S.; AGUIAR, H. F.; CHAVES, J. F. N.; NEVES R. M. P. S.; MIRANDA, T. L. S.; SALUM, A. Óleo do Fruto da Palmeira Macaúba – Parte I: Uma Aplicação Potencial para Indústrias de Alimentos, Fármacos e Cosméticos. In I TECNIQ Seminário sobre Tecnologia na Indústria Química, 2006.

ANDRADE, F. F. Desenvolvimento e avaliação de cristais líquidos obtidos em emulsões O/A à base de óleo de andiroba e éster fosfórico. 115p. Dissertação (Mestrado) Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo. USP. 2008.

ANSEL, H. C.; ALLEN, L. V.; POPOVICH, N. G. Ansel's pharmaceutical dosage forms and drug delivery systems. 9. ed. Baltimore: Lippincott Williams & Wilkins, 2009. 710p.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia de estabilidade de produtos cosméticos, v.1, 2004.

AOCS.AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY.Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society.4th ed. Champaign, USA, AOCS, 1990.

BANDEIRA, A. L. Incentivo à pesquisa da Macaúba abre novas perspectivas. Informe Agropecuário – EPAMIG. Belo Horizonte, MG, v.32, n.265. Nov./dez.. 2011.

BASIRON, Y.; WENG, C. K. The oil palm and its sustainability. *Journal of Oil Palm Research*. v.16, p. 1-10, 2004.

BATISTUZZO, J. A. O.; YUKIKO, M. I. Formulário Médico Farmacêutico. 2a. ed. São Paulo, Tecnopress, 2005.

BOBBIO, F.; BOBBIO, P. Química de processamento de alimentos. 2 ed.: Livraria Varela, São Paulo, 2001, p. 33-42.

BOOCK, K. P. Desenvolvimento e avaliação da estabilidade física de emulsões contendo cristais líquidos e ativos hidratantes a base de manteiga de cupuaçu ou cacau. 86p. Dissertação (Mestrado) Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo. USP. 2007.

BRASIL. Alimentos Regionais Brasileiros. Brasília: Ministério da Saúde. Secretaria de Políticas de Saúde, 2002. 140 p.

BRASIL. Resolução RDC ANVISA/MS nº. 270, de 22 de setembro de 2005. Regulamento Técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 23 set. 2005.

BROOKFIELD, Engineering Labs., Inc. More Solutions to Sticky Problems. Technical Paper. 2005.

BRUMMER, R.; GODERSKY, S. "Rheological studies to objectify sensations occurring when cosmetic emulsions are applied to the skin," Colloids and Surfaces A, vol. 152, no. 1-2, pp. 89–94, 1999.

BRUMMER, R. Rheology essentials of cosmetic and food emulsions, Berlim: Springer, 2006. p. 180.

CAMPANA, R.; SCESA, C.; PATRONE, V.; VITTORIA, E.; BAFFONE, W. Microbiological study of cosmetic products during their use by consumers: health risk and efficacy of preservative systems. Letters in Applied Microbiology 43 (2006) 301–306

CAPITANI, R. D.; MERCURIO, D. G.; CAMARGO-JUNIOR, F. B.; MAIA-CAMPOS, P. M. B. G. Stability and Clinical Efficacy of Moisturizing Cosmetic Formulations Containing Vitamins C and E *Biomed Biopharm Res.* , 2012; (9) 2: 215-224

CARDOSO, L. G. V. Características físico-químicas e avaliação do perfil de ácidos graxos de azeites obtidos de diferentes variedades de oliveiras introduzidas em Minas Gerais, 68p. Dissertação de Mestrado, Lavras, UFLA, 2006.

CARGNIN, A.; JUNQUEIRA, N. T. V.; FOGAÇA, C. M.; COSTA, C. J.; AGUIAR, J. L. P. de. Potencial a macaubeira como fonte de matéria-prima para produção de biodiesel. In: 9º Simpósio Nacional Cerrado. 2º Simpósio Internacional Savanas Tropicais. Brasília, EMBRAPA-CERRADOS, 2008.

CASTELI, V. C.; MENDONÇA, C. C.; CAMPOS, M. A. L.; FERRARI, M.; MACHADO, S. R. P. Desenvolvimento e estudos de estabilidade preliminares de emulsões O/A contendo Cetoconazol 2,0%. Acta Sci. Health Sci. Maringá, v. 30, n. 2, p. 121-128, 2008

CEFALI, L. C. Desenvolvimento e atividade do fitocosmético contendo licopeno para o combate à aceleração do envelhecimento cutâneo, 136p. Dissertação de Mestrado, Araraquara, UNESP, 2009.

ÇELIK, F.; BALTA, M. F. Kernel fatty acid composition of Turkish almond (*Prunus dulcis*) genotypes: A regional comparison. *J. of Food, Agric. and Env.*, v. 9, p. 171-174, 2011.

CHIARI, B. G.; ALMEIDA, M. G. J.; CORRÊA, M. A.; ISAAC, V. L. B. Cosmetics' Quality Control, Latest Research into Quality Control, Dr. Isin Akyar (Ed.), ISBN: 978-953-51-0868-9, 2012

COIMBRA, M. C.; JORGE, N. Fatty acids and bioactive compounds of the pulps and kernels of Brazilian palm species, guariroba (*Syagrus oleraces*), jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) and macaúba (*Acrocomia aculeata*). *J Sci Food Agric*; 92: 679–684, 2012.

CORBETT, P. It's time for an oil change! Opportunities for high-oleic vegetable oils. *Inform*, v. 14, p. 480-481, 2003.

CORREIA, I. M. S.; ARAÚJO, G. S.; PAULO, J. B. A.; DE SOUZA, E. M. B. D. Avaliação das potencialidades e características físico-químicas do óleo de Girassol (*Helianthus annuus L.*) e Coco (*Cocos nucifera L.*) produzidos no nordeste brasileiro. *Scientia Plena*. v.10, n.3, 2014.

CORSINI, M. S.; JORGE, N. Perfil de ácidos graxos e avaliação da alteração em óleos de fritura. *Quim. Nova*, v.31 n.5, 956-961, 2008

DAVIS, H.M. Analysis of creams and lotions. In: SENZEL, A.J. (ed.) *Newburger.s manual of cosmetic analysis*. Washington, Association of Official Analytical Chemists, p. 32, cap. 4, 1977.

ELIAS, P.; FEINGOLD, K.; FLUHR, J. The skin as an organ of protection. In *Dermatology in General Medicine*. Nova Iorque: Editora McGraw-Hill. Ed. 6. p. 107–118, 2003.

FAO Y CATIE. Palmeras poco utilizadas de América Tropical: informe de La reunión de consulta organizada por Fao y Catie. Turrialba, Costa rica, 172p, 1983.

FASINA, O.O.; HALLMAN, H.; CRAIG-SCHMIDT, M.; CLEMENTS, C. Predicting Temperature-Dependence Viscosity of Vegetable Oils from Fatty Acid Composition. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, v. 83, p. 899-903, 2006.

FERRARI, M. Obtenção e aplicação de emulsões múltiplas contendo óleos de andiroba e copaíba. 1998. 147 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 1998

FERRARI, M. Desenvolvimento e Avaliação da Eficácia Fotoprotetora de Emulsões Múltiplas Contendo Metoxicinamato de Etilexila e Óleo de Andiroba (Carapa

guyanensis). São Paulo, 142p., 2002. [Tese de Doutorado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – USP].

FRANCK, A, J. Understanding Rheology of Structured Fluids. TA Instruments, 18p, 2004.

FRANGE, R. C. C.; GARCIA, M. T. J. Desenvolvimento de emulsões óleo de oliva/água: avaliação da estabilidade física. *Rev Ciênc Farm Básica Apl.*, v.30, 263-271, 2009.

FRIBERG. S. E. Micelles, microemulsions, liquid crystals, and the structure of stratum corneum lipids. *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 41, 155-171. 1990.

GARCIA, C. C.; FRANCO, P. I. B. M.; ZUPPA, T. O.; FILHO, N. R. A.; LELES, M. I. G. Thermal stability studies of some Cerrado plant oils. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 87, p. 645-648, 2007.

GONÇALVES, R. A. Desenvolvimento e avaliação “in vitro” e “in vivo” de emulsões contendo óleo de canola e ácidos carboxílicos. 169 p. São Paulo, 2000, Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo.

GUARATINI, T.; GIANETI, M. D.; CAMPOS, P. M. B. G. M. Stability of cosmetic formulations containing esters of Vitamins E and A: Chemical and physical aspects. *International Journal of Pharmaceutics* 327 (2006) 12–16

HASAN, H. M.; LEANPOLCHAREANCHAI, J.; JINTAPATTANAKIT, A. Preparation of Virgin coconut oil nanoemulsion by phase inversion temperature method. *Advanced Materials Research* v.1060 p.99-102, 2015.

HIANE, P. A.; RAMOS FILHO, M. M.; RAMOS, M. I. L.; MACEDO, M. L. R. Bocaiúva, *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd., Kernels and Pulp Oils: Characterization and fatty acid composition. *Brazilian Journal of Food Technology (ITAL)*, v. 8, p. 256-259, 2005.

HOMMA, A. K. O. Extrativismo vegetal ou plantio: qual a opção para a Amazônia? *Revista Estudos Avançados. Universidade de São Paulo*, v. 26 n. 74 , 2012.

IDSON, B. Stability testing of emulsions, I. *Drug Cosmet. Ind.*, 142(1): 27-28, 30, 1993.

ISAAC, V. L. B.; CEFALI, L. C.; CHIARI, B. G.; OLIVEIRA, C C. L. G.; SALGADO, H. R. N.; CORRÊA, M. A. Protocolo para ensaios físico-químicos de estabilidade de fitocosméticos. *Rev. Cienc. Farm. Básica Apl.*, v. 29, n.1, p. 81-96, 2008.

ITURRA, A.R., Análise histórica do biodiesel no Brasil. Relatório apresentado ao Grupo de Trabalho Interministerial sobre Biodiesel, Casa Civil da Presidência da República, Brasília, setembro de 2003.

JUNQUEIRA, L. C.; CARNEIRO, J. *Histologia básica*. 10a. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 524p. 2008.

KEDE, M. P. V.; SABATOVICH, O. Dermatologia estética. São Paulo: Atheneu, 2003. 771p.

KNAUT, J.; RICHTLER, H. J. Trends in industrial uses of palm and lauric oils. Journal of the American Oil Chemists' Society, v.62, 317-327, 1985.

LAUTENSCHLÄGER, H. Vegetable oils. Kosmetik International, v. 1 p. 16-18, 2009.

LEONARDI, G. R. Cosmetologia Aplicada. Medfarma, 1 ed., p. 56-57, 2004.

LIMA C. G.; VILELA, A. F. G.; SILVA, A. A. S.; PIANOVSKI, A. R.; SILVA, K. K.; CARVALHO, V. F. M.; DE MUSIS, C. R.; MACHADO, S. R. P.; FERRARI, M. Desenvolvimento e avaliação da estabilidade física de emulsões O/A contendo óleo de babaçu (*Orbignya oleifera*). Rev. Bras. Farm., 89(33), 2203098-245, 2008

LIMA C. G.; PIANOVSKI, A. R.; VILELA, A. F. G.; SILVA, K. K.; CARVALHO, V. F. M.; DE MUSIS, C. R.; MACHADO, S. R. P.; FERRARI, M. O/W/O Multiple Emulsions Containing Amazon Oil: Babassu Oil (*Orbignya oleifera*). Journal of Dispersion Science and Technology, 31:622–626, 2010

LOCH, C. R.; DE MARCO, M. G.; SCHWEDERSKY, M. B.; HAAS, S. E. Avaliação físico-química e determinação do comportamento reológico de emulsões de cetoconazol 2% comercializados em farmácias magistrais no município de Erechim/RS. Rev. Bras. Farm. 92(4): 299-305, 2011

LORENZI, G. M. A. C.; NEGRELLE, R. R. B. *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd.ex Mart.: Aspectos Ecológicos, Usos e Potencialidades. Curitiba: UFPR, SER (Sistema Eletrônico de Revistas), v. 7, n. 1, 2006.

LORENZI, G. M. A. *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Mart. - Arecaceae: bases para o extrativismo sustentável. Tese apresentada no programa de Pós Graduação em Agronomia (Produção Vegetal) da Universidade Federal do Paraná, UFPR, Brasil. Orientador: Raquel Rejane Bonato Negrelle. 2006.

LUKIC, M.; JAKSIC, I.; KRSTONOSIC, V.; CEKIC, N.; SAVIC, S. "A combined approach in characterization of an effective w/o hand cream: the influence of emollient on textural, sensorial and in vivo skin performance," International Journal of Cosmetic Science, vol. 34, no. 2, pp. 140–149, 2012.

LUKIC, M.; JAKSIC, I.; KRSTONOSIC, V.; CEKIC, N.; SAVIC, S. "Effect of small change in oil phase composition on rheological and textural properties of w/o emulsion" Journal of Texture Studies, vol. 44, pp. 34–44, 2013.

LUPO, M. P. Antioxidants and Vitamins in Cosmetics. Clinics in Dermatology v. 19, p. 467–473, 2001.

MARINA, A. M.; CHE MAN, Y. B.; NAZIMAH, S. A. H.; AMIN, I. Antioxidant capacity and phenolic acids of virgin coconut oil. Int. J. Food Sci. Nutr. 2009, 60, 114–123.

MARRIOTT, C. Rheology and the flow of fluids. In: AULTON, M.E. *Pharmaceutics: the science of dosage form design*. Churchill Livingstone, 1996.

MARTIN, A.; BUSTAMANTE, P.; CHUN, A. H. C. Rheology. In: *Physical pharmacy*. 4. ed. Philadelphia: Lea & Febiger, cap.17, p. 453-473. 1993.

MASMOUDI, H.; LE DREAU, Y.; PICCERELLE, P.; KISTER, J. The evaluation of cosmetic and pharmaceutical emulsions aging process using classical techniques and a new method: FTIR. *Int. J. Pharm.*, Amsterdam, v. 289, n. 1-2, p. 117-131, 2005.

MASSARO, R. C.; ZABAGLI, M. S.; SOUZA, C. R. F.; OLIVEIRA, W. P.; del LAMA, D. S.; ROCHA-FILHO, P. A. O/W dispersions development containing liquid crystals. *Boll. Chim. Farmac.*, Milano, n.7, p.264-270, 2003.

MELO, P. G. *Produção e Caracterização de Biodiesel Obtidos a Partir da Oleaginosa Macaúba (*Acrocomia aculeata*)*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química. 80p. Universidade Federal de Uberlândia, 2012.

MENDONÇA, C. C.; SILVA, I. C. L.; RODRIGUES, K. A.; CAMPOS, M. A. L.; MEDEIROS, M. C. M.; CASTELI, V. C.; FERRARI, M. MUSIS, C. R.; MACHADO, S. R. P. Emulsões O/A contendo Cetoconazol 2,0%: avaliação da estabilidade acelerada e estudos de liberação in vitro. *Rev. Ciên. Farm Básica Apli.* 30(1):26-37, 2009.

MICHALUN, N.; MICHALUN, M. V. *Milady's Skin Care and Cosmetic Ingredients Dictionary*. 3. Ed. New York: Cengage Learning. 2010. 336p.

MORAVKOVA, T.; Filip, P. "The Influence of Emulsifier on Rheological and Sensory Properties of Cosmetic Lotions". *Advances in Materials Science and Engineering*, 7p. 2013

MOREIRA, J. M. M. A. P.; SOUSA, T. C. R. de. *Macaúba: oportunidades e desafios*. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2009.

MORETTO, E.; FETT, R. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos*. São Paulo, 1998. Varela editora e livraria LTDA. 150 p.

MORAIS, G. G.; SANTOS, O. D. H.; MASSON, D. S.; OLIVEIRA, W. P.; ROCHA-FILHO, P. A. Development of O/W Emulsions with Annatto Oil (*Bixa orellana*) Containing Liquid Crystal *Journal of Dispersion Science and Technology*, 26:591–596, 2005

MÜNDLEIN, M., VALENTIN, B., CHABICOVSKY, R., NICOLICS, J., WEREMCZUK, J., TARAPATA, G., JACHOWICZ, R. Transepidermal water loss (TEWL) measurements with two novel sensors based on different sensing principles. *SENSORS AND ACTUATORS A - PHYSICAL* v.142, n 1, p. 67-72, 2008.

NAKATSUJI, T.; KAO, M. C.; FANG, J.; ZOUBOULIS, C. C.; ZHANG, L.; GALLO, R. L.; HUANG, C. Antimicrobial Property of Lauric Acid Against *Propionibacterium Acnes*: Its Therapeutic Potential for Inflammatory Acne Vulgaris. *J. of Invest. Derm.*, v. 129, p. 2480–2488, 2009.

NGUYEN, Q. D.; BOGER, D. V. Measuring the flow properties of yield stress fluids. *Annu. Rev. Fluid Mech.* V. 24. p. 47-88, 1992.

NUCCI, S. M. Desenvolvimento, caracterização e análise da utilidade de marcadores microssatélites em genética de população de macaúba. Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Agricultura Tropical e Subtropical, Instituto Agronômico, Campinas-SP, 2007.

OETTERER, M.; REGITANO-d'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos. Barueri, SP: Manole, 2006. 612p.

OLIVEIRA, L. C. Inovações Tecnológicas Cosméticas. *Jornal do Conselho Regional de Química IV Reigão.* Ano 15, n. 78, 2006.

OLIVEIRA, A. Z. M. Desenvolvimento de Formulações Cosméticas com Ácido Hialurônico. Dissertação de Mestrado. Universidade do Porto, Porto, 2009.

OLIVEIRA, G. C.; MELO, P. G.; RUGGIERO, R. Análise dos parâmetros físico-químicos dos óleos da Macaúba (*Acrocomia Aculeata*): amêndoa e mesocarpo para a produção de biodiesel. In: Encontro Nacional de Tecnologia Química, 6, 2013, Maceió. Associação Brasileira de Química, 2013.

ORTH, D.S.; STEINBERG, D.C. Fator segurança no teste de eficácia de preservantes. *Cosmet. Toilet.*, v. 15, p 77- 81, 2003.

PADILLA, M.; PALMA, M.; BARROSO, C. G. Determination of phenolics in cosmetic creams and similar emulsions. *Journal of Chromatography A*, 1091 p. 83–88, 2005.

PAL, R. Scaling of relative viscosity of emulsions. *Journal of Rheology*, vol. 41, no. 1, pp. 141–150, 1997.

PEREIRA, G. G. Obtenção de nanoemulsões o/a a base de óleo de semente de uva e oliva aditivadas de metoxicinamato de octila e estudo do potencial antioxidante e fotoprotetor das emulsões, 118p. Dissertação (Mestrado) Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo. USP. 2008.

PIANOVSKI, A. R.; VILELA, A. F. G.; SILVA, A. A. S.; LIMA, C. G.; SILVA, K. K.; CARVALHO, V. F. M.; DE MUSIS, C. R.; MACHADO, S. R. P.; FERRARI, M. Uso do óleo de pequi (*Caryocar brasiliense*) em emulsões cosméticas: desenvolvimento e avaliação da estabilidade física. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences.* v. 44, n.2, 249-259, 2008.

PIMENTA, T. V. Metodologias de obtenção e caracterização dos óleos do fruto da macaúba com qualidade alimentícia: da coleta à utilização. 2010 103f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química); Universidade Federal de Minas Gerais; Belo Horizonte, 2010.

PIMENTEL, L. D.; SANTOS-DIAS, L. A.; PAES, J. M. V.; MOTOIKE, S. Y. Diversidade no gênero *Acrocomia* e proposta de subdivisão da espécie *Acrocomia aculeata*. Informe Agropecuário. Belo Horizonte, v.32, n.265, 2011.

PRISTA, L.N.; ALVES, A.; MORGADO, R. Tecnologia Farmacêutica. 4a. ed. Vol II. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 663p. 1995.

QUENCA-GUILLEN, J. S.; GUIMARÃES, C. A.; MIRITELLO, M. I. R.; KEDOR-HACKMANN, E. R. O Brasil está na moda. Cosmet. Toiletries, 19(4): 68-72, 2007.

RAO, M. A. Rheology of Fluid, Semisolid, and Solid Foods Principles and Applications. 3.ed. Springer Science, New York, 461p. 2014.

RETTORE, R.P.; MARTINS, H. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais: Estudo das oleaginosas nativas de Minas Gerais. Projeto da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC, Belo Horizonte, vol. 1, 1983.

RIBEIRO, A. M.; KHURY, E.; GOTTARDI, D. Validação de testes de estabilidade para produtos cosméticos. In: CONGRESSO NACIONAL DE COSMETOLOGIA, 10, 1996, São Paulo. Anais... São Paulo: Associação Brasileira de Cosmetologia, p. 349-375, 1996.

RIBEIRO, E. P., SERAVALLI, E. A. G. Química de alimentos. São Paulo: Edgard Blücher, Instituto Mauá de Tecnologia, 2004. 184 p.

RIEGER, M. M. Teste de estabilidade para macroemulsões. Cosm. & Toilet., São Paulo, v.8, n.5, p.24-26, 1996.

ROCKENBACH, I. V.; RODRIGUES, E.; GONZAGA, L. V.; FETT, R. Composição de ácidos graxos de óleo de semente de uva (*Vitis vinífera* L. e *Vitis labrusca* L.). Braz. J. Food Technol. v.13, 23-26, 2010

ROGIERS, V., HOUBEN, E., DE PAEPE, K. Transepidermal Water Loss Measurements in Dermato-Cosmetic Sciences , Chapter 5 in Bioengineering of the Skin. Water and the Stratum Corneum, second edition, edited by J. Fluhr, P. Elsner, E. Berardesca, H.I. Maibach, Second edition, CRC Press, Boca Raton, 2005, pp. 63-76.

ROLAND, I.; PIEL, L.; DELATTRE, L.; EVRARD, B; Systematic characterization of oil-in-water emulsions for formulation design. Int. J. of Pharm., v.263, p.85-94, 2003.

ROWE, R. C.; SHESKEY, P.J.; QUINN, M. E. Handbook of Pharmaceutical Excipients 6a. ed. Londres Pharmaceutical Press, 2009. 888p.

SALES, O. D; SANZ, C. Manual de Cosmetología, 2a. ed. Madrid, AMVEdiciones, 454p. 2009.

SANTOS, O. D. H.; MORAIS, J. M.; ANDRADE, F. F.; AGUIAR, T. A.; FILHO, P. A. R. Development of Vegetable Oil Emulsions with Lamellar Liquid-Crystalline Structures. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 32:433-438, 2011

SAVIAN, A. L.; VARELLA, F. T.; ATHAYDEL, M. L.; SILVA, C. B. Desenvolvimento e avaliação preliminar da estabilidade de emulsão não-iônica O/A contendo óleo de café verde como potencializador de fator de proteção solar *Rev. Bras. Farm.*, 91(2): 82-8, 2011

SEILLER, M.; MARTINI, M.C. D'etermination du type del'emulsion. In: SEILLER, M.; MARTINI, M.C. (Ed.). *Formes pharmaceutiques pour application locale*. Paris: Lavoisier, Tec et Doc, 1999. p. 140-141.

SHAQRA, Q. M. A.; AL-GROOM, R. M. Microbiological quality of hair and skin care cosmetics manufactured in Jordan. *International Biodeterioration & Biodegradation* 69 69-72 2012.

SHINAGAWA, F. B.; OLIVEIRA, L. R.; SANTANA, F. C.; MELO, I. L. P.; FILHO, J. M.; Caracterização química do óleo de semente de uva (*Vitis vinífera* L.) prensado a frio. *J. Brazilian Soc. Food Nutr.*, São Paulo v.38, p. 49, 2013

SILVA, M. R.; LACERDA, D. B. C. L.; SANTOS, G. G.; MARTINS, D. M. O. Caracterização química de frutos nativos do cerrado. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 38, n. 6, p.1790-1793, 2008.

SIQUEIRA, V. L. Cuidados microbiológicos em cosméticos e produtos de higiene pessoal. *Jornal do Conselho Regional de Química IV Região*. Ano 14, n. 74, 2005.

SOUSA, L. C.; ROCHA, E. D.; ROCHA, C. P. Análises de óleos vegetais e óleo residual bruto por cromatografia gasosa visando à produção do biodiesel. *Conexão ci. r. cient. UNIFOR-MG, Formiga*, v. 8, n. 2, p. 85-91, jul./dez. 2013

STEFFE, J. F. *Rheological Methods in Food Process Engineering*. 2.ed. Freeman Press. East Lansing. Michigan, 428p. 1996.

SUN, A; GUNASEKARAN, S. Yield Stress in Foods: Measurements and Applications. *International Journal of Food Properties*, 12:1, 70-101 2009.

SVOBODOVÁ, A.; PSOTOVÁ, A.; WALTEROVÁ, D. Natural phenolics in the prevention of UV induced skin damage. A Review. *Biomed. Papers* 147(2), 137-145 2003.

SZPIZ, R. R.; LAGO, R. C. A.; JABLONKA, F. H.; PEREIRA, D. A. Óleos de macaúba: uma alternativa para a oleoquímica. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CTAA, p.1-10. 1989.

TADROS, T. F. Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. *Adv Colloid Interface Sci.* 108/109:227-58, 2004.

TADROS, T. F. *Rheology of Dispersions: Principles and Applications*. 1a. ed Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 216p. 2010.

TADROS, T. F. Emulsion Formation and Stability. 1a. ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany. 2013, 272p.

TOPAN, J. F. Emulsões à base de óleo de girassol (*Helianthus annus* L.) com cristal líquido: avaliação das propriedades físico-químicas e atividade cosmética, 94p. Dissertação (Mestrado) Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo. USP. 2012.

TURATTI, K. F. M. *Syzygium cumini* (L.) skeels: avaliação da qualidade, estudo morfoanatômico, estudo da atividade antimicrobiana, conservante, genotóxica, mutagênica, citotóxica e incorporação em formulações cosméticas para uso tópico. 184f. Tese de Doutorado. Araraquara SP, UNESP, 2008.

USP, United States Pharmacopoeia. 37 Ed. Rockville, United States Pharmacopoeial Convention, 2014.

VAN DER WALK, P.G.M., KUCHAREKOVA, M., TUPKER, R.A. Transepidermal water loss and its relation to barrier function and skin irritation, Chapter 8 in Bioengineering of the Skin. Water and the Stratum Corneum, edited by J. Fluhr, P. Elsner, E. Berardesca, H.I. Maibach, Second edition, CRC Press, Boca Raton, 2005, pp. 97-104.

VIEIRA, L. M. Caracterização química e capacidade antioxidante *in vitro* do coco babaçu (*Orbignya speciosa*) 93p. Dissertação de Mestrado, Teresina PI, UFPI, 2011.

WALTERS, A. K. Dermatological and transdermal formulations, 4a ed. Marcel Dekker, Inc. New York, 2002.

ZHANG, Y.; LIAN, G.; ZHU, S.; WANG, L.; WEI, W.; MA, G. Investigation on the Uniformity and Stability of Sunflower Oil/Water Emulsions Prepared by a Shirasu Porous Glass Membrane. Ind. Eng. Chem. Res. 47, 6412-6417, 2008.

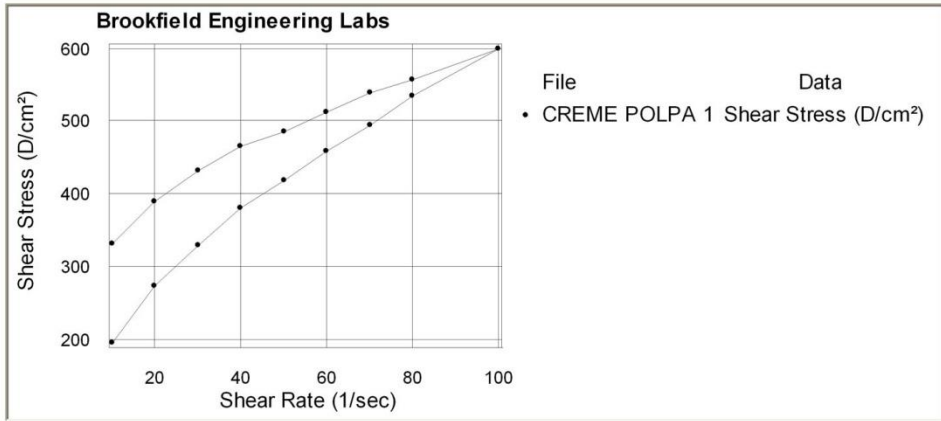
ZIELIŃSKA, A.; NOWAK, I. Fatty acids in vegetable oils and their importance in cosmetic industry. *CHEMIK*, v.68, p. 103–110, 2014.

ANEXOS

ANEXO 1 – REOGRAMAS (triplicata) DA FORMULAÇÃO F1 CREME A BASE DE ÓLEO DE POLPA DE MACAÚBA

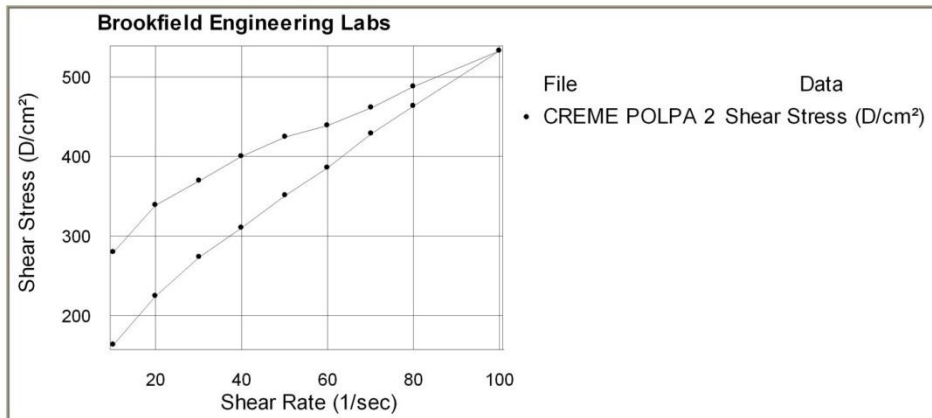
Rheocalc V3.3 Build 49-1					Brookfield Engineering Labs			
File: C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\FARMACOTÉCNICA\DESKTOP\DEQ\CREME POLPA 1.DB								
Test Date: 28/4/2015 Test Time: 13:57:00					Model: RV		Spindle: CP52	
Sample Name: (Sample)								
#	Viscosity (cP)	Speed (RPM)	% Torque (%)	Shear Stress (D/cm ²)	Shear Rate (1/sec)	Temperature (°C)	Bath (°C)	Time Interval (mm:ss.t)
1	3313,95	5,00	16,7	331,39	10,00	26,7	EEEE	00:00:10,1
2	1944,71	10,00	19,6	388,94	20,00	26,7	EEEE	00:00:10,1
3	1435,38	15,00	21,7	430,61	30,00	26,8	EEEE	00:00:10,1
4	1160,87	20,00	23,4	464,35	40,00	26,8	EEEE	00:00:10,1
5	968,39	25,00	24,4	484,19	50,00	26,8	EEEE	00:00:10,1
6	853,29	30,00	25,8	511,98	60,00	26,8	EEEE	00:00:10,1
7	768,25	35,00	27,1	537,77	70,00	26,8	EEEE	00:00:10,1
8	697,02	40,00	28,1	557,62	80,00	26,8	EEEE	00:00:10,1
9	599,29	50,00	30,2	599,29	100,00	26,8	EEEE	00:00:10,1
10	667,25	40,00	26,9	533,80	80,00	26,8	EEEE	00:00:10,1
11	705,88	35,00	24,9	494,12	70,00	26,8	EEEE	00:00:10,1
12	763,99	30,00	23,1	458,40	60,00	26,8	EEEE	00:00:10,1
13	837,42	25,00	21,1	418,71	50,00	26,9	EEEE	00:00:10,1
14	952,51	20,00	19,2	381,00	40,00	26,8	EEEE	00:00:10,2
15	1098,03	15,00	16,6	329,41	30,00	26,9	EEEE	00:00:10,1
16	1369,24	10,00	13,8	273,85	20,00	26,9	EEEE	00:00:10,1
17	1944,71	5,00	9,8	194,47	10,00	26,9	EEEE	00:00:10,1

Notes:



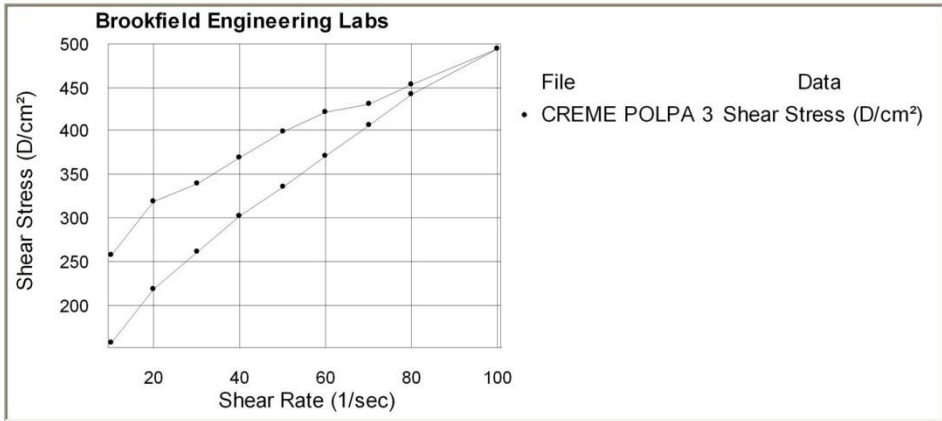
Rheocalc V3.3 Build 49-1				Brookfield Engineering Labs				
File: C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\FARMACOTÉCNICA\DESKTOP\DEQ\CREME POLPA 2.DB								
Test Date: 28/4/2015			Test Time: 14:13:33		Model: RV		Spindle: CP52	
Sample Name: (Sample)								
#	Viscosity (cP)	Speed (RPM)	% Torque (%)	Shear Stress (D/cm ²)	Shear Rate (1/sec)	Temperature (°C)	Bath (°C)	Time Interval (mm:ss.t)
1	2798,00	5,00	14,1	279,80	10,00	26,8	EEEE	00:00:10,1
2	1686,74	10,00	17,0	337,35	20,00	26,8	EEEE	00:00:10,1
3	1230,33	15,00	18,6	369,10	30,00	26,9	EEEE	00:00:10,1
4	997,16	20,00	20,1	398,86	40,00	26,8	EEEE	00:00:10,2
5	845,35	25,00	21,3	422,68	50,00	26,8	EEEE	00:00:10,2
6	730,92	30,00	22,1	438,55	60,00	26,9	EEEE	00:00:10,0
7	657,69	35,00	23,2	460,38	70,00	26,9	EEEE	00:00:10,1
8	607,72	40,00	24,5	486,18	80,00	26,9	EEEE	00:00:10,1
9	531,82	50,00	26,8	531,82	100,00	26,9	EEEE	00:00:10,1
10	577,96	40,00	23,3	462,37	80,00	26,9	EEEE	00:00:10,1
11	612,33	35,00	21,6	428,63	70,00	26,9	EEEE	00:00:10,2
12	641,62	30,00	19,4	384,97	60,00	26,9	EEEE	00:00:10,1
13	702,48	25,00	17,7	351,24	50,00	26,9	EEEE	00:00:10,1
14	773,92	20,00	15,6	309,57	40,00	26,9	EEEE	00:00:10,1
15	912,82	15,00	13,8	273,85	30,00	26,9	EEEE	00:00:10,2
16	1121,19	10,00	11,3	224,24	20,00	26,9	EEEE	00:00:10,1
17	1627,21	5,00	8,2	162,72	10,00	26,9	EEEE	00:00:10,1

Notes:



Rheocalc V3.3 Build 49-1					Brookfield Engineering Labs			
File: C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\FARMACOTÉCNICA\DESKTOP\DEQ\CREME POLPA 3.DB								
Test Date: 28/4/2015			Test Time: 14:25:14		Model: RV		Spindle: CP52	
Sample Name: (Sample)								
#	Viscosity (cP)	Speed (RPM)	% Torque (%)	Shear Stress (D/cm ²)	Shear Rate (1/sec)	Temperature (°C)	Bath (°C)	Time Interval (mm:ss.t)
1	2579,72	5,00	13,0	257,97	10,00	26,9	EEEE	00:00:10,1
2	1597,44	10,00	16,1	319,49	20,00	26,9	EEEE	00:00:10,1
3	1131,11	15,00	17,1	339,33	30,00	26,9	EEEE	00:00:10,2
4	922,75	20,00	18,6	369,10	40,00	26,9	EEEE	00:00:10,1
5	797,73	25,00	20,1	398,86	50,00	26,9	EEEE	00:00:10,2
6	701,15	30,00	21,2	420,69	60,00	26,9	EEEE	00:00:10,1
7	615,16	35,00	21,7	430,61	70,00	26,9	EEEE	00:00:10,1
8	565,55	40,00	22,8	452,44	80,00	26,9	EEEE	00:00:10,1
9	494,12	50,00	24,9	494,12	100,00	26,9	EEEE	00:00:10,1
10	553,15	40,00	22,3	442,52	80,00	26,9	EEEE	00:00:10,1
11	581,15	35,00	20,5	406,80	70,00	26,9	EEEE	00:00:10,2
12	618,47	30,00	18,7	371,08	60,00	27,0	EEEE	00:00:10,1
13	670,73	25,00	16,9	335,36	50,00	27,0	EEEE	00:00:10,1
14	754,07	20,00	15,2	301,63	40,00	27,0	EEEE	00:00:10,1
15	873,14	15,00	13,2	261,94	30,00	27,0	EEEE	00:00:10,1
16	1091,42	10,00	11,0	218,28	20,00	27,0	EEEE	00:00:10,1
17	1567,68	5,00	7,9	156,77	10,00	27,0	EEEE	00:00:10,1

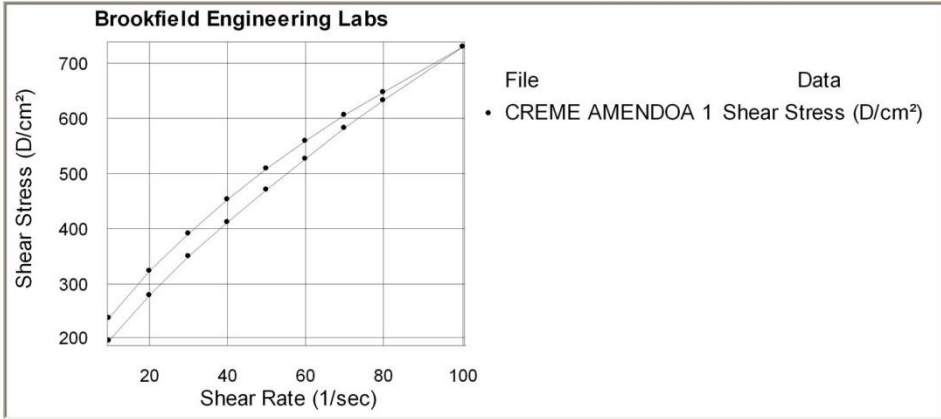
Notes:



**ANEXO 2 – REOGRAMAS (triplicata) DA FORMULAÇÃO F2
CREME A BASE DE ÓLEO DE AMÊNDOA DE MACAÚBA**

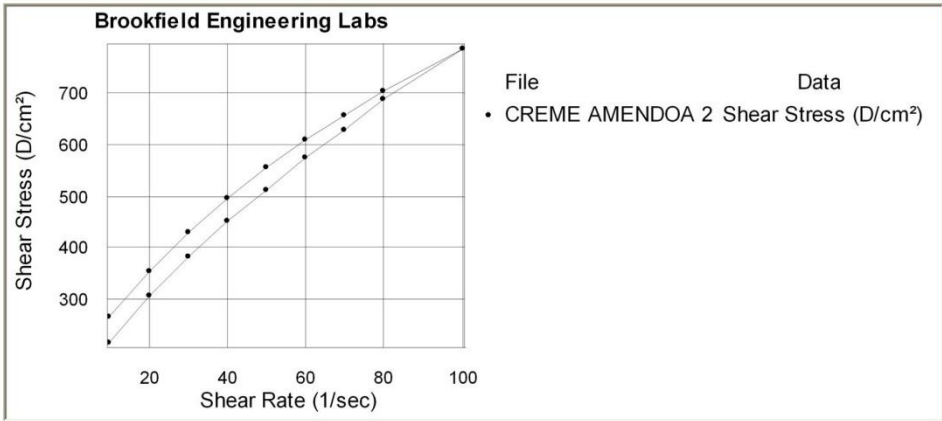
Rheocalc V3.3 Build 49-1					Brookfield Engineering Labs			
File: C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\FARMACOTÉCNICA\DESKTOP\DEQ\CREME AMENDO A 1.DB								
Test Date: 28/4/2015 Test Time: 11:38:03					Model: RV		Spindle: CP52	
Sample Name: (Sample)								
#	Viscosity (cP)	Speed (RPM)	% Torque (%)	Shear Stress (D/cm ²)	Shear Rate (1/sec)	Temperature (°C)	Bath (°C)	Time Interval (mm:ss.t)
1	2361,44	5,00	11,9	236,14	10,00	26,4	EEEE	00:00:10,2
2	1607,36	10,00	16,2	321,47	20,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
3	1296,47	15,00	19,6	388,94	30,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
4	1131,11	20,00	22,8	452,44	40,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
5	1016,01	25,00	25,6	508,01	50,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
6	932,67	30,00	28,2	559,60	60,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
7	864,63	35,00	30,5	605,24	70,00	26,4	EEEE	00:00:10,2
8	808,64	40,00	32,6	646,91	80,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
9	730,26	50,00	36,8	730,26	100,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
10	791,28	40,00	31,9	633,02	80,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
11	830,61	35,00	29,3	581,43	70,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
12	876,44	30,00	26,5	525,87	60,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
13	940,61	25,00	23,7	470,30	50,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
14	1026,93	20,00	20,7	410,77	40,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
15	1164,18	15,00	17,6	349,25	30,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
16	1389,08	10,00	14,0	277,82	20,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
17	1944,71	5,00	9,8	194,47	10,00	26,4	EEEE	00:00:10,1

Notes:



Rheocalc V3.3 Build 49-1					Brookfield Engineering Labs			
File: C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\FARMACOTÉCNICA\DESKTOP\DEQ\A3-3.DB								
Test Date: 28/4/2015			Test Time: 11:53:04		Model: RV		Spindle: CP52	
Sample Name: (Sample)								
#	Viscosity (cP)	Speed (RPM)	% Torque (%)	Shear Stress (D/cm ²)	Shear Rate (1/sec)	Temperature (°C)	Bath (°C)	Time Interval (mm:ss.t)
1	2639,25	5,00	13,3	263,93	10,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
2	1766,12	10,00	17,8	353,22	20,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
3	1428,77	15,00	21,6	428,63	30,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
4	1235,29	20,00	24,9	494,12	40,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
5	1107,30	25,00	27,9	553,65	50,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
6	1012,04	30,00	30,6	607,23	60,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
7	938,34	35,00	33,1	656,84	70,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
8	878,10	40,00	35,4	702,48	80,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
9	785,82	50,00	39,6	785,82	100,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
10	858,25	40,00	34,6	686,60	80,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
11	898,65	35,00	31,7	629,05	70,00	26,4	EEEE	00:00:10,2
12	955,82	30,00	28,9	573,49	60,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
13	1023,95	25,00	25,8	511,98	50,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
14	1126,15	20,00	22,7	450,46	40,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
15	1276,63	15,00	19,3	382,99	30,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
16	1527,99	10,00	15,4	305,60	20,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
17	2143,15	5,00	10,8	214,32	10,00	26,4	EEEE	00:00:10,1

Notes:



Rheocalc V3.3 Build 49-1					Brookfield Engineering Labs			
File: C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\FARMACOTÉCNICA\DESKTOP\DEQ\CREME AMENDO A 3.DB								
Test Date: 28/4/2015			Test Time: 12:51:45		Model: RV		Spindle: CP52	
Sample Name: (Sample)								
#	Viscosity (cP)	Speed (RPM)	% Torque (%)	Shear Stress (D/cm ²)	Shear Rate (1/sec)	Temperature (°C)	Bath (°C)	Time Interval (mm:ss.t)
1	2440,81	5,00	12,3	244,08	10,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
2	1637,13	10,00	16,5	327,43	20,00	26,3	EEEE	00:00:10,1
3	1303,09	15,00	19,7	390,93	30,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
4	1116,23	20,00	22,5	446,49	40,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
5	992,20	25,00	25,0	496,10	50,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
6	902,90	30,00	27,3	541,74	60,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
7	833,45	35,00	29,4	583,41	70,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
8	781,36	40,00	31,5	625,09	80,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
9	700,49	50,00	35,3	700,49	100,00	26,4	EEEE	00:00:10,2
10	768,96	40,00	31,0	615,16	80,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
11	810,77	35,00	28,6	567,54	70,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
12	866,52	30,00	26,2	519,91	60,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
13	932,67	25,00	23,5	466,33	50,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
14	1031,89	20,00	20,8	412,76	40,00	26,4	EEEE	00:00:10,2
15	1177,41	15,00	17,8	353,22	30,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
16	1418,85	10,00	14,3	283,77	20,00	26,4	EEEE	00:00:10,1
17	1984,40	5,00	10,0	198,44	10,00	26,4	EEEE	00:00:10,2

Notes:

