DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE EMULSÕES CONTENDO CRISTAIS LÍQUIDOS À BASE DE ÓLEO DE ROSA MOSQUETA

B. M. S. de Sá[1], A. V. S. Mafra[2], V. Steffen[2], T. G. Rauen[2], A. R. Duarte[2]

[1]Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Brasil (bianca.muniz98@outlook.com)
[2]Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Brasil

O objetivo desse trabalho foi obter emulsões O/A contendo óleo de Rosa Mosqueta, Crodafos CES® e água destilada (RMC) com e sem o aditivo de silicone *PEG-12 Dimethicone* (RMCS). As formulações apresentaram fases líquido-cristalinas lamelares, mais evidente na emulsão aditivada. As duas amostras se mantiveram estáveis durante todo o processo de centrifugação e a emulsão sem a aditivação apresentou maior resistência a temperatura. As emulsões exibiram caráter ácido durante os testes de pH.

Palavras-chave: cristais líquidos; emulsões; óleo de rosa mosqueta; propriedades físico-químicas.

INTRODUÇÃO

Os cristais líquidos (CLs) fazem parte da categoria dos fluidos complexos, que são fluidos com propriedades de auto organização. Estes são formados por fases distintas de estruturas condensadas, ou ainda, por um conjunto de moléculas que compreendem um fluido de formato anisotrópico, logo, apresentam propriedades sólidas e líquidas. Por este motivo, também podem ser chamados de mesofases (Barros; Diniz; Oliveira, 2018).

O interesse no estudo de cristais líquidos tem aumentado durante as últimas décadas devido às suas propriedades diferenciadas, sendo esse decorrente de aspectos da física básica, química e até da biologia. Do ponto de vista acadêmico, pode-se destacar o estudo de transições de fase e forças intermoleculares (Bechtold, 2005). Na biologia, os cristais líquidos são muito importantes na matéria viva, por exemplo, o DNA, que se comporta como um líquido cristalino, além de serem utilizados como sistemas modelo para biomembranas. No universo tecnológico, os CLs são aplicados, comumente, em displays (LCDs), sensores e dispositivos eletroluminescentes, assim como em sabões e detergentes, lubrificantes, indústria de alimentos e na área de cosméticos (Kumar, 2011).

Tendo em vista a interdisciplinaridade que abrange a pesquisa de cristais líquidos, a cosmetologia traz embutido o estudo de emulsões e fases cristalinas como possíveis sistemas de liberação de fármacos na superfície cutânea. Juntamente, o interesse do consumidor e o desenvolvimento de novas tecnologias cosmética e farmacêutica possibilitaram o surgimento de novos sistemas com características particulares e capazes de veicular ativos de maneira diferenciada de liberação otimizada com aplicação em diversas áreas. Dentre as emulsões cosméticas para o cuidado da pele, sobressaem-se as emulsões contendo cristais líquidos, emulsões múltiplas e as nanoemulsões. Os cristais líquidos correspondem uma terceira fase na emulsão, devido à impossibilidade de serem definidos como fase interna e externa. Sendo que, estes podem ser encontrados em diversas emulsões e são identificados com facilidade mediante análises microscópicas sob luz polarizada, posto sua propriedade de birrefringência (capacidade de originar raios refratados a partir de apenas um raio incidente) (Andrade, 2008).

Por definição, cremes hidratantes, na forma de emulsão, são uma dispersão coloidal de um líquido em outro, que na perspectiva termodinâmica é avaliada instável, já que não é formada espontaneamente, sendo necessária a adição de agentes surfactantes (tensoativos), a qual é um fenômeno comum de auto organização molecular para atingir a estabilidade (Formariz et al., 2005). Ademais, é um sistema que, além de possuir duas fases imiscíveis, onde a fase dispersa é conhecida como fase interna ou descontínua e o meio dispersante como fase externa ou contínua, é sobretudo composto por no mínimo uma fase aquosa, oleosa e factante (Yukuyama et al., 2016). Segundo a hidrofilia e lipofilia da fase dispersante, a emulsão pode ser classificada em: água em óleo (A/O), onde a água representa a fase dispersa sob a forma de pequenas gotículas na fase oleosa, e óleo em água (O/A), onde o óleo está disperso na fase aquosa da emulsão (Diavão; Gabriel, 2009). Existem também emulsões múltiplas, que possuem uma estrutura mais complexa do que a das emulsões simples. Estas são classificadas em: água/óleo/água (A/O/A), que

possuem gotas de água dispersas em gotículas de óleo, que por sua vez, estão dispersas em outra fase aquosa, denominada de fase aquosa externa, e óleo/água/óleo (O/A/O), as quais são criadas da mesma forma (Pereira; Garcia-Rojas, 2015). Entretanto, a emulsão do tipo óleo em água (O/A) é a mais utilizada por possuir baixo conteúdo de óleos e ser mais agradável para aplicação tópica (Zanon, 2010).

A instabilidade termodinâmica do sistema é causada pela elevada tensão interfacial entre os componentes da emulsão. Assim, agentes tensoativos são adicionados ao sistema para atingir a estabilidade cinética das emulsões, diminuindo a tensão interfacial entre o óleo e a água. E também, são capazes de formar uma película interfacial com caraterísticas estéricas e eletrostáticas em volta dos glóbulos da fase dispersa (Boock, 2007). Os agentes tensoativos ou emulsificantes são formados por moléculas anfifílicas, que possuem solubilidades diferentes quando estão no meio aquoso (Benson et al., 2019).

A instabilidade física das emulsões ocorre através da separação de fases, que por sua vez, permite uma mudança significante na aparência, consistência, redispersibilidade e no desempenho do produto cosmético. Tal instabilidade pode ser apresentada por meio de vários mecanismos, como a cremeação, a sedimentação, a floculação ou a coalescência. Além do mais, pode resultar da instabilidade química da emulsão, como a alteração dos valores de pH, hidrólise de emulsificantes, contaminação microbiana e processos fotoquímicos. Pode ser causada ainda, pelo uso de embalagens inadequadas e inversão de fases provocada pela perda de água e decorrente variação da relação entre as fases dispersa e contínua (Morais, 2006).

Conforme as emulsões tornam-se instáveis, suas propriedades físico-químicas variam. No entanto, é possível verificar essas variâncias determinando o valor do pH, viscosidade, densidade, condutividade elétrica, umidade, tamanho da partícula, testes de centrifugação, granulometria, entre outros (Anvisa, 2004). A emulsão é considerada quimicamente estável quando mantém, dentro dos limites estabelecidos, a integridade química dos constituintes, ativos ou adjuvantes, considerados indispensáveis para a eficiência e segurança do produto (Boock, 2007). Assim, o formulador possui basicamente três principais desafios ao desenvolver emulsões: o primeiro, é obter sistemas dispersos estáveis; o segundo, é avaliar as características físicas e químicas do sistema; e o último, é avaliar a presença de cristais líquidos, o qual auxilia no efeito cosmético desejado e contribui para a estabilização da dispersão (Andrade, 2008). Diante disso, neste trabalho foram desenvolvidas emulsões contendo cristais líquidos, formuladas com água, óleo de Rosa Mosqueta, tensoativo e aditivo, evidenciando suas fases líquido-cristalinas. E considerando suas propriedades físicas e químicas, bem como seus benefícios, estas emulsões têm como finalidade o uso cosmético.

MATERIAL E MÉTODOS

Obtenção da emulsão

As emulsões foram obtidas pelo método de EPI (*Emulsion Phase Inversion*). A fase aquosa, constituída de água recém destilada, foi aquecida até 75 ± 2 °C. E a fase oleosa, constituída de óleo de Rosa Mosqueta Herbarium 98 % e Lexun's 100 % puro anteriormente homogeneizados e tensoativo (Crodafos CES®), também foi aquecida a mesma temperatura para fusão e homogeneização do composto. Em seguida, verteu-se a fase aquosa sobre a oleosa mantendo as emulsões sob agitação constante (agitador mecânico QUIMIS®) a 600 rpm até que atingissem a temperatura ambiente de 25 ± 2 °C.

Determinação das concentrações das fases oleosa/aquosa/tensoativos pelo diagrama ternário de fases

As concentrações dos componentes foram determinadas utilizando o método do diagrama ternário apresentado no trabalho de Andrade (2008). O diagrama é formado por um triângulo equilátero, no qual seus três vértices representam a 100 % dos três componentes (óleo, água e tensoativo). No início, foi construído variando as concentrações de 10 em 10 %, dessa forma, obtendo-se emulsões O/A apenas a região de maior concentração de água para cada sistema proposto. Depois de delimitar as regiões onde obteve-se emulsões com características desejáveis, o diagrama foi repetido na região de estabilidade, no entanto, variando-se de 5 em 5 % as concentrações dos componentes das emulsões. Partindo deste pressuposto, foi utilizada a relação de proporção que corresponde a 80 % de água, 10 % de óleo e 10 % de tensoativo, como mostra a Figura 1.

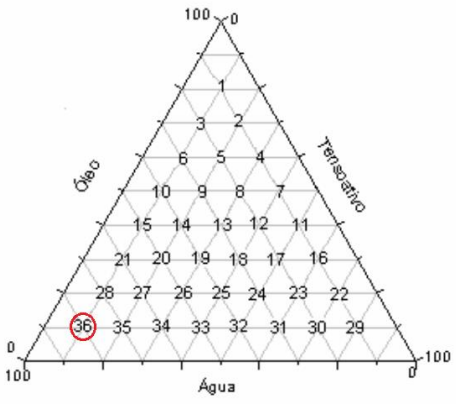

Figura 1. Esquema do diagrama ternário de fases e região de maior estabilidade das emulsões.

Incorporação do aditivo

Como aditivo, utilizou-se o derivado de silicone *Fluid 193* que corresponde a um copolímero de silicone glicol (INCI: *PEG-12 Dimethicone*). Este atua como agente emulsificante e umectante, além de reduzir a tensão superficial e ser um bom formador de espuma (informe técnico – Sabão e Glicerina).

O silicone foi incorporado no sistema emulsionado de acordo com suas propriedades de solubilidade. Logo, adicionou-se o aditivo à fase aquosa e a sua massa foi descontada da água.

Análise macroscópica das emulsões

Após vinte e quatro horas do preparo das emulsões acondicionadas em béqueres fechados com papel filme, foi realizada a análise macroscópica (estabilidade intrínseca) (Roland et al., 2003), onde foram observadas características organolépticas e homogeneidade das amostras, identificando possíveis processos de instabilidade de acordo com Ferrari et al. (2003). Sendo que, as formulações macroscopicamente estáveis foram submetidas a análise microscópica e aos testes preliminares de estabilidade.

Análise macroscópica das emulsões

Em uma lâmina coberta com lamínula, foi adicionada uma fina camada de cada emulsão para ser analisada microscopicamente sob luz normal (Microscópio Leica). Com isso, avaliou-se a homogeneidade da dispersão, bem como a presença de anisotropia. Apenas as emulsões com anisotropia foram selecionadas para dar continuidade aos estudos. Para a caracterização do tipo de fase líquido-cristalina, foi utilizado o aspecto microscópico das estruturas anisotrópicas (Tyle, 1989).

Determinação do tipo de emulsão

O tipo de emulsão (A/O ou O/A) foi determinado utilizando o teste de diluição que avalia a solubilidade da fase externa da emulsão em dois solventes, água ou óleo mineral (Davis, 1977; Prista et al., 1996). Dessa forma, adicionou-se 3 g (Balança eletrônica – Bioprecisa FA2104N) de cada emulsão em um béquer de vidro contendo 7 mL de água destilada. As amostras foram homogeneizadas com o auxílio de um bastão de vidro e o seu aspecto avaliado (Massaro et al., 2003).

Para classificação do tipo de emulsão, foram utilizados dois critérios: a emulsão O/A é caracterizada quando a mistura se apresenta com aspecto homogêneo; e a emulsão A/O é caracterizada quando a mistura se apresenta com aspecto não homogêneo, ou seja, com aparência de mistura coagulada.

A fim de confirmar os resultados, foi realizada uma contra prova adicionando-se 3 g de cada emulsão em 7 mL de vaselina líquida. As amostras também foram homogeneizadas e o seu aspecto foi avaliado seguindo os critérios de classificação de maneira oposta em relação aos apresentados acima. Sendo que, todos esses testes foram feitos em triplicata.

Teste de centrifugação

Foram pesados 5 g de cada emulsão em tubos de ensaio cônico graduado para centrífuga. Posteriormente, estes foram levados ao ensaio da centrifugação (Centrífuga – Logen MTD III PLUS) realizado em triplicada, sendo submetidos a ciclos de 1000, 2500 e 3500 rpm com duração de 15 minutos em cada rotação à temperatura ambiente (Ribeiro et al., 1996). Após o término de cada rotação, as amostras foram analisadas e classificadas conforme nomenclatura abaixo:

N: Normal (ausência de separação de fases);

LM: Levemente Modificado (sinais de separação de fases);

M: Modificado (total separação de fases).

Estresse térmico

Neste teste, também realizado em triplicata, foram adicionados 5 g de cada emulsão em béqueres ou tubos de ensaio de vidro tampados e, em seguida, submetidas ao aquecimento em banho termostático (Banho maria digital – COEL TLK 48) na faixa de temperatura de 40 ± 2 a 80 ± 2 °C, elevando a temperatura de 5 em 5 °C. As amostras permaneceram 30 minutos em cada temperatura e foram analisadas macroscopicamente visando detectar algum sinal de instabilidade no sistema emulsionado (Braconi et al., 1995). Para a classificação foi utilizada a mesma nomenclatura determinada no teste de centrifugação.

Determinação do pH

Em um béquer foram adicionados 1 g de cada emulsão e 9 g de água. Utilizando um bastão de vidro as amostras foram homogeneizadas e o valor do pH foi medido inserindo o eletrodo (pHmetro – ALFAKIT AT - 355) na solução das amostras e diretamente nas emulsões (Davis, 1977). Este teste foi realizado em triplicata.

Determinação da viscosidade

A determinação da viscosidade foi conduzida em um viscosímetro de vidro para líquidos (Viscosímetro – Cannon Fenske). Logo, utilizou-se a amostra constituída de emulsão diluída 10 vezes para realizar este experimento, tornando mais simples a manipulação do equipamento.

De acordo com o manual do viscosímetro empregado neste experimento (Instruction manual – Cannon fenske reverse flow viscosimeter), para o cálculo da viscosidade cinemática (ν), tem-se a Equação 1.

$$\nu = K\,(t - \vartheta) \qquad \textbf{(1)}$$

Onde,

ν: viscosidade cinemática ($mm^2\ s^{-1}$);

ϑ: Fator de correção ou Hagenbach-Couette corrections (HC);

K: Constante determinada pela capilaridade do equipamento (0,035);

t: Tempo de escoamento (s).

No entanto, neste caso, o fator de correção (ϑ) ou, especificamente, Hagenbach-Couette corrections (HC) não é empregado para tempos de escoamento superiores a 80 segundos, visto que foi utilizado o equipamento com capilaridade igual a 150 ou 0,77 mm. Além disso, o valor da viscosidade deve ser multiplicado pelo fator de diluição 10. Por esta razão, o cálculo da viscosidade foi realizado conforme Equação 2.

$$\nu = 10Kt \qquad \textbf{(2)}$$

A constante (K) é determinada através da capilaridade do equipamento utilizado, sendo assim, este valor é de 0,035. Além disso, o tempo de escoamento (t) das amostras foram cronometrados mantendo a unidade em segundos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Obtenção da emulsão

Visualmente, percebeu-se que a emulsão RMCS, por possuir o aditivo de silicone *PEG – 12 Dimethicone* em sua composição, obteve um aspecto brilhoso. Enquanto, a emulsão RMC obteve um aspecto opaco. Na Figura 2, é possível verificar as emulsões RMCS e RMC após manipulação.



Figura 2. Emulsão com silicone (RMCS) e sem silicone (RMC).

Análises macroscópica e microscópica das emulsões

A análise macroscópica foi feita logo após vinte e quatro horas do preparo das emulsões, onde foi verificado que macroscopicamente ambas as amostras se mantiveram estáveis e não apresentaram separação de fases. A identificação das fases mesomórficas foi realizada através da análise microscópica das emulsões. Logo, identificaram-se estruturas líquido-cristalinas do tipo lamelar nas duas formulações estudadas após as vinte quatro horas da manipulação, conforme Figura 3. As estruturas lamelares possuem nível elevado de hidratação em relação às emulsões sem cristais líquidos, devido a água livre armazenada entre as lamelas (Eccleston, 1988). Além disso, a adição do silicone não alterou o aspecto anisotrópico das emulsões.

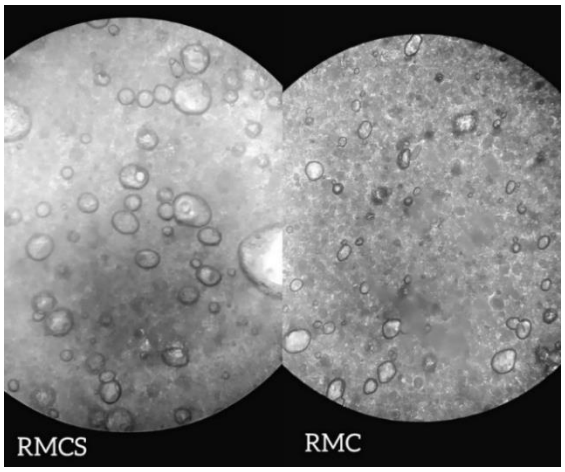

Figura 3. Fotomicrografia das emulsões após vinte e quatro horas da manipulação.

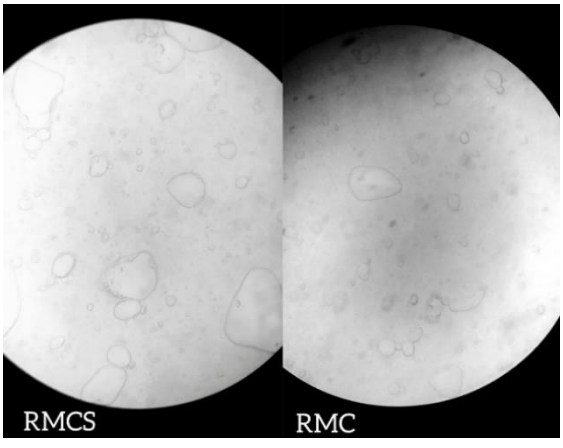

Figura 4. Fotomicrografia das emulsões após 7 dias da manipulação.

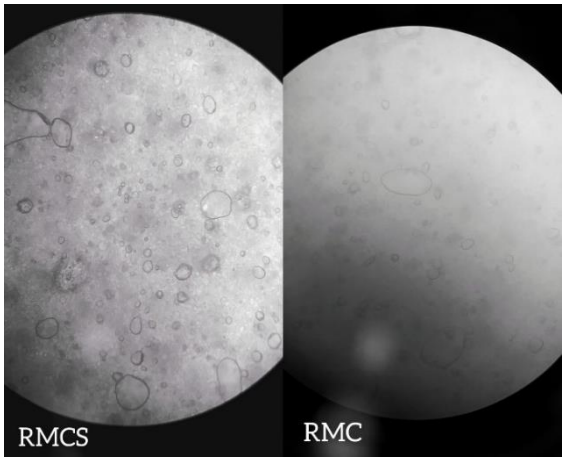

Figura 5. Fotomicrografia das emulsões após 15 dias da manipulação.

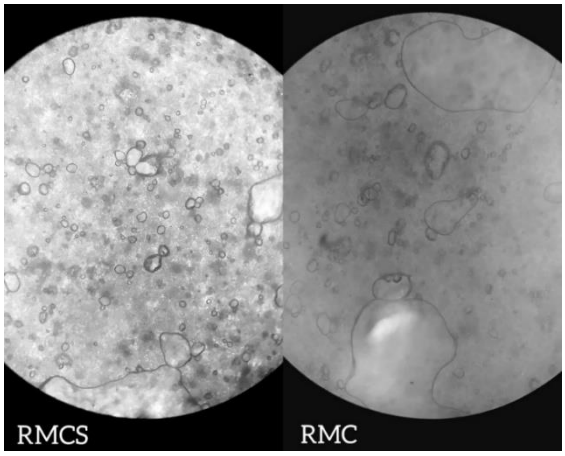

Figura 6. Fotomicrografia das emulsões após 30 dias da manipulação.

De acordo com as Figura 4, 5 e 6, observou-se que a presença de cristais líquidos foi mais evidente nas emulsões aditivadas do que nas emulsões sem a aditivação. Além do mais, a formulação com silicone (RMCS) apresentou-se com estruturas líquido-cristalinas ainda maiores após o 7° dia de análise. Por outro lado, a formulação RMC, com o passar do tempo, foi a mais alterada e caracterizada com a menor presença de cristais líquidos. Alguns derivados de silicone possuem atividades superficiais relevantes devido a energia de coesão das cadeias lipofílicas ser considerada fraca, grupos poli(dimetilsiloxano), que são constituídos por diversos grupos metila que reduzem a tensão superficial. Quando em solução ou quando se fundem, os copolímeros de silicone desenvolvem diferentes estruturas organizadas, dependendo da concentração aplicada em cada copolímero. A cadeia de poli(dimetilsiloxano) é muito flexível no estado líquido à temperatura ambiente, logo, neste caso, os copolímeros poli(oxietileno)-poli(dimetilsiloxano) são gerados dando origem a cristais líquidos em água ou em óleo. Dessa forma, estas estruturas podem ter sido formadas com o tempo, o que possibilitou a preservação dos cristais líquidos nas formulações acrescidas de silicone *PEG-12 Dimethicone* (Kunieda et al, 2001a; 2001b).

Determinação do tipo de emulsão

Através do teste de diluição, observou-se que as emulsões RMC e RMCS apresentaram-se com aspecto homogeneo quando diluídas em água destilada, e com aspecto de mistura coagulada quando diluídas em óleo mineral, sendo, neste caso, vaselina líquida. Por esta razão, estas foram consideradas emulsões do tipo O/A, o que siginifica que o óleo está disperso na fase aquosa da emulsão. Isso ocorre, pois, a parte polar e hidrofílica da micela encontra-se voltada para fora enquanto que a parte apolar e hidrofóbica encontra-se voltada para dentro. Nas Figuras 7 e 8 apresentam-se os resultados deste teste.



Figura 7. Resultado da determinação do tipo de emulsão para a amostra RMC.



Figura 8. Resultado da determinação do tipo de emulsão para a amostra RMCS.

Teste de centrifugação

As duas amostras se mantiveram macroscopicamente estáveis após vinte e quatro horas de sua preparação, sendo assim, foram submetidas ao teste de centrifugação e os resultados obtidos foram todos classificados como Normal (N). Sendo assim, foi possível observar que as emulsões preparadas não apresentaram separação de fases no teste de centrifugação, dessa forma, mantendo seu aspecto normal. Este teste pode acelerar a desestabilização simulando o período de validade do produto. Latreille e Paquin (2006) relata que, se a estabilidade é diretamente proporcional à força da gravidade, o

comportamento em longo prazo das emulsões pode ser estimado através da centrifugação em velocidades moderadas. Ou seja, a vida útil de um produto pode ser prevista pela observação de separação de fases quando submetido a diferentes condições gravitacionais (Wittern et al., 1985; Idson, 1993). Desse modo, devido a ausência de creameação ou coalescência da fase dispersa, supõe-se que as formulações, em condições normais de gravidade, poderão ser fisicamente estáveis. No entanto, o teste de centrifugação é um teste de triagem, sendo eficiente para pré-selecionar as emulsões que devem ser posteriormente submetidas aos testes de estabilidade acelerada e de prateleira (Anvisa, 2004).

Estresse térmico

A temperatura é um parâmetro importante a ser avaliado quando se trata da estabilidade físico-química das emulsões. Nesse sentido, utilizou-se o teste de estresse térmico proposto por Braconi et al. (1995), o qual submete as emulsões a temperaturas extremas. Os resultados do experimento encontram-se na Tabela 1.

De acordo com a Tabela 1, identificou-se que a emulsão RMC apresentou, mesmo que com diferença de apenas 5 °C, maior resistência à separação de fases com o aumento da temperatura durante este experimento, onde foi obtida a total separação de fases a 70 °C. Em contrapartida, a emulsão RMCS, apresentou-se com aspecto heterogêneo, ou seja, ocorreu a total separação de fases ao atingir a temperatura de 65 °C. Sendo que, em temperaturas inferiores a estas, as emulsões mantiveram seu aspecto normal, logo, permaneceram estáveis. Foi possível notar que, os sinais de instabilidade foram visíveis à medida que se aproximava da temperatura de fusão das matérias-primas de 75 °C, sendo esta a temperatura de homogeneização do composto. Tal instabilidade se deu através do fenômeno de coalescência, que consiste na união das gotas que possuem energia suficiente para se aglomerarem, formando, assim, uma gota maior. Esta união, por sua vez, provoca a redução da área de contato entre as fases da emulsão, o que possibilitou a formação da cremeação e a ruptura do filme interfacial (Almeida, 2012).

Tabela 1. Resultados dos testes de estresse térmico das emulsões RMC e RMCS.

Formulação	Estresse térmico (°C)								
	40	45	50	55	60	65	70	75	80
RMC	N	N	N	N	N	LM	M	M	M
RMCS	N	N	N	N	N	M	M	M	M

Nota: N – Normal (ausência de separação de fases), LM – Levemente Modificado (sinais de separação de fases) e M – Modificado (total separação de fases).

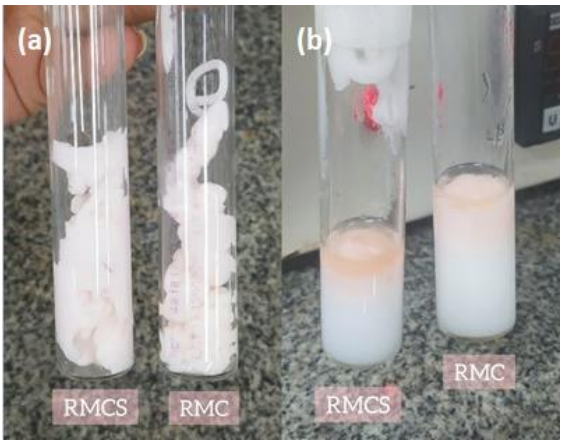

Figura 9. Ilustração das emulsões submetidas ao teste de estresse térmico. (a) antes do experimento, (b) após experimento na temperatura final de 80 °C.

Na Figura 9, é possível observar que a separação de fases da emulsão, na qual o óleo, por possuir densidade menor do que a água, se desloca para cima, regido pelo fenômeno de cremeação. Além disso, esta separação de fases conforme aumenta-se a temperatura pode estar interligada a estabilidade das emulsões, pois sistemas baseados na formação de cristais líquidos possuem maior sensibilidade a valores elevados de temperatura devido a transição de fases destas estruturas líquido-cristalinas (Santos; Rocha Filho, 2007).

Determinação do pH

A análise dos valores de pH é imprescindível para rastrear prováveis alterações que, por sua vez, possui origem intrínseca na estabilidade da formulação. A variação destes valores implica na ocorrência de reações químicas que podem comprometer a qualidade das emulsões, como decomposição química dos componentes ou formação de compostos indesejáveis (Azzini, 1999; Roland et al., 2003; Anvisa, 2004). Tendo em vista que este experimento foi realizado em triplicata, a Tabela 2 apresenta os valores de pH médio, bem como o desvio padrão associado.

Tabela 2. Valores (triplicata) de pH para as amostras RMC e RMCS.

Formulação	pH			
	1 dia	7 dias	15 dias	30 dias
RMC	3,37 ± 0,03	2,90 ± 0,15	3,35 ± 0,34	3,35 ± 0,08
RMCS	3,49 ± 0,05	3,01 ± 0,02	3,10 ± 0,06	3,30 ± 0,02

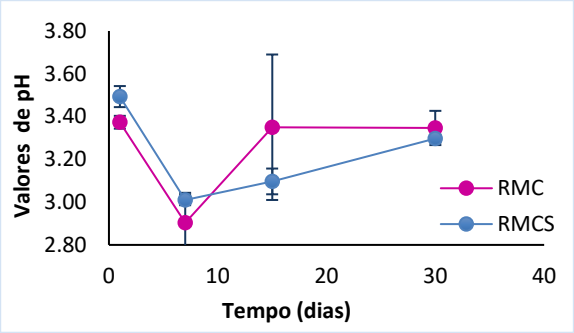

Figura 10. Valores (triplicata) de pH obtidos para as emulsões RMC e RMCS em função do tempo.

As emulsões RMC e RMCS apresentaram-se sempre com valores muito baixos de pH, ou seja, com caráter ácido. De acordo com a Figura 10, no 7° dia do experimento, para ambas as amostras, observou-se a diminuição do pH. Isso pois, quando se refere a emulsões formuladas com óleos vegetais, essa diminuição pode ser decorrente da hidrólise dos ésteres de ácidos graxos, formando ácidos graxos livres. Estes, portanto, podem indicar a estabilidade das formulações frente a condições de armazenagem distintas (Martini, 2005). Ou até mesmo, podem ter ocorrido erros experimentais durante o ensaio, sendo assim, necessário repetir o experimento. Os ácidos graxos insaturados são compostos lipídicos vulneráveis ao processo oxidativo. Sendo que, estas reações de oxidação são responsáveis por gerar odores desagradáveis e outras alterações que podem causar danos a integridade do produto, o que o torna impróprio para uso (Ramalho, 2006). Estes resultados obtidos estão de acordo com trabalhos de Andrade (2008), o qual também utilizou o tensoativo Crodafos CES®, que é um composto a base de éster fosfórico, assim, comprovando o caráter ácido da base fosfórica.

Determinação da viscosidade

A viscosidade é um dos parâmetros que compõe o estudo do comportamento reológico das emulsões. Este estudo é muito importante para o desenvolvimento de produtos, assim como em qualquer processo de análise da estabilidade física destes. Sendo que, pode ser aplicado em várias áreas, como, cosmética, farmacêutica, alimentícia, agroquímica, colas, polímeros, entre outras (Almeida; Bahia, 2003).

Podem ser identificados dois tipos de comportamentos reológicos de acordo com as características de fluxo: Newtoniano e Não Newtoniano. No Newtoniano, tem-se a água, glicerina e óleos vegetais, os quais apresentam valores de viscosidade constantes, ou seja, independente da força externa aplicada e do tempo, a relação entre o gradiente e a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional. No Não Newtoniano como xampus, cremes e loções, esta relação não é proporcional, pois conforme aumenta-se a força aplicada ocorre a alteração nos valores de viscosidade inicial podendo aumentar (fluxo dilatante) ou diminuir (fluxo plástico ou pseudoplástico) (Martin et al., 1993).

O fluxo pseudoplástico, geralmente, é o mais interessante para produtos cosméticos devido ocorrer a diminuição da resistência do material ao escoamento, com o aumento da taxa de cisalhamento ou deformação, o que possibilita o espalhamento adequado e boa cobertura sobre a pele (Boodts,

2003). Este tipo de fluxo pode apresentar uma propriedade particular, a tixotropia, a qual fornece a informação da capacidade que uma formulação possui em reconstituir sua estrutura após ser aplicada uma força, sabendo que valores elevados, por exemplo, indicam que o sistema requer um tempo maior para reconstituição da estrutura (Masson et al., 2005). Além disso, o produto tixotrópico pode assumir maior viscosidade durante o armazenamento, com valores constantes, dificultando a separação dos constituintes da emulsão (Leonardi, 2004).

Com isso, mediante as análises deste experimento, foram obtidos os tempos de escoamento (duplicata) das emulsões RMC e RMCS através da média aritmética, assim como o desvio padrão associado, e seus respectivos valores de viscosidade calculados, conforme Tabela 3.

Tabela 3. Valores (duplicata) do tempo de escoamento e viscosidade calculada das emulsões.

Tempo (dias)	Tempo de escoamento (s)		Viscosidade ($mm^2 s^{-1}$)	
	RMC	RMCS	RMC	RMCS
1	159,05 ± 13,01	321,55 ± 23,54	55,67	112,54
7	88,54 ± 0,48	256,01 ± 16,00	30,99	89,60
15	142,03 ± 6,97	157,53 ± 5,53	49,71	55,14
30	131,55 ± 2,51	543,03 ± 10,03	46,04	190,06

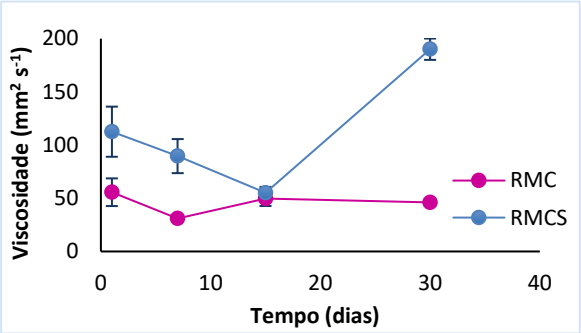

Figura 11. Representação gráfica da viscosidade em função do tempo.

Na Figura 11, foi possível observar que os valores de viscosidade não se mantiveram constantes, principalmente, para a emulsão RMCS, com tempos de escoamento muito elevados quando comparada a RMC. Dessa forma, afirmou-se a característica particular de fluidos Não Newtonianos, onde a viscosidade sofre alteração. Após 15 dias da manipulação, houve um aumento no valor da viscosidade da formulação RMCS. Este resultado pode sugerir que o sistema emulsificante aumenta a organização das estruturas microscópicas em função do tempo. Sendo assim, as emulsões que formam fases líquido-cristalinas após fabricação, apresentam aumento na viscosidade com o tempo, como foi observado. O sistema apresenta maior estabilidade devido a organização da microestrutura da emulsão e pela presença de cristais líquidos, evitando a movimentação dos glóbulos e reduzindo a ação das forças de van der Waals, as quais poderiam ocasionar a separação de fases (Tyle, 1989; Eccleston et al., 1990). De acordo com Andrade (2008), onde foi realizado a análise por um período maior, após 150 dias, as emulsões denotaram pequena diminuição nos valores de viscosidades em relação ao período de 15 dias. Além disso, através do estudo do comportamento reológico das emulsões por meio de reogramas, que relaciona tensão de cisalhamento com taxa de cisalhamento, além de análises do índice de consistência da formulação, determinou-se que as emulsões apresentaram fluxo pseudoplástico.

CONCLUSÃO

Diante das condições experimentais, pode-se concluir que os sistemas emulsionados constituídos de óleo de Rosa Mosqueta, Crodafos CES® e água destilada, sendo esta a formulação RMC, e de óleo de Rosa Mosqueta, *PEG-12 Dimethicone*, Crodafos CES® e água destilada, a RMCS, formaram cristais líquidos lamelares. Além disso, foi possível provar que a adição do silicone utilizado às emulsões não interferiu na formação das fases líquido-cristalinas, mas sim preservou os mesmos. E a utilização de um outro óleo vegetal, sendo diferente do trabalho de Andrade (2008), não apresentou alterações no desenvolvimento desta pesquisa. As formulações, quando diluídas em água, apresentaram-se com aspecto homogêneo, logo, obteve-se uma emulsão do tipo O/A. Através do teste de centrifugação, foi observado que não houve separação de fases dos constituintes da formulação, assim, mantendo seu aspecto inicial mesmo após agitação. A emulsão RMC apresentou maior resistência a separação de fases com o acréscimo da temperatura, quando submetida ao teste de estresse térmico. As duas formulações estudadas manifestaram-se com caráter ácido durante todos os dias de testes, sustentado pelo uso do tensoativo à base de éster fosfórico. E ainda, foi observado que as formulações exibem fluxo Não Newtoniano com altos valores de viscosidade característica de composições que possuem formação de cristais líquidos, e conforme literatura apresentada a fase lamelar expõe reologia pseudoplástica.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Coordenação de Estação Experimental (COEXP) e a Coordenação de Engenharia Química (COENQ) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) *Campus* Francisco Beltrão e a Croda do Brasil.

REFERÊNCIAS

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

ALMEIDA, T. C. A. **Avaliação da estabilidade de emulsões concentradas em bebidas**. 2012. f. 121. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

ANDRADE, F. F. **Desenvolvimento e avaliação de cristais líquidos obtidos em emulsões O/A à base de óleo de andiroba e éster fosfórico.** 2008. f. 151. Dissertação (Mestrado em Medicamentos e Cosméticos) - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2008.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Guia de estabilidade de produtos cosméticos**. Brasília: ANVISA, 2004. v. 1, p. 52.

AZZINI, R. G. **Desenvolvimento e avaliação "in vitro" e "in vivo" de emulsões contendo óleo de canola e ácidos carboxílicos**. São Paulo, 1999. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo.

BARROS, W. K. P.; DINIZ, C. F. D.; OLIVEIRA, J. A. N. A contribuição da física da matéria condensada, a partir dos cristais líquidos, para diminuição de impactos ambientais e reaproveitamento energético. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v. 4, n. 6, p. 2794-2800, 2018.

BECHTOLD, I. H. Cristais líquidos: Um sistema complexo de simples aplicação. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 27, n. 3, p. 333 - 342, 2005.

BENSON, H. A. E.; ROBERTS, M. S.; LEITE-SILVA, V. R.; WALTERS, K. A. **Cosmetic Formulation**: principles and practice. 1ªed., Boca Raton, CRC Press, 2019, cap. 9, p. 131.

BOOCK, K. P. **Desenvolvimento e avaliação da estabilidade física de emulsões contendo cristais líquidos e ativos hidratantes à base de manteiga de cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) ou cacau (*Theobrama cacau*)**. 2007. f. 112. Dissertação (Mestrado em Medicamentos e Cosméticos) – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2007.

BOODTS, J. B. **Estabilidade química e física de formulações dermocosméticas contendo retinaldeído.** 2003. 123 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2003.

BRACONI, F. L.; OLIVEIRA, I. S.; BARONI, M. N. F.; ROCHA FILHO, P. A. Aplicação cosmética do óleo de canola. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO E IBÉRICO DE QUÍMICOS COSMÉTICOS, 12., 1995, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Cosmetologia, 1995, p. 6-19.

CRODA®. **Crodafos CES®** - Informe técnico Croda do Brasil.

DAVIS, H. M. Analysis of creams and lotions. In: SENZEL. A. J. (ed.) NEWBURGER'S MANUAL OF COSMETIC ANALYSIS, Washington, **Association of oficial Analytical Chemists**, cap. 4, p. 32, 1997.

DIAVÃO, S. N. C.; GABRIEL, K. C. Estudo dos parâmetros físico-químicos na estabilidade de emulsões cosméticas. **Infarma**, Brasília, v. 21, n. 11/12, p. 15-20, 2009.

ECCLESTON, G. M.; BEATTIE, L. Microstructural changes during the storage of systems containing cetolstearyl alcohol/polyoxythylene alkyl ether surfactants**. Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 14, n. 15-17, p. 2499-2518, 1988.

ECCLESTON, G. M. Multiple-phase Oil-in-Water emulsions. **Journal of Society Cosmetic Chemistry**, New York, v. 41, n. 1-2, p. 1-22, 1990.

FERRARI, M.; MONTEIRO, L. C. L.; NETZ, D. J. A.; ROCHA FILHO, P. A. Identifying cosmetic forms and crystalline phases from ternary systems. **Cosmetics and Toiletries**, v. 118, n. 8, p. 61-70, 2003.

FORMARIZ, T. P.; URBAN, M. C. C.; SILVA, A. A. J.; GREMIÃO, M. P. D.; OLIVEIRA, A. G. Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. **RBCF**, São Paulo, v. 41, n. 3, p. 301-313, 2005.

IDSON, B. Stability testing of emulsions, II. **Drug & Cosm. Ind.**, v. 151, n. 2, p. 38-43, 72, 1993.

KUMAR, S. **Chemistry of Discotic Liquid Crystals:** from monomers to polymers. 1ªed., Boca Raton, CRC Press, 2011, cap. 1, p. 2.

KUNIEDA, H.; UDDIN, M. D. H.; FURUKAWA, H.; HARASHIMA, A. Phase behavior of a mixture of poly(oxyethylene)-poly(dimethylsiloxane) copolymer and nonionic surfactant in water. **Macromolecules**, v. 34, p. 9093-9099, 2001b.
KUNIEDA, H.; UDDIN, M. D. H.; HORII, M.; FURUKAWA, H.; HARASHIMA, A. Effect of hydrophilic- and hydrophobic-chain lengths on the phase behavior of A – B-type silicone surfactants in water. **J. Phys. Chem. B**, v. 105, p. 5419-5426, 2001a.

LATREILLE, B.; PAQUIN, P. Evaluation of emulsion stability by centrifugation with conductivity measurements. **Journal of Food Science**, v. 55, n. 6, p. 1666-1668, 2006.

LEONARD, G. R. **Cosmetologia aplicada**. Medfarma, 1 ed., p. 56-57, 2004.

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

MARTINI, E. **Nanoemulsões catiônicas como sistemas de liberação de oligonucleotídeos: Formulação e caracterização físico-química**. 2005. 106 f. Dissertação (Mestrado) – UFRGS, Porto Alegre, 2005.

MASSARO, R. C.; ZABAGLI, M. S.; SOUZA, C. R. F.; OLIVEIRA, W. P.; del LAMA, D. S.; ROCHA FILHO, P. A. P/W dispersions development containing liquid crystals. **Bollettino Chimico Farmacêutico**, v. 142, n. 7, p. 264-270, 2003.

MASSON, D. S.; MORAIS, G.; MORAIS, J. M.; ANDRADE, F. F.; SANTOS, O. D. H.; OLIVEIRA, W. P.; ROCHA FILHO, P. A. Polyhydroxy alcohols and peach oil addition influence on crystal formation and rheological

behavior of o/w emulsions. **Journal of Dispersion Science and Tchnology**, v. 26, p. 463-468, 2005.

MORAIS, G. G. **Desenvolvimento e avaliação da estabilidade de emulsões O/A com cristais líquidos acrescidas de xantina para tratamento da hidrolipodistrofia ginóide (celulite)**. 2006. f. 181. Dissertação (Mestrado em Medicamentos e Cosméticos) – Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006.

PEREIRA, L. J. B.; GARCIA-ROJAS, E. E. Emulsões múltiplas: formação e aplicação em microencapsulamento de componentes bioativos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 45, n. 1, p. 155-162, 2015.

PRISTA, L. N.; ALVES, A. C.; MORGADO, R. **Tecnologia farmacêutica**. 5ª ed. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, v. 1, 1996.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes usados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, v. 29, p. 755-760, 2006.

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.

ROLAND, I.; PIEL, G.; DELATTRE, L.; EVRARD, B. Systematic characterization oil-in-water emulsions for formulation design. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 263, p. 85-94, 2003.

SABÃO E GLICERINA. **Silicone DC 193** - Informe técnico. Disponível em: <https://www.sabaoeglicerina.com.br/silicone-dc-193-hidrossoluvel-para-cabelo-e-corpo-dimeticone-p7970>. Acesso em: 2 de agosto de 2021.

SANTOS, O. D. H.; ROCHA FILHO, P. A. Influence of surfactante on the thermal behavior of marigold oil emulsions with liquid crystal phases. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 33, p. 543-549, 2007.

TYLE, P. Liquid crystals and their applications in drug delivery. In: Rosoff, M. (ed.) **Controlled release of drugs**: polymers and aggregate systems. New York, VCH, cap. 4, p. 125-162, 1989.

WITTERN, K. P.; ANSMANN, A.; HUTTINGER, R.; BILLEK, D.; CHARLET, E.; HOENEN, L.; KUCZERA, K.; MOTITSCHKE, L.; QUACK, J.; SELB, K.; UMBACH, I.; WOLFF, G. Stability testing of cosmetic emulsions. **Cosm. & Toilet.**, New York, v. 100, n. 10, p. 33-39, 1985.

YUKUYAMA, M. N.; GHISLENI, D. D. M.; PINTO, T. J. A.; BOU-CHACRA, N. A. Nanoemulsion: process selection and application in cosmetics – a review. **International Journal of Cosmetic Science**, São Paulo, v. 38, p. 13-24, 2016.

ZANON, A. B. **Aspectos teóricos e práticos sobre a avaliação da estabilidade de emulsões manipuladas em farmácia.** 2010. f. 52. Trabalho de Conclusão de Curso – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.