



DANIELLE BORHER DE ANDRADE

**INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DA FASE
OLEOSA NAS PROPRIEDADES FÍSICO-
QUÍMICAS DE EMULSÕES COSMÉTICAS
COM E SEM FILTROS SOLARES
ORGÂNICOS**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Química.

Orientadora: Prof. Ana Maria Percebom

Rio de Janeiro
Setembro de 2022



DANIELLE BORHER DE ANDRADE

**INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DA
FASE OLEOSA NAS PROPRIEDADES
FÍSICO-QUÍMICAS DE EMULSÕES
COSMÉTICAS COM E SEM FILTROS
SOLARES ORGÂNICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Química.

Prof.^a Ana Maria Percebom

Orientadora

DQ - PUC-Rio

Prof.^a Aurora Pérez Gramatges

DQ - PUC-Rio

Prof. Eduardo Ricci Jr.

FF - UFRJ

Prof. Edvaldo Sabadini

IQ - UNICAMP

Rio de Janeiro, 19 de setembro de 2022.

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial, do trabalho é proibida sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Danielle Borher de Andrade

Graduou-se em Engenharia Química na Universidade Federal do Rio de Janeiro em 2016. cursou pós-graduação em Cosmetologia na Uniara em 2020. cursou MBA em Inovação na PUC-RS em 2020. Desde 2016, atua como pesquisadora em empresas privadas na área farmacêutica e cosmética. Concomitantemente, desenvolve pesquisa no Laboratório de Macromoléculas e Nanopartículas (M&NLab) da PUC-Rio, atuando principalmente na área de Físico-Química de Coloides.

Ficha Catalográfica

Andrade, Danielle Borher de

Influência da composição da fase oleosa nas propriedades físico-químicas de emulsões cosméticas com e sem filtros solares orgânicos / Danielle Borher de Andrade ; orientadora: Ana Maria Percebom. – 2022.

130 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2022.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Emulsão. 3. Emoliente. 4. Fotoproteção. 5. Cosmético. I. Percebom, Ana Maria. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus acima de tudo por ser meu refúgio em meio às dificuldades, por ser alívio, força e ânimo em todos os momentos, por me guiar em cada passo da vida e especialmente deste mestrado, onde conciliar o trabalho em empresa com o desenvolvimento de uma pesquisa de mestrado foi uma das situações mais desafiadoras que já vivenciei.

Agradeço aos meus pais, Antonio Carlos e Rachel, por todo amor e dedicação, por ensinarem por meio do exemplo o valor da disciplina, da fé e da perseverança. À minha irmã, Renata, por sempre tornar tudo mais leve e alegre. Ao meu marido e companheiro de caminhada, Oséias, por todo carinho, amor, companheirismo, parceria e compreensão pelos sábados na PUC e por esses 2 anos em que precisamos renunciar a tantas coisas em prol da conclusão do curso, por ter sido a estabilidade que eu precisava quando me sentia perdida e confusa. Essa conquista também pertence a vocês!

É com carinho que dedico aos meus avós, Antônio, Geralda, Cecília e Hélio, a minha gratidão pelo apoio incondicional, por serem meus maiores fãs e nunca me deixarem esmorecer, suas orações e palavras me sustentaram e me fortaleceram. Aos meus tios, Helinho, Fábio Alexandre, Kathre, Glaucia e Clesia, por apoiarem e incentivarem meus projetos. Aos meus primos, Daniel e Karolina, aos meus sogros, Marli e João Carlos, aos meus cunhados, Saulo, William, Willian e Kelry e aos meus sobrinhos, Filipe, Pedro e Matheus, meu agradecimento por se fazerem presentes e torcerem por mim.

Aos meus amigos e irmãos: Isabela e Diogo, Luisa e Thiago, Carol e Bruno, Lucélia e Thiago André, Fernanda e Fillype, Silvia e Aristeu, Rosane, Ana Matosinho, Edmar, Katiene, Karen e Ana Célia. Obrigada por todo suporte, por perdoarem as ausências e sempre incentivarem e se importarem com cada pequeno progresso. Meu muito obrigada ao Pr. Carlos Henrique, aos irmãos da Igreja Batista da Liberdade e especialmente à irmã Zênia por nunca se esquecer de mim em suas orações.

Às minhas gestoras, Ana Nery, Juliana, Fernanda e Anne Laure, por todo suporte, compreensão e apoio nesta jornada e ao time de formulação da Pierre Fabre do Brasil, Yasmin, Nayara, Marília e Raquel, por toda troca de conhecimento e incentivo.

Aos meus colegas do M&NLab, Thamiris, Matheus, Gabriela, Francesca, Laís, Lina, Oscar, Vitória e Stephany, por cada pequena informação que me levou a construir esta dissertação, por cada dica, experiência e discussão de resultados. Vocês não imaginam como me ajudaram!

Minha gratidão à minha professora e orientadora, Ana Percebom, por ter aceitado embarcar nessa aventura de ter uma aluna fazendo duas coisas ao mesmo tempo, por todo seu conhecimento, esforço, dedicação e alegria em fazer o que faz. Seu otimismo e entusiasmo são contagiantes e nos inspira a não desistir e fazer um trabalho cada vez melhor.

Ao CNPq, FAPERJ, à PUC-Rio e ao Departamento de Química que forneceram todo investimento e infraestrutura necessária para a realização da pesquisa. Aos professores e técnicos do DQ por compartilharem seu conhecimento e levarem os alunos a darem um passo a mais na ciência.

Aos fornecedores de matérias-primas cosméticas, IMCD, DSM e especialmente à BASF por possibilitar esta pesquisa ao contribuir com a maioria dos ingredientes utilizados. E à Anton-Paar pelo empréstimo do reômetro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Borher, Danielle; Percebom, Ana. **Influência da composição da fase oleosa nas propriedades físico-químicas de emulsões cosméticas com e sem filtros solares orgânicos**. Rio de Janeiro, 2022. 130p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O Sol é essencial para a vida na Terra e traz muitos benefícios ao homem, porém a sua incidência em excesso pode causar alguns distúrbios e doenças. A radiação solar afeta a pele, causando aumento do risco de câncer cutâneo, fotoenvelhecimento e exacerbação de dermatoses fotossensíveis. Para prevenir essas patologias, uma das opções é o uso de fotoprotetores, que geralmente são emulsões para uso tópico contendo filtros de radiação UV. Eles representam uma fatia importante do mercado de cosméticos e vêm se mostrando um segmento comercialmente promissor, além de ser um nicho relevante dentro da ciência cosmética para pesquisas e desenvolvimento tecnológico. A formulação de emulsões de fotoprotetores é complexa e pode envolver vários ingredientes como filtros orgânicos, filtros inorgânicos, emolientes, emulsionantes, umectantes, água e ainda conservantes, fragrâncias, ativos de tratamento, anti-oxidantes ou corantes, sendo cada um deles adicionado ou na fase aquosa ou na fase oleosa, a depender de sua polaridade. Dentre as substâncias que compõem a fase oleosa deste tipo de emulsão, podem-se destacar os emolientes e os filtros orgânicos. Diferentes classes de emolientes resultam em modificações físico-químicas e sensoriais dos cosméticos, que são muito relevantes para uma boa aplicação. O objetivo deste projeto é estudar a influência de diferentes composições de fase oleosa, modificando-se os emolientes utilizados nas emulsões e comparando amostras com e sem filtros orgânicos, correlacionando as características dos emolientes com os resultados experimentais de caracterização das emulsões. Estas informações possibilitarão desenvolver estratégias para maior assertividade na escolha de emolientes a serem utilizados em emulsões para fotoproteção e controlar as propriedades do produto de acordo com as necessidades do consumidor e demandas de marketing das empresas cosméticas. A metodologia consiste em preparar duas versões de conjuntos de formulações, fixando-se o tipo e concentração de emulsionante e co-emulsionante, a concentração de fase oleosa e o método de preparação. A primeira versão é um conjunto

de 7 amostras, em que se modifica a composição da fase oleosa alterando o emoliente utilizado. Já a segunda versão é outro conjunto de 7 amostras, porém com a adição de uma mistura de 3 filtros orgânicos comumente utilizados em fotoproteção. Após o preparo das amostras, são feitos testes de estabilidade e caracterização das propriedades físico-químicas através de análise visual, centrifugação, reologia, microscopia e difração de laser. Os resultados da caracterização indicam que a alteração da composição da fase oleosa por utilização de diferentes emolientes modifica o comportamento da emulsão formada. Foram encontrados diferentes perfis de distribuição de tamanhos de gota nas análises de microscopia e difração de laser, assim como diferenças nas curvas de fluxo, viscosidade e módulos de perda e armazenamento nas análises reológicas. A estabilidade preliminar também aponta que há dependência do emoliente utilizado com o tempo em que a emulsão permanece estável. Após a adição da mistura de filtros orgânicos, ocorrem mais alterações nas características das emulsões e as tendências de estabilidade são alteradas devido às interações entre os filtros orgânicos e os emolientes. Logo, o estudo permite maior previsibilidade e controle das propriedades de formulações de emulsões com ou sem filtros orgânicos.

Palavras-Chave:

Emulsão, Emoliente, Fotoproteção, Cosmético.

ABSTRACT

Borher, Danielle; Percebom, Ana (Advisor). **Influence of the composition of the oil phase on the physicochemical properties of cosmetic emulsions with and without organic filters**. Rio de Janeiro, 2022. 130p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The Sun is essential for life on Earth and brings many benefits to the human beings, but its incidence in excess can cause some disorders and diseases. Solar radiation affects the skin, causing an increased risk of skin cancer, photoaging and exacerbation of photosensitive dermatoses. To prevent these pathologies, one of the options is the use of sunscreens, which are usually emulsions for topical use containing UV filters. They represent an important part of the cosmetics market and have shown to be a commercially promising segment, in addition to being a relevant niche within cosmetic science for research and technological development. The formulation of sunscreen emulsions is complex and may involve several ingredients such as organic filters, inorganic filters, emollients, emulsifiers, humectants, water and even preservatives, fragrances, treatment actives, anti-oxidants or dyes, each one being added or in the aqueous phase or in the oil phase, depending on its polarity. Among the substances comprising the oily phase of this type of emulsion, emollients and organic filters can be highlighted. Different classes of emollients result in changes of physicochemical and sensorial properties of cosmetics, which are very relevant for a good application. The objective of this project is to study the influence of different compositions of the oil phase, modifying the emollients used in the emulsions and comparing samples with and without organic filters, correlating the characteristics of the emollients with the experimental results of emulsion characterization. This information will allow developing strategies for greater assertiveness in the choice of emollients to be used in sunscreen emulsions and to control the properties of the product according to consumer needs and marketing demands of cosmetic companies. The methodology consists of preparing two versions of sets of formulas, fixing the type and concentration of emulsifier and co-emulsifier, the concentration of the oil phase and the method of preparation. The first version is a set of 7 samples, in which the composition of the oil

phase is modified by changing the emollient used. The second version is another set of 7 samples, but with the addition of a mixture of 3 organic filters commonly used in sunscreens. After preparing the samples, stability tests and characterization of the physicochemical properties are performed through visual analysis, centrifugation, rheology, microscopy and laser diffraction. The characterization results indicate that changing the composition of the oil phase by using different emollients modifies the behavior of the emulsion formed. Different droplet size distribution profiles were found in laser diffraction analyses, as well as differences in flow curves, viscosity and loss and storage modulus in rheological analyses. Preliminary stability also indicates that the emollient used depends on the time the emulsion remains stable. After the addition of the mixture of organic filters, more changes in the emulsion properties and trends of stability occur. Therefore, the study allows greater predictability and control of the properties of emulsion formulations with or without organic filters.

Keywords:

Emulsion, Emollient, Sunscreen, Cosmetic.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
1.1. Fotoproteção.....	22
1.1.1. Filtros solares	25
1.2. Emulsão.....	26
1.2.1. Surfactante	27
1.2.2. Formação da emulsão	28
1.2.3. Estabilidade de emulsão:.....	29
1.3. Emolientes	34
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	37
2.1. Emolientes e emulsões cosméticas	37
2.2. Emolientes e filtros solares orgânicos.....	40
3. JUSTIFICATIVA DO PROJETO.....	43
4. OBJETIVO	44
5. PARTE EXPERIMENTAL	45
5.1. Reagentes	45
5.2. Definição das Formulações	50
5.2.1. Formulações EmulSem	50
5.2.2. Formulações EmulFil.....	52
5.3. Método de Preparo	53
5.4. Estabilidade Preliminar	53
5.5. Caracterização.....	54
5.5.1. Determinação do tipo de emulsão	54
5.5.2. Aspecto.....	54
5.5.3. Centrifugação	54
5.5.4. Potencial hidrogeniônico - pH.....	55

5.5.5. Difração de Laser	55
5.5.6. Microscopia	56
5.5.7. Reologia	57
5.5.8. Teste de solubilidade dos filtros.....	62
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
6.1. Emulsões cosméticas – EmulSem.....	63
6.1.1. Tipo de emulsão	63
6.1.2. Aspecto.....	63
6.1.3. Centrifugação	64
6.1.4. Microscopia	64
6.1.5. Difração de Laser	66
6.1.6. Reologia – Ensaio Rotacionais	71
6.1.7. Reologia – Ensaio Oscilatórios	73
6.1.8. Estabilidade Preliminar	78
6.1.9. Conclusões parciais.....	87
6.2. Emulsões cosméticas com filtros orgânicos – EmulFil.....	88
6.2.1. Tipo de emulsão	88
6.2.2. Aspecto.....	88
6.2.3. Centrifugação	88
6.2.4. Microscopia	89
6.2.5. Solubilidade dos filtros.....	92
6.2.6. Difração de Laser	96
6.2.7. Reologia – Ensaio Rotacionais	101
6.2.8. Reologia – Ensaio Oscilatórios	103
6.2.9. Estabilidade Preliminar	109
6.2.10. Conclusões parciais	120
7. CONCLUSÃO	122

7.1. Propostas para análises complementares e trabalhos futuros:	123
8. BIBLIOGRAFIA.....	124
9. APÊNDICE.....	130
9.1. Simulador de Proteção Solar	130

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectro Eletromagnético. Adaptado de (DORNELLES, 2008)......	22
Figura 2. Mecanismos de desestabilização de emulsões. Adaptado de (CARMO, 2020; TADROS, 2005).....	29
Figura 3. Gráfico da Energia Potencial (V) em função da distância entre as partículas (H). Adaptado de (DUARTE, 2020; SCHRAMM, 2005).	33
Figura 4. Principais ingredientes de uma formulação típica de protetor solar FPS 30. Adaptado de (OSTERWALDER; SOHN; HERZOG, 2014).	34
Figura 5. Esterificação de Fischer catalisada por ácido. Adaptado de (MORAES CALVALCANTE et al., 2015).	36
Figura 6. Fórmula química do surfactante aniônico potassium cetyl phosphate.	47
Figura 7. Fórmula química do cetyl alcohol e stearyl alcohol, cuja mistura é o co-emulsionante cetearyl alcohol.	47
Figura 8. Estruturas químicas de cinco dos sete emolientes utilizados no preparo das emulsões.....	48
Figura 9. Estruturas químicas dos três filtros orgânicos utilizados no preparo das emulsões.	49
Figura 10. Gráfico da relação entre a viscosidade da emulsão e a proporção de emulsionante potassium cetyl phosphate e os principais co-emulsionantes. Adaptado de: (DSM [s.d.].....	51
Figura 11. Comportamento das curvas de fluxo. Adaptado de(BRUMMER, 2006).....	58
Figura 12. Diagrama do comportamento das gotas de uma emulsão em repouso e em fluxo. Adaptado de (SCHRAMM, 2005).....	59
Figura 13. Aspecto em T0 das emulsões cosméticas EmulSem. Em ordem: OM, AB, DA, CC, TR, DC e SB.....	63
Figura 14. Amostras EmulSem após centrifugação 3000 rpm/30 min. Em ordem: OM, AB, DA, CC, TR, DC e SB.....	64
Figura 15. Amostra CC com separação de água no fundo do tubo após centrifugação.....	64
Figura 16. Imagens de microscopia das amostras EmulSem em temperatura ambiente, com e sem luz polarizada (em cima).	65

Figura 17. Resultado de difração de laser para as amostras de emulsões cosméticas EmulSem em temperatura ambiente. À esquerda, com eixo x em escala logarítmica, e à direita, em decimal e normalizada em y.	67
Figura 18. Gráfico relacionando o tamanho de gota em $Dx(50)$ com a viscosidade do emoliente puro.	70
Figura 19. Gráfico relacionando MM do emoliente com o valor médio do tamanho das gotas da emulsão formada EmulSem.	70
Figura 20. Curvas de fluxo das emulsões cosméticas EmulSem em temperatura ambiente, exceto SB.	71
Figura 21. Varredura de amplitude para as emulsões cosméticas EmulSem. À direita, gráfico da amostra SB.	74
Figura 22. Parte da curva de amplitude com foco nos valores dos módulos G' e G'' das emulsões cosméticas EmulSem na LVE, exceto SB.	75
Figura 23. Varredura de frequência para as emulsões cosméticas EmulSem.	77
Figura 24. Parte da curva de frequência das emulsões cosméticas EmulSem, exceto SB.	77
Figura 25. Fator de perda das emulsões cosméticas EmulSem.	78
Figura 26. Amostras EmulSem após 15 dias a 5 e 25 °C, aproximadamente. Em ordem: OM, AB, DA, CC, TR, DC e SB.	79
Figura 27. Amostras EmulSem após 7 dias em estufa a 40 °C. Em ordem: OM, AB, DA, CC, TR, DC e SB.	79
Figura 28. Amostras EmulSem após 15 dias em estufa a 40 °C. Em ordem: OM, AB, DA, CC, TR, DC e SB.	79
Figura 29. Imagens de microscopia obtidas após as amostras EmulSem ficarem 15 dias em geladeira, com e sem luz polarizada.	83
Figura 30. Imagens de microscopia obtidas após as amostras EmulSem ficarem 15 dias em estufa, com e sem luz polarizada.	84
Figura 31. Resultado de difração de laser para as amostras de emulsões cosméticas EmulSem em temperatura ambiente e após estabilidade preliminar de 15 dias em estufa.	85
Figura 32. Aspecto em T0 das emulsões EmulFil. Em ordem: OMfil, ABfil, DAfil, CCfil, TRfil, DCfil e SBfil.	88

Figura 33. Amostras EmulFil após centrifugação 3000 rpm/30 min. Em ordem: OMfil, ABfil, DAfil, CCfil, TRfil, DCfil e SBfil.....	89
Figura 34. À esquerda, amostra OMfil com mancha branca no fundo do tubo após centrifugação e, à direita, SBfil com gotas de óleo na superfície próximo à parede do tubo.	89
Figura 35. Imagens de microscopia das amostras EmulFil em temperatura ambiente, com e sem luz polarizada.	90
Figura 36. Amostras preparadas no teste de solubilidade dos filtros em cada um dos emolientes estudados, logo após o aquecimento.....	92
Figura 37. Aspecto das amostras do teste de solubilidade após 48 horas. Na parte superior a temperatura ambiente e na parte inferior, após congelamento.	92
Figura 38. Imagens de microscopia das amostras com C12-C15 Alkyl Benzoate, Dibutyl Adipate, Coco-Caprylate, Tryglicerides, Dicaprylyl Carbonate e Manteiga de Karite após 48 h em temperatura ambiente.....	93
Figura 39. Imagens de microscopia das amostras com Óleo Mineral após 48 h em temperatura ambiente. Como houve separação de fases, à direita análise feita com a fase inferior.	94
Figura 40. Imagens de microscopia das amostras com C12-C15 alkyl benzoate, Dibutyl adipate, Coco-caprylate, Tryglicerides, Dicaprylyl Carbonate e Manteiga de Karité após 48 h em congelador.	95
Figura 41. Imagens de microscopia das amostras com Óleo mineral após 48 h em congelador.	96
Figura 42. Amostra com óleo mineral após 48 h de congelamento apresentando duas fases.....	96
Figura 43. Resultado de difração de laser para as amostras de emulsões cosméticas com filtros orgânicos EmulFil em temperatura ambiente. À direita, com eixo x em escala decimal e normalizado em y.	97
Figura 44. Gráfico relacionando MM do emoliente com o valor médio do tamanho das gotas da emulsão formada EmulFil.	98
Figura 45. Resultado de Difração de Laser para as amostras de emulsões cosméticas com e sem filtros orgânicos em temperatura ambiente.....	99
Figura 46. Curvas de fluxo das emulsões cosméticas EmulFil em temperatura ambiente, exceto SBfil.....	101

Figura 47. Varredura de amplitude para as amostras EmulFil, à direita SBfil.	104
Figura 48. Parte da curva de amplitude de EmulFil com foco nos valores dos módulos G' e G'' na LVE.....	104
Figura 49. Varredura de frequência das emulsões cosméticas EmulFil. À direita, sem a SBfil.....	107
Figura 50. Fator de perda das emulsões cosméticas EmulFil.....	108
Figura 51. Amostras EmulFil após 15 dias a 5 e 25 °C. Em ordem: OMfil, ABfil, DAfil, CCfil, TRfil, DCfil e SBfil.	109
Figura 52. Amostras EmulFil após 7 dias em estufa a 40 °C. Em ordem: OMfil, ABfil, DAfil, CCfil, TRfil, DCfil e SBfil.	109
Figura 53. Amostras após 15 dias em estufa a 40 °C. Em ordem: OMfil, ABfil, DAfil, CCfil, TRfil, DCfil e SBfil.	110
Figura 54. Imagens de microscopia obtidas após as amostras EmulFil ficarem 15 dias em geladeira, com e sem luz polarizada.	115
Figura 55. Cristalização de filtro na amostra TRfil deixada em geladeira por 15 dias, com e sem luz polarizada (à esquerda).....	114
Figura 56. Imagens de microscopia obtidas após as amostras EmulFil ficarem 15 dias em estufa, com e sem luz polarizada.	116
Figura 57. Resultado de Difração de Laser para as amostras de emulsões cosméticas com filtros orgânicos EmulFil em temperatura ambiente e após estabilidade preliminar de 15 dias em estufa.	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Emolientes (em nome INCI – <i>International Nomenclature of Cosmetic Ingredients</i>) com seus respectivos valores de tensão interfacial com água, polaridade e solubilidade nos principais filtros UV. Adaptado de SOHN et al. (2020).....	41
Tabela 2. Lista de reagentes utilizados com seus respectivos nomes INCI, CAS, nomes comerciais e fabricantes.....	45
Tabela 3. Principais propriedades dos 7 emolientes testados no trabalho ((BASF, 2021a, 2021b, 2021c, 2021d, 2021e, 2021f).....	48
Tabela 4. Composição das emulsões sem adição de filtros orgânicos - EmulSem.....	50
Tabela 5. Emolientes utilizados nas formulações e o código dado a cada uma delas.....	50
Tabela 6. Composição das emulsões com adição de filtros orgânicos - EmulFil	52
Tabela 7. Tamanho das gotas das amostras EmulSem (exceto SB) obtido nas imagens de microscopia óptica.	66
Tabela 8. Largura medida em $y=0,5$ nas curvas de distribuição de volume de tamanho de gotas normalizada para as emulsões cosméticas EmulSem.....	67
Tabela 9. Valores de $Dx(10)$, $Dx(50)$ e $Dx(90)$ com seus respectivos desvios-padrão para cada uma das amostras de emulsão cosmética EmulSem.....	68
Tabela 10. Valores de viscosidade das emulsões cosméticas EmulSem próximo ao comportamento no repouso	72
Tabela 11. Tensão de escoamento das emulsões cosméticas EmulSem.....	73
Tabela 12. Valores extraídos da varredura de amplitude das emulsões cosméticas EmulSem.....	75
Tabela 13. Constatações no aspecto das amostras EmulSem após 15 dias a 40 °C	80
Tabela 14. Valores de pH das emulsões cosméticas EmulSem mantidas em temperatura ambiente e após estabilidade preliminar.....	82
Tabela 15. Valores de $Dx(10)$, $Dx(50)$ e $Dx(90)$ com seus respectivos desvios-padrão para cada uma das amostras de emulsão cosmética EmulSem antes e após estabilidade preliminar em estufa por 15 dias.	86

Tabela 16. Tamanho das gotas das amostras EmulFil (exceto SBfil) obtido nas imagens de microscopia óptica.	91
Tabela 17. Largura medida em $x=0,5$ nas curvas de distribuição de volume de tamanho de gotas normalizada em y para as emulsões cosméticas com filtros orgânicos EmulFil.	97
Tabela 18. Valores de $Dx(10)$, $Dx(50)$ e $Dx(90)$ com seus respectivos desvios-padrão para cada uma das amostras de emulsão cosmética contendo filtros orgânicos Emulfil.	98
Tabela 19. Valores de $Dx(10)$, $Dx(50)$ e $Dx(90)$ com seus respectivos desvios-padrão para cada uma das amostras EmulSem e EmulFil	100
Tabela 20. Valores de viscosidade das emulsões EmulFil em taxa que mimetiza comportamento mais próximo do repouso	102
Tabela 21. Tensão de escoamento das amostras EmulFil	103
Tabela 22. Valores extraídos da varredura de amplitude das amostras EmulFil	105
Tabela 23. Valores de G' e G'' extraídos da análise de varredura de frequência das amostras EmulSem e EmulFil	107
Tabela 24. Constatações no aspecto das amostras EmulFil após 15 dias a 40 °C	110
Tabela 25. Valores de tensão de escoamento e camada de água separada no fundo dos frascos de EmulFil e EmulSem após 15 dias em estufa.	113
Tabela 26. Valores de pH das amostras EmulFil	113
Tabela 27. Valores de $Dx(10)$, $Dx(50)$ e $Dx(90)$ com seus respectivos desvios-padrão para cada uma das amostras de emulsão cosmética com filtros orgânicos EmulFil antes e após estabilidade preliminar em estufa por 15 dias.	119

ABREVIATÖES

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ABIHPEC	Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosmético
INCI	Nomenclatura Internacional de Ingredientes Cosméticos
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
UV	Ultravioleta
IV	Infravermelho
FPS	Fator de Proteção Solar
PPD	<i>Persistent Pigment Darkening</i>
BEMT	Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine
EHT	Ethylhexyl Triazone
DHHB	Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate
SAXS	Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo
CSS	<i>Controlled shear stress</i>
CSR	<i>Controlled shear rate</i>
LVE	Região linear viscoelástica
OM	Emulsão usando o emoliente Óleo Mineral
AB	Emulsão usando o emoliente C12-C15 Alkyl Benzoate
DA	Emulsão usando o emoliente Dibutyl Adipate
CC	Emulsão usando o emoliente Coco-caprylate/caprato
TR	Emulsão usando o emoliente Capric/Caprylic Tryglicerides

<i>DC</i>	Emulsão usando o emoliente Dicaprylyl Carbonate
<i>SB</i>	Emulsão usando o emoliente Manteiga de Karité
<i>OMfil</i>	Emulsão usando o emoliente Óleo Mineral e filtros solares orgânicos
<i>ABfil</i>	Emulsão usando o emoliente C12-C15 Alkyl Benzoate e filtros solares orgânicos
<i>DAfil</i>	Emulsão usando o emoliente Dibutyl Adipate e filtros solares orgânicos
<i>CCfil</i>	Emulsão usando o emoliente Coco-caprylate/caprato e filtros solares orgânicos
<i>TRfil</i>	Emulsão usando o emoliente Capric/Caprylic Tryglicerides e filtros solares orgânicos
<i>DCfil</i>	Emulsão usando o emoliente Dicaprylyl Carbonate e filtros solares orgânicos
<i>SBfil</i>	Emulsão usando o emoliente Manteiga de Karité e filtros solares orgânicos

“Feliz é aquele que acha sabedoria, e o que adquire conhecimento.” — *Pv3.13*

1. INTRODUÇÃO

1.1. Fotoproteção

O Sol é imprescindível para que haja vida na Terra ((FLOR; DAVOLOS; CORREA, 2007)) e traz muitos benefícios ao homem, entretanto quando ocorre a exposição em excesso pode causar algumas doenças e distúrbios.

A radiação solar é composta de ondas eletromagnéticas de diferentes comprimentos de onda. O comprimento de onda é inversamente proporcional à frequência (Equação 1) e à energia (Equação 2), logo, quanto maior o comprimento de onda (λ), menor a frequência (f) e menor a energia (E), porém mais penetrante, embora menos danosa à pele e suas estruturas celulares. Os outros termos que aparecem nas equações são a velocidade da onda (v) e a constante de Planck (h) (PUPO, 2012).

$$\lambda = \frac{v}{f} \quad \text{Equação 1}$$

$$E = \frac{h \times v}{\lambda} \quad \text{Equação 2}$$

O espectro eletromagnético pode ser visto na Figura 1 e se divide em segmentos, que podem se sobrepor, de acordo com as frequências, energias e padrões de comportamento das radiações.

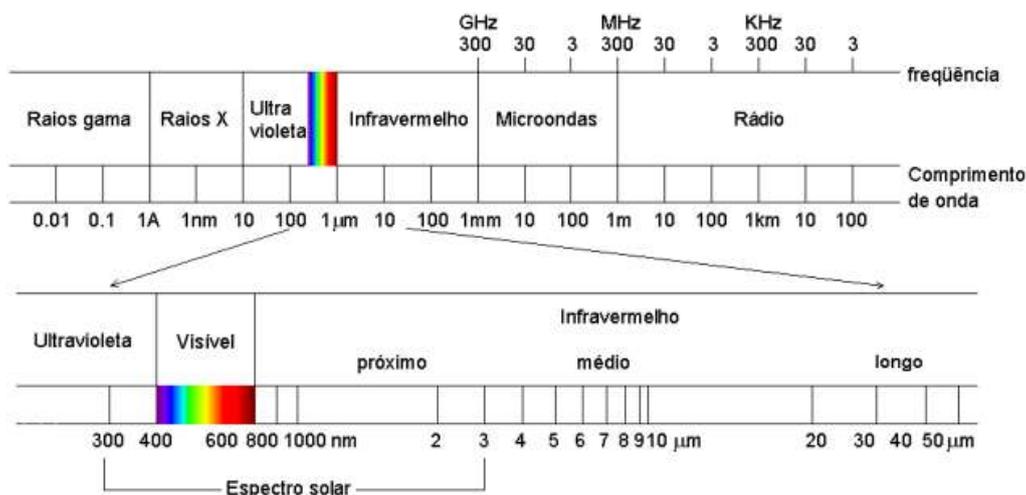


Figura 1. Espectro Eletromagnético. Adaptado de (DORNELLES, 2008).

A proporção das principais radiações do espectro solar envolvidas nos estudos de fotoproteção é, aproximadamente, igual a 50% de infravermelha (IV), 45% de radiação

visível e 5% de radiação ultravioleta (UV). A luz visível apresenta diferentes graus de energia térmica, luminosa e química, e a radiação UV é menos energética, logo pouco nociva à pele. Já os raios UV são os mais energéticos do espectro solar e, portanto, são os que recebem maior atenção quando se refere à proteção solar (OLIVEIRA et al., 2003).

A radiação ultravioleta compreende comprimentos de onda entre 100 e 400 nm e pode ser dividida em UVA, UVB e UVC. A radiação UVC apresenta comprimentos de onda entre 100 e 280 nm e por isso é também chamada de ondas curtas. Como fica bloqueada na camada de ozônio, ela não representa uma grande ameaça quando se estuda os efeitos nocivos dos raios solares já que não chega à superfície terrestre. Por ser uma radiação de pequeno comprimento de onda, possui frequência e energia altas e seria muito lesivo ao ser humano caso chegassem à pele, pois são raios indutores de estresse genotóxicos. Como, caso faltasse a proteção fornecida pela camada de ozônio, os riscos da exposição seriam alarmantes, é necessário que o monitoramento dos níveis de incidência seja constante (PUPO, 2012).

Com comprimento de onda entre 290 e 320 nm, a radiação UVB é menos energética que a UVC, porém com maior poder de penetração. Apenas uma fração desses raios chega à superfície terrestre, pois 90% dessa radiação é absorvida pelo ozônio, oxigênio, vapor de água e dióxido de carbono presentes na atmosfera terrestre. É uma radiação importante para a saúde humana porque é necessária para a síntese de vitamina D, porém se não controlada a exposição, pode causar câncer, eritemas, envelhecimento cutâneo precoce e bronzeamento tardio e indireto (CORRÊA, 2012).

Já os raios UVA possuem os maiores valores de comprimento de onda no espectro ultravioleta, entre 320 e 400 nm, logo são menos energéticos, porém têm maior poder de penetração, atingindo a derme e promovendo o bronzeamento da pele, porém de curta duração. Correspondem a 95% do total de radiação UV que alcança esta superfície, sendo os raios mais abundantes na superfície da Terra. O que agrava os malefícios de uma incidência em excesso dos raios UVA é que, ao contrário dos raios UVB que têm incidência máxima no horário entre 11:00 e 13:00, os raios UVA são detectados ao longo do dia todo. Essa radiação ainda é dividida em UVA I (340-400nm) e UVA II (320-340 nm). Devido ao menor comprimento de onda, logo maior energia, a UVA II ou UVA baixa é mais prejudicial à pele, podendo causar lesões em estruturas celulares e até mesmo

no DNA. Já a UVA I ou UVA alta gera radicais livres e está relacionada ao envelhecimento cutâneo (CORRÊA, 2012; PUPO, 2012).

Logo, é necessário proteger a pele dos efeitos da radiação. Como permanecer constantemente em locais fechados e usar roupas que cobrem todo o corpo são medidas drásticas e irrealistas, a estratégia viável tem sido o desenvolvimento de produtos cosméticos fotoprotetores (OSTERWALDER; SOHN; HERZOG, 2014).

Poupo (2012) aborda a relevância do mercado de fotoprotetores para comercialização e pesquisa dizendo que essa categoria de produtos cosméticos tem alta representatividade no mercado cosmético e vem se mostrando um segmento comercialmente promissor.

Segundo dados da *Euromonitor International* reportados por (MENDONÇA, 2022a), o mercado global de higiene e beleza teve crescimento de 21,1 % entre 2016 e 2021 e é estimado um crescimento de 16,1 % até 2026. Dentre os cinco principais países consumidores, o Brasil figura na quarta colocação, atrás somente de Estados Unidos, China e Japão. Em dados mais recentes da Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC), de janeiro a maio de 2022, o mercado cosmético brasileiro apresentou crescimento de 3,8 % comparado ao mesmo período do ano anterior (MENDONÇA, 2022b).

Na categoria de proteção solar os números são ainda mais expressivos, pois o crescimento global foi de 17,7 % nos últimos cinco anos e a projeção é de 24,6 % até 2026. Nesse mercado, o Brasil passa o Japão e ocupa a terceira colocação (MENDONÇA, 2022c).

Por esses números, é possível notar o crescimento desse setor impulsionado por novos perfis de consumo envolvendo sustentabilidade, redes sociais e um consumidor cada vez mais informado, o que vem despertando o interesse dentro da ciência cosmética por mais pesquisas científicas e tecnológicas na busca por produtos diferenciados, de alto valor agregado e cada vez mais eficazes. Um produto que não seja estável e nem tenha sensorial agradável não é bem aceito pelo consumidor, de forma que não será aplicado na quantidade e frequência adequada, e conseqüentemente, não vai fornecer a proteção necessária. Por isso, é importante que estratégias para melhoria da formulação sejam estudadas (MENDONÇA, 2022c; OSTERWALDER; HERZOG, 2010).

1.1.1. Filtros solares

O ingrediente ativo de um fotoprotetor é o filtro solar e em uma mesma formulação podem ser usados filtros inorgânicos, orgânicos ou uma combinação de ambos para aumentar a eficácia da proteção. Os filtros inorgânicos (também conhecidos como filtros físicos) agem por fenômenos de espalhamento e absorção da radiação solar. Os filtros inorgânicos mais utilizados são o óxido de Zinco (ZnO) e o dióxido de titânio (TiO₂) (SANTORO; SILVA; KEDOR-HACKMANN, 2001).

Já os filtros solares químicos ou orgânicos fazem a proteção por meio do fenômeno de absorção. As moléculas dessa categoria de filtros solares apresentam em sua estrutura grupos cromóforos absorvedores de energia nos comprimentos de onda da radiação UV e se caracterizam por possuir anéis aromáticos. O mecanismo de proteção é pela excitação fotoquímica, fazendo com que ocorra a transição dos elétrons de uma camada menos energética para uma mais energética e ao retornar ao estado fundamental libera a energia absorvida sob a forma de calor ou luz visível. De forma a se obter altos valores de FPS e proteção de uma ampla faixa de radiação UVA ou UVB, é comum a associação de dois ou mais filtros orgânicos nas formulações. As principais classes de filtros orgânicos são os aminobenzoatos, cinamatos, salicilatos, benzimidazóis, benzofenonas, bisoctrizoles e bemotrizinol (PUPO, 2012).

Para assegurar que um produto solar tenha a proteção necessária é determinado o Fator de Proteção Solar (FPS), que consiste na razão (Equação 3) expressa na entre a dose mínima eritematosa na pele protegida (MED_p) e a dose mínima eritematosa na pele não protegida (MED_{np}) de um teste clínico realizado *in vivo*, uma vez que testes *in vitro* não são regulamentados pelas principais agências reguladoras mundiais. A dose mínima eritematosa é definida como a menor dose de UV que produz inequivocamente o primeiro eritema perceptível, geralmente de 16 a 24 após a exposição. Esse é um método que mede a eficácia apenas contra a radiação UVB (LODÉN; MAIBACH, 2012).

$$\text{FPS} = \frac{\text{MED}_p}{\text{MED}_{np}} \quad \text{Equação 3}$$

Para a radiação UVA, realiza-se o PPD (*Persistent Pigment Darkening*), também realizado *in vivo* e que se caracteriza por observar o escurecimento permanente da pele após exposição à radiação UVA (PUPO, 2012). Em produtos comercializados no Brasil,

é obrigatório que o valor de PPD seja igual ou superior a 1/3 do valor do FPS reportado na embalagem (ANVISA, 2012).

É necessário que os filtros estejam distribuídos na superfície da pele de forma uniforme para que tenham ação efetiva na proteção solar. Logo, a capacidade de absorção da radiação UV por parte dos filtros está também relacionada com a escolha do veículo apropriado (OSTERWALDER; SOHN; HERZOG, 2014). Segundo PUPO (2012), ao se escolher a forma galênica para o desenvolvimento de um protetor solar, devem ser levados em conta fatores como a solubilidade dos filtros solares, o tempo de ação e permanência do produto sobre a pele, o fator de proteção que se pretende obter, o tipo de pele à qual a formulação será destinada e a preferência sensorial do público-alvo.

Uma formulação solar pode se apresentar de diversas formas galênicas, como spray, bastão, mousse e pó, porém as duas mais comuns são loção e creme, correspondendo a cerca de 60% dos produtos lançados no mercado cosmético da maioria dos continentes na última década. Essas duas apresentações normalmente são emulsões água em óleo (A/O) ou óleo em água (O/A) (OSTERWALDER; SOHN; HERZOG, 2014).

1.2. Emulsão

Sistemas polifásicos em que se tem uma fase dispersa em uma outra fase, chamada contínua, são denominados de dispersão. Quando as fases são líquidos parcialmente ou totalmente imiscíveis, a dispersão coloidal é classificada como emulsão.

As emulsões podem ser classificadas quanto à natureza de suas fases contínua (ou externa) e dispersa (ou interna). O mais comum de se encontrar em produtos cosméticos são as que têm gotas de óleo dispersas em água, que são ditas O/A, também chamadas emulsão normal. Se são gotas de água dispersas em óleo, a emulsão é A/O ou dita inversa. Nesse caso, o termo óleo se refere a qualquer líquido não solúvel em água (DALTIM, 2019).

Podem ser classificadas também quanto à fração volumétrica de fase dispersa: se menor que 20%, são emulsões de baixo conteúdo de fase interna e há pouca interação entre as gotas, se maior que 70%, são de alto conteúdo de fase externa (também chamadas de HIPE – *High Internal Phase Emulsion*) e as interações entre as gotas dominam as propriedades da emulsão. Dentro desse intervalo, as emulsões são ditas de médio conteúdo de fase interna (CAMERON; SHERRINGTON, 1996; LISSANT, 1966).

Além disso, as emulsões podem ser de diversos tipos, como por exemplo (SCHRAMM, 2005; TADROS, 2005):

- **Simples:** são as mais comuns de serem encontradas tanto em produtos cosméticos quanto em outras categorias. São compostas por somente duas fases de líquidos imiscíveis.
- **Múltipla:** principalmente O/A/O ou A/O/A. Suas gotas podem ser maiores do que as da emulsão simples (dezenas de micrômetros) e podem conter de uma a dezenas de gotas da última fase interna.
- **Nanoemulsão:** se destaca por sua maior estabilidade devido ao seu tamanho de gota reduzido, em torno de 0,1 μm de diâmetro. Ao contrário das duas primeiras categorias, que têm aparência opaca devido ao tamanho de suas gotas, a nanomulsão pode ser transparente ou translúcida.

Uma vez que na emulsão os líquidos não se misturam sozinhos, é necessário utilizar um emulsionante, geralmente um surfactante.

1.2.1. Surfactante

Devido às suas características, o surfactante tem um importante papel na formação das emulsões. Junto com os filtros solares e os emolientes, é uma das categorias de matéria-prima mais importante no desenvolvimento de uma emulsão fotoprotetora (OSTERWALDER; SOHN; HERZOG, 2014).

Surfactantes são moléculas que possuem uma parte hidrofílica e uma parte hidrofóbica, sendo denominados moléculas anfífilas. Porém, nem toda molécula anfífilica é um surfactante, pois é necessário que seja capaz de se adsorver em interfaces e conseqüentemente reduzir a tensão superficial entre duas fases parcialmente ou totalmente imiscíveis. Além disso, para favorecer as interações da água com a parte polar, as moléculas de surfactante se auto-organizam e apresentam o fenômeno de autoassociação (HOLMBERG, 2002).

Os surfactantes podem ser classificados em iônicos, não-iônicos e zwitteriônicos. Os iônicos se dividem em aniônicos ou catiônicos, a depender da carga da cabeça hidrofílica. Os aniônicos apresentam carga negativa e os catiônicos apresentam carga positiva. Os não-iônicos não apresentam cargas e sua solubilidade em meio aquoso ocorre através das ligações de hidrogênio que a parte polar faz com a água. E os zwitteriônicos apresentam

cargas positiva e negativa na mesma molécula. Por apresentarem carga total nula, também são compatíveis com os surfactantes iônicos e mais suaves do que eles (BIRDI, 2016; HOLMBERG, 2002).

O emulsionante escolhido tem grande influência no tipo de emulsão, O/A ou A/O. Geralmente são preferidos os sistemas O/A devido às questões sensoriais, como facilidade de espalhamento, já que a fase externa é água, refrescância e leveza são característica dessas emulsões. Por outro lado, emulsões A/O têm mais tendência de serem a prova d'água e formam melhor filme de recobrimento sobre a pele. Surfactantes aniônicos, como cetil fosfato de potássio, são amplamente empregados em baixa concentração em emulsões fotoprotetoras e, às vezes, combinados com álcoois graxos para formação de cristais líquidos lamelares que impactam positivamente na estabilidade da formulação (OSTERWALDER; SOHN; HERZOG, 2014).

1.2.2. Formação da emulsão

Como uma emulsão consiste em ter a fase dispersa distribuída na fase contínua, é necessário que ocorra a quebra da fase dispersa em partículas menores. Para que ocorra esse aumento considerável na área interfacial (ΔA), é necessário um trabalho (W) mínimo dado pela Equação 4, onde γ_i é a tensão interfacial entre as duas fases líquidas.

$$W = \gamma_i \Delta A \quad \text{Equação 4}$$

A diferença de energia livre para a formação da emulsão é dada pela Equação 5.

$$\Delta G = \gamma_i \Delta A - T \Delta S \quad \text{Equação 5}$$

A emulsão não é um sistema termodinamicamente estável pois, ao se analisar os termos da Equação 5, tem-se que a tensão interfacial (γ_i) é sempre positiva, a área superficial aumenta uma vez que para uma mesma proporção volumétrica entre as duas fases é menor o tamanho das gotas dispersas, logo ΔA é positivo e, desta forma, o primeiro termo é sempre positivo. Apesar de haver um aumento na entropia (ΔS) do sistema após a emulsificação, o aumento na área é muito superior a este, levando a variação de energia livre de Gibbs (ΔG) positiva e o processo de emulsificação não ser espontâneo, sendo necessária energia para aumento da área superficial e formação da emulsão (FRIBERG, 1969).

O surfactante tem papel fundamental na formação da emulsão porque atua diminuindo a tensão interfacial.

1.2.3. Estabilidade de emulsão:

Uma vez que as emulsões são termodinamicamente instáveis, a estabilização se dá por mecanismos cinéticos, garantindo uma metaestabilidade. Dessa forma, é necessário compreender como ocorre a quebra de emulsões para que se possa desenvolver estratégias que evitem que aconteça, uma vez que não é o efeito desejado em um produto cosmético. A desestabilização pode ocorrer por vários mecanismos conforme ilustrado na Figura 2.



Figura 2. Mecanismos de desestabilização de emulsões. Adaptado de (CARMO, 2020; TADROS, 2005).

A cremação (ou ascensão) e a sedimentação ocorrem em função da diferença de densidade entre as fases interna e externa da emulsão. Em cosméticos, é mais comum a ocorrência da cremação, pois a grande maioria das emulsões são do tipo O/A, em que o óleo tende a ser menos denso e ir para a superfície (DALTIM, 2019). Já a sedimentação, ocorre nas emulsões A/O e consiste na deposição das gotas de água no fundo por serem mais densas do que o óleo (ROUSSEAU, 2000).

A floculação ocorre quando as gotas mantêm sua característica, porém se agrupam formando agregados de gotas individuais devido às forças atrativas fracas entre elas (DALTIM, 2019). O processo pode ser reversível ou irreversível, a depender das

interações intermoleculares entre as substâncias na interface líquido-líquido (MIRSHEKARI; PAKZAD; FATEHI, 2019).

Enquanto a sedimentação, cremação e floculação podem ser reversíveis, a coalescência é o passo anterior à separação definitiva de fases e, portanto, considerada irreversível. A coalescência é um fenômeno onde as gotas se unem para a formação de gotas maiores e ocorre em quatro etapas, sendo elas a floculação, a drenagem de filme fino, a ruptura do filme e a fusão das gotas (DALTIM, 2019).

No processo de desestabilização chamado amadurecimento de Ostwald, gotas pequenas diminuem com o tempo até desaparecerem, enquanto as gotas maiores aumentam gradualmente de tamanho. Isso ocorre principalmente em emulsões cuja fase interna tem alguma solubilidade na fase externa, pois está relacionado ao gradiente de solubilidade encontrado entre gotas grandes e pequenas. As gotas menores apresentam maior curvatura e uma relação área/massa muito alta, e por isso são mais solúveis no meio, o que faz com que elas sejam transferidas para as gotas maiores (SCHRAMM, 2005). Por exemplo, em emulsões nas quais a fase interna é hidrocarboneto e a fase externa é água, não é esperado que ocorra desestabilização por amadurecimento de Ostwald, pois há grande diferença de solubilidade e a população proporcional de gotas pequenas se mantém aproximadamente constante com o tempo (DALTIM, 2019; ROUSSEAU, 2000). Esse fenômeno pode ser seguido de sedimentação, cremação e, finalmente, separação de fases (SCHRAMM, 2005).

1.2.3.1. Lei de Stokes

A Equação 6 deduzida por Stokes permite calcular a velocidade de ascensão ou sedimentação de uma gota esférica em uma fase contínua (DALTIM, 2019).

$$V = \frac{2R^2 \cdot g \cdot \Delta\rho}{9\eta} \quad \text{Equação 6}$$

Na Lei de Stokes, V é a velocidade de sedimentação ou ascensão da gota, R é o raio da gota (desconsiderando a espessura da camada de surfactante e de solvatação por água), g é a aceleração da gravidade, $\Delta\rho$ é a diferença de densidade entre a fase interna e a fase externa e η é a viscosidade da fase contínua da emulsão (TADROS, 2005).

Pela Equação 6, pode-se notar que a velocidade da gota está relacionada com o quadrado do raio dela, sendo assim, quanto maior a gota, maior a velocidade de ascensão ou sedimentação, logo menor a estabilidade da emulsão. Outro fator que impacta é a diferença de densidade, quanto maior essa diferença, maior a velocidade de movimentação da gota, porém isso não é válido para o movimento browniano. Já a viscosidade da fase externa tem proporção inversa com a velocidade e quanto mais viscosa, menor a velocidade, pois mais difícil fica para a gota se deslocar no meio. Logo, estratégias para aumentar a estabilidade cinética são: reduzir o tamanho das gotas, utilizar fases interna e externa de densidades próximas e aumentar a viscosidade da fase externa (DALTIM, 2019).

A Equação 6 foi deduzida para uma única gota esférica e, portanto, quanto maior a fração volumétrica de gotas de uma emulsão, mais distante os resultados ficam das predições desta lei, uma vez que tem várias gotas que interagem entre si, porém as avaliações relativas das variáveis continuam válidas (DATTA et al., 2011).

1.2.3.2. Lei de Stokes-Einstein

A Lei de Stokes traz inferências sobre os mecanismos de sedimentação e cremação, porém floculação e coalescência dependem das colisões controladas pela difusão das gotas, conhecida como Lei de Stokes-Einstein e definida pela Equação 7.

$$D = \frac{KT}{6\pi\eta r} \quad \text{Equação 7}$$

Na Equação 7, D é o coeficiente de difusão e está relacionado em proporção direta com a constante de Boltzman, K, e com a temperatura, T. Logo, quanto maior a temperatura, mais rápido as gotas se difundem (TADROS, 2005).

Porém, a relação de D com a viscosidade do meio, η , e o raio das gotas, r, é inversamente proporcional. Então, quanto maior a viscosidade, menor o coeficiente de difusão das gotas e menos favorecida é a coalescência, sendo mais estável a emulsão. A viscosidade depende do tipo de emulsão, as A/O costumam ser mais viscosas do que as O/A devido ao meio de dispersão; da temperatura, quanto maior a temperatura, menor a viscosidade; do tamanho da gota; da fração volumétrica da fase interna e da distribuição do tamanho das gotas (DUARTE, 2020).

Em relação ao tamanho das gotas, tem-se pela equação de Stokes-Einstein que quanto maior é o raio, menor o coeficiente de difusão. Logo, quanto maior a gota, mais lentamente ocorre a difusão, reduzindo a probabilidade de colisão entre elas.

A distribuição do tamanho de gotas influencia na estabilidade da emulsão, pois quanto mais polidisperso é o sistema, menor a sua estabilidade, uma vez que favorece a desestabilização por amadurecimento de Ostwald (SCHRAMM, 2005).

1.2.3.3. Teoria DLVO

Criada em 1941 pelas duplas de cientistas Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek, a teoria DLVO descreve quantitativamente a estabilidade coloidal. Descrita pela Equação 8, ela usa o conceito da energia potencial de repulsão eletrostática, V_R , e da energia potencial de atração de Van der Waals, V_A , para calcular a energia potencial total, V_{tot} , que é dependente da distância entre as partículas (MITSUI, 1997).

$$V_{tot} = V_R + V_A \quad \text{Equação 8}$$

A energia potencial de repulsão eletrostática é criada pela formação da dupla camada elétrica de mesma carga ao redor das gotas das emulsões. A primeira camada formada é devido à adsorção das moléculas do surfactante iônico na superfície das gotas e a segunda camada é formada pelos íons de carga oposta que são atraídos pela primeira camada, blindando suas cargas, porém não com interação tão forte quanto à da primeira camada (SCHRAMM, 2005). Já a energia potencial de atração é devida, principalmente, às forças de Van der Waals entre as gotas e depende da natureza da gota, da fase externa e da distância entre as gotas, mas não depende significativamente da carga total da gota ou do pH do meio (DALVIN, 2019).

Na Figura 3, as energias potenciais repulsivas e atrativas estão representadas em função da distância H entre as partículas, bolhas ou, no caso das emulsões, gotas.

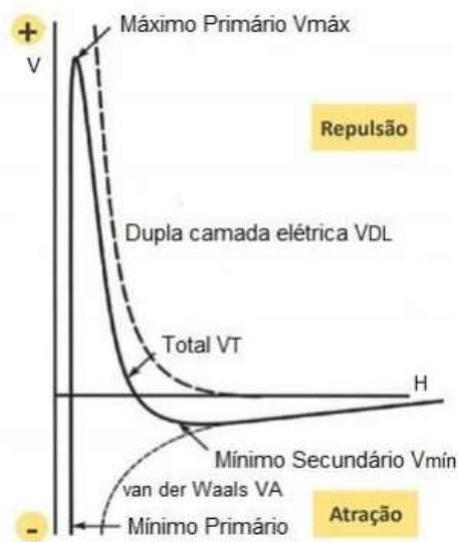


Figura 3. Gráfico da Energia Potencial (V) em função da distância entre as partículas (H). Adaptado de (DUARTE, 2020; SCHRAMM, 2005).

Quando as gotas estão a uma distância infinita umas das outras, as energias potenciais se igualam a zero, porém conforme vão se aproximando, a energia potencial repulsiva começa a aumentar, sendo convencionalmente sempre positiva, e a atrativa começa a diminuir, sendo reportada sempre negativa (SCHRAMM, 2005).

Ao continuar se aproximando, as gotas alcançam o mínimo secundário, que corresponde à floculação ou cremeação, onde as forças de atração são fracas e as gotas se agregam, porém de forma reversível, ao se fornecer energia ao sistema, elas voltam a se separar. Diminuindo ainda mais a distância entre as gotas, chega-se ao máximo primário ou barreira de potencial, onde a energia potencial tem o maior valor. Andando na curva do gráfico da Figura 3 para a esquerda, chega-se ao mínimo primário, que corresponde à coalescência das gotas e separação macroscópica de fases, uma vez que a barreira potencial já foi vencida e as gotas se aproximam e se agregam de forma irreversível. Logo, para a estabilização de emulsões, o sistema deve ter forças repulsivas maiores do que as atrativas (SCHRAMM, 2005).

1.2.3.4. Mecanismos de estabilização

Há diversos mecanismos que podem ser utilizados para se manter uma emulsão estável por mais tempo. Geralmente são utilizados combinados para melhor desempenho, como, por exemplo, a associação de um álcool graxo, como o álcool cetosteárilico, com um

surfactante iônico, como o cetil fosfato de potássio, para formar uma emulsão com estabilização estérica e eletrostática.

No exemplo acima, a estabilização eletrostática é devido ao surfactante aniônico. Esse mecanismo se baseia em aumentar a repulsão entre as duplas camadas elétricas que se formam na superfície das gotas da emulsão, elevando a barreira potencial, conforme visto na Teoria DLVO. O número de cargas na superfície de cada gota deve ser suficiente para conferir uma grande barreira energética a ser vencida, evitando a coalescência e conferindo maior estabilidade à emulsão(DALTIN, 2019; SCHRAMM, 2005).

Já a estabilização estérica pode ser feita por polímeros ao redor da gota ou por adsorção de partículas sólidas na interface, neste caso, são chamadas emulsões Pickering. Esse mecanismo se baseia em impedir a aproximação das gotas para que não se agreguem e venham a flocular. Ela (SCHRAMM, 2005). A associação de álcool graxo com surfactante iônico permite estabilização estérica pela formação de cristais líquidos com estrutura lamelar que se posicionam ao redor das gotas (DUARTE, 2020).

1.3. Emolientes

A formulação de emulsões fotoprotetoras é bastante complexa e envolve vários ingredientes como filtros inorgânicos, filtros orgânicos, emulsionantes, emolientes, umectantes, água e ainda conservantes, fragrâncias, ativos de tratamento, anti-oxidantes, corantes, entre outros aditivos conforme pode ser visto na Figura 4 em suas concentrações usuais.



Figura 4. Principais ingredientes de uma formulação típica de protetor solar FPS 30.

Adaptado de (OSTERWALDER; SOHN; HERZOG, 2014).

Dentre as substâncias que compõem uma formulação solar, os emolientes destacam-se como ingredientes-chave junto com os filtros solares. Eles constituem a maior parte da fase oleosa da emulsão e suas funções na fórmula incluem solubilização de componentes lipofílicos como filtros orgânicos e essências, fotoestabilização e ajuste de propriedades sensoriais como espalhabilidade, formação de filme e agradabilidade ao toque (OSTERWALDER; SOHN; HERZOG, 2014).

Uma vez que os filtros UV orgânicos geralmente são sólidos cristalinos, é fundamental que sejam solubilizados nos emolientes para que possam desempenhar o seu papel de proteção. Porém, não só essa questão deve ser considerada na escolha do emoliente, mas sim o impacto no aspecto e sensação final do produto. Diferentes classes de emolientes têm diferentes propriedades físico-químicas que resultam em modificações funcionais e sensoriais dos cosméticos. É comum que sejam utilizados mais de um nas formulações de forma a se obter a solubilização e sensorial adequado, o que é conhecido na indústria cosmética como ‘cascata de emoliência’ (OSTERWALDER; SOHN; HERZOG, 2014).

Os emolientes podem ser de origem natural, como gordura animal, óleos e manteigas vegetais, ou de origem sintética. Quanto à estrutura química, eles podem ser apolares (parafinas e isoparafinas) ou polares (ésteres e triglicerídeos) (TERESCENCO et al., 2018).

CHAO et al. (2018) dividiram os emolientes em quatro grupos principais de acordo com sua família química: hidrocarbonetos, álcoois graxos, derivados de silicones e ésteres. Os hidrocarbonetos podem ser de diferentes origens (animal, vegetal, mineral ou sintética) e geralmente passam por processo de hidrogenação para que se obtenha cadeia saturada e assim seja mais inerte e resistente à oxidação e hidrólise. Geralmente possuem altos valores de tensão interfacial com água e são usados em formulações cosméticas por diminuir a sensação de oleosidade da fórmula, conferindo sensorial agradável.

Os álcoois graxos são, geralmente, de origem vegetal ou sintética. Possuem propriedades físico-químicas intermediárias e aumentam a viscosidade da emulsão por atuarem como co-surfactantes, induzindo a formação de fases lamelares. Em termos de sensorial, não costumam contribuir positivamente, pois deixam resíduo branco, possuem baixa espalhabilidade e alto brilho, então são utilizados em pequena quantidade somente o suficiente para formar a fase lamelar, mas não prejudicar o sensorial (CHAO et al., 2018; DUARTE, 2020).

Os derivados de silicone são sintetizados a partir do silício. Eles são classificados em lineares, cíclicos e reticulados. Eles são quimicamente inertes, resistentes à oxidação e umidade. Sua aplicação em cosméticos é grande devido às suas características sensoriais como reduzir o aspecto oleoso, conferir maciez, suavidade e ainda ter boa propriedade de formação de filme (CHAO et al., 2018).

A última classe de emolientes trazida por CHAO et al. (2018) são os ésteres, que são os mais utilizados devido à sua versatilidade. A forma de obtenção mais largamente empregada é pela reação de um ácido carboxílico com um álcool com aquecimento e catalisador ácido, conhecida como esterificação de Fischer (Figura 5). As propriedades do éster formado podem ser diferentes dependendo do tamanho da cadeia carbônica, grau de insaturação, presença de ramificação e de outras funções químicas na molécula. Eles podem ser naturais ou sintéticos, derivados de álcoois e ácidos graxos. Quando de origem vegetal, sua cadeia possui número par, entre 12 e 18 carbonos. Enquanto se for de origem animal, pode ser par ou ímpar (entre C15 e C17). Quanto maior a cadeia carbônica, maior a tensão interfacial com água e maior a viscosidade. Além disso, cadeias ramificadas apresentam maior tensão interfacial com água do que as lineares. Devido à ampla quantidade de moléculas, os ésteres são os mais usados na construção de uma cascata de emoliência, que é quando se combina emolientes de diversos graus de espalhabilidade e oleosidade para se obter o sensorial desejado no produto.

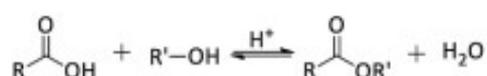


Figura 5. Esterificação de Fischer catalisada por ácido. Adaptado de (MORAES CALVALCANTE et al., 2015).

Emolientes como dibutyl adipate, dicaprylyl carbonate e coco caprylate são exemplos de ésteres muito utilizados em emulsões fotoprotetoras porque apresentam bom poder de solubilização de filtros cristalinos, mas também bom sensorial, não ficando pegajosos na pele. O que antes era um fator secundário – o sensorial – passou a ser algo primordial para os consumidores, fazendo com que as estratégias de formulação fossem revistas e focadas não somente em escolha dos filtros mais eficientes, mas também no veículo mais agradável ao consumidor, sendo necessário ter atenção à escolha dos emolientes a serem utilizados de forma a entregar eficácia dos filtros, estabilidade e sensorial da fórmula (OSTERWALDER; SOHN; HERZOG, 2014).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Emolientes e emulsões cosméticas

A formação, estabilidade e parâmetros físico-químicos de uma emulsão dependem de diversos fatores como os componentes da fase aquosa, os componentes da fase oleosa, o sistema surfactante utilizado e o processo de fabricação. No entanto, devido ao objetivo deste trabalho, a pesquisa bibliográfica a seguir descreve trabalhos focados no papel da fase oleosa.

O trabalho de CHAO et al. (2018) teve o objetivo de relacionar as propriedades físico-químicas dos emolientes usados em formulações cosméticas com as percepções sensoriais. Embora essa segunda parte não seja o objetivo do presente trabalho, as avaliações físico-químicas obtidas fornecem dados interessantes quanto aos 13 emolientes estudados. Os nomes dos emolientes não foram divulgados, porém é informado que são três hidrocarbonetos, seis ésteres, um éter, um silicone e duas misturas de ésteres/hidrocarbonetos, porém a proporção também não é reportada. Sendo assim, não é possível saber se algum deles é também utilizado no presente trabalho, porém permite inferir algumas informações de acordo com a função química. Por exemplo, o grupo constatou que o fato de ser um diéster ou monoéster não parece ter grande influência na tensão superficial, porém, conforme se adiciona grupos ésteres na molécula, sua polaridade aumenta. Esses resultados foram condizentes com o que também foi visto por HUGHES et al. (2006) que ainda complementam ao verificar que ésteres de cadeias ramificadas tem maior tensão interfacial frente à água do que os de cadeia linear.

Outra constatação relevante é quanto à viscosidade, pois os diésteres tendem a ter maior viscosidade que os monoésteres. Os autores sugerem que, quanto mais grupos ésteres estão presentes na molécula, mais ligações de hidrogênio são formadas e, portanto, apresentam maior resistência ao fluxo (CHAO et al., 2018).

Uma vez que o estudo citado se baseou no comportamento dos emolientes puros, fornece interessantes correlações, porém o comportamento do emoliente em emulsão depende de outros fatores e, por isso, é de grande importância estudar o efeito deles quando utilizados em fórmulas cosméticas.

Como os emolientes estão muito relacionados ao sensorial de emulsões cosméticas, há muitos estudos nesse sentido. Entretanto, conhecer as propriedades físico-químicas

permite inferir sobre a estabilidade das emulsões formadas, como é feito no presente trabalho, além de correlacionar com alguns aspectos sensoriais, como textura e espalhabilidade.

Também há estudos onde se modifica a concentração do emoliente utilizado (DUBUISSON et al., 2018) e a proporção entre dois emolientes (GORE; PICARD; SAVARY, 2020). A alteração de concentração de parafina em uma emulsão cosmética feita por DUBUISSON et al. (2018) mostra que quanto maior o conteúdo de fase oleosa, maior o valor dos módulos G' e G'' , indicando emulsões mais firmes e maior o tamanho da gota e a polidispersão. E como também fez amostras em que variou a concentração de goma xantana, ao comparar esses resultados verificou que o impacto da variação da concentração de emoliente na emulsão é maior do que o da variação de quantidade de goma xantana na fase aquosa. Uma vez que o foco do trabalho era como a composição influencia a textura de emulsões cosméticas, os autores não se aprofundaram nas discussões físico-químicas, porém poderiam ter complementado com a curva de fluxo, uma vez que traz informações tanto do comportamento físico-químico quanto permite inferir sobre a textura. Além disso, o estudo de estabilidade foi feito apenas com a amostra armazenada a 4 °C e o ideal seria ser conduzido a temperaturas maiores ou iguais a 40 °C, pois é uma condição mais extrema, em que se força mecanismos de desestabilização.

TERESCENCO et al. (2018a) estudaram a influência do emoliente nas propriedades de emulsão cosmética contendo cristais líquidos lamelares. Para isso, foram utilizadas concentrações fixas (em massa) de água, conservante (1%), sistema surfactante (10%) e emoliente (20%), escolhidas de tal forma que se garantisse a formação das fases lamelares. O sistema emulsionante utilizado era composto por um surfactante não-iônico, cetearyl glucoside, e um álcool graxo, cetearyl alcohol, porém a proporção entre eles não foi reportada, o que dificultaria a reprodução da formulação em outros estudos, pois a razão surfactante/álcool graxo também é um fator de influência nas propriedades da emulsão. Os emolientes testados foram separados em dois grupos: Grupo A, compostos com somente cadeia de hidrocarbonetos: óleo mineral e isohexadecane e o Grupo B, os que contêm heteroátomos: ethylhexyl palmitate, ethylhexyl stearate, caprylic/capric triglyceride, propyleneglycol dicaprylate/dicaprate e cocoglycerides. Na classificação dos emolientes, verificaram que a melhor opção é avaliar a polaridade pela tensão interfacial de cada emoliente frente à água e não pelo logP (logaritmo do coeficiente de partição octanol/água). Resultados do efeito dos diferentes emolientes na microestrutura da

emulsão mostraram que os emolientes do Grupo A formam gotas maiores e têm distribuição polidispersa. Além disso, análises microscópicas confirmaram os resultados de difração de laser e mostraram que os emolientes com cadeia de hidrocarbonetos possuem gotas mais distorcidas, podendo ser pelo preparo inadequado da lâmina ou porque tiveram gotas maiores e por isso mais deformáveis, enquanto os do Grupo B possuem gotas esféricas e mais homogêneas. Como a única diferença entre as amostras era o emoliente utilizado, a conclusão foi que eles afetam a microestrutura da emulsão formada.

Além disso, também viram diferentes comportamentos na estrutura macroscópica da emulsão, uma vez que os resultados reológicos mostraram diferenças entre as propriedades elásticas e viscoelásticas das emulsões formadas. Todas tiveram o módulo de armazenamento, G' , maior que o de perda, G'' , confirmando comportamento viscoelástico, porém a razão G''/G' , a qual descreve as propriedades viscoelásticas das amostras, apresentou maior valor para os emolientes do Grupo A. Na curva de viscosidade esses emolientes também tiveram comportamentos diferentes, uma vez que os óleos contendo hidrocarbonetos eram menos viscosos em baixas taxas de cisalhamento, mas se mostraram mais viscosos do que do Grupo B em taxas altas. E apontaram que a razão dessas diferenças está na influência das propriedades dos emolientes na organização das moléculas de surfactante na emulsão (TERESCENCO et al., 2018a).

Esse trabalho desenvolvido pelo grupo de TERESCENCO et al. (2018a) fez análises interessantes ao relacionar as características das emulsões com a tensão interfacial com água dos emolientes utilizados e chegou a conclusões muito relevantes no estudo de emulsões em cosméticos, pois verificou que a fase líquida lamelar se forma em pouca extensão para a emulsão com óleo mineral, nem chega a se formar quando se utiliza isohexadecane e tem uma sinergia com o surfactante utilizado quando o emoliente possui heteroátomo em sua cadeia, através da formação de fases líquidas lamelares ao redor das gotas, oferecendo flexibilidade e ajudando na estabilidade das emulsões. Entretanto, foi justamente em relação à estabilidade que o trabalho poderia ter ficado ainda mais completo, pois embora citem na parte experimental que as amostras foram estocadas a 4, 40 °C e temperatura ambiente para monitoramento, não é mencionado o tempo em que as amostras foram deixadas nessas condições e os resultados obtidos não são reportados, logo não é feita nenhuma correlação entre as propriedades microscópicas e macroscópicas obtidas e o que se visualizou no estudo de estabilidade.

Foi uma pesquisa de grande inspiração para o presente trabalho, que propõe algumas outras discussões, uma vez que utiliza um surfactante aniônico ao invés de um não-iônico, utiliza alguns emolientes em comum ou parecidos, mas outros diferentes e mais aplicados às fórmulas de protetores solares e abre uma segunda avaliação que é como a adição de filtros solares orgânicos, solúveis em fase oleosa da emulsão, pode influenciar nas emulsões formadas (TERESCENCO et al., 2018a).

2.2. Emolientes e filtros solares orgânicos

Em emulsões contendo filtros solares, os emolientes têm ainda mais relevância, pois são os principais responsáveis pela solubilização dos filtros UV sólidos e estão relacionados com a eficiência de absorção dos mesmos (SOHN et al., 2020). Esse efeito é explicado pela polaridade do emoliente utilizado. O trabalho realizado por SOHN et al. (2020) se diferencia de outros porque foca nos emolientes mais utilizados em formulações de fotoprotetores, são eles: C12-15 Alkyl Benzoate, Dibutyl Adipate, Coco-caprylate, Caprylic/Capric Tryglicerides, Dicaprylyl Carbonate e Isopropyl Myristate. Segundo pesquisa de mercado, esses materiais constam em aproximadamente 15 a 45 % dos produtos cosméticos de fotoproteção lançados na Europa em 2018. Além dos emolientes, a pesquisa utilizou uma mistura de filtros solares orgânicos usualmente encontrados em protetores solares: Bis-ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine (BEMT), Ethylhexyl Triazone (EHT), Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate (DHHB) e Ethylhexyl Methoxycinnamate (EHMC). Então, para utilizar os emolientes e filtros mais relevantes para fotoprotetores, as matérias-primas escolhidas para o presente trabalho foram baseadas na lista utilizada por SOHN et al. (2020).

Embora o estudo desse grupo alemão tenha tido seu foco em fotoquímica, também reuniu algumas informações relevantes para entender o comportamento de filtros solares em emulsões cosméticas como mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Emolientes (em nome INCI – *International Nomenclature of Cosmetic Ingredients*) com seus respectivos valores de tensão interfacial com água, polaridade e solubilidade nos principais filtros UV. Adaptado de SOHN et al. (2020).

Emoliente	Tensão Interfacial (mN/m)	Polaridade (mN/m)*	Solubilidade do BEMT (%)	Solubilidade do DHHB (%)	Solubilidade do EHT (%)
Óleo Mineral	> 40	< 32	0,6	0,9	< 0,1
C12-C15 Alkyl Benzoate	17	55	12	22	4
Dibutyl Adipate	18	54	10	31	16
Coco-caprylate	28	44	7	13	6
Caprylic/Capric Trygliceride	22	50	5	14	6
Dicaprylyl Carbonate	33	39	9	18	6

*Calculada subtraindo o valor da tensão interfacial do emoliente com a água do valor da tensão superficial da interface água-ar (considerada igual a 72 mN/m a 25 °C).

Como conclusão de seu trabalho, o grupo verificou que a diferença de polaridade entre os emolientes usados nas fórmulas de fotoproteção afeta a absorbância dos filtros UV utilizados, porém sem impacto nos valores de FPS, que é relacionado com a proteção aos raios UVB, mas sim nos de proteção aos raios UVA. Emolientes com características polares dissolvem melhor os filtros UV cristalinos, sendo o Dibutyl Adipate o emoliente a ter melhor performance (SOHN et al., 2020).

As combinações estudadas por SOHN et al. (2020) foram misturas de cada emoliente com diferentes proporções de filtros, porém teria sido interessante extrapolar os resultados para o que ocorre com essas combinações dentro de uma emulsão, uma vez que essa é a forma cosmética mais usualmente comercializada para protetores solares. Além disso, os resultados de FPS e PPD foram obtidos a partir de simulação computacional, mas esse método não é aceito pelas principais agências de vigilância sanitária como a ANVISA no

Brasil e o FDA nos EUA, logo seria importante fazer as análises pelo método *in vivo* para verificar e comparar os resultados.

A solubilidade dos filtros também foi estudada por HERZOG et al. (2020) e os valores encontrados para a de BEMT em Dibutyl Adipate e em Dicaprylyl Carbonate foram de 8,5% e 7%, respectivamente, e próximos aos reportados pelo grupo anterior. Embora não seja o objetivo do presente trabalho, conhecer a solubilidade dos filtros nos emolientes é uma importante ferramenta para compreender e prever, por exemplo, cristalizações dos filtros nas emulsões e consequente diminuição de eficácia de proteção solar, uma vez que o filtro precisa estar completamente solubilizado para desempenhar sua ação.

3. JUSTIFICATIVA DO PROJETO

Como pode ser visto, existem na literatura estudos quanto aos emolientes puros e em emulsões, assim como estudos relacionando os emolientes e os filtros solares orgânicos e, embora existam vários estudos mostrando a influência do tipo de emoliente no sensorial das emulsões, ainda falta uma discussão quanto à influência dos emolientes na estrutura coloidal e nas propriedades físico-químicas obtidas para o produto. Também há uma lacuna no que diz respeito à influência físico-química da adição de filtros solares na fase oleosa das emulsões cosméticas fotoprotetoras.

Tendo em vista o que foi acima mencionado, o presente trabalho se propõe a estudar se as propriedades físico-químicas de uma emulsão cosmética mudam ao se modificar a composição da fase oleosa de uma fórmula e de que forma ocorrem essas alterações. Espera-se que essas informações se tornem ferramentas para desenvolver estratégias de formulação de acordo com as necessidades do mercado cosmético.

4. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo principal entender como diferentes composições de fase oleosa influenciam as características físico-químicas de emulsões O/A. Para isso, se busca avaliar propriedades macroscópicas (estabilidade e reologia) e microscópicas (tamanho de gota) das emulsões e correlacionar os resultados com as características físico-químicas dos emolientes e filtros orgânicos utilizados.

O trabalho tem ainda os objetivos específicos listados a seguir:

- Estudar como diferentes emolientes afetam as propriedades físico-químicas das emulsões;
- Verificar o efeito da adição de filtros orgânicos nas emulsões;
- Colaborar com o processo de desenvolvimento de novas fórmulas da indústria cosmética ao correlacionar dados que permitam prever o comportamento da emulsão a depender das propriedades do emoliente a ser utilizado.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Reagentes

De forma a evidenciar as interações dos emolientes com o sistema surfactante e o efeito nas propriedades físico-químicas da emulsão, as fórmulas foram mantidas o mais simples possível, sendo compostas por surfactante, co-surfactante, água, emoliente e filtros orgânicos (no caso das emulsões fotoprotetoras), listados na Tabela 2.

Tabela 2. Lista de reagentes utilizados com seus respectivos nomes INCI, CAS, nomes comerciais e fabricantes.

Reagente	INCI	CAS	Nome Comercial	Fabricante
Água destilada	Aqua	7732-18-5	-	-
Cetil fosfato de potássio	Potassium Cetyl Phosphate	19035-79- 1	Amphisol® K	DSM
Álcool cetosteárilico	Cetearyl Alcohol	67762-27- 0	Lanette® O	BASF
Óleo mineral	Paraffinum Liquidum	8012-95- 1/8042- 47-5	Vaselina Líquida	Neon
C12-15 alquil benzoato	C12-15 Alkyl Benzoate	68411-27- 8	Cetiol® AB	BASF
Dibutil éster	Dibutyl Adipate	105-99-7	Cetiol® B	BASF
Coco alquil éster (mistura)	Coco-Caprylate	107525- 85-9	Cetiol® C 5	BASF
Glicerídeos, misto de decanoil e octanoil	Caprylic/Capric Triglyceride	73398-61- 5	Myritol® 312 LB	BASF

Diocetyl éster	Dicaprylyl Carbonate	1680-31-5	Cetiol® CC	BASF
Manteiga de Karité (Glicerídeos, C16-18 e C18-insaturados)	Butyrospermum Parkii (Shea) Butter	67701-30-8	Cetiol® SB 45	BASF
Bemotrizinol (2,2' - [6- (4-metoxifenil) - 1,3,5-triazina-2,4-diil] bis {5 - [(2-etilhexil) oxi] fenol})	Bis- Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazine (BEMT)	187393-00-6	Tinosorb® S	BASF
2,4,6-trianilino-p-(carbo-2-etilhexil-1-oxi)-1,3,5-triazina	Ethylhexyl Triazone (EHT)	88122-99-0	Uvinul® T 150	BASF
Ácido benzoico, 2-[4-(dietilamino)-2-hidroxibenzoil]-, hexil ester	Diethylamino Hydroxybenzoyl Hexyl Benzoate (DHHB)	302776-68-7	Uvinul® A Plus Granular	BASF

O emulsionante Potassium cetyl phosphate foi escolhido por ser amplamente empregado em emulsões cosméticas com e sem filtros orgânicos (OSTERWALDER; SOHN; HERZOG, 2014). É um surfactante aniônico com HLB teórico de 9,6 para preparações cosméticas O/A, em temperatura ambiente é um pó branco a bege e pode ser adicionado tanto na fase aquosa, aquecida a 80 °C, quanto na fase oleosa, aquecida a 85 °C, da emulsão. É recomendação do fabricante que seja usado entre 1,0 a 3,0% m/m e em

emulsão de pH final entre 4,0 e 9,0 (“AMPHISOL® K Presence of microdomains”, 2021; PUPO, 2012). Sua molécula é a reportada na Figura 6.

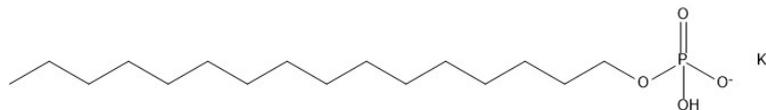


Figura 6. Fórmula química do surfactante aniônico potassium cetyl phosphate.

Para melhorar a estabilidade da emulsão, o cetearyl alcohol foi utilizado como co-emulsionante. Como mostra a Figura 7, ele é uma mistura de álcool estearílico com álcool cetílico, e é comercializado em forma de *pellets* brancos a levemente amarelados.



Figura 7. Fórmula química do cetyl alcohol e stearyl alcohol, cuja mistura é o co-emulsionante cetearyl alcohol.

Os emolientes escolhidos foram os mais utilizados nas formulações solares (SOHN et al., 2020), com exceção do óleo mineral, que foi selecionado por ser um hidrocarboneto muito utilizado em demais emulsões cosméticas, e da manteiga de karité, cuja escolha se deu por ser sólida em temperatura ambiente.

O óleo mineral é uma mistura de alcanos, não sendo reportada sua massa molar. Em temperatura ambiente é um líquido incolor a levemente amarelado. Já a manteiga de karité é uma pasta amarelada (a 25 °C) de origem natural, rica em ácidos graxos saturados C16-18 e C18 insaturados, ômega 9, ômega 6, ômega 3 e Vitamina E. Embora não seja utilizada sozinha em uma formulação de protetor solar, possui um interessante efeito de apoio à proteção solar devido ao seu teor de insaponificáveis (“Cetiol® SB 45”).

As estruturas dos demais emolientes podem ser vistas na Figura 8.

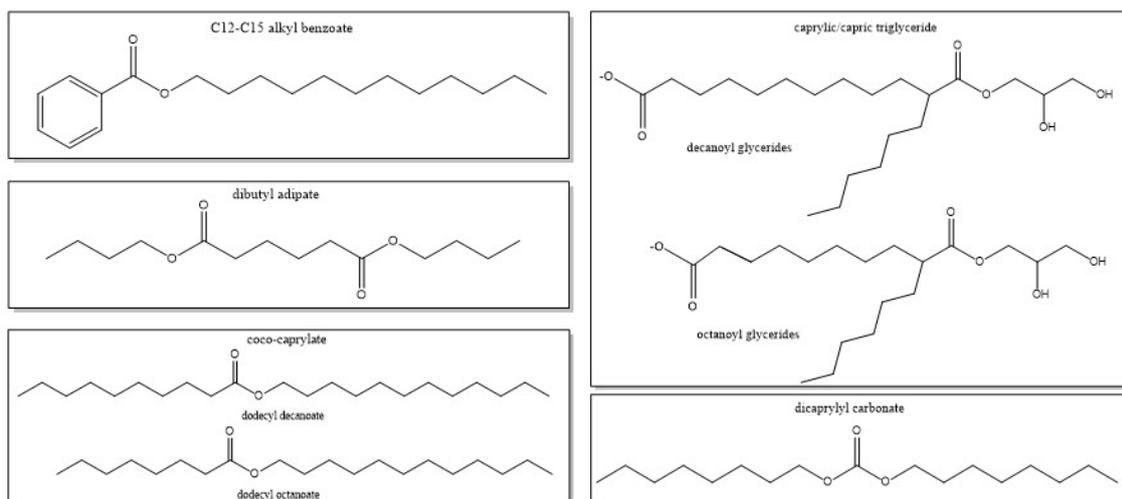


Figura 8. Estruturas químicas de cinco dos sete emolientes utilizados no preparo das emulsões.

Eles são líquidos incolores a levemente amarelados em temperatura ambiente e suas principais características podem ser vistas na Tabela 3.

Tabela 3. Principais propriedades dos 7 emolientes testados no trabalho ((BASF, 2021a, 2021b, 2021c, 2021d, 2021e, 2021f).

Emoliente	Função química	Massa molar (g/mol)	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade experimental na taxa de 54,6 l/s (mPa.s)	Tensão Interfacial com água (mN/m)
Óleo Mineral	Alcano	-	0,851 (20 °C)	20,5	> 40
C12-C15 Alkyl Benzoate	Éster aromático	304	0,930 (20 °C)	12,4	17
Dibutyl Adipate	Diéster	258	0,960 (20 °C)	4,9	18
Coco-caprylate	Monoéster	280	0,859 (20 °C)	4,5	28

Caprylic/Capric Triglyceride	Triglicérideo	500	0,947 (20 °C)	24,0	22
Dicaprylyl Carbonate	Carbonato	286	0,891 (20 °C)	6,4	33
Manteiga de Karité	Manteiga	887	0,905 (60 °C)	760,9	-

Os filtros orgânicos utilizados foram BEMT, EHT e DHHB e suas estruturas moleculares são reportadas na Figura 9.

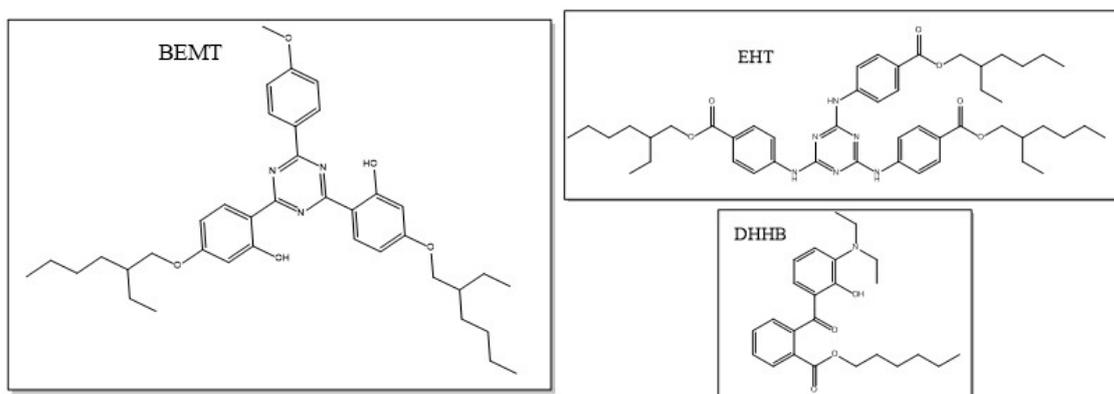


Figura 9. Estruturas químicas dos três filtros orgânicos utilizados no preparo das emulsões.

O BEMT é um filtro orgânico de amplo espectro com intervalo de absorção entre os comprimentos de onda de 280 e 380 nm e absorção máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) em 310 nm e 343 nm. Sua massa molar é de 628 g/mol e ele é um pó amarelado claro. Sua concentração máxima permitida é de 10%.

O EHT tem massa molar igual a 823 g/mol, é um pó branco a amarelo claro, absorvedor de UVB no intervalo de 290 e 335 nm com $\lambda_{\text{máx}}$ de 314 nm e concentração máxima permitida de 5% (exceto no Japão, que é 3%).

Já o DHHB é um filtro orgânico sólido de cor branca a salmão, absorvedor de UVA e que possui $\lambda_{\text{máx}}$ em 356 nm. Sua massa molar é igual a 398 g/mol e sua concentração máxima permitida é de 10% (PUPO, 2012).

Logo, essa combinação de filtros cobre todo o espectro da radiação ultravioleta e é esperado que confira uma boa proteção nas concentrações utilizadas de cada filtro .

A associação de filtros orgânicos é comum em formulações de protetores solares, pois dificilmente um único filtro irá proporcionar a proteção adequada contra as radiações UVA e UVB. Além disso, caso conseguisse chegar em alto FPS e ter amplo espectro, a quantidade necessária do filtro sendo usado individualmente poderia ser maior do que a aprovada pelas agências reguladoras para uso de forma segura (PUPO, 2012).

5.2. Definição das Formulações

5.2.1. Formulações EmulSem

EmulSem foi o nome dado a todas as formulações de emulsões sem adição de filtros orgânicos na fase oleosa com a composição apresentada na Tabela 4.

Tabela 4. Composição das emulsões sem adição de filtros orgânicos - EmulSem

Etapa	Material	Concentração (%)
Fase Oleosa	Emoliente	43
Emulsionante	Cetil fosfato de potássio	1
Co-emulsionante	Álcool cetoestearílico	2,3
Fase aquosa	Água	53,7

Os emolientes testados foram apresentados de acordo com os códigos da Tabela 5:

Tabela 5. Emolientes utilizados nas formulações e o código dado a cada uma delas

Código da Fórmula	Emoliente	Nome INCI
OM	Óleo mineral	Mistura de hidrocarbonetos saturados

AB	Cetiol AB® (aromático)	C12-15 Alkyl Benzoate
DA	Cetiol B® (diéster)	Dibutyl Adipate
CC	Cetiol C® (monoéster)	Coco-caprylate
TR	Myritol 312® (triglicerídeo)	Caprylic/Capric Triglyceride
DC	Cetiol CC® (carbonato)	Dicaprylyl Carbonate
SB	Cetiol SB45® (Manteiga de Karite)	Butyrospermum Parkii (Shea Butter)

A proporção mássica de emulsionante/co-emulsionante foi fixada em 1:2,3, por ser a proporção que confere maior viscosidade segundo informação do fornecedor (Figura 10). A concentração de emoliente foi escolhida por ser a concentração total geralmente encontrada em formulação de protetores solares e que permite garantir o maior impacto dessa matéria-prima na emulsão. A formulação foi mantida o mais simples possível, de forma que não houvesse interferências de outros ingredientes nos resultados físico-químicos encontrados.

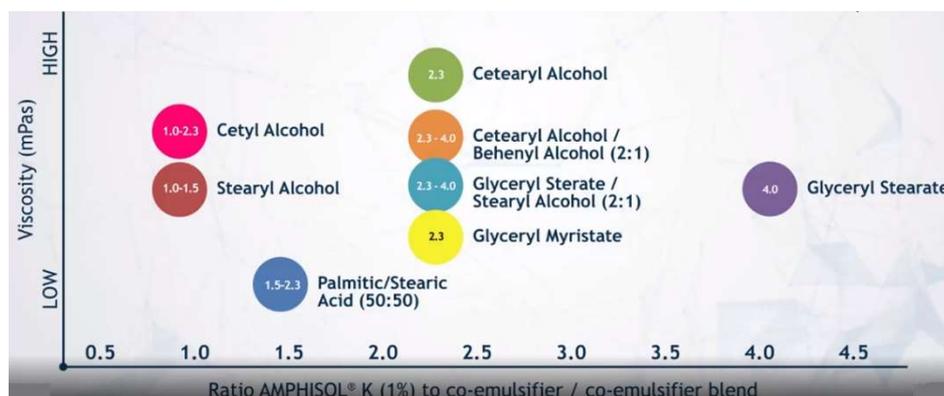


Figura 10. Gráfico da relação entre a viscosidade da emulsão e a proporção de emulsionante potássio cetil fosfato e os principais co-emulsionantes. Adaptado de: (DSM [s.d.]).

5.2.2. Formulações EmulFil

EmulFil foi o nome dado a todas as formulações de emulsões contendo filtros orgânicos na fase oleosa com a composição apresentada na Tabela 6.

Tabela 6. Composição das emulsões com adição de filtros orgânicos - EmulFil

Etapa	Material	Concentração (%)	Concentração total da etapa (%)
Fase Oleosa	Emoliente	30	43
	Tinosorb S	5	
	Uvinul A Plus	5	
	Uvinul T150	3	
Emulsionante	Cetil Fosfato de Potássio	1	1
Co-emulsionante	Álcool Cetoestearílico	2,3	2,3
Fase aquosa	Água	53,7	53,7

Os mesmos emolientes testados foram os mesmos das formulações EmulSem. A concentração total de fase oleosa foi mantida a mesma, porém a composição passou a ser diferente, uma vez que foram adicionados os filtros orgânicos. As concentrações dos filtros foram escolhidas com o auxílio do Simulador da BASF e de tal forma que o FPS desejado fosse igual a 30 e o PPD no mínimo 10, mimetizando condições que atendem às questões regulatórias da proteção UVA corresponder a, no mínimo, um terço do valor do FPS. Além disso, nenhum dos filtros foi adicionado em concentração maior à permitida pelas principais agências reguladoras. O princípio utilizado pelo Simulador se encontra no Apêndice (BASF, [s.d.]).

5.3. Método de Preparo

Foi preparado 300 g de cada formulação. Para isso, pesou-se no Bécher 1 os respectivos valores de massa dos componentes da fase oleosa, além do emulsionante e co-emulsionante e no Bécher 2, a água. Posteriormente, ambos os conteúdos foram aquecidos, sobre placa de aquecimento, a 85-90 °C, sendo o Bécher 1 com agitação de 180 rpm em agitador mecânico Ministar. Com ambas as fases na mesma temperatura, verteu-se a fase aquosa sobre a fase oleosa e a agitação utilizada foi de 1200 rpm. Em seguida, a mistura foi resfriada para 30 °C sob agitação (1200 rpm). Uma vez pronto, o produto foi segregado em 3 frascos de 100 g e deixado em repouso, por aproximadamente 24 h, antes de seguir para os estudos de caracterização. Um dos frascos foi colocado em estufa (40 °C) e outro em geladeira (5 °C) para estudo de estabilidade preliminar, enquanto o terceiro foi mantido a temperatura ambiente.

5.4. Estabilidade Preliminar

Para verificar diferenças na estabilidade das emulsões preparadas, seguiu-se as recomendações da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) publicadas no Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos. Esse Guia faz parte de uma linha editorial publicada pela Agência a fim de suprir uma carência de publicações oficiais destinadas à orientação técnico-científica nos setores de sua atuação, dentre eles o setor cosmético (ANVISA, 2004).

Estudos de estabilidade não fornecem dados absolutos, mas são importantes ferramentas de predição do comportamento de produtos. As amostras são submetidas a diferentes condições ambientais e temporais e os resultados obtidos permitem avaliar o desempenho da formulação. Os testes de estabilidade podem ser divididos em preliminar, acelerada e longa duração. A estabilidade preliminar tem o objetivo de fazer uma triagem de quais formulações são prospectivas para seguir para a estabilidade acelerada e quais devem passar por alteração seja em composição ou processo. Já a estabilidade acelerada permite prever a validade de produtos que se tem a intenção de comercializar e a de longa duração é realizada após a fabricação industrial já com o produto em sua embalagem comercial e é realizada durante todo o tempo de validade previsto na embalagem (ANVISA, 2004). Neste trabalho não se está trabalhando com formulações comerciais, logo escolheu-se seguir a estabilidade preliminar, pois visa armazenar as amostras em condições que

acelerem mudanças físico-químicas e forneçam informações sobre a estabilidade das formulações em menos tempo possível.

Para realização do teste as amostras foram acondicionadas em frascos de vidro transparente e com boa vedação. Um espaço vazio (também chamado de *head space*) de aproximadamente um terço da capacidade do frasco foi deixado para que trocas gasosas pudessem vir a ocorrer. Foi separado um frasco de referência e deixado em temperatura ambiente ao abrigo da luz e colocados um frasco a 40 °C em estufa e um a 5 °C em geladeira para cada formulação e acompanhados durante 15 dias, sendo feita uma visualização intermediária em 7 dias.

5.5. Caracterização

5.5.1. Determinação do tipo de emulsão

Visto o preparo e o emulsionante utilizado, o esperado era obter emulsões O/A, mas para confirmar qual o tipo de emulsão formado qualitativamente, utilizou-se o método da miscibilidade da fase contínua à temperatura ambiente. Uma pequena quantidade de cada emulsão foi adicionada em água e foi observado se ocorria redispersão. Ao se verificar que a emulsão se redispersa em água, tem-se a confirmação de que a fase contínua da emulsão original é a aquosa.

5.5.2. Aspecto

As análises de aspecto foram feitas por observação visual da amostra dentro do frasco de vidro a temperatura ambiente em T0 (24 h após o preparo), 5, 25 e 40 °C em T7 (7 dias após o início da estabilidade preliminar) e 5, 25 e 40 °C em T15 (15 dias pós o início do estudo). Foram observadas características como coloração, homogeneidade, brilho, viscosidade, textura e integridade. No caso de ocorrer separação de fases, a espessura da camada formada de óleo ou água foi medida com uma régua graduada em milímetros.

5.5.3. Centrifugação

Segundo o Guia de Estabilidade de Cosméticos da Anvisa (2004): “o teste de centrifugação produz estresse na amostra simulando um aumento na força de gravidade, aumentando a mobilidade das partículas e antecipando possíveis instabilidades. Estas poderão ser observadas na forma de precipitação, separação de fases, formação de caking, coalescência entre outras.”

Após 24 h do preparo da amostra, seguiu-se com o ensaio de centrifugação na Centrífuga Hettich, modelo universal 320R (SERIE: 9937), utilizando como parâmetro 3000 rpm por 30 minutos, sugerido no Guia de Estabilidade de Cosméticos da Anvisa (2004). O teste em centrífuga permite a pesquisa de alterações na estrutura da formulação que podem não ser perceptíveis visualmente e podem indicar problemas de estabilidade na formulação, seja por causa dos ingredientes escolhidos ou devido ao processo. Uma vez que o processo foi o mesmo para todas as amostras, este ensaio se fez importante para verificar a diferença entre as emulsões preparadas com diferentes composições de fase oleosa.

5.5.4. Potencial hidrogeniônico - pH

As medidas de pH foram conduzidas a 25 °C nas amostras referência (em temperatura ambiente) e nas acondicionadas a 5 °C e 40 °C em pHmetro Hanna, modelo edge® HI2002-02, com eletrodo previamente calibrado a 25 °C. O objetivo foi verificar se havia alteração no valor do pH entre as diferentes formulações e entre as diferentes condições de temperatura a que as formulações foram submetidas, podendo ser indicativo de reações estarem ocorrendo na amostra.

5.5.5. Difração de Laser

A formação das gotas e seu tamanho podem ser afetados por diversos fatores, tanto da formulação como do processo de fabricação e uma das formas de se verificar o tamanho das gotas formadas na emulsão é através da difração de laser. Esta é uma técnica que consiste em medir a intensidade da luz que se espalha à medida que um feixe de laser incide na amostra, interagindo com as partículas dispersas no meio. A intensidade de luz espalhada é inversamente proporcional ao ângulo de medição e diretamente proporcional ao tamanho da partícula (MERKUS, 2009).

É uma técnica rápida e versátil, se aplica a uma grande faixa de tamanhos, podendo variar de centena de nanômetros a milímetros, e formatos de partículas, embora geralmente seja considerado o formato esférico, a análise pode ser feita mesmo que as partículas apresentem diferentes formatos, pois é utilizado o volume para medição de tamanho e cálculo do raio (MA, 2000).

A distribuição de tamanhos é calculada pela soma dos padrões sobrepostos de difração de cada partícula. Esses padrões de difração variam de acordo com a intensidade e o ângulo

de difração da luz, logo com o tamanho da partícula (MERKUS, 2009). Com os dados é possível traçar o perfil da curva de distribuição.

Há duas abordagens principais para descrever o espalhamento. A teoria de Fraunhofer pode ser usada para calcular a distribuição de tamanho de partículas em casos de partículas grandes e assumidas completamente opacas. Não leva em conta propriedades ópticas e fornece resultados com baixa acurácia para partículas menores que 50 μm ou que sejam transparentes. Já a teoria de Mie leva em consideração as propriedades ópticas do material para o cálculo da distribuição de tamanho. A vantagem desta teoria é fornecer a possibilidade de obter acuradas distribuições de tamanho para todos os tamanhos de partícula. Ela considera as partículas perfeitamente esféricas e é a abordagem recomendada para emulsões, logo será a aplicada para os experimentos (VAN DE HULST, 1981).

As análises foram realizadas nas amostras de T0 e de T15 40 °C utilizando o princípio da difração de luz laser do equipamento Mastersizer 3000E, da Malvern, localizado no Laboratório de Macromoléculas e Nanopartículas (M&N Lab) do Departamento de Química da PUC-Rio.

Foi considerada a aproximação de partículas esféricas, sendo óleo a fase dispersa e água o dispersante. Para medir o background foi utilizado bécher contendo apenas água e a medida foi realizada durante 5 segundos. Em seguida, cada emulsão foi dispersa em água com agitação de 1900 rpm até que fosse atingido o obscurecimento determinado no método (entre 10 e 15 %) e a análise foi feita com 5 repetições com duração de 12 segundos para cada réplica. O modelo de análise escolhido foi o *General Purpose* e o tipo de distribuição foi a por volume (%) em função do tamanho medido da partícula (μm).

5.5.6. Microscopia

Outra técnica que permite verificar o tamanho das gotas formadas na emulsão é a microscopia óptica, que consiste em um conjunto de lentes capazes de ampliar objetos pequenos utilizando a luz visível. Além do tamanho das gotas, essa técnica fornece informações quanto ao formato, a distribuição e a concentração local. Além disso, ao se realizar as medidas em luz polarizada, é possível observar o fenômeno de birrefringência para materiais anisotrópicos e assim verificar uma possível cristalização de filtros UV orgânicos ou formação de fases líquido-cristalinas lamelares. Isto porque, materiais

anisotrópicos, ou seja, que não possuem simetria em todas as direções, são birrefringentes e desviam o plano da luz polarizada. Desta forma, quando são colocados entre polarizadores cruzados, apresentam um brilho nas imagens. (EVANS; WENNERSTRÖM, 1999).

Para as análises de microscopia óptica foi utilizado o microscópio de polarização BEL Photonics® modelo XPL-3230, as imagens foram capturadas por câmera digital CCD Blacklight conectada a um computador e as imagens transmitidas ao software BEL® Capture.

As amostras foram preparadas sobre lâminas de vidro de forma que formassem um filme fino sob a lamínula também de vidro. O modo escolhido foi o de transmissão e a magnificação da lente utilizada foi de 10x, com ajuste de foco e intensidade de luz de forma a se obter as melhores imagens.

Foram analisadas as amostras de referência (temperatura ambiente) e após os 15 dias da estabilidade acelerada acondicionadas a 5 e 40 °C. As imagens foram obtidas tanto com luz normal quanto com luz polarizada e foram tratadas com auxílio do software ImageJ.

Os aspectos observados foram o tamanho, o formato e a concentração das gotas das emulsões nas imagens. Além da análise visual, o tamanho também foi verificado através da medida no software ImageJ. Para isso, utilizou-se 2 ou 3 fotos de cada amostra e quantidade de gotas entre 200 e 220 unidades, medindo-se o diâmetro das gotas e calculando-se a média e desvio-padrão.

5.5.7. Reologia

Testes reológicos permitem avaliar e descrever o comportamento de fluxo e a deformação dos materiais (MEZGER, 2014). Essas são importantes informações para compreender o sistema que se está estudando, pois permite inferir sobre estabilidade em repouso, características sensoriais e de escoamento, por exemplo.

As análises reológicas foram feitas em Reômetro Anton Paar modelo MCR x2 Series. Para cada teste a amostra foi transferida para o equipamento por meio de uma espátula e o excesso foi removido. As análises foram conduzidas a 25 °C.

- **Testes Rotacionais**

Dentre outras informações, os testes rotacionais permitem obter o comportamento do fluxo em cisalhamento a uma temperatura constante. Para isso, medem-se as curvas de fluxo (MEZGER, 2014).

Nas curvas de fluxo, geralmente a taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$, é representada no eixo x e a tensão de cisalhamento, τ , no eixo y. Enquanto nas curvas de viscosidade é a viscosidade que figura no eixo y. A viscosidade aparente, η , é definida como a resistência do fluido ao escoamento e é expressa matematicamente como uma razão entre a tensão e a taxa de cisalhamento (Equação 9).

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{Equação 9}$$

Esse teste permite identificar o perfil reológico do material estudado a depender da relação da viscosidade ou da tensão com o aumento da taxa de cisalhamento. Conforme mostra a Figura 11, se a viscosidade permanece constante com o aumento da taxa, o fluido obedece a lei de Newton (Equação 9) e é chamado fluido newtoniano, mas se a viscosidade muda com a alteração no valor da taxa de cisalhamento, a classificação vai depender de como se dá essa mudança. Se a viscosidade aumenta com o aumento da taxa, o material é dilatante; se a viscosidade diminui com o aumento da taxa, é pseudoplástico; há ainda o comportamento plástico que se caracteriza por um início constante e depois comportamento igual ao do pseudoplástico (DERKACH., 2009).

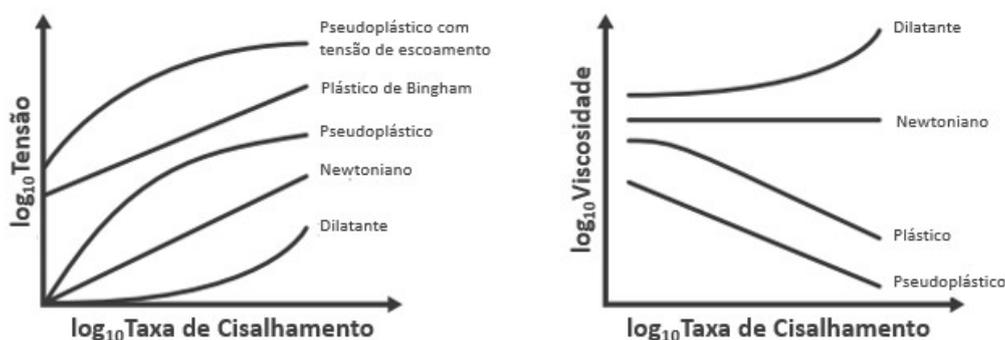


Figura 11. Comportamento das curvas de fluxo. Adaptado de(BRUMMER, 2006).

Segundo SCHRAMM (2005), as emulsões geralmente são fluidos não-newtonianos com comportamento pseudoplástico, pois conforme se aumenta o cisalhamento, ocorre o efeito hidrodinâmico de uma gota sobre a outra e o efeito de deformação, em que as gotas da

emulsão se alongam, o que facilita o escoamento e diminui a viscosidade. Na Figura 12 pode ser visto um diagrama de como ocorre essa deformação.

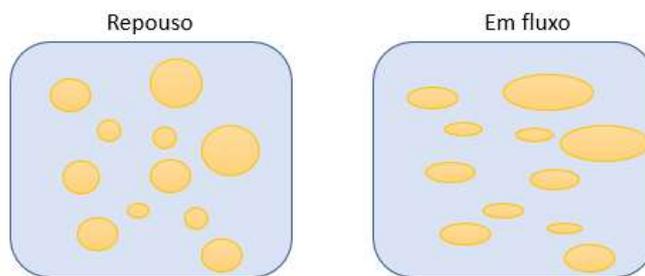


Figura 12. Diagrama do comportamento das gotas de uma emulsão em repouso e em fluxo. Adaptado de (SCHRAMM, 2005).

A viscosidade é um parâmetro muito relevante na caracterização de produtos cosméticos, podendo vir a ser fator decisivo em escolha de uma formulação e empregado em controle de qualidade. Sendo assim, conhecer o que a influencia é importante no desenvolvimento de uma emulsão cosmética (BARNES, 1994) e algumas tendências podem ser resumidas:

- Viscosidade das fases contínua e dispersa: geralmente a fase que estiver em maior quantidade na emulsão vai influenciar mais os efeitos na viscosidade (DALTIM, 2019). No caso em que a viscosidade da fase contínua é menor do que a da fase dispersa, as gotas se mantêm praticamente esféricas e apresentam pouca deformação. Se a viscosidade maior for a da fase contínua, as gotas tendem a se deformar.
- Fração volumétrica da fase dispersa: a viscosidade tende a ser maior quanto maior for a fração, pois há maior probabilidade de interação das gotas.
- Tamanho das gotas: em geral, a viscosidade aumenta com a diminuição do tamanho da gota (para uma mesma fração volumétrica), pois diminui a deformação. Esse efeito não é observado se a emulsão for muito diluída.
- Cargas elétricas: a viscosidade aumenta conforme aumenta a repulsão entre as gotas. Ocorre em emulsões com surfactantes iônicos ou polieletrólitos e só é um efeito significativo em emulsões concentradas.
- Emulsionante: além de influenciar com as cargas, no caso dos iônicos, o surfactante utilizado também influencia na deformação das gotas devido à formação do filme elástico na interface delas.

As curvas de fluxo podem ser obtidas por dois modos operacionais distintos. Se é predefinida a tensão de cisalhamento por meio do torque, o modo de operação é o CSS (*Controlled shear stress*) e simula aplicações como apertar uma bisnaga para utilizar um produto cosmético. Se a taxa de cisalhamento é predefinida por meio da velocidade rotacional, é chamado de modo CSR (*Controlled shear rate*) e simula processos como o de aplicar um creme na pele.

No presente trabalho, foram realizadas a curva de viscosidade e a de fluxo utilizando o modo CSR com geometria placa-placa PP50. As propriedades de escoamento foram verificadas ao se obter os dados de viscosidade e tensão de cisalhamento ao se variar a taxa de cisalhamento de 0,1 a 1000 s⁻¹, em rampa logarítmica, por 60 s por ponto e com 20 pontos. A amostra foi colocada previamente para ambientação por 3 minutos.

- **Testes Oscilatórios**

Os testes oscilatórios foram feitos predefinindo a deformação de cisalhamento por meio do ângulo de deflexão (CSD). O dado obtido é a tensão de cisalhamento e, com isso, calcula-se o módulo de cisalhamento, desmembrado nos módulos elástico (ou de armazenamento, G') e viscoso (ou de perda, G''). O módulo de armazenamento representa a parte elástica do comportamento viscoelástico, descrevendo o comportamento de estado sólido da amostra e a energia de deformação armazenada, já o módulo de perda representa a parte viscosa, isto é, o comportamento de estado líquido e a dissipação de energia da fricção interna da deformação quando a amostra começa a fluir.

Os materiais podem ser classificados em perfeitamente elástico, que são os sólidos perfeitos, perfeitamente viscosos, que são os líquidos perfeitos, e viscoelásticos, aqueles que possuem comportamento intermediários. Neste caso, ainda podem ser classificados em sólidos viscoelásticos e líquidos viscoelásticos.

Sólidos viscoelásticos possuem módulo de armazenamento maior do que módulo de perda, $G' > G''$, devido a estruturas com grandes forças de interação enquanto os líquidos viscoelásticos possuem módulo de perda maior do que módulo de armazenamento, $G'' > G'$, pois são geralmente compostos com ligações fracas entre as moléculas e, com isso, possuem menor estabilidade dimensional (SCHRAMM, 2005).

Um dos ensaios oscilatórios mais comum para descrever comportamento de deformação de produtos cosméticos é a varredura de amplitude, que consiste em aumentar

gradualmente a deflexão do sistema de medição enquanto a frequência é mantida constante. As curvas de varredura de amplitude dão informações como o limite da região linear viscoelástica (LVE) e descrição do comportamento da amostra dentro dessa faixa e após o limite máximo dessa faixa ser excedido, geralmente caracterizado por quebra da estrutura interna da amostra, tornando-a mais mole e começando a fluir ou a ficar mais quebradiça, a depender do material.

A LVE aparece em valores baixos de deformação e se caracteriza pelo valor dos módulos serem constantes nesta região, formando um platô. Ela pode ser avaliada tanto na curva do módulo de armazenamento como no de perda, mas é mais comum utilizar a curva da função G' .

Através da varredura de amplitude se determina o limite de linearidade ou limite elástico, que é o valor da tensão de cisalhamento no limite da região LVE. A faixa de tolerância do desvio de G' em torno do valor platô escolhida foi segundo a ISO 6721-10, desvio de $\pm 5\%$.

Além disso, também se determina o ponto de fluxo, valor da tensão onde as curvas de G' e G'' se cruzam. A partir do ponto de fluxo, a amostra começa a fluir, pois ocorre inversão das curvas e a parte viscosa predomina.

Entre o limite de linearidade e o ponto de fluxo, há a zona de ruptura, isto é, região em que a amostra ainda se comporta como um sólido viscoelástico porém sua resistência estrutural já começa a diminuir. Quanto mais a razão do limite de linearidade por ponto de fluxo se aproxima de 1, isto é, quanto mais parecidos esses valores, maior a tendência da amostra apresentar fratura frágil, logo não apresentar zona de ruptura, mas já passar direto de sólido para líquido.

É o ponto de fluxo e não o limite de linearidade que deve ser avaliado no estudo de força no aperto para retirar um produto de sua embalagem (MEZGER, 2014).

Além da varredura de amplitude, também foi medida a varredura de frequência. As varreduras de frequência permitem inferir sobre comportamento e estabilidade de dispersões a longo prazo. Como a medida é feita em uma faixa de valores de frequência, os valores mais altos são usados para estimular o movimento rápido em escalas de tempo curtas enquanto valores de frequência mais baixos mimetizam condições em repouso ou o movimento lento em longo tempo (MEZGER, 2014).

Com o limite da região LVE determinada na varredura de amplitude, escolheu-se o modo de tensão de cisalhamento controlada (CSS) e o valor de tensão dentro do intervalo de LVE.

Os testes oscilatórios foram realizados com a geometria placa-placa com superfície rugosa PP25/P2. A região linear de viscoelasticidade foi obtida na varredura de amplitude com 15 pontos conduzida em frequência de 0,1 Hz com tensão entre 1 e 100 Pa (modo logarítmico). A varredura de frequência foi realizada com 15 pontos com frequência entre 0,1 e 100 Hz (rampa logarítmica) em tensão constante determinada na varredura de amplitude. Então foram reportados os módulos elástico e viscoso de cada amostra analisada.

5.5.8. Teste de solubilidade dos filtros

Para verificar a solubilidade dos filtros nos emolientes, foi feito o preparo da mistura dos três filtros em cada um dos emolientes nas mesmas concentrações que estão presentes nas formulações. Foram então levados para uma placa de aquecimento onde cada uma das sete amostras ficou até a completa solubilização. Foram divididas em duas porções, ficando uma em temperatura ambiente e outra em congelador. Após 48 h foram realizadas análises de aspecto e microscopia das amostras.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para descrição dos resultados, fez-se a organização em 2 seções, sendo a 6.1 sobre os efeitos da mudança de emoliente na emulsão formada e sua caracterização e para esse conjunto de formulações foi dado o nome de EmulSem. E seção 6.2, onde foram estudados os efeitos da mudança da composição da fase oleosa ao se ter filtros solares orgânicos e a esse conjunto de emulsões foi dado o nome de EmulFil.

6.1. Emulsões cosméticas – EmulSem

6.1.1. Tipo de emulsão

Todas as emulsões dispersaram em água, logo confirma-se que a fase aquosa é a contínua e as amostras são do tipo O/A, conforme esperado de acordo com o emulsionante e concentração de fase oleosa utilizados.

6.1.2. Aspecto

As emulsões de um mesmo conjunto foram sempre preparadas no mesmo dia e com matérias-primas de mesmo lote, para garantir que todas as condições fossem praticamente idênticas. Já durante o preparo foi possível verificar algumas diferenças entre as emulsões. As amostras DA e CC foram as que apresentaram menor viscosidade visual ao final do preparo. SB apresentou a maior viscosidade e coloração mais amarelada em relação às demais amostras. Após a SB, que tinha o aspecto quase de manteiga, a mais viscosa foi a OM, que foi a mais rápida a emulsionar após a junção das fases.

O aspecto foi registrado e pode ser visto na Figura 13. A amostra SB ficou com aspecto parecido ao de uma pasta, praticamente sólida, macroscopicamente homogênea e de coloração branca amarelada. As demais amostras se apresentaram semissólidas, macroscopicamente homogêneas e de coloração branca.



Figura 13. Aspecto em T0 das emulsões cosméticas EmulSem. Em ordem: OM, AB, DA, CC, TR, DC e SB.

6.1.3. Centrifugação

Com exceção da SB, todas as amostras apresentaram uma fina camada de espuma na superfície ao serem centrifugadas (Figura 14).

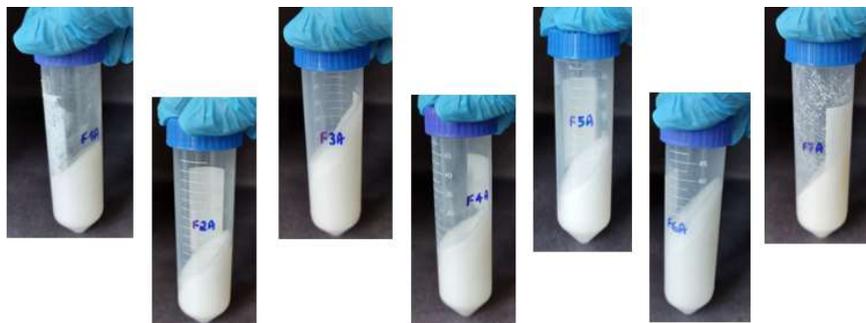


Figura 14. Amostras EmulSem após centrifugação 3000 rpm/30 min. Em ordem: OM, AB, DA, CC, TR, DC e SB.

A CC apresentou separação de fases, sendo observada água no fundo do tubo (Figura 15). Logo, o que separou foi a fase contínua (água) devido à ação da gravidade, uma vez que sua densidade é maior que a do óleo, caracterizando a ocorrência de mecanismo de desestabilização por cremação.



Figura 15. Amostra CC com separação de água no fundo do tubo após centrifugação. Sendo assim, há um indício de menor estabilidade da emulsão CC na condição de centrifugação, a ser confirmado ou não no teste de estabilidade preliminar.

6.1.4. Microscopia

As imagens de microscopia obtidas a temperatura ambiente com as amostras até 10 dias de preparadas estão na Figura 16.

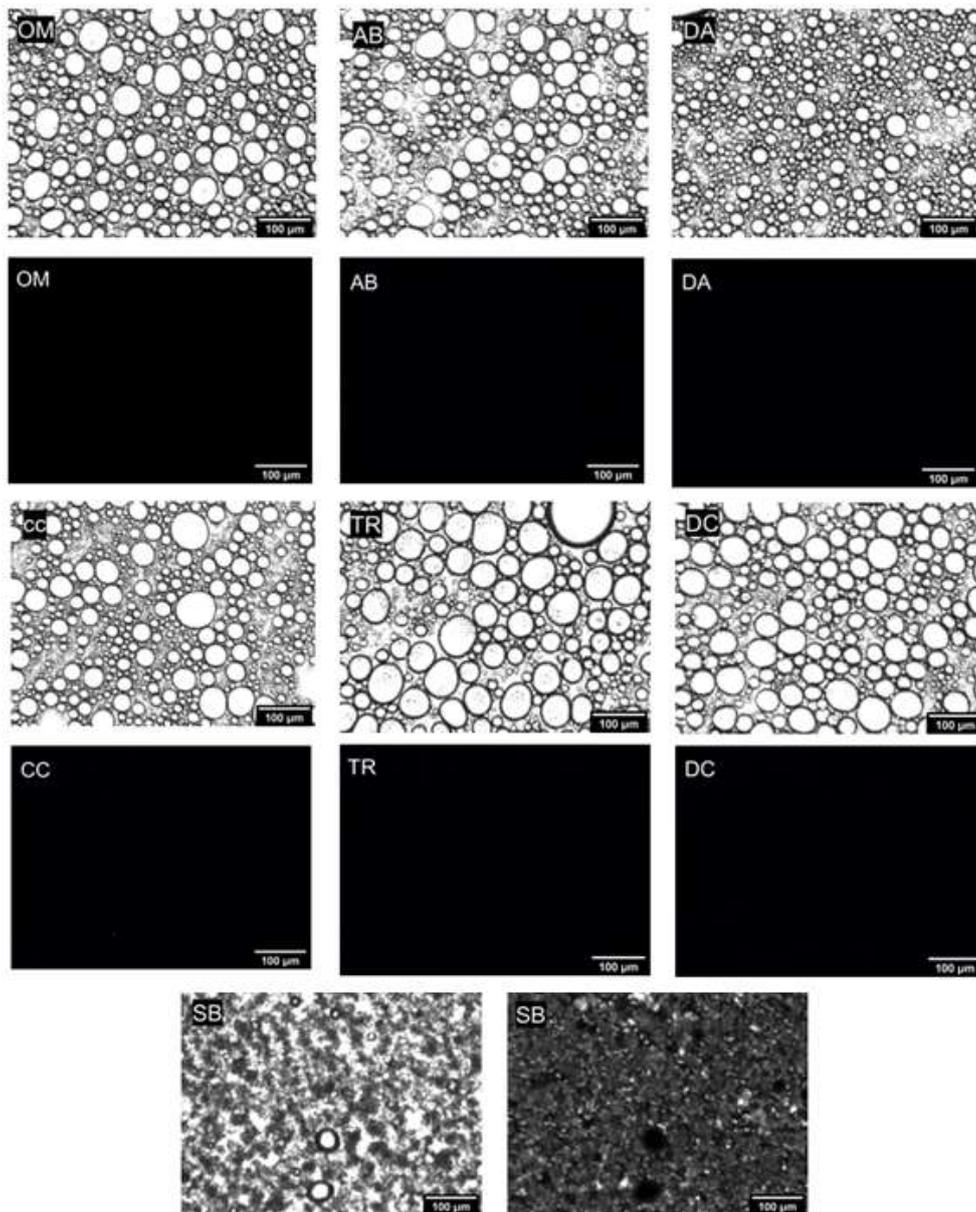


Figura 16. Imagens de microscopia das amostras EmulSem em temperatura ambiente, com e sem luz polarizada (em cima).

As micrografias em campo brilhante das emulsões mostram o formato obtido das gotas de óleo. Com exceção da SB, as outras amostras possuem gotas em formato esférico, porém, com diferentes tamanhos e polidispersões. A amostra DA é a que apresenta as menores gotas e a TR e DC aparentam ter as maiores gotas, enquanto CC é a que tem maior polidispersão. Além disso, pode ser visto que AB e CC apresentam gotas mais separadas do que as outras amostras, podendo ser visualizada sua fase contínua com clareza. Nenhuma das emulsões presentes na Figura 16 apresentam birrefringência, pois

não apresentaram brilho na análise com luz polarizada. Logo, não foi observada a formação de cristais líquidos na concentração usada de emulsionante e co-emulsionante.

SB foi a única amostra a apresentar birrefringência, que estava presente na fase contínua. Ela apresenta a conformação de um sólido e já na imagem de campo brilhante pode ser notada essa diferença. A birrefringência pode ser sinal de cristalização, indicando estrutura sólida.

A Tabela 7 mostra o tamanho das gotas e desvio padrão da distribuição de tamanhos obtidos nas imagens de microscopia óptica, com exceção de SB.

Tabela 7. Tamanho das gotas das amostras EmulSem (exceto SB) obtido nas imagens de microscopia óptica.

EmulSem	OM	AB	DA	CC	TR	DC
Média e DP (μm)	25 ± 12	25 ± 10	17 ± 5	22 ± 11	33 ± 13	28 ± 12

Embora visualmente as gotas tenham tamanhos diferentes e a média dos diâmetros reflita isso, estatisticamente apresentam tamanhos próximos ou iguais devido ao valor determinado para o desvio padrão.

6.1.5. Difração de Laser

A distribuição de tamanhos das gotas em termos de volume da Figura 17, permite visualizar melhor a presença de populações com menores tamanhos quando o eixo x está em escala logarítmica. Sendo assim, percebe-se que todas as amostras apresentam mais de uma população, porém somente uma significativa. Além disso, ao se analisar o deslocamento da população para a direita, consegue-se inferir qual amostra possui as maiores gotas, sendo a SB, seguida por TR, DC, AB, OM, CC e DA. Já pelo gráfico com x em escala decimal e normalizado em y, à direita na Figura 17, é mais fácil visualizar que a amostra SB é mais polidispersa que as demais.

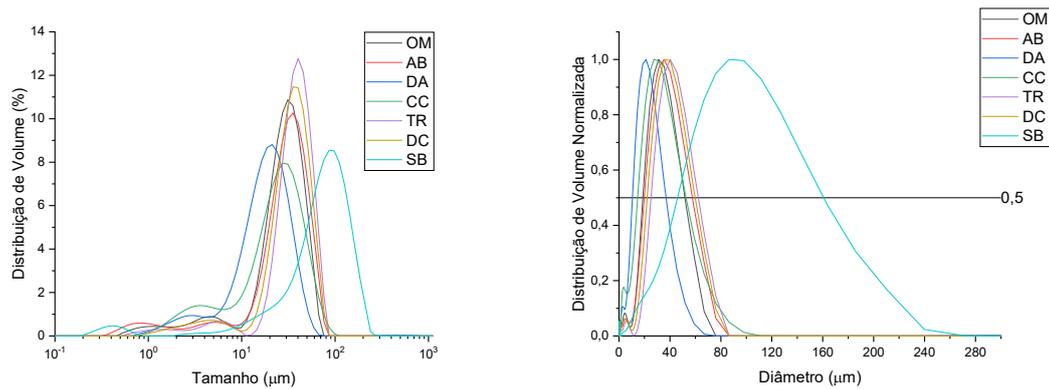


Figura 17. Resultado de difração de laser para as amostras de emulsões cosméticas EmulSem em temperatura ambiente. À esquerda, com eixo x em escala logarítmica, e à direita, em decimal e normalizada em y.

Para verificar a polidispersão, mediu-se a largura das curvas normalizadas em $y=0,5$ e os valores obtidos são mostrados na Tabela 8. Os resultados confirmam que SB é a mais polidispersa, DA apresenta menor polidispersão e as demais têm valores próximos.

Tabela 8. Largura medida em $y=0,5$ nas curvas de distribuição de volume de tamanho de gotas normalizada para as emulsões cosméticas EmulSem.

EmulSem	OM	AB	DA	CC	TR	DC	SB
Largura (μm)	33	38	27	38	37	37	115

A Tabela 9 apresenta os valores de $D_x(10)$, $D_x(50)$ e $D_x(90)$ para cada uma das amostras analisadas. Esses valores correspondem, respectivamente, a 10 %, 50 % e 90% da população abaixo daquele valor de diâmetro.

Tabela 9. Valores de Dx(10), Dx(50) e Dx(90) com seus respectivos desvios-padrão para cada uma das amostras de emulsão cosmética EmulSem.

EmulSem	OM	AB	DA	CC	TR	DC	SB
Dx (10) (μm)	6,37 \pm 0,07	6,4 \pm 0,3	5,9 \pm 0,1	4,34 \pm 0,08	19,7 \pm 0,7	15,5 \pm 0,7	20,7 \pm 0,3
Dx (50) (μm)	30,35 \pm 0,06	32,56 \pm 0,08	19,2 \pm 0,2	25,3 \pm 0,2	39,9 \pm 0,3	36,3 \pm 0,2	80,9 \pm 0,5
Dx (90) (μm)	51,4 \pm 0,2	56,9 \pm 0,2	37,3 \pm 0,4	52,1 \pm 0,4	63,2 \pm 0,7	59,8 \pm 0,9	157 \pm 1

Pela média Dx(50), confirma-se que DA tem as menores gotas, seguida de CC e que TR é a que tem maiores gotas, seguida de DC. Para SB o valor obtido foi muito maior que os demais e é provável que seja devido a amostra apresentar cristais em sua estrutura. Pelos valores da Tabela 9 também pode ser confirmado que, apesar de DA e CC terem ambas as gotas menores, DA apresenta menor polidispersão, pois 90 % das suas gotas têm diâmetro menor que 37,3 \pm 0,4 μm , enquanto 90 % das gotas de CC têm diâmetro menor que 52,1 \pm 0,4 μm .

Os resultados obtidos na análise de difração a laser corroboram com as imagens obtidas pela microscopia quanto ao tamanho das gotas, porém apresentam diferença quanto à polidispersão. Pelas imagens microscópicas CC parecia ser mais polidispersa que as demais emulsões, mas na difração de laser não foi vista essa discrepância, o que pode estar relacionado com o fato de na microscopia se ter uma imagem localizada.

Segundo WEDLOCK (1994) o tamanho das gotas obtidas na formação de emulsões depende tanto do processo de fabricação, principalmente da agitação, quanto do surfactante utilizado, como ambos os fatores foram os mesmos para todas as emulsões do conjunto EmulSem e a única diferença entre elas é o emoliente utilizado, conclui-se que as diferenças microscópicas estão relacionadas com o efeito do óleo na capacidade de emulsificação do sistema emulsionante, afetando tanto o tamanho obtido de gotas quanto o perfil de polidispersão. A constatação de que o emoliente influencia o processo de

emulsificação já havia sido feita por TERESCENCO et al. (2018) para emulsões com surfactantes não-iônicos, porém no presente trabalho percebe-se que o mesmo ocorre para surfactante aniônico também

Ao analisar somente a tensão interfacial dos emolientes (Tabela 3), é realmente esperado que DA tenha as menores gotas do conjunto pois o Dibutyl Adipate tem baixa tensão interfacial com a água (18 mN/m) , portanto, para uma mesma energia aplicada, seria possível aumentar mais a área do que aqueles que possuem maior tensão (Equação 10).

$$W = \gamma \Delta A \quad \text{Equação 10}$$

Em sua pesquisa, TERESCENCO et al. (2018) verificaram que os emolientes com menor tensão interfacial, logo mais polares, formavam gotas menores e menos polidispersas do que os emolientes apolares. Como a mesma tendência é verificada no presente trabalho, pode-se inferir que o emoliente utilizado afeta a capacidade de emulsificação do surfactante usado, seja ele não-iônico como no trabalho de TERESCENCO et al. (2018) ou aniônico como o Potassium Cetyl Phosphate utilizado neste trabalho.

Entretanto, o C12-C15 Alkyl Benzoate também tem baixa tensão interfacial com água (17 mN/m) e não apresentou gotas tão pequenas quanto as da amostra DA. Logo, não é somente a tensão interfacial que interfere no tamanho da gota, mas infere-se que a viscosidade do emoliente pode estar influenciando também, pois trabalhos como o de YANG; MCCLEMENTS (2013) mostram que a ruptura de gotículas se torna mais difícil à medida que a viscosidade da fase dispersa aumenta para vários tipos de homogeneizadores mecânicos e este efeito pode ser atribuído ao aumento do tempo necessário para que as gotículas se deformem.

A Figura 18 mostra o gráfico construído para verificar a tendência do tamanho de gota com a viscosidade.

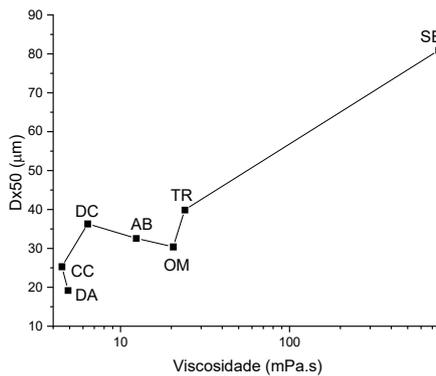


Figura 18. Gráfico relacionando o tamanho de gota em Dx(50) com a viscosidade do emoliente puro.

Olhando somente para a viscosidade, nota-se uma tendência qualitativa das maiores gotas serem das amostras cuja fase interna tem a maior viscosidade, sendo um dos fatores que está influenciando no tamanho da gota formada.

Além disso, pode ser vista uma tendência em relação à massa molar (MM) do emoliente utilizado (Figura 19). Embora não haja uma correlação linear, observa-se que quanto maior a MM, maior a média do tamanho de gota, com exceção de DC, em que era esperado ter gotas menores do que AB. Porém, neste caso, AB, DC e CC apresentam valores próximos de MM. Não foi possível colocar OM nesta análise porque o Óleo Mineral é uma mistura de alcanos, cuja massa molar não foi informada pelo fabricante.

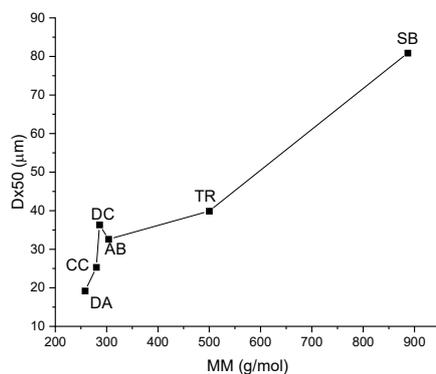


Figura 19. Gráfico relacionando MM do emoliente com o valor médio do tamanho das gotas da emulsão formada EmulSem.

Embora a viscosidade do emoliente dependa do tamanho da molécula, pois moléculas grandes têm maior área superficial e aumentam a possibilidade de interações de Van der Waals, depende também de ramificações, ciclizações e insaturações que possam ter na molécula e por isso a viscosidade não acompanha a mesma tendência vista para a MM (LODÉN; MAIBACH, 2012).

6.1.6. Reologia – Ensaios Rotacionais

Os ensaios de reologia rotacional foram realizados em temperatura ambiente e em até 10 dias após o preparo das amostras, enquanto a replicata foi realizada 20 dias após a primeira análise. Em alguns casos, foi observado que as amostras já tinham a aparência um pouco diferente e houve uma pequena diferença nos resultados encontrados. No entanto, os resultados aqui apresentados são aqueles obtidos em até 10 dias após o preparo.

As curvas de fluxo são apresentadas na Figura 20 com exceção de SB, pois se aproxima de um sólido e ensaios de viscosidade já não se aplicariam, mas sim ensaios oscilatórios.

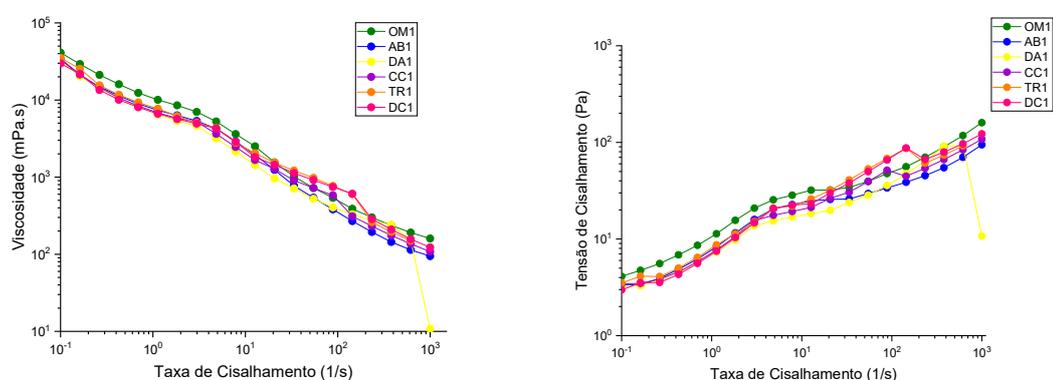


Figura 20. Curvas de fluxo das emulsões cosméticas EmulSem em temperatura ambiente, exceto SB.

Os resultados mostram que ocorre diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, confirmando que todas as amostras, com exceção de SB, têm comportamento de fluxo pseudoplástico, o que é esperado para emulsões (BARNES, 1994). Mesmo comportamento foi encontrado por FABBRON-APPAS et al. (2021) em todas as seis fórmulas de cremes utilizando diferentes ésteres em cada uma delas e de TERESCENCO et al.(2018) com fórmulas com diferentes emolientes. Logo, pode-se

inferir que a mudança no emoliente utilizado na emulsão não afeta o comportamento de fluxo para uma mesma concentração deste ingrediente na formulação.

Uma vez que a viscosidade depende da taxa de cisalhamento, foi escolhida uma baixa taxa ($0,162 \text{ s}^{-1}$) para ser feita a comparação dos valores de viscosidade próximo do comportamento das amostras no repouso (Tabela 10).

Tabela 10. Valores de viscosidade das emulsões cosméticas EmulSem próximo ao comportamento no repouso

EmulSem	OM	AB	DA	CC	TR	DC
Taxa (s^{-1})	Viscosidade (mPa.s)					
0,162	29192	20631	20247	21419	25380	21754

Nota-se que OM apresenta a maior viscosidade, seguida por TR. As demais apresentam valores próximos uma das outras. Alguns fatores que influenciam a viscosidade da emulsão, como viscosidade da fase contínua, fração volumétrica da fase dispersa e emulsionante utilizado, são os mesmos para todas as emulsões estudadas, então não é esperado que alterações fossem vistas atribuídas a esses fatores (BARNES, 1994). Porém, as análises de microscopia e difração de laser apontaram diferença no tamanho das gotas e, com base nesses resultados, o esperado era que DA tivesse a maior viscosidade por ter apresentado o menor tamanho médio de gotas e, portanto, suas gotas se deformarem menos. Essa diferença em relação à teoria pode ser explicada pela constatação de Pal (2000) de que o efeito do tamanho da gota na viscosidade da emulsão diminui conforme menor for a fração volumétrica de fase dispersa, logo a fração volumétrica da fase interna pode não ser alta o suficiente para que o tamanho da gota esteja influenciando na viscosidade da emulsão.

Pelos resultados, tem-se que as duas formulações com os emolientes mais viscosos são também as que apresentam a maior viscosidade, mesmo que não proporcionalmente. Isso pode vir a ser um indicativo de que a viscosidade do emoliente puro seja um dos fatores que influenciam a viscosidade das emulsões. Embora em emulsões O/A seja esperado que a maior influência seja da fase externa aquosa, LODÉN; MAIBACH (2012) reporta que a composição da fase emoliente colabora com a consistência do creme ou loção. A

viscosidade e a polaridade da fase oleosa, juntas com a presença de emolientes sólidos, pode ser fator importante para tornar a formulação mais fluida ou mais sólida, dependendo do uso pretendido.

Através das Curvas de fluxo pode ser determinada a tensão de escoamento, que é a tensão mínima que deve ser excedida a fim da amostra começar a fluir. Valores de tensão de escoamento são obtidos de forma mais precisa com testes reológicos feitos com tensão de cisalhamento controlada (CSS), mas através das curvas obtidas com taxa de cisalhamento controlada (CSR) é possível ter uma ideia da tendência das amostras.

A tensão de escoamento não é uma constante do material, pois depende de fatores como preparo da amostra, parâmetros utilizados no teste e tratamento dos dados. No gráfico em escala logarítmica, a leitura da tensão é feita na menor taxa do teste. No presente trabalho, descartou-se a leitura de $0,1 \text{ s}^{-1}$ para determinação da tensão de escoamento e utilizou-se a taxa de $0,162 \text{ s}^{-1}$ de forma a garantir que o equipamento estava estável (MEZGER, 2014). Os valores estão reportados na Tabela 11.

Tabela 11. Tensão de escoamento das emulsões cosméticas EmulSem

EmulSem	OM	AB	DA	CC	TR	DC
Taxa (s^{-1})	Tensão de Escoamento (Pa)					
0,162	4,7	3,4	3,3	3,5	4,1	3,5

Os valores de tensão de escoamento acompanham a tendência da viscosidade na taxa de $0,162 \text{ s}^{-1}$ e são maiores para as amostras OM e TR e possuem valores muito parecidos para as demais amostras. Como todas as amostras possuem tensão mínima maior que zero, é necessário que uma força seja aplicada para esses fluidos escoarem. Na prática, esses valores não são altos o suficiente para evitar que as amostras escoem sob ação da gravidade ao se verter o frasco em que estão acondicionadas.

6.1.7. Reologia – Ensaio Oscilatórios

Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente e em até, aproximadamente, 20 dias após o preparo das amostras. O gráfico relacionando o valor dos módulos e a tensão de cisalhamento pode ser visto na Figura 21. A região linear viscoelástica (LVE) pode

ser visualizada nos gráficos, caracterizada pelo platô formado tanto na curva de módulo de armazenamento (G') quanto no módulo de perda (G'').

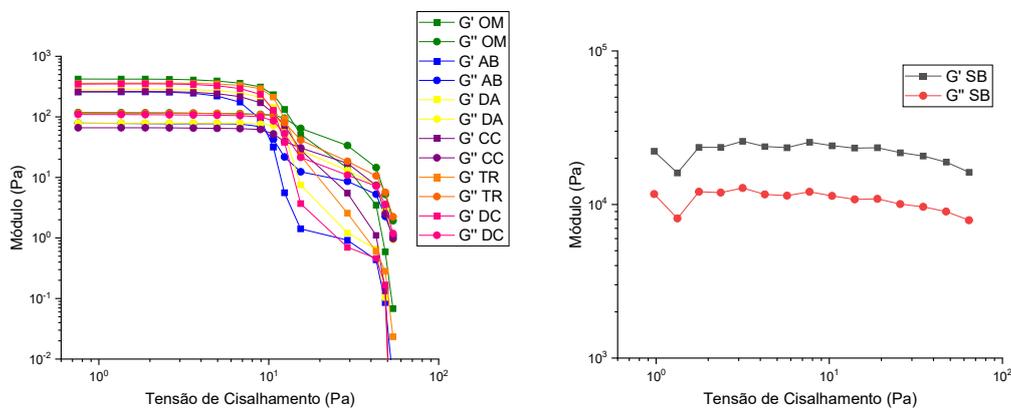


Figura 21. Varredura de amplitude para as emulsões cosméticas EmulSem. À direita, gráfico da amostra SB.

Avaliando os módulos de perda e armazenamento, pode ser visto que todas as amostras avaliadas possuem $G' > G''$ no limite da região linear viscoelástica, LVE, logo são materiais sólidos viscoelásticos, o que é desejável para emulsões cosméticas uma vez que são consistentes quando o material está em repouso e não escorrem quando aplicadas na pele, mas são fáceis de espalhar.

A amostra cujo emoliente é a manteiga, SB, apresentou valores de módulos significativamente mais altos que os do conjunto. Segundo MEZGER (2014), nota-se que o valor de seu módulo de cisalhamento se aproxima mais do de cream cheese (1 kPa) ou queijo mole (10 kPa) do que de uma emulsão cosmética (geralmente entre 100 e 500 Pa), por essa característica, tende a ter maior estabilidade dimensional e necessitar de tensão maior para começar a fluir.

No gráfico da Figura 22 e na Tabela 12 fica mais clara a diferença entre os valores dos módulos do conjunto de emulsões, exceto SB.

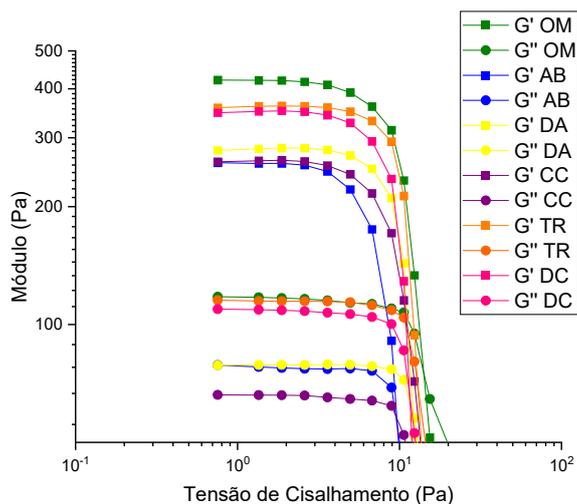


Figura 22. Parte da curva de amplitude com foco nos valores dos módulos G' e G'' das emulsões cosméticas EmulSem na LVE, exceto SB.

Tabela 12. Valores extraídos da varredura de amplitude das emulsões cosméticas EmulSem.

EmulSem	Tensão de Escoamento (Pa)	Ponto de Fluxo (Pa)	Módulo de Armazenamento G' (Pa)	Módulo de Perda G'' (Pa)
OM	5,0	13,9	418 ± 5	117 ± 1
AB	3,5	9,9	221 ± 5	77 ± 1
DA	5,0	12,0	281 ± 2	79 ± 1
CC	4,9	15,3	242 ± 3	66 ± 1
TR	5,0	13,1	360 ± 2	115 ± 1
DC	5,0	11,8	348 ± 3	109 ± 1
SB	26	N/A	25275 ± 934	11675 ± 641

Ao se analisar a tensão de escoamento, nota-se que as amostras começam a fluir praticamente com a mesma tensão, pois têm os valores muito parecidos, com exceção de SB.

Os valores de ponto de fluxo apresentam pequenas diferenças e pode ser visto que AB é a emulsão que começa a fluir completamente com a menor tensão de cisalhamento aplicada, enquanto CC é a que suporta maior tensão antes de fluir completamente.

Os valores de ponto de fluxo são diferentes dos valores da tensão de escoamento e as curvas de G' caem continuamente após a região de LVE, indicando desgaste gradual da estrutura e não fratura frágil, o que é desejável para um creme cosmético, pois materiais que apresentam fratura frágil não possuem boa espalhabilidade e são menos cremosos (MEZGER, 2014).

Na LVE, tanto os valores de G' quanto de G'' se diferem. Como esperado, SB apresenta o maior módulo de armazenamento com valor muito superior às demais amostras. Dentre as outras emulsões, é esperado que OM, seguida de TR, apresente maior estabilidade, pois a elasticidade é o que transmite resistência estrutural, isto é, evita que as gotas venham a se encontrar e coalescer, cremear, etc. Por outro lado, espera-se que a AB, CC e DA possam vir a ser as menos estáveis. TERESCENCO et al. (2018) também testaram preparo de emulsões com óleo mineral e compararam com preparações feitas com emolientes polares e a com óleo mineral foi a que apresentou maior valor de módulo elástico, assim como foi visto no presente trabalho.

Além da varredura de amplitude, também foi feita a varredura de frequência. Para isso, utilizou-se um valor de tensão presente no intervalo da LVE igual a 2 Pa para todas as amostras com exceção de SB, que foi utilizada tensão igual a 5 Pa. Na Figura 23 tem-se o gráfico com os resultados obtidos.

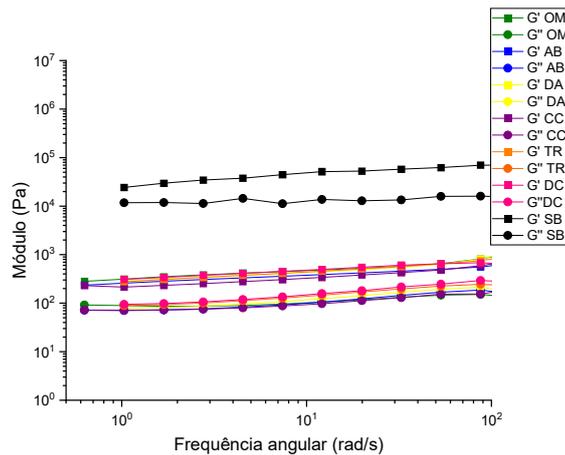


Figura 23. Varredura de frequência para as emulsões cosméticas EmulSem.

Na faixa de baixas frequências, avalia-se o comportamento a longo prazo e todas as amostras apresentaram $G' > G''$ em frequências abaixo de 100 rad/s, indicando que se comportam como sólidos viscoelásticos, e sendo um indício da estabilidade das emulsões. A amostra SB apresenta valores de módulos significativamente maior que as demais amostras, por isso, a Figura 24 traz as curvas com exceção da SB para que fiquem mais claras diferenças entre as amostras.

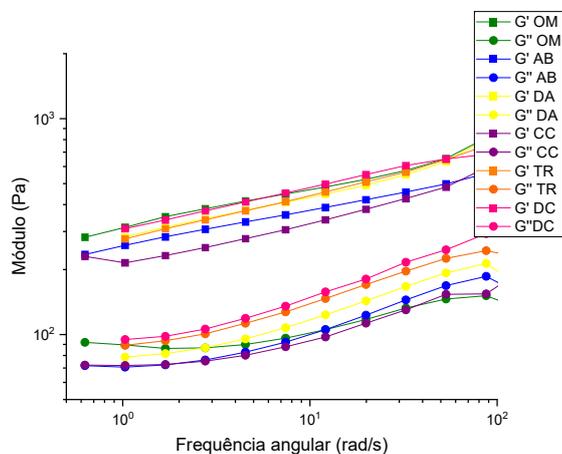


Figura 24. Parte da curva de frequência das emulsões cosméticas EmulSem, exceto SB.

Todas as amostras cumprem o requisito básico para uma estrutura estável ao possuírem $G' > G''$ na frequência mais baixa do estudo, além disso apresentam $G' > 200$ Pa, tendo resistência estrutural comparável com a de um creme de mãos (MEZGER, 2014).

Além da análise do valor de G' , outro fator de comparação de estabilidade é apresentado por MEZGER (2014), que propõe que as emulsões apresentam boa estabilidade se $G' : G''$

estiver em uma proporção entre 3:1 e 5:1 ou fator de perda (G''/G') entre 0,2 e 0,33, aproximadamente. Se a proporção $G':G''$ se tornar grande demais, efeitos de sinérese poderão ser vistos como uma segregação das fases. A variação do fator de perda com a frequência pode ser vista na Figura 25.

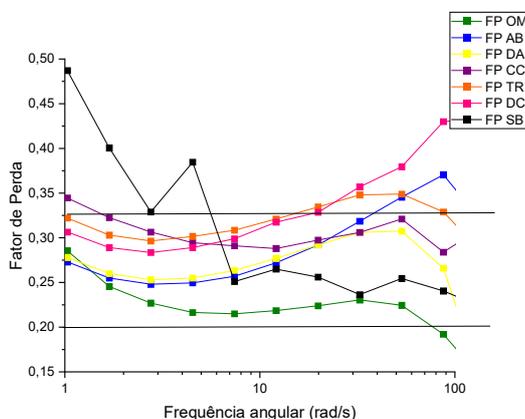


Figura 25. Fator de perda das emulsões cosméticas EmulSem

As amostras apresentaram valor de fator de perda entre 0,2 e 0,33 em quase toda a faixa de frequência abaixo de 100 rad/s, com algumas exceções. A primeira para CC em baixa frequência, apresentando valor maior que 0,33, mas ainda bastante próximo. A segunda é o comportamento de SB, que inicia em valor alto de fator de perda, próximo a 0,5 e vai diminuindo com o aumento da frequência.

6.1.8. Estabilidade Preliminar

6.1.8.1. Aspecto

A análise foi feita de forma visual após 7 e 15 dias nas condições pré-estabelecidas. As amostras deixadas em geladeira a 5 °C e em temperatura ambiente não apresentaram mudança nas suas características, mantendo-se da forma que foram reportadas logo após o preparo (tempo inicial = T₀), como pode ser visto na Figura 26. Porém, nas amostras colocadas em estufa a 40 °C, foram verificadas alterações.



Figura 26. Amostras EmulSem após 15 dias a 5 e 25 °C, aproximadamente. Em ordem: OM, AB, DA, CC, TR, DC e SB.

A 40 °C, as amostras DA e CC começaram a apresentar separação de fases, formação de água no fundo do frasco, já com 7 dias nesta condição como mostra a Figura 27.



Figura 27. Amostras EmulSem após 7 dias em estufa a 40 °C. Em ordem: OM, AB, DA, CC, TR, DC e SB.

Após 15 dias a 40 °C, foi possível perceber visualmente que a altura da porção de água no fundo do frasco que já estava separado em T7 aumentou e alterações ocorreram também em outras amostras, como mostra a Figura 28.



Figura 28. Amostras EmulSem após 15 dias em estufa a 40 °C. Em ordem: OM, AB, DA, CC, TR, DC e SB.

A Tabela 13 apresenta as informações de aspecto em termos de separação de fases e a medida da altura da água no fundo dos frascos.

Tabela 13. Constatações no aspecto das amostras EmulSem após 15 dias a 40 °C

EmulSem	Resultado
OM	Sem separação de fases (0 mm)
AB	Pequena separação de água no fundo (aprox. 2 mm)
DA	Separação de água no fundo (aprox. 4 mm)
CC	Separação de água no fundo (aprox. 4 mm)
TR	Início de separação de água no fundo (< 1mm)
DC	Pequena separação de água no fundo (aprox. 2 mm)
SB	Sem separação de fases (0 mm)

A cor se manteve igual às iniciais na avaliação visual, de forma que não foram vistas outras modificações no aspecto das emulsões deixadas em estufa, além da separação de fases.

A condição de 40 °C favorece alguns mecanismos de desestabilização, conforme foi visto para algumas amostras. Com a separação de água no fundo, temos a ocorrência de cremação nas amostras DA, CC, AB, DC e TR, tendo sido mais acentuada nas duas primeiras.

A cremação pode ser explicada pela lei de Stokes (Equação 6) em que a viscosidade da fase externa tem relação inversa com a velocidade e quanto mais viscosa, menor a velocidade, pois mais difícil fica para a gota se deslocar no meio. Porém, a fase externa é a água para todas as amostras, logo esse parâmetro é constante para as emulsões. Já a velocidade da ascensão da gota está relacionada com o quadrado do raio dela, sendo assim, quanto maior a gota, maior essa velocidade, logo menor a estabilidade da emulsão (DALVIN, 2019). No entanto, tem-se que a cremação ocorreu em maior extensão nas amostras com gotas menores, DA e CC.

Além disso, outro fator que impacta na velocidade é a diferença de densidade, quanto maior essa diferença, maior a velocidade de movimentação da gota (TADROS, 2005).

Logo, o esperado era DA, TR e AB apresentarem menor desestabilização por cremeação, pois são os emolientes com densidade (Tabela 3) mais próxima da água ($0,997 \text{ g/cm}^3$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) e OM ser o menos estável por ter a menor densidade dentre os óleos testados. Entretanto, não foi esse o comportamento visto.

Sendo assim, há outros fatores afetando a estabilidade da emulsão e as predições da lei de Stokes ficam distantes dos resultados, pois há maior fração volumétrica de gotas e a lei foi deduzida para uma única gota esférica (DATTA et al., 2011).

A amostra SB mostrou boa estabilidade, confirmando o que era previsto para essa emulsão uma vez que apresentou o maior valor de módulo elástico. Assim como SB, OM também se manteve estável nas condições do teste de estabilidade preliminar e esse resultado pode estar relacionado com o fato de ter apresentado o segundo maior valor de módulo elástico e o maior valor de viscosidade dentre as amostras que tiveram esse parâmetro medido.

As emulsões AB e DC tiveram separação de água, embora em menor extensão que DA e CC. No caso de AB, o valor de módulo elástico foi baixo na varredura de amplitude e para DC, o módulo elástico é equiparável ao da amostra TR, porém essas duas se diferenciam pelo fato de TR ter apresentado maior viscosidade em condições mais próximas do repouso, tendo TR menor separação de água do que DC.

O ensaio de centrifugação já havia indicado maior chance de separação para a amostra CC, o que se confirmou nos resultados de estabilidade. Junto com AB, as amostras CC e DA apresentaram baixos valores de módulo elástico, G' , no ensaio reológico de varredura de amplitude, o que pode explicar a desestabilização.

O teste de estabilidade preliminar é um indicativo da estabilidade das emulsões, embora não seja possível inferir sobre o tempo de validade, permite verificar quais formulações são prospectivas e comparar a estabilidade entre elas. Sendo somente o emoliente diferente entre as amostras, foi possível perceber que a fase oleosa de uma emulsão cosmética altera parâmetros como tamanho e distribuição das gotas, viscosidade e módulo elástico e interfere diretamente na sua estabilidade.

6.1.8.2. pH

O controle de pH é importante para verificar a estabilidade do éster que pode ser afetada por pH baixo devido à possibilidade de hidrólise ou pH alto devido às chances de saponificação, o que causaria efeitos indesejados (FABBRON-APPAS et al., 2021).

As medidas de pH foram realizadas para as amostras mantidas em temperatura ambiente e para as que foram submetidas à estabilidade preliminar. Os resultados estão na Tabela 14.

Tabela 14. Valores de pH das emulsões cosméticas EmulSem mantidas em temperatura ambiente e após estabilidade preliminar.

EmulSem	T15 5 °C	T15 25 °C	T15 40 °C	Média e DP
OM	5,7	5,8	5,9	5,8 ± 0,1
AB	6,0	6,2	6,0	6,1 ± 0,1
DA	5,9	6,2	5,9	6,0 ± 0,2
CC	6,0	6,2	6,2	6,1 ± 0,1
TR	5,7	5,8	5,8	5,8 ± 0,1
DC	6,0	6,1	6,0	6,0 ± 0,1
SB	5,3	5,7	5,6	5,5 ± 0,2

Nenhuma amostra apresentou grande mudança no valor de pH após estabilidade preliminar. Mesmo entre as amostras a variação é muito pequena, tendo SB o menor valor e as demais ficando em torno de 6,0. Sendo indicativo de não ter ocorrido nenhuma reação química entre os componentes da formulação, como oxidação, por exemplo.

6.1.8.3. Microscopia

Após ficarem 15 dias em condições de geladeira ou estufa, as amostras foram analisadas por microscopia novamente.

- **Geladeira (5 °C)**

A Figura 29 mostra as imagens obtidas após as amostras ficarem em geladeira por 15 dias.

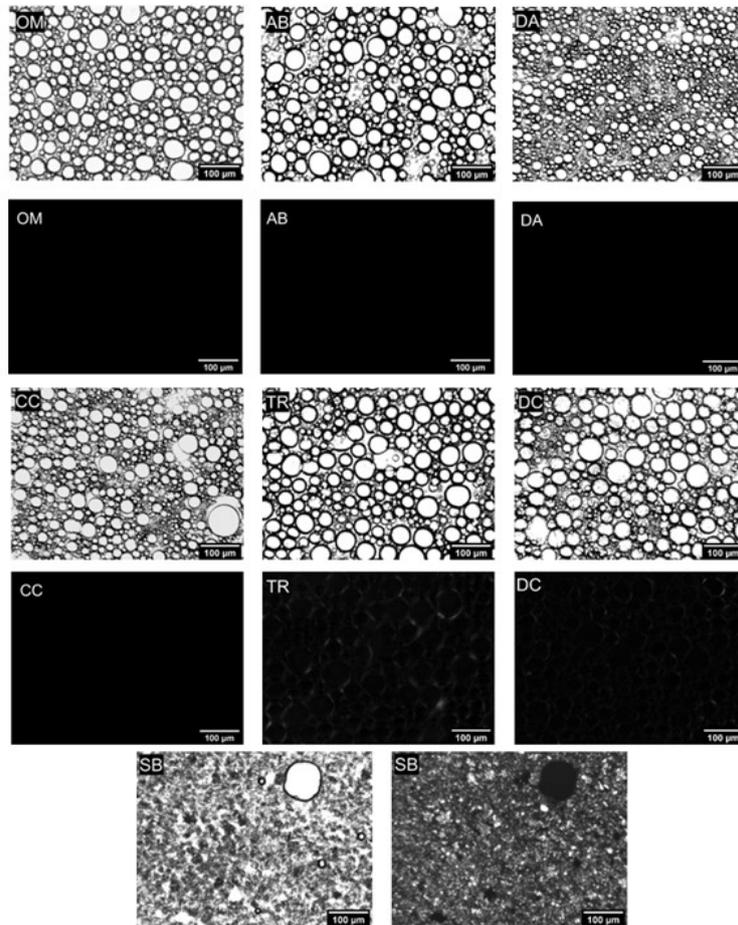


Figura 29. Imagens de microscopia obtidas após as amostras EmulSem ficarem 15 dias em geladeira, com e sem luz polarizada.

A condição de geladeira normalmente reduz a velocidade de processos físico-químicos, porém pode induzir fenômenos como cristalização. As imagens obtidas indicam que não houve alterações significativas no perfil de distribuição de tamanho, formato e polidispersão das gotas das emulsões. No entanto, as amostras TR e DC apresentaram maior birrefringência, que pode ser proveniente de cristalização de componentes da fórmula em baixas temperaturas.

- **Estufa (40 °C)**

A Figura 30 mostra as imagens obtidas após as amostras ficarem em estufa por 15 dias.

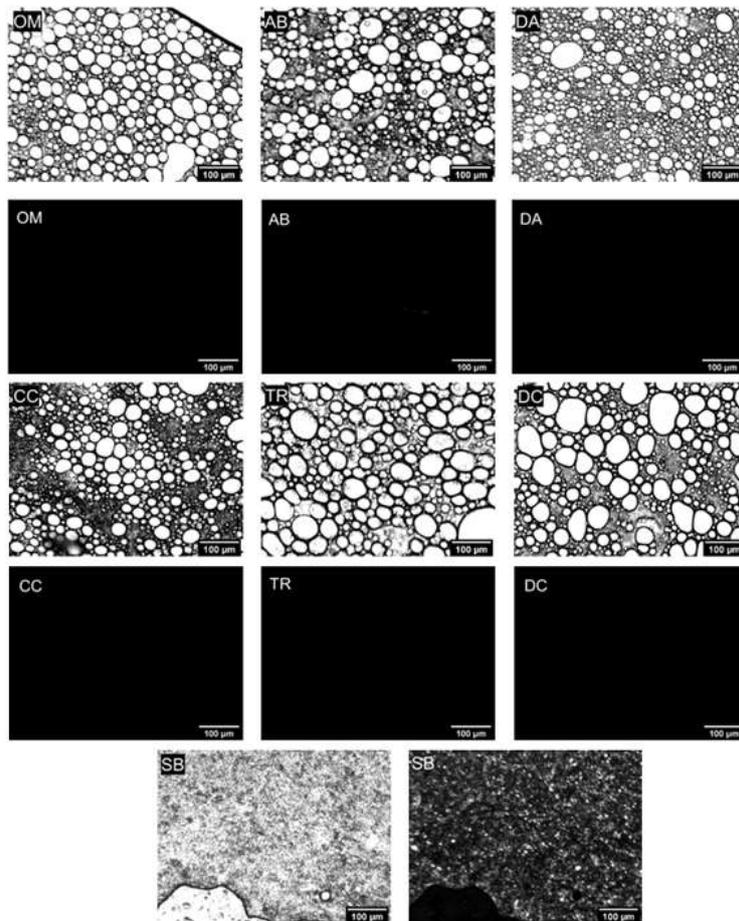


Figura 30. Imagens de microscopia obtidas após as amostras EmulSem ficarem 15 dias em estufa, com e sem luz polarizada.

A condição de estufa acelera fenômenos físico-químicos e comumente induz a desestabilização de emulsões, sendo um teste de verificação de estabilidade (FABBRON-APPAS et al., 2021). Por microscopia, a amostra OM apresentou tanto gotas esféricas quanto elípticas, visualmente com tamanhos parecidos e com pouco espaço entre elas. Assim como a OM, a TR não muda tanto o tamanho de suas gotas em comparação às amostras em temperatura ambiente. AB, DA, CC e DC apresentaram gotas polidispersas, tendo DC gotas maiores e mais deformadas do que em temperatura ambiente. Além disso, há regiões da imagem em que há maior concentração de gotas deixando outras regiões em que pode ser vista a fase contínua, o que indica uma maior aglomeração das gotas. Somente a SB apresentou birrefringência após o aquecimento, indicando que apresenta cristais mesmo nesta condição. Ela apresenta a conformação de um sólido e não de emulsão com gotas como as demais, o que pode ser observado já na imagem de campo brilhante.

6.1.8.4. Difração de Laser

A análise foi feita nas amostras que ficaram em estufa durante 15 dias segundo protocolo da estabilidade preliminar de forma a verificar se mostraria algum indicativo do que pode ter ocorrido nas amostras que apresentaram separação de fases. A Figura 31 traz as curvas obtidas e a comparação com os resultados das amostras em temperatura ambiente.

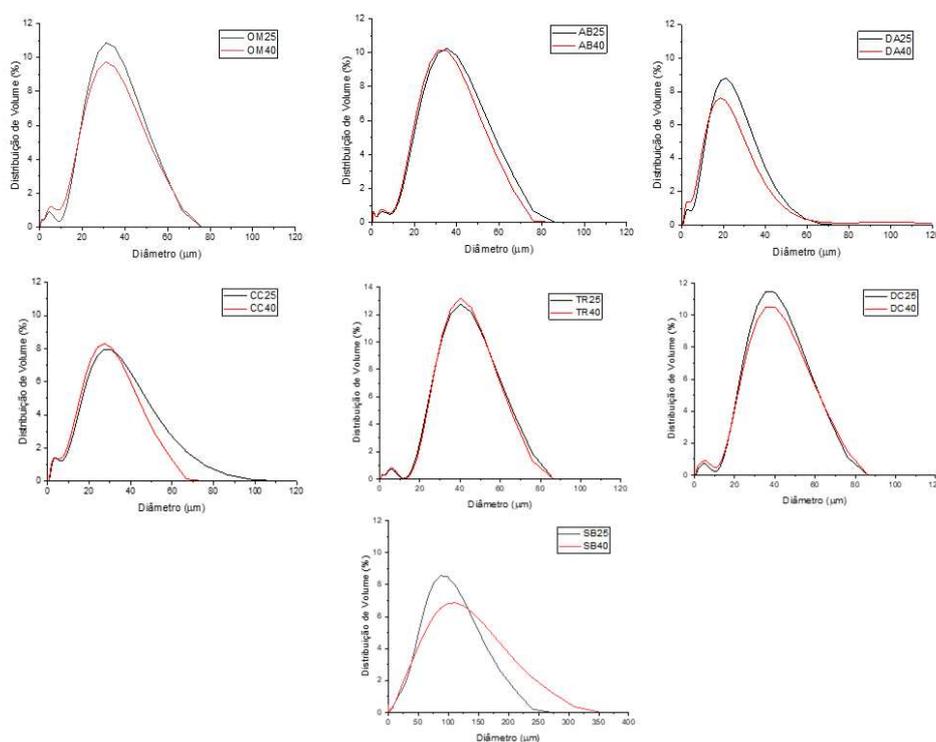


Figura 31. Resultado de difração de laser para as amostras de emulsões cosméticas EmulSem em temperatura ambiente e após estabilidade preliminar de 15 dias em estufa.

Para AB e TR as curvas praticamente se sobrepõem, OM e DC tem o perfil de distribuição dos tamanhos muito parecido e, embora a moda se mantenha após a estabilidade em estufa, a fração de gotas no valor da moda diminui. DA, CC e SB apresentam mudanças em seu perfil de distribuição e no tamanho das gotas, DA e CC têm o pico um pouco deslocado para a esquerda, indicando diminuição do valor da moda e SB apresenta aumento na polidispersão e gotas maiores após estabilidade preliminar a 40 °C por 15 dias. Para complementar a análise, além das curvas de dispersão, também pode ser visto na Tabela 15 os valores de $D_x(10)$, $D_x(50)$ e $D_x(90)$ para cada uma das amostras analisadas.

Tabela 15. Valores de Dx(10), Dx(50) e Dx(90) com seus respectivos desvios-padrão para cada uma das amostras de emulsão cosmética EmulSem antes e após estabilidade preliminar em estufa por 15 dias.

	OM	AB	DA	CC	TR	DC	SB
Dx (10) (μm)	6,37 \pm 0,07	6,4 \pm 0,3	5,9 \pm 0,1	4,34 \pm 0,08	19,7 \pm 0,7	15,5 \pm 0,7	20,7 \pm 0,3
Dx (10) 40 °C (μm)	5,0 \pm 0,2	5,3 \pm 0,2	3,26 \pm 0,09	3,66 \pm 0,07	18,8 \pm 0,2	6,3 \pm 0,4	17,7 \pm 0,6
Dx (50) (μm)	30,35 \pm 0,06	32,56 \pm 0,08	19,2 \pm 0,2	25,3 \pm 0,2	39,9 \pm 0,3	36,3 \pm 0,2	80,9 \pm 0,5
Dx (50) 40 °C (μm)	28,4 \pm 0,4	30,8 \pm 0,3	16,3 \pm 0,1	22,7 \pm 0,2	39,8 \pm 0,1	35,2 \pm 0,3	86 \pm 2
Dx (90) (μm)	51,4 \pm 0,2	56,9 \pm 0,2	37,3 \pm 0,4	52,1 \pm 0,4	63,2 \pm 0,7	59,8 \pm 0,9	157 \pm 1
Dx (90) 40 °C (μm)	50,9 \pm 0,2	53,8 \pm 0,7	34,8 \pm 0,3	44,5 \pm 0,4	62,1 \pm 0,2	60,2 \pm 0,4	193 \pm 7

Ao compararmos os valores de Dx(10), tem-se que diminuíram em todas as amostras após ficarem em estufa por 15 dias. Isso está de acordo com o fato das gotas serem maiores e por isso, gotas menores estão presentes em menor fração.

Porém, pela média (Dx50), pode ser visto que diminuíram os tamanhos de gota das emulsões após a estabilidade preliminar, exceto para TR, que apresentou o mesmo tamanho médio antes e após a estabilidade. Comportamento similar foi visto nos valores de Dx(90), ocorrendo ou diminuição ou manutenção do tamanho das gotas. O esperado

era o tamanho ter aumentado para $D_x(90)$, uma vez que foi observado na microscopia maior polidispersão e aumento no tamanho das gotas de AB, DA, CC e DC.

Sendo assim, a análise de Difração por Laser de amostras após a estabilidade preliminar em estufa por 15 dias confirma que a cremeação é um dos mecanismos de desestabilização que ocorre nas amostras com separação de fase, pois nesse processo a principal característica é a maior concentração das gotas sem perder a identidade individual delas, uma vez que houve separação da fase contínua e as gotas ficam mais próximas (GASPAR, 2015).

6.1.9. Conclusões parciais

Uma vez que o conjunto de formulações EmulSem continha somente água, sistema surfactante e o emoliente, as alterações vistas são decorrentes do emoliente utilizado. As principais constatações foram: a tensão interfacial com água e a viscosidade do emoliente puro afetam o tamanho de gota da emulsão; a viscosidade do emoliente também pode estar afetando a viscosidade da emulsão formada; e há impacto na estabilidade preliminar, em que a viscosidade da emulsão é o principal fator para evitar a desestabilização por cremeação.

Dentre o conjunto EmulSem, OM e SB são as formulações indicadas para aplicação cosmética devido à sua melhor estabilidade, sendo recomendada a OM para produtos em que se é desejada alta espalhabilidade.

Esses resultados mostram que a escolha do emoliente para uma emulsão cosmética não deve ser somente levando em conta o aspecto sensorial, ao qual ele tem importante e conhecida contribuição, mas também o aspecto físico-químico, que muitas vezes é considerado um fator secundário.

Além disso, conhecer o efeito de cada emoliente individualmente ajuda na construção do que a indústria cosmética chama de “cascata de emoliência”, em que se combina mais de um emoliente para alcançar os atributos desejados.

6.2. Emulsões cosméticas com filtros orgânicos – EmulFil

6.2.1. Tipo de emulsão

Todas as emulsões dispersaram em água, logo confirma-se que a fase aquosa é a contínua, as amostras são do tipo O/A e a adição dos filtros não alterou o tipo de emulsão.

6.2.2. Aspecto

No conjunto EmulFil, as emulsões também foram preparadas no mesmo dia e com matérias-primas de mesmo lote. Já durante o preparo foi possível verificar algumas diferenças entre elas. Assim como nas amostras DA e CC, as amostras DAfil e CCfil foram as que, visualmente, apresentaram menor viscosidade ao final do preparo, enquanto SBfil apresentou maior viscosidade em relação às demais amostras, seguida por OMfil.

O aspecto pode ser visto na Figura 32.



Figura 32. Aspecto em T0 das emulsões EmulFil. Em ordem: OMfil, ABfil, DAfil, CCfil, TRfil, DCfil e SBfil.

Todas as amostras são semissólidas, macroscopicamente homogêneas e de coloração amarela clara devido à cor do filtro orgânico BEMT, que é um pó amarelo.

Além de mudança na cor das amostras, a adição de filtros orgânicos também afetou a amostra com Manteiga de Karite. Enquanto a SB é praticamente sólida e se assemelha a uma manteiga, a SBfil tem a aparência de um *cream cheese*. Isso indica que a mistura dos filtros orgânicos neste emoliente tem efeito em seu comportamento reológico.

6.2.3. Centrifugação

Com exceção da SBfil, todas as amostras apresentaram uma fina camada de espuma na superfície após a centrifugação, como mostra a Figura 33.

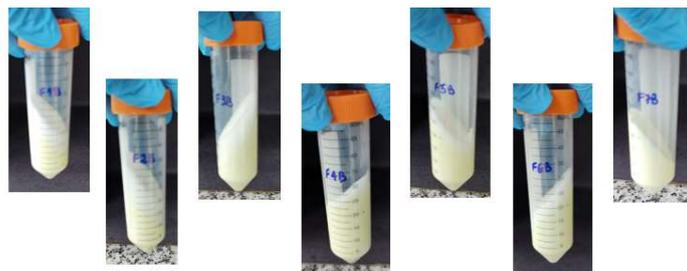


Figura 33. Amostras EmulFil após centrifugação 3000 rpm/30 min. Em ordem: OMfil, ABfil, DAfil, CCfil, TRfil, DCfil e SBfil.

A CCfil apresentou separação de água no fundo do tubo. Ou seja, houve separação da fase contínua devido à ação da gravidade, uma vez que sua densidade é maior que a do óleo, caracterizando a ocorrência de mecanismo de desestabilização por cremeação. O mesmo comportamento já havia sido observado para CC.

Separação no fundo também foi vista na OMfil, porém não era água e sim uma mancha branca, podendo ser alguma matéria-prima que separou da emulsão (Figura 34).

A SBfil apresentou 2 gotas de óleo visíveis a olho nu, indicando o início de separação de fases por coalescência (Figura 34).



Figura 34. À esquerda, amostra OMfil com mancha branca no fundo do tubo após centrifugação e, à direita, SBfil com gotas de óleo na superfície próxima à parede do tubo.

6.2.4. Microscopia

As imagens de microscopia realizadas em temperatura ambiente com as amostras até 10 dias de preparada estão na Figura 35.

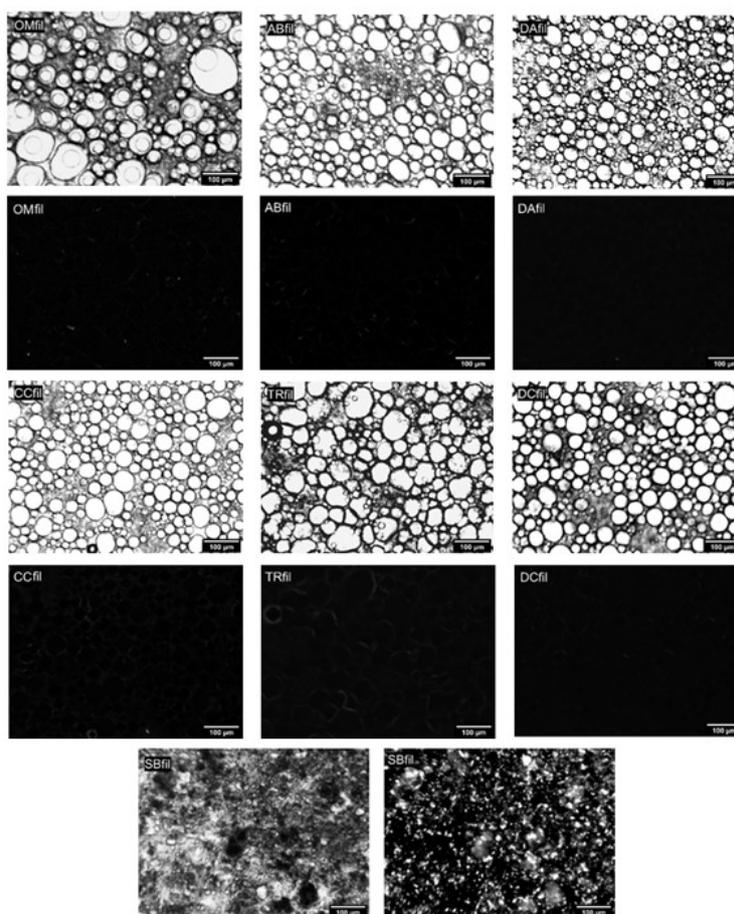


Figura 35. Imagens de microscopia das amostras EmulFil em temperatura ambiente, com e sem luz polarizada.

Visualmente, a amostra DAfil é a que apresenta as menores gotas e a TRfil aparenta ter as maiores gotas. Quanto à polidispersão, a OMfil é a que tem gotas de mais diversos tamanhos. Na imagem da OMfil também é visualizado um comportamento diferente das demais emulsões, as gotas apresentam outra gota dentro, o que é indicativo de emulsão múltipla O/O/A. Outro fator que pode ser notado é o formato das gotas. DAfil, CCfil e DCfil apresentam gotas esféricas, mas ABfil, OMfil e TRfil apresentam algumas gotas distorcidas. Em TRfil há aparente maior concentração de gotas do que nas demais emulsões, mas pode ser devido ao preparo da lâmina. SBfil tem aspecto de sólido, o que deve ser pela formação de cristais já que apresenta birrefringência.

As imagens obtidas com luz polarizada mostram que há material birrefringente em algumas das amostras EmulFil, sendo em maior ou menor extensão. Em CCfil e TRfil há maior quantidade de material birrefringente, em OMfil, ABfil e DCfil é visto em menor extensão e em DAfil não é visto. O brilho aparece ao redor das gotas e duas hipóteses são levantadas: pode ser que parte dos filtros orgânicos tenham se depositado na interface e

seus cristais dêem esse brilho ou os filtros podem ter mudado a conformação da gota permitindo formação de cristais líquidos de fases lamelares, mas para confirmação seria necessário análise por SAXS.

A Tabela 16 mostra o tamanho das gotas e desvio padrão calculados pelas imagens de microscopia óptica, com exceção de SB.

Tabela 16. Tamanho das gotas das amostras EmulFil (exceto SBfil) obtido nas imagens de microscopia óptica.

EmulFil	OMfil	ABfil	DAfil	CCfil	TRfil	DCfil
Média e						
DP	43 ± 21	44 ± 22	24 ± 10	32 ± 12	42 ± 21	33 ± 11
(µm)						

Embora visualmente as gotas tenham tamanhos diferentes e a média dos diâmetros reflita isso, estatisticamente apresentam tamanhos próximos ou iguais devido ao valor determinado para o desvio padrão.

As diferenças que podem ser notadas visualmente nas imagens de microscopia mostram que há diversidade no formato, tamanho, distribuição e padrão de birrefringência das gotas das emulsões. Como a diferença entre elas é a composição da fase oleosa, pode-se supor que as diferenças microscópicas sejam devido a seus efeitos sobre a capacidade do emulsionante ou devido à interação entre os próprios componentes da fase oleosa.

Ao se adicionar filtros orgânicos à fase oleosa, observa-se o aparecimento da birrefringência nas amostras, com exceção de DAfil, e a emulsão com Óleo Mineral se torna uma emulsão múltipla, passando a ter gotas de filtros orgânicos dentro das gotas de emoliente, além de apresentarem maior polidispersão e formato mais distorcido. Emulsões com C12-C15 Alkyl Benzoate tiveram sua maior diferença visual no formato das suas gotas, em que ficaram ligeiramente mais distorcidas nas emulsões contendo filtros orgânicos. Mesmo com o aumento de tamanho, as amostras com Dibutyl Adipate continuam tendo as menores gotas se comparado com as demais amostras do mesmo conjunto e mantêm o formato esférico. Para as amostras com Tryglicerides, as gotas continuam grandes, porém passam a ser mais distorcidas.

6.2.5. Solubilidade dos filtros

Para melhor esclarecer a interação dos emolientes com os filtros, foi feito o teste de solubilidade.

Diferenças no aspecto das amostras preparadas podem ser vistas na Figura 36. A amostra com óleo mineral foi a única a ficar turva logo após o preparo, denotando possível formação de emulsão O/O devido à baixa solubilidade dos filtros no óleo mineral (Tabela 1).



Figura 36. Amostras preparadas no teste de solubilidade dos filtros em cada um dos emolientes estudados, logo após o aquecimento.

Após 48 horas, novas fotos foram feitas tanto das amostras deixadas em temperatura ambiente quanto das amostras colocadas em congelador em temperatura negativa (Figura 37).

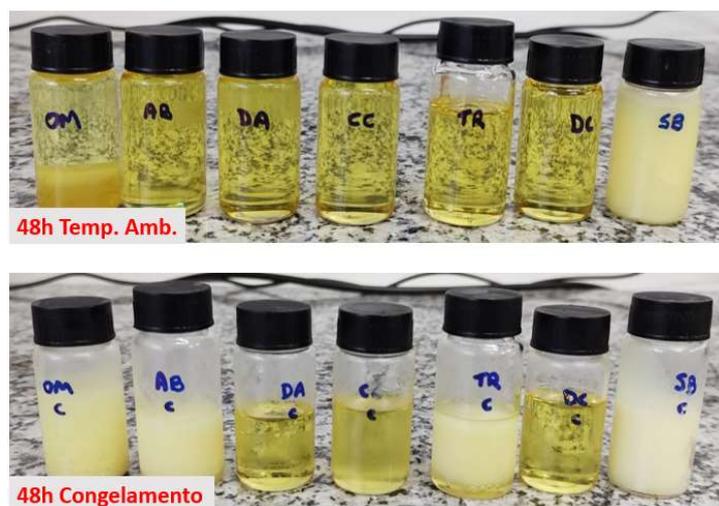


Figura 37. Aspecto das amostras do teste de solubilidade após 48 horas. Na parte superior a temperatura ambiente e na parte inferior, após congelamento.

Em temperatura ambiente, a amostra com manteiga de karite ficou turva devido ao baixo ponto de fusão (44 ± 2 °C) desse emoliente e a com óleo mineral apresentou separação de

fases, que pode ser explicada pela diferença de polaridade entre o óleo mineral, de caráter apolar, e os filtros orgânicos, de caráter polar.

Após o congelamento, somente as amostras com dibutyl adipate, coco-caprylate e dicaprylyl carbonate não turvaram. As demais apresentaram turvação, mas a com tryglicerides e a com C12-C15 alkyl benzoate voltaram a ficar límpidas rapidamente após serem retiradas do freezer. As imagens de microscopia óptica das amostras após 48 horas em temperatura ambiente foram obtidas para as amostras e estão na Figura 38 e na Figura 39.

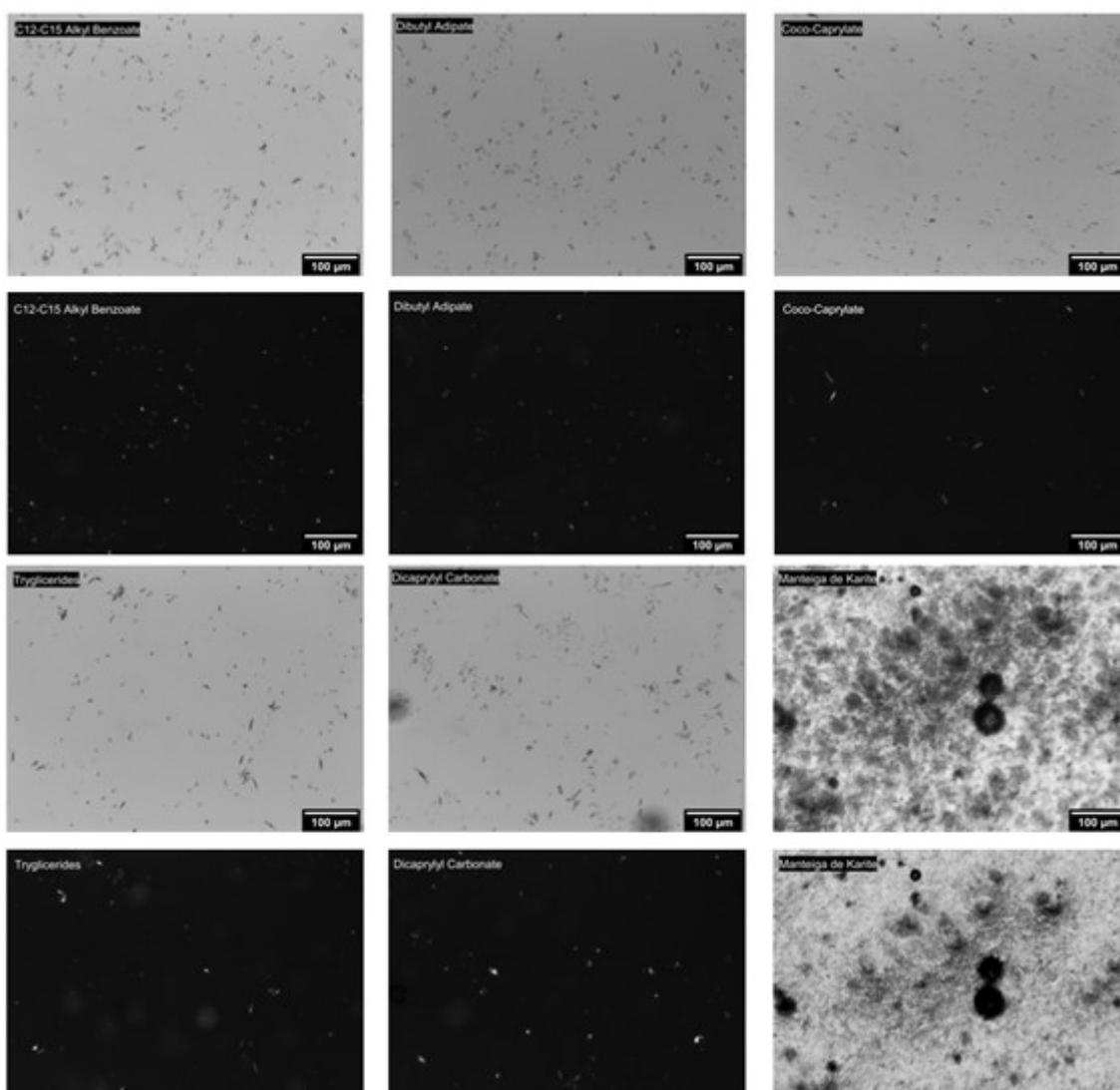


Figura 38. Imagens de microscopia das amostras com C12-C15 Alkyl Benzoate, Dibutyl Adipate, Coco-Caprylate, Tryglicerides, Dicaprylyl Carbonate e Manteiga de Karité após 48 h em temperatura ambiente.

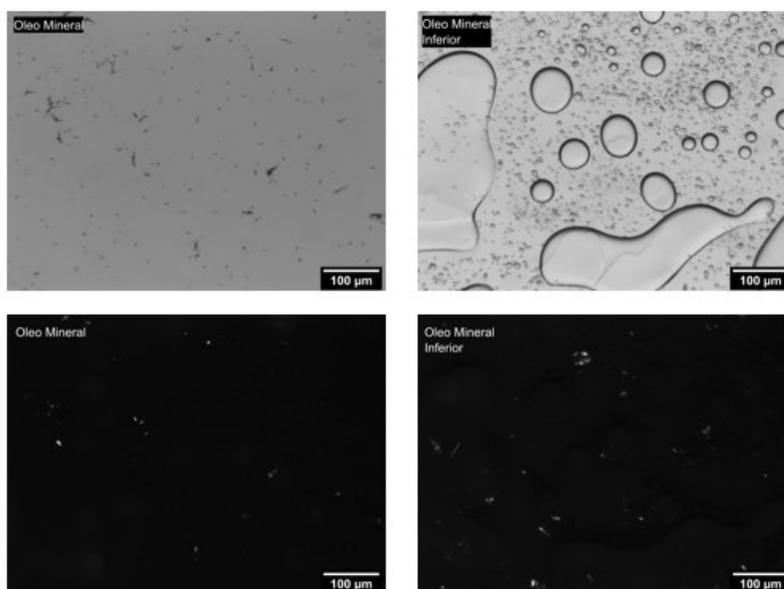


Figura 39. Imagens de microscopia das amostras com Óleo Mineral após 48 h em temperatura ambiente. Como houve separação de fases, à direita análise feita com a fase inferior.

Pelas imagens, vemos o mesmo perfil de solubilização para as amostras com C12-C15 alkyl benzoate, dibutyl adipate, coco-caprylate, tryglicerides e dicaprylyl carbonate. A amostra com manteiga de karite mostra o perfil de sólido e na amostra com óleo mineral há separação de fases, sendo a parte de cima o óleo mineral e a parte de baixo uma emulsão com gotas de filtros orgânicos em óleo mineral. A formação dessa emulsão O/O justifica a emulsão múltipla que é vista na amostra OMfil. A diferença de polaridade é tão grande entre o óleo mineral e os filtros orgânicos, que torna os filtros muito pouco solúveis nesse emoliente e permite a formação de uma emulsão O/O.

A obtenção de emulsão múltipla do tipo O/O/A na amostra OMfil é um fato interessante não só porque as emulsões múltiplas mais comuns de se encontrar são as A/O/A ou as O/A/O mas também porque a obtenção se dá em um processo de uma única etapa e o que se tem relatado em literatura é o preparo em duas etapas utilizando 2 surfactantes, sendo um hidrofóbico e um hidrofílico (GARTI; BISPERINK, 1998).

MENG et al. (2017) relatam que a obtenção de emulsões O/O (também chamadas emulsões não-aquosas ou anidras) por si só já são raras, porém tem possibilidade de aplicação em vários campos como farmacêutico, alimentício e cosmético.

E YOO (2006) preparou emulsão O/O/A para fabricação de microsferas biodegradáveis. Porém o processo foi feito em duas etapas, sendo o primeiro a obtenção da emulsão O/O

de óleo de oliva e diclorometano usando um surfactante não-iônico e depois a emulsão O/A preparada em solução de polivinil álcool.

Sendo assim, a obtenção de emulsão múltipla O/O/A em única etapa utilizando somente um surfactante pode ser um caminho promissor para encapsulamento de ativos através de processos mais simples, gastando-se menos materiais e energia. Também foram obtidas as imagens de microscopia para as amostras após 48 h congeladas (Figura 40 e Figura 41). O perfil de congelamento foi muito parecido com o obtido em temperatura ambiente, inclusive para manteiga de karité e óleo mineral. Na Figura 42 pode ser vista a amostra com óleo mineral apresentando duas fases.

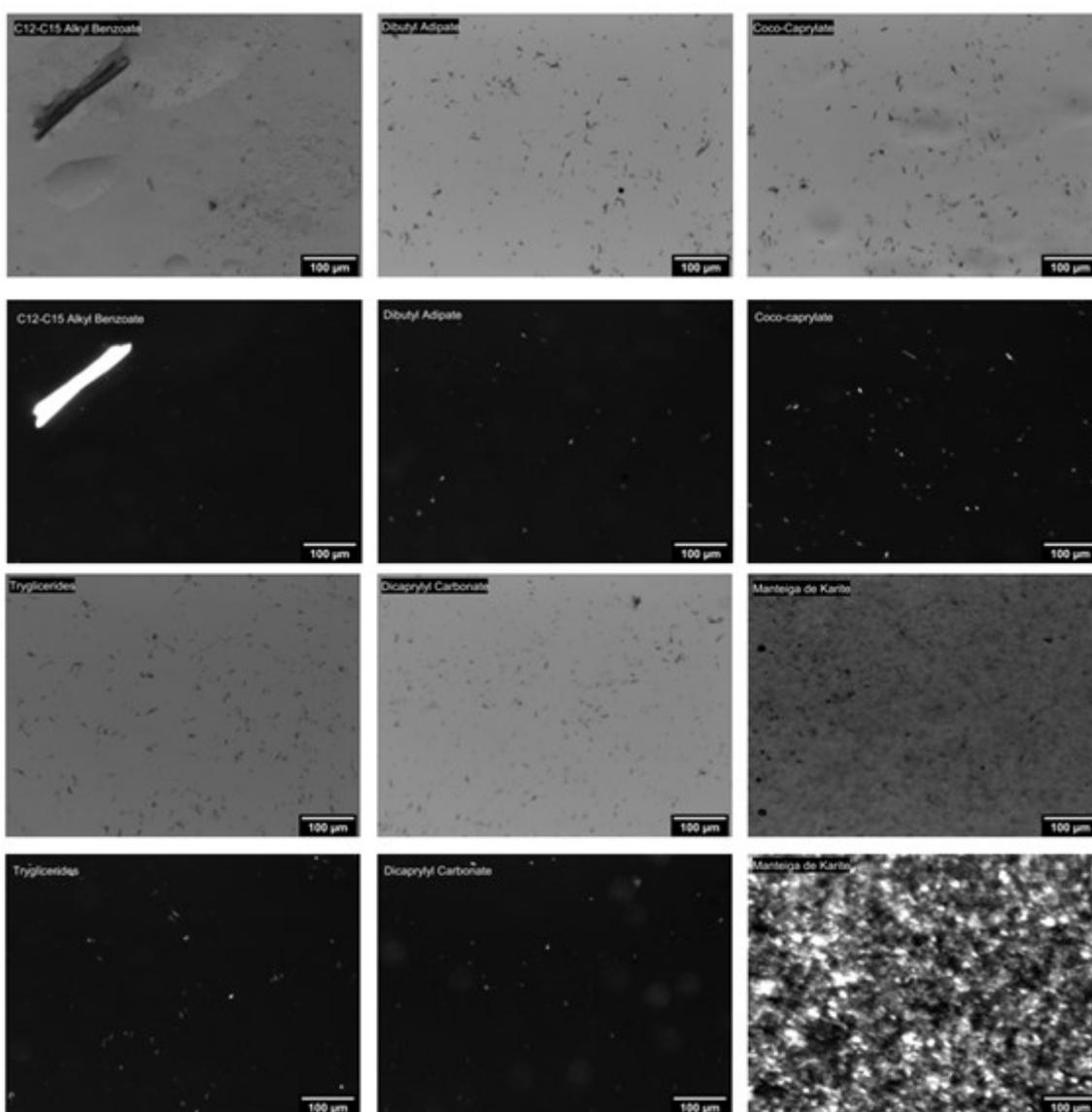


Figura 40. Imagens de microscopia das amostras com C12-C15 alkyl benzoate, Dibutyl adipate, Coco-caprylate, Tryglicerides, Dicaprylyl Carbonate e Manteiga de Karité após 48 h em congelador.

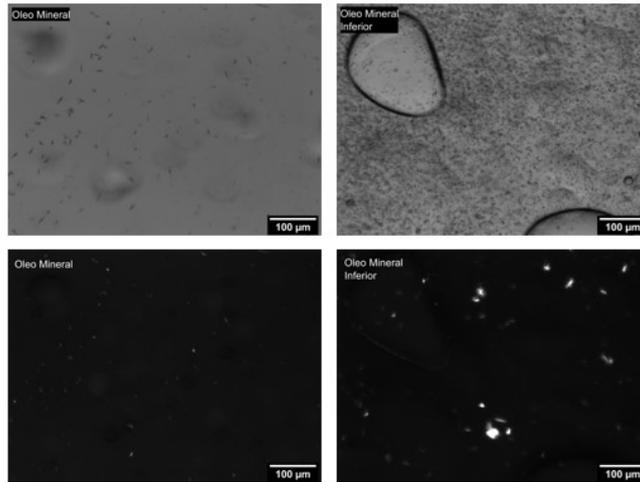


Figura 41. Imagens de microscopia das amostras com Óleo mineral após 48 h em congelador.



Figura 42. Amostra com óleo mineral após 48 h de congelamento apresentando duas fases.

A Figura 40 mostra um cristal de filtro orgânico que não foi solubilizado no emoliente C12-C15 alkyl benzoate.

Pelas imagens obtidas, tem-se que a maioria dos emolientes, na concentração em que foram utilizados, são capazes de solubilizar os filtros orgânicos na concentração em que foram adicionados nas formulações. Para a manteiga de karité a imagem de microscopia não é conclusiva e para o óleo mineral, conforme esperado, há pouca solubilização dos filtros orgânicos, mas ao invés disso, há formação de uma emulsão O/O devido à diferença de polaridade entre os materiais.

6.2.6. Difração de Laser

Pelo gráfico com o eixo x em escala logarítmica da Figura 43 é possível visualizar que todas as amostras apresentam mais de uma população, porém somente uma significativa.

Pelo deslocamento do pico para a direita, infere-se que SBfil possui as maiores gotas, seguida por OMfil, TRfil, ABfil, DCfil, CCfil e DAfil.

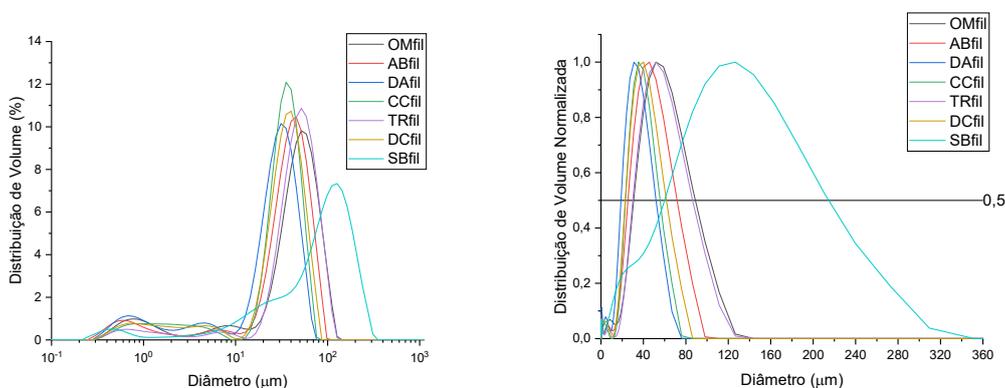


Figura 43. Resultado de difração de laser para as amostras de emulsões cosméticas com filtros orgânicos EmulFil em temperatura ambiente. À direita, com eixo x em escala decimal e normalizado em y.

Pela Figura 43, curvas mais largas apresentam maior polidispersão, sendo SBfil a com maior amplitude, seguida de OMfil e TRfil. As menos polidispersas são DAfil e CCfil. Para ficar mais clara a comparação, comparou-se a largura das curvas normalizadas em $y=0,5$ e os valores obtidos são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17. Largura medida em $x=0,5$ nas curvas de distribuição de volume de tamanho de gotas normalizada em y para as emulsões cosméticas com filtros orgânicos EmulFil

EmulFil	OMfil	ABfil	DAfil	CCfil	TRfil	DCfil	SBfil
Largura (μm)	59	46	33	35	56	39	155

Os resultados confirmam que DAfil e CCfil são as que apresentam menor polidispersão e OMfil e TRfil as que apresentam maior, só não mais que SBfil.

Além das curvas de dispersão, também pode ser visto na Tabela 18 os valores de $Dx(10)$, $Dx(50)$ e $Dx(90)$ para cada uma das amostras analisadas.

Tabela 18. Valores de Dx(10), Dx(50) e Dx(90) com seus respectivos desvios-padrão para cada uma das amostras de emulsão cosmética contendo filtros orgânicos Emulfil.

	OMfil	ABfil	DAfil	CCfil	TRfil	DCfil	SBfil
Dx (10) µm	3,2 ± 0,8	4 ± 1	1,6 ± 0,1	2,7 ± 0,3	22 ± 1	2,8 ± 0,5	12,3 ± 0,4
Dx (50) µm	49,1 ± 0,7	41,0 ± 0,4	29,2 ± 0,3	34,9 ± 0,2	50,8 ± 0,9	36,0 ± 0,7	94 ± 2
Dx (90) µm	88 ± 2	70,7 ± 0,8	51,0 ± 0,2	56,3 ± 0,7	87 ± 3	61,4 ± 0,3	201 ± 4

Pela média (Dx50), vê-se que DAfil tem as menores gotas, seguida de CCfil e DCfil e que, com exceção de SBfil que tem gotas muito grandes, TRfil é a que tem maiores gotas, seguida de OMfil. Esse resultado corrobora com as medidas feitas pelas imagens de microscopia vistas anteriormente.

Além disso, foi vista a mesma tendência em relação à massa molar do emoliente utilizado (Figura 44). Não é uma correlação linear, porém quanto maior a MM, maior a média do tamanho de gota e nesse caso não houve exceção.

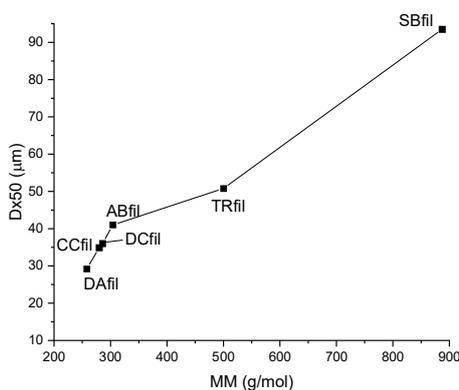


Figura 44. Gráfico relacionando MM do emoliente com o valor médio do tamanho das gotas da emulsão formada EmulFil.

Uma vez que a única diferença entre as emulsões cosméticas EmulFil é o emoliente utilizado, pode-se inferir que as interações que ele faz com as moléculas de surfactante e filtros orgânicos afeta tanto o tamanho obtido de gotas quanto o perfil de polidispersão.

Os gráficos da Figura 45 e da Tabela 19 permitem verificar as alterações nas emulsões ao se adicionar filtros orgânicos na fase oleosa.

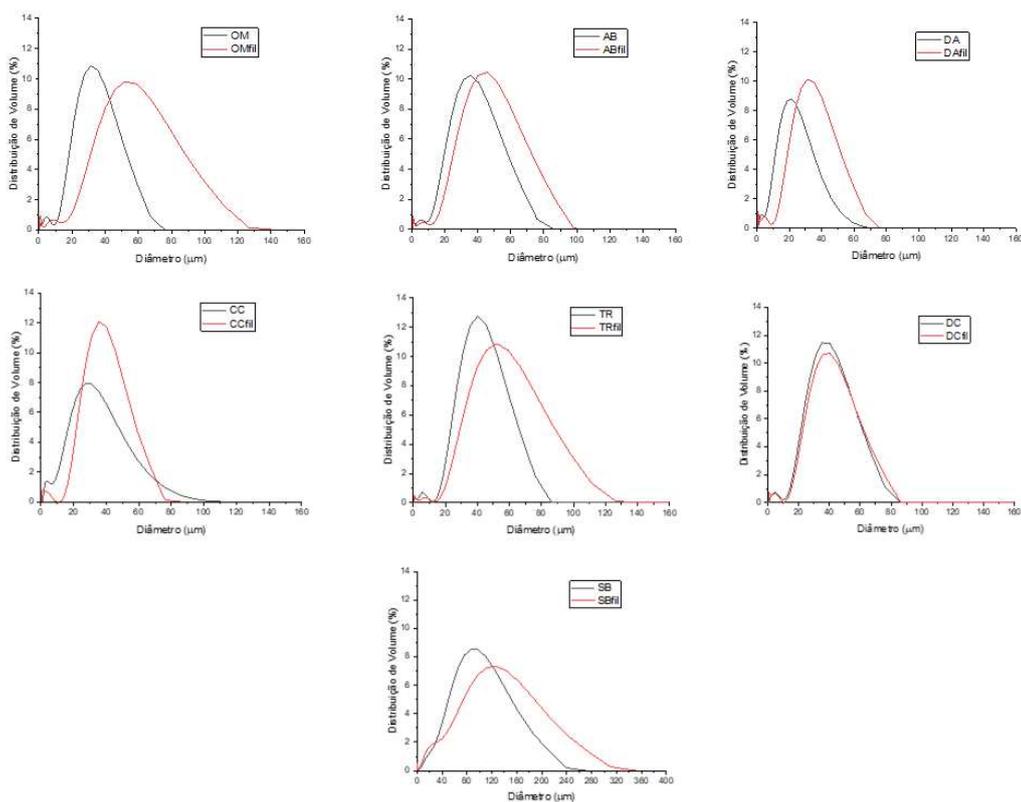


Figura 45. Resultado de Difração de Laser para as amostras de emulsões cosméticas com e sem filtros orgânicos em temperatura ambiente.

Tabela 19. Valores de Dx(10), Dx(50) e Dx(90) com seus respectivos desvios-padrão para cada uma das amostras EmulSem e EmulFil

Emoliente	Óleo Mineral	C12-C15 Alkyl Benzoate	Dibutyl Adipate	Coco-Caprylate	Triglycerides	Dicaprylyl Carbonate	Manteiga de Karite
Dx (10)sem (µm)	6,37 ± 0,07	6,4 ± 0,3	5,9 ± 0,1	4,34 ± 0,08	19,7 ± 0,7	15,5 ± 0,7	20,7 ± 0,3
Dx (10)fil (µm)	3,2 ± 0,8	4 ± 1	1,6 ± 0,1	2,7 ± 0,3	22 ± 1	2,8 ± 0,5	12,3 ± 0,4
Dx (50)sem (µm)	30,35 ± 0,06	32,56 ± 0,08	19,2 ± 0,2	25,3 ± 0,2	39,9 ± 0,3	36,3 ± 0,2	80,9 ± 0,5
Dx (50)fil (µm)	49,1 ± 0,7	41,0 ± 0,4	29,2 ± 0,3	34,9 ± 0,2	50,8 ± 0,9	36,0 ± 0,7	94 ± 2
Dx (90)sem (µm)	51,4 ± 0,2	56,9 ± 0,2	37,3 ± 0,4	52,1 ± 0,4	63,2 ± 0,7	59,8 ± 0,9	157 ± 1
Dx (90)fil (µm)	88 ± 2	70,7 ± 0,8	51,0 ± 0,2	56,3 ± 0,7	87 ± 3	61,4 ± 0,3	201 ± 4

PUC-Rio - Certificação Digital N° 2020972/CA

As amostras contendo Manteiga de Karité possuem comportamento diferente das demais e por isso serão analisadas de forma separada. As amostras que a contém possuem os maiores valores, sendo com ou sem filtros orgânicos, porém ocorre aumento do tamanho das gotas ao se modificar a composição da fase oleosa adicionando-se os filtros.

Com exceção das amostras com Dicaprylyl Carbonate, em que tanto o perfil da curva de distribuição quanto o tamanho das gotas praticamente não se alteraram ao se adicionar filtros orgânicos, as demais amostras apresentam aumento no tamanho da gota ao se ter filtros orgânicos na composição da fase oleosa, com as curvas deslocadas para a direita.

Ao compararmos os valores de $D_x(10)$, tem-se que diminuíram com os filtros orgânicos sendo parte da fase oleosa, com exceção das amostras com Triglycerides, que praticamente não alterou o tamanho. Isso está de acordo com o fato das gotas serem maiores e por isso, gotas menores estão presentes em menor fração.

Pela análise de $D_x(50)$, as gotas maiores estão presentes nas amostras contendo Triglycerides e as menores nas amostras contendo Coco-caprylate com ou sem filtros orgânicos.

Nas amostras com Óleo Mineral, Dibutyl Adipate, Triglycerides e Manteiga de Karité, A adição dos filtros orgânicos alterou tanto o tamanho das gotas quanto a distribuição, tendo a emulsão gotas com tamanhos mais variados. As amostras com C12-C15 Alkyl Benzoate também apresentaram este comportamento, porém de forma mais moderada, o aumento não foi tão grande e o formato da curva mudou, mas pouco. E as amostras com Coco-Caprylate, apesar de terem gotas maiores ao se adicionar filtros orgânicos, se tornou menos polidispersa. Embora isso não tenha levado à melhora na sua estabilidade.

6.2.7. Reologia – Ensaios Rotacionais

O gráfico de viscosidade versus taxa de cisalhamento é apresentado na Figura 46.

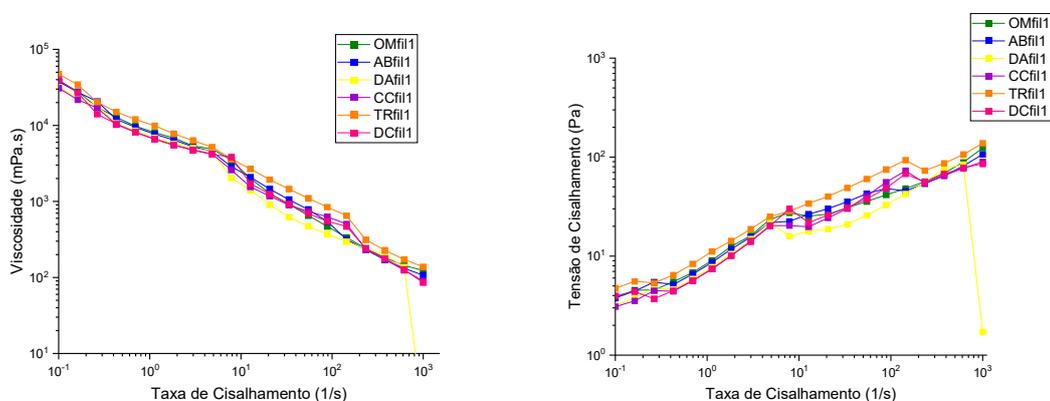


Figura 46. Curvas de fluxo das emulsões cosméticas EmulFil em temperatura ambiente, exceto SBfil.

Como esperado para emulsões, as amostras são pseudoplásticas (BARNES, 1994). Em toda a faixa de taxa de cisalhamento, as amostras têm viscosidades parecidas, destacando-se TRfil com viscosidade um pouco maior. Logo, a adição de filtros orgânicos não modificou o comportamento de fluxo das amostras.

Uma vez que a viscosidade depende do cisalhamento, a Tabela 20 mostra valores de viscosidade determinados em condição tal que mimetize comportamento das amostras mais próximo do repouso.

Tabela 20. Valores de viscosidade das emulsões EmulFil em taxa que mimetiza comportamento mais próximo do repouso

Amostra	Óleo Mineral	C12-C15 Alkyl Benzoate	Dibutyl Adiapte	Coco-Caprylate	Triglycerides	Dicaprylyl Carbonate
Taxa = 0,162 s ⁻¹	Viscosidade (mPa.s)					
EmulFil	27854	27288	23290	21785	34289	27056
EmulSem	29192	20631	20247	21419	25380	21754

Na menor taxa (0,162 s⁻¹), TRfil apresenta a maior viscosidade e CCfil a menor viscosidade, seguida por DAfil. As demais apresentam valores próximos uma das outras.

Conforme discutido em 6.1.6, o maior valor de viscosidade para TRfil pode estar relacionado com o fato do emoliente puro Tryglicerides ter viscosidade mais alta do que os outros utilizados no estudo. O Óleo Mineral também tem alta viscosidade, porém o fato dos filtros serem pouco solúveis parece estar influenciando e fazendo com que sua viscosidade diminua.

Os valores de viscosidade obtidos para as EmulSem foram repetidos na Tabela 20 para facilitar a comparação dos dados e, com exceção da emulsão com Óleo Mineral, todas as demais tiveram a viscosidade aumentada com a presença dos filtros orgânicos. Sugere-se que seja medida a viscosidade do conjunto emoliente+filtros para verificar se a adição

dos filtros orgânicos aumenta a viscosidade da fase oleosa, o que poderia estar influenciando no padrão de comportamento obtido.

Pela teoria (BARNES, 1994), como o tamanho das gotas aumentou, o esperado era que a viscosidade tivesse diminuído para as amostras com adição de filtros orgânicos. Porém, como já discutido anteriormente, parece que as amostras não são tão concentradas a ponto do tamanho da gota estar exercendo grande influência na viscosidade.

Também foram obtidas as Curvas de Fluxo para as amostras EmulFil e determinada a tensão de escoamento como reportado na Tabela 21.

Tabela 21. Tensão de Escoamento das amostras EmulFil

Amostra	OMfil	ABfil	DAfil	CCfil	TRfil	DCfil
Taxa (s ⁻¹)	Tensão de Escoamento (Pa)					
0,162	4,5	4,4	3,8	3,5	5,6	4,4

Os valores de tensão de escoamento acompanham a tendência da viscosidade na taxa de 0,162 s⁻¹ e é maior para TRfil e possui valores menores para CCfil e DAfil, sendo muito parecidos para as demais amostras. Isso significa que, teoricamente, seria mais fácil fazer as amostras DAfil e CCfil escoarem, mas, na prática, como os valores são baixos, todas as amostras escoam quando se verte os frascos em que estão acondicionadas.

Como o modo de operação foi o CSR, esses valores são um indicativo, mas seria necessária a análise em modo CSS para confirmar os valores de tensão.

6.2.8. Reologia – Ensaios Oscilatórios

O gráfico relacionando o valor dos módulos e a tensão de cisalhamento pode ser visto na Figura 47.

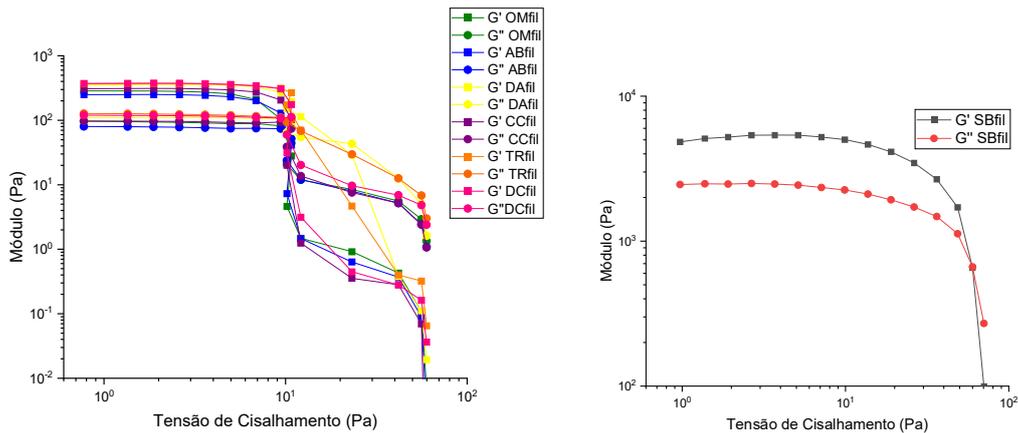


Figura 47. Varredura de amplitude para as amostras EmulFil, à direita SBfil.

Todas as amostras EmulFil são materiais sólidos viscoelásticos, pois apresentam $G' > G''$ na LVE. O mesmo comportamento foi visto para as amostras EmulSem.

No gráfico da Figura 48 e na

Tabela 22 fica mais clara a diferenças entre os valores dos módulos.

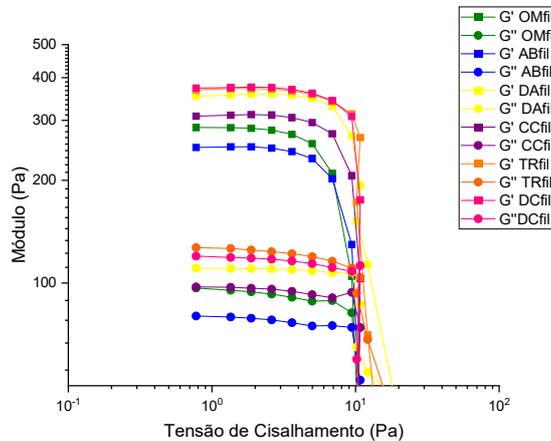


Figura 48. Parte da curva de amplitude de EmulFil com foco nos valores dos módulos G' e G'' na LVE.

Tabela 22. Valores extraídos da varredura de amplitude das amostras EmulFil

Formulação	Tensão de Escoamento (Pa)	Ponto de Fluxo (Pa)	Módulo de Armazenamento G' (Pa)	Módulo de Perda G'' (Pa)
OMfil	5,0	9,5	282 ± 5	94 ± 2
ABfil	5,0	9,9	249 ± 3	79 ± 1
DAfil	6,9	10,7	355 ± 2	110 ± 1
CCfil	6,8	10,3	307 ± 2	96 ± 1
TRfil	9,5	11,8	364 ± 2	123 ± 2
DCfil	9,4	10,9	367 ± 2	117 ± 1
SBfil	13,7	59,7	5186 ± 229	2480 ± 16

Ao se analisar a tensão de escoamento, nota-se que há diferença entre os valores das amostras, sendo OMfil e ABfil as que começam a fluir em menor tensão e SBfil a que precisa de maior força para iniciar a fluir.

Os valores de ponto de fluxo foram praticamente iguais para as amostras EmulFil, com exceção de SBfil, que tem valor superior aos demais. Esse comportamento da SBfil se deve ao seu ponto de fusão ser muito mais baixo que dos demais emolientes e, portanto, a amostra se comporta mais próximo de um sólido, com G' também bastante superior ao das outras amostras.

Para a maioria das amostras, os valores de ponto de fluxo são diferentes dos valores da tensão de escoamento e as curvas de G' caem continuamente após deixar a LVE, indicando desgaste gradual da estrutura e não fratura frágil. Porém para TRfil e DCfil esses valores são mais próximos, denotando que estão mais próximas de apresentarem fratura frágil, terem pior espalhabilidade e serem menos cremosas que as outras, inclusive

diferentes do comportamento visto em TR e DC, apontando que a adição de filtros pode ter diminuído a cremosidade das amostras. Visualmente não é observada esta diferença entre as amostras, talvez análises de texturometria poderiam complementar e confirmar os resultados reológicos.

Na LVE, tanto os valores de G' quanto de G'' se diferem. Como esperado, SBfil apresenta o maior módulo de armazenamento com valor muito superior às demais amostras. Dentre as outras emulsões, é esperado que TRfil e DCfil apresentem maior estabilidade devido ao maior valor de G' . Por outro lado, espera-se que a ABfil e OMfil possam vir a ser as menos estáveis.

Enquanto as versões EmulSem apresentaram tensão de linearidade parecidas, com exceção de AB e SB, as versões com filtros mostraram serem diferentes. Já com o ponto de fluxo ocorreu o contrário, eram mais diferentes entre si nas amostras sem filtros e bem parecidos nas amostras com filtros. Destaca-se o comportamento das amostras com Manteiga de Karité, que não possuía ponto de fluxo sem filtros e após a adição deles, passa a ter esse ponto no gráfico, embora em valor mais alto do que para as demais amostras.

Os valores de módulo de perda e armazenamento foram diferentes para a maioria das amostras. As amostras com Óleo Mineral e Manteiga de Karité foram as que tiveram o valor de G' diminuído após adição dos filtros orgânicos, sendo a diferença no valor de G' de SBfil aproximadamente 20% do valor de SB, o que pode ter impactado na diminuição da estabilidade estrutural vista nos ensaios de estabilidade preliminar. Entre outros fatores, essa diminuição no valor do módulo elástico também explica a diminuição na estabilidade de OMfil frente à OM.

Emulsões com C12-C15 Alkyl Benzoate, Dibutyl Adipate, Coco-Caprylate e Dicaprylyl Carbonate tiveram maiores valores de G' após adição dos filtros orgânicos, porém isso não se refletiu em maior estabilidade para algumas dessas amostras, tendo outros fatores, como viscosidade influenciado nesse fenômeno. As amostras com Tryglicerides não tiveram mudanças em seus valores de G' .

Além da varredura de amplitude, também foi feita a varredura de frequência com tensão igual a 2 Pa para todas as amostras com exceção de SBfil, que foi utilizada tensão igual a 5 Pa. Na Figura 49 tem-se o gráfico com os resultados obtidos.

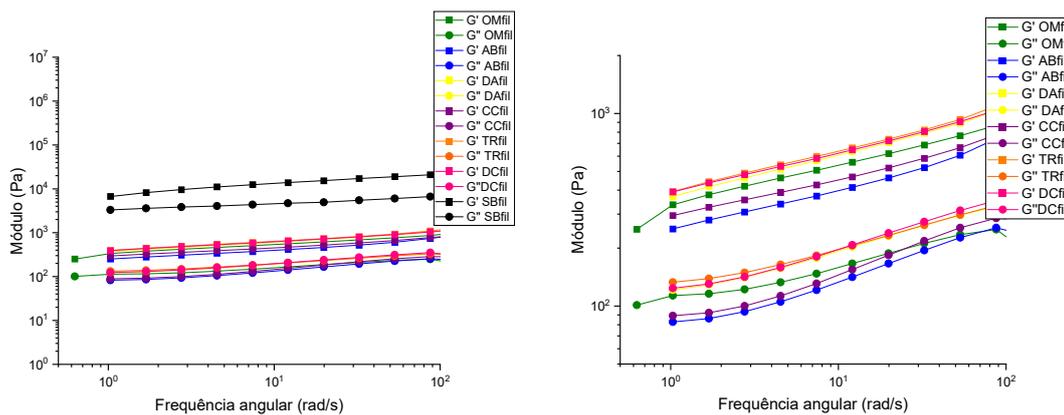


Figura 49. Varredura de frequência das emulsões cosméticas EmulFil. À direita, sem a SBFil.

Todas as amostras apresentaram $G' > G''$ em frequências abaixo de 100 rad/s, sendo um indicio da estabilidade mecânica das emulsões. O mesmo comportamento foi visto para as amostras EmulSem.

Na Tabela 23 pode-se ver que algumas amostras mudaram seu valor de G' e G'' ao se adicionar os filtros orgânicos.

Tabela 23. Valores de G' e G'' extraídos da análise de varredura de frequência das amostras EmulSem e EmulFil

Emoliente usado	Óleo Mineral	C12-C15 Alkyl Benzoate	Dibutyl Adipate	Coco-Caprylate	Triglycerides	Dicaprylyl Carbonate	Manteiga de Karite
Frequência = 1 rad/s	Módulo de Armazenamento, G' (Pa)						
Sem filtros	314	259	283	215	277	309	24279
Com filtros	336	251	370	295	393	391	6679
Frequência = 1 rad/s	Módulo de Perda, G'' (Pa)						

Sem filtros	90	71	79	72	89	95	11751
Com filtros	128	83	121	89	133	124	3307

O valor de G' praticamente se manteve para as amostras com Dibutyl Adipate, diminuiu consideravelmente para a amostra com Shear Butter e aumentou para as demais amostras. O valor de G'' foi maior para todas as amostras, com exceção da Shear Butter, que diminuiu em cerca de $\frac{1}{4}$.

O fator de perda também sofreu alterações. Nas amostras de Óleo Mineral, C12-C15 Alkyl Benzoate, Dibutyl Adipate, Dicaprylyl Carbonate e Manteiga de Karite com filtros orgânicos apresentou valores maiores, indicando que há aproximação dos módulos elástico e viscoso com a adição de filtros orgânicos, o que também contribui para diminuição da estabilidade estrutural dessas amostras.

Assim como feito para EmulSem, a variação do fator de perda com a frequência pode ser vista na Figura 50.

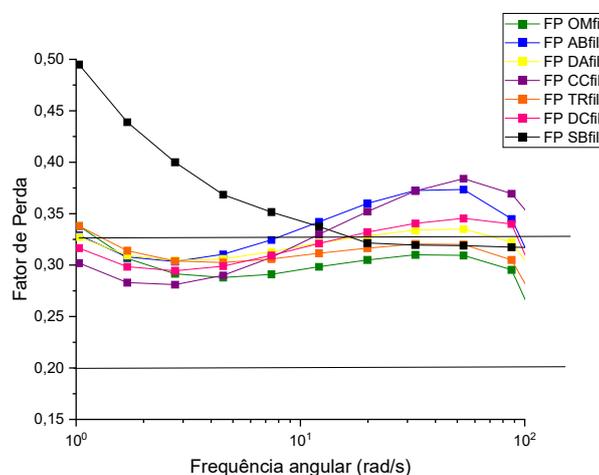


Figura 50. Fator de perda das emulsões cosméticas EmulFil.

A amostra SBfil tem valor alto de fator de perda, próximo a 0,5, na menor frequência e vai diminuindo com o aumento da frequência, caracterizando que a amostra vai se aproximando de comportamento de líquido. As demais amostras apresentam fator de perda entre 0,2 e 0,33 em alguma faixa de frequência, variável para cada amostra. TRfil e OMfil têm fator de perda maior que 0,33 na frequência mais baixa, porém ficam dentro

do intervalo até a maior frequência reportada no gráfico. ABfil e CCfil apresentam maior fator de perda em frequência menor que as demais, o que significa que seus módulos elástico e viscoso vão se aproximando com o aumento da frequência.

6.2.9. Estabilidade Preliminar

6.2.9.1. Aspecto

A observação visual foi realizada após 7 e 15 dias do preparo. As amostras deixadas em geladeira a 5 °C e em temperatura ambiente não apresentaram mudança nas suas características, mantendo-se da forma que foram reportadas no T0, como pode ser visto na Figura 51. Porém, as amostras colocadas em estufa a 40 °C apresentaram alterações significativas.



Figura 51. Amostras EmulFil após 15 dias a 5 e 25 °C. Em ordem: OMfil, ABfil, DAfil, CCfil, TRfil, DCfil e SBfil.

Após 7 dias a 40 °C, a amostra CCfil apresentou separação de fases com formação de água no fundo do frasco, como mostra a Figura 52. Além disso, nas amostras DAfil e SBfil, já podia ser visto o início de formação de uma fina camada de água no fundo.



Figura 52. Amostras EmulFil após 7 dias em estufa a 40 °C. Em ordem: OMfil, ABfil, DAfil, CCfil, TRfil, DCfil e SBfil.

Após 15 dias a 40 °C, foi possível perceber visualmente que a altura da porção de água no fundo do frasco que já estava separado em T7 aumentou, e alterações ocorreram também em outras amostras, como mostra a Figura 53.



Figura 53. Amostras após 15 dias em estufa a 40 °C. Em ordem: OMfil, ABfil, DAfil, CCfil, TRfil, DCfil e SBfil.

Pode ser visto na as informações de aspecto em termos de separação de fases e a medida da altura da água no fundo dos frascos.

Tabela 24 as informações de aspecto em termos de separação de fases e a medida da altura da água no fundo dos frascos.

Tabela 24. Constatações no aspecto das amostras EmulFil após 15 dias a 40 °C

Amostra	Resultado
OMfil	Início de separação de água no fundo (< 1mm)
ABfil	Início de separação de água no fundo (< 1mm)
DAfil	Separação de água no fundo (aprox. 3 mm)
CCfil	Separação de água no fundo (aprox. 5 mm)
TRfil	Sem separação de fases (0 mm)
DCfil	Início de separação de água no fundo (< 1mm)
SBfil	Pequena separação de água no fundo (aprox. 1 mm) e duas gotas de óleo na superfície

Além da separação de fases, não foram vistas outras modificações no aspecto das emulsões deixadas em estufa, a cor se manteve igual à inicial na avaliação visual.

A condição de 40 °C favorece alguns mecanismos de desestabilização, conforme foi visto para algumas amostras. Com a separação de água no fundo, temos a ocorrência de cremeação nas amostras DAfil, CCfil, OMfil, ABfil, DCfil e OMfil, tendo sido mais acentuada nas duas primeiras.

O ensaio de centrifugação já havia indicado maior chance de separação para a amostra CCfil, o que se confirmou nos resultados de estabilidade. Embora tenha apresentado baixa polidispersão do tamanho de gotas, seu módulo elástico, G' , foi baixo na varredura de amplitude. Assim como a CCfil, a DAfil apresentou separação de água no fundo. Embora tenha apresentado fatores de estabilidade como gotas menores que as outras amostras e baixa polidispersão, sua desestabilização pode ser explicada por sua menor viscosidade.

As emulsões OMfil, ABfil, DCfil e SBfil também tiveram separação de água, embora em menor extensão que DAfil e CCfil. No caso de OMfil e ABfil, o valor de módulo elástico foi baixo na varredura de amplitude e para DCfil, o módulo elástico é equiparável ao da amostra TRfil, porém essas duas se diferenciam pelo fato de TRfil ter apresentado maior viscosidade em condições mais próximas do repouso, sendo TRfil a única emulsão EmulFil que não apresentou separação de água no fundo do frasco. E, embora TRfil tenha apresentado grande polidispersão, foi uma amostra estável provavelmente devido à sua viscosidade mais alta.

Para SBfil era esperado que não tivesse processo de cremeação, pois apresentou o maior valor de módulo elástico, o que dificultaria a separação por efeito da gravidade. Porém, a estabilidade foi afetada pela adição dos filtros orgânicos, o que pode estar relacionado à solubilidade dos filtros nesse emoliente e a dificuldade de estabilização dos filtros fundidos no emoliente sólido, o que também pode explicar o desprendimento das gotas de óleo na superfície de SBfil.

O teste de estabilidade preliminar é um indicativo da estabilidade das emulsões, embora não seja possível inferir sobre o tempo de validade, permite verificar quais formulações são prospectivas e comparar a estabilidade entre elas. Sendo somente o emoliente diferente entre as amostras, foi possível perceber que a fase oleosa de uma emulsão cosmética vai interferir na sua estabilidade, pois altera parâmetros como tamanho e distribuição das gotas, viscosidade e módulo elástico. E a adição de filtros orgânicos muda o comportamento da emulsão, pois envolve ainda a questão da solubilidade dos filtros no emoliente utilizado.

Com a adição dos filtros orgânicos, ocorreu um aumento de estabilidade de algumas amostras como as que foram preparadas com C12-C15 Alkyl Benzoate e Dicaprylyl Carbonate, o que pode se atribuir ao fato de serem bons solubilizantes de filtros orgânicos. O Dibutyl Adipate também é um bom solubilizante de filtros, porém continuou apresentando separação de fases, embora com uma camada menor de água no fundo e a com Tryglicerides não apresentou nem mesmo iminência de vir a separar, mostrando-se mais estável.

Por outro lado, as emulsões preparadas com Óleo Mineral e Manteiga de Karité, que haviam sido as mais estáveis sem a presença dos filtros, tornaram-se as mais instáveis. No caso de SBfil, a diminuição de G' , além da possível incompatibilidade dos filtros devido à baixa solubilidade e terem pontos de fusão muito diferente, pode ter influenciado na sua estabilidade estrutural e para OMfil, a baixa solubilidade dos filtros orgânicos nesse emoliente afetou a formulação, principalmente diminuindo sua viscosidade e conseqüentemente, a sua estabilidade. Além delas, a com Coco-caprylate apresentou camada de água mais espessa do que a emulsão preparada sem filtro.

O que ambos os conjuntos de amostra tiveram em comum foi que, tanto sem filtros quanto com filtros orgânicos, a amostra mais estável foi a que teve maior viscosidade, OM e TRfil, o que pode estar relacionado com o fato de maior valor de viscosidade ajudar a manter as gotas separadas e por isso ajudar na estabilidade.

Uma tendência é vista ao se relacionar os valores da tensão de escoamento com a estabilidade preliminar a 40 °C: quanto maior a tensão, maior a estabilidade (Tabela 25). Tendência acompanhada pela viscosidade. Logo, pode ser notado que para tensões abaixo de 4 Pa, há maior separação de fases. Esses resultados indicam que seria interessante estudos para entender se a tensão de escoamento pode ser usada também como indicativo se vai ocorrer ou não cremeação em uma emulsão O/A.

Tabela 25. Valores de tensão de escoamento e camada de água separada no fundo dos frascos de EmulFil e EmulSem após 15 dias em estufa.

Amostra	Óleo Mineral	C12-C15 Alkyl Benzoate	Dibutyl Adiapte	Coco-Caprylate	Triglycerides	Dicaprylyl Carbonate
Taxa= 0,162 s ⁻¹	Tensão de Escoamento (Pa)					
Sem filtros	4,7	3,4	3,3	3,5	4,1	3,5
Água no fundo	0 mm	2 mm	4 mm	4 mm	< 1 mm	2 mm
Com filtros	4,5	4,4	3,8	3,5	5,6	4,4
Água no fundo	< 1 mm	< 1 mm	3 mm	5 mm	0 mm	< 1 mm

6.2.9.2. pH

Medidas realizadas em temperatura ambiente e mostradas na Tabela 26.

Tabela 26. Valores de pH das amostras EmulFil

EmulFil	T15 5 °C	T15 25 °C	T15 40 °C	Média e DP
OMfil	6,2	6,1	6,1	6,1 ± 0,1
ABfil	6,2	6,2	6,3	6,2 ± 0,1
DAfil	6,2	6,3	6	6,2 ± 0,2
CCfil	6,5	6,5	6,4	6,5 ± 0,1
TRfil	5,8	6	5,8	5,9 ± 0,1
DCfil	6,2	6,2	6,2	6,2 ± 0,0
SBfil	5,5	5,5	5,5	5,5 ± 0,0

Nenhuma amostra apresentou grande mudança no valor de pH após estabilidade preliminar. Mesmo entre as amostras a variação é muito pequena, tendo SB o menor valor e as demais ficando em torno de 6,2.

Os valores de pH nas amostras com filtros foram um pouco maiores do que das amostras EmulSem, mas ainda assim dentro da faixa aceitável para um produto cosmético para a pele.

6.2.9.3. Microscopia

A análise foi em temperatura ambiente após as amostras ficarem 15 dias em condições de geladeira ou estufa.

- **Geladeira (5 °C)**

Figura 55 e Figura 54 mostram as imagens obtidas após as amostras ficarem em geladeira por 15 dias.

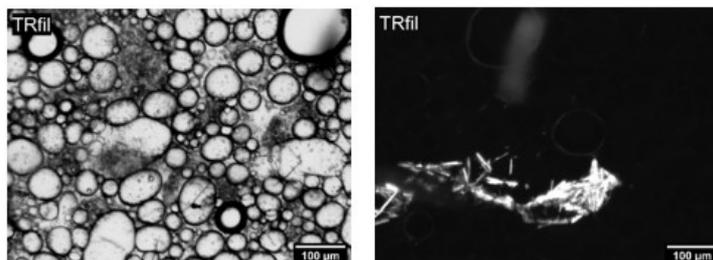


Figura 54. Cristalização de filtro na amostra TRfil deixada em geladeira por 15 dias, com e sem luz polarizada (à esquerda).

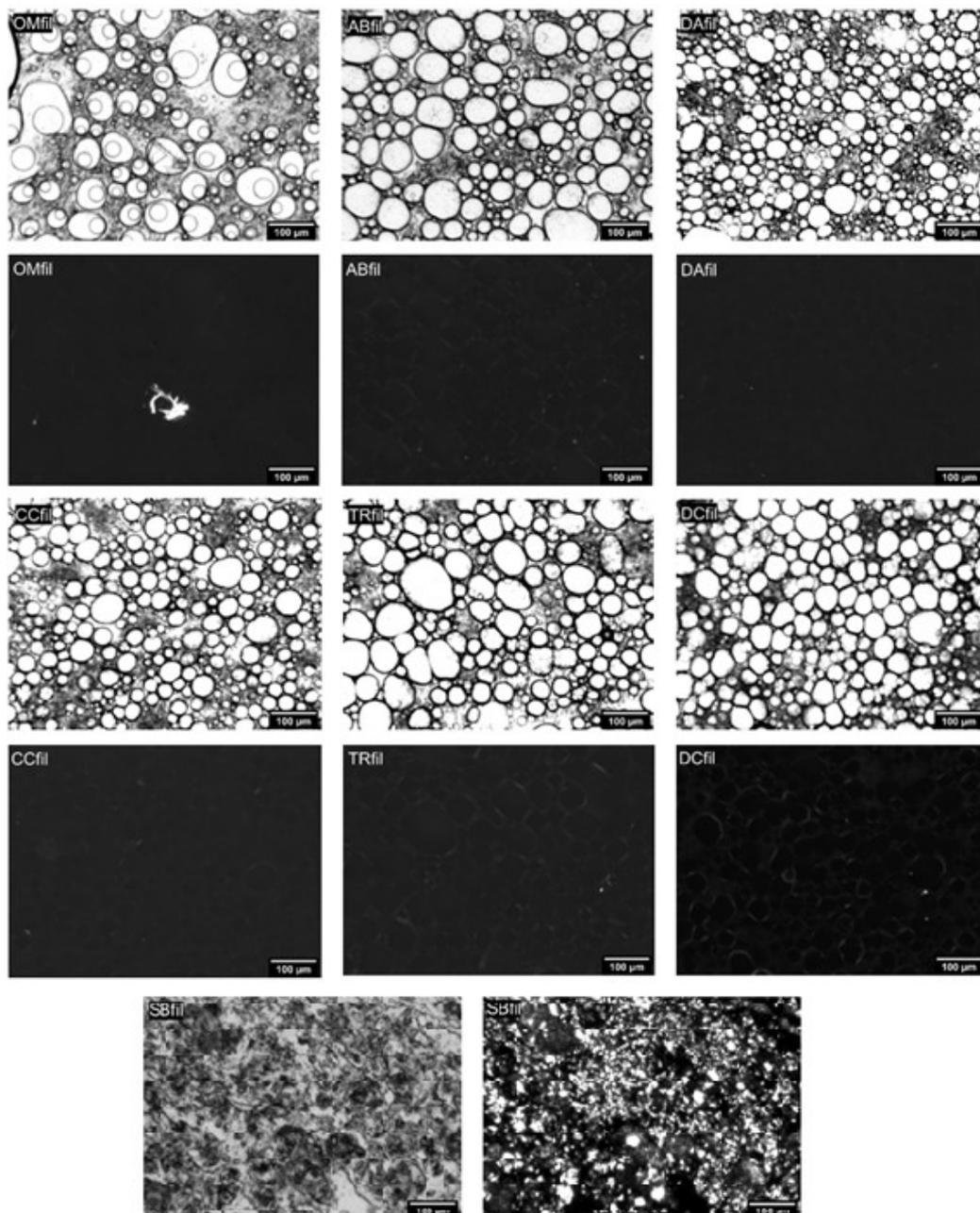


Figura 55. Imagens de microscopia obtidas após as amostras EmulFil ficarem 15 dias em geladeira, com e sem luz polarizada.

Em termo de tamanho, formato e polidispersão da distribuição das gotas, as amostras não apresentam mudanças a 5 °C, mas algumas apresentam alterações em termos de birrefringência. OMfil e TRfil mostram, em imagem em luz polarizada, material birrefringente em formato de agulhas, que provavelmente corresponde a filtros orgânicos cristalizados por não estarem totalmente solubilizados. Em menor ou maior extensão as amostras mostram brilho ao redor das gotas, podendo ser formação de cristais líquidos ou cristalização dos filtros. Para investigação, sugere-se análises de SAXS.

A 5 °C não foi vista alteração significativa em formato, tamanho e polidispersão das amostras nem com nem sem filtros orgânicos. Entretanto, nas amostras OMfil e TRfil em luz polarizada foi observada cristalização característica de filtros orgânicos não totalmente solubilizados na fase oleosa, uma vez que não foram obtidas imagens com esse perfil de OM e TR na mesma condição.

- **Estufa (40 °C)**

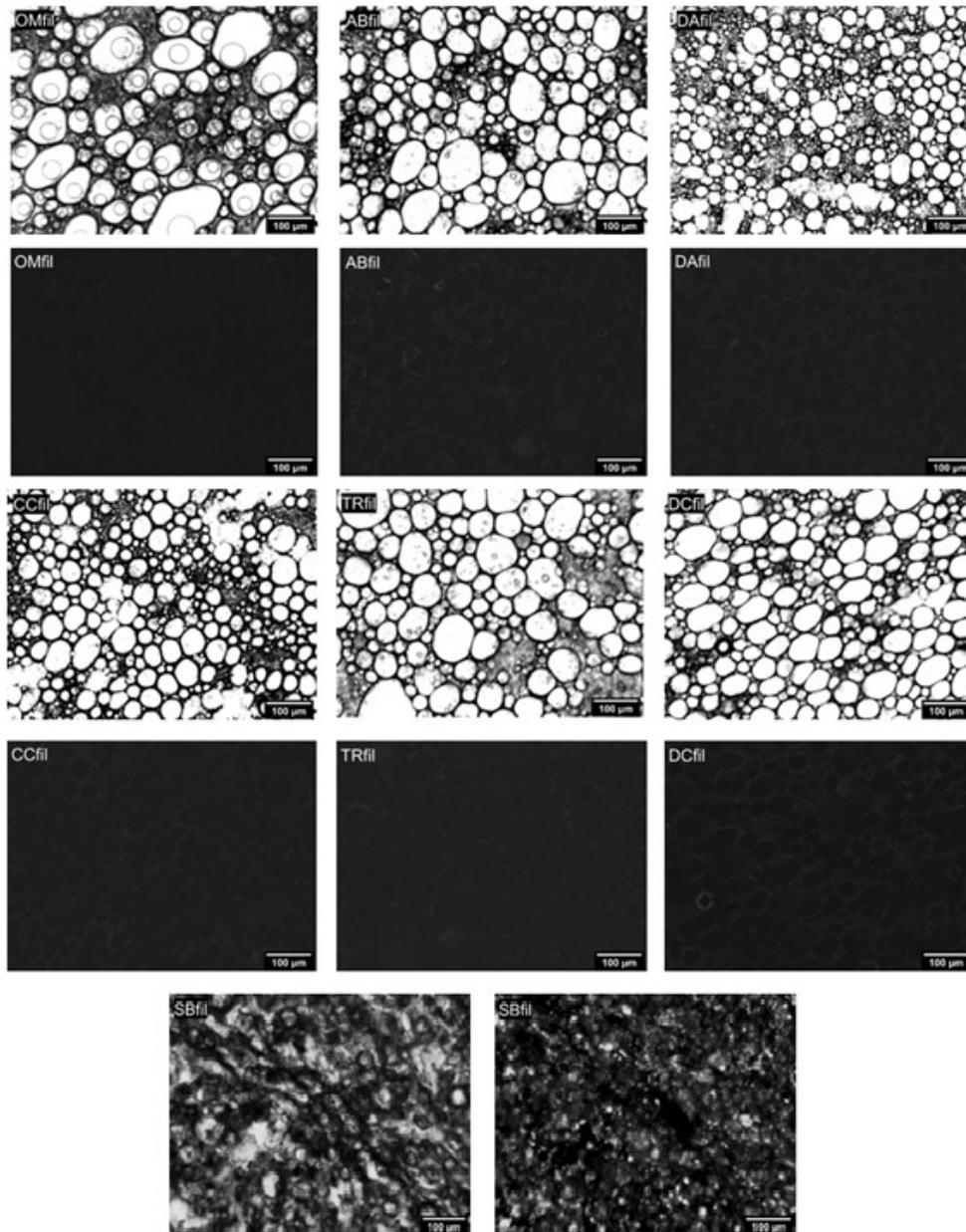


Figura 56. Imagens de microscopia obtidas após as amostras EmulFil ficarem 15 dias em estufa, com e sem luz polarizada.

O aquecimento é um dos fatores que pode acelerar a desestabilização de emulsões. Com exceção da SBfil que tem uma imagem diferente das demais por ter característica de sólido, as outras amostras apresentam gotas mais juntas uma das outras do que nas imagens obtidas antes da estabilidade preliminar em estufa. Em OMfil, DAfil, CCfil e TRfil não é notada mudança no tamanho e perfil de distribuição das gotas. Já em ABfil as gotas parecem maiores e mais deformadas, tendo algumas deixado de ser esféricas, e em DCfil não é vista grande diferença no tamanho das gotas, porém no formato, tendo algumas tomado a forma elíptica.

Nenhuma mudança é vista para OMfil em termos de solubilidade, o aumento da temperatura poderia estar associado à melhor solubilidade, porém a solubilidade é tão baixa dos filtros nesse emoliente, que 40 °C não é suficiente para modificar esse cenário.

A 40 °C, praticamente todas as amostras apresentam gotas mais juntas em uma porção da imagem e fase contínua em outras porções. Em OM é perceptível uma pequena distorção das gotas esféricas, tornando-se elípticas enquanto em OMfil as gotas parecem não terem alteração. Em AB não se vê diferença nas gotas e em ABfil as gotas ficam maiores e deformadas após ficarem 15 dias em estufa. Em DA aparecem gotas maiores do que antes e em DAfil o tamanho parece se manter. Nas amostras com Coco-caprylate e com Tryglicerides com e sem filtros orgânicos não se vê diferença no formato e polidispersão de tamanho das gotas. A amostra DA parece ter gotas maiores e deformadas, enquanto em DAfil o tamanho das gotas não parece ter mudado muito, porém elas também se deformaram. Nas amostras SB e SBfil não são notadas diferenças.

6.2.9.4. Difração de Laser

A análise foi feita nas amostras que ficaram em estufa durante 15 dias segundo protocolo da estabilidade preliminar de forma a verificar se mostraria algum indicativo do que pode ter ocorrido nas amostras que apresentaram separação de fases. A Figura 57 traz as curvas obtidas e a comparação com os resultados das amostras em temperatura ambiente.

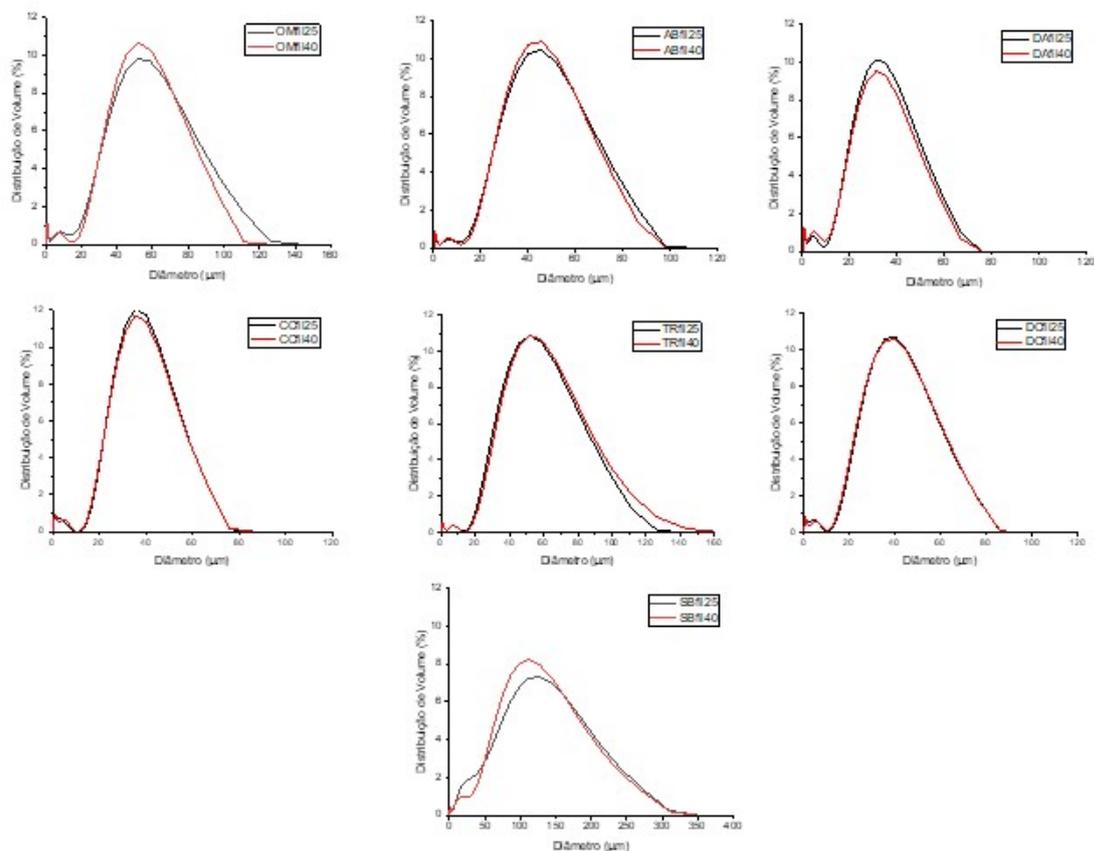


Figura 57. Resultado de Difração de Laser para as amostras de emulsões cosméticas com filtros orgânicos EmulFil em temperatura ambiente e após estabilidade preliminar de 15 dias em estufa.

Para DCfil as curvas se sobrepõem e para TRfil a sobreposição ocorre em quase toda a curva, tendo a amostra após estufa as gotas de diâmetro grande ainda maiores que a amostra em temperatura ambiente. ABfil, DAfil e CCfil apresentaram perfil de distribuição dos tamanhos muito parecido nas duas condições e, embora a moda se mantenha após a estabilidade em estufa, a fração de gotas no valor da moda diminui para DAfil e CCfil e aumenta para ABfil. Apenas as amostras OMfil e SBfil apresentam mudanças observáveis no perfil de distribuição e no tamanho das gotas. OMfil se torna menos polidispersa, enquanto SBfil apresenta pouca variação na polidispersão, mas menor valor de moda após aquecimento a 40 °C por 15 dias.

Para complementar a análise, além das curvas de dispersão, também pode ser visto na Tabela 27 os valores de $D_x(10)$, $D_x(50)$ e $D_x(90)$ para cada uma das amostras analisadas.

Tabela 27. Valores de Dx(10), Dx(50) e Dx(90) com seus respectivos desvios-padrão para cada uma das amostras de emulsão cosmética com filtros orgânicos EmulFil antes e após estabilidade preliminar em estufa por 15 dias.

	OMfil	ABfil	DAfil	CCfil	TRfil	DCfil	SBfil
Dx (10) (μm)	$3,2 \pm 0,8$	4 ± 1	$1,6 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,3$	22 ± 1	$2,8 \pm 0,5$	$12,3 \pm 0,4$
Dx (10) 40 °C (μm)	$1,6 \pm 0,1$	4 ± 1	$1,2 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,2$	$22,8 \pm 0,8$	$3,3 \pm 0,3$	$12,3 \pm 0,4$
Dx (50) (μm)	$49,1 \pm 0,7$	$41,0 \pm 0,4$	$29,2 \pm 0,3$	$34,9 \pm 0,2$	$50,8 \pm 0,9$	$36,0 \pm 0,7$	94 ± 2
Dx (50) 40 °C (μm)	$48,1 \pm 0,4$	$40,8 \pm 0,5$	$27,6 \pm 0,5$	$34,4 \pm 0,4$	53 ± 1	$36,0 \pm 0,5$	98 ± 1
Dx (90) (μm)	88 ± 2	$70,7 \pm 0,8$	$51,0 \pm 0,2$	$56,3 \pm 0,7$	87 ± 3	$61,4 \pm 0,3$	201 ± 4
Dx (90) 40 °C (μm)	$82,1 \pm 0,7$	69 ± 1	$49,8 \pm 0,8$	$56,3 \pm 0,9$	92 ± 4	62 ± 1	197 ± 2

Os valores de Dx(10) praticamente se mantiveram constantes em todas as amostras após ficarem em estufa por 15 dias, com exceção de DAfil e OMfil, que apresentaram alguma redução. Pela média (Dx50), pode ser visto que praticamente se mantiveram ou mudaram muito pouco antes e depois das amostras ficarem em estufa por 15 dias. Em Dx(90), o valor foi menor para OMfil, bem pouco menor para DAfil e se manteve para ABfil, CCfil, TRfil, DCfil e SBfil.

Logo, as maiores diferenças foram vistas para OMfil, mas ainda assim foram muito sutis.

Ao se comparar o comportamento das amostras com e sem filtros orgânicos, para as amostras com Óleo Mineral o perfil de distribuição dos tamanhos é pouco alterado com a estabilidade preliminar, porém em OMfil ocorreu aumento da fração de gotas de valor da moda e em OM, diminuição. As amostras com C12-C15 Alkyl Benzoate praticamente não sofreram modificação em sua distribuição de tamanho de gotas antes e depois de ficarem na estufa a 40 °C por 15 dias. Comportamento parecido foi verificado para as amostras com Tryglicerides e Dicaprylyl Carbonate, sendo ainda vista uma pequena alteração no comportamento de DC em relação a DCfil, pois sem os filtros orgânicos uma diminuição do número de gotas com o valor da moda é vista após a estabilidade.

As amostras com Dibutyl Adipate e Coco-caprylate tiveram curvas praticamente sobrepostas para as formulações contendo filtros orgânicos antes e depois da estabilidade, porém apresentaram diferença no perfil de distribuição dos tamanhos nas amostras DA e CC. Já para as emulsões tendo Manteiga de Karité, ocorreu modificação na curva tanto para as amostras com filtros quanto sem filtros antes e depois da estabilidade em estufa por 15 dias.

Mesmo sendo vistas algumas diferenças de comportamento antes e depois de ficar a 40 °C por 15 dias, como o mecanismo de desestabilização que ocorre nas amostras foi cremeação, realmente não é esperado que se veja muitas diferenças no tamanho das gotas de óleo, mas a principal característica seria maior concentração de gotas, uma vez que houve separação da fase contínua e as gotas ficam mais próximas.

6.2.10. Conclusões parciais

Ao se ter a adição de filtros solares orgânicos no conjunto de formulações EmulFil outras alterações são vistas além das que haviam sido observadas nas EmulSem. As principais constatações foram: o aumento no tamanho de gota da emulsão por mudança na conformação da gota com filtros orgânicos na fase oleosa; o aumento na viscosidade da emulsão, exceto para OMfil, em que o parâmetro solubilidade afetou a viscosidade e consequentemente a estabilidade, até mesmo vindo a formar emulsão múltipla O/O/A e o impacto na estabilidade preliminar, em que TRfil foi a mais estável. Assim como na EmulSem, a amostra com maior viscosidade foi também a mais estável, sendo a viscosidade da emulsão o principal fator para evitar a desestabilização por cremeação.

Dentre o conjunto EmulFil, TRfil é a formulação indicada para aplicação cosmética devido à sua melhor estabilidade. Entretanto, como TRfil apresentou cristalização na imagem de microscopia da amostra que ficou em geladeira durante a estabilidade preliminar, recomenda-se manipular uma fórmula combinando o emoliente Capric/Caprylic Tryglicerides com Dibutyl Adipate para melhorar a solubilidade dos filtros e fazer a estabilidade preliminar.

Esses resultados mostram que a adição dos filtros solares orgânicos afeta as propriedades físico-químicas das emulsões, sendo a solubilidade dos filtros nos emolientes utilizados o principal parâmetro a ser observado, não somente porque os filtros precisam estar adequadamente solúveis para serem efetivos na função de proteção contra os raios UV, mas também porque a emulsão precisa ser estável para que sua aplicação na pele ocorra de forma homogênea.

7. CONCLUSÃO

Escolher o emoliente a ser utilizado em uma emulsão cosmética é uma etapa importante do processo de desenvolvimento porque ele afeta de forma distinta as características físico-químicas da formulação e, conseqüentemente, o sensorial, a forma de aplicação e a aceitação do produto pelo consumidor.

Tanto na versão sem filtros, EmulSem, quanto na versão com filtros orgânicos, EmulFil, a mudança de emoliente alterou o aspecto, o tamanho das gotas formadas, o perfil de distribuição desses tamanhos, a viscosidade, a resistência estrutural e a estabilidade da emulsão. Infere-se a essas alterações as propriedades físico-químicas dos emolientes puros, onde para o conjunto EmulSem destaca-se a tensão interfacial com água e a viscosidade, e para o conjunto EmulFil, a solubilidade dos filtros no emoliente se mostrou fator de influência nas propriedades das formulações.

No conjunto EmulSem, a amostra com Óleo Mineral é a mais indicada para aplicação cosmética devido à melhor estabilidade, já para EmulFil, o mais indicado é a emulsão com Capric/Caprylic Tryglicerides, porém associado a um emoliente com melhor poder de solubilização dos filtros solares orgânicos.

Os resultados alcançam os objetivos do trabalho de comparar emulsões e entender que a viscosidade é o principal fator a ser observado para prever comportamento de estabilidade e ao se adicionar os filtros orgânicos, ocorrem diferenças. Inclusive, houve a formação de emulsão múltipla O/O/A na amostra com óleo mineral e filtros devido à baixa solubilidade, o que acarretou diminuição da estabilidade.

Pesquisas anteriores estudaram o comportamento de emolientes em emulsões e de filtros solares em emolientes, porém o presente trabalho preenche a lacuna de informações sobre o comportamento de filtros orgânicos em emulsões.

O estudo se mostrou relevante para construção de estratégias de desenvolvimento de formulações cosméticas com e sem filtros orgânicos, uma vez que evidencia como a composição da fase oleosa afeta as emulsões. Além disso, conhecer as propriedades individuais dos emolientes permite ao formulador projetar a cascata de emolientes de forma mais eficiente.

7.1. Propostas para análises complementares e trabalhos futuros:

- Estudo por SAXS nas amostras que tiveram birrefringência de forma a poder caracterizar a estrutura dos cristais-líquidos formados pelas diferentes amostras;
- Testes de FPS e verificar se os emolientes afetam a capacidade de proteção solar da formulação;
- Preparo de formulações com misturas binárias dos emolientes, verificando se as propriedades obtidas são intermediárias às com os emolientes individualmente;
- Estudo alterando o surfactante aniônico por um não-iônico para verificar seu efeito nas propriedades físico-químicas obtidas;
- Análises sensoriais e de texturometria para verificar diferenças de uma perspectiva mais aplicada e correlacionar com os resultados de reologia.

8. BIBLIOGRAFIA

ANVISA. **Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos**. Ed. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2004, v.1.

ANVISA. **RESOLUÇÃO - RDC Nº 30, DE 1º DE JUNHO DE 2012**. Ministério da Saúde, Brasil, 1 jun. 2012.

BARNES, H. A. Rheology of emulsions—a review. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 91, p. 89–95, 1994.

BASF. **FISPQ - Myritol 312 LB.** , 2021a.

BASF. **FISPQ - Cetiol B.** , 2021b.

BASF. **FISPQ - Cetiol AB.** , 2021c.

BASF. **FISPQ - Cetiol C 5.** , 2021d.

BASF. **FISPQ - Cetiol CC.** , 2021e.

BASF. **FISPQ - Cetiol SB45.** , 2021f.

BASF. **Cetiol® SB 45.** 2021. Disponível em <<https://www.ulprospector.com/pt/la/PersonalCare/Detail/1960/109363/Cetiol-SB-45>>. Acesso em 23 de julho de 2022.

BASF. **Sunscreen Simulator.** [s.d.]. <Disponível em <https://sunscreensimulator.basf.com/Sunscreen_Simulator>. Acesso em 20 de agosto de 2021.

BIRDI, K. **Surface and Colloid Chemistry**. 1. Ed. Boca Ratón, CRC Press, 228p, 2016.

BRUMMER, R. **Rheology Essentials of Cosmetic and Food Emulsions**. 1. ed. Heidelberg, Springer-Verlag, . 180p, 2006.

CAMERON, N. R.; SHERRINGTON, D. C. **High Internal Phase Emulsions (HIPEs)- Structure, Properties and Use in Polymer Preparation**. Glasgow, Springer, 126p, 1996.

CARMO, L. C. L. DO. **COSMETIC EMULSION PHYSICAL STABILITY SCREENING BY MEANS OF RHEOLOGY**. 2020. 104p. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Ciências da Saúde, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

CHAO, C. et al. Emollients for cosmetic formulations: Towards relationships between physico-chemical properties and sensory perceptions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 536, p. 156–164, 2018.

CORRÊA, M. A. **Cosmetologia: Ciência e Técnica**. 1. ed. Brasil. Livaria e Editora MedFarma, 250p, 2012.

DALTIN, D. **Tensoativos: Química, propriedade e aplicações**. 3. ed. Brasil. Blucher, 2019.

DATTA, S. S. et al. Rheology of attractive emulsions. **Physical Review E**, v. 84, n. 4, 2011.

DERKACH., S. Rheology of Emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 151, p. 1–23, 2009.

DORNELLES, K. A. **ABSORTÂNCIA SOLAR DE SUPERFÍCIES OPACAS: MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO E BASE DE DADOS PARA TINTAS LÁTEX ACRÍLICA E PVA**. 2008. 160p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas.

DSM. **AMPHISOL® K Presence of microdomains**. 2021. Disponível em < https://www.dsm.com/content/dam/protected/personalcare/en_US/emulsifiers/emulsifiers_distributor/amphisol-k_brochure_2021-03>. Acesso em 30 de agosto de 2022.

DSM. **Discover how AMPHISOL® K can help overcome each formulation challenge**. 2022. Disponível em < https://www.dsm.com/personal-care/en_US/products/emulsifiers/amphisol-k.html>. Acesso em 19 de janeiro de 2022.

DUARTE, P. S. **EMULSÕES ESTABILIZADAS POR CRISTAIS LÍQUIDOS**. 2020. 172p. Dissertação (Mestrado em Química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

DUBUISSON, P. et al. How does composition influence the texture of cosmetic emulsions? **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 536, p. 38–46, 5 jan. 2018.

EVANS, D. F.; WENNERSTRÖM, H. **The colloidal domain: where physics, chemistry, biology and technology meet**. 2. ed. New York. Wiley-VCH, 1999.

FABBRON-APPAS, C. T. et al. Impact of different emollient esters on body emulsions: Sensory, physicochemical, and biometrological characterization. **Journal of Sensory Studies**, v. 36, n. 4, 1 ago. 2021.

FLOR, J.; DAVOLOS, M. R.; CORREA, M. A. Protetores Solares. **Química Nova**, p. 153–158, 2007.

FRIBERG, S. Mesomorphous phases, a factor of importance for the properties of emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 29, n. 1, p. 155–156, 1969.

GARTI, N.; BISPERINK, C. Double emulsions: Progress and applications. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 3, n. 6, p. 657–667, dez. 1998.

GASPAR, R. B. **AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE EMULSÕES PARA BEBIDAS**. 2015. 97p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – COPPE/ Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

GORE, E.; PICARD, C.; SAVARY, G. Complementary approaches to understand the spreading behavior on skin of O/W emulsions containing different emollientss. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 193, 1 set. 2020.

HERZOG, B. et al. Synergistic effects of binary oil mixtures on the solubility of sunscreen UV absorbers. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 145, 30 mar. 2020.

HOLMBERG, K. J. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2002.

HUGHES, K. J. et al. Novel methods for emollient characterization. **Cosmetic & Toiletries**, p. 19–24, 2006.

LISSANT, K. J. The geometry of high-internal-phase-ratio emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 22, p. 462–468, 1966.

LODÉN, MA.; MAIBACH, H. I. **Treatment of Dry Skin Syndrome**. Heidelberg, Springer, 2012.

MA, Z. New developments in particle characterization by laser diffraction: size and shape. **Powder Technology**, v. 111, n. 1–2, p. 66–78, 2000.

MENDONÇA, E. **Vendas de HPPC no Brasil atingem R\$ 124,5 bilhões em 2021**. 2022. Disponível em <<https://cosmeticinnovation.com.br/tag/hppc>>. Acesso em 04 de julho de 2022.

MENDONÇA, E. **Setor de perfumaria e cosméticos cresceu 3,8% de janeiro a maio**. 2022. Disponível em <<https://cosmeticinnovation.com.br/setor-de-perfumaria-e-cosmeticos-cresceu-38-de-janeiro-a-maio>>. Acesso em 04 de julho de 2022.

MENDONÇA, E. **Oportunidades em proteção solar crescem fora da categoria**. 2022. Disponível em <<https://cosmeticinnovation.com.br/oportunidades-em-protecao-solar-crescem-fora-da-categoria/>>. Acesso em 04 de julho de 2022.

MENG, F. et al. Microencapsulation of oxalic acid via oil-in-oil (O/O) emulsion solvent evaporation. **Powder Technology**, v. 320, p. 405–411, 1 out. 2017.

MERKUS, H. G. **Particle Size Measurements: Fundamentals, Practice, Quality**. 1. ed. Holanda. 534p. 2009.

MEZGER, T. G. **Reologia Aplicada**. 2. Ed, Áustria, Anton Paar GmbH, 2014.

MIRSHEKARI, F.; PAKZAD, L.; FATEHI, P. An investigation on the stability of the hazelnut oil-water emulsion. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 0, n. 0, p. 1–12, 2019.

MITSUI, T. **New Cosmetic Science**. 1. ed. Japão. Elsevier, 499p, 1997.

MORAES CALVALCANTE, P. M. et al. Proposta de preparação e caracterização de ésteres: Um experimento de análise orgânica na graduação. **Educacion Quimica**, v. 26, n. 4, p. 319–329, 1 out. 2015.

OLIVEIRA, A. B. et al. Análise dos dizeres de produtos cosméticos fotoprotetores, sob as exigências legais vigentes. **Visão Acadêmica**, v. 4, n. 2, p. 121–128, 2003.

OSTERWALDER, U.; HERZOG, B. **The long way towards the ideal sunscreen - Where we stand and what still needs to be done. Photochemical and Photobiological Sciences**Royal Society of Chemistry, , 2010.

OSTERWALDER, U.; SOHN, M.; HERZOG, B. **Global state of sunscreens. Photodermatology Photoimmunology and Photomedicine.** Blackwell Munksgaard, , 2014.

PAL, R. Shear viscosity behavior of emulsions of two immiscible liquids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 225, n. 2, p. 359–366, 15 maio 2000.

PUPO, M. **Tratado de Fotoproteção.** 1. Ed. Campinas. 2012.

ROUSSEAU, D. Fat crystals and emulsion stability—a review. **Food Research International**, v. 331, n. 1, p. 3–14, 2000.

SANTORO, M. I. R. M.; SILVA, F. C.; KEDOR-HACKMANN, E. R. M. Preparação e Análise de Emulsões com Filtros UV e IV. **Cosmetics & Toiletries**, p. 46–54, 2001.

SCHRAMM, L. L. **Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications.** Weinheim. WILEY-VCH, 448p, 2005.

SOHN, M. et al. Effect of emollients on UV filter absorbance and sunscreen efficiency. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 205, 1 abr. 2020.

TADROS, T. F. **Applied Surfactants: Principles and Applications.** Reino Unido. WILEY-VCH, 2005.

TERESCENCO, D. et al. Influence of the emollient structure on the properties of cosmetic emulsion containing lamellar liquid crystals. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 536, p. 10–19, 5 jan. 2018.

VAN DE HULST, H. C. **Light scattering by small particles.** Londres. Dover Publications, 1981.

WEDLOCK, D. J. **Controlled Particle, Droplet and Bubble Formation**. 1. ed. Reino Unido. Butterworth-Heinemann, v. 1, 1994.

YANG, Y.; MCCLEMENTS, D. J. Encapsulation of vitamin E in edible emulsions fabricated using a natural surfactant. **Food Hydrocolloids**, v. 30, n. 2, p. 712–720, 2013.

YOO, H. S. Preparation of biodegradable polymeric hollow microspheres using O/O/W emulsion stabilized by Labrafil®. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 52, n. 1, p. 47–51, 2006.

9. APÊNDICE

9.1. Simulador de Proteção Solar

A BASF disponibiliza uma ferramenta online chamada *Sunscreen Simulator* para estimar o FPS e a proteção UVA a ser obtida com determinada combinação de filtros. O simulador se baseia em dados como a composição do filtro solar e a formação do filme sobre a pele. A Equação 11 é utilizada levando em conta dados teóricos e outros de simulação de aplicação na pele como é feita nos ensaios de FPS *in vivo*.

$$SPF = \frac{\sum_{\lambda=0}^{400} \sum_{\lambda=290}^{400} S_s(\lambda) \cdot s_{er}(\lambda)}{\sum_{\lambda=0}^{400} \sum_{\lambda=290}^{400} S_s(\lambda) \cdot s_{er}(\lambda) \cdot T(\lambda)} \quad \text{Equação 11}$$

Embora seja um bom norteador das quantidades e combinações de filtros solares que podem ser feitas e aplicadas em um produto de fotoproteção, não substitui os testes *in vivo* na formulação, pois além de não ser um método de determinação de FPS aceito pelas agências reguladoras, não leva em conta como a interação de todos os componentes da formulação afeta a formação de filme, fotoestabilidade e degradação (OSTERWALDER; SOHN; HERZOG, 2014).