

Análise da influência do agente umectante na estabilidade reológica e avaliação de cristais líquidos em formulações cosméticas

Analysis of the humectant agent influence on the rheological stability and evaluation of liquid crystal in cosmetic formulations

Silas Arandas Monteiro e Silva⁽¹⁾, Roberta Balansin Rigon ⁽²⁾, Michele Fernanda Costa Valarini⁽³⁾, Marlus Chorilli⁽²⁾ & Gislaïne Ricci Leonardi⁽¹⁾

(1) Instituto de Ciências Ambientais Químicas e Farmacêuticas, Universidade Federal de São Paulo, Diadema SP, Brasil.

(2) Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista - UNESP – Araraquara, Brasil.

(3) Faculdade de Ciências da Saúde – Universidade Metodista de Piracicaba - UNIMEP – Piracicaba, Brasil.

RESUMO. Oito bases cosméticas foram desenvolvidas empregando diferentes agentes umectantes, em diferentes concentrações. Os sistemas obtidos foram submetidos às análises físico-químicas de estabilidade, representadas pelos ensaios de caracterização organoléptica, determinação de pH e teste de centrifuga, em tempos descritos em T0, T24h, T30 dias e T60 dias. Para as bases estáveis, se prosseguiu com a realização de análises reológicas para configurar o comportamento de cada sistema emulsionado. Os parâmetros reológicos considerados objeto de interesse foram: índice de fluxo, área de histerese e viscosidade aparente. Foram executadas análises em microscopia de luz polarizada visando investigar a presença de cristais-líquidos e suas configurações espaciais. Constatou-se a presença de cristais-líquidos em todos os sistemas emulsionados, sendo estas estruturas lamelares também concebidos como “cruzes-de-malta”. A presença destas estruturas mesógenas possibilita caracterizar positivamente as preparações. Evidencia-se também que os umectantes utilizados em tais preparações podem influenciar no comportamento reológico das mesmas, sobretudo no parâmetro descrito como viscosidade aparente. Esta última constatação, por sua vez, deve ser analisada como uma caracterização passível de ser tornar um critério para escolha dos constituintes que configuraram uma formulação cosmética no processo de delineamento de novos produtos.

Palavras-chave: Cosméticos, Pseudoplástico, Tecnologia cosmética, Reologia

ABSTRACT. Eight cosmetics preparations were developed using different humectants agents in different concentrations. The systems were submitted to physicochemical stability analysis, represented by organoleptic characterization tests, pH determination and centrifugation, once described in T0, T24h, T30 and T60 days. For stable cosmetics basis followed with the analysis to configure the rheological behavior of each preparation. The rheological parameters considered as an object of interest were: flow rate, hysteresis area and apparent viscosity. Analysis was performed applying microscopy of polarized light to investigate the presence of liquid-crystals.. It was verified the presence of liquid-crystals in all preparations, and these lamellar structures are also designed as "Maltese Cross". The presence of these mesogenic structures makes it possible to characterize positively these preparations. It is evident also that the humectant used in such preparations can influence the rheological stability of the same, especially in the parameter described as apparent viscosity. This latter finding, in turn, should be considered as a characterization that can be made a criterion for selection of constituents who have set a cosmetic in the process of design formulation.

Keywords: Cosmetics, Pseudoplastic, Cosmetic technology, Rheology.

Autor Correspondente: Silas Arandas Monteiro e Silva - UNIFESP - Universidade Federal de São Paulo - Campus Diadema - Rua São Nicolau, 210 – 2 andar - CEP: 09913-030 Diadema - São Paulo / SP - fone: (14) 81440612 - Email: silas.arandas@unifesp.br / silasarandas@hotmail.com

INTRODUÇÃO

Emulsões representam uma classe de formulações de uso tópico amplamente empregadas na área cosmética que apresentam como grande desafio otimizar a permeação de substâncias ativas no tecido cutâneo (Chorilli *et al.*, 2003; Sperotto *et al.*, 2008; Santos *et al.*, 2011). Tecnicamente, tratam-se de sistemas heterogêneos constituídos por uma mistura íntima de dois líquidos imiscíveis, constituindo uma fase aquosa ou hidrofílica e outra fase oleosa ou lipofílica, sendo que umas das fases está dispersa na outra em forma de gotículas, tornando-se homogêneas pela adição de substâncias tensoativas que estabilizam o sistema (Isaac *et al.*, 2005; Sperotto *et al.*, 2008; Morais & Burgess, 2012). Diversos componentes configuram a preparação de emulsões, dentre os principais, destacam-se: tensoativos, emolientes, conservantes, água e agentes umectantes (Wolf *et al.*, 2011).

Os agentes umectantes são utilizados em muitas preparações de uso tópico, tais como géis e emulsões, caracterizando cosméticos “skin care”, cuja finalidade é de tratar diversos tipos de pele, em especial, as peles secas, hidratando e impedindo a perda de água do sistema cosmético (MILAN, 2007). As moléculas de umectantes podem ser classificadas quanto a sua carga líquida elétrica em iônicos e não iônicos. Assim, agentes umectantes iônicos induzem interações eletrostáticas nas preparações, enquanto os umectantes não iônicos são adsorvidos na superfície por interações estéricas (Pianovski *et al.*, 2008). No geral, os agentes umectantes mais empregados correspondem aos polióis, tais como butilenoglicol, propilenoglicol e glicerina (Santos & Rezende, 2012; Giese *et al.*, 2011; Geller, *et al.*, 2010). Embora seja intuitiva a relação existente entre a presença do umectante na formulação cosmética e sua viscosidade, ainda não se dispõe evidentemente de estudos que atestem a relação deste constituinte com a estabilidade de parâmetros reológicos, tal como da viscosidade aparente.

A palavra reologia deriva do grego *Rheo* (*fluxo*) e *logos* (*ciência*) (Almeida & Bahia, 2003; Schramm, 2006). Este termo é designado para descrever as deformações de sólidos e fluidez de líquidos. Em outras palavras, reologia é descrita como sendo o estudo do comportamento de deformações e do fluxo de matéria submetida a tensões, sob determinadas condições termodinâmicas ao longo de um intervalo de tempo (Segura *et al.*, 2010; Hodgson *et al.*, 2011). Atualmente, observa-se que o estudo reológico de emulsões é uma ascendente tendência, merecendo elevada importância pelas indústrias cosméticas, uma vez que a consistência e o espalhamento de sistemas emulsionados devem ser reproduzidos de lote em lote, para que se possa assegurar a qualidade tecnológica do produto acabado (Corrêa *et al.*, 2005).

Genericamente, podemos compreender a importância do estudo do comportamento reológico de emulsões considerando três aspectos principais: 1) Produção; 2) Consumidor; 3) Estabilidade do produto.

Na produção as características reológicas de emulsões estão estreitamente relacionadas com sua homogeneização, enchimento e retirada do material de acondicionamento, enquanto que para o consumidor, a reologia pode influenciar na espalhabilidade e a aderência de emulsões sobre a pele. Em última perspectiva, o estudo reológico de fluidos pode representar uma ferramenta extremamente útil para avaliação de suas estabilidades, uma vez que a instabilidade de formulações procede-se com a ocorrência de reações, com a alteração organizacional consequente, que produzirá como efeito final modificações de parâmetros reológicos (Almeida & Bahia, 2003; Nguyem *et al.*, 2011; Hodgson *et al.*, 2011).

Quando bases cosméticas são apresentadas como preparações emulsionadas, devemos reconhecer a possibilidade da ocorrência da auto-organização mediada por forças intermoleculares de longo alcance (Van der Waals) envolvendo moléculas com características anfífilas. Sobre esta perspectiva, diante da auto-organização molecular, podemos então conceber a possibilidade de se identificar estruturas de características intermediárias do estado sólido e líquido da matéria, mais comumente conhecidas como Cristais Líquidos (CLs) (Monteiro e Silva & Leonardi, 2011; Muller-goymann, 2004; Bechtold, 2005). Diversas vantagens, sobre variados pontos de vistas, podem ser atribuídos aos sistemas emulsionados que apresentam em sua constituição CLs (Bechtold, 2005).

Este trabalho teve como objetivo analisar a influência de diferentes tipos e concentrações de agentes umectantes sobre a estabilidade reológica de bases cosméticas emulsionadas, assim como investigar a formação e manutenção de cristais líquidos nas mesmas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para o preparo das emulsões (Formulações – F1-F8) foram utilizados os seguintes constituintes: água destilada, como veículo; como umectantes, propilenoglicol e metil-glucam E-10[®]; Bases autoemulsionantes de álcool cetoaril e lauril sulfato de sódio; álcool cetoarílico, polissorbato 60 e açúcar de álcool cetoaril e estearílico; como conservante foi empregado fenoxietanol associado a parabenos. As fórmulas das bases cosméticas desenvolvidas estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição dos sistemas emulsionados estudados.

Componentes INCI Name	Quantidade (%)							
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
álcool cetearil e lauril sulfato de sódio	12	12	12	12	---	---	---	---
álcool cetarílico, polissorbato 60 e açúcar de álcool cetearil e estearílico	---	---	---	---	12	12	12	12
Propilenoglicol	5	10	---	---	5	10	---	---
Metil Glucam E-10®	---	---	1	5	---	---	1	5
Fenoxietanol, Metil, Propil, Butil e Etilparabenos	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Água destilada (qs)	100	100	100	100	100	100	100	100

As emulsões foram preparadas por meio do aquecimento da fase aquosa separadamente da fase oleosa. Uma vez alcançada a temperatura de aproximadamente 75°C de ambas as fases, a fase aquosa foi vertida sob a fase oleosa, realizando-se a agitação até a obtenção de uma emulsão de aspecto homogêneo, sem grumos aparentes, luminosas e com brilho intenso. Os sistemas emulsionados obtidos foram acondicionados em temperatura ambiente (25°C ± 2°C) e em estufa (37°C ± 2°C) durante os tempos de análise, assim como sugerido pelo Guia de Estudo de Estabilidade de Produtos Cosméticos - ANVISA (2004).

Testes Físico-Químicos de Estabilidade das Formulações

As formulações previamente desenvolvidas foram submetidas a testes físico-químicos analíticos para verificação de suas estabilidades nos tempos preconizados em: tempo zero - T0; tempo vinte e quatro horas - T24h; tempo trinta dias - T30 dias ; e tempo sessenta dias – T60 dias, após o preparo das bases cosméticas. Estes ensaios são representados pela caracterização organoléptica, teste de centrifuga, determinação dos valores de pH e caracterização reológica (Chorilli *et al.*, 2009; ANVISA, 2004).

Caracterização Organoléptica

Os parâmetros organolépticos avaliados foram relativos ao aspecto visual, cor e odor (Chorilli *et al.*, 2009).

Assim, quanto ao aspecto, cor e odor as formulações foram classificadas segundo os seguintes critérios:

Normal, sem alteração visível: aspecto homogêneo, coloração branca, estando lisa a superfície da emulsão e sem grumos aparentes; brilho intenso, e odor característico de matéria-prima, ou seja, as propriedades iniciais da base cosmética mantiveram-se ao longo dos tempos de análises (Spellmeier & Heberlé, 2007).

Modificada: aspecto heterogêneo, coloração amarelada, presença de grumos, nítida separação de fases; opacidade, com ausência de aspecto de luminosidade à luz natural, odor indicativo de rancidez, ou seja, características que evidenciem alterações das propriedades iniciais das bases (Spellmeier & Heberlé, 2007).

Teste de Centrifuga

Alíquotas equivalentes a 5g das formulações foram submetidas à centrifugação a 3000 rpm, 25°C por 30 minutos, utilizando centrífuga Excelsa® II – mod. 206 BL (FANEM) O experimento foi realizado em triplicata (n=3) (Chorilli *et al.*, 2009; ANVISA, 2004).

Determinação do Valor de pH

Em triplicata, as formulações foram analisadas quanto ao pH utilizando o equipamento pHômetro digital PG 2000 (GEHAKA). Para a análise, uma amostra referente a 2 gramas da formulação foi coletada e diluída à 8 gramas de água recém-destilada, sendo posteriormente realizado a leitura dos respectivos valores (Chorilli *et al.*, 2009; ANVISA, 2004).

Determinação do Comportamento Reológico

O comportamento reológico das emulsões foi determinado com auxílio de um reômetro tipo Cone & Placa (DVII + VISCOMETER – Brookfield), acoplado ao spindle (haste) C52, operando o software Wingather V2.5. As análises reológicas foram executadas em temperatura ambiente local (25°C ± 2), em triplicata (n=3), com as amostras (equivalentes a 0,2 gramas) das formulações conservadas em temperatura ambiente (25°C ± 2°C) e em estufa (37°C ± 2°C). As formulações foram analisadas quanto seus parâmetros reológicos nos tempos tratados em T0, T24h, T30 e T60 dias após o preparo das bases. Os parâmetros reológicos considerados objeto de análise foram: índice de fluxo; viscosidade aparente e área de histerese (Chorilli *et al.*, 2009).

Microscopia de Luz Polarizada

Neste ensaio uma pequena amostra das emulsões preparadas, correspondente a duas alçadas padronizadas (0,1 µL) foram colocadas sobre lâminas de microscopia de vidro, de tal maneira a formar uma camada delgada sobre a lâmina. Estas foram cobertas com lamínulas e analisadas em microscopia de luz polarizada (microscópio de luz polarizada – type 102 – Motic), visando investigar a presença de anisotropia, indicador presuntivo de CLs. Este ensaio foi realizado no último tempo de análise das bases (T60) (Monteiro e Silva & Leonardi, 2011; Chorilli *et al.*, 2009).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quanto aos parâmetros organolépticos pré-estabelecidos referentes ao aspecto, cor e odor, todas as formulações preparadas, representantes dos T0, T24h, T30 e T60, foram consideradas como devidamente estáveis, mantendo aspecto normal e sem alterações visíveis, isto é, mantendo até o último tempo de análise aspecto homogêneo, coloração branca, com odor característico de matérias-primas, demonstrando superfície lisa, sem grumos aparentes, brilho intenso.

Quando submetidas ao estresse físico rotacional (teste de centrifuga), as amostras não apresentaram separação de fases até o último tempo de análise, apresentando aspecto homogêneo ao longo de sua extensão física. A manutenção de uma única fase das bases emulsionadas evidencia a estabilidade física destas (ANVISA, 2004; Diavão, 2009).

Todas as emulsões, ao longo dos tempos de análise (T0, T24h, T30 e T60), acondicionadas em temperatura ambiente (25°C ± 2) e em estufa (37°C ± 2), mantiveram sem expressivas alterações nos valores médio de seus respectivos pHs (Figura 1). Tais valores são condizentes aos recomendados às formulações de uso tópico, uma vez que descrevem-se valores pertencentes a faixa de pH correspondente a 5 – 6,8. Estes valores de pH se aproximam aos valores de pH pertencentes à pele humana, que é levemente ácido (4,6 – 5,8), o que a torna um meio de restrição ao crescimento de determinados microorganismos (Leonardi; Gaspar; Maia Campos, 2002). Deve-se ainda considerar este parâmetro como essencial ao estudo de emulsões, uma vez que o pH corresponde a uma medida muito significativa pelo fato de que alterações bruscas de seu valor ao longo do tempo, pode sugerir modificações químicas dos componentes presentes na formulação (Casteli *et al.*, 2008).



Figura 1. Valores médios (n=3) do pH das formulações, acondicionadas em temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 2$) e em estufa ($37^{\circ}\text{C} \pm 2$), nos tempos: A) T0; B) T24h; C) T30 e D) T60.

As características de fluxo de preparações tópicas são extremamente importantes tanto sob o ponto de vista de ciência fundamental quanto na aplicação prática (Tadros, 1994). Logo, os valores médios referentes aos índices de fluxo das formulações (Figura 2) permitem classificar as emulsões reologicamente em um comportamento pseudoplástico (onde $n < 1$, sendo $n = \text{índice de fluxo}$), em todos os tempos de análise e nas diferentes condições de acondicionamento. O comportamento pseudoplástico é considerado adequado às formulações de uso tópico, pois com a aplicação de uma força de cisalhamento, a resistência inicial para a emulsão fluir diminui, refletindo a melhor aplicação e espalhabilidade do produto cosmético (Gianeti *et al.*, 2012; Shahin *et al.* 2011; Almeida & Bahia, 2003).

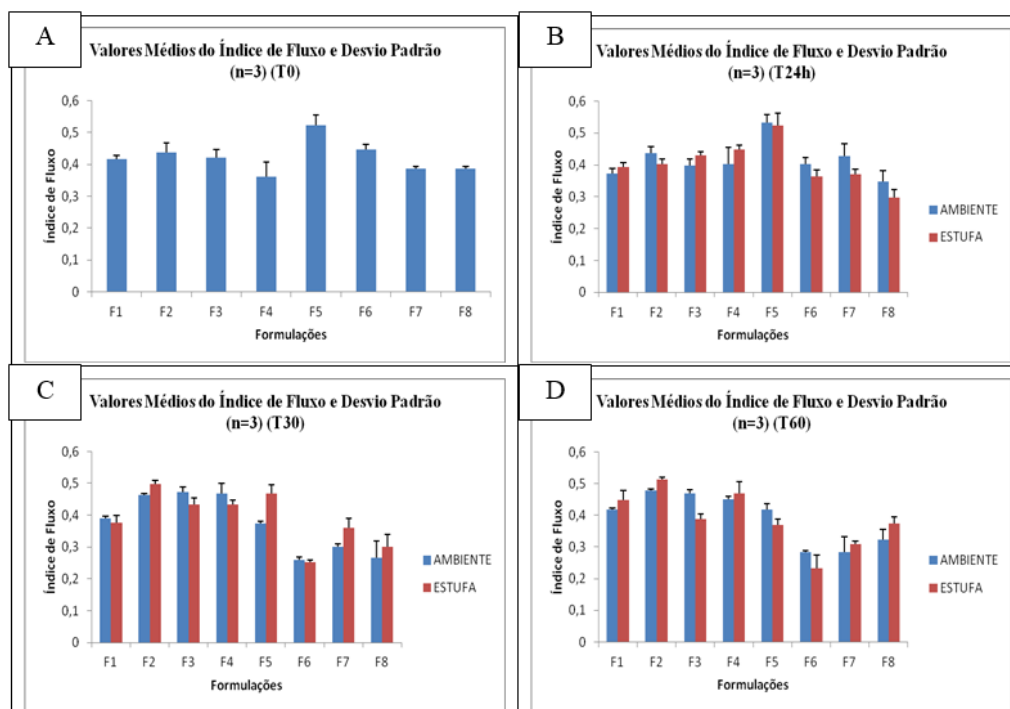


Figura 2. Representação gráfica das médias dos valores do índice de fluxo das formulações em temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 2$) e em estufa ($37^{\circ}\text{C} \pm 2$), nos tempos: A) T0; B) T24h; C) T30 e D) T60.

Por sua vez, através dos reogramas apresentados (Figura 3) foi possível observar que o aumento dos valores da tensão de cisalhamento em resposta ao aumento da taxa de cisalhamento ao longo do tempo de cisalhamento, indica característica tixotrópica das preparações. Assim, estas formulações tornam-se mais fluidas quando submetidas a uma pressão externa, espalhando-se mais facilmente na região onde são aplicadas, e recuperam a viscosidade, aproximando-se da inicial, no momento em que se encerra a aplicação desta pressão, impedindo que o produto escorra indevidamente após o procedimento de aplicação (Evdokimov, 2011; Chorilli *et al*, 2009). A área de histerese formada entre as curvas ascendentes e descendentes indicam a tixotropia apresentada por cada preparação nos tempos de ensaio considerados. A partir dos reogramas apresentados, também é possível fazer inferências quanto a resistência ao colapso estrutural dos sistemas emulsionados propostos. Logo, as emulsões constituídas de álcool cetóaril e lauril sulfato de sódio apresentaram maior resistência estrutural em seu sistema quando comparadas com as preparações constituídas de álcool cetóarílico, polissorbato 60 e açúcar de álcool cetóaril e estearílico, característica também evidenciada pelos maiores áreas de histerese visualmente apresentadas pelos reogramas (Eccleston, 1976). Em um estudo comparacional, Eccleston (1976), demonstrou variação no perfil de resistência de emulsões constituídas de diferentes álcoois graxos quando submetidas aos experimentos reológicos com cisalhamento contínuo. Os dados obtidos corroboram com os achados descritos por Eccleston (1976), demonstrando que mesmo que os dados reológicos obtidos de condições de cisalhamento contínuo conceberem interpretações restritas, estes devem ser levados em consideração, pois são independentes e por vezes distintos dos parâmetros reológicos obtidos em condições ausentes de cisalhamento contínuo.

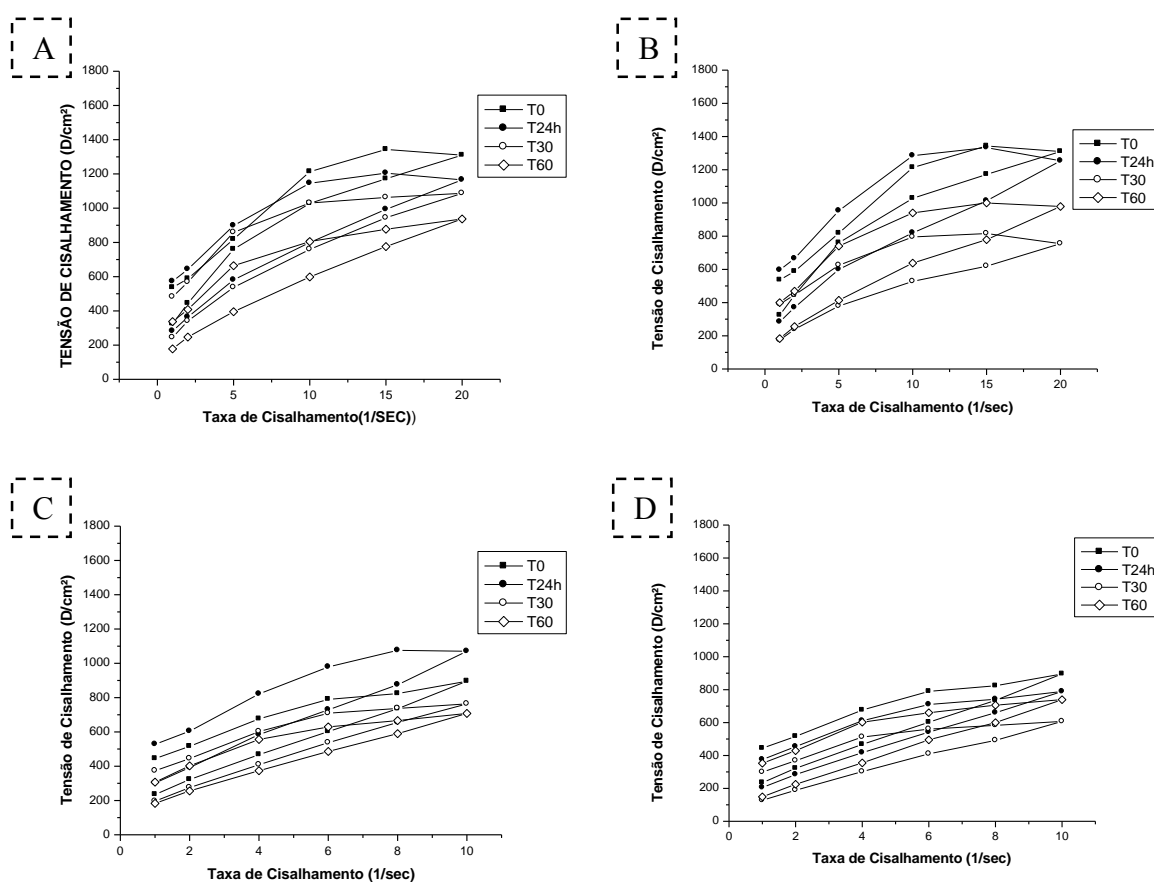
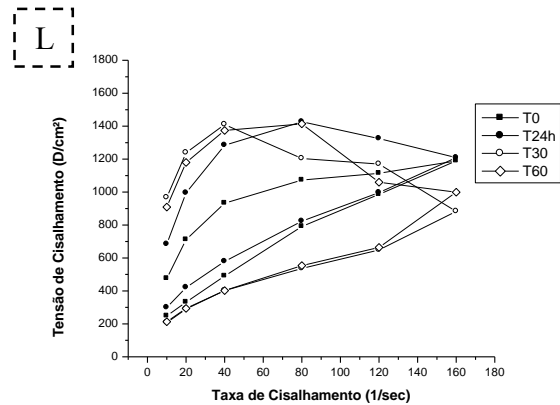
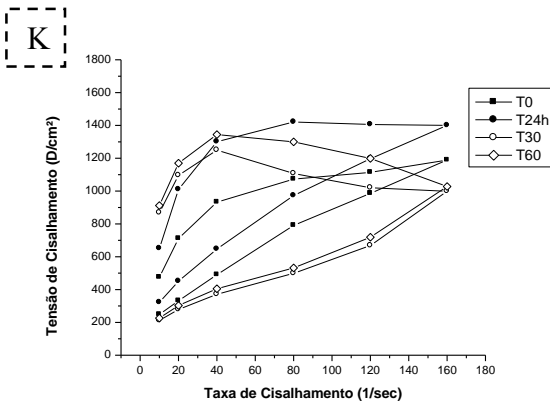
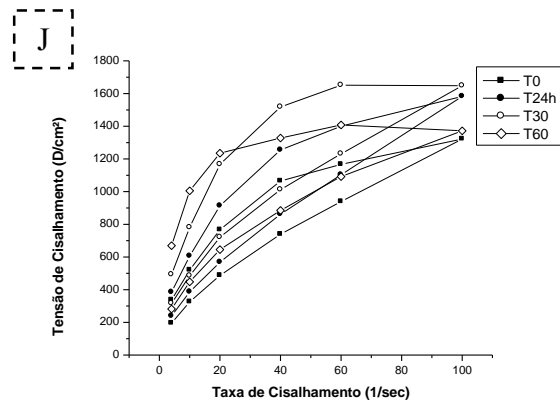
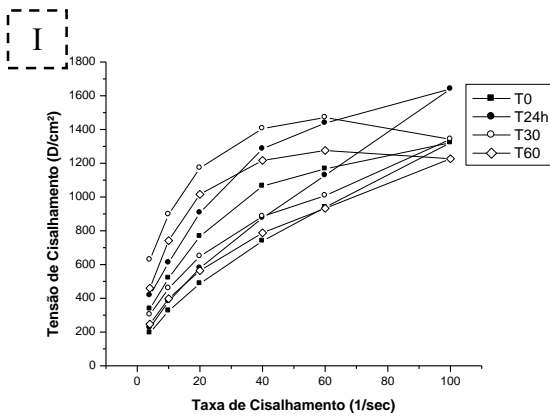
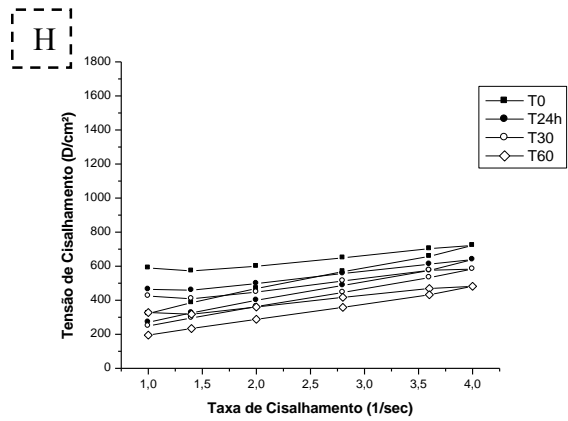
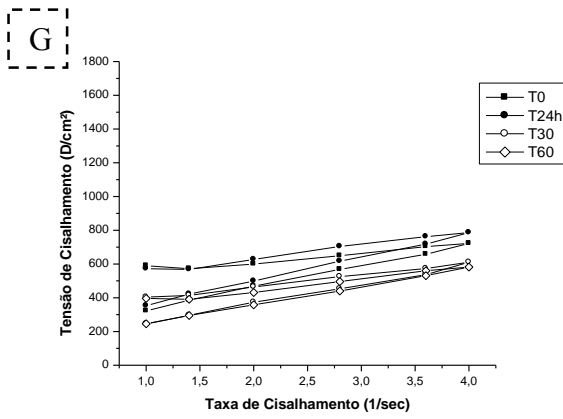
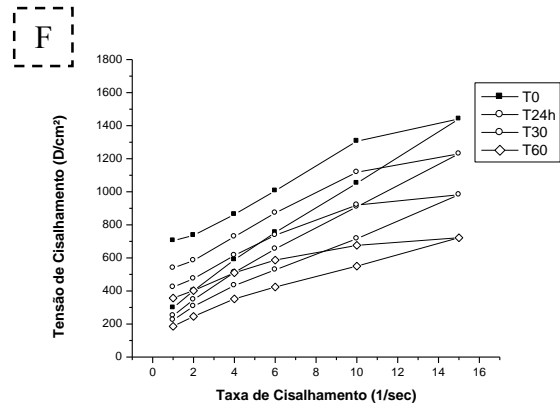
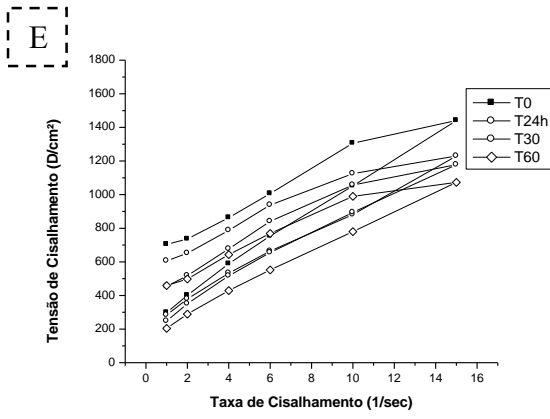
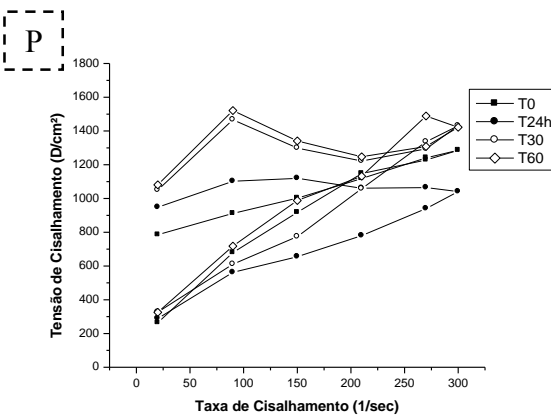
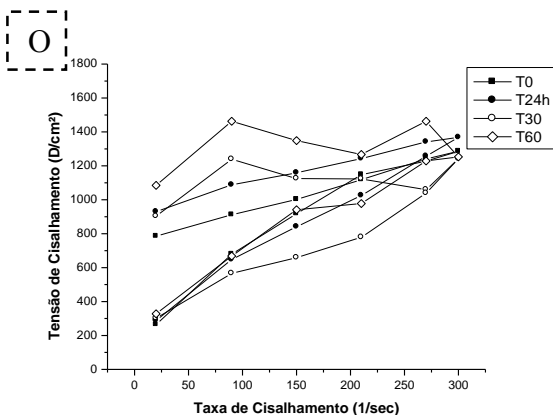
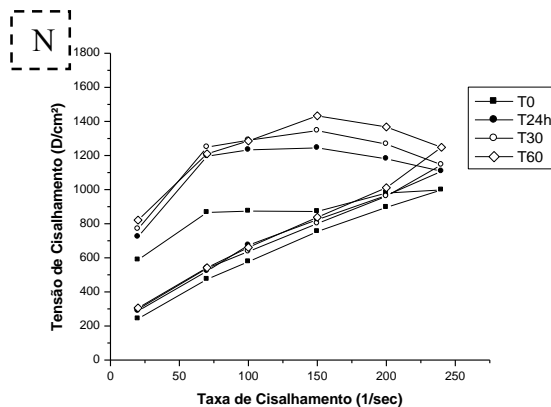
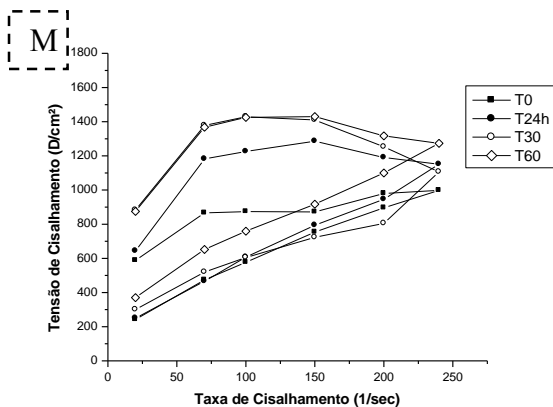


Figura 3 - Reogramas das emulsões analisada nos diferentes tempos Tempo 0 (T0); 24 horas (T24 horas), trinta dias (T30), sessenta dias (T60), acondicionada em Temperatura ambiente ($25^{\circ} C \pm 2$) e estufa ($37^{\circ} C \pm 2$), sendo: A) referente a F1 – Ambiente; B) F1 – Estufa; C) F2 – Ambiente; D) F2 – Estufa; E) F3 – Ambiente; F) F3 – Estufa; G) F4 – Ambiente; H) F4 – Estufa; I) F5 – Ambiente; J) F5 – Estufa; K) F6 – Ambiente; L) F6 – Estufa; M) F7 – Ambiente; N) F7 – Estufa; O) F8 – Ambiente; P) F8 – Estufa.

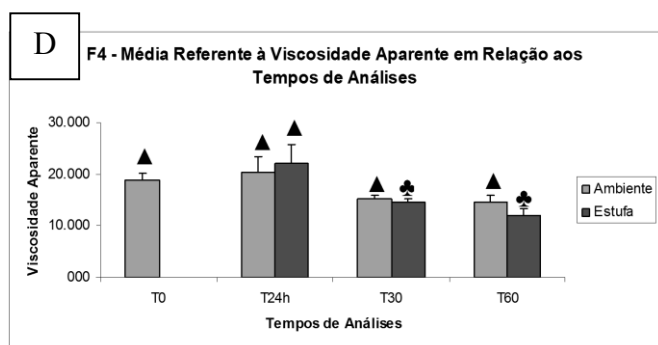
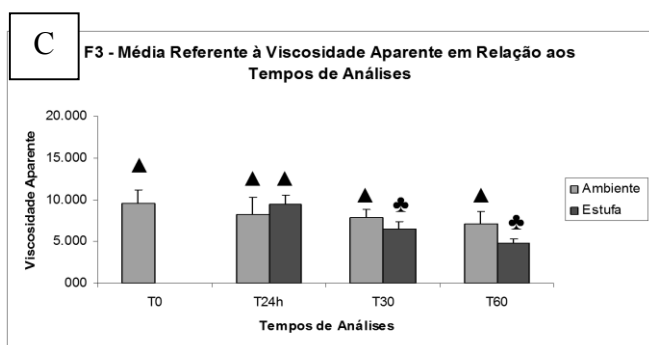
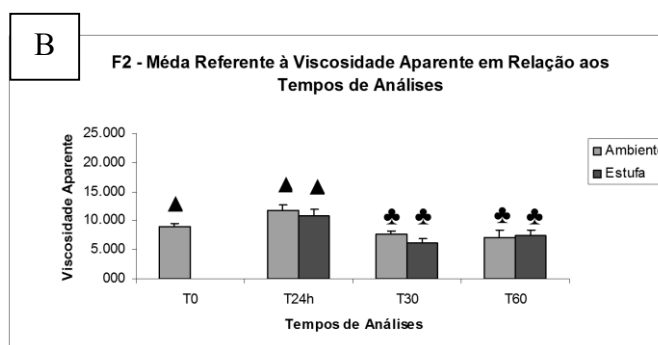
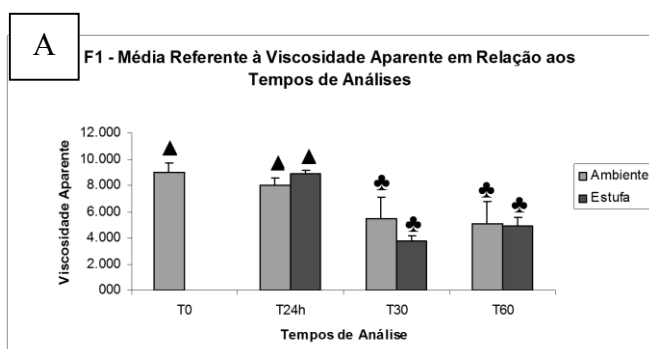
Atualmente, a abordagem única de parâmetros físico-químicos como indicativos de estabilidade de sistemas emulsionados podem ser considerados simplistas, uma vez que um produto cosmético deve satisfazer tanto necessidades relacionadas com suas funções propriamente ditas, bem como com aspectos envolvidos a atender as exigências do consumidor, o que conseqüentemente faz também merecer relevância os aspectos relacionados a estabilidade reológica destas formulações (Wortel *et al*, 2008).

Logo, esclarecer alterações no parâmetro reológico descrito pela viscosidade aparente de emulsões, em resposta ao tempo e temperatura de acondicionamento, torna-se um importante instrumento utilizado para avaliação da estabilidade





de produtos cosméticos e farmacêuticos, assim como se apresenta como uma importante ferramenta para determinar a otimização de processos de produção em escala industrial (Almeida & Bahia, 2003; Isaac *et al*, 2008). Assim, os dados condizentes a viscosidade das emulsões foram analisados estatisticamente de tal forma a ser realizada a análise de variância (ANOVA), posteriormente aplicando teste de Kruskal-Wallis aos dados das formulações que apresentaram distribuição não-paramétrica de seus valores médios da viscosidade aparente, assim como aplicando teste de Tukey ($p < 0,05$) às formulações que apresentaram distribuição paramétrica de seus dados referentes à viscosidade aparente. A Figura 4 apresenta os valores médio da viscosidade aparente dos sistemas emulsionados, bem como expressa os resultados estatísticos deste parâmetro reológico.



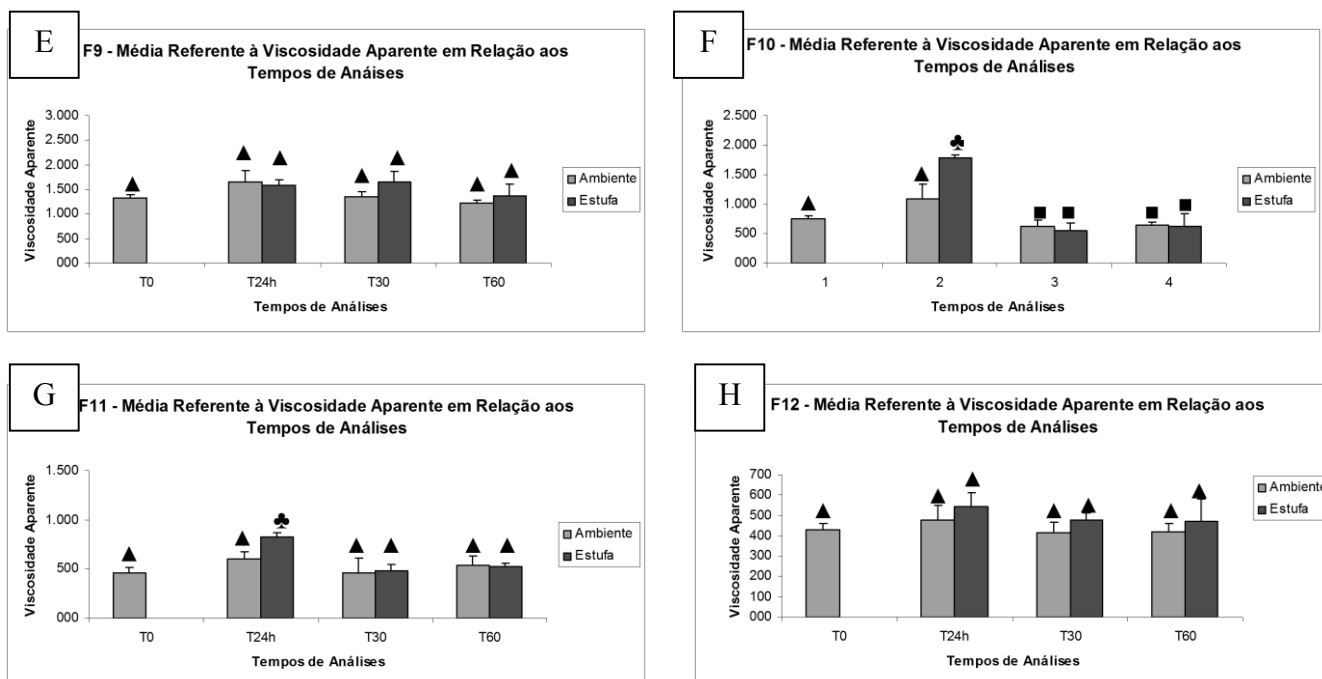


Figura 4. Valores referentes à viscosidade aparente (cP), calculada no ponto de máximo gradiente de cisalhamento, analisada no T0, T24h, T30, e T60, sendo: A) F1; B) F2; C) F3; D) F4; E) F5; F) F6; G) F7; H) F8. Considera-se que símbolos iguais indicam os valores de médias que são estatisticamente iguais.

Verifica-se que as emulsões apresentaram alterações variáveis em relação a este mesmo parâmetro em resposta à concentração e o tipo de umectante utilizado. Conforme mostra a Figura 4 somente as emulsões F5 e F8, preparadas com álcool cetorílico, polissorbato 60 e açúcar de álcool cetoril e estearílico, não sofreram variações significativas da viscosidade no decorrer do estudo, evidenciado que a utilização de propileno glicol e de metil glicolato-10 a 5% nesta base de emulsão, proporcionou melhor estabilidade ao longo do tempo. As demais formulações, ou seja, F1, F2, F3, F4, F6 e F7, mostraram um comportamento reológico referente à viscosidade aparente instável ao longo do tempo, com alterações particulares à cada formulação e dependentes do tipo e concentração do umectante empregado. Tal achado nos permite inferir que o componente tratado como agente umectante representa um constituinte de preparações de uso tópico, cuja escolha durante o processo de delineamento de formulação base deve ser respaldada em aspectos técnicos e econômicos, merecendo relevância os dados da literatura que possam indicar o melhor tipo e concentração de umectante para uma determinada fórmula.

Na literatura muitos trabalham avaliam a influência variáveis diversas como tamanho de partícula, tipos de surfactantes, tamanho de gotículas de fase interna (Chanamai & McClements, 2000), métodos de preparo (Floury, Desrumaux, Lardières, 2000) e diferentes tipo de polímeros (Ribeiro, Morais, Eccleston, 2004) sobre o comportamento reológico de preparações com finalidade de aplicação tópica (Moreira, Souza, Pierre, 2010).

Neste aspecto correlacional Andrade e colaboradores (2007) demonstram a influência de PEG-12 dimeticone na estabilidade e características reológicas de emulsões providas de CLs. Neste estudo, os autores descrevem redução da viscosidade dos sistemas emulsionados com a adição deste componente de propriedade emoliente, indicando ainda a possibilidade da utilização deste composto como modulador da viscosidade de emulsões. Ribeiro e colaboradores (2004) também demonstraram a redução da viscosidade de cremes constituídos de agentes emulsionantes não iônicos com a adição de polímeros catiônicos (poliquaternário-7 e poliquaternário-11) evidenciando a influência de tais polímeros no perfil de viscosidade de emulsões.

Todavia, são escassos os dados da relação umectantes *versus* dados reológicos para bases emulsionadas. Neste sentido, destaca-se o trabalho discorrido por Masson e colaboradores (2005) que discutem, entre outros resultados comparativos, a influência de umectantes polihidroxi álcoois sobre a viscosidade aparente de emulsões.

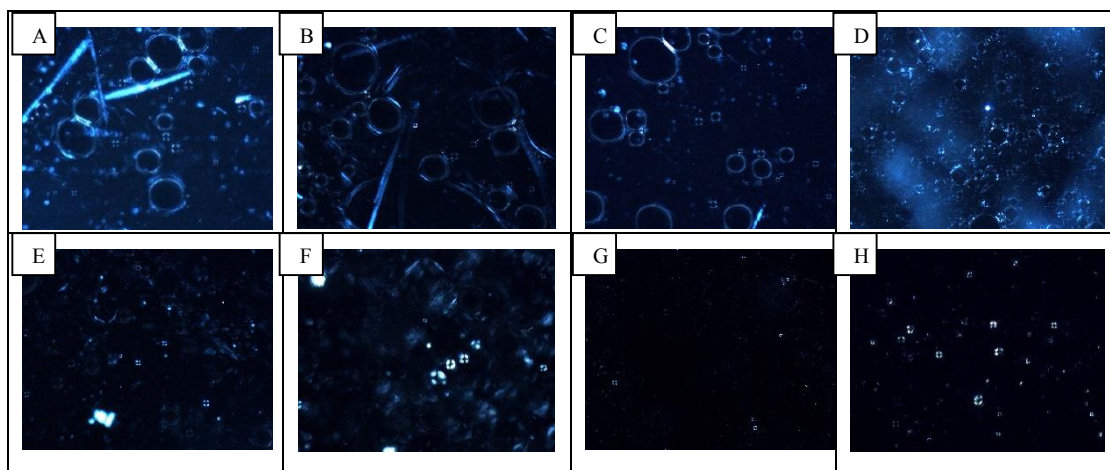


Figura 5 – Fotomicrografias evidenciando estruturas líquido-cristalinas (Cristais-Líquidos) de configuração lamelar (Cruzes-de-Malta) nas preparações emulsionadas: A) F1; B) F2; C) F3; D) F4; E) F5; F) F6; G) F7 E H) F8 no tempo descrito em T60 (aumento 400x).

Para todas as bases emulsionadas constatou-se, diante da técnica de microscopia em luz polarizada, a presença de cristais-líquidos do tipo lamelar – “Cruz de Malta” no último tempo de análise descrito como T60 dias. Tal resultado limita-se a seu aspecto qualitativo. Segundo Hyde (2001) a presença dos cristais líquidos são resultados do estabelecimento de interação intermolecular entre micelas do sistema. A composição graxa e surfactante das bases emulsionadas preparadas demonstra ser favorável para a formação de cristais-líquidos e neste aspecto, a característica anfífila de alguns umectantes podem contribuir na formação micelar e, conseqüentemente, na interação de longo alcance entre estas (estabelecimento de interações do tipo Van der Waals), determinando a formação de CLs. As fotomicrografias apresentadas na Figura 5 demonstram cristais-líquidos no último tempo de análise das preparações. Os cristais líquidos são estruturas que quando presentes em formulações conferem á estas inúmeras vantagens, como: aumento do poder de hidratação, maior estabilidade da preparação e aumento da viscosidade do sistema (Monteiro e Silva & Leonardi, 2011; Masson *et al.*, 2005; Santos *et al.*, 2005; Chorilli *et al.*, 2003).

CONCLUSÃO

Diante das condições experimentais desse trabalho conclui-se que o agente umectante pode influenciar na estabilidade de parâmetros reológicos das emulsões, sobretudo no que diz respeito à viscosidade aparente das preparações, de tal forma que especificadamente para este estudo, as emulsões preparadas com álcool cetóil e lauril sulfato de sódio, o uso do umectante propileno glicol e metil glicolato-10 à concentração de 5% mostrou ser o mais indicado para manutenção de suas estabilidades. Foi possível identificar a presença de cristais líquidos em todos os sistemas emulsionados, independentemente do tipo e da concentração de umectante utilizado, sendo possível reconhecer que estes agentes não influenciaram na desestruturação da formação de estruturas líquidas cristalinas das preparações, nos tempos avaliados.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos ao CNPq pelo incentivo e pelo apoio à pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almeida, I & Bahia, MF. Reologia: Interesse e Aplicações na Área Cosmética-Farmacêutica. *Cosmet. Toiletries(Brasil)*. 15, p. 96-100, 2003.
- Andrade *et al.* Influence of PEG-12 Dimethicone addition on stability and formation of emulsions containing liquid crystal. *Int J Cosmet Sci.*, 29, p. 211-218, 2007.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. *Guia de Controle de Qualidade de Produtos Cosméticos: Uma Abordagem Sobre os Ensaios Físicos e Químicos*. Brasília: ANVISA, V.1, 52p. 2004.
- Bechtold, IH. Liquid Crystals: A Complex System of Simple Application. *Rer. Bras. Ensino Fís.*, 27 (2), p. 333-342, 2005.
- Casteli, VC *et al.* Desenvolvimento e Estudos de Estabilidade Preliminares de Emulsões O/A Contendo Cetoconazol 2,0%. *Acta of Health Scie.* 30 (2), p. 121-128, 2008.

- Chanamai, R & McClements, D J. Dependence of creaming and rheology of monodisperse oil-in-water emulsions on droplet size and concentration. *Colloids Surf., A.*, 172, p. 79-86, 2000.
- Chorilli, M. *et al.* Desenvolvimento de sistemas líquido-cristalinos empregando silicone fluido de co-polímero glicol e poliéter funcional siloxano. *Quím. Nova.* 32 (4), p. 1036-1040, 2009.
- Chorilli, M. *et al.* Efeito de Bases Dermocsméticas na Hidratação da Pele. *Cosmet. Toiletries*, 15, p.56-58, 2003.
- Corrêa, NM. *et al.* Avaliação do comportamento reológico de diferentes géis hidrofílicos. *RBCF*, Piracicaba – SP, *BJPS*, 41 (1), p. 73-76, 2005.
- Diavão, SNC. Estudo de Parâmetros de Estabilidade de Emulsões Cosméticas. *Cosmet. Toiletries(Brasil)*, 21, 2009.
- Eccleston, GM. The Structure and Rheology of Pharmaceutical and Cosmetic Creams Cetrimide Creams; The Influence of Alcohol Chain Length and Homolog Composition. *J. Colloid Interface Sci.* 57 (1), p. 66-74, 1976.
- Evdokimov, I.; Losev. A. Thixotropy in Native Petroleum Emulsions. *J. Dispersion Sci. Technol.* 32, p. 20, 2011.
- Floury, J.; Desrumaux, A.; Lardières, J. Effect of high-pressure homogenization on droplet size distributions and rheological properties of model oil-in-water emulsions. *Innov. Food Sci. Emerg.* 1, p. 127-134, 2000.
- Geller, M. *et al.* Avaliação imunodermatológica da resposta ao propilenoglicol e ao butilenoglicol - revisão bibliográfica sistemática. *RBM*, 67 (7), 2010.
- Gianeti, MD. *et al.* Benefits of Combinations of Vitamin A, C and E Derivatives in the Stability of Cosmetic Formulations. *Molecules*, 17, p. 2219 – 2230, 2012.
- Giese, EC. *et al.* Produção, propriedades e aplicações de oligossacarídeos, *Semina: Ciências Agrárias*, v. 32, nº 2, p. 683-700, 2011.
- Hodgson *et al.* 2011. COSMETIC COMPOSITION. *United States Patent Application Publication. Pub. N° : US 2012/0021027 A1.*
- Hyde, ST. *Identification of Lyotropic Liquid Crystalline Mesophases.* In: Holmberg, K. (Editor). Cap. 16 of Handbook of Applied Surface in Colloid Chemistry. New York: John Wiley & Sons, 2001, p. 299-332.
- Isaac, VLB *et al.* Qualidade de Creme Fotoprotetor A/O. *Cosmet. Toiletries(Brasil)*, Araraquara – SP, Brasil, 17, p.68 - 70, 2005.
- Leonardi, GR.; Gaspar, LR.; Maia Campos, PMBG. Estudo da variação do pH da pele humana exposta à formulação cosmética acrescida ou não das vitaminas A, E ou de ceramida, por metodologia não invasiva. *An. Bras. Dermatol.* 77 (5), p. 563-569, 2002.
- Masson, DS. *et al.* Polyhydroxi alcohols and Peach Oil Addition influence on Liquid Crystal Formation and Rheological Behavior of O/W Emulsion. *J. Dispersion Sci. Technol.* 26, p. 463-468, 2005.
- Milan, ALK. *et al.* Estudo da Hidratação da Pele por Emulsões Cosméticas para Xerose e sua Estabilidade por Reologia. *RBCF*. São Paulo - SP, Brasil, 43 (4), p. 650, 2007.
- Monteiro e Silva, SA. & Leonardi, GR. Desenvolvimento e caracterização físico-química de sistemas líquido cristalinos. *Reunião Anual da SBPC*, 63^a, 2011.
- Morais, JM.; Burgess, DJ. Micro- and Nanoemulsions (Controlled Release Parenteral Drug Delivery Systems). *Adv. Biomater. Biomed. Eng. Drug Delivery Syst*, 12, p. 221-238, 2012.
- Moreira, T S; Sousa, V. P.; Pierre, M B R. Influence of Oleic Acid on the Rheology and in Vitro Release of Lumiracoxib from Poloxamer Gels. *J. Pharm. Pharmaceut. Sci.* 13(2), p. 286 - 302, 2010.
- Muller-goymann, CC. Physicochemical Characterization of Colloid Drug Delivery Systems such as Reverse Micelles, Vesicles, Liquid Crystals and Nanoparticles for Topical Administration. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 58, p. 343 – 356, 2004.
- Nguyen, K. *et al.* 2011. Anionic Associative Rheology Modifiers. *United States Patent Application Publication. Pub. N° : US 2011/0218296 A1.*
- Pianovski, AR. *et al.* Uso do Óleo de Pequi (*Caryocar brasiliense*) em Emulsões Cosméticas: Desenvolvimento e Avaliação da Estabilidade Física. *RBCF*, 44 (2), p. 249-259, 2008.
- Ribeiro, HM.; Moraes, JA.; Eccleston, GM. Structure and Rheology of semi-solid o/w creams containing cetyl alcohol non ionic surfactant mixed emulsifier and different polymers. *Int J Cosmet Sci.*, 26, p. 47-59, 2004.
- Santos, NBL & Rezende, GC. Produção de monoacilgliceróis: rotas e catalisadores. *Rev. Virtual Quím.*, 4, 2012.

- Santos, ODH *et al.* Attainment of Emulsions with Liquid Crystal from Marigold Oil Using the Required HLB Method. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 26, p.243-249, 2005.
- Santos, ODH *et al.* Development of Vegetable Oil Emulsions with Lamellar Liquid-Crystalline Structures. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 32 (3), p. 433-438, 2011.
- Schramm, G. *Reologia e Reometria*. Fundamentos Teóricos e Práticos. São Paulo: Artiliber, 2006.
- Segura, JH *et al.* Influência da água termal e de seus oligoelementos na estabilidade e eficácia de formulações dermocosméticas. *Surg Cosmet Dermatol.*, 2(1), p. 11-7, 2010.
- Shahin, M. *et al.* Novel Jojoba Oil-Based Emulsion Gel Formulations for Clotrimazole Delivery. *AAPS PharmSciTech*, 12 (1), p. 239-247, 2011.
- Spellmeier, F & Heberlé, G. Bases Emulsionadas: Comparativo de Estabilidade Acelerada. *Cosmet.Toiletries(Brasil)*, 19, p.68-70, 2007.
- Sperotto, JS *et al.* Efeito de materiais poliméricos no comportamento reológico de emulsões para aplicação dérmica. In: 18° CBECiMat- Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008, Porto de Galinhas. Anais do 18° CBECiMat- Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008.
- Tadros, T. Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 108, p. 227-258, 2004.
- Wolf, SE. *et al.* Carbonate-coordinated metal complexes precede the formation. *Nanoscale*, 3 (3), p. 1158 – 1165, 2011.
- Wortel *et al.* Relação entre Características Sensoriais e Reológicas. Disponível em: www.cosmeticsonline.com.br/ct/dossie/It/At_608_Relacao.pdf.
- Acesso em: 12/10/2008 às 13:22h.