

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE GRADUAÇÃO E EDUCAÇÃO PROFISSIONAL
COORDENAÇÃO DO CURSO DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

LUIZA GIUSTI COELHO

**DESENVOLVIMENTO E ESTUDO DA ESTABILIDADE DE EMULSÕES COM
PROPRIEDADES REPELENTES NATURAIS.**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

TOLEDO
2014

LUISA GIUSTI COELHO

**DESENVOLVIMENTO E ESTUDO DA ESTABILIDADE DE EMULSÕES COM
PROPRIEDADES REPELENTES NATURAIS.**

Trabalho de conclusão de Curso apresentado a Coordenação do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos – COPEQ – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR Câmpus Toledo, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Fiori Zara

TOLEDO
2014

**TERMO DE APROVAÇÃO¹
DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

LUISA GIUSTI COELHO

**DESENVOLVIMENTO E ESTUDO DA ESTABILIDADE EMULSÕES COM
PROPRIEDADES REPELENTES NATURAIS.**

Trabalho apresentado como forma de avaliação para o Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Tecnologia em Processos Químicos da UTFPR, Câmpus Toledo, e aprovado pela banca examinadora abaixo.

Prof. Dr. Ricardo Fiori Zara
UTFPR – Câmpus Toledo
Orientador

Prof^a. Dr^a. Tatiana Shioji Tiuman
UTFPR – Câmpus Toledo
Membro

Prof^a. Dr^a. Solange Maria Cottica
UTFPR – Câmpus Toledo
Membro

Toledo, Novembro de 2014

¹ A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso

RESUMO

COELHO, Luisa G. Desenvolvimento e estudo da estabilidade emulsões com propriedades repelentes naturais. 2014. 48 f. Trabalho de Conclusão de Curso, curso superior de Tecnologia em Processos Químicos – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Toledo, 2014.

O Brasil é um país com uma grande biodiversidade, onde seus óleos essenciais são muito utilizados na indústria cosmética e farmacêutica. O objetivo principal do trabalho foi desenvolver e avaliar a estabilidade de emulsões, bem como a incorporação dos óleos essenciais. As emulsões foram a escolha para desenvolver uma forma cosmética mais aceitável para um repelente com propriedades naturais com óleo essencial de andiroba e citronela. Durante o estudo foram realizadas várias formulações até chegar ao resultado final com os componentes mais apropriados. A estabilidade das duas emulsões, creme e gel-creme, foi avaliada nos seguintes parâmetros físico-químicos: centrifugação, ciclos de congelamento e descongelamento, densidade, determinação da espalhabilidade e pH, além de características sensoriais. Os testes de pH, espalhabilidade e densidade foram avaliados estatisticamente pelo método ANOVA – *Post test*: Tukey. No decorrer do estudo, as características do creme não se mantiveram constante, formando uma camada superior endurecida nas temperaturas mais altas. A densidade teve alterações não significativas e o pH sofreu alterações, porém foram de acordo com o recomendado para a pele. A espalhabilidade tendeu a aumentar do início para o fim dos testes tanto no creme quanto no gel creme, porém o creme teve uma espalhabilidade maior. No ciclo de congelamento e descongelamento apenas o creme teve um indício de instabilidade, não confirmada com a centrifugação da amostra. Para o gel creme o pH se manteve mais estável, porém não foi o ideal para a pele. Tanto na centrifugação quanto nos ciclos de congelamento e descongelamento as amostras se mantiveram estáveis. Com este estudo pôde-se perceber que a incorporação dos óleos essenciais de Andiroba e Citronela tanto para cremes quanto para sistemas gel creme é possível e que a formulação do gel creme foi mais estável, porém outros testes e um tempo de pesquisa maior seriam necessários para a sua comercialização. O creme tem a necessidade dos mesmos requisitos além de uma reformulação para solucionar os problemas encontrados.

Palavras-chave: Creme; Gel-Creme; Óleos essenciais; Andiroba; Citronela.

ABSTRACT

COELHO, Luisa G. Development and stability study of emulsions with natural repellent properties. 2014. 48 f. Trabalho de Conclusão de Curso, curso superior de Tecnologia em Processos Químicos – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Toledo, 2014.

Brazil is a country with rich biodiversity, where their essential oils are widely used in cosmetic and pharmaceutical industry. The main goal of this work was to develop and evaluate the emulsion stability, and the incorporation of essential oils. The emulsions were given a choice to develop a more acceptable pharmaceutical form to a repellent with natural properties with crabwood and citronella. During the study several formulations were made until come up with the final result with the most appropriate components. The stability of two emulsions, cream and gel-cream, were measured in the following physic-chemical parameters: centrifugation, cycles of freezing and thawing, density, spreadability determination and pH, besides sensory characteristics. The pH and spreadability tests were statistically evaluated by ANOVA - Post test: Tukey. During the study, the cream characteristics were not constant, forming a stiff upper layer at high temperatures. The density had no significant changes and the pH has changed, however were as recommended for the skin. The spreadability tended to increase from the beginning to the end of tests both cream and gel-cream, however cream had a greater spreadability. In the cycles of freezing and thawing only the cream had a hint of instability, not confirmed by the sample centrifugation. For the gel-cream the pH remained stable, but not the ideal for the skin. In both centrifugation as cycles of freezing and thawing test the sample remained stable. The density has changed, but nothing significant. With this study we could notice that the incorporation of Crabwood and Citronella essential oils for both creams as gel-cream systems is possible and the gel-cream formulation were more stable, but additional tests and a longer study is needed for commercialization. The cream has the need for the same requirements in addition to a reformulation to solve the problems identified.

Keywords: Cream; Gel Cream; Essential Oils; Crabwood; Citronella.

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

A/O	Emulsão simples água em óleo
A/O/A	Emulsão múltipla água em óleo em água
AMP	2-amino-2-metilpropanol (Agente alcalinizante)
ANVISA	Agencia Nacional de Vigilância Sanitária
O/A	Emulsão simples óleo em água
O/A/O	Emulsão múltipla óleo em água em óleo
rpm	Rotações por minuto

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Epiderme, Derme e Hipoderme.....	13
Figura 2. Corneócitos e lipídios.....	14
Figura 3. Representação esquemática da organização das emulsões O/A e A/O.....	16
Figura 4. Atividade do emulsificante não-iônico.....	18
Figura 5. Atividade do emulsificante iônico.....	19
Figura 6. Valores de pH encontrado das amostras de creme e gel-creme nas três condições ambientais.....	35
Figura 7. Resultado da densidade nos Tempos 0 e 28 dias.....	37
Figura 8. Área de espalhabilidade das amostras de Creme e Gel Creme nas três condições ambientais.....	38

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	OBJETIVOS	12
1.1.1	Objetivo Geral	12
1.1.2	Objetivos específicos	12
2	REVISÃO BILIOGRÁFICA	13
2.1	A PELE HUMANA E A HIDRATAÇÃO CUTÂNEA	13
2.2	FORMULAÇÕES TÓPICAS SEMI-SÓLIDAS	14
2.2.1	Emulsões	15
2.2.1.1	Tipos de emulsão	16
2.2.1.2	Creme	16
2.2.1.3	Gel-creme	17
2.2.1.4	Emulsificantes	17
2.3	ÓLEOS ESSENCIAIS	19
2.3.1	Andiroba (<i>Carapa guianensis</i> Aubl.)	21
2.3.2	Citronela (<i>Cymbopogon winterianus</i>)	21
2.4	REPELENTES	22
2.5	EXCIPIENTES	23
2.6	ESTABILIDADE	24
3	MATERIAL E MÉTODOS	26
3.1	MATERIAL	26
3.1.1	Materiais e reagentes	26
3.1.2	Equipamentos	26
3.2	PROCEDIMENTOS	27
3.2.1	Preparo das Emulsões	27
3.2.2	Estudo da Estabilidade	28
3.2.2.1	Centrifugação	28
3.2.2.2	Ciclos de congelamento e descongelamento	29
3.2.2.3	Densidade	29
3.2.2.4	Determinação de pH	29
3.2.2.5	Determinação da Espalhabilidade	30
3.2.2.6	Exposição à Radiação Luminosa	30
3.2.2.7	Análise Estatística	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1	PREPARO DAS EMULSÕES	31
4.2	TESTE DE ESTABILIDADE	32
4.2.1	Características Organolépticas	32
4.2.2	Análises Físico-Químicas	33
4.2.2.1	Ciclos de Congelamento e Descongelamento e Centrifugação	33
4.2.2.2	Avaliação do pH	34
4.2.2.3	Avaliação da Densidade	36
4.2.2.4	Análise da Espalhabilidade	37
5	CONCLUSÕES	40
	REFERÊNCIAS	41

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um país com uma grande biodiversidade e é considerada uma das maiores do mundo. Ela representa cerca de 20% de tudo que há vida no planeta, sendo assim, um país muito propício para estudos utilizando produtos naturais (CALIXTO, 2003). Óleos essenciais são extraídos de plantas através da técnica de arraste e também pela prensagem de policarpo de frutos cítricos, tendo uma grande aplicação em perfumaria, cosmética, alimentos e como coadjuvante em medicamentos (BIZZO; HOVELL; REZENDE, 2009).

Desde a idade média os óleos essenciais têm sido usados como bactericida, virucida, fungicida, antiparasita, inseticida, medicinal e aplicações cosméticas, especialmente hoje em dia na indústria farmacêutica, sanitária, cosmética, agrícola e alimentícia. Eles contêm uma variedade de moléculas voláteis tais como terpenos e terpenóides, derivados de fenol, componentes aromáticos e alifáticos (BAKKALI *et al.*, 2008).

A atração dos mosquitos pelo ser humano ainda não é compreendida pelos cientistas, mas sabe-se que eles utilizam estímulos visuais, térmico e olfativo para a localização do hospedeiro (RIBAS; CARREÑO, 2010). A descoberta de compostos botânicos derivados de propriedades repelentes (como citronela, andiroba, melissa, gerânio, eucalipto, soja, alecrim, entre outros) despertou interesse na comunidade científica pelo seu baixo custo e toxicidade. De acordo com Prista (2000), tanto o óleo de Andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.), quanto o de Citronela (*Cymbopogon winterianus*), tem atividade repelente de insetos.

Os óleos essenciais despertam grande interesse nas indústrias devido à grande aceitação dos consumidores por produtos naturais, bem como pelos danos à saúde propiciados pelos aditivos sintéticos (SCHERER *et al.*, 2009).

O creme é uma emulsão de dois líquidos imiscíveis, um hidrossolúvel e outro lipossolúvel. A emulsão é classificada de acordo com as suas fases, podendo ser água-em-óleo (A/O) ou óleo-em-água (O/A), ou também ser uma emulsão múltipla (A/O/A ou O/A/O). No preparo de uma emulsão deve-se utilizar um emulsificante para diminuir a tensão superficial entre as fases aquosa e a oleosa. A escolha do emulsificante deve-se ser cautelosa, pois é necessário preencher alguns requisitos

para que o emulsificante seja considerado bom, dentre eles: deve-se adsorver ao redor das gotículas como um condensado, deve ter estrutura molecular específica com a parte polar atraída para a fase aquosa e a não polar para o óleo, deve ser mais solúvel na fase contínua, deve influenciar na viscosidade da emulsão e deve ser capaz de emulsionar um sistema com pequenas quantidades (PEGADO *et al.*, 2003).

Cosméticos hidratantes são aqueles destinados a deixar a pele macia e suave (REBELLO; BEZERRA, 2001). A pele humana hidratada apresenta-se suave ao toque, macia e uniforme. O mesmo não pode ser dito da pele seca, que perde a suavidade tornando-se áspera opaca e às vezes descamativa (RIBEIRO, 2006). A desidratação e a diminuição da elasticidade ocorrem quando a perda de água do extrato córneo é maior que a sua reposição (REBELLO; BEZERRA, 2001).

A forma mais funcional dos produtos hidratantes é a emulsão e a escolha certa do tipo de emulsão utilizada para elaborar um hidratante é importante para aumentar o desempenho do produto (RIBEIRO, 2006).

A autorização de comercialização de artigos de higiene pessoal, cosmética e perfumaria são de responsabilidade da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), que também fiscaliza e estabelece normas para as empresas fabricantes, verificando o processo de produção, as técnicas e os métodos empregados até o consumo final.

Conforme o Guia de Estabilidade de Cosméticos da ANVISA (2004), o estudo da estabilidade de um creme contribui para: orientar o desenvolvimento da formulação e do material de acondicionamento adequado; fornecer subsídios para o aperfeiçoamento das formulações; estimar o prazo de validade e fornecer informações para a sua confirmação; auxiliar no monitoramento da estabilidade organoléptica, físico-química e microbiológica, produzindo informações sobre a confiabilidade e segurança dos produtos.

Atualmente as maiores indústrias farmacêuticas mundiais possuem programas de pesquisa na área de produtos naturais, pois eles oferecem vantagens como a grande variedade de compostos químicos e que são capazes de serem absorvidas e metabolizadas pelo corpo humano (CALIXTO, 2003).

Uma das tendências do mercado cosmético nacional e internacional é o desenvolvimento de produtos com o maior número de componentes de origem

natural, especialmente os de origem vegetal. Esse interesse é aumentado quando a matéria-prima apresenta estudos científicos comprovando a sua segurança e eficácia, pois o consumidor está cada vez mais crítico e exigente no uso de produtos cosméticos que sejam de origem natural e com qualidade cientificamente comprovada (FERRARI *et al.*, 2007).

A formulação de um cosmético de uso diário que tem uma finalidade hidratante com a adição de óleos essenciais com propriedades repelentes é comercialmente viável, pois gera uma praticidade ao consumidor que não necessitará a utilização de dois ou mais produtos para ter as finalidades desejadas.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver um creme estável com características hidratantes e repelentes com a adição de óleo essencial de Andiroba e Citronela.

1.1.2 Objetivos específicos

- Desenvolvimento de formulações cosméticas;
- Desenvolvimento de emulsões óleo em água (O/A)
- Incorporar às emulsões preparadas agentes repelentes naturais;
- Avaliação da estabilidade físico-química das emulsões nos seguintes parâmetros: centrifugação, ciclos de congelamento e descongelamento, densidade, determinação da espalhabilidade e pH;
- Avaliação das características organolépticas das emulsões;
- Comparar as duas emulsões preparadas com os parâmetros de estabilidade e das características organolépticas;
- Análise estatística dos resultados de densidade, pH e espalhabilidade;

2 REVISÃO BILIOGRÁFICA

2.1 A PELE HUMANA E A HIDRATAÇÃO CUTÂNEA

A pele é considerada o maior órgão do corpo humano, constituindo 16% do peso corporal. Além de revestir a superfície externa do corpo, protegendo-o, outras funções atribuídas a esse órgão são: controle da temperatura, sensorial, estética, absorção da radiação ultravioleta (UV), síntese da vitamina D, absorção e eliminação de substâncias químicas (GILMAN, 2005; RIBEIRO, 2006).

A espessura varia dependendo da área do corpo, sendo a pele mais espessa encontrada nas regiões sujeitas a pressões e atritos constantes. Em sentido estrito, a pele é constituída pela epiderme e pela derme subjacente (GILMAN, 2005). Em análises histológicas da pele, pode-se observar uma camada formada por tecido adiposo, logo abaixo da derme, considerada como uma camada subcutânea, a hipoderme, representada pela Figura 1 (RIBEIRO, 2006).

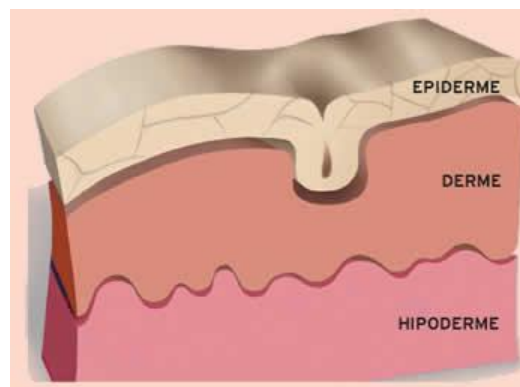


Figura 1. Epiderme, Derme e Hipoderme
Fonte: Revista Viva Saúde, 2012.

Normalmente as peles secas são associadas à menor presença de lipídios secretados pela glândula sebácea, enquanto a hidratada pode vir acompanhada de uma maior presença destes (RIBEIRO, 2006).

A camada superior da pele é a epiderme, formada por células que dentre elas, os queratinócitos são a parte proliferativa, ou seja, é a formação do estrato córneo. A pele mantém-se hidratada e livre de agentes nocivos graças ao extrato córneo que é formado por corneócitos e os lipídios de barreira, que pode ser visualizado na Figura 2 (GILMAN, 2005).



Figura 2. Corneócitos e lipídios
Fonte: El blog de la piel, 2013.

2.2 FORMULAÇÕES TÓPICAS SEMI-SÓLIDAS

A escolha de um veículo adequado nas apresentações tópicas é muito importante para o resultado (GILMAN, 2005). As preparações tópicas semi-sólidas de uso tópico são preparações previstas para aplicação na pele ou em certas mucosas para ação local ou penetração percutânea de medicamentos, ou ainda por sua ação emoliente ou protetora (BRASIL, 2010; ANTONIO, 2007).

As formulações utilizadas com maior frequência são: pomadas, cremes, loções e soluções tópicas, embora haja outras utilizadas em menor proporção, como: pastas, linimentos, pós, géis, tinturas e aerossóis (ANTONIO, 2007).

Entre estas formulações destacam-se as emulsões, que é uma mistura de dois líquidos imiscíveis. Elas são constituídas por uma fase dispersa insolúvel na fase dispersante e um agente tensoativo, responsável pela união das duas fases (MENDONÇA *et al.*, 2009). Os cremes são formas farmacêuticas semi-sólidas obtidas por emulsão (AULTON, 2005).

2.2.1 Emulsões

Emulsões usualmente consistem em água e um óleo (AULTON, 2005). São sistemas bifásicos nos quais um líquido está disperso em outro líquido na forma de pequenas gotículas (THOMPSON, 2006). A emulsificação permite o preparo de misturas homogêneas e relativamente estáveis de dois líquidos imiscíveis (ALLEN; POPOVICH; ANSEL, 2007).

Uma emulsão é uma dispersão em que a fase dispersa é composta de pequenos glóbulos de líquido que se encontram distribuídos em um veículo no qual é imiscível. Nas emulsões, a *fase dispersa* é a fase interna e a *fase dispersante* é a fase externa ou contínua. Emulsões apresentando fase interna oleosa e fase externa aquosa são emulsões óleo em água (O/A) ou cremes evanescentes. Em contrapartida, emulsões apresentando fase interna aquosa e externa oleosa são denominadas emulsões água em óleo (A/O) ou cremes oleosos. Devido a fase externa de uma emulsão ser contínua, uma emulsão O/A pode ser diluída ou aumentada com água ou com preparação aquosa e uma emulsão A/O, com líquido oleoso ou miscível em óleo (ALLEN; POPOVICH; ANSEL, 2007).

A emulsificação de duas fases imiscíveis pode ser obtida quando se aplica energia a um sistema, por exemplo, trituração ou homogeneização, para formar pequenas gotículas e criar uma barreira física e/ou eletrostática em torno destas, prevenindo a sua coalescência. Isso é obtido pelo uso de agentes emulsionante (THOMPSON, 2006).

2.2.1.1 Tipos de emulsão

Podem existir dois tipos principais de emulsões: óleo-em-água (O/A) e água-em-óleo (A/O), porém existem sistemas de emulsões mais complicados. Por exemplo, uma gotícula de óleo envolvendo uma gotícula de água pode ser suspensa em água para formar uma emulsão água-em-óleo-em-água (A/O/A). Tais sistemas ou seus correspondentes (O/A/O) são chamados de emulsões múltiplas (AULTON, 2005). A Figura 3 mostra a representação das emulsões tipo O/A e A/O.

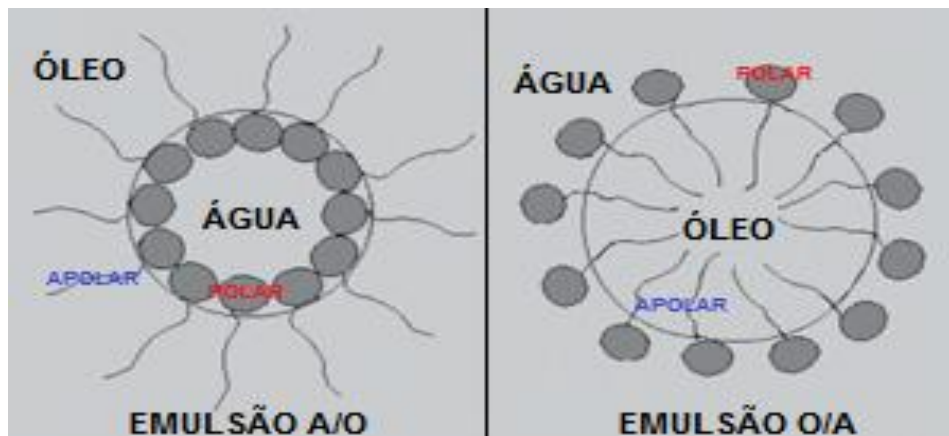


Figura 3. Representação esquemática da organização das emulsões O/A e A/O

Fonte: Adaptado de Araújo (2001)

2.2.1.2 Creme

Consiste de uma emulsão que contém um ou mais princípios ativos dissolvidos ou dispersos em uma base apropriada e é utilizada, normalmente, para aplicação externa na pele ou nas membranas mucosas (BRASIL, 2010). Cremes tem forma consistente, emulsionada, e são de uso hidratante ou nutritivo para peles oleosa, normal ou seca. Dependendo das substâncias utilizadas em sua formulação, destina-se à limpeza, hidratação ou nutrição (REBELLO; BEZERRA, 2001).

São preparações tópicas constituídas por um ou mais corpos gordurosos emulsionados com água (FONSECA; PRISTA, 2000), possuem uma consistência

relativamente fluída, formulada com uma emulsão água-em-óleo (A/O) ou óleo-em-água (O/A). Entretanto, mais recentemente, esse termo tem sido utilizado em um sentido mais restrito, referindo-se a emulsões O/A ou dispersões aquosas microcristalinas de ácidos ou alcoóis graxos de cadeia longa, removíveis por água e com características cosméticas e estéticas mais aceitáveis (THOMPSON, 2006).

Emulsões O/A são mais úteis como bases laváveis em água, enquanto emulsões A/O são emolientes e servem para limpeza. Os pacientes frequentemente preferem cremes A/O a uma pomada, já que o creme espalha-se mais facilmente, sendo menos gorduroso, e a água de evaporação suaviza o tecido inflamado (AULTON, 2005). Para o uso no período diurno, as emulsões O/A com muita água são úteis (FONSECA; PRISTA, 2000).

2.2.1.3 Gel-creme

Os géis são definidos como sistemas semi-sólidos constituídos por dispersões de pequenas partículas inorgânicas ou de grandes moléculas orgânicas interpenetradas por um líquido (ALLEN; POPOVICH; ANSEL, 2007).

Os géis oleosos possuem a mesma característica de um óleo, porém deixam um filme mais denso sobre a pele e possibilitam a repelência da água. Os géis aquosos são fáceis de aplicar, deixam um filme seco e transparente sobre a pele. Gel creme é uma emulsão que contém alta porcentagem de fase aquosa e baixíssimo conteúdo oleoso (CHORILLI, *et al.*, 2006). De acordo com Rebello (2001), o gel creme com função de hidratação é ideal para a pele normal.

2.2.1.4 Emulsificantes

Para produzir emulsões cineticamente estáveis é necessária a adição de emulsificantes e/ou estabilizantes. Os emulsificantes são espécies químicas que promovem a formação da emulsão e estabilização por ação interfacial (REIS, 2011). Emulsificante em geral tem um segmento lipofílico e outro hidrofílico, servindo para

compatibilizar uma mistura de água e óleo (SANTOS, 2008). A capacidade de interação entre as partes varia de acordo com o tamanho dos segmentos do emulsificante (SANTOS, 2008).

Devido a sua estrutura química, os emulsificantes ou emulsionantes reduzem a tensão superficial na interface das fases imiscíveis, permitindo, portanto, que elas se misturem, formando a emulsão (ARAÚJO, 2001). Um emulsificante deve adsorver-se ligeiramente ao redor das gotículas como um condensado, deve ter estrutura molecular específica com a parte polar atraída para a fase aquosa e a parte não polar atraída para o óleo, deve ser mais solúvel na fase contínua, deve influenciar na viscosidade da emulsão e deve ser capaz de emulsionar um sistema requerido com o uso de pequenas quantidades (PEGADO *et al.*, 2003).

Existem emulsificantes sintéticos ou naturais, que são subdivididos em iônicos e não iônicos (ARAÚJO, 2001). Na prática, considera-se que um emulsionante solúvel em água emulsiona O/A, enquanto um emulsificante solúvel em óleo emulsionará A/O (FONSECA; PRISTA, 2000). Os emulsificantes iônicos estabilizam emulsões tipo O/A, já os não-iônico permitem a estabilidade de uma emulsão A/O.

Os emulsificantes em maior proporção no mercado são os não-iônicos e quando usados exigem cuidado com a sua solubilidade em água. Quando em concentrações adequadas, são bem seguros e tolerados pela pele, sendo portanto, o mais adequado para a composição de formulações de emulsões hidratantes (RIBEIRO, 2006). A figura 5 a seguir representa a atividade do emulsificante não-iônico.

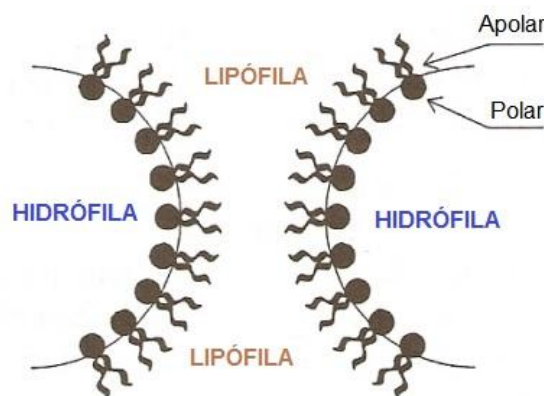


Figura 4. Atividade do emulsificante não-iônico.
FONTE: Adaptado de Araújo (2001).

Os emulsificantes iônicos favorecem a formação de partículas pequenas (PALMA; GIUDICE, 2006). Não são adequados para o uso em cosméticos hidratantes, pois pode danificar a barreira cutânea, permeando a camada córnea, o que aumenta a perda de água e irritam a pele. Na interface os grupos alquila interagem com gotículas de óleo, enquanto os grupos finais carregados se projetam para a fase aquosa. O envolvimento de íons contrários forma uma camada dupla que previne a agregação de partículas de óleo (ARAÚJO, 2001). A Figura 6 representa a atividade do emulsificante iônico.

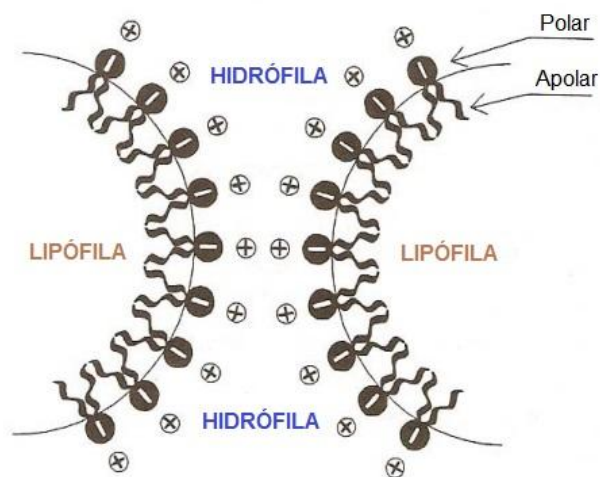


Figura 5. Atividade do emulsificante iônico.
FONTE: Adaptado de Araújo (2001).

2.3 ÓLEOS ESSENCIAIS

Segundo Bakkali (2008), óleos essenciais são líquidos, voláteis, límpido e raramente de cor, lipossolúvel e solúvel em solventes orgânicos com uma densidade geralmente menor que a da água. Quimicamente, são misturas extremamente complexas de monoterpenos, sesquiterpenos, hidrocarbonetos aromáticos e seus derivados (GIL, 2010), podendo apresentar de 20 a 60 componentes em diferentes concentrações. Caracterizados por dois ou três componentes em maiores

concentrações (20-70%) em comparação a outros componentes presentes em pequenas quantidades (BAKKALI *et al.*, 2008).

São extraídos de várias plantas aromáticas localizadas em países de clima temperado para quente como o Mediterrâneo e países tropicais, onde eles representam uma importante parte da farmacopeia tradicional (BAKKALI *et al.*, 2008).

Atualmente, cerca de 3000 óleos essenciais são conhecidos, dos quais 300 são comercialmente importantes especialmente para a indústria farmacêutica, agrônômica, de alimentos, sanitária, cosmética e perfumaria (BAKKALI *et al.*, 2008).

Óleos essenciais são produtos aromáticos de metabolismo secundário de plantas, normalmente produzidos por células secretoras ou grupos de células, sendo encontrados em diversas partes do vegetal, como folhas e talos. São comumente concentrados em uma região do vegetal, como nas folhas, casca ou frutos, e frequentemente apresentam composição diferente (CONNER, 2003² apud SCHERER *et al.*, 2009).

Óleos essenciais são utilizados por milhões de anos, as civilizações antigas da Mesopotâmia, mais de 5 mil anos atrás, tinham máquinas para obtenção de óleos essenciais das plantas (SUPERAMANIAM, 2008). Normalmente são sintetizados nas folhas e armazenados nos espaços extracelulares, entre a cutícula e a parede celular (SILVA, 2000). Geralmente são obtidos por arraste com vapor d'água, onde o vapor libera as moléculas aromáticas e as arrasta até um sistema de resfriamento, onde são condensadas e separadas por diferença de densidade (CHE DIN, 2006). Podem também ser obtidos por processos de extração utilizando solventes, onde o material vegetal é deixado em contato com um solvente orgânico e certo tempo depois, após a transferência dos constituintes solúveis da planta, faz-se a separação das fases sólida e líquida. E após a evaporação do solvente presente na fase líquida obtém-se o óleo essencial (RASHID, 2006).

Além dos processos tradicionais citados anteriormente, existe o processo de extração que utiliza um fluido supercrítico, nesse processo, um gás é submetido a altas pressões, transformando-se em um líquido. Este líquido é um solvente inerte que arrasta as moléculas aromáticas (CHE DIN, 2006).

² CONNER, D.E. Naturally occurring compounds. In: DAVIDSON P.; BRANEN A.L. **Antimicrobials in foods**. New York: Marcel Dekker, Inc. 1993. p.441-68

2.3.1 Andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.)

A andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.), pertence a família Meliaceae que é composta por 50 gêneros e aproximadamente 575 espécies (MIRANDA, 2010), é uma árvore de grande porte, de 20 a 30 m de altura, de copa globosa densa, com tronco entre 50 e 120 cm de diâmetro, sua madeira é moderadamente pesada, e de cor avermelhada, praticamente inatacável por cupins (NEVEZ *et al.*, 2004).

É uma espécie que se distribui por todo o Norte da América do Sul, incluindo a Bacia Amazônica, a América Central, as Antilhas e a África Tropical (NEVEZ *et al.*, 2004). Seu óleo é extraído das sementes, é consistente a temperatura ambiente, fundindo a 30°C, com propriedade repelentes de insetos e também é utilizado no fabrico de sabões (FONSECA; PRISTA, 2000).

Desde o seu descobrimento índios Mundurukús usavam como ingrediente na mumificação das cabeças dos inimigos, atualmente é utilizado como anti-inflamatório para dores de garganta, também como matéria prima para repelentes e cosméticos (NEVEZ *et al.*, 2004), e possui propriedades antisséptica, antiparasítica, emoliente e cicatrizante. É um óleo constituído basicamente por glicídios do ácido esteárico, palmítico e oléico (CASTRO *et al.*, 2006).

2.3.2 Citronela (*Cymbopogon winterianus*)

Cymbopogon winterianus é uma planta que pertence à família Poaceae também denominada Gramineae a qual possui cerca de 668 gêneros e aproximadamente 9.500 espécies, popularmente conhecida como citronela (LORENZI; MATOS, 2008; PEREIRA, 2009).

O óleo essencial e o extrato obtido por maceração de suas folhas são usados como repelente de insetos e aromatizantes de ambientes. Sua ação se deve à presença de substâncias voláteis no óleo, como citronelal, eugenol, geraniol e limoneno, entre outras, denominadas de um modo geral como monoterpenos, que tem ação fortemente repelente e inseticida sobre vários insetos larva, larvicida para

Aedes aegypti, o mosquito transmissor da dengue e da febre amarela (OLIVO *et al.*, 2008).

É originária do velho mundo e cultivada em regiões tropicais e subtropicais. As flores são raras e estéreis em nossas condições. É uma erva aromática, com cerca de 1 m de altura, formada por folhas longas, que amassadas entre os dedos liberam forte cheiro que lembra eucalipto-limão (*Eucalyptus citrodora*) (BLANK *et al.*, 2008³ apud LORENZI; MATOS, 2008).

O citronelal é também o principal componente do óleo das folhas do eucalipto-limão que tem a mesma propriedade aromatizante, especialmente de banheiros e age como repelente de insetos, porém com menor eficiência (LORENZI; MATOS, 2008). A planta se presta para a extração industrial do óleo essencial pela hidrodestilação de grandes quantidades de folha (LORENZI; MATOS, 2008).

Segundo Prista (2000) o óleo de citronela tem proteção da pele contra insetos, ou seja, é um produto repelente, e esta planta demonstra efeito calmante no Sistema Nervoso Central (SNC), e efeito anticonvulsivo (OLIVEIRA *et al.*, 2011), como também uma atividade antifúngica. É um óleo de elevada relevância econômica, devido o extrato empregado em diversas indústrias, como perfumaria, cosmética, produtos farmacêuticos e aromatizantes, mas também utilizado na medicina popular nas regiões litorâneas e por populações ribeirinhas no Brasil (PEREIRA, 2009).

2.4 REPELENTES

Repelentes são substâncias cujo odor e sabor repele insetos (GRUZDYEV *et al.*, 1983), ácaros e carrapatos, ou peste, e vertebrados como cachorro, coelho, veado, passarinho (WARE, 1986). Podem ser usados para proteger as plantas contra roedores, pássaros, insetos e ácaros, para proteger humanos e animais contra artrópodes parasitas, e também para prevenir o envenenamento de insetos benéficos que pode ocorrer quando eles visitam plantas tratadas com inseticidas (GRUZDYEV *et al.*, 1983).

³ BLANK, A. F. *et al.*, 2008. In: MATOS, S. H. *et al.*, **plantas Medicinais e Aromáticas Cultivadas no Ceará**. Banco do Nordeste do Brasil, Série BNB Ciência e Tecnologia, n. 02, Fortaleza.

Antes da Segunda Guerra Mundial, havia apenas quatro repelentes: óleo de Citronela, ftalato de dimetila, indalone e Rutgers 612 (WARE,1986). A maioria dos repelentes ativos incluem aminas, derivados piridinos, bases quaternárias de amônia, amidas cíclicas e colofônias. Alguns inseticidas e fungicidas também tem propriedades repelentes (GRUZDYEV *et al.*, 1983). Para a proteção de humanos e animais, repelentes são usados na forma de pomadas, pastas, soluções, emulsões e aerossóis (GRUZDYEV *et al.*, 1983).

Seu uso reduz o risco de transmissão de inúmeras doenças infecciosas e reações imunoalérgicas resultantes da picada de artrópodes. Os repelentes químicos tópicos são os mais usados ao redor mundo, porém, seu uso, inclusive em áreas endêmicas, ocorre de forma inapropriada, não garantindo uma proteção adequada (RIBAS; CARREÑO, 2010).

2.5 EXCIPIENTES

O álcool cetoestearílico é uma mistura entre os alcoóis cetílico e estearílico. É um floco branco ceroso pouco solúvel em água, caracterizado como tensoativo emulgente de A/O, produto para ser utilizado como agente emulsionante e estabilizante, recomendado para formulações de emulsões, ele mantém a estabilidade e o pH (FONSECA; PRISTA, 2000).

O álcool cetílico é um sólido branco a temperatura ambiente, pode ser de origem natural ou sintética. Ele também é caracterizado como um tensoativo emulgente de A/O, mas também é uma massa gordurosa, ideal para a produção de pomadas assim como o álcool cetoestearílico. É um excelente emoliente, agente estabilizante e doador de consistência para as emulsões. (FONSECA; PRISTA, 2000).

O BHT, ou Butilhidroxitolueno, é um antioxidante sintético, muito utilizado na indústria de alimentos e na fabricação de plásticos, ele bloqueia o efeito danoso dos radicais livres. Pode conferir odor ao alimento quando aplicado em altas temperaturas em condição de fritura por um longo período (BHT, 2009).

A glicerina é um composto orgânico atóxico que pode ser utilizado como matéria prima para a produção de diversos produtos, pode ser considerada como emulsificante. É líquida a temperatura ambiente, viscosa e incolor. É utilizada para manter a maciez e umidade da pele, essas propriedades conferem elasticidade às fibras de tecidos (GILMAN, 2005; RIBEIRO, 2006).

Carbopol é um carbômero da família dos polímeros, utilizado para dar estabilidade as emulsões e viscosidade. Utilizado como matéria prima para produtos cosméticos em gel (CHAMPALAL; PODDAR, 2012). É considerado um agente de viscosidade e auxiliar da emulsificação (FRANGE; GARCIA, 2009).

Polawax é uma cera autoemulsificante não iônica, cremoso. É um produto de reações alcoóis graxo superiores com óxido de etileno. Uma das bases autoemulsionáveis mais eficientes para sistemas O/A (FANCIO *et al.*, 2013).

Tween 80 é um surfactante constituído ácidos graxos de polioxietileno, também considerado como um emulsificante não iônico (CHORILLI; CAMPOS; BOLFARINI, 2009; SILVA *et al.*, 2010).

O óleo de amêndoa tem como função ser emoliente, é muito utilizado e é obtido das amêndoas (*Prunus amygdalus*), constituído por uma mistura de glicerídeos do ácido oleico com pequena quantidade de glicerídeos dos ácidos linoleico, mirístico e palmítico, quase inodoro e quase incolor, pouco solúvel em álcool e miscível com o éter (FONSECA; PRISTA, 2000).

2.6 ESTABILIDADE

Emulsões estáveis podem ser definidas como um sistema no qual os glóbulos retêm suas características iniciais e permanecem uniformemente distribuídos por toda a fase contínua (AULTON, 2005).

Pelo fato de emulsões serem fisicamente instáveis, o prazo de validade desse produto deve ser criterioso (THOMPSON, 2006). Em termos gerais, uma emulsão é considerada fisicamente instável se: a fase interna ou dispersa tende a formar agregados de gotículas; grandes gotículas se depositam no fundo ou aparecem na superfície do produto; todo o líquido da fase interna, ou parte dele, separa-se da fase

dispersante e forma uma camada distinta no frasco, resultante na coalescência dos glóbulos da fase interna (ALLEN; POPOVICH; ANSEL, 2007).

A função do emulsificante é formar um filme interfacial cercado as gotículas dispersas. A natureza física dessa barreira controla se as gotículas irão coalescer ou não quando se aproximarem. Se o filme for eletricamente carregado, forças repulsivas contribuirão para a estabilidade (AULTON, 2005).

Uma emulsão pode ser adversamente afetada pela contaminação microbiológica e por outras alterações físicas e químicas (ALLEN; POPOVICH; ANSEL, 2007). A separação da mesma em seus constituintes é denominada quebra. Qualquer agente que destrua o filme interfacial separará a emulsão (AULTON, 2005).

Segundo Aulton (2005), alguns fatores que levam a quebra da emulsão:

- Adição de uma substância incompatível com o emulsificante, destruindo a sua propriedade emulsificante;
- Crescimento bacteriano: materiais proteicos e agentes tensoativos não iônicos são excelentes meios de cultura para crescimento bacteriano;
- Mudança de temperatura: os emulsificantes proteicos podem ser desnaturados, e as características de solubilidade dos emulsificantes mudam com o aumento da temperatura, aquecimentos acima de 70°C e congelamentos também quebram uma emulsão;

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 MATERIAL

3.1.1 Materiais e reagentes

- Água destilada;
- Álcool Cetílico - tensoativo;
- Álcool Cetoestearílico - tensoativo;
- AMP Ultra – agente neutralizante;
- Bastão de vidro;
- Béquer;
- BHT – Butilhidroxitolueno;
- Carbopol – polímero aniônico;
- Glicerina - emulsificante;
- Óleo de Amêndoa - emoliente;
- Óleo de andiroba – óleo repelente;
- Óleo de citronela – óleo repelente;
- Polawax – cera emulsificante não iônica;
- Tween 80 – emulsificante não iônico;

3.1.2 Equipamentos

- Agitador mecânico (NOVA ÉTICA, modelo: 114);
- Balança Analítica (SHIMADZU, modelo: AY220);
- Capela de Fluxo Laminar Horizontal (QUIMIS, modelo: Q216F21H)
- Centrífuga (ITR, modelo: Simplex II);
- Chapa de aquecimento (FISATOM, modelo: 752A);

- Estufa com circulação e renovação de ar (QUIMIS; modelo: Q317M-32);
- Geladeira (ELETROLUX, modelo: DC 47);
- pHmetro (POLICONTROL, modelo: pH-250);

3.2 PROCEDIMENTOS

3.2.1 Preparo das Emulsões

As emulsões foram preparadas por emulsificação, que consiste em duas fases, uma lipófila e outra hidrófila, preparadas e aquecidas separadamente e então, adicionadas uma a outra. Iniciou-se a pesquisa com diversas formulações, resultando em duas emulsões que foram escolhidas para o estudo da estabilidade.

O creme e o gel creme foram preparados em uma batelada na quantidade necessária para o estudo. Para o creme, iniciou-se no preparo da fase hidrófila com o aquecimento da água destilada a 70°C e o preparo da fase lipófila que continha álcool cetosteárico, óleo de amêndoa, óleo de andiroba, óleo de citronela, polawax e tween 80 também foi aquecido a 70°C e então sob agitação constante e com rotação variada a fase hidrófila foi adicionada sob a fase lipófila. Após 5 min mediante agitação retirou-se a chapa de aquecimento e manteve-se a agitação durante 45 min até atingir temperatura ambiente. Mediu-se o pH da fase hidrófila e foi observado que estava de acordo com o recomendado para o creme, pH de 4,0 a 7,0, não tendo necessidade de ser ajustado.

O gel-creme foi preparado com a fase aquosa sob agitação mecânica. Primeiramente preparou-se a fase hidrófila, adicionando aos poucos o Carbopol peneirado na água com glicerina para formar o gel e ajustou-se o pH para 6,0 com o AMP (2-amino-2-metilpropanol), posteriormente preparou-se a fase oleosa, que continha álcool cetílico, BHT, óleo de amêndoa, óleo de andiroba, óleo de citronela e tween 80, que foram submetidos a agitação para completa dissolução e aqueceu-se ambas as fases a 70°C. Mediante a agitação da fase hidrófila adicionou-se os óleos, formando o gel creme, manteve-se a agitação durante 20 min para que à emulsão

alcançasse temperatura ambiente, retirando a chapa de aquecimento após 5 minutos.

3.2.2 Estudo da Estabilidade

Após o preparo das amostras elas foram centrifugadas conforme o item 3.2.2.1 para o estudo preliminar da estabilidade para a determinação da formulação (BRASIL, 2004). As amostras escolhidas foram armazenadas em três condições distintas: geladeira com temperatura controlada ($5^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$), condições ambientais ($20^{\circ}\text{C} - 25^{\circ}\text{C}$) e estufa com temperatura controlada ($45^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$) e foram avaliados os seguintes parâmetros observados na Tabela 1 durante 28 dias. (SOUZA; FERREIRA, 2010).

Tabela 1. Parâmetros avaliados e tempos realizados

Tempo (dias)	Parâmetros observados
0 (24h)	Exposição a radiação luminosa e Ciclos de congelamento e descongelamento
0 (24h) e 28	Densidade
0 (24h), 7, 14, 21, e 28	Características organolépticas, pH, teste de centrifugação e espalhabilidade

3.2.2.1 Centrifugação

Cerca de 5g das amostras foram submetidas à rotação de 3000 rpm por 30 min em centrífuga (CHORILLI; CAMPOS; BOLFARINI, 2009). A não ocorrência de separação de fases não assegura sua estabilidade, somente indica que o produto pode ser submetido, sem necessidade de reformulação, aos testes de estabilidade acelerada (ISAAC 28L 28L., 2008).

3.2.2.2 Ciclos de congelamento e descongelamento

Cerca de 10g da amostra foi submetida a condições extremas de temperaturas, nos chamados ciclos, sendo considerados para efeito de estudo de estabilidade preliminar, a realização de seis ciclos. Os ciclos de congelamento e descongelamento alternaram 24 horas em temperaturas elevadas e 24 horas em temperaturas baixas, sendo os conjuntos realizados apresentados na Tabela 2, com variação de ± 2 °C na temperatura (ISAAC 29L 29L., 2008).

Tabela 2. Temperaturas utilizadas nos ciclos de congelamentos e descongelamentos da amostra

1° Ciclo	2° Ciclo	3° Ciclo	4° Ciclo	5°Ciclo	6° Ciclo
0h	24h	48h	72h	96h	120h
40°C \pm 2 °C	-5°C \pm 2 °C	45°C \pm 2 °C	-5°C \pm 2 °C	50°C \pm 2 °C	-5°C \pm 2 °C

Fonte: Adaptado de ISAAC *et al.*, 2008

3.2.2.3 Densidade

A determinação da densidade específica foi realizada em picnômetro a 20°C. Pesou-se previamente o picnômetro vazio para determinação da sua massa (m_{PV}) e então inseriu a amostra no picnômetro e pesou-se para determinação da massa do picnômetro com a amostra (m_{Pa}). A diferença entre a m_{Pa} e da m_{PV} é a massa da amostra. A relação entre a massa da amostra pelo volume do picnômetro representa a densidade específica da amostra ensaiada (BRASIL, 2010).

3.2.2.4 Determinação de pH

A determinação do pH foi realizada em uma dispersão aquosa a 10% (p/p) das amostras nas três condições ambientais em água recém destilada, usando

peagâmetro digital devidamente calibrado, realizando a leitura em triplicata (BRASIL, 2004). O eletrodo foi inserido diretamente na dispersão aquosa sob agitação, resultando no pH da amostra (BRASIL, 2010).

3.2.2.5 Determinação da Espalhabilidade

Cerca de 0,1g da amostra foi colocada entre duas placas de vidro, com 10,0 x 18,0 cm e 0,5cm de espessura, sendo uma delas disposta sobre um papel milimetrado. A adição de pesos de 400, 600, 800, 1000 e 1200g, a cada três minutos, na placa superior, promoveu o espalhamento do produto, que pode ser medido como extensibilidade, em milímetros quadrados (ISAAC *et al.*, 2008).

3.2.2.6 Exposição à Radiação Luminosa

Manteve-se cerca de 10g da amostra em um frasco cristalino sob exposição a luz ultravioleta em capela de fluxo laminar por um período de 8h para observar alterações de cor, odor e aspecto (BRASIL, 2004).

3.2.2.7 Análise Estatística

Os resultados dos ensaios de pH, espalhabilidade e densidade foram submetidos ao teste estatístico ANOVA – *Post test*: Tukey, realizados no programa BioEstat 5.0 (FRANGE; GARCIA, 2009).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PREPARO DAS EMULSÕES

Cada um dos componentes utilizados na formulação pode afetar a estabilidade do produto, por isso foram desenvolvidas várias formulações até encontrar a melhor emulsão. Dos produtos utilizados que foram descartados durante o processo estão a lanolina anidra e o ácido esteárico, as formulações realizadas com eles gerava um creme muito oleoso, não tendo um sensorial desejável.

A escolha da emulsão final dependeu também do teste preliminar de estabilidade, que consistiu na centrifugação das amostras apenas à temperatura ambiente, a ocorrência de separação das fases indicava que a emulsão não é estável. A Tabela 3 apresenta os componentes e as concentrações das matérias-primas utilizadas para a formulação das emulsões escolhidas,

Tabela 3. Componentes e concentração das matérias-primas na preparação das emulsões.

FASES	CREME (A/O)		GEL CREME (O/A)	
	Componente	Composição (%)	Componente	Composição (%)
Lipófila	Álcool Cetoesteárico	10,0	Álcool Cetílico	2,0
	Óleo de Amêndoa	6,0	BHT – Butilhidroxitolueno	0,5
	Óleo de Andiroba	3,0	Óleo de Amêndoa	5,9
	Óleo de Citronela	1,0	Óleo de Andiroba	3,0
	Polawax	2,0	Óleo de Citronela	1,0
	Tween 80	3,0	Tween 80	3,4
Hidrófila	Água destilada	75,0	Água destilada	78,7
			Carbopol	0,6
			Glicerina	4,9

Nas formulações preparadas, foi realizado teste de centrifugação como estudo preliminar de estabilidade da amostra por 30 min a 3000 rpm, segundo Isaac

(2008) este pode ser considerado um teste orientativo no desenvolvimento de produtos.

A ocorrência de separação de fases indica que a emulsão não era estável. A não ocorrência de separação de fases no teste de centrifugação não indica que é estável, por isso foi realizado o estudo acelerado de estabilidade, que consiste nos testes de pH, centrifugação, ciclos de congelamento e descongelamento, densidade e espalhabilidade, nas condições ambiente (20-25°C), geladeira (5±2°C) e estufa (45±2°C) num período de 28 dias. Além das características organolépticas: cor, odor e aspecto, para definição de possíveis instabilidades.

As duas formulações foram preparadas em apenas uma batelada e separadas em 3 partes para o armazenamento.

4.2 TESTE DE ESTABILIDADE

4.2.1 Características Organolépticas

As características organolépticas foram verificadas durante 28 dias nas duas formulações preparadas e nas três condições de armazenamento. No início dos testes o creme apresentava cor branca e fosca, com aspecto rígido como o de uma pomada, tornando-se cada dia mais rígido na temperatura ambiente e apresentando a formação de uma película a partir do 15º dia apenas na amostra mantida a 45°C. Manteve um cheiro característico dos óleos essenciais de Andiroba e Citronela com predominância do óleo de Andiroba até o fim dos testes.

O endurecimento da camada superior do creme mantido na estufa indicou uma alta evaporação dos componentes hidrofílicos, o que ocorre mais intensamente na superfície, com isso, aumentando a concentração dos componentes menos voláteis (SOUZA; FERREIRA, 2010). Constatando-se a afirmação com a formação de pequenas gotículas na parte interna da tampa.

O gel creme apresentava cor branca e brilhosa, com aspecto gelatinoso e as mesmas características de odor que o creme, pois tinha a mesma quantidade de

óleos, porém percebeu-se a acentuação do cheiro do óleo de Andiroba. Durante a pesquisa ele passou para uma coloração amarelada que permaneceu até o fim dos testes.

A exposição à radiação luminosa pode alterar significativamente a cor e o odor do produto e levar a degradação de ingredientes da formulação (BRASIL, 2004). Os produtos foram expostos à luz ultravioleta por um período de 8h e no fim não apresentaram mudanças de aspecto, cor e odor.

Como a exposição à radiação luminosa as amostras não sofreram nenhuma alteração, tanto a modificação do odor quanto a cor pode ter ocorrido, provavelmente, por uma contaminação microbiana (ISAAC *et al.*, 2008).

4.2.2 Análises Físico-Químicas

4.2.2.1 Ciclos de Congelamento e Descongelamento e Centrifugação

A centrifugação e os ciclos de congelamento e descongelamento indicam a estabilidade nas condições extremas propostas. Foram realizados testes semanais durante os 28 dias de teste. Com relação ao teste de centrifugação todos os resultados obtidos foram ausentes de qualquer sinal de separação de fases, ou seja, não teve nenhum indício de instabilidade como floculação, inversão de fase ou (AULTON, 2005). Já ao teste de centrifugação, ele é indicativo de estabilidade apenas quando associado a um conjunto de testes (ANDRADE, 2008)

Floculação ou coalescência é quando aparece um filme interfacial devido à interação de forças atrativas e repulsivas. A proporção entre os volumes das fases é um fator que contribui para o tipo de emulsão formada, a inversão de fase pode ocorrer na tentativa de incorporar quantidades excessivas da fase dispersa, podendo causar até a quebra da emulsão. *Creaming* ou cremeação é a formação de uma camada cremosa na superfície da emulsão, que ocorre pela diferença das densidades entre as fases.

A Tabela 4 a seguir apresenta os resultados visuais dos ciclos de congelamento e descongelamento.

Tabela 4. Resultados do ciclo de congelamento e descongelamento.

AMOSTRAS	TEMPERATURA (°C)					
	40	-5	45	-5	50	-5
CREME	N	N	N	LM	LM	LM
GEL CREME	N	N	N	N	N	N

Legenda: N – Normal; LM – Levemente Modificado;

O início de instabilidade ocorrido no 4º ciclo, que estava mantido a -5°C, foi presenciado juntamente com o endurecimento da camada superior do creme na estufa, porém a instabilidade não foi concretizada nem nos testes de centrifugação.

No trabalho realizado por Frange (2009) onde avaliava a estabilidade de uma emulsão O/A, também foram estáveis no teste de centrifugação não indicando nenhuma instabilidade como *creaming*, muito menos separação de fases.

4.2.2.2 Avaliação do pH

O valor do pH é um importante parâmetro de monitoramento da estabilidade das emulsões, pois a alteração do mesmo indica a ocorrência de reações químicas que podem comprometer a qualidade do produto final (ANDRADE, 2008). O pH da emulsão deve garantir a estabilidade dos ingredientes da formulação, sua eficácia e segurança, bem como ser compatível com a finalidade desejada (FRANGE; GARCIA, 2009).

O pH dos produtos cosméticos varia em função da sua aplicabilidade, pois o pH cutâneo pode variar de acordo com a região do corpo. Assim, produtos com uma permanência prolongada sobre a pele devem ter um pH de 4,0 a 7,0, sendo que o pH deve se aproximar ao máximo do pH cutâneo, que varia de 4,5 a 5,5 (REBELLO; BEZERRA, 2001).

Observando a realização do teste de pH em relação as diferentes condições de armazenamento em ambas as amostras, o creme e o gel-creme apresentaram diferença entre eles desde a sua preparação, podendo ser observado na Figura 7.

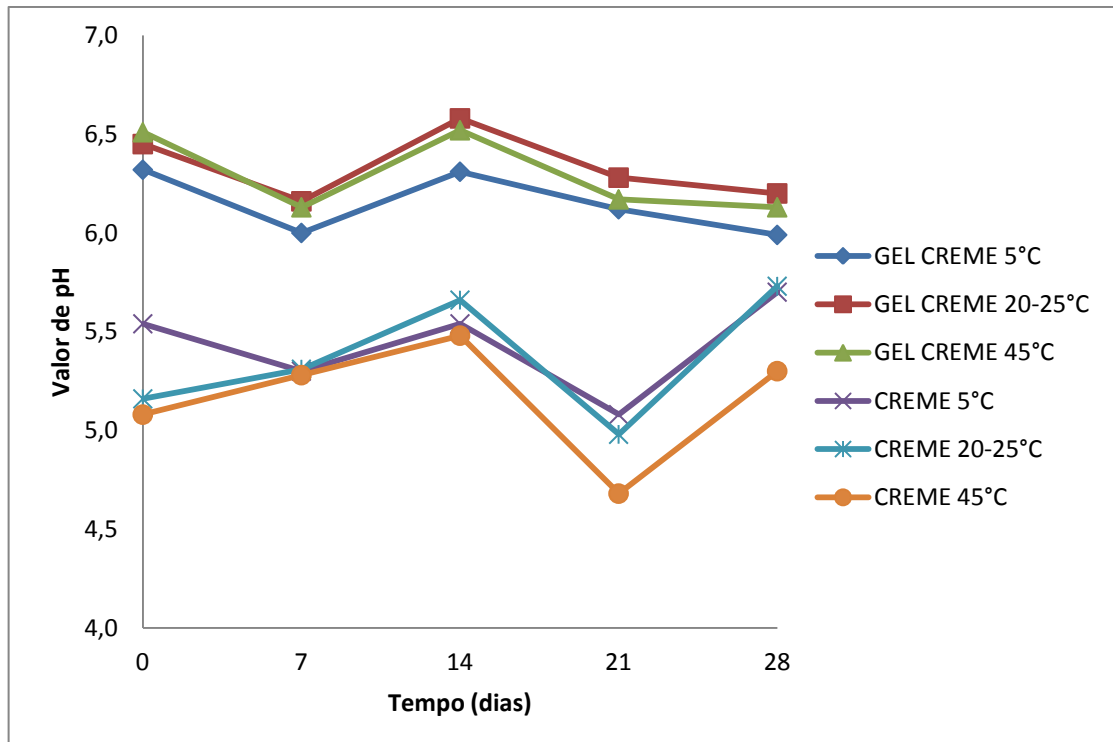


Figura 6. Valores de pH encontrado das amostras de creme e gel-creme nas três condições ambientais.

Desde o início dos testes o pH das emulsões encontravam-se de acordo com o pH ideal para um produto de permanência na pele, sendo entre as amostras de creme e gel creme muito diferentes. Porém nas três condições em que as formulações foram expostas, o seu pH variou da mesma forma, com isso, conclui-se que, independente de onde a emulsão vai ser armazenada, ocorrerá as mesmas reações químicas. O mesmo ocorreu com Mendonça (2009), onde as formulações, independente das condições propostas, elas tenderam ao mesmo valor, variando dentro do limite aceitável de 10%.

Para o creme a análise estatística feita com as médias da amostra mantida em geladeira e as médias da amostra mantida em estufa indicam que elas diferem a

5% de significância, mas estão dentro do limite aceitável, já para o gel-creme nenhuma das amostras teve uma diferença estatística.

O pH mais baixo encontrado no tempo 21 para o creme em todas as condições ambientais pode representar uma oxidação da fase oleosa (FRANGE; GARCIA, 2009), a degradação de qualquer composto presente na amostra (ISAAC *et al.*, 2008), ou a existência de uma maior quantidade de água livre no sistema (ANDRADE, 2008) mas como este pH baixo foi uma exceção considerando todos os outros tempos, pode ter ocorrido uma falha instrumental. O mesmo ocorreu no estudo de Andrade (2008), que também desenvolveu formulações com óleo de andiroba, no 15º dia de estudo o pH das amostras abaixaram significativamente, porém não se mantiveram nos tempos posteriores.

No Tempo 7, tanto para o creme quanto para o gel-creme, as leituras para o pH nas diferentes condições ambientais foram as que tiveram menos diferença entre elas, já a maior diferença para o creme foi detectada no Tempo 0, e para o gel-creme no Tempo 14.

4.2.2.3 Avaliação da Densidade

A presença de ar pode alterar cor, odor e desestabilizar a emulsão. De acordo com Bezerra (2001), com a densidade é possível detectar a incorporação de ar no produto, ou seja, se a densidade diminui quer dizer que houve a incorporação do ar. Os resultados obtidos para a densidade das emulsões preparadas encontram-se na Figura 8.

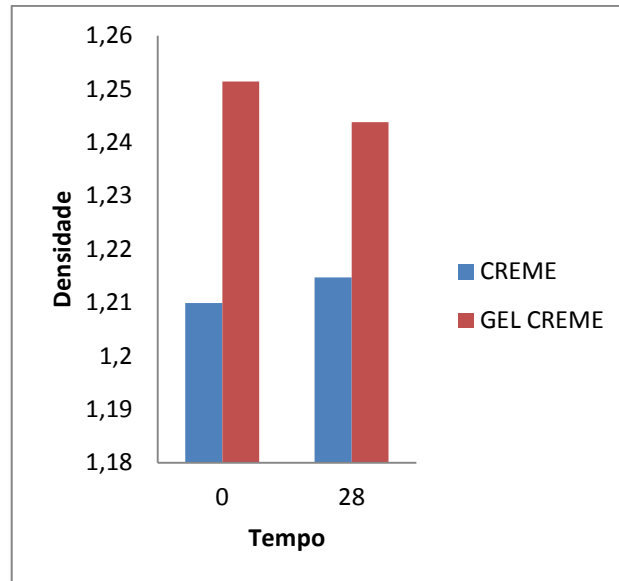


Figura 7. Resultado da densidade nos Tempos 0 e 28 dias.

A diferença de densidade encontrada nas duas formulações no início e no fim dos testes representa a incorporação de ar no gel-creme e a evaporação de corpos hidrofílicos no creme, pois gera uma concentração dos corpos mais densos (REBELLO, 2001).

Isaac (2008) comparou fitocosméticos por análises físico-químicas e os seus resultados de densidade diminuíram para temperatura de -5°C e aumentaram para 45°C . As emulsões foram estáveis e estatisticamente não apresentaram variação significativa, assim como os resultados encontrados neste trabalho.

4.2.2.4 Análise da Espalhabilidade

As características de espalhamento sobre a pele de uma emulsão é importante tanto do ponto de vista sensorial, como de eficácia (ISAAC *et al.*, 2008). Os resultados para o teste de espalhabilidade estão presentes na Figura 9.

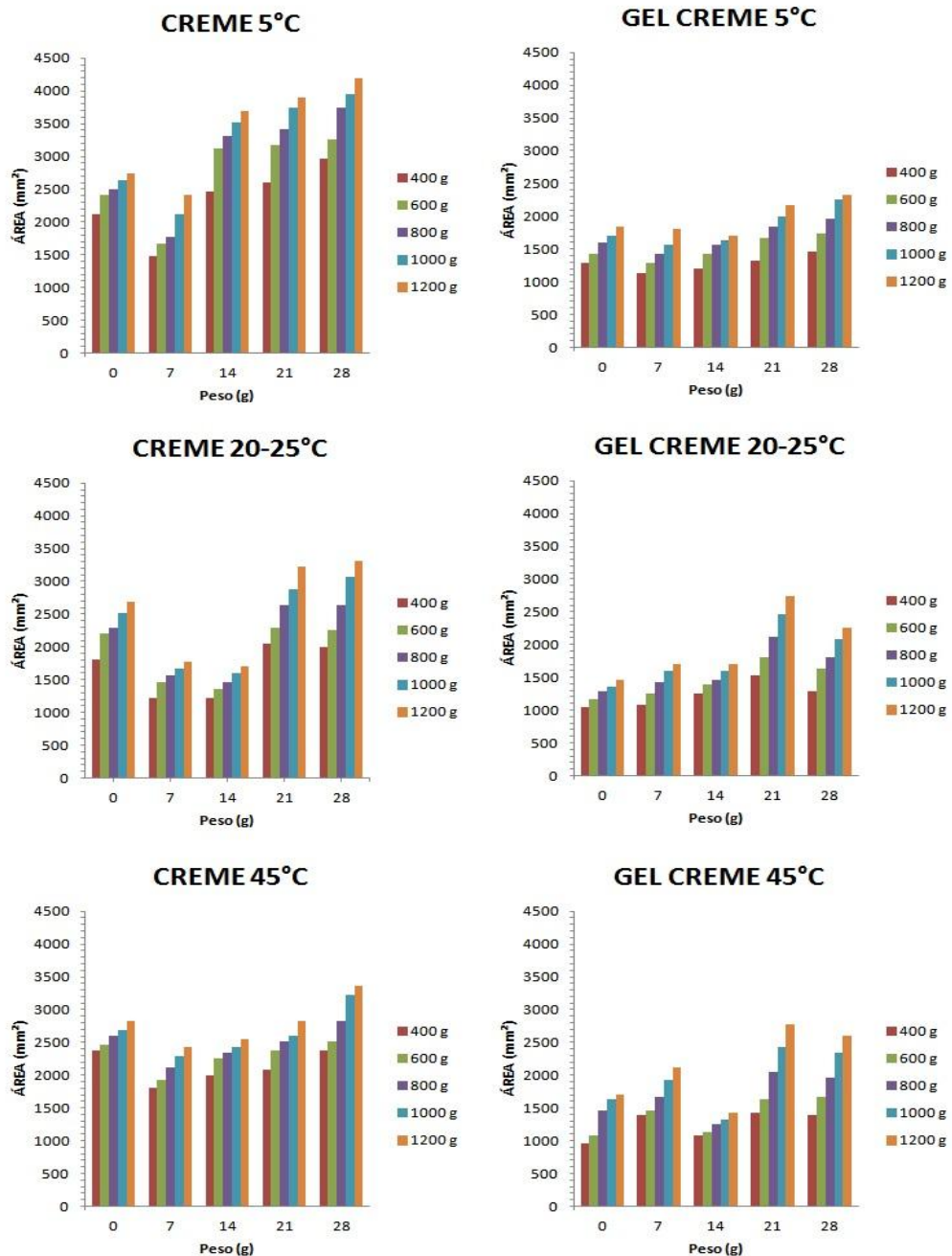


Figura 8. Área de espalhabilidade das amostras de Creme e Gel Creme nas três condições ambientais.

Observa-se que o creme tem uma tendência a se espalhar mais que o gel-creme, principalmente o mantido a geladeira. O creme mantido à geladeira teve um aumento da espalhabilidade muito maior que os outros, provavelmente devido a amostra ser mais estável a 5°C que as temperaturas mais altas.

No Tempo 0 as duas emulsões tem um comportamento parecido nas diferentes condições que foram propostas, pois ela ainda não foi afetada pelas condições propostas. Nos diferentes tempos, o gel-creme sempre esteve abaixo do creme, mas muito mais estável, pois em seu gráfico percebe-se que as linhas estão cada vez mais próximas, não diferindo a espalhabilidade conforme a condição ambiental submetida. Na Tabela 4 a seguir pode-se comparar a espalhabilidade no início e no fim dos testes.

Tabela 5. Resultados da área de espalhamento nos tempos 0 e 28 dias.

AMOSTRAS (20-25°C)	TEMPO 0				TEMPO 28			
	400 g		1200 g		400 g		1200 g	
	MAX.	MIN.	MAX.	MIN.	MAX.	MIN.	MAX.	MIN.
CREME (mm²)	2400	1840	2830	2680	2970	2000	4180	3320
GEL CREME (mm²)	1210	960	1850	1450	1450	1280	2600	2250

Percebe-se inicialmente que no peso de 400g o creme tem praticamente o dobro de área espalhada que o gel-creme e que essa diferença ainda ocorre no tempo final, sendo que essa diferença diminui conforme aumenta o peso sobre as emulsões. O comportamento das formulações foi parecido nos dois tempos observados, tendo em vista que nas três condições ambientais eles mantiveram a mesma tendência.

Realizando a estatística pelo método ANOVA em nível de 5% para o Tempo 0, indicou que as médias não são diferentes entre si. A estatística também foi realizada para as médias do Tempo 28, que em nível de 5% de significância também não se diferiram.

Comparando do início ao fim dos testes as amostras, tanto creme quanto gel-creme, teve uma espalhabilidade bem maior, ou seja, o tempo é um fator importante para o aumento deste parâmetro.

5 CONCLUSÕES

Atualmente, as indústrias estão facilitando a vida das pessoas unindo produtos necessários para a saúde da pele, como hidratantes, protetores solar, produtos para limpeza, antioxidantes e também repelentes.

O desenvolvimento das formulações com a adição dos óleos essenciais de Andiroba e Citronela, que possuem propriedades repelentes, foi o objetivo deste estudo. Por meio dos testes realizados podemos observar que é possível a incorporação dos óleos essenciais de Andiroba e Citronela tanto em um creme como em um sistema gel-creme. Muitos estudos já foram feitos comprovando a eficácia desses óleos em razão das suas propriedades medicinais.

Duas das formulações preparadas foram submetidas ao teste de estabilidade. Avaliando as características físico químicas e organolépticas das emulsões desenvolvidas, percebeu-se que os resultados dos parâmetros estão de acordo com o desejável para produtos aplicáveis na pele. Estatisticamente os resultados não foram diferentes, sendo um ponto positivo para as emulsões.

Com o estudo da estabilidade pôde-se perceber que a formulação do gel-creme foi mais estável, porém para a sua eficácia e comercialização é necessário um tempo de pesquisa maior e outros testes como viscosidades. O creme necessita dos mesmos requisitos além de uma reformulação para solucionar os problemas encontrados. O gel creme teve sua estabilidade menos afetada que o creme, sendo assim a melhor formulação desenvolvida.

REFERÊNCIAS

ALLEN Jr, L. V.; POPOVICH, N. G.; ANSEL, H. C. **Formas Farmacêuticas e Sistemas de Liberação de Fármacos**. Porto Alegre: Artmed, 2007.

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

ANTONIO, M. E. C. O. **Permeação Cutânea In Vitro Como Ferramenta Auxiliar para O Estudo De Formulações Semi-Sólidas De Cetoconazol Para Aplicações Tópicas**. Dissertação (Pós Graduação em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Paraná, 2007. Disponível em: <http://www.livrosgratis.com.br/arquivos_livros/cp039567.pdf>. Acesso em: 06 out. 2014.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos: Teoria e Prática**. Viçosa: UFV, 2001.

AULTON, M. E. **Delineamento de formas farmacêuticas**. Porto Alegre: Artmed, 2005

BAKKALI, F.; AVERBECK, S.; AVERBECK, D.; IDAOMAR, M. Biological Effects of Essential Oils: A Review. **Food Chemical Toxicology**, v. 46, p. 446 – 475, 2008.

BIZZO, H. R.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. Óleos essenciais no Brasil: Aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Química Nova**, v.32, n.3, p.588-594, 2009.

BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Farmacopéia Brasileira**, 5.ed. v.2. Brasília: ANVISA, 2010.

BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Guia De Estabilidade de Produtos Cosméticos**. Brasília: ANVISA, 2004.

BTH, Dossiê Antioxidante. **Food Ingredients Brasil**, n.6, 2009. Disponível em: <<http://www.revista-fi.com/>>. Acesso em: 25 Out, 2014.

CALIXTO, J. B. Biodiversidade Como Fonte De Medicamentos. **Ciencia e Cultura**, v. 55, n. 3, p. 37-39, São Paulo, 2003

CASTRO, L. H.; SANTOS, O. P.; BIAGGIO, R. M.; BELTRAME Jr., M. **Extração e Estudo De Óleos Essenciais Da Semente Da Andiroba**. São José dos Campos, 2006. Disponível em: <http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2007/trabalhos/exatas/epg/EPG00309_02O.pdf>. Acesso em: 20 mar. 2013.

CHAMPALAL, Ka. D.; PODDAR, S. S.; *Current Status Of Ophthalmic In-Situforming Hydrogel*. **International Journal of Pharma and Bio Sciences**, v. 3, n. 3, p. 372-388, Julho, 2012.

CHE DIN, N. B. **Extraction of essential oils from jasmine flower using supercritical CO₂ co-solvent extraction**. 37f. Monografia (Mestrado em Engenharia

Química) – Faculty of Chemical & Natural Resources Engineering, University College of Engineering & Technology Malaysia, 2006. Disponível em: <http://umpir.ump.edu.my/580/1/Norulshahida_Binti_Che_Din.pdf>. Acesso em: 18 fev. 2013.

CHORILLI, M.; CAMPOS, G. R.; BOLFARINI, P. M. L. Desenvolvimento e Estudo da Estabilidade Físico-Química de Emulsões Múltiplas A/O/A E O/A/O Acrescidas de Filtros Químicos e Manteiga de Karité. ***Latin American Journal of Pharmacy***, v. 28, n. 6, p. 936-940, 2009.

CHORILLI, M; UDO, M. S.; CAVALLINI, M. E.; LEONARDI, G. R.; Desenvolvimento e estudos preliminares de estabilidade de formulações fotoprotetoras contendo Granlux GAI-45 TS®. ***Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada***, v.27, n.3, p. 267-264, 2006.

EL BLOG DE LA PIEL. Disponível em:< <http://www.elblogdelapielsana.org/winning-the-battle-against-skin-dehydration/>> Acesso em: 04 dez. 2014

FERRARI, M.; OLIVEIRA, M. S. C; NAKANO, A. K.; ROCHA-FILHO, P. A. Determinação do fator de proteção solar (FPS) *in vitro* e *in vivo* de emulsões com óleo de andiroba (*Carapa guianensis*). ***Revista Brasileira de Farmacognosia***, v. 17, n. 4, p 626-630, 2007.

FONSECA, A.; PRISTA, L. N. **Manual de Terapêutica Dermatológica e Cosmetologia**. São Paulo: Roca, 2000.

FRANGE, R. C. C.; GARCIA, M. T. J.; Desenvolvimento de emulsões óleo de oliva/água: avaliação da estabilidade física. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 30, n. 3, p.263-271, 2010.

GIL, E. S. **Controle Físico-Químico De Qualidade De Medicamentos**. Pharmabooks, 2010.

GILMAN, A. G. **As Bases farmacológicas da terapêutica**. Tradução da 10.ed, Rio de Janeiro, 2005

GRUZDYEV, G. S.; ZINCHENKO, V. A.; KALININ, V. A.; SLOVTSOV, R. I. **The Chemical Protection Of Plants**. Moscou: Mir Publishers, 1983.

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. **Revista de Ciências Farmacêuticas básica e Aplicada**, v. 29, n. 1, p 81-96, 2008.

LORENZI, H.; MATOS, F. J. A. **Plantas Medicinais no Brasil**. Nova Odessa, SP: Instituto Plantarum, 2008.

MENDONÇA, C. C.; SILVA, I. C. L.; RODRIGUES, K. A.; CAMPOS, M. A. L.; MEDEIROS, M. C. M.; CASTELI, V. C.; FERARI, 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*. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v.30, n.1, p 35-46, 2009.

MIRANDA Jr, R. N. C. **Avaliação da atividade antiplasmódica *in vitro* dos óleos de Andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.) e Pimenta-de-macaco (*Piper aduncum* L).** Dissertação (Especialização em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Federal Do Pará, Instituto De Ciências Da Saúde, Programa De Pós-Graduação Em Ciências Farmacêuticas, 2010. Disponível em: <<http://www.ufpa.br/ppgcf/arquivos/dissertacoes/dissertacaoAno2010-RaimundoNonatoCardosoMirandaJunior.pdf>> Acesso em: 25 fev. 2013.

MORAIS, G. G. **Desenvolvimento e avaliação da estabilidade de emulsões O/A com cristais líquidos acrescidas de xantina para tratamento da hidrolipodistrofia ginóide (celulite).** Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – USP, Ribeirão Preto, 2006.

NEVEZ, Orlando. S. C.; BENEDITO, Daniela da S.; MACHADO, Rodrigo V.; CARVALHO; Janice G. de. Crescimento, Produção de Matéria Seca e Acúmulo De N, P, K, Ca, Mg e S na Parte Aérea de Mudas de Andiroba (*Carapa Guianensis* Aubl.) Cultivadas em Solo de Várzea, em Função de Diferentes Doses de Fósforo. **Sociedade de Investigações Florestais**, v. 28, n. 3, p. 343-349, 2004.

OLIVEIRA, W. A. de; PEREIRA, F. O.; LUNA, G C. D. G.; LIMA, I. O.; WANDERLEY, P. A.; LIMA, R. B. de; LIMA, E. O. Antifungal Activity Of *Cymbopogon Winterianus* Jowitt Ex Bor Against *Candida Albicans*. **Brazilian Journal of Microbiology**, v.42, p. 433-441, 2011.

OLIVO, C. J.; CARVALHO, N. M.; SILVA, J. H. S.; VOGEL, F. F.; MASSARIO, P.; MEINERZ, G.; AGNOLIN, C.; MOREL, A. F.; VIAU, L. V. Óleo De Citronela No Controle De Carrapatos Bovinos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 2, p 406-410, 2008.

PEGADO, R. M.; ALVES, D. W. S.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A. **Estudos de Novos Emulsificantes Visando a Obtenção de Emulsões com Óleos Bifásicos Naftênicos**. CD-Rom do 2º congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e gás; Rio de Janeiro - RJ, 2003.

PEREIRA, F. O. **Atividade antifúngica do óleo essencial de *Cymbopogon winterianus* Jowitt ex Bor Sobre Dermatófitos do tipo *trichophyton***. Dissertação (Mestrado em Produtos Naturais e Sintéticos Bioativos) - Universidade Federal da Paraíba, 2009. Disponível em: <http://btd.d.biblioteca.ufpb.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=437>. Acesso em: 19 mar. 2013

RASHID, M. F. S. **Extraction Of Essential Oils From Jasmine Flower Using Solvent Extraction Method**. Monografia (Especialização em Engenharia Química) - Faculty of Chemical & Natural Resources Engineering, University College of Engineering & Technology Malaysia, 2006. Disponível em: <http://umpir.ump.edu.my/577/1/Mohd._Faisal_Sulong%40A_Rashid.pdf>. Acesso em: 15 fev. 2013.

REBELLO, T.; BEZERRA, S. V. **Guia de Produtos Cosméticos**. São Paulo: Editora SENAC São Paulo, 2001.

REIS, C. **Avaliação da Capacidade Emulsificante de Gelatina Acilada**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, jun. 2011. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=000797030>>. Acesso em: 15 mar. 2013

REVISTA VIVA SAÚDE. Disponível em: <<http://revistavivasaude.uol.com.br/saude-nutricao/0/artigo27286-2.asp>>. Acesso em: 25 mar. 2013.

RIBAS, J.; CARREÑO, A. M. Avaliação do uso de repelentes contra picada de mosquitos em militares na Bacia Amazônica. **Anais Brasileiro de Dermatologia**, v. 85, n. 1, p. 33-38, 2010.

RIBEIRO, C. J. **Cosmetologia Aplicada a Dermoestética**. São Paulo: Pharmabooks, 2006.

SANTOS, L. V. **Emulsificantes – modo de ação e utilização nos alimentos**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química de Alimentos) – Universidade Federal de Pelotas, 2008. Disponível em: <<http://quimicadealimentos.files.wordpress.com/2009/08/emulsificantes-e28093-modo-de-acao-e-utilizacao-nos-alimentos.pdf>>. Acesso em 19 mar. 2013.

SCHERER, R.; WAGNER, R.; DUARTE, M.C.T.; GODOY, H.T. Composição e atividades antioxidante e antimicrobiana dos óleos essenciais de cravo-da-índia, citronela e palmarosa. **Revista Brasileira Plantas Mediciniais**, Botucatu, v.11, n.4, p.442-449, 2009.

SILVA, A. C.; SOARES, E P ; FIGUEIREDO, A. S. ; SANTOS, I C C ; CAMARAO, H ; AZEDO, A D . Influência do Surfactante Não-Iônico Tween-80 na Atividade de Lignina-Peroxidase (Lip). **62ª Reunião Anual da SBPC**, 2010, Natal, 2010. Disponível em: < <http://www.sbpcnet.org.br/livro/62ra/resumos/resumos/443.htm>>. Acesso em: 02 Nov. 2014.

SILVA, F. **Óleo essencial e conservação pós-colheita do manjeriço (*Ocimum basilicum* L.) em dois horários e duas épocas de colheita**. Tese (Especialização em Fitotecnia) – Universidade Federal de Viçosa, 2000. Disponível em:

<<http://alexandria.cpd.ufv.br:8000/teses/fitotecnia/2000/155443f.pdf>>. Acesso em: 19 Mar. 2013.

SOUZA, V.B.; FERREIRA, J.R.N. Desenvolvimento e estudos de estabilidade de cremes e géis contendo sementes e extratos do bagaço da uva Isabel (*Vitis labrusca* L.). **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 31, n. 3, p.217-222, 2010.

SUPERAMANIAM, T. A/L. **Extraction Of Essential Oils From Jasmine Flower Using Solvent Extraction Method: A Study Of Feed Ratio Effects**. Tese (Graduação em Engenharia Química) - Faculty of Chemical & Natural Resources Engineering, University Malaysia Pahang, mai, 2008. Disponível em: http://umpir.ump.edu.my/605/1/Extraction_of_Essential_Oils_From_Jasmine_Flower_Using_Solve.pdf. Acesso em: 15 ma. 2013.

THOMPSON, J. E. **A Prática Farmacêutica na Manipulação de Medicamentos**. Porto alegre: Artmed, 2006.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. Sistema de Bibliotecas. **Normas para elaboração de trabalhos acadêmicos**. Curitiba: Editora da UTFPR, 2009.

WARE, G. W. **Fundamentals of Pesticides**. California: Thomson Publications, 1986.

ZANIN, S. M. W.; MIGUEL, M. D.; CHIMELLI, M. C.; OLIVEIRA, A. B.; Determinação do equilíbrio hidrófilo-lipófilo (EHL) de óleos de origem vegetal. **Visão Acadêmica**, Curitiba, v.3, n.1, p. 13-18, Jan-Jun, 2002.