

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PRODUTOS E
PROCESSOS**

FERNANDA MARIA DE PAULA MIRANDA

**RELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ESTABILIDADE DE
EMULSÕES BASE PARA APLICAÇÃO EM COSMÉTICOS CAPILARES
NATURAIS**

**BELO HORIZONTE
2023**

FERNANDA MARIA DE PAULA MIRANDA

**RELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ESTABILIDADE DE
EMULSÕES BASE PARA APLICAÇÃO EM COSMÉTICOS CAPILARES
NATURAIS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Produtos e Processos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Fernanda Badotti
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Helen
Conceição Ferraz

BELO HORIZONTE

2023

Miranda, Fernanda Maria de Paula.
M672r Relação entre propriedades físico-químicas e estabilidade de emulsões base para aplicação em cosméticos capilares naturais / Fernanda Maria de Paula Miranda. – 2023.
125 f. : il.
Orientadora: Fernanda Badotti.
Coorientadora: Helen Conceição Ferraz.
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, Belo Horizonte, 2023.
Bibliografia.

1. Cosméticos. 2. Produtos naturais. 3. Preparações para cabelo. 4. Emulsões - Estabilidade. 5. Produtos de jojoba. I. Badotti, Fernanda. II. Ferraz, Helen Conceição. III. Título.

CDD: 615.19

FERNANDA MARIA DE PAULA MIRANDA

**RELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E ESTABILIDADE DE
EMULSÕES BASE PARA APLICAÇÃO EM COSMÉTICOS CAPILARES
NATURAIS**

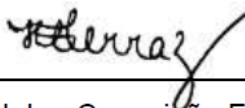
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Produtos e Processos.

Belo Horizonte, 28 de setembro de 2023.

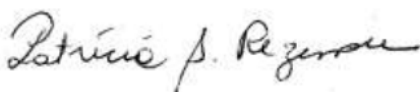
Aprovado pela Banca Examinadora:



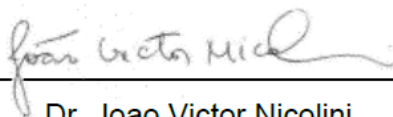
Dra. Fernanda Badotti



Dra. Helen Conceição Ferraz



Dra. Patrícia Sueli De Rezende



Dr. Joao Victor Nicolini

RESUMO

A grande quantidade de informações disponíveis atualmente sobre impactos ambientais e à saúde leva os consumidores a questionarem cada vez mais a composição dos cosméticos que utilizam, aumentando a busca por produtos naturais, porém de alto desempenho. Os cosméticos para cabelos estão entre os mais utilizados, sendo os xampus e condicionadores os produtos mais proeminentes. Usualmente, a formulação dos xampus é composta de surfactantes que promovem limpeza e formação de espuma, além de ingredientes que trazem maciez e brilho aos cabelos. Já os condicionadores são compostos por surfactantes catiônicos, silicones, polímeros catiônicos e/ou lipídeos com a função de melhorar a penteabilidade dos fios. Dentre as matérias-primas alternativas que vem sendo utilizadas, destacam-se o isolado proteico de ervilha (PPI), muito utilizado na indústria alimentícia para a estabilização de emulsões, e o óleo de jojoba. Este último é rico em antioxidantes e tem composição próxima ao sebo natural da pele, trazendo propriedades interessantes para as formulações e diminuindo o potencial irritante. Neste estudo, a estabilidade de emulsões base para xampus e condicionadores contendo surfactantes naturais e um co-surfactante semi-natural foram estudadas. As formulações mais estáveis foram selecionadas utilizando planejamento completo com ponto central. As análises por tensiometria mostraram que o PPI é capaz de reduzir a tensão superficial da água de 72,4 mN/m para 45,9 mN/m e 43,2 mN/m na proporção utilizada para xampu e condicionador, respectivamente. A emulsão para xampu, contendo 5% de óleo e 1% de PPI, apresentou fenômeno de cremação nas análises de estabilidade a 5, 25, 45 e 65 °C no equipamento Turbsican®. O teste de estabilidade de bancada a 25 °C mostrou que houve separação de 4% em 4 h. A viscosidade medida foi de 34,25 cPs, sugerindo a necessidade de acrescentar um doador de viscosidade à fórmula para se obter um produto comercial. A presença do co-surfactante cocoamidopropil betaína conferiu melhor espumabilidade à base de xampu. A emulsão para condicionadores na mesma concentração de óleo e PPI demonstrou ser bastante estável nos testes de estabilidade no Turbsican® e a estabilidade no teste de bancada não apresentou separação detectável em até 24 hs. A viscosidade medida foi de 13527 cPs, considerada adequada ao produto. As formulações finais tem potencial para aplicação em um produto comercial visando cosméticos naturais.

Palavras-chave: Cosméticos naturais; estabilidade de emulsões; óleo de jojoba; PPI.

ABSTRACT

The large amount of information available about environmental and health issues leads consumers to increasingly question the composition of the cosmetics they use and look for natural products with high performance. Hair cosmetics are among the most commonly used, with shampoos and conditioners being the most prominent products. Usually, the formulation of shampoos consists of surfactants that promote cleansing and foaming, along with ingredients that provide softness and shine to the hair. Conditioners, on the other hand, are composed of cationic surfactants, silicones, cationic polymers, and/or lipids with the function of improving hair combing. Among the alternative raw materials that have been used, pea protein isolate (PPI), widely used in the food industry for stabilizing emulsions, and jojoba oil stand out. The latter is rich in antioxidants and has a composition close to the skin's natural sebum, offering interesting properties for formulations and reducing the potential for irritation. In this study, the stability of base emulsions for shampoos and conditioners containing natural surfactants and a semi-natural co-surfactant was investigated. The most stable formulations were selected using a central composite design. Tensiometry analyses showed that PPI is capable of reducing the surface tension of water from 72.4 mN/m to 45.9 mN/m and 43.2 mN/m in the ratio used for shampoo and conditioner, respectively. The shampoo emulsion, containing 5% of oil and 1% of PPI, exhibited creaming phenomenon in stability analyses at 5, 25, 45, and 65 °C using the Turbsican® equipment. The benchtop stability test at 25 °C revealed a 4% phase separation within 4 hours. The measured viscosity was 34.25 cPs, suggesting the need to add a viscosity enhancer to the formula to achieve a commercial product. The presence of the co-surfactant cocamidopropyl betaine improved the foamability of the shampoo base. The conditioner emulsion at the same concentration of oil and PPI proved to be quite stable in stability tests using the Turbsican® equipment, and stability in the benchtop test showed no detectable separation for up to 24 hours. The measured viscosity was 13527 cPs, considered suitable for the product. The final formulations have potential for application in a commercial product aimed at natural cosmetics.

Key words: Natural cosmetics; emulsion stability; jojoba oil; PPI.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Modo de adsorção de alguns emulsificantes em uma interface óleo-água. (1) molécula anfifílica; (2) tensoativo não-iônico do tipo polissorbato; (3) proteína globular; (4) proteína em conformação aberta. Fonte: Adaptado de Damodaran, Parkin, Fennema, 2010.....	23
Figura 2: Dodecanato de sódio, um surfactante aniônico. Fonte: adaptado de Daltin, 2012.	23
Figura 3: Esquema representativo dos fenômenos de floculação e coalescência. Fonte: Adaptado de Formulaction, 2020.	27
Figura 4: Esquema representativo do fenômeno de sedimentação. Fonte: Adaptado de Formulaction, 2020.	28
Figura 5: Esquema representativo do fenômeno de cremação. Fonte: Adaptado de Formulaction, 2020.	28
Figura 6: Ponto de luz retroespalhada. O equipamento Turbiscan® utiliza a resposta dos fótons de caminho curto para acompanhar a movimentação de partículas na amostra ao longo do tempo. Fonte: Adaptado de Formulaction, 2020.	29
Figura 7: Princípio de medição do Turbiscan®. Fonte: Adaptado de Formulaction, 2020. ...	30
Figura 8: Sinais no Turbiscan® de vários tipos de instabilidade na mesma amostra. Fonte: Adaptado de Formulaction, 2020.	30
Figura 9: Diagrama de potencial zeta e plano de cisalhamento. Fonte: Adaptado do arquivo modificado e convertido para SVG por Mjones1984. Trabalho original de Larryisgood. Disponível em: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diagram_of_zeta_potential_and_slipping_plane_V2.svg	32
Figura 10: Diagrama esquemático do método da placa de Wilhelmy. Fonte: Adaptado de Kruss Scientific, 2023.	33
Figura 11: Estrutura molecular da Cocoamidopropil Betaína. Fonte: Adaptado de Gholami, Golestaneh, Andalib, 2018.....	36
Figura 12: Estrutura molecular do Glutamato Dissódico de Óleo de Coco. O RCO representa os ácidos graxos derivados do óleo de coco. Fonte: Adaptado de Burnett, <i>et al.</i> 2017.	37
Figura 13: Estrutura molecular do Cloreto de Guar Hidroxipropiltrimônio. A subunidade m representa a goma guar nativa enquanto a subunidade n representa a porção catiônica modificada. Quanto maior a quantidade de subunidades n, maior a densidade de carga do polímero. Fonte: Mc Mullen <i>et al.</i> 2021.	38
Figura 14: Fotografias da planta macho e fêmea da Jojoba (<i>Simmondsia chinensis</i>). (A) Ramo e folhas, (B) Flores masculinas, (C) Flor feminina, (D) Fruto maduro e (E) Semente de jojoba. (Fotógrafo: Eng. Nabil Elmougi, fazendas de jojoba da The Egyptian	

Natural Oil Company, Ismailia Desert Road, Egito). Fonte: Adaptado de Gad, et al. 2021.	39
Figura 15: Estrutura molecular média do óleo de jojoba. Fonte: Adaptado de Shevachman, Shani, Carti, 2004.	40
Figura 16: Estruturas previstas para as globulinas encontradas em feijão-fava. (A) Vicilina, (B) e (C) são respectivamente a legumina A e legumina B que, juntas, formam a estrutura quaternária de seis subunidades. Modelos gerados usando o SWISS-MODEL e processados com o software PyMOL. Fonte: Warsame, O'Sullivan, Tosi, 2018.	43
Figura 17: Esquema dos testes iniciais utilizados para determinar a concentração dos tensoativos cocoamidopropil betaína (CB) e tween 20 e, concentração do PPI. A formulação com menor separação foi utilizada para análises de potencial zeta, tamanho de partícula e estabilidade no Turbiscan®.	48
Figura 18: Esquema das análises realizadas para determinar a melhor condição para a estabilidade do PPI na formulação.....	49
Figura 19: Esquema das análises realizadas nos planejamentos fatoriais.	53
Figura 20: Esquema da análise de desestabilização em centrífuga.	55
Figura 21: Esquema das análises físico-químicas realizadas nas melhores formulações dos planejamentos fatoriais.	59
Figura 22: Formulações iniciais para o teste de concentração dos tensoativos após 2h. (Ensaio 1): 15% Cocoamidopropil betaína, 5% Tween 20, 0,5% PPI, 5% Óleo de jojoba, q.s.p. pH ~ 7,0 NaOH 5%, q.s.p. Água ultrapura. (Ensaio 2): 5% Cocoamidopropil betaína, 15% Tween 20, 0,5% PPI, 5% Óleo de jojoba, q.s.p. pH ~ 7,0 NaOH 5%, q.s.p. Água ultrapura. (Ensaio 3): 10% Cocoamidopropil betaína, 10% Tween 20, 0,5% PPI, 5% Óleo de jojoba, q.s.p. pH ~ 7,0 NaOH 5%, q.s.p. Água ultrapura.	62
Figura 23: Formulações iniciais para o teste de concentração do PPI após 72h (Ensaio 4): 15% Cocoamidopropil betaína, 5% Tween 20, 0,25% PPI, 5% Óleo de jojoba, q.s.p. NaOH 5%, q.s.p. Água ultrapura e pH ~ 7,0. (Ensaio 5): 5% Cocoamidopropil betaína, 15% Tween 20, 0,25% PPI, 5% Óleo de jojoba, q.s.p. NaOH 5%, q.s.p. Água ultrapura e pH ~ 7,0. (Ensaio 6): 10% Cocoamidopropil betaína, 10% Tween 20, 0,25% PPI, 5% Óleo de jojoba, q.s.p. NaOH 5%, q.s.p. Água ultrapura e pH ~ 7,0.	63
Figura 24: Esquema do fenômeno de cremação ao longo do tempo.	64
Figura 25: Delta Backscattering para o ensaio 4 em triplicata (15% cocoamidopropil betaína, 5% tween 20, 0,25% PPI, pH ~ 7,0).	66
Figura 26: Teste de estabilização com ajuste de pH. A foto mostra a leitura 1h e 30min após o preparo da emulsão. O pH da emulsão ao final da preparação era de 3,06, e foi ajustado para 5,74 (Composição: 15% de cocoamidopropil betaína, 5% de tween 20, 0,25% de PPI, 5% de óleo de jojoba e q.s.p. água ultrapura).	67

Figura 27: Superfície de resposta do efeito do tween 20 e cocoamidopropil betaína no potencial zeta. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: Tween 20 (1%; 5% e 9%) e Cocoamidopropil Betaína (5%, 15% e 25%).	70
Figura 28: Superfície de resposta do efeito do tween 20 e PPI no potencial zeta. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: PPI (0,1%, 0,25% e 0,4%) e Tween 20 (1%; 5% e 9%).	70
Figura 29: Superfície de resposta do efeito do cocoamidopropil betaína e PPI no potencial zeta. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: PPI (0,1%, 0,25% e 0,4%) e Cocoamidopropil Betaína (5%, 15% e 25%).	71
Figura 30: Superfície de resposta do efeito do tween 20 e PPI no teor de desestabilização. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: PPI (0,1%, 0,25% e 0,4%) e Tween 20 (1%; 5% e 9%).	72
Figura 31: Superfície de resposta do efeito da cocoamidopropil betaína e PPI no teor de desestabilização. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: PPI (0,1%, 0,25% e 0,4%) e Cocoamidopropil Betaína (5%, 15% e 25%).	73
Figura 32: Superfície de resposta do efeito da cocoamidopropil betaína e tween 20 no teor de desestabilização. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: Tween 20 (1%; 5% e 9%) e Cocoamidopropil Betaína (5%, 15% e 25%).	73
Figura 33: Superfície de resposta de efeito da cocoamidopropil betaína e tween 20 no teor de desestabilização. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: Tween 20 (0,5%, 1% e 1,5%) e Cocoamidopropil Betaína (5%, 15% e 25%).	75
Figura 34: Gráficos da estabilidade da espuma. Ensaio 1: formulação mais estável do panejamento fatorial 2^3 , pH 3 (0,1% PPI; 1% tween 20; 5% cocoamidopropil betaína; 5% óleo de jojoba e q.s.p. água ultrapura), Ensaio 2: formulação mais estável do panejamento fatorial 2^2 , pH 3 (0,1% PPI; 0,5% de tween 20; 5% cocoamidopropil betaína; 5% de óleo de jojoba e q.s.p. água ultrapura), Ensaio 3: da formulação mais estável do panejamento fatorial 2^3 , pH entre 5,50 e 6,00 (0,1% PPI; 1% tween 20; 5% cocoamidopropil betaína; 5% óleo de jojoba e q.s.p. água ultrapura) e Ensaio 4: formulação mais estável do panejamento fatorial 2^2 , pH entre 5,50 e 6,00 (0,1% PPI; 0,5% de tween 20; 5% cocoamidopropil betaína; 5% de óleo de jojoba e q.s.p. água ultrapura).	77
Figura 35: Resultado do teste da centrifuga para as emulsões.	78
Figura 36: Resultado do teste da centrifuga para verificar a origem da sedimentação. Solução de PPI (0,1% PPI e água ultrapura). Fase aquosa do 1º planejamento (0,1% PPI, 1% tween 20, 5% cocoamidopropil betaína e q.s.p. água ultrapura). Fase aquosa	

do 2º planejamento (0,1% PPI, 1% tween 20, 5% cocoamidopropil betaína e q.s.p. água ultrapura).	79
Figura 37: Solução de PPI no ensaio 2 do planejamento fatorial e contrapeso (CP) da centrifuga.	81
Figura 38: Superfície de resposta de efeito da cocoamidopropil betaína e Amisoft no potencial zeta com ajuste de pH. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: Amisoft (8%, 10% e 12%) e Cocoamidopropil Betaína (0%, 2,5% e 5%).	83
Figura 39: Superfície de resposta de efeito da cocoamidopropil betaína e Amisoft no diâmetro hidrodinâmico da gota com ajuste de pH. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: Amisoft (8%, 10% e 12%) e Cocoamidopropil Betaína (0%, 2,5% e 5%).	84
Figura 40: Superfície de resposta de efeito da cocoamidopropil betaína e Amisoft no teor de desestabilização com ajuste de pH. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: Amisoft (8%, 10% e 12%) e Cocoamidopropil Betaína (0%, 2,5% e 5%).	85
Figura 41: Superfície de resposta de efeito da cocoamidopropil betaína e Amisoft no potencial zeta sem ajuste de pH. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: Amisoft (8%, 10% e 12%) e Cocoamidopropil Betaína (0%, 2,5% e 5%).	87
Figura 42: Superfície de resposta de efeito da cocoamidopropil betaína e Amisoft no diâmetro hidrodinâmico da gota sem ajuste de pH. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: Amisoft (8%, 10% e 12%) e Cocoamidopropil Betaína (0%, 2,5% e 5%).	88
Figura 43: Superfície de resposta de efeito da cocoamidopropil betaína e Amisoft no teor de desestabilização sem ajuste de pH. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: Amisoft (8%, 10% e 12%) e Cocoamidopropil Betaína (0%, 2,5% e 5%).	89
Figura 44: Superfície de resposta de efeito do PPI e do N-hance no potencial zeta com ajuste de pH. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: PPI (1%, 3,5% e 6%) e N-Hance (1%, 2% e 3%).	91
Figura 45: Superfície de resposta de efeito do PPI e do N-hance no diâmetro hidrodinâmico da partícula com ajuste de pH. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: PPI (1%, 3,5% e 6%) e N-Hance (1%, 2% e 3%).	92
Figura 46: Desestabilização nos ensaios 1 e 4 para condicionador, o ensaio 1 está no extremo do nível baixo (1% de PPI, 1% de N-Hance, 5% de óleo de jojoba, pH ~ 3,7 e	

q.s.p. de água ultrapura) e o ensaio 4 no extremo do nível alto do planejamento (6% de PPI, 3% de N-Hance, 5% de óleo de jojoba, pH ~ 3,7 e q.s.p. de água ultrapura).	93
Figura 47: Superfície de resposta de efeito do PPI e do N-hance no potencial zeta sem ajuste de pH. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: PPI (1%, 3,5% e 6%) e N-Hance (1%, 2% e 3%).	94
Figura 48: Superfície de resposta de efeito do PPI e do N-hance no diâmetro hidrodinâmico da partícula sem ajuste de pH. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: PPI (1%, 3,5% e 6%) e N-Hance (1%, 2% e 3%).	95
Figura 49: Fluxo de luz retroespalhada versus tempo e altura da célula para a formulação base de xampu a 5 °C. Xampu (12% de Amisoft, 1% PPI, 5% de óleo de jojoba, q.s.p. de água ultrapura e ácido cítrico q.s.p. pH 5,5 – 6,0).	101
Figura 50: Fluxo de luz retroespalhada versus tempo e altura da célula para a formulação base de xampu a 25 °C. Xampu (12% de Amisoft, 1% PPI, 5% de óleo de jojoba, q.s.p. de água ultrapura e ácido cítrico q.s.p. pH 5,5 – 6,0).	102
Figura 51: Fluxo de luz retroespalhada versus tempo e altura da célula para a formulação base de xampu a 45 °C. Xampu (12% de Amisoft, 1% PPI, 5% de óleo de jojoba, q.s.p. de água ultrapura e ácido cítrico q.s.p. pH 5,5 – 6,0).	103
Figura 52: Fluxo de luz retroespalhada versus tempo e altura da célula para a formulação base de xampu a 65 °C. Xampu (12% de Amisoft, 1% PPI, 5% de óleo de jojoba, q.s.p. de água ultrapura e ácido cítrico q.s.p. pH 5,5 – 6,0).	104
Figura 53: Fluxo de luz retroespalhada versus tempo e altura da célula para a formulação base de condicionador a 5 °C. Condicionador (1% de PPI, 3% de N-Hance, 5% de óleo de jojoba, q.s.p. de água ultrapura e ácido cítrico q.s.p. pH ~ 3,7).	106
Figura 54: Fluxo de luz retroespalhada versus tempo e altura da célula para a formulação base de condicionador a 25 °C. Condicionador (1% de PPI, 3% de N-Hance, 5% de óleo de jojoba, q.s.p. de água ultrapura e ácido cítrico q.s.p. pH ~ 3,7).	108
Figura 55: Fluxo de luz retroespalhada versus tempo e altura da célula para a formulação base de condicionador a 45 °C. Condicionador (1% de PPI, 3% de N-Hance, 5% de óleo de jojoba, q.s.p. de água ultrapura e ácido cítrico q.s.p. pH ~ 3,7).	109
Figura 56: Fluxo de luz retroespalhada versus tempo e altura da célula para a formulação base de condicionador a 65 °C. Condicionador (1% de PPI, 3% de N-Hance, 5% de óleo de jojoba, q.s.p. de água ultrapura e ácido cítrico q.s.p. pH ~ 3,7).	110
Figura 57: Estabilidade da espuma formada com a emulsão contendo apenas o Amisoft como surfactante (12% de Amisoft, 1% de PPI, 5% de óleo de jojoba, q.s.p. de água ultrapura e q.s.p. pH 5,5 – 6,0 de ácido cítrico) e com a emulsão contendo Amisoft e cocoamidopropil betaína (10% de Amisoft, 2,5% de cocoamidopropil betaína, 1% de	

PPI, 5% de óleo de jojoba, q.s.p. de água ultrapura e ácido cítrico q.s.p. pH 5,5 – 6,0)	112
Quadro 1: Formulações iniciais para o teste de concentração dos tensoativos.....	46
Quadro 2: Formulações iniciais para o teste de concentração de PPI.	47
Quadro 3: Níveis dos fatores avaliados do planejamento fatorial 2^3 com ponto central.....	51
Quadro 4: Níveis dos fatores avaliados do planejamento fatorial 2^2 com ponto central.....	52
Quadro 5: Parâmetros utilizados para o teste de estabilidade de espuma.	54
Quadro 6: Níveis dos fatores avaliados do planejamento fatorial 2^2 com ponto central para o xampu.....	57
Quadro 7: Níveis dos fatores avaliados do planejamento fatorial 2^2 com ponto central para o condicionador.	58
Quadro 8: Resultados das análises no tensiômetro. Solução de PPI (1% de PPI e q.s.p. de água ultrapura após desnaturação por ultrassom e centrifugação para separação dos compostos insolúveis), Solução de Amisoft (12% de Amisoft e q.s.p. de água ultrapura) e Fase aquosa xampu (1% de PPI, 12% de Amisoft, q.s.p. de água ultrapura e q.s.p. pH 5,5 – 6,0 de ácido cítrico).....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Matriz do planejamento 2^3 com ponto central nos níveis descritos no quadro 3...	51
Tabela 2: Matriz do planejamento 2^2 com ponto central nos níveis descritos no quadro 4...	53
Tabela 3: Matriz do planejamento 2^2 com ponto central para o xampu com os níveis descritos no quadro 6.	57
Tabela 4: Matriz do planejamento 2^2 com ponto central para o condicionador com os níveis descritos no quadro 7.	58
Tabela 5: Resultados do potencial zeta e teor de desestabilização. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: PPI (0,1%, 0,25% e 0,4%); Tween 20 (1%; 5% e 9%) e Cocoamidopropil Betaína (5%, 15% e 25%).....	69
Tabela 6: Significância dos fatores da análise estatística em relação aos resultados do potencial zeta.	69
Tabela 7: Significância dos fatores da análise estatística em relação aos resultados do teor de desestabilização. Fonte: Elaborado pelo autor.....	71
Tabela 8: Resultados do potencial zeta e teor de desestabilização. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: Tween 20 (0,5%, 1% e 1,5%) e Cocoamidopropil Betaína (5%, 15% e 25%).	74
Tabela 9: Significância dos fatores da análise estatística em relação aos resultados do teor de desestabilização.	74
Tabela 10: Volume inicial de espuma dos ensaios e tempo de meia vida.	77
Tabela 11: Resultados para o planejamento fatorial da formulação base de xampu com ajuste de pH. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: Amisoft (8%, 10% e 12%) e Cocoamidopropil Betaína (0%, 2,5% e 5%).	82
Tabela 12: Significância dos fatores da análise estatística em relação aos resultados do potencial zeta.	82
Tabela 13: Significância dos fatores da análise estatística em relação aos resultados do tamanho de partícula.	83
Tabela 14: Significância dos fatores da análise estatística em relação aos resultados do teor de desestabilização.	84
Tabela 15: Resultados para o planejamento fatorial da formulação base de xampu sem ajuste de pH. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: Amisoft (8%, 10% e 12%) e Cocoamidopropil Betaína (0%, 2,5% e 5%).	86
Tabela 16: Significância dos fatores da análise estatística em relação aos resultados do potencial zeta.	86
Tabela 17: Significância dos fatores da análise estatística em relação aos resultados do tamanho de partícula.	87

Tabela 18: Significância dos fatores da análise estatística em relação aos resultados do teor de desestabilização.	88
Tabela 19: Resultados para o planejamento fatorial da formulação base de condicionador com ajuste de pH. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: PPI (1%, 3,5% e 6%) e N-Hance (1%, 2% e 3%).	90
Tabela 20: Significância dos fatores da análise estatística em relação aos resultados de potencial zeta.	90
Tabela 21: Significância dos fatores da análise estatística em relação aos resultados de tamanho de partícula.	92
Tabela 22: Resultados para o planejamento fatorial da formulação base de condicionador sem ajuste de pH. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: PPI (1%, 3,5% e 6%) e N-Hance (1%, 2% e 3%).	93
Tabela 23: Significância dos fatores da análise estatística em relação aos resultados de potencial zeta.	94
Tabela 24: Significância dos fatores da análise estatística em relação aos resultados de tamanho de partícula.	95
Tabela 25: Resultados para o potencial zeta, tamanho de partícula e PDI das formulações selecionadas no planejamento fatorial. Xampu (12% de Amisoft, 1% PPI, 5% de óleo de jojoba, q.s.p. de água ultrapura e ácido cítrico q.s.p. pH 5,5 – 6,0) e condicionador (1% de PPI, 3% de N-Hance, 5% de óleo de jojoba, q.s.p. de água ultrapura e ácido cítrico q.s.p. pH ~ 3,7).	97
Tabela 26: Cinética de desestabilização global para as análises de xampu em diferentes temperaturas. Xampu (12% de Amisoft, 1% PPI, 5% de óleo de jojoba, q.s.p. de água ultrapura e q.s.p. pH 5,5 – 6,0 de ácido cítrico).....	100
Tabela 27: Cinética de desestabilização global para as análises de condicionador em diferentes temperaturas. Condicionador (1% de PPI, 3% de N-Hance, 5% de óleo de jojoba, q.s.p. de água ultrapura e ácido cítrico q.s.p. pH ~ 3,7).....	111

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABIHPEC** Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos
- BS** Luz retroespalhada (do inglês *backscattering*)
- CB** Cocoamidopropil betaína
- CEFET-MG** Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais
- CETESB** Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (sigla do antigo Centro Tecnológico de Saneamento Básico)
- CMC** Concentração micelar crítica
- Cosmos** Cosmético Padrão Orgânico (do inglês *Cosmetic Organic Standard*)
- DLS** Espalhamento dinâmico da luz (do inglês *dynamic light scattering*)
- DLVO** Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek (desenvolvedores da teoria)
- EUA** Estados Unidos da América
- IBD** Instituto Biodinâmico de Desenvolvimento Rural
- IBGE** Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- ISO** Organização Internacional de Normalização (do inglês *International Organization for Standardization*)
- o/w** óleo em água (do inglês *oil in water*)
- PC** Ponto central
- PDI** Índice de polidispersão (do inglês *Polydispersity Index*)
- PETA** Pessoas pelo Tratamento Ético dos Animais (do inglês *People for the Ethical Treatment of Animals*)
- PPI** Isolado proteico de ervilha (do inglês *pea protein isolate*)
- q.s.p.** Quantidade suficiente para
- RDC** Resolução da Diretoria Colegiada
- SBV** Sociedade Vegetariana Brasileira
- SENAI CETIQT** Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial e Centro de Tecnologia da Indústria Química e Textil
- SGV** Gráficos vetoriais escalonáveis (do inglês *Scalable Vector Graphics*)
- SMLS** Dispersão Múltipla de Luz Estática (do inglês *Static Multiple Light Scattering*)
- t_½** Tempo de meia vida
- TD** Teor de desestabilização
- TSI** Índice de estabilidade do Turbiscan (do inglês *Turbiscan Stability Index*)
- UFRJ** Universidade Federal do Rio de Janeiro
- USDA** Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (do inglês *United States Department of Agriculture*)
- w/o** Água em óleo (do inglês *water in oil*)

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

~ Aproximadamente

Δ Delta

$^{\circ}\text{C}$ Graus Celsius

® Marca registrada

$\leq$ Menor ou igual a

% Porcentagem

% (v/v) Porcentagem volume por volume

γ - Tensão superficial

μg Micrograma

μL Microlitro

cP CentiPoise

g Grama

G Força gravitacional

h Hora

min Minuto

mL Mililitro

mm Milimetro

mM - Milimolar

mN/m Milinewton por metro

mol/L Mol por litro

mV Milivolt

N/m Newton por metro

nm Nanometro

nº Número

rpm Rotações por minuto

seg Segundo

Sumário

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	17
2. OBJETIVOS	20
2.1. Objetivos específicos	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1. Emulsões.....	21
3.1.1. <i>Principais Emulsificantes</i>	<i>22</i>
3.1.2. <i>Emulsificantes em produtos capilares</i>	<i>25</i>
3.2. Estabilidade e mecanismos de desestabilização de emulsões	26
3.2.1. <i>Teoria DLVO.....</i>	<i>26</i>
3.2.2. <i>Floculação, coalescência, sedimentação e cremação</i>	<i>27</i>
3.2.3. <i>Análise de estabilidade</i>	<i>29</i>
3.3. Propriedades relacionadas à estabilidade das emulsões	31
3.3.1. <i>Tamanho de Partícula.....</i>	<i>31</i>
3.3.2. <i>Potencial zeta</i>	<i>31</i>
3.3.3. <i>Tensão superficial e interfacial</i>	<i>32</i>
3.3.4. <i>Viscosidade.....</i>	<i>34</i>
3.4. Cosméticos naturais, veganos e orgânicos	34
3.4.1. <i>Ingredientes naturais veganos e orgânicos.....</i>	<i>36</i>
3.4.1.1. <i>Cocoamidopropil betaína</i>	<i>36</i>
3.4.1.2. <i>Glutamato dissódico de óleo de coco</i>	<i>37</i>
3.4.1.3. <i>Cloreto de guar hidroxipropiltrimônio</i>	<i>38</i>
3.4.1.4. <i>Óleo de jojoba</i>	<i>39</i>
3.5. Proteínas	41
3.5.1. <i>Isolado proteico de ervilha</i>	<i>42</i>
4. METODOLOGIA.....	45
4.1. Testes iniciais	45
4.1.1. <i>Concentração dos tensoativos</i>	<i>45</i>
4.1.2. <i>Concentração de PPI</i>	<i>46</i>
4.1.3. <i>Potencial zeta, tamanho de partícula e estabilidade por SMLS.....</i>	<i>47</i>
4.1.4. <i>Estabilidade do PPI na formulação.....</i>	<i>48</i>
4.1.4.1. <i>Potencial zeta do PPI.....</i>	<i>49</i>
4.1.4.2. <i>Preparo da emulsão com reajuste de pH</i>	<i>50</i>
4.1.4.3. <i>Tensão interfacial</i>	<i>50</i>
4.1.5. <i>Planejamento fatorial completo com ponto central</i>	<i>51</i>

4.1.5.1.	Planejamento fatorial 2^3 com ponto central.....	51
4.1.5.2.	Planejamento fatorial 2^2 com ponto central.....	52
4.1.5.3.	Estabilidade de espuma	53
4.1.5.4.	Teste de desestabilização em centrífuga	54
4.2.	Análise das formulações naturais.....	55
4.2.1.	<i>Planejamento fatorial completo com ponto central</i>	56
4.2.1.1.	Planejamento para formulação base de xampu	56
4.2.1.2.	Planejamento para formulação base de condicionador	57
4.2.2.	<i>Potencial zeta e tamanho de partícula</i>	59
4.2.3.	<i>Tensão superficial e interfacial</i>	60
4.2.4.	<i>Estabilidade por SMLS</i>	60
4.2.5.	<i>Viscosidade</i>	60
4.2.6.	<i>Estabilidade de espuma</i>	61
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1.	Testes iniciais	62
5.1.1.	<i>Concentração dos tensoativos e do PPI</i>	62
5.1.2.	<i>Potencial zeta, tamanho de partícula e estabilidade por SMLS</i>	64
5.1.3.	<i>Estabilidade do PPI na emulsão</i>	67
5.1.4.	<i>Planejamento fatorial completo com ponto central</i>	68
5.1.4.1.	Análise estatística dos resultados dos planejamentos.....	68
5.1.4.2.	Estabilidade de espuma	76
5.1.4.3.	Teste de desestabilização em centrífuga	78
5.2.	Análise das formulações naturais.....	80
5.2.1.	<i>Planejamento fatorial completo com ponto central</i>	80
5.2.1.1.	Planejamento para a formulação base de xampu.....	81
5.2.1.2.	Planejamento para a formulação de condicionador	89
5.2.2.	<i>Potencial zeta e tamanho de partícula</i>	96
5.2.3.	<i>Tensão superficial e interfacial</i>	98
5.2.4.	<i>Estabilidade por SMLS</i>	99
5.2.5.	<i>Viscosidade</i>	111
5.2.6.	<i>Estabilidade de espuma</i>	111
6.	CONCLUSÕES.....	114
7.	PERSPECTIVAS FUTURAS	115
8.	REFERÊNCIAS	116

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O cabelo sempre foi considerado adorno pessoal, sendo importante para a identidade do indivíduo. Até o século XX, poucas pessoas tinham acesso a produtos para cuidados com cabelo e barba, entretanto, a partir deste período, profundas mudanças socioeconômicas levaram a um grande crescimento deste mercado (Barel, Paye, Maibach, 2001). O Brasil é o 4º maior mercado consumidor de cosméticos do mundo, sendo o 2º país que mais lança produtos, atrás somente dos EUA. Nosso país exporta produtos cosméticos para 173 outros países, gerando cerca de 5,5 milhões de oportunidades de trabalho por ano (Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC, 2022). A tendência é que este mercado continue expandindo. Mundialmente, o setor de cosméticos movimenta 170 bilhões de dólares por ano, gerando uma constante demanda por inovação, seja por razões de *marketing* ou devido à necessidade de substituição de matérias-primas que foram proibidas ou não são mais bem aceitas pelo consumidor (Lourenço-Lopes, *et al.*, 2020). O reconhecimento da importância da preservação do meio ambiente tem levado a indústria de cosméticos ao desenvolvimento de práticas de produção mais limpas, visando combinar os benefícios ambientais com vantagens econômicas. O consumidor tem buscado por ingredientes e ativos naturais e tem rejeitado compostos sintéticos com possíveis efeitos negativos para saúde e meio ambiente (CETESB, ABIHPEC, 2012; Gubitosa, *et al.*, 2019).

Por definição, xampu é uma preparação cosmética, que tem como objetivo principal a lavagem dos cabelos e do couro cabeludo, eliminando o sebo acumulado, sujeiras, resíduos de produtos capilares utilizados anteriormente e poluentes ambientais. Adicionalmente, as formulações de xampu podem incluir condicionamento, hidratação, brilho, dentre outros (Fazlolahzadeh, Masoudi, 2015; Gubitosa, *et al.* 2019). O condicionador é uma preparação catiônica que confere restauração, brilho e maciez. Ele atua neutralizando os resíduos de tensoativos aniônicos e cargas elétricas nos fios para restaurar as características do cabelo após a lavagem com xampus, aumentando a penteabilidade e formando um filme protetor para reduzir danos (Oliveira, 2021).

Os surfactantes são os componentes principais de xampus e condicionadores. Essas moléculas possuem em sua estrutura uma parte polar e outra apolar, podendo interagir com fase oleosa e aquosa ao mesmo tempo. Ao

escolher um surfactante para a formulação de um produto capilar, é importante observar suas características principais (Daltin, 2012). Usualmente, as formulações utilizam uma combinação de surfactantes, sendo considerado o primário responsável pela limpeza, e o secundário por melhorar a espumabilidade, detergência e condição dos fios (Mithal, Saha, 2006). Os surfactantes mais utilizados pela indústria são os aniônicos e os não-iônicos (Daltin, 2012).

Proteínas também são moléculas de natureza anfifílica e são aditivos muito utilizados para estabilizar emulsões devido a sua capacidade de formar filmes. Essas moléculas adsorvem a interface óleo/água criando camadas que envolvem as gotículas de óleo e estabilizam o sistema (Jarzębski *et al.* 2019). Dentre as proteínas de origem vegetal, o isolado proteico de ervilha é um dos mais utilizados. As características que o PPI (do inglês *pea protein isolate*) pode fornecer para a formulação são solubilidade, molhabilidade, estabilidade térmica, estabilidade de emulsão e espuma (Lan, Chen, Rao, 2018). O PPI também pode ser utilizado para encapsular ingredientes da formulação, como ativos de condicionamento ou de tratamento do couro cabeludo (Machado, 2019).

O setor de cosméticos está sempre buscando novos ativos para inovar suas formulações, com combinações eficientes de surfactantes e veículos transportadores para os ativos (Barel, Paye, Maibach, 2001). Muitos desses ativos são provenientes de plantas, como extratos ou óleos (Gad, *et al.*, 2021). O óleo de jojoba, obtido a partir da semente de jojoba (*Simmondsia chinensis*), contém componentes que atuam na pele, deixando sensação de maciez, sendo muito utilizado como ativo em formulações cosméticas (Harry-O'kuru, Mohamed, Abbott, 2005). Sua composição inclui antioxidantes, o que faz com que as formulações tenham maior estabilidade contra oxidação. Ainda, pela similaridade ao sebo natural da pele tem uso indicado para peles secas, pois reduz a descamação, ajuda na hidratação dos fios como agente condicionante e torna as formulações menos irritantes (Gad, *et al.*, 2021).

As características físico-químicas desejadas para um cosmético capilar incluem pH entre 5,5 e 6,0 e viscosidade entre 4.000 e 7.000 cPs para xampus, e para os condicionadores, pH próximo a 3,67 e viscosidade entre 3.000 e 12.000 cPs (Amiralian, Fernandes, 2018; Barel, Paye, Maibach, 2001). Entretanto, dependendo da embalagem ou do público alvo, pode haver variações além destas faixas, por exemplo, xampus infantis podem ter viscosidade menor para facilitar a aplicação

(Amiralian, Fernandes, 2018), enquanto os cremes condicionantes do tipo máscara podem ter viscosidade maior.

Este trabalho visa obter a formulação de um produto com potencial para limpeza e tratamento dos fios, a partir de testes que comprovem a estabilidade e o atendimento da formulação às características desejadas pelo mercado. Este estudo se justifica pela demanda crescente por produtos cosméticos naturais, menos agressivos e com menor impacto ambiental.

2. OBJETIVOS

Desenvolver uma formulação base para xampu e condicionador utilizando componentes de origem vegetal para substituir parcial ou totalmente os derivados de petróleo. Avaliar o efeito de variáveis físico-químicas sobre a estabilidade da formulação.

2.1. Objetivos específicos

- Preparar e caracterizar emulsões de óleo-em-água com isolado proteico de ervilha, bem como tensoativos e agentes de viscosidade alternativos aos amplamente utilizados na indústria de cosméticos, visando uma formulação natural;
- Selecionar as formulações mais estáveis utilizando planejamento fatorial;
- Avaliar a estabilidade das formulações preparadas;
- Avaliar a qualidade da espuma das formulações;
- Avaliar a adequação dos parâmetros para um produto comercial.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Emulsões

As emulsões são coloides liofóbicos e podem ser do tipo óleo em água (o/w), quando a fase oleosa é a partícula dispersa e a água é a fase contínua, do tipo água em óleo (w/o) quando a fase aquosa é a partícula dispersa e o óleo é a fase contínua ou do tipo emulsão múltipla, quando há um sistema compartimentalizado, com emulsões o/w e w/o coexistindo (Damodaran, Parkin, Fennema, 2010).

Os coloides liofóbicos são aqueles nos quais as partículas são repelidas pelas moléculas do solvente enquanto que os coloides liofílicos são atraídos pelo solvente. Coloides liofóbicos não são termodinamicamente estáveis e não são formados de forma espontânea, isto é, necessitam que se forneça energia para sua formação e é necessária a utilização de agentes tensoativos para aumentar a estabilidade do sistema. Sua estabilidade também depende da concentração, forma de preparo, temperatura, dentre outras. (Damodaran, Parkin, Fennema, 2010; Jarzembski *et al.*, 2019; Rahate, Nagarkar, 2007).

As partículas em um coloide estão dispersas em moléculas menores, formando um sistema heterogêneo. Como são moléculas muito pequenas, não podem ser vistas, apesar de serem imiscíveis. Essas partículas estão finamente distribuídas numa fase contínua de moléculas de solvente. (Damodaran, Parkin, Fennema, 2010; Machado 2019).

Os sistemas coloidais de partículas em líquidos contínuos são chamados de dispersões, sendo que essas partículas podem ser gasosas (espuma), líquidas (emulsão), ou sólidas (suspensão) (Damodaran, Parkin, Fennema, 2010).

No setor de cosméticos, os coloides são amplamente utilizados devido à possibilidade de formar preparações relativamente estáveis com ingredientes imiscíveis, gerando novas propriedades mecânicas, reológicas, interfaciais e de interação com a radiação, como no caso de protetores solares (Percebom, 2022).

Na formação de uma emulsão temos duas fases imiscíveis que serão homogeneizadas por meio de agitação. No caso da emulsão o/w serão formadas partículas de óleo dispersas no meio aquoso aumentando consideravelmente a área de contato entre as fases. A agitação promove a formação de gotas uma vez que fornece energia mecânica ao sistema, porém, a transformação dessas gotas em gotículas necessita de uma energia muito maior, já que com o aumento da área específica, ou diminuição do tamanho da gota, a energia livre do sistema aumenta.

Sendo assim, é necessário o uso de um agente tensoativo para diminuir a tensão interfacial, tornando possível a formação da emulsão (Damodaran, Parkin, Fennema, 2010; Machado, 2019).

Tensoativos são moléculas que têm a capacidade de reduzir a tensão superficial entre duas fases, mas os surfactantes são um tipo específico de tensoativo. Os surfactantes são moléculas anfifílicas, o que significa que têm uma parte hidrofílica (que interage bem com a água) e uma parte hidrofóbica (que repele a água). Devido a essa estrutura, os surfactantes têm a capacidade de se autoassociar em micelas e adsorver nas interfaces entre fases, como a interface água-óleo, reduzindo assim a tensão superficial. Portanto, todos os surfactantes são tensoativos, mas nem todos os tensoativos são surfactantes, pois existem outras moléculas que podem reduzir a tensão superficial, mas não possuem a estrutura anfifílica característica dos surfactantes (Percebom, 2022).

Ainda, os emulsificantes são uma subcategoria de tensoativos que são usados principalmente para criar emulsões estáveis. Sua função é promover a formação de emulsão e prevenir a recoalescência, ou seja, evitar que as partículas que foram dispersas no meio contínuo se agrupem novamente durante a formação da emulsão. Um emulsificante pode ser um surfactante ou um polímero (Damodaran, Parkin, Fennema, 2010; Percebom, 2022).

Vale ressaltar que a recoalescência é o agrupamento das partículas ao longo do preparo da emulsão, enquanto que a coalescência é o agrupamento das partículas ao longo do tempo decorrido após o preparo (Damodaran, Parkin, Fennema, 2010).

3.1.1. Principais Emulsificantes

Os principais emulsificantes podem ser polímeros ou pequenas moléculas anfifílicas (surfactantes). Na figura 1 é demonstrado como essas moléculas são adsorvidas na interface óleo-água.

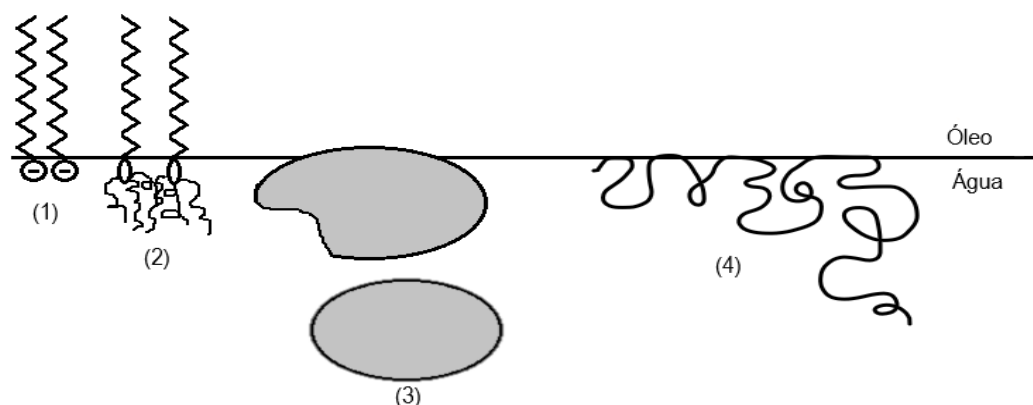


Figura 1: Modo de adsorção de alguns emulsificantes em uma interface óleo-água. (1) molécula anfifílica; (2) tensoativo não-iônico do tipo polissorbato; (3) proteína globular; (4) proteína em conformação aberta. Fonte: Adaptado de Damodaran, Parkin, Fennema, 2010.

Dentro da classe dos surfactantes, podemos dividir as moléculas em aniônicas, catiônicas, anfotéricas e não-iônicas, baseado em sua polaridade, uma vez que essas moléculas possuem uma parte apolar solúvel em óleo e uma parte polar, solúvel em água. Essa propriedade está ilustrada na figura 2 por meio da representação da molécula de dodecanato de sódio (Daltin, 2012; Gubitosa *et al.* 2019).

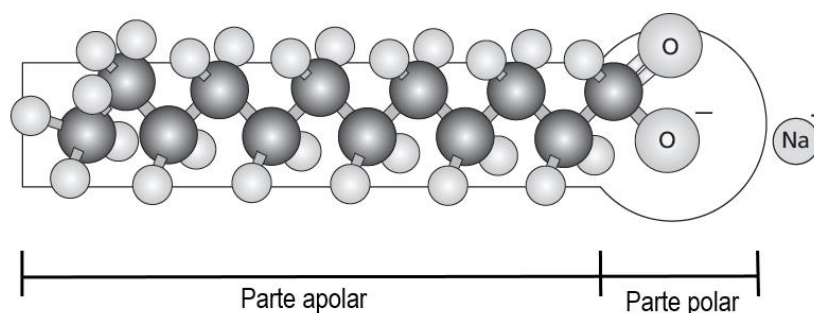


Figura 2: Dodecanato de sódio, um surfactante aniônico. Fonte: adaptado de Daltin, 2012.

Os surfactantes aniônicos são amplamente utilizados pela indústria. Esse tipo de molécula tem a parte polar carregada negativamente quando dissolvido em água. Os surfactantes aniônicos tem boa detergência, removendo sebo e sujeira de forma eficaz. Para aplicação em produtos capilares essa característica pode causar *frizz* e aspecto seco aos fios, sendo necessário utilizá-los em associação com surfactantes que promovam limpeza mais suave como os não-iônicos e anfotéricos (chamados

de surfactantes secundários) (Daltin, 2012; Gubitosa *et al.* 2019). Ao longo dos anos, muitos surfactantes aniônicos sintéticos foram desenvolvidos a fim de obter moléculas mais solúveis em água dura, que formassem emulsões mais viscosas, com melhor formação de espuma e menor irritabilidade. Outra característica que começou a ser visada na pesquisa por novos surfactantes aniônicos foi a biodegradabilidade, levando ao uso de aminoácidos no desenvolvimento destes (Barel, Paye, Maibach, 2001).

Os surfactantes catiônicos são uma classe com menor variedade de compostos no mercado. São caracterizados pela parte polar da molécula carregada positivamente quando dissolvidos em água. Sua principal aplicação é em condicionadores, uma vez que, após a limpeza com xampus, que contém surfactantes aniônicos, os fios adquirem carga negativa, causando *frizz*. Os surfactantes catiônicos balanceiam essas cargas, suavizando o aspecto dos fios de forma eficiente, uma vez que o ponto isoelétrico da fibra capilar está na faixa de pH 2,15 - 3,17 (Daltin, 2012; Gubitosa *et al.* 2019). O desenvolvimento de novos surfactantes catiônicos visa a obtenção de compostos que promovam mais maciez aos fios, que não sejam absorvidos pelo cabelo e que sejam menos tóxicos, já que muitos tem alta toxicidade em água (Barel, Paye, Maibach, 2001, Daltin, 2012).

Os surfactantes anfotéricos são comumente os de maior custo, sendo caracterizados pela possibilidade de adquirir carga positiva ou negativa na parte polar da molécula dependendo do pH do meio, ou seja, em pH alcalino se comporta como surfactante aniônico e em pH ácido se comporta como surfactante catiônico. São compatíveis dermatologicamente e podem ser utilizados em combinação com outras classes de surfactantes, sendo considerados suaves, bons espumantes e detergentes. Por este motivo, são muito utilizados em formulações para redução de irritabilidade ocular e para reduzir o potencial irritante de surfactantes aniônicos (Daltin, 2012; Gubitosa *et al.* 2019).

Os surfactantes não-iônicos também são muito utilizados e são caracterizados por não possuírem carga quando dissolvidos em água. Sendo assim, são considerados os surfactantes menos agressivos, e com diversas aplicações na área de cosméticos como emulsificantes e solubilizantes. Não são bons formadores de espuma, mas podem aumentar a estabilidade das mesmas. Muitos são derivados de plantas e de proteínas hidrolisadas. Alguns álcoois de cadeia longa também se

enquadram nessa categoria de surfactante (Barel, Paye, Maibach, 2001; Daltin, 2012; Gubitosa *et al.* 2019).

Os polímeros sintéticos e naturais também podem ser utilizados como emulsificantes, se comportando como o emulsificante 4 da figura 1 (Damodaran, Parkin, Fennema, 2010). Polímeros e copolímeros acrílicos podem ser utilizados para formar emulsões no tipo o/w combinados ou não com surfactantes dos tipos mencionados acima (Vilanova, Oréfice, Cunha, 2010). As proteínas são muito utilizadas para preparação de emulsões do tipo o/w no setor de alimentos, uma vez que a maioria apresenta maior solubilidade em água do que em óleo. Elas podem alterar sua conformação para adsorver na interface podendo perder ou não a sua atividade (Damodaran, Parkin, Fennema, 2010).

Em comparação com os surfactantes, os polímeros sintéticos e proteínas têm maior atividade na superfície e adsorvem mais fortemente, sendo de difícil dessorção. Porém, dependendo da massa molecular, concentração, flexibilidade das moléculas, elas conseguem se deslocar em camadas da superfície, ainda que esse deslocamento seja lento. As gotículas na emulsão formada com proteínas e polímeros sintéticos também são maiores do que as obtidas em emulsões com surfactantes (Damodaran, Parkin, Fennema, 2010).

3.1.2. Emulsificantes em produtos capilares

Para a aplicação em cosméticos, os tensoativos podem ter as funções de agente de limpeza, agentes emulsificantes, agentes de suspensão, intensificadores de espuma, agentes solubilizantes e hidrótrofos (ter a capacidade de aumentar a solubilidade de outros compostos em água). Desta forma, os tensoativos também devem ter alta solubilidade em água, sendo a solubilidade em água dura um diferencial (Barel, Paye, Maibach, 2001).

No caso dos xampus, os tensoativos representam de 15% a 25% da formulação. É desejável para esse tipo de produto as propriedades de formação de espuma, para que o consumidor tenha uma melhor experiência sensorial, e detergência, porém sem ser irritante ao couro cabeludo. No caso dos condicionadores é importante que as substâncias oleosas e emolientes envolvam os fios e que o tensoativo tenha boas propriedades umectantes, antiestáticas e condicionantes, um leve efeito bactericida também é esperado desses compostos (Madureira, *et al.*, 2020).

3.2. Estabilidade e mecanismos de desestabilização de emulsões

As emulsões são sistemas que não têm mudanças consideráveis em suas propriedades por um longo período de tempo, parecendo estáveis, uma vez que a desestabilização ocorre em uma velocidade muito lenta (Damodaran, Parkin, Fennema, 2010; Machado, 2019).

Os processos de desestabilização das emulsões possuem características particulares e podem acontecer de forma simultânea ou consecutiva, podendo influenciar um ao outro dependendo da forma de interação entre as gotas (fase dispersa) e sua natureza dinâmica na fase contínua (Barros, 2022; Machado, 2019).

3.2.1. Teoria DLVO

A teoria DLVO foi desenvolvida conjuntamente por Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek para descrever quantitativamente a interação total entre as partículas em um meio em função da separação entre elas (Bragança, 2008). Essa teoria leva em consideração a interação proveniente das forças de Van der Waals e da dupla camada elétrica (que será abordada mais detalhadamente no tópico 4.3.2. Potencial Zeta). As forças de Van der Waals são atrativas entre partículas iguais e dependem da natureza da fase dispersa e da fase contínua. Elas atuam em qualquer tipo de partícula, estando ela carregada ou não. Por sua vez, as forças da dupla camada elétrica são repulsivas, uma vez que as gotas dispersas possuem superfície carregada com mesmo sinal e dependem da densidade e da carga superficial de cada gota (Marinho, 2023).

Sendo assim, a teoria DLVO assume que a energia potencial de interação total entre as gotas é igual a soma da energia de atração de Van der Waals para distâncias longas e curtas, e da energia de interação da dupla camada elétrica em distâncias intermediárias. Isto porque a distância entre as partículas influencia as forças presentes de forma diferente. A energia de atração de Van der Waals é inversamente proporcional a distância entre as partículas, enquanto que a repulsão pela dupla camada elétrica diminui exponencialmente com o aumento da distância (Bragança, 2008).

3.2.2. Floculação, coalescência, sedimentação e cremação

A floculação e a coalescência são fenômenos de desestabilização de emulsões físico-quimicamente diferentes, mas ambos levam ao aumento do tamanho das partículas dispersas no meio contínuo, como demonstrado na figura 3 (Formulation, 2020).

Na floculação as partículas dispersas se agregam de forma reversível devido às forças atrativas de van der Waals que, quando são maiores que as forças de repulsão do sistema, levam ao aumento da frequência de colisões efetivas entre as gotas, que se aglomeram sem perder sua integridade individual. Em algumas circunstâncias essa aglomeração pode ser irreversível, neste caso, chamamos o fenômeno de coagulação (Cunha, 2018; Machado, 2019). A floculação pode acelerar a taxa de cremação e anteceder a coalescência, além de poder aumentar a viscosidade do sistema (Machado, 2019).

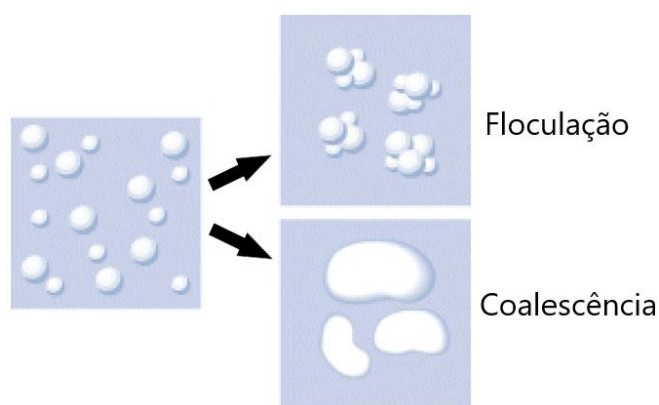


Figura 3: Esquema representativo dos fenômenos de floculação e coalescência. Fonte: Adaptado de Formulation, 2020.

A coalescência é um fenômeno irreversível pois as partículas próximas se fundem formando uma única gota e, por este motivo, é antecederida pela floculação (Formulation, 2020). Nesse caso, o filme que separa a fase contínua da fase dispersa é rompido, o que pode ser causado por gravidade, turbulência, natureza da interação entre as gotas, resistência do filme de acordo com o tipo de emulsificante utilizado ou movimentos Brownianos. Estes últimos se referem aos movimentos irregulares das partículas imersas em uma solução devido às colisões com as moléculas do fluido (Machado, 2019; Silva, Lima, 2007).

A sedimentação é o fenômeno que ocorre quando a densidade da fase dispersa é maior do que a densidade da fase contínua, resultando em deposição das gotas no fundo do recipiente (figura 4) (Cunha, 2018; Formulaction, 2020; Machado, 2019).

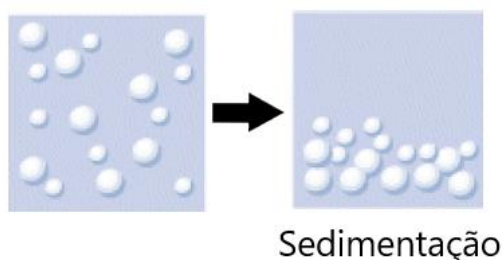


Figura 4: Esquema representativo do fenômeno de sedimentação. Fonte: Adaptado de Formulaction, 2020.

Já a cremação ocorre quando a densidade da fase contínua é maior do que a densidade da fase dispersa, levando a fase dispersa a se acumular no topo do recipiente (figura 5), podendo ser antecedido de coalescência ou floculação que levarão a separação de fase (Formulaction, 2020; Machado, 2019). A velocidade de cremação pode ser afetada pela concentração da emulsão e temperatura (Machado, 2019). Os fenômenos de sedimentação e cremação podem ser revertidos por meio do uso de forças de cisalhamento (Cunha, 2018).

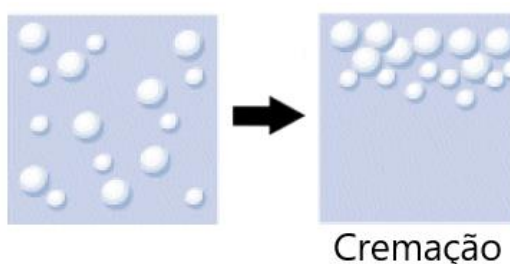


Figura 5: Esquema representativo do fenômeno de cremação. Fonte: Adaptado de Formulaction, 2020.

A clarificação acompanha os fenômenos de sedimentação e cremação, uma vez que com o acúmulo de partículas no fundo ou no topo do recipiente, acontece uma diminuição da concentração das partículas na parte oposta (camada clarificada) com excesso de fase aquosa (Formulaction, 2020; Machado, 2019).

3.2.3. Análise de estabilidade

Um dos equipamentos que vem sendo amplamente utilizados para avaliar a estabilidade de emulsões é o Turbiscan®. Esse equipamento permite analisar as propriedades físicas de materiais macios por meio da técnica de *Static Multiple Light Scattering* (SMLS), tendo as vantagens de ser um método não destrutivo, de fácil manuseio e precisão na captura de fenômenos de desestabilização (Cunha, 2018; Formulaction, 2020).

O equipamento tem uma fonte de luz de diodo eletroluminescente no infravermelho e dois sensores ópticos síncronos que recebem a luz transmitida e a luz retroespalhada pela amostra, que fica contida em uma célula de vidro cilíndrica. Quando o fluxo de luz entra em contato com a dispersão, a luz retroespalhada é composta por fótons de caminho curto, que passam por poucos eventos de espalhamento, e fótons de caminho longo, que passam por muitos eventos de espalhamento antes de escapar do meio, como demonstrado na figura 6. O Turbiscan® analisa a parte central do ponto de luz retroespalhada, chamado de *backscattering* (BS) (Formulaction, 2020).

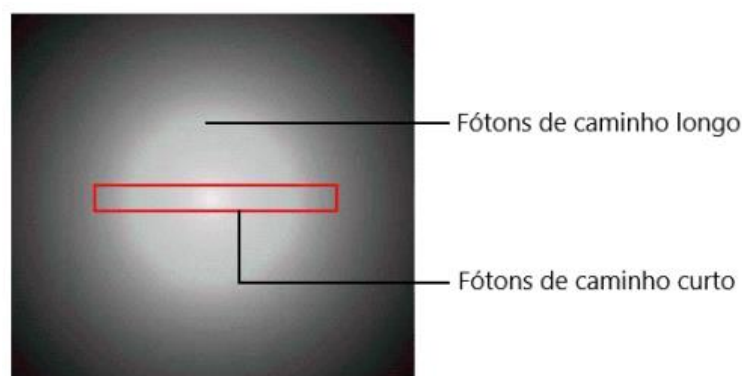


Figura 6: Ponto de luz retroespalhada. O equipamento Turbiscan® utiliza a resposta dos fótons de caminho curto para acompanhar a movimentação de partículas na amostra ao longo do tempo. Fonte: Adaptado de Formulaction, 2020.

O equipamento realiza varreduras ao longo do comprimento da célula de vidro cilíndrica (55 mm), computando a transmissão síncrona de dados de transmissão e retroespalhamento (BS) ao longo do tempo, permitindo a detecção de fenômenos migratórios. Para analisar dispersões transparentes a turvas utiliza-se a resposta da transmissão e para dispersões opacas e concentradas a retrodifusão é utilizada. Um

esquema da montagem do equipamento é mostrado na figura 7 (Formulation, 2020).

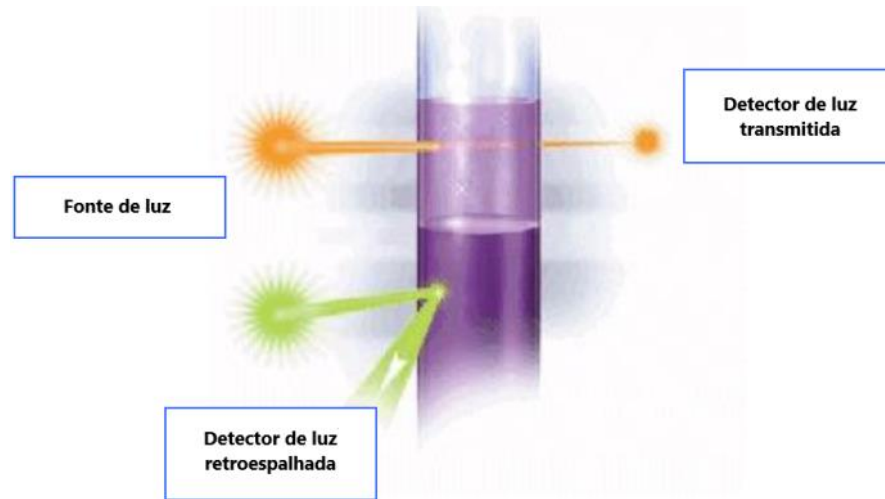


Figura 7: Princípio de medição do Turbiscan®. Fonte: Adaptado de Formulation, 2020.

A resposta é apresentada em forma de curvas de fluxo de luz transmitida e retroespalhada em porcentagem em função do comprimento da célula na qual a amostra está contida. Os perfis das curvas dão uma impressão digital macroscópica da amostra em determinado momento, formando padrões ao longo do tempo de análise escolhido e com a quantidade de leituras por minuto determinada no método. Na figura 8 é apresentada a ilustração para a resposta gerada para cada fenômeno de desestabilização citado anteriormente (Formulation, 2020).

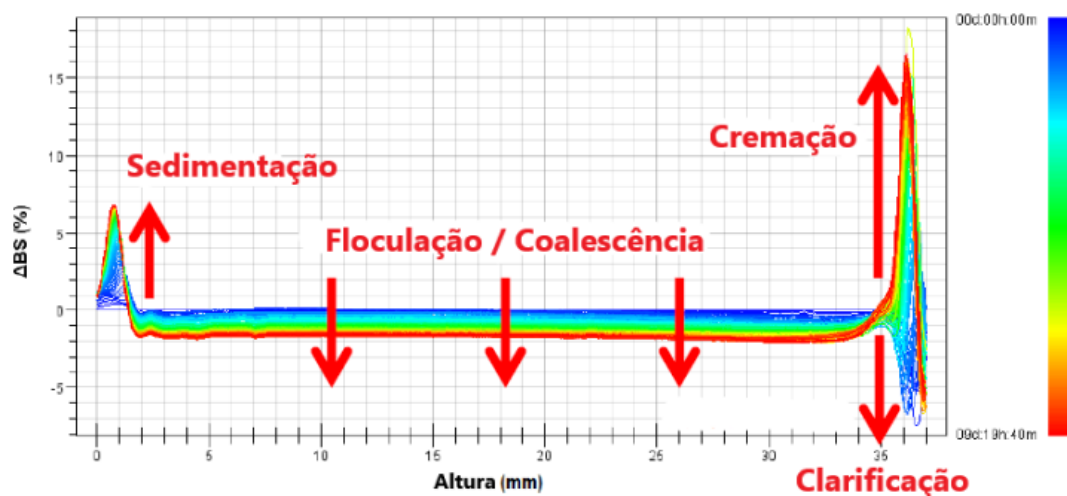


Figura 8: Sinais no Turbiscan® de vários tipos de instabilidade na mesma amostra. Fonte: Adaptado de Formulation, 2020.

3.3. Propriedades relacionadas à estabilidade das emulsões

3.3.1. Tamanho de Partícula

A estabilidade física das emulsões depende, dentre outros fatores, do tamanho da partícula, de forma que formulações com partículas menores são mais resistentes à floculação e sedimentação (Barel, Paye, Maibach, 2001). As forças externas que agem nas partículas são proporcionais ao diâmetro das partículas ao quadrado, enquanto que as forças coloidais de atração são proporcionais ao diâmetro da gota, o que significa que quanto menor o diâmetro da gota menos as influências externas, como forças de cisalhamento e gravidade, vão interferir na desestabilização da emulsão. De fato, partículas maiores sedimentam muito mais rápido, além da possibilidade de serem destruídas ou deformadas por forças externas. (Damodaran, Parkin, Fennema, 2010).

Emulsões contendo gotículas de 30.000 nm costumam ter a cor do óleo, normalmente amarelado, e são discerníveis. Com gotículas menores que 3.000 nm a emulsão já se torna branca, em 300 nm é branco-azulada e já são consideradas nanoemulsões, em 30 nm são transparentes. A concentração de emulsificante, forma e temperatura de preparo e natureza do emulsificante interferem no tamanho das gotículas (Damodaran, Parkin, Fennema, 2010; Jarzębski, *et al.*, 2019).

Normalmente as emulsões apresentam gotas de diferentes diâmetros, sendo chamadas de polidispersas. É utilizado o tamanho médio das gotas para caracterizar as emulsões. Uma técnica muito utilizada para medir o tamanho médio das gotas é a análise do espalhamento dinâmico da luz (DLS – *dynamic light scattering*) que considera a movimentação browniana das partículas na fase contínua. Nessa técnica, é necessário realizar a diluição da amostra para se obter baixa interação entre as partículas e assim realizar a leitura do diâmetro médio corretamente (Cunha, 2018; Machado, 2019).

3.3.2. Potencial zeta

Outro parâmetro que afeta as propriedades da emulsão é a carga da superfície da gota, já que as repulsões eletrostáticas entre as gotículas envoltas em emulsificante podem levar à estabilização da dispersão (Sha, Xiong, 2022).

Em uma emulsão, as partículas formam um sistema com as cargas da gotícula e os contra-íons em solução, como demonstrado na figura 9, gerando uma dupla camada elétrica. De acordo com o modelo de Stern-Gouy-Chapman, a

camada interna é chamada de Stern, enquanto a camada externa é chamada de difusa. Na interface da dupla camada elétrica temos o plano de cisalhamento com potencial eletrocinético que é denominado potencial zeta. Dessa forma, na análise de potencial zeta é obtida a diferença entre o potencial elétrico da partícula na dispersão e o potencial elétrico do meio, que é a fase contínua da emulsão (Machado, 2019). Um módulo maior de potencial zeta corresponde a repulsões eletrostáticas mais fortes entre as partículas e maior dispersão (Sha, Xiong, 2022).

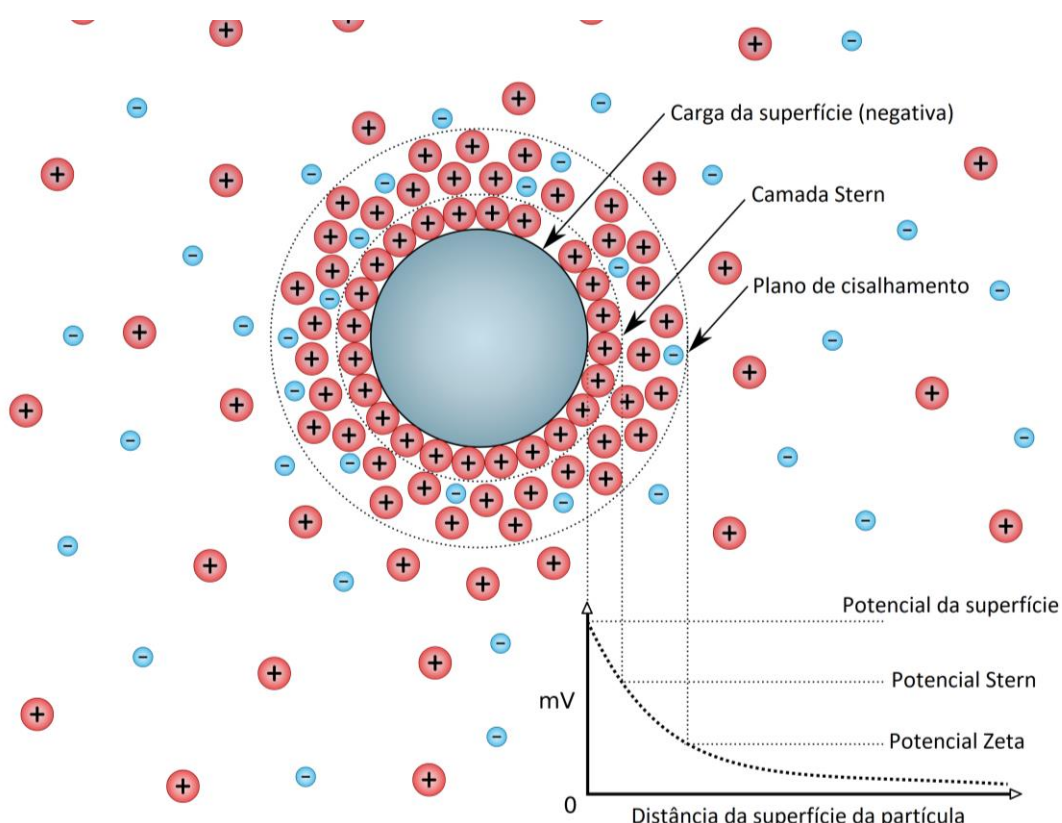


Figura 9: Diagrama de potencial zeta e plano de cisalhamento. Fonte: Adaptado do arquivo modificado e convertido para SVG por Mjones1984. Trabalho original de Larryisgood. Disponível em: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diagram_of_zeta_potential_and_slipping_planeV2.svg

As características da dupla camada elétrica da gotícula dependem do tipo e concentração dos compostos na emulsão (Machado, 2019). O estudo de Sha e Xiong sobre a estrutura e propriedades emulsificantes da legumina e vicilina do PPI demonstrou que o potencial zeta dessas proteínas apresenta valores negativos e que a vicilina apresenta menor carga em módulo (Sha, Xiong, 2022).

3.3.3. Tensão superficial e interfacial

A interface é a região que separa duas fases, em que ao menos uma delas é condensada. Quando uma das interfaces é o ar chamamos de superfície. As interfaces tem excesso de energia livre e buscam sempre ocupar a menor área possível para minimizar esse gasto energético. A tensão interfacial ocorre devido ao desequilíbrio das forças atrativas das moléculas da superfície ou interface, uma vez que elas têm maior atração pelas moléculas da própria fase. Para aumentar essa área será necessário aplicar uma força externa, gerando uma força reativa de atração na interface e, se essa for líquida, pode ser mensurada. Essa medida é representada pelo símbolo γ e a sua unidade é N/m, mas também é comum encontrarmos em mN/m (Damodaran, Parkin, Fennema, 2010; Machado, 2019).

Um dos métodos de medida da tensão superficial é o método da placa de Wilhelmy (Figura 10), que se baseia no registro da força durante a passagem da placa pela superfície ou interface. O cálculo da tensão é feito pela força máxima exercida logo antes da ruptura do filme de líquido aderido na placa, que é atado a uma balança sensível, permitindo avaliar interações intermoleculares, possíveis separações de fases e eficiência do tensoativo (Damodaran, Parkin, Fennema, 2010; Machado, 2019). Como dito anteriormente, os tensoativos auxiliam na formação da emulsão reduzindo a tensão interfacial entre a fase aquosa e a fase oleosa. Quanto mais eficiente for essa redução de tensão, menores gotas podem ser formadas, deixando a emulsão mais estável (Jarzębski, *et al.*, 2019).

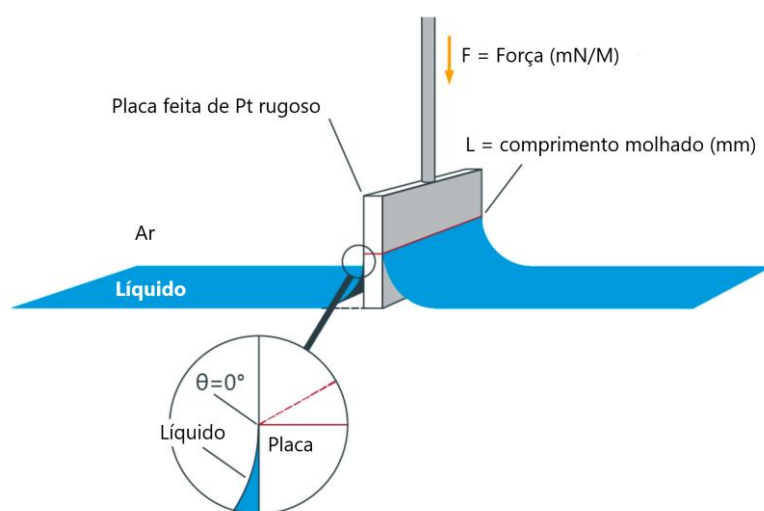


Figura 10: Diagrama esquemático do método da placa de Wilhelmy. Fonte: Adaptado de Kruss Scientific, 2023.

3.3.4. Viscosidade

Em cosméticos, os compostos doadores de viscosidade são muito utilizados para fornecer sensorial adequado e facilitar a aplicação, evitando que o produto escorra pelos dedos. Além disso, a viscosidade também pode ajudar na estabilização das emulsões. Os fenômenos de desestabilização ocorrem com o encontro das gotículas, com a viscosidade mais alta a movimentação das gotas se torna mais difícil, retardando a agregação (Barros, 2022; Machado, 2019).

3.4. Cosméticos naturais, veganos e orgânicos

O crescimento populacional acentuado dos últimos anos levou a crises socioambientais preocupantes para a sobrevivência da humanidade. Segundo o IBGE, a população das áreas urbanas do Brasil aumentou em 106 milhões de pessoas em sessenta anos, sendo que 31,7% dos domicílios não tem esgoto sanitário e, do esgoto que é coletado, mais da metade é despejado com vários resíduos orgânicos e inorgânicos na rede hidrográfica (CETESB, ABIHPEC, 2012; IBGE, 2019). Assim, tornou-se um desafio para o setor de cosméticos gerar um modelo mais sustentável e eficiente. Vários avanços começaram a ser feitos nesse sentido, incluindo a química verde na produção de cosméticos, com proposta de fórmulas mais seguras para o meio ambiente e para a saúde humana (CETESB, ABIHPEC, 2012; Santos, 2021).

Atualmente, ainda não existem regulamentações oficiais para produtos sustentáveis, já que o tópico é relativamente novo, mas existem certificações tanto para produtos acabados como para as matérias-primas. As certificadoras estabelecem critérios aos quais os produtos e suas matérias-primas devem cumprir para obter selos de certificação relacionados a produtos naturais, veganos e/ou orgânicos seguindo ISO's (Organização Internacional de Normalização, sigla do inglês *International Organization for Standardization*). Dessa forma, os conceitos podem ser padronizados (Flor, Mazin, Ferreira, 2020; IBD Certificações Ltda, 2019).

Cosméticos naturais são produtos compostos em sua maior parte por ingredientes naturais, sendo necessário que a quantidade desses ingredientes seja apresentada no rótulo na forma de porcentagem (Flor, Mazin, Ferreira, 2020). As matérias-primas naturais podem ser de origem vegetal, inorgânica-mineral ou animal (com exceções para animais vertebrados) e suas misturas. Nesse caso, substâncias orgânicas-minerais como óleo mineral não são consideradas matérias-primas

naturais. Em relação ao processamento dessas matérias-primas, são permitidos processos físicos e reações enzimáticas e microbiológicas se os microrganismos e enzimas forem encontrados na natureza, gerando produtos idênticos aos naturais (Flor, Mazin, Ferreira, 2020; IBD Certificações Ltda, 2019).

Cosméticos veganos são aqueles que não levam em sua composição nenhuma matéria-prima de origem animal, como leite, mel, cera de abelha ou lanolina, por exemplo. O produto não pode ser testado em animais e algumas certificadoras incluem essa exigência também para as matérias-primas. Por definição, um cosmético vegano pode conter matérias-primas de origem sintética (não-natural), por este motivo é necessário informar no rótulo se o produto é só natural, só vegano, ou natural e vegano, já que ambos não são sinônimos e, para isso, existem diferentes tipos de selos (Flor, Mazin, Ferreira, 2020; Franquilino, 2020).

Cosméticos orgânicos, além de serem naturais, devem seguir o Sistema Brasileiro de Avaliação da Conformidade Orgânica da Lei 10.831/2003, que dispõe sobre agricultura orgânica. A quantidade de matérias-primas orgânicas necessárias para que uma formulação cosmética ganhe este selo varia de acordo com a certificadora, sendo que cosméticos com quantidades menores que 95% podem ter o selo de “cosmético feito com ingredientes orgânicos” ao invés do selo “cosmético orgânico”. Algumas certificadoras ainda exigem o uso de pelo menos 10% de matérias-primas orgânicas dentre as matérias-primas naturais para conceder o selo “produto natural” (Flor, Mazin, Ferreira, 2020; IBD Certificações Ltda, 2019).

Os selos mais conhecidos para as categorias descritas acima são:

- Para cosméticos: Cosmos (*Cosmetic Organic Standard*) e NATRUE.
- Para matérias primas: IBD Ingredientes Naturais, IBD Certificado Orgânico, USDA Organic (*United States Department of Agriculture*) e ISO 16128.
- Para cosméticos veganos: *Cruelty Free* da PETA (*People for the Ethical Treatment of Animals*), *Certified vegan* da *Vegan Action*, SVB (Sociedade Vegetariana Brasileira).

(Flor, Mazin, Ferreira, 2020; Franquilino, 2020; IBD Certificações Ltda, 2019).

Um dos maiores desafios ao formular cosméticos naturais, veganos e orgânicos é a seleção de matérias-primas seguras que conferem qualidade sensorial adequada ao consumidor sem perder a eficácia e eficiência, pensando no processo produtivo de forma geral, respeitando o meio ambiente e a biodiversidade, o que

pode tornar o desenvolvimento desses produtos muito complexo, já que destoa das formas de produção estabelecidas por anos no setor (IBD Certificações Ltda., 2019).

3.4.1. Ingredientes naturais veganos e orgânicos

3.4.1.1. Cocoamidopropil betaína

A cocoamidopropil betaína (figura 12) é um surfactante anfótero produzido a partir de uma reação entre o óleo de coco ou o óleo de palma com dimetil aminopropilamina e ácido monocloroacético ou dimetil carboximetil betaína (BASF, 2014; IBD Certificações Ltda., 2014). Em pH médio a alto a cocoamidopropil betaína apresenta tanto carga positiva como carga negativa e em pH abaixo de 3, o nitrogênio do íon amônio quaternário torna-se protonado, tornando-o um surfactante catiônico em $\text{pH} \leq 3$ (Gholami, Golestaneh, Andalib, 2018).

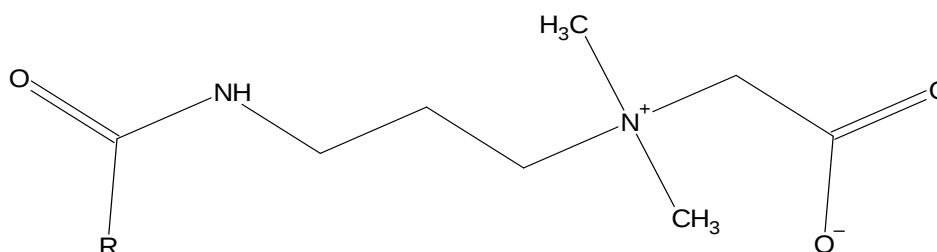


Figura 11: Estrutura molecular da Cocoamidopropil Betaína. Fonte: Adaptado de Gholami, Golestaneh, Andalib, 2018.

Como uma parte da molécula é sintética e a outra é natural esse surfactante é classificado como semi-sintético, não sendo aceito por algumas certificadoras na produção de cosméticos naturais (BASF, 2014; IBD Certificações Ltda., 2014). Contudo, esse surfactante é comprovadamente biodegradável por via aeróbica, chegando a 80-81% de biodegradação em 28 a 30 dias, sendo muito utilizado em produtos cosméticos com a informação “natural” no rótulo, mesmo que estes não tenham selos de empresas certificadoras (Merkova *et al.*, 2018).

A cocoamidopropil betaína é muito utilizada para estabilizar espumas em emulsões, reduzir a irritabilidade na pele e olhos de surfactantes primários, promover condicionamento em formulações de cosméticos para cabelo e pele e aumentar a viscosidade do produto (Danov *et al.*, 2004; Merkova *et al.*, 2018).

3.4.1.2. Glutamato dissódico de óleo de coco

Amisoft é o nome comercial do surfactante aniônico glutamato dissódico de óleo de coco ou *Disodium Cocoyl Glutamate* (figura 13) que é obtido por meio da esterificação do óleo de coco com sal a partir do glutamato. Este processo de esterificação partindo de tais matérias-primas permite que este surfactante seja considerado natural e vegano para as certificadoras, uma vez que o glutamato está presente em várias proteínas da área de alimentos e pode ser obtido pela fermentação ou hidrólise dessas proteínas. O glutamato de sódio também é utilizado na indústria alimentícia e é possível encontrar essa matéria-prima já com certificação orgânica (IBD Certificações Ltda., 2014).

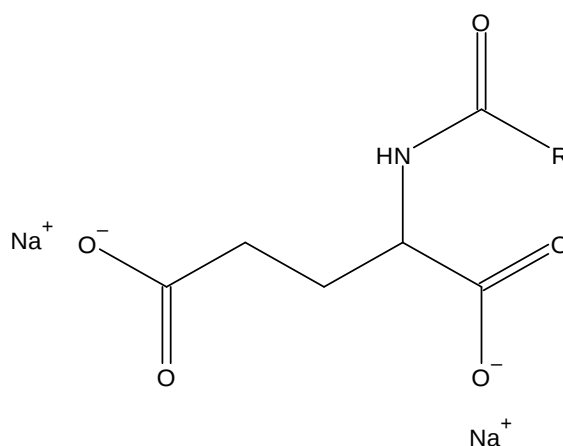


Figura 12: Estrutura molecular do Glutamato Dissódico de Óleo de Coco. O RCO representa os ácidos graxos derivados do óleo de coco. Fonte: Adaptado de Burnett, *et al.* 2017.

O Amisoft tem um bom poder de formação de espuma e detergência, sendo adequado para utilização em produtos para limpeza de peles sensíveis, como xampu e sabonetes líquidos, uma vez que também é suave e hipoalergênico. Ele também é facilmente biodegradável, uma vez que é produzido a partir de matérias-primas naturais (Sukumaran, Sugathan, Abdulhameed, 2020).

Burnett *et al.* (2017) em seu estudo sobre a segurança das alquilamidas utilizadas em cosméticos incluiu o glutamato dissódico de coco na lista dos 115 aminoácidos alquilamidas seguros nas práticas atuais de uso e concentração em cosméticos.

3.4.1.3. Cloreto de guar hidroxipropiltrimônio

N-hance é o nome comercial do Cloreto de Guar Hidroxipropiltrimônio ou *Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride*, um polímero catiônico (figura 14). É um derivado da goma guar que, por sua vez é um polissacarídeo presente no endosperma de sementes da planta guar (*Cyamopsis tetragonolobus*), amplamente utilizada como modificador de reologia em alimentos (McMullen *et al.*, 2021).

O processo de obtenção do N-hance parte da moagem das sementes de guar e purificação com dissolução, filtragem e precipitação para obtenção da goma guar. Em seguida é feita a conversão da goma guar em cloreto de guar hidroxipropiltrimônio utilizando, comumente, cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropil trimetilamônio ou cloreto de 2,3-epoxipropil trimetilamônio, porém, outras abordagens de síntese têm sido exploradas. A estrutura resultante é uma goma guar com grupos hidroxila substituídos por grupos trimetil amônio, gerando um polímero catiônico. Sendo assim, é possível obter essa matéria-prima de forma a ser aceita pelas certificadoras de produtos naturais (Barba, *et al.*, 2019; Johnson Jr, *et al.* 2015; McMullen *et al.*, 2021).

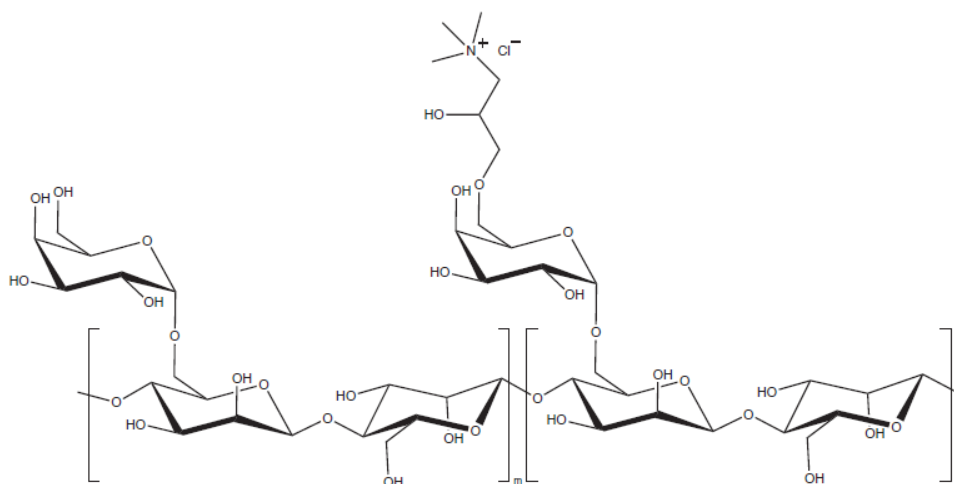


Figura 13: Estrutura molecular do Cloreto de Guar Hidroxipropiltrimônio. A subunidade m representa a goma guar nativa enquanto a subunidade n representa a porção catiônica modificada. Quanto maior a quantidade de subunidades n, maior a densidade de carga do polímero. Fonte: Mc Mullen *et al.* 2021.

O N-hance atua como intensificador de viscosidade, agente de condicionamento e agente antiestático, tendo um papel importante no desenvolvimento de produtos como xampus, sabonetes e condicionadores (Barba,

et al., 2019; Johnson Jr, *et al.* 2015; McMullen *et al.*, 2021). Tem a capacidade de adsorver na fibra capilar, que tem uma superfície carregada negativamente em pH acima do ponto isoelétrico (2,45 a 4,5), por interações eletrostáticas com os grupos amina quaternária carregadas positivamente (McMullen *et al.*, 2021).

Barba *et al.* (2019) utilizou o cloreto de guar hidroxipropiltrimônio como alternativa vegana para revestir estruturas nanolipídicas, produzindo nanolipossomas bastante revestidas sem fenômenos de agregação. Johnson *et al.* (2015), em seu estudo sobre a segurança das galactomananas utilizadas em cosméticos incluiu o cloreto de guar hidroxipropiltrimônio na lista dos ingredientes seguros nas práticas atuais de uso e concentração em cosméticos.

3.4.1.4. Óleo de jojoba

O óleo de jojoba é derivado da planta Jojoba, ou *Simmondsia chinensis*, um arbusto desértico nativo do sul dos Estados Unidos e norte do México. O arbusto e partes da planta podem ser visualizados na figura 15. A maior parte do óleo está presente nas sementes, de onde é extraído o óleo de jojoba (Gad, *et al.* 2021; Sánchez, *et al.* 2016).

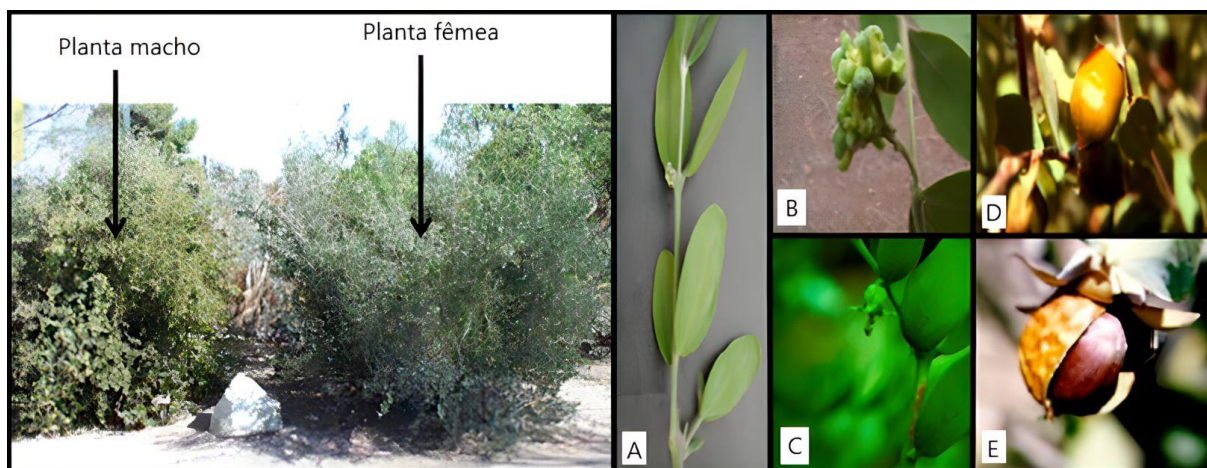
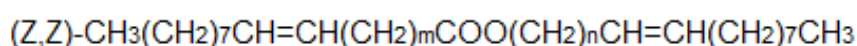


Figura 14: Fotografias da planta macho e fêmea da Jojoba (*Simmondsia chinensis*). (A) Ramo e folhas, (B) Flores masculinas, (C) Flor feminina, (D) Fruto maduro e (E) Semente de jojoba. (Fotógrafo: Eng. Nabil Elmougi, fazendas de jojoba da The Egyptian Natural Oil Company, Ismailia Desert Road, Egito). Fonte: Adaptado de Gad, *et al.* 2021.

A massa seca da semente contém aproximadamente 50% de óleo de jojoba (figura 16), que é composto de uma mistura de álcoois e ácidos monoinsaturados C₂₀ e C₂₂ (Gad, *et al.* 2021; Sánchez, *et al.* 2016). Esta composição química é

parecida com a composição do sebo produzido na pele humana, por essa razão, o óleo de jojoba é muito utilizado no setor de cosméticos em hidratantes para a pele, xampus, condicionadores, cremes de barbear, loções de bronzeamento, etc. É um óleo não comedogênico e não alergênico, de cor amarelo claro e inodoro, capaz de fornecer maciez e condicionamento à pele e aos fios de cabelo (Dréau, *et al.* 2009; Gad, *et al.* 2021; Sandha, Swami, 2009).



Óleo de Jojoba

$m = 7, 9, 11, 13$
% 11, 71, 14, 1

$n = 8, 10, 12, 14$
% 1, 44, 45, 9

Figura 15: Estrutura molecular média do óleo de jojoba. Fonte: Adaptado de Shevachman, Shani, Carti, 2004.

Além disso, o óleo de jojoba tem boa resistência à oxidação, mesmo em altas temperaturas, tendo alto ponto de ebulição e baixa reatividade química, fornecendo estabilidade às formulações (Dréau, *et al.* 2009; Shevachman, Shani, Carti, 2004). Historicamente, o óleo e a pomada de jojoba foram utilizados para tratar irritações na pele e couro cabeludo, sendo o primeiro relato de uso em 1789. Antes disso, sabe-se que nativos do México utilizavam a pomada extraída das sementes de jojoba para tratar feridas, cortes e arranhões. Sendo assim, esse óleo é adequado para formulações suaves para pele e couro cabeludo sensíveis (Gad, *et al.* 2021).

Gad *et al.* (2021) em sua revisão sobre os diversos usos do óleo de jojoba destacou o uso como emoliente em condicionadores e em preparações cosméticas para proteção dos fios contra danos causados por alisantes. De acordo com os autores, o óleo de jojoba auxilia na resistência à quebra e diminui a perda de proteína pela fibra capilar. Em testes de toxicidade, o óleo de jojoba não apresentou potencial de irritação, inflamação ou foto-toxicidade, porém pode causar irritação ocular e alergia em pessoas hipersensíveis. O estudo de Sandha & Swami (2009) demonstra como o óleo de jojoba pode auxiliar no aumento do tempo de prateleira de formulações cosméticas. Uma vez que o óleo de jojoba não oxida nem fica rançoso, sua combinação com outros óleos na formulação aumenta a vida útil do produto.

3.5. Proteínas

Proteínas são macromoléculas compostas por aminoácidos ligados por meio de ligações do tipo amida substituída. Como uma proteína pode ser composta por até 20 aminoácidos diferentes elas são chamadas de polímeros complexos ou heteropolímeros, sendo possível formar bilhões de macromoléculas diferentes pela alteração da sequência em que os aminoácidos estão ligados, da proporção de cada tipo de aminoácido e do comprimento da cadeia. Ao longo da cadeia, os resíduos dos aminoácidos que formam a estrutura da proteína podem ser hidrofílicos ou hidrofóbicos, interagindo eletrostaticamente com o meio e entre si. Dessa forma, as cadeias podem se organizar em estruturas secundárias, terciárias e quaternárias, gerando conformações espaciais tridimensionais (Contessoto *et al.*, 2018; Damodaran, Parkin, Fennema, 2010).

A estrutura nativa da proteína é a conformação na qual ela está mais termodinamicamente estável, ou seja, com a menor energia livre possível. No entanto, a conformação nativa das proteínas não é rígida, e mudanças conformacionais podem ocorrer para que a macromolécula se adapte às condições do meio. Chamamos de adaptabilidade conformacional as pequenas mudanças nas estruturas secundárias, terciárias e quaternárias, enquanto que alterações mais drásticas nessas estruturas são chamadas de desnaturação. Quando uma proteína é desnaturada ela pode perder algumas propriedades funcionais, entretanto, em algumas aplicações, a desnaturação pode ser vantajosa, melhorando propriedades emulsificantes e de formação de espuma, por exemplo (Contessoto *et al.* 2018; Damodaran, Parkin, Fennema, 2010).

Como dito anteriormente, as proteínas são macromoléculas anfifílicas, que adsorvem espontaneamente nas superfícies de água-óleo ou água-ar, tendo propriedades emulsionantes. Para adsorver na superfície, as proteínas se desdobram (desnaturação) para que os grupos hidrofílicos e hidrofóbicos fiquem posicionados na fase em que têm mais afinidade, assumindo a conformação mais termodinamicamente estável para aquele meio. Com essa nova conformação as proteínas formam membranas eletricamente carregadas, viscoelásticas e coesivas na superfície das gotas dispersas na emulsão. Tais membranas podem suportar, até certo ponto, energias térmica e mecânica (Damodaran, Parkin, Fennema, 2010; Machado, 2019).

Contudo, essas membranas são carregadas eletricamente, o que torna a emulsão formada por elas sensível a alterações de pH e força iônica. Além disso, em concentrações similares, os surfactantes são mais efetivos na diminuição da tensão interfacial do que as proteínas, já que nas proteínas os grupos hidrofílicos e hidrofóbicos estão distribuídos ao longo da macromolécula, o que torna a estrutura muito complexa, necessitando de alta flexibilidade e solubilidade para ser considerada um bom emulsificante (Damodaran, Parkin, Fennema, 2010; Machado, 2019).

Proteínas provenientes de vegetais tem sido utilizadas como alternativa para substituição das proteínas animais em formulações veganas de alimentos, cosméticos e fármacos. Essas proteínas atuam como bons encapsulantes, além de serem baratas e provenientes de fontes renováveis (Gharsallaoui *et al.*, 2009; Machado, 2019).

3.5.1. Isolado proteico de ervilha

O isolado proteico de ervilha é utilizado como substituinte de proteínas de fonte animal em emulsões alimentícias devido ao seu baixo custo, sustentabilidade e propriedades nutricionais (Zhao *et al.*, 2022). O extrato de proteína da ervilha seca é composto de 65 a 80% de proteínas globulares, principalmente vicilina e legumina (figura 11), sendo que a primeira possui uma estrutura quaternária composta por seis subunidades ligadas por ponte bissulfeto, e a segunda possui uma estrutura quaternária formada por três subunidades ligadas por interações hidrofóbicas (Machado, 2019; Sha, Xiong, 2022).

Essas proteínas globulares tem baixa solubilidade em soluções aquosas em pH neutro devido a sua estrutura tridimensional e seus pontos isoelétricos (5-6 para a legumina e 4-6 para a vicilina), sendo assim é preciso um processo de modificação estrutural antes de se preparar emulsões, a fim de expor mais grupos hidrofóbicos para interagir com as partículas de óleo da emulsão. Os métodos mais utilizados para promover esse desdobramento são alterações de pH próximo aos extremos, sonicação e aumento de temperatura (Barros, 2022; Sha, Xiong, 2022; Zhao *et al.* 2022).

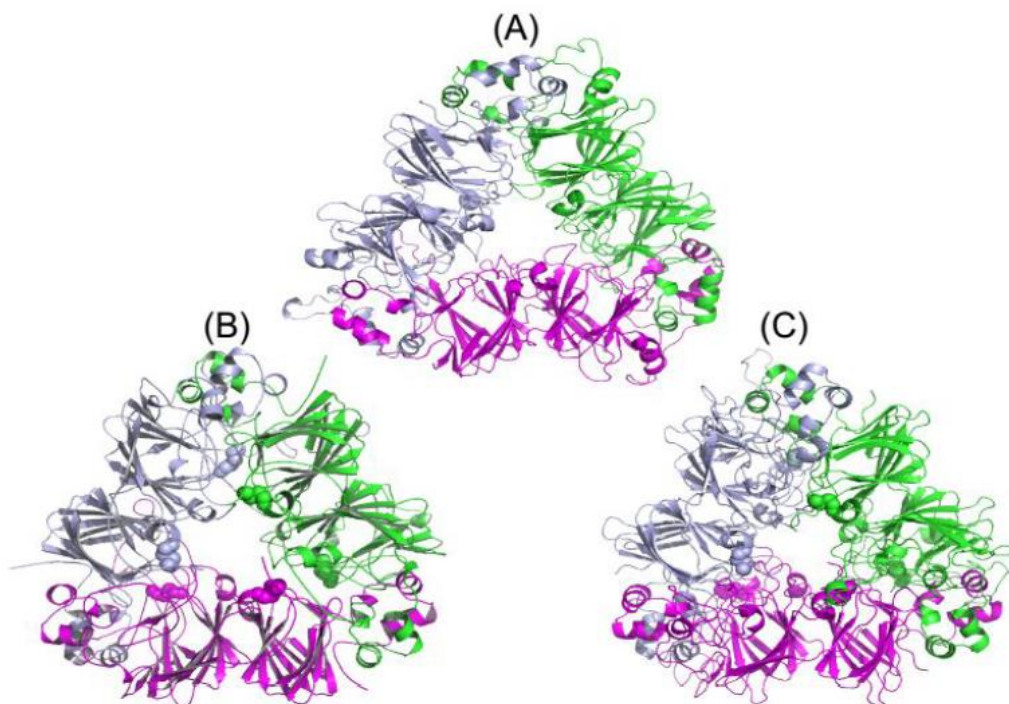


Figura 16: Estruturas previstas para as globulinas encontradas em feijão-fava. (A) Vicilina, (B) e (C) são respectivamente a legumina A e legumina B que, juntas, formam a estrutura quaternária de seis subunidades. Modelos gerados usando o SWISS-MODEL e processados com o software PyMOL.

Fonte: Warsame, O'Sullivan, Tosi, 2018.

Chao & Aluko (2018) estudaram o efeito da modificação estrutural por temperatura e alteração de pH na capacidade emulsionante e propriedades de espuma do PPI. Os resultados mostraram que a capacidade emulsionante foi positivamente afetada pelo aumento do pH, obtendo gotas menores na emulsão. Porém, o tratamento térmico entre 50-100 °C levou à diminuição da espumabilidade em todas as faixas de pH estudadas. Machado (2019), em sua dissertação de mestrado, utilizou o PPI para estabilizar emulsões de óleo de laranja sem a adição de agentes de peso, que são substâncias que reduzem a diferença de densidade entre a fase contínua e a gota, com o objetivo de evitar a separação gravitacional. Nesse estudo, as isotermas de compressão do PPI mostraram que ele forma um filme elástico que acompanha a deformação das gotas em emulsão e reduz a tensão superficial.

Com base nessa revisão bibliográfica, pode-se dizer que existe um grande potencial para o uso de proteínas de origem vegetal como emulsionantes em formulações para produtos capilares como xampus e condicionadores. A substituição de matérias-primas derivadas do petróleo é fundamental para o

desenvolvimento sustentável do mercado de cosméticos. O isolado proteico de ervilha é uma opção de baixo custo e já bastante utilizada como emulsionante na indústria de alimentos. Entretanto, não há estudos combinando as suas propriedades emulsionantes com os ingredientes de uma formulação cosmética capilar, como tensoativos aniônicos e polímeros catiônicos.

Diante disso, este trabalho visa avaliar os mecanismos de desestabilização de emulsões base para produtos capilares utilizando o isolado proteico de ervilha a fim de avaliar a sinergia do mesmo com matérias-primas naturais.

4. METODOLOGIA

Todos os ensaios apresentados a seguir foram feitos no laboratório do Instituto Senai de Inovação em Biosintéticos & Fibras – SENAI CETIQT, no Parque Tecnológico da Cidade Universitária do Rio de Janeiro, no período entre março de 2022 e março de 2023.

4.1. Testes iniciais

As formulações iniciais foram feitas com isolado proteico de ervilha (cedido para o estudo pela Faculdade de Nutrição da UFRJ e composto por uma razão Vicilina/Lignina de $1,3 \pm 0,1$) (Machado, 2019); cocoamidopropil betaína em concentração comercial (CAS n. 61789-40-0, CHEMAX, Brasil); Óleo de Jojoba (CAS n. 90045-98-0, PLANTUS, Brasil) e, como co-surfactante, foi utilizado o tensoativo sintético Tween 20 em concentração comercial (CAS n. 9005-64-5, OXITENO, Brasil). A água ultrapura foi obtida pelo sistema de purificação Milli-Q Elix® Technology Inside (MERCK).

4.1.1. Concentração dos tensoativos

Inicialmente, foram feitos testes para determinar a melhor concentração dos tensoativos utilizando como base a formulação para xampus. Nesses testes o pH foi ajustado para próximo de 7,00.

As composições das formulações avaliadas são apresentadas no quadro 1. As concentrações dos tensoativos primário e secundário (co-surfactante) foram inicialmente baseadas no artigo de Madureira *et al.* (2020) para xampus, alternando a concentração dos dois tensoativos utilizados para verificar o efeito sinérgico entre eles na estabilidade da emulsão. Para preparar 50 g de emulsão, a água, a cocoamidopropil betaína e o tween 20 foram pesados e homogeneizados sob agitação magnética em temperatura ambiente. Em seguida, o pH das amostras foi ajustado com solução de NaOH 5%. Após o ajuste de pH, o PPI foi adicionado e, para desfazer os grânulos, utilizou-se agitação magnética em temperatura ambiente. Para realizar a dispersão do PPI na fase aquosa foi utilizado o sonicador Sonics Vibra Cell modelo VCX750, 750 watts (SONICS & MATERIALS, INC.). Todos os preparos utilizando ultrassom foram feitos em banho de gelo, temperatura máxima de 35 °C e amplitude de 50%. Nos testes iniciais não foi utilizado pulso. No primeiro teste, a dispersão do PPI foi feita com sonicação por 2 min.

Em seguida adicionou-se o óleo de jojoba e o preparo da emulsão foi realizado com sonicação por 3 min. As emulsões foram vertidas em provetas de 10 mL para se observar a estabilidade ao longo do tempo.

Quadro 1: Formulações iniciais para o teste de concentração dos tensoativos.

Ensaio	Composição
1	15% Cocoamidopropil betaina 5% Tween 20 0,5% PPI 5% Óleo de jojoba q.s.p. NaOH 5% q.s.p. Água ultrapura pH ~ 7,0
2	5% Cocoamidopropil betaina 15% Tween 20 0,5% PPI 5% Óleo de jojoba q.s.p. NaOH 5% q.s.p. Água ultrapura pH ~ 7,0
3	10% Cocoamidopropil betaina 10% Tween 20 0,5% PPI 5% Óleo de jojoba q.s.p. NaOH 5% q.s.p. Água ultrapura pH ~ 7,0

4.1.2. Concentração de PPI

No segundo teste, a concentração de PPI foi reduzida. Manteve-se a alternância entre tensoativo primário e secundário e o ajuste de pH. As composições das formulações avaliadas são apresentadas no quadro 2.

Para preparar 50 g de emulsão a água, a cocoamidopropil betaína e o tween 20 foram pesados e homogeneizados sob agitação magnética em temperatura ambiente. Em seguida, o pH das amostras foi ajustado com solução de NaOH 5%. Após o ajuste de pH adicionou-se o PPI sob agitação magnética em temperatura ambiente para remoção dos grumos e dispersão com sonicação por 2 min. O óleo

de jojoba foi adicionado em seguida e o preparo da emulsão foi realizado com sonicação por 3 min. As emulsões foram vertidas em provetas de 10 mL para se observar a estabilidade ao longo do tempo.

Quadro 2: Formulações iniciais para o teste de concentração de PPI.

Ensaio	Composição
4	15% Cocoamidopropil betaina 5% Tween 20 0,25% PPI 5% Óleo de jojoba q.s.p. NaOH 5% q.s.p. Água ultrapura pH ~ 7,0
5	5% Cocoamidopropil betaina 15% Tween 20 0,25% PPI 5% Óleo de jojoba q.s.p. NaOH 5% q.s.p. Água ultrapura pH ~ 7,0
6	10% Cocoamidopropil betaina 10% Tween 20 0,25% PPI 5% Óleo de jojoba q.s.p. NaOH 5% q.s.p. Água ultrapura pH ~ 7,0

4.1.3. Potencial zeta, tamanho de partícula e estabilidade por SMLS

A formulação que apresentou a menor separação no teste anterior foi formulada novamente para a análise de potencial zeta e tamanho de partícula no analisador de partículas Litesizer 500 (ANTON PAAR) e de estabilidade no Turbiscan® Tower (FORMULACTION) mantendo a forma de preparo conforme descrito acima.

Para as análises de potencial zeta e tamanho de partícula, uma alíquota de 200 µL foi diluída em balão volumétrico de 10,00 mL, obtendo-se uma solução de

2% (v/v) da amostra. A análise de estabilidade no Turbiscan® foi feita em triplicata, com varredura de 1 h a 25 °C, gerando um número de varreduras igual a 61.

A figura 17 resume os testes realizados nos tópicos 4.1.1 a 4.1.3.

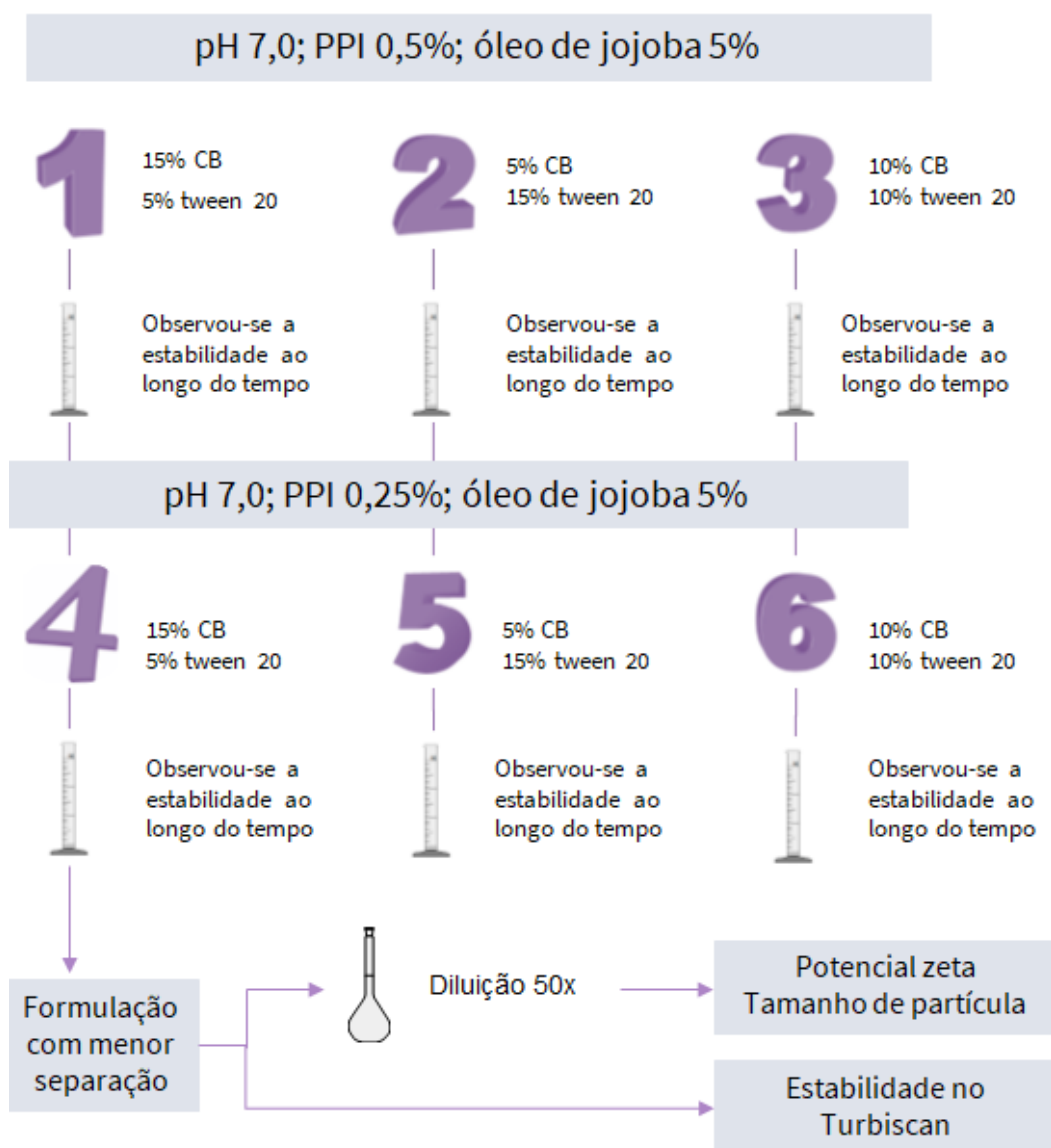


Figura 17: Esquema dos testes iniciais utilizados para determinar a concentração dos tensoativos cocoamidopropil betaína (CB) e tween 20 e, concentração do PPI. A formulação com menor separação foi utilizada para análises de potencial zeta, tamanho de partícula e estabilidade no Turbiscan®.

4.1.4. Estabilidade do PPI na formulação

A fim de investigar as condições que poderiam trazer estabilidade para o PPI na emulsão, testes de potencial zeta do PPI, reajuste de pH e tensão interfacial com

óleo de jojoba foram realizados (figura 18). Os procedimentos serão descritos nos subtópicos seguintes.



Figura 18: Esquema das análises realizadas para determinar a melhor condição para a estabilidade do PPI na formulação.

4.1.4.1. Potencial zeta do PPI

Primeiramente mediu-se o potencial zeta da solução ácida de PPI. Para isso foi preparada uma dispersão ajustando o pH da água ultrapura para próximo de 3,00 com solução de HCl 1,7% e adicionando 1,1% de PPI na solução ácida. A mistura foi homogeneizada sob agitação magnética em temperatura ambiente. Em seguida realizou-se a dispersão do PPI com sonicação por 4 min, aumentando o tempo, uma

vez que havia sedimentação nos testes anteriores. Por fim, realizou-se uma diluição de 50 vezes, obtendo-se uma solução de 2% (v/v) da amostra para a análise do potencial zeta.

4.1.4.2. Preparo da emulsão com reajuste de pH

Foi proposto preparar a dispersão do PPI em pH próximo a 3,00, no qual o PPI seria mais solúvel, adicionar os tensoativos, o óleo e emulsionar. O pH seria então ajustado para entre 5,50 e 6,00, que é a faixa ideal para xampu, para verificar se a emulsão permaneceria estável.

A emulsão foi formulada com 15% de cocoamidopropil betaína, 5% de tween 20, 0,25% de PPI, 5% de óleo de jojoba e água ultrapura suficiente para 100%. A água e os tensoativos foram pesados e misturados em temperatura ambiente. O pH foi ajustado para 3,05 com solução de HCl 1,7%, e o PPI foi adicionado, homogeneizado sob agitação magnética em temperatura ambiente e sonicado por 4 min. O óleo de jojoba foi adicionado e, para formação da emulsão, a mistura foi sonicada por 8 min. O tempo de sonicação para formação da emulsão foi aumentado para verificar se haveria aumento de estabilidade. O pH da emulsão ao final da preparação era de 3,06, e foi ajustado para 5,74 utilizando solução de NaOH 5%. Foi realizada uma diluição de 50 vezes para a análise do potencial zeta da emulsão.

4.1.4.3. Tensão interfacial

A tensão interfacial entre o óleo de jojoba e a fase aquosa contendo 15% de cocoamidopropil betaína, 5% de tween 20 e 0,25% de PPI, com o pH ajustado para 3,05 foi determinada. O preparo da fase aquosa foi feito seguindo o mesmo procedimento do preparo da emulsão, porém sem a etapa de adição do óleo. Também foi medida a tensão interfacial entre o óleo de jojoba e a fase aquosa sem adição de PPI, para avaliar o efeito deste na fase aquosa. As análises foram realizadas utilizando o Tensiômetro Force Tensiometer K100 (KRÜSS) no método da placa de Wilhelmy.

4.1.5. Planejamento fatorial completo com ponto central

4.1.5.1. Planejamento fatorial 2^3 com ponto central

Selecionou-se a formulação com menor separação nos testes (item 5.1.2) para ser o ponto central do planejamento fatorial 2^3 com ponto central (quadro 3) com o PPI, tween 20 e cocoamidopropil betaina como fatores do planejamento.

Quadro 3: Níveis dos fatores avaliados do planejamento fatorial 2^3 com ponto central.

Fator	Níveis		
	Baixo (-1)	Ponto central (0)	Alto (+1)
PPI	0,10%	0,25%	0,40%
Tween 20	1,00%	5,00%	9,00%
Cocoamidopropil Betaina	5,00%	15,00%	25,00%

Quantidade de óleo de jojoba = 5%, pH = 3,0.

A matriz é apresentada na tabela 1. A quantidade de óleo de jojoba foi fixada em 5% e água ultrapura suficiente para 100%.

Água ultrapura, tween 20 e cocoamidopropil betaina foram pesados e misturados sob agitação magnética em temperatura ambiente. O pH foi ajustado para próximo de 3,00 com solução de HCl 1,7%. O PPI foi pesado e adicionado a fase aquosa, homogeneizado sob agitação magnética em temperatura ambiente, em seguida foi disperso com sonicação por 4 min.

Tabela 1: Matriz do planejamento 2^3 com ponto central nos níveis descritos no quadro 3.

Ensaio	PPI	Tween 20	Cocoamidopropil Betaina
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	+1
3	-1	+1	-1
4	-1	+1	+1
5	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1
7	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1
PC	0	0	0
PC	0	0	0
PC	0	0	0

O óleo de jojoba foi pesado e a emulsão foi preparada com sonicação por 8 min. Para acompanhar a estabilidade, 10 mL de emulsão foram vertidos em uma proveta. Foi realizada uma diluição de 50 vezes para medir o potencial zeta.

Para as análises estatísticas foi realizada a média da triplicata do potencial Zeta e o cálculo do teor de desestabilização (TD) foi calculado de acordo com a equação abaixo. Os resultados foram analisados no programa StatSoft Statistica® 12.5.

$$TD = \frac{(\text{volume separado} \times 100)}{(\text{volume de óleo em 10 mL})}$$

4.1.5.2. Planejamento fatorial 2² com ponto central

De acordo com o observado no primeiro planejamento experimental, decidiu-se realizar um segundo planejamento. Neste, a quantidade de óleo de jojoba foi fixada em 5%, a de PPI em 0,1%, já que no nível alto do primeiro planejamento houve sedimentação, e água ultrapura suficiente para 100%. A faixa de cocoamidopropil betaína foi mantida, já que os resultados para potencial zeta e teor de desestabilização foram divergentes, e a concentração de tween 20 foi reduzida, já que os efeitos foram significativos para o nível baixo. Os níveis dos fatores são apresentados no quadro 4.

Quadro 4: Níveis dos fatores avaliados do planejamento fatorial 2² com ponto central.

Fator	Níveis		
	Baixo (-1)	Ponto central (0)	Alto (+1)
Tween 20	0,5%	1,0%	1,5%
Cocoamidoprobil Betaina	5,0%	15,0%	25,0%

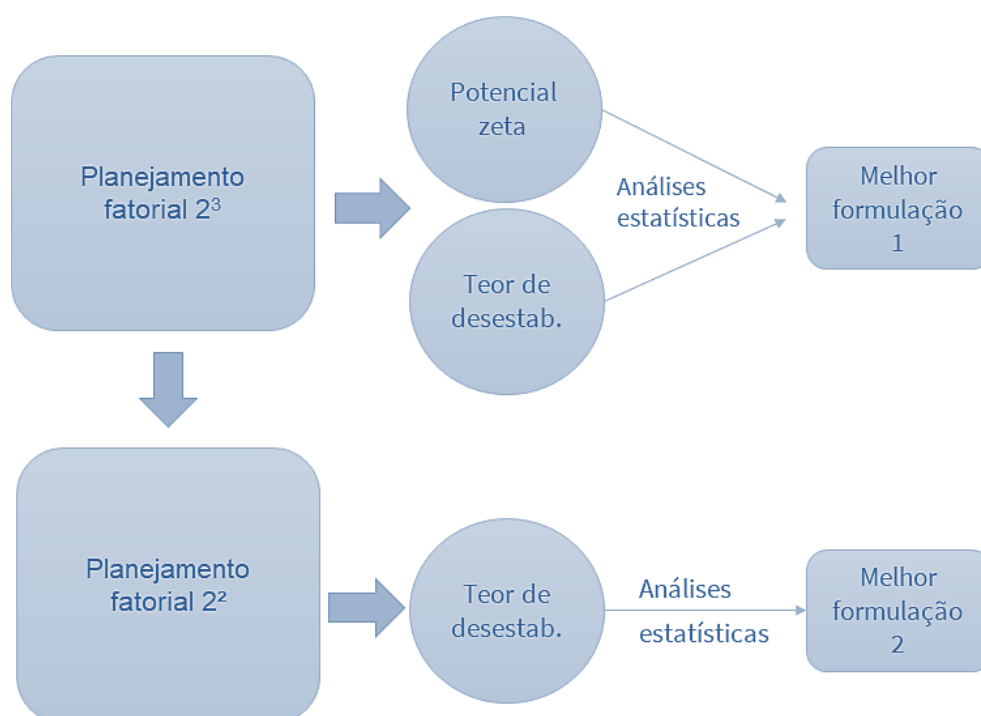
Quantidade de óleo de jojoba = 5%, PPI = 0,1%, pH = 3,0.

A matriz do planejamento 2² com ponto central é apresentada na tabela 2. Água ultrapura, tween 20 e cocoamidopropil betaína foram pesados e misturados sob agitação magnética em temperatura ambiente. O pH foi ajustado para próximo de 3,00 como no planejamento anterior.

Tabela 2: Matriz do planejamento 2^2 com ponto central nos níveis descritos no quadro 4.

Ensaio	Tween	Cocoamidopropil
	20	Betaina
1	-1	-1
2	-1	+1
3	+1	-1
4	+1	+1
PC	0	0
PC	0	0
PC	0	0

O preparo dos ensaios e cálculos foram realizados conforme o item 4.1.5.1. O esquema da figura 19 detalha o processo de seleção das duas formulações mais estáveis.

**Figura 19:** Esquema das análises realizadas nos planejamentos fatoriais.

4.1.5.3. Estabilidade de espuma

As formulações mais estáveis dos planejamentos fatoriais foram testadas em relação a estabilidade da espuma no pH 3,00, em que foram formuladas, e no pH entre 5,50 e 6,00, que seria o pH ideal para o produto. O quadro 5 apresenta os detalhes do teste.

Quadro 5: Parâmetros utilizados para o teste de estabilidade de espuma.

Ensaio	1	2	3	4
pH	Próximo de 3,00		Entre 5,50 e 6,00	
Fórmula	0,1% PPI 1,0% tween 20 5,0% cocoamidopropil betaína 5,0% óleo de jojoba e q.s.p. água ultrapura	0,1% PPI 0,5% de tween 20 5,0% cocoamidopropil betaína 5,0% de óleo de jojoba e q.s.p. água ultrapura	0,1% PPI 1,0% tween 20 5,0% cocoamidopropil betaína 5,0% óleo de jojoba e q.s.p. água ultrapura	0,1% PPI 0,5% de tween 20 5,0% cocoamidopropil betaína 5,0% de óleo de jojoba e q.s.p. água ultrapura

Foram formulados 250 mL de cada emulsão e o pH da fase aquosa foi ajustado utilizando as soluções de HCl 1,7% e NaOH 10,0%. A dispersão do PPI e o preparo das emulsões foram feitos por sonicação com amplitude de 50%, 4 min para a dispersão e 8min para a emulsão.

Em seguida, a emulsão foi levada ao Ultra-Turrax® modelo T50 digital (IKA) e agitada por 1 min e 30 seg a 14800 rpm. Após a agitação, a emulsão com a espuma formada foi vertida em uma proveta de 500,00 mL. O volume da espuma foi acompanhado até que a mesma se desfizesse completamente.

4.1.5.4. Teste de desestabilização em centrífuga

Para avaliar a influência do pH na estabilidade das emulsões foram formuladas 50 g da emulsão mais estável de cada planejamento, seguindo o mesmo procedimento citado anteriormente. O pH da fase aquosa foi ajustado para próximo de 3,00, 4,00, 5,00, 6,00 e 7,00 com soluções de NaOH 10% e HCl 1,7%. Em seguida, 10 mL das emulsões foram vertidas em tubos Falcon. Os tubos foram centrifugados na Centrífuga Heraeus Megafuge 8R (THERMOFISHER) a 3500 rpm por 1 min, 2 min e 5 min para cada formulação e cada pH.

Em seguida outros quatro tubos foram levados à centrífuga, os dois primeiros contendo as fases aquosas das formulações que continham água ultrapura, tween 20, cocoamidopropil betaina e PPI nas concentrações das emulsões mais estáveis dos planejamentos. O terceiro tubo continha uma solução de PPI em água ultrapura. As soluções tiveram o pH ajustado entre 5,50 e 6,00. O quarto tubo continha óleo de

jojoba puro. Os tubos foram levados à centrífuga por 5 min a 3500 rpm. O aspecto final das soluções foi observado (figura 20).

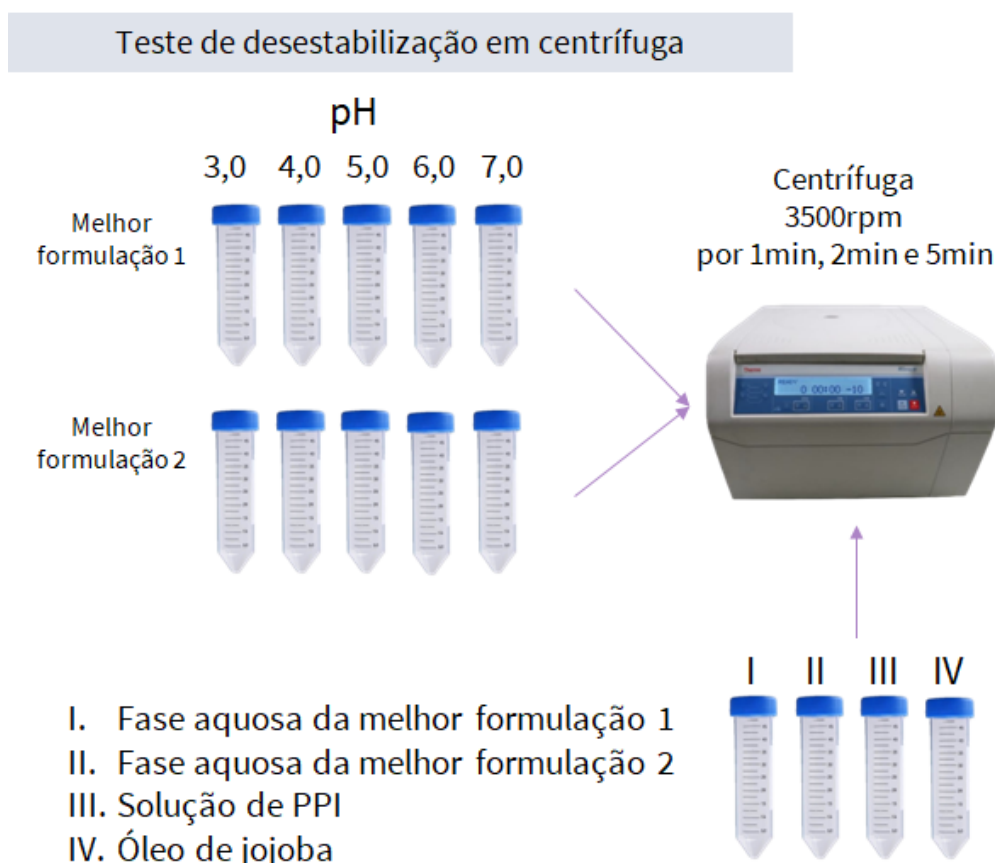


Figura 20: Esquema da análise de desestabilização em centrífuga.

4.2. Análise das formulações naturais

Na segunda fase dos experimentos continuou-se o estudo de formulações estáveis para xampus, tendo por base os resultados obtidos com as formulações preparadas nos testes preliminares. Desta forma, manteve-se a cocoamidopropil betaína como co-surfactante semi-natural e acrescentou-se o surfactante natural glutamato dissódico de óleo de coco Amisoft ECS-22 SB (CAS n. 68187-30-4, NACIONAL, Brasil), eliminando o surfactante sintético tween 20 na segunda fase dos experimentos. Uma formulação base para condicionadores foi também avaliada, utilizando o polímero catiônico cloreto de guar hidroxipropiltrimônio N-hance 3198 (CAS n. 7732-18-5 ASHLAND, EUA). Como a proposta da segunda fase era trabalhar com as formulações mais próximas do apelo natural, para o ajuste de pH

foi utilizado uma solução de ácido cítrico 1 mol/L preparada com água ultrapura e ácido cítrico 99% (CAS n. 77-92-9, SIGMA-ALDRICH, Brasil).

A etapa de suspensão do PPI teve o procedimento alterado para tentar alcançar maior estabilidade da emulsão. Água ultrapura e PPI foram pesados e misturados sob agitação magnética e aquecimento de 85 °C por 5 min. Aguardou-se até que a solução voltasse à temperatura ambiente e, em seguida, foi feita a dispersão com ultrassom por 5 minutos e pulso de 5 segundos. Todos os preparos com ultrassom foram feitos em banho de gelo, temperatura máxima de 35 °C e amplitude de 50%. Para separar a parte do PPI que permaneceu insolúvel após a sonicação, a solução foi centrifugada a 10.000 g por 10 min (Sha e Xiong, 2022; Zhi *et al.* 2022). Esse procedimento foi realizado mantendo as proporções de PPI e água ultrapura descrita para cada uma das formulações a seguir.

4.2.1. Planejamento fatorial completo com ponto central

Foram preparados 50 g de emulsão para cada ponto do planejamento. As faixas de concentração dos planejamentos para xampu (quadro 6) foram baseadas nas concentrações dos principais componentes dos xampus abordadas no trabalho de Madureira *et al.* (2020). As faixas de concentração dos planejamentos para condicionador (quadro 7) foram baseadas nas concentrações dos principais componentes dos condicionadores abordadas no trabalho de Amiralian e Fernandes (2020). As respostas do planejamento foram analisadas no programa StatSoft Statistica® 12.5.

4.2.1.1. Planejamento para formulação base de xampu

Foi preparada a solução de PPI como descrito anteriormente com a concentração fixada em 0,1% de acordo com os resultados obtidos nos testes iniciais. O Amisoft foi utilizado como surfactante primário e o cocoamidopropil betaína como secundário, e foram testados nas concentrações com o nível baixo do surfactante secundário em 0% para testar a formulação 100% natural (quadro 6).

Quadro 6: Níveis dos fatores avaliados do planejamento fatorial 2^2 com ponto central para o xampu.

Fator	Níveis		
	Baixo (-1)	Ponto central (0)	Alto (+1)
Amisoft	8,0%	10,0%	12,0%
Cocoamidoprobil Betaina	0,0%	2,5%	5,0%

Quantidade de óleo de jojoba = 5%, PPI = 0,1%, pH = 5,5 – 6,0.

Os tensoativos foram adicionados à dispersão de PPI e homogeneizados sob agitação magnética em temperatura ambiente, formando a fase aquosa. A matriz do planejamento é apresentada na tabela 3.

Tabela 3: Matriz do planejamento 2^2 com ponto central para o xampu com os níveis descritos no quadro 6.

Ensaio	Amisoft	Cocoamidopropil Betaina
1	-1	-1
2	-1	+1
3	+1	-1
4	+1	+1
PC	0	0
PC	0	0
PC	0	0

O pH da fase aquosa foi medido e, em seguida, ajustado entre 5,50 e 6,00 com solução de ácido cítrico 1 mol/L. Em seguida, 5% de óleo de jojoba foi adicionado e a emulsão formada com ultrassom por 8 min sem pulso.

Verteu-se uma parte das emulsões em proveta de 10 mL para acompanhar a estabilidade por 24 hs. Foi calculado o TD. Diluiu-se 200 µL de emulsão em balão volumétrico de 10,00 mL para medir potencial Zeta e tamanho de partícula.

O planejamento foi refeito sem a etapa de ajuste de pH.

4.2.1.2. Planejamento para formulação base de condicionador

No planejamento de condicionador foi testado o PPI como emulsionante e o N-Hance como condicionante. A quantidade de óleo de jojoba foi fixada em 5%. Foi preparada a solução de PPI como descrito anteriormente com as concentrações apresentadas no quadro 7.

Quadro 7: Níveis dos fatores avaliados do planejamento fatorial 2^2 com ponto central para o condicionador.

Fator	Níveis		
	Baixo (-1)	Ponto central (0)	Alto (+1)
PPI	1,0%	3,5%	6,0%
N-Hance	1,0%	2,0%	3,0%

Quantidade de óleo de jojoba = 5%, pH ~ 3,7.

O polímero catiônico N-Hance foi adicionado à dispersão, também nas concentrações do planejamento, e homogeneizado sob agitação magnética em temperatura ambiente. Foi formada então a fase aquosa.

O pH da fase aquosa foi medido e, em seguida, ajustado para próximo de 3,7 com solução de ácido cítrico 1 mol/L. A matriz do planejamento é apresentada na tabela 4.

Tabela 4: Matriz do planejamento 2^2 com ponto central para o condicionador com os níveis descritos no quadro 7.

Ensaio	PPI	N-Hance
1	-1	-1
2	-1	+1
3	+1	-1
4	+1	+1
PC	0	0
PC	0	0
PC	0	0

Em seguida o óleo de jojoba foi adicionado e a emulsão formada com ultrassom por 8 min sem pulso.

A estabilidade da emulsão foi acompanhada em béquer de 100 mL, uma vez que não foi possível verter a emulsão em uma proveta devido à alta viscosidade. Foi realizada a pesagem de 200 µg da emulsão, que foi utilizada no preparo da solução em um balão volumétrico de 10,00 mL para a medição do potencial zeta e do tamanho de partícula.

O planejamento foi refeito sem a etapa de ajuste de pH.

Com as formulações mais estáveis selecionadas, foram realizadas as análises físico-químicas dos tópicos a seguir (figura 21).

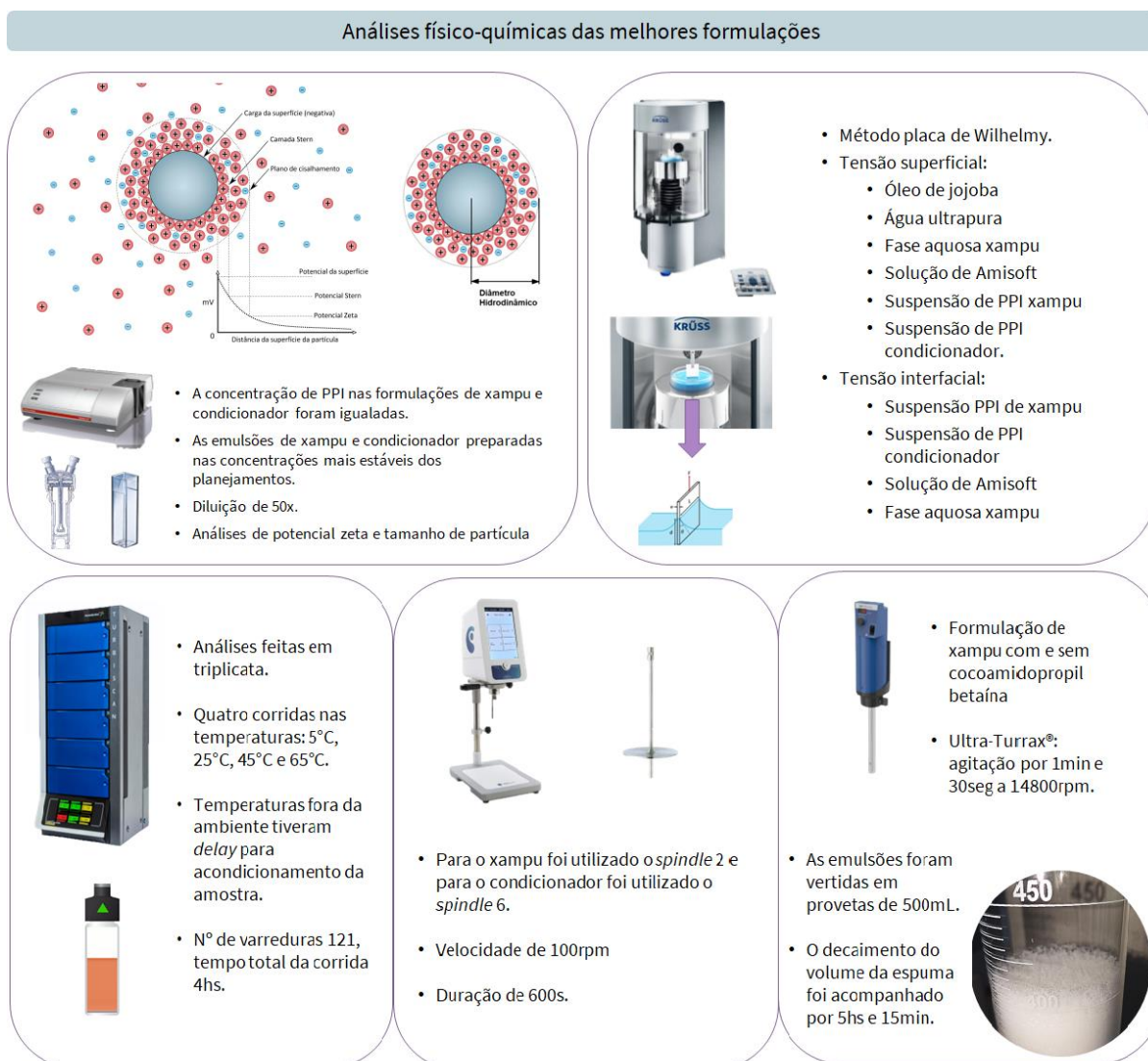


Figura 21: Esquema das análises físico-químicas realizadas nas melhores formulações dos planejamentos fatoriais.

4.2.2. Potencial zeta e tamanho de partícula

Uma vez que o PPI se mostrou estável nas formulações de xampu, decidiu-se igualar a concentração deste à formulação de condicionador, elevando a concentração no xampu para 1%.

A emulsão mais estável para xampu foi formulada com o aumento da concentração de PPI seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente, com ajuste de pH entre 5,50 e 6,00. Em seguida, verteu-se 10 mL de emulsão em uma proveta para acompanhar a estabilidade por 24 hs. Diluiu-se 200 µL de emulsão em balão volumétrico de 10,00 mL para medir o potencial zeta e o tamanho de partícula.

A formulação mais estável do planejamento para condicionador também foi formulada e analisada em relação ao potencial zeta e tamanho de partícula, sem nenhuma modificação, para comparar com a formulação de xampu.

4.2.3. Tensão superficial e interfacial

Foi utilizado o tensiômetro Force Tensiometer K100 (KRÜSS) no método da placa de Wilhelmy para medir a tensão superficial do óleo de jojoba, da água ultrapura, da fase aquosa do xampu, da solução de Amisoft e da suspensão de PPI na proporção para xampu e condicionador.

A tensão interfacial com o óleo de jojoba foi avaliada para a água ultrapura, para as suspensões de PPI na proporção para xampu e condicionador, e para a fase aquosa de xampu e solução de Amisoft.

Não foi possível medir a tensão superficial e interfacial com a fase aquosa do condicionador uma vez que ao adicionar o N-Hance, a viscosidade da solução aumentava, o que poderia interferir no resultado da força medida pela placa.

4.2.4. Estabilidade por SMLS

As formulações mais estáveis dos planejamentos tiveram a estabilidade analisada no Turbiscan® nas temperaturas 5 °C, 25 °C, 45 °C e 65 °C. Para isso, foram formuladas as emulsões em triplicata, as células da triplicata do xampu e do condicionador foram inseridas no equipamento e a temperatura da torre ajustada para a temperatura de análise, sendo assim, foram feitas quatro corridas. Para as corridas feitas fora da temperatura ambiente, foi adicionado um *delay* no início da leitura para o acondicionamento da amostra na temperatura de análise. O tempo total de análise foi de 4hs, gerando um número de varreduras foi igual a 121 por corrida.

4.2.5. Viscosidade

As formulações mais estáveis dos planejamentos foram analisadas quanto à viscosidade no viscosímetro First Touch Viscometer (LAMY RHEOLOGY INSTRUMENTS). As análises foram realizadas à temperatura ambiente. Para o xampu foi utilizado o *spindle* 2 e para o condicionador o *spindle* 6. A escolha do *spindle* foi feita de acordo com a resposta do equipamento para o torque. Amostras pouco viscosas necessitam de um *spindle* com diâmetro maior para alcançar o

requisito de torque do equipamento, enquanto amostras muito viscosas necessitam de um *spindle* com diâmetro menor. As análises foram feitas em velocidade de 100 rpm e duração de 600 seg.

4.2.6. Estabilidade de espuma

A estabilidade da espuma do xampu foi analisada pelo mesmo método descrito no item 5.1.5.3. Foi selecionada a formulação mais estável que continha somente Amisoft como tensoativo e a mais estável que continha a combinação de Amisoft com cocoamidopropil betaína para verificar o efeito deste último na qualidade da espuma.

Sendo assim, foram preparados 200 mL de cada amostra. Em seguida as emulsões foram levadas ao Ultra-Turrax® modelo T50 digital (IKA) e agitadas por 1 min e 30 seg a 14800 rpm. Após a agitação, as emulsões foram vertidas em provetas de 500 mL. O decaimento do volume da espuma foi acompanhado por 5 h e 15 min.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Testes iniciais

5.1.1. Concentração dos tensoativos e do PPI

Para os primeiros testes foi proposto trabalhar com pH próximo a 7,00, no qual a cinética de adsorção do óleo pelo PPI é mais rápida e o ponto isoelétrico do PPI (4,3) está mais distante (Gharsallaoui *et al.* 2009). O primeiro teste foi feito com concentração de PPI 0,5% e percebeu-se que com a sonicação a emulsão se formava rapidamente e não havia separação logo após o fim do tratamento. As emulsões foram vertidas em provetas de 10 mL e após uma hora já havia uma pequena separação. Ao observar as provetas após duas horas, o ensaio 2 foi o que apresentou a maior separação dentre as três formulações testadas, o ensaio 1 foi o que apresentou a menor clarificação, apesar de ter apresentado separação similar ao ensaio 3 (figura 22). Todos os ensaios apresentaram sedimentação de PPI no fundo das provetas, por este motivo o teste seguinte foi realizado com concentração menor de PPI.

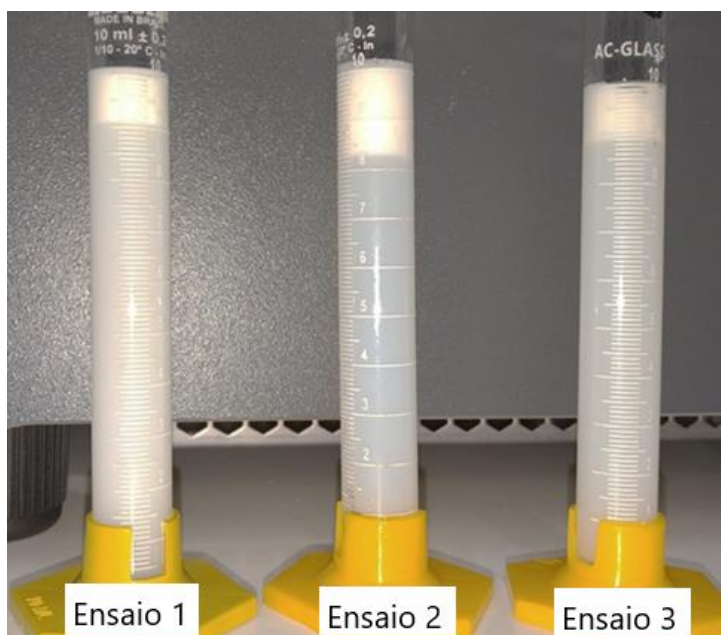


Figura 22: Formulações iniciais para o teste de concentração dos tensoativos após 2h. (Ensaio 1): 15% Cocoamidopropil betaína, 5% Tween 20, 0,5% PPI, 5% Óleo de jojoba, q.s.p. pH ~ 7,0 NaOH 5%, q.s.p. Água ultrapura. (Ensaio 2): 5% Cocoamidopropil betaína, 15% Tween 20, 0,5% PPI, 5% Óleo de jojoba, q.s.p. pH ~ 7,0 NaOH 5%, q.s.p. Água ultrapura. (Ensaio 3): 10% Cocoamidopropil betaína, 10% Tween 20, 0,5% PPI, 5% Óleo de jojoba, q.s.p. pH ~ 7,0 NaOH 5%, q.s.p. Água ultrapura.

No segundo, além de reduzir a concentração de PPI, o tempo de agitação também foi reduzido, pois no primeiro teste os ingredientes homogeneizaram facilmente. Ainda foi observada a separação de fases, porém em menor volume (Figura 23). Isso se deve provavelmente ao fato de que o segundo teste ficou em repouso por mais tempo, permitindo que os fenômenos de cremação e clarificação ocorressem por completo. Ao analisar o primeiro teste 2 h após o preparo possivelmente observamos uma condição entre as etapas 5 e 6 da figura 24, que ilustram o fenômeno de cremação ao longo do tempo.

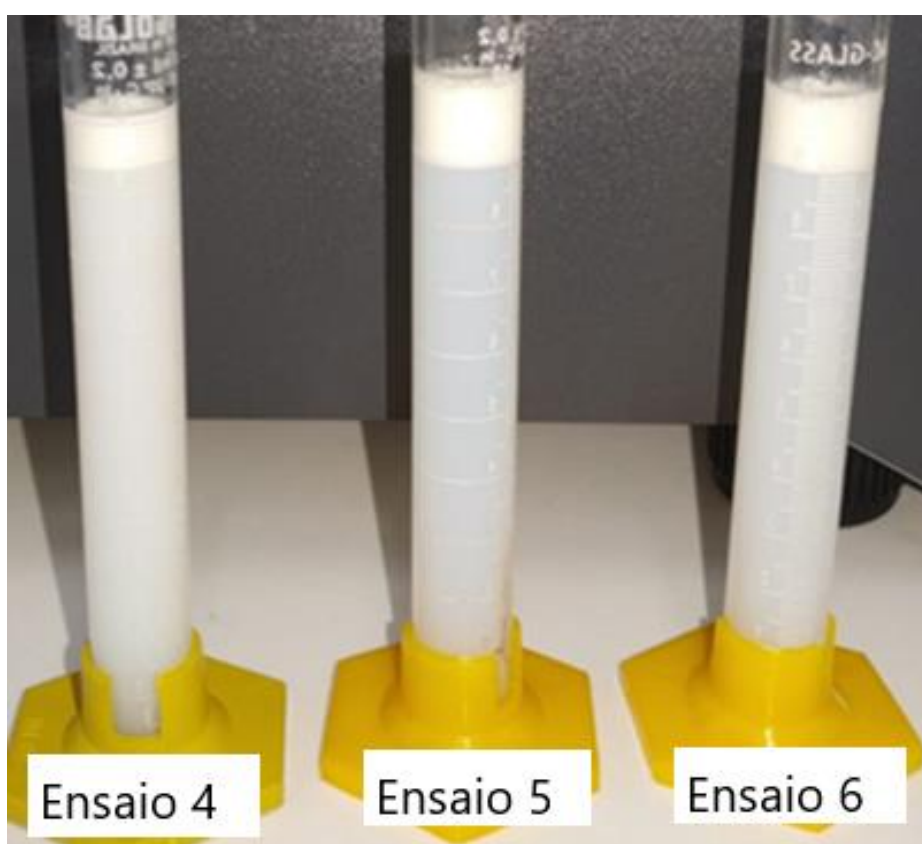


Figura 23: Formulações iniciais para o teste de concentração do PPI após 72h (Ensaio 4): 15% Cocoamidopropil betaína, 5% Tween 20, 0,25% PPI, 5% Óleo de jojoba, q.s.p. NaOH 5%, q.s.p. Água ultrapura e pH ~ 7,0. (Ensaio 5): 5% Cocoamidopropil betaína, 15% Tween 20, 0,25% PPI, 5% Óleo de jojoba, q.s.p. NaOH 5%, q.s.p. Água ultrapura e pH ~ 7,0. (Ensaio 6): 10% Cocoamidopropil betaína, 10% Tween 20, 0,25% PPI, 5% Óleo de jojoba, q.s.p. NaOH 5%, q.s.p. Água ultrapura e pH ~ 7,0.

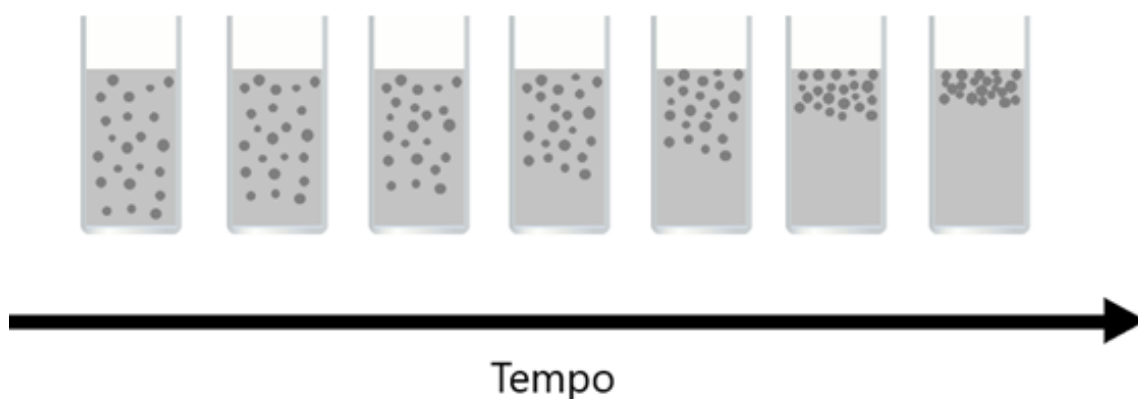


Figura 24: Esquema do fenômeno de cremação ao longo do tempo.

O ensaio 4 continha as mesmas concentrações de tensoativo que o ensaio 1 e permaneceu sendo a formulação com menor clarificação. Mesmo com a diminuição do PPI na fórmula ainda houve instabilidade deste na emulsão. Nos testes seguintes emulsões com as concentrações de surfactantes do ensaio 4 foram analisadas para entender melhor os fenômenos de estabilização e desestabilização que estavam ocorrendo na emulsão.

5.1.2. Potencial zeta, tamanho de partícula e estabilidade por SMLS

A formulação do ensaio 4, que foi a que apresentou menor desestabilização nos ensaios anteriores, foi analisada quanto ao potencial zeta, tamanho de partícula e estabilidade no Turbiscan®. O valor do potencial zeta encontrado foi de $-1,5 \pm 0,9$ mV que, em módulo, é considerado um valor baixo para uma emulsão estabilizada pela repulsão entre as gotículas. Machado (2019) considerou valores de potencial zeta com módulo igual ou maior a 30 mV como ideais para obter uma emulsão de óleo de laranja estabilizada com PPI por este mecanismo. No estudo de Jarzebski *et al.* (2019) a emulsão de óleo de cânhamo estabilizado com PPI mais estável apresentou potencial zeta igual a -27,3 mV. A formulação do ensaio 4 apresentou separação de fases, logo, o potencial zeta menor em módulo era esperado.

Na análise de tamanho de partícula obteve-se um diâmetro hidrodinâmico de 352,3 nm com índice de polidispersividade (PDI do inglês *Poly-dispersity Index*) de 0,322. Conforme mencionado anteriormente, menor diâmetro de partícula gera emulsão mais estável, já o PDI se refere à homogeneidade da amostra em relação aos tamanhos de partícula, ou seja, à quantidade de partículas com o mesmo

tamanho dispersas na solução (Nigam, Gabrani, Dang, 2019; Oliveira, 2010). O ideal é que a distribuição dos diâmetros das partículas seja homogênea para uma emulsão mais estável, sendo assim, o índice de polidispersividade mais baixo é desejável. Jarzebski *et al.* (2019) obteve 98% de eficiência de encapsulamento do óleo de cânhamo com partículas de 209 nm e PDI igual a 0,239. Surh, Decker & McClements (2017) obtiveram nanoemulsões de luteína com tween 80 estáveis pelo período de observação (4 semanas) com tamanho de partícula e PDI de aproximadamente 200 nm e 0,23. Comparando nossos resultados com os da literatura, percebemos que os valores de diâmetro e PDI do ensaio 4 poderiam ser menores para se obter uma emulsão estável.

Foi feita a análise do Turbiscan® para confirmar os fenômenos de clarificação e cremação observados anteriormente. Como a emulsão é opaca, foi analisada a resposta de porcentagem de delta *backscattering* (ΔBS %), apresentada na figura 25 para a triplicata. Apesar das curvas apresentarem algumas diferenças, podemos observar um padrão nos sinais de desestabilização. As diferenças se devem ao fato de que as corridas são feitas ao mesmo tempo, porém a emulsão deve ser vertida na célula com muito cuidado para não escorrer pelas bordas ou gerar bolhas, sendo assim, a primeira célula fica em repouso por algum tempo antes de ir para o equipamento enquanto as demais são preparadas, e assim sucessivamente. Para uma emulsão estável o tempo de preparo das células não traria grandes diferenças nos *scans* em triplicata, mas como a amostra analisada apresentava menor estabilidade, essa diferença de tempo no preparo é visível nos gráficos quando observamos o estreitamento do sinal de clarificação (figura 25).

Todas as replicatas apresentaram um pequeno sinal no fundo da célula que aumenta ao longo do tempo. Esse sinal pode ser atribuído ao PPI, que como vimos nos testes anteriores, não estava solubilizando completamente e acabava sedimentando no fundo. Ao longo da célula até próximo ao topo vemos o fenômeno de clarificação se acentuando com o passar do tempo, gerando o valo negativo de $\Delta BS(\%)$; já no topo da célula vemos o $\Delta BS(\%)$, aumentando com o passar do tempo e formando uma curva cada vez mais estreita, típico do fenômeno de cremação. Dessa forma é possível mapear os fenômenos de desestabilização que estavam ocorrendo na amostra.

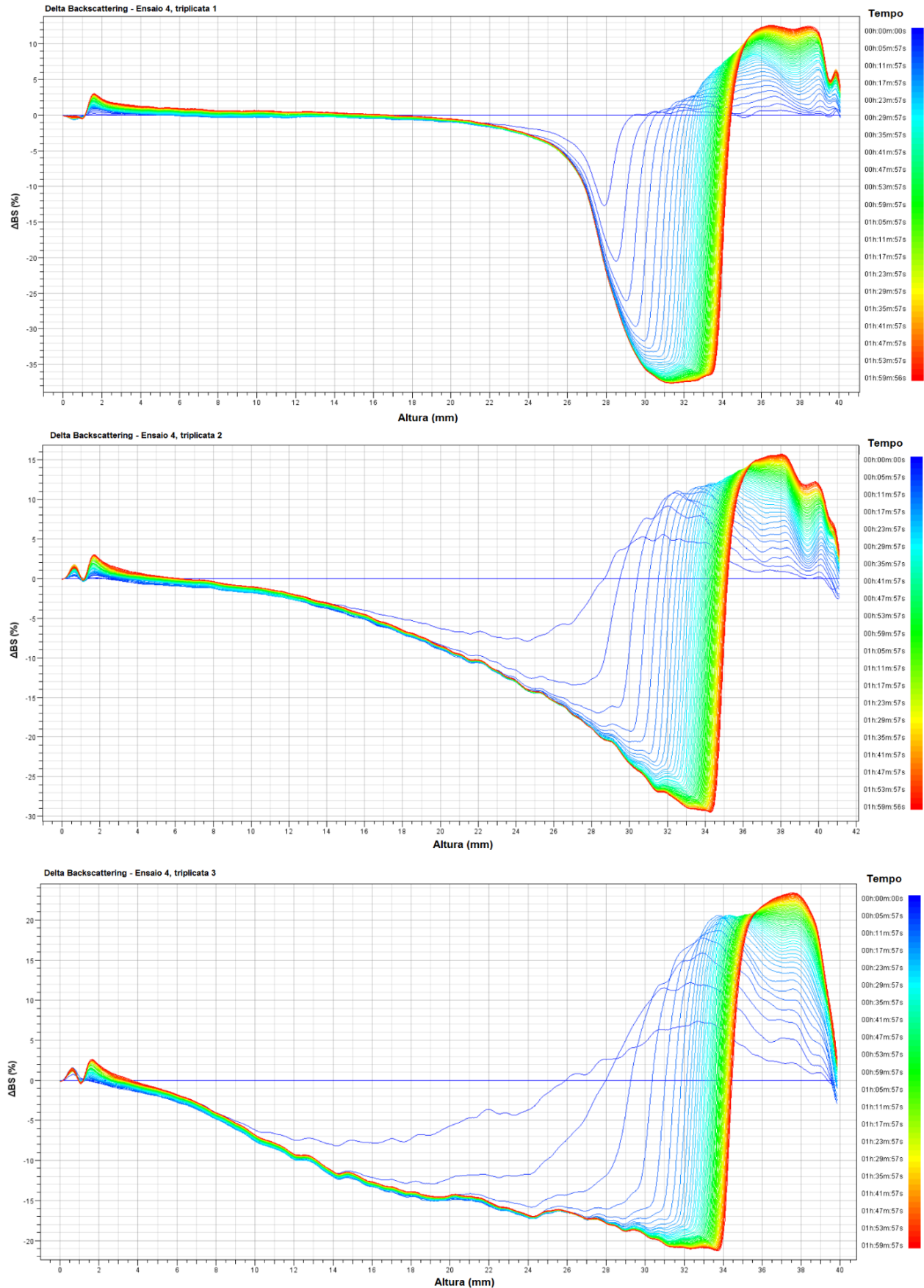


Figura 25: Delta Backscattering para o ensaio 4 em triplicata (15% cocoamidopropil betaína, 5% tween 20, 0,25% PPI, pH ~ 7,0).

5.1.3. Estabilidade do PPI na emulsão

Para obter mais informações sobre a estabilidade do PPI na emulsão algumas análises foram feitas. O potencial zeta da solução de PPI é igual a zero no ponto isoelétrico (PI). Ajustando o pH para próximo de 3,00, mais distante do pH do PI ($\text{pH} = 4,3$), o potencial zeta medido foi de $-28,8 \pm 0,9$ mV. Desta forma, foi possível obter um aumento no módulo do potencial zeta, indicando que a dispersão estaria mais estável neste pH.

A emulsão foi então preparada (ensaio 4) com o ajuste de pH para verificar se a estabilidade da emulsão se manteria quando a mesma fosse preparada em pH 3,0 e, em seguida, ajustada para o pH ideal para o produto. Ao medir o potencial zeta da emulsão preparada desta forma obtivemos $6,2 \pm 0,3$ mV. O módulo do potencial Zeta caiu ao elevarmos o pH da emulsão para a faixa entre 5,50 e 6,00, desestabilizando a emulsão, mesmo tendo feito a suspensão do PPI no pH em que este é mais estável. Este teste foi realizado para verificar se subindo o pH para a faixa aceitável do produto o PPI sedimentaria ou ficaria estabilizado por *pickering*. Pela figura 26 percebemos que houve sedimentação do PPI no fundo da proveta condizendo com os resultados do potencial zeta. A foto foi tirada 1 h e 30 min após o preparo da emulsão.



Figura 26: Teste de estabilização com ajuste de pH. A foto mostra a leitura 1h e 30min após o preparo da emulsão. O pH da emulsão ao final da preparação era de 3,06, e foi ajustado para 5,74 (Composição: 15% de cocoamidopropil betaína, 5% de tween 20, 0,25% de PPI, 5% de óleo de jojoba e q.s.p. água ultrapura).

Por fim, para verificar a atuação do PPI na redução da tensão interfacial, foi feita a análise no tensiômetro. A tensão interfacial do óleo de jojoba com a fase aquosa contendo os surfactantes e o PPI foi de aproximadamente 32,75 mN/m enquanto a tensão interfacial do óleo de jojoba com a fase aquosa contendo apenas os surfactantes foi de aproximadamente 32,55 mN/m. Ou seja, a adição de PPI não causou mudanças significativas nos valores da tensão na interface com o óleo de jojoba nas condições testadas. Por serem compostos por moléculas menores, os surfactantes se posicionam na interface com maior facilidade em comparação a macromoléculas como as proteínas, que precisam se reorganizar. Por esse motivo, os surfactantes podem ter inibido a adsorção do PPI na interface, gerando valores de tensão interfacial semelhantes com e sem a presença de PPI na fase aquosa.

5.1.4. Planejamento fatorial completo com ponto central

5.1.4.1. Análise estatística dos resultados dos planejamentos

O ensaio 4 foi selecionado como ponto central do planejamento. Os resultados da média do potencial zeta da triplicata e do teor de desestabilização para cada ensaio do planejamento são apresentados na tabela 5. No primeiro planejamento foram analisadas como variáveis as concentrações de PPI, tween 20 e cocoamidopropil betaína.

Primeiramente foi feita a análise em relação ao potencial zeta. O valor de R gerado para a primeira análise foi igual a 0,998, tendo um bom ajuste, porém o valor final da função objetivo foi 1,128. O ideal seria que esse valor fosse mais próximo de 0.

Tabela 5: Resultados do potencial zeta e teor de desestabilização. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: PPI (0,1%, 0,25% e 0,4%); Tween 20 (1%; 5% e 9%) e Cocoamidopropil Betaína (5%, 15% e 25%).

Ensaio	Matriz do planejamento			Respostas				
	PPI	Tween 20	Cocoamidopropil Betaína	Módulo do Potencial zeta (mV)			Potencial zeta Médio (mV)	TD
1	-1	-1	-1	28,46	28,20	28,93	28,5 ± 0,3	0
2	-1	-1	+1	25,69	26,27	25,25	25,7 ± 0,4	40
3	-1	+1	-1	11,20	13,44	13,62	12 ± 1	60
4	-1	+1	+1	17,17	17,72	17,66	17,5 ± 0,2	80
5	+1	-1	-1	23,42	24,53	23,39	23,8 ± 0,5	20
6	+1	-1	+1	24,56	24,04	24,86	24,5 ± 0,3	80
7	+1	+1	-1	10,85	10,82	11,62	11,1 ± 0,4	100
8	+1	+1	+1	14,79	15,73	17,37	16 ± 1	100
PC 1	0	0	0	21,88	20,68	20,69	21,1 ± 0,6	80
PC 2	0	0	0	19,91	19,69	20,00	19,8 ± 0,1	80
PC 3	0	0	0	19,61	20,63	20,55	20,3 ± 0,4	80

As análises estatísticas indicaram que as três variáveis são significativas, ou seja, a concentração dos dois tensoativos e do PPI influenciaram no potencial zeta da emulsão. Ainda, o efeito sinérgico entre o PPI e os tensoativos utilizados não é significativo, porém o efeito sinérgico entre os tensoativos é significativo (tabela 6).

Tabela 6: Significância dos fatores da análise estatística em relação aos resultados do potencial zeta.

N=11	Modelo: $Z=a_0+a_1P+a_2T+a_3C+b_{12}P*T+b_{13}P*C+b_{23}T*C+c_{123}P*T*C$							
	a0	a1	a2	a3	b12	b13	b23	c123
p-valor	0,0000	0,01352	0,0001	0,023238	0,210511	0,132661	0,006876	0,14870

Em seguida foram geradas as superfícies de resposta considerando as variáveis significativas. Na figura 27 temos que o efeito do tween 20 é mais significativo do que o da cocoamidopropil betaína. Temos um valor de potencial zeta mais alto para valores de tween 20 mais próximos do nível baixo do planejamento, enquanto no caso da cocoamidopropil betaína vemos o efeito contrário, mesmo que com menor intensidade.

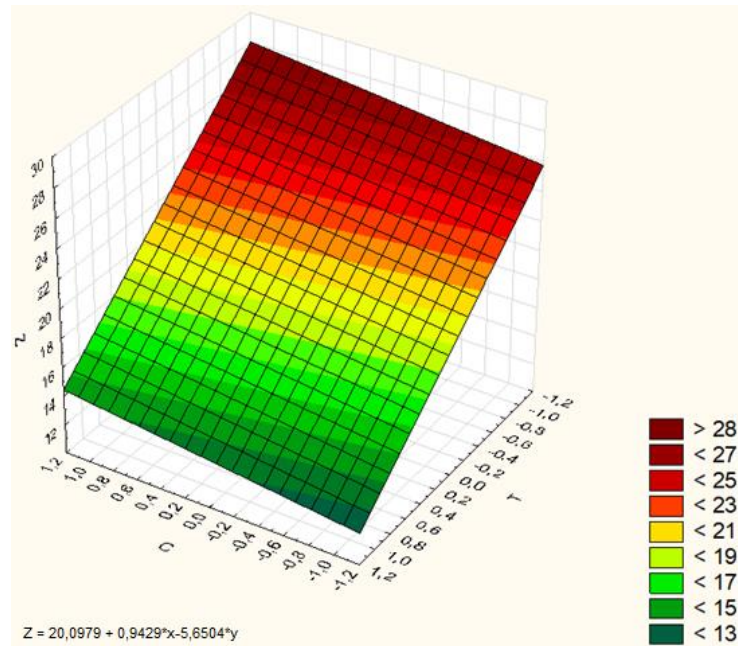


Figura 27: Superfície de resposta do efeito do tween 20 e cocoamidopropil betaína no potencial zeta. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: Tween 20 (1%; 5% e 9%) e Cocoamidopropil Betaína (5%, 15% e 25%).

Na superfície de resposta da figura 28 vemos que o efeito do tween 20 também é mais significativo do que o efeito do PPI. O efeito do PPI mostra que temos valores maiores de zeta no nível baixo do planejamento para o PPI.

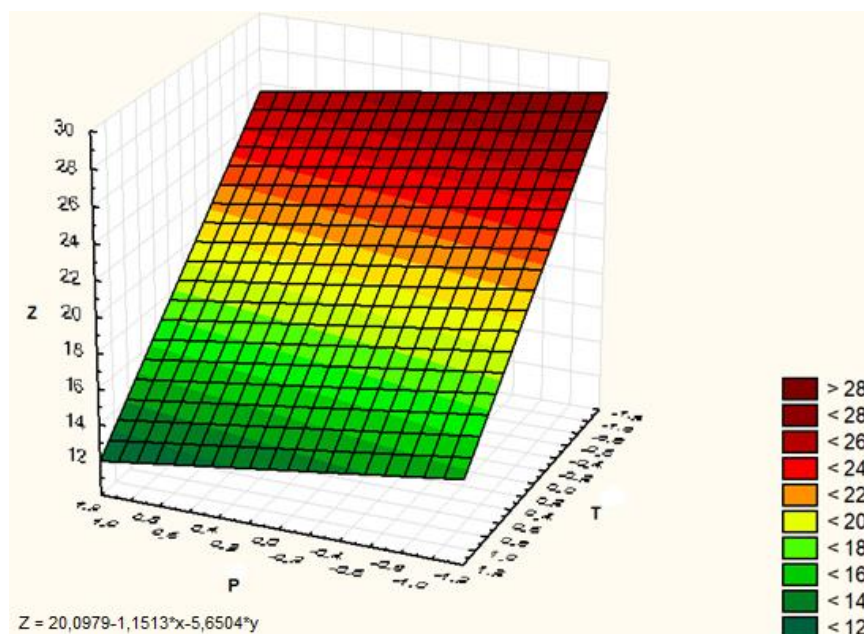


Figura 28: Superfície de resposta do efeito do tween 20 e PPI no potencial zeta. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: PPI (0,1%, 0,25% e 0,4%) e Tween 20 (1%; 5% e 9%).

Na superfície de resposta da figura 29 temos os efeitos da cocoamidopropil betaína e do PPI, percebemos que ambos têm intensidade similar, tendo maiores valores de potencial zeta mais próximo ao nível alto de cocoamidopropil betaína e ao nível baixo de PPI.

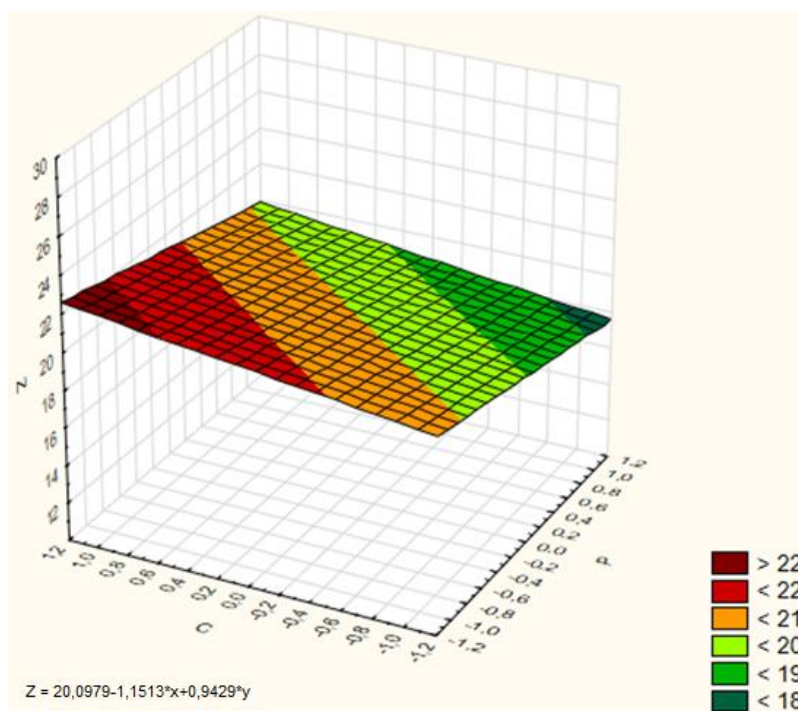


Figura 29: Superfície de resposta do efeito do cocoamidopropil betaína e PPI no potencial zeta. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: PPI (0,1%, 0,25% e 0,4%) e Cocoamidopropil Betaína (5%, 15% e 25%).

Em seguida foi feita a análise estatística em relação ao teor de desestabilização. O valor R foi igual a 0,957, tendo um ajuste pior do que a análise anterior e o valor final da função objetivo foi 872,73, bem distante do ideal que seria mais próximo de 0. Apenas a variável associada ao tween 20 foi significativa (tabela 7).

Tabela 7: Significância dos fatores da análise estatística em relação aos resultados do teor de desestabilização. Fonte: Elaborado pelo autor.

N=11	Modelo: $TD = a_0 + a_1 \cdot P + a_2 \cdot T + a_3 \cdot C + b_{12} \cdot P \cdot T + b_{13} \cdot P \cdot C + b_{23} \cdot T \cdot C + c_{123} \cdot P \cdot T \cdot C$							
	a0	a1	a2	a3	b12	b13	b23	c123
p-valor	0,00105	0,08868	0,02549	0,08868	1,0000	1,0000	0,1958	0,4678

Em seguida foram geradas as superfícies de resposta considerando a variável significativa.

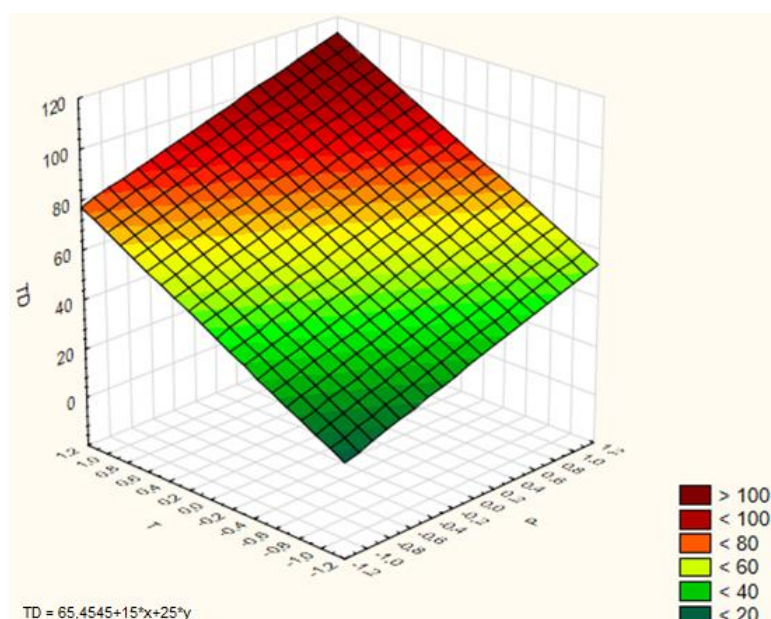


Figura 30: Superfície de resposta do efeito do tween 20 e PPI no teor de desestabilização. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: PPI (0,1%, 0,25% e 0,4%) e Tween 20 (1%; 5% e 9%).

Pela superfície de resposta da figura 30 percebemos que maiores valores de teor de desestabilização são encontrados quando trabalhamos nos níveis altos de PPI e tween 20. O mesmo é observado para a cocoamidopropil betaína de acordo com a superfície de resposta da figura 31. Nos níveis altos de ambos os ingredientes pode ocorrer uma competição pela interface. O tween 20 e a cocoamidopropil betaína são moléculas pequenas que podem se organizar rapidamente na interface óleo/água, diferente do PPI, que necessita de alterações conformacionais para reorientar os grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na interface. As concentrações mais altas dos surfactantes de moléculas menores podem ter inibido a adsorção do PPI, deslocando a proteína da interface e causando instabilidade na emulsão.

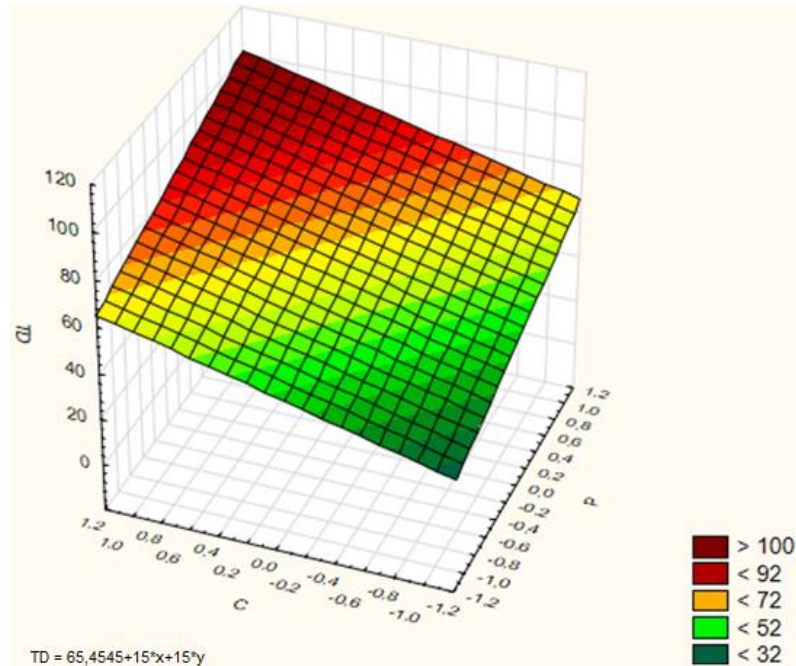


Figura 31: Superfície de resposta do efeito da cocoamidopropil betaína e PPI no teor de desestabilização. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: PPI (0,1%, 0,25% e 0,4%) e Cocoamidopropil Betaína (5%, 15% e 25%).

Pela superfície de resposta da figura 32 percebemos que o efeito do tween 20 é mais intenso do que o da cocoamidopropil betaína. Isso era esperado uma vez que o efeito do tween foi considerado significativo em função do p-valor.

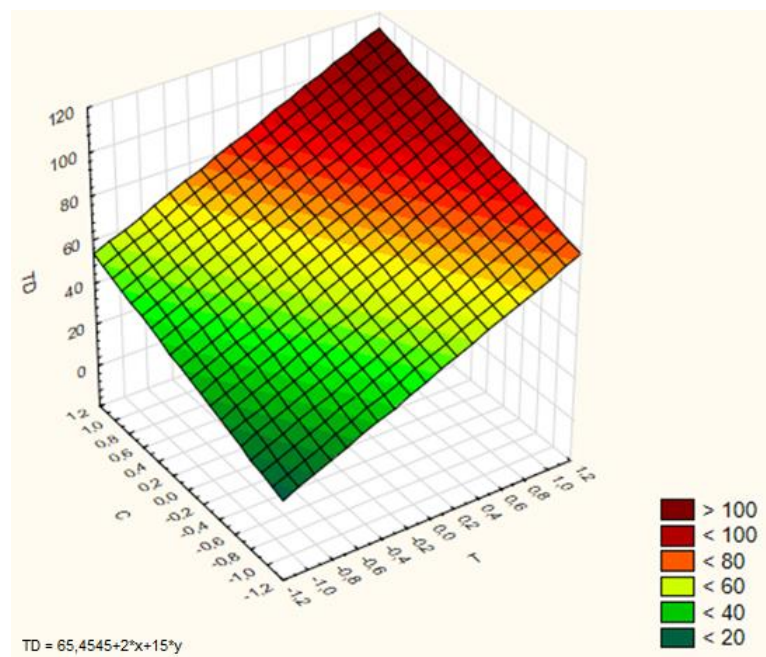


Figura 32: Superfície de resposta do efeito da cocoamidopropil betaína e tween 20 no teor de desestabilização. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: Tween 20 (1%; 5% e 9%) e Cocoamidopropil Betaína (5%, 15% e 25%).

De acordo com o observado no primeiro planejamento experimental, decidiu-se realizar um segundo planejamento com a quantidade de PPI fixada em 0,1% já que no nível alto de PPI no planejamento anterior houve sedimentação e para observar o efeito sinérgico dos tensoativos. A faixa de cocoamidopropil betaína foi mantida, já que os resultados para potencial zeta e teor de desestabilização foram divergentes, e a concentração de tween 20 foi diminuída, já que os efeitos foram significativos para o nível baixo. Os resultados do teor de desestabilização para cada ensaio do planejamento são apresentados na tabela 8.

Tabela 8: Resultados do potencial zeta e teor de desestabilização. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: Tween 20 (0,5%, 1% e 1,5%) e Cocoamidopropil Betaína (5%, 15% e 25%).

Ensaio	Matriz do planejamento		TD
	Tween 20	Cocoamidopropil Betaína	
1	-1	-1	0
2	-1	+1	40
3	+1	-1	60
4	+1	+1	80
PC 1	0	0	80
PC 2	0	0	80
PC 3	0	0	80

Os valores foram analisados no programa StatSoft Statistica® 12.5 e os resultados gerados se ajustam ao modelo pois o R foi igual a 1 e o valor final da função objetivo foi igual a 0. A variável a1 não foi significativa (tabela 9), ela acompanha o termo T na equação do modelo, correspondendo a concentração de tween 20 nas amostras. Com isso podemos concluir que, dentro da faixa de concentrações analisadas nesse planejamento, a quantidade de Tween 20 não afeta a estabilidade da emulsão.

Tabela 9: Significância dos fatores da análise estatística em relação aos resultados do teor de desestabilização.

N=7	Modelo: $TD = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot C + b_{12} \cdot T \cdot C$			
	a0	a1	a2	b12
p-valor	0,000000E-1	0,850367	0,000000E-1	0,000000E-1

Em seguida foram geradas as superfícies de resposta considerando as variáveis significativas.

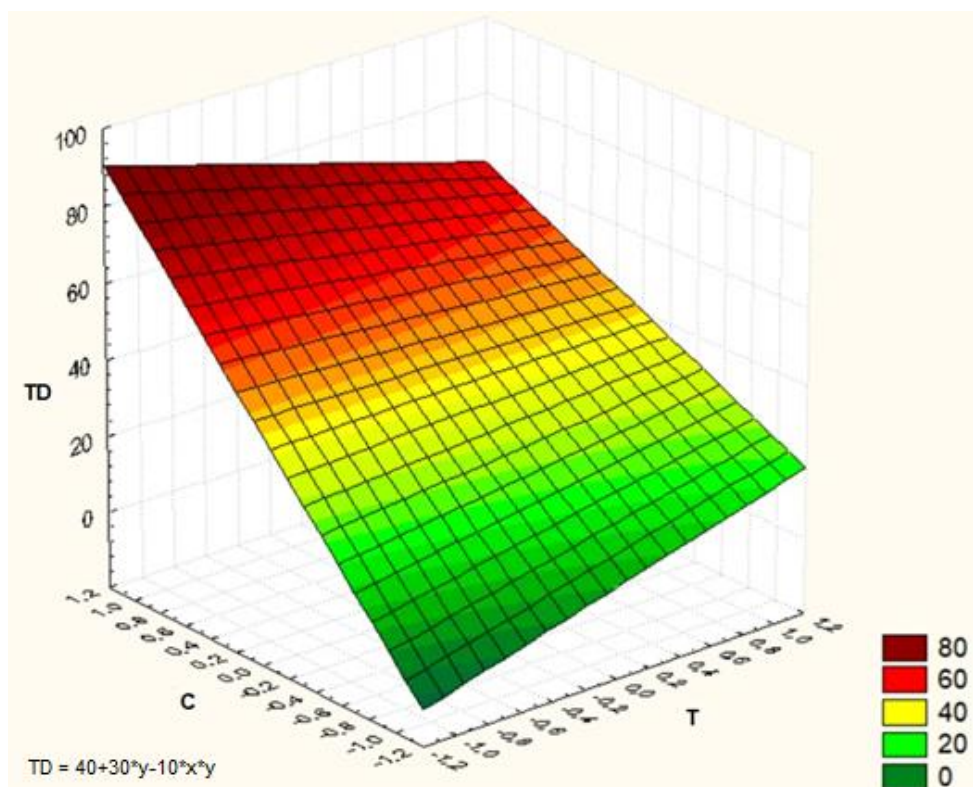


Figura 33: Superfície de resposta de efeito da cocoamidopropil betaína e tween 20 no teor de desestabilização. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: Tween 20 (0,5%, 1% e 1,5%) e Cocoamidopropil Betaína (5%, 15% e 25%).

A superfície de resposta da figura 33 demonstra que conforme a concentração de tween 20 é alterada não há uma grande alteração do TD. Quando a cocoamidopropil betaína é analisada percebe-se uma grande diferença no TD conforme a concentração varia. O teor de desestabilização aumenta no nível alto do cocoamidopropil betaína, ou seja, em concentrações maiores deste tensoativo.

A cocoamidopropil betaína é comercializada em soluções de aproximadamente 30% e os fabricantes recomendam o uso entre 1% e 7% nas formulações cosméticas. Tais recomendações para tensoativos são baseadas normalmente na concentração micelar crítica (CMC) destes compostos, que para a cocoamidopropil betaína é de 0,09 mM (Basheva *et al.* 2019). O nível alto de cocoamidopropil betaína no planejamento corresponde a uma concentração de 25%, ou 230 mM, bem acima da CMC. Em contrapartida, o tween 20 é comercializado a 40%, tem uma recomendação de uso pelos fabricantes de 1% a 15% para o preparo

de emulsões, e CMC igual a 0,042 mM (Patist *et al.* 2000). Neste experimento, o nível alto de tween 20 no planejamento corresponde a uma concentração de 1,5%, ou 5,37 mM. Em outras palavras, a concentração de cocoamidopropil betaína é de 2500 vezes a CMC enquanto que a de tween 20 é de 130 vezes a CMC.

A emulsão com uma quantidade de surfactante acima da CMC tende a ser menos estável devido ao efeito de Gibbs Marangoni que prediz que é importante que haja um gradiente de concentração de surfactante entre o seio da fase (ou *bulk*) e a interface da gota para que a emulsão seja estável. Esse gradiente de concentração provoca uma resistência ao aumento da área da gota e impede que ela coalesça. Com isso, a maior desestabilização da fórmula no nível alto de cocoamidopropil betaína pode ser justificada pelo uso acima da CMC, suprimindo o efeito de Gibbs Marangoni e causando instabilidade na fórmula.

Sendo assim, as duas formulações mais estáveis dos planejamentos são os níveis baixos das variáveis, ou seja, o ensaio 1 de cada planejamento, pois tiveram menor teor de desestabilização e, no caso do primeiro planejamento, maior módulo de potencial zeta.

5.1.4.2. Estabilidade de espuma

A diminuição do volume da espuma na proveta foi observada ao longo do tempo, sendo o tempo de meia-vida da espuma o tempo necessário para drenar metade do seu volume (figura 34).

Podemos perceber que as formulações em pH 3,00 (ensaios 1 e 2) tiveram espumas mais estáveis, com maior tempo de meia-vida (tabela 10), sendo a espuma do ensaio 2 a mais estável dentre as quatro analisadas.

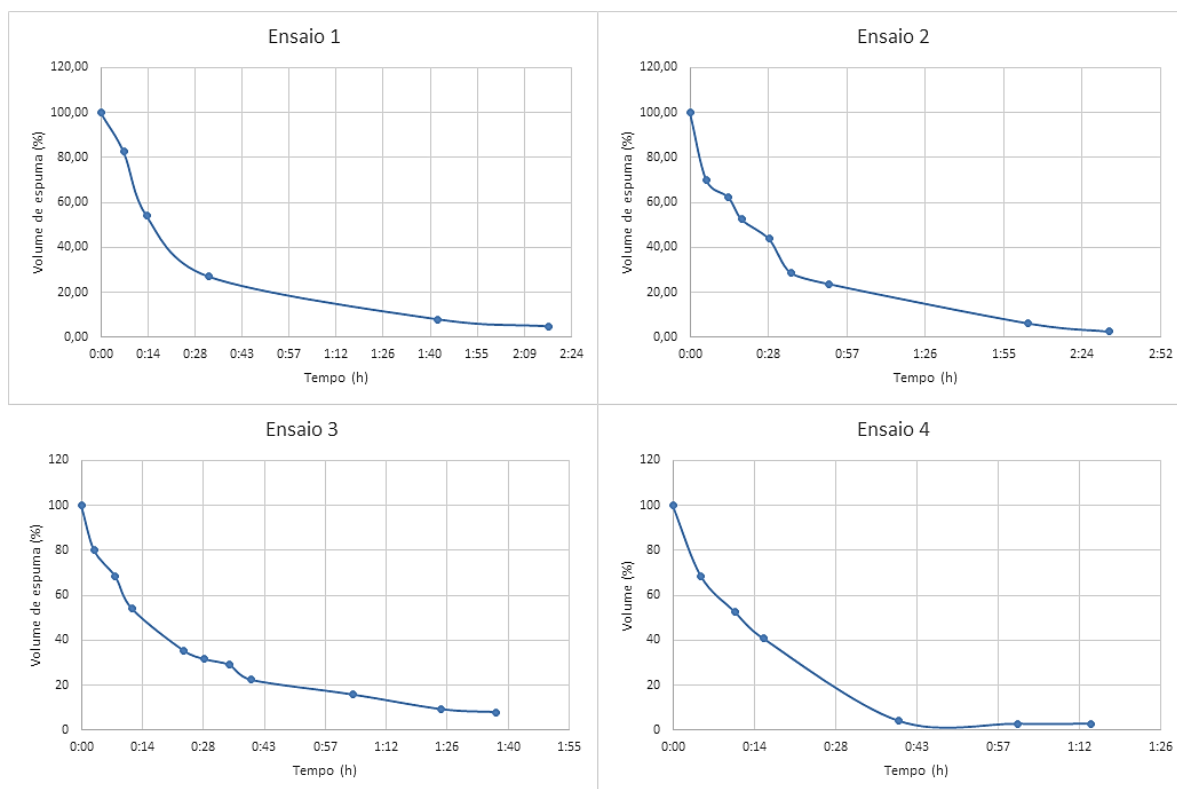


Figura 34: Gráficos da estabilidade da espuma. Ensaio 1: formulação mais estável do planejamento fatorial 2^3 , pH 3 (0,1% PPI; 1% tween 20; 5% cocoamidopropil betaína; 5% óleo de jojoba e q.s.p. água ultrapura), Ensaio 2: formulação mais estável do planejamento fatorial 2^2 , pH 3 (0,1% PPI; 0,5% de tween 20; 5% cocoamidopropil betaína; 5% de óleo de jojoba e q.s.p. água ultrapura), Ensaio 3: da formulação mais estável do planejamento fatorial 2^3 , pH entre 5,50 e 6,00 (0,1% PPI; 1% tween 20; 5% cocoamidopropil betaína; 5% óleo de jojoba e q.s.p. água ultrapura) e Ensaio 4: formulação mais estável do planejamento fatorial 2^2 , pH entre 5,50 e 6,00 (0,1% PPI; 0,5% de tween 20; 5% cocoamidopropil betaína; 5% de óleo de jojoba e q.s.p. água ultrapura).

No ensaio 2 a concentração dos tensoativos e do PPI já tinham passado por um planejamento fatorial e estavam em concentrações ajustadas de acordo com o indicado pelas superfícies de resposta, o que pode explicar a melhor estabilidade em relação ao ensaio 1.

Tabela 10: Volume inicial de espuma dos ensaios e tempo de meia vida.

Ensaio	pH	Volume inicial de espuma (mL)	$t_{1/2}$ (min)
1	Próximo de 3,00	315	15
2	Próximo de 3,00	400	20
3	Entre 5,50 e 6,00	380	14
4	Entre 5,50 e 6,00	380	12

As propriedades formadoras de filme das proteínas podem ajudar na estabilização da espuma formando uma película fina na interface gás-líquido, incorporando as bolhas de gás. Para isso, a proteína deve se desdobrar de forma rápida e se rearranjar na interface. O PPI é composto de proteínas globulares, que são densamente dobradas, adsorvendo lentamente na interface (Damodaran, Parkin, Fennema, 2010). Chao & Aluko (2018) observaram em seu estudo que o PPI tratado a pH 3,00 alcançou maior nível de desnaturação quando comparado a valores de pH 5,00 e 7,00, ou seja, as proteínas ficam mais flexíveis e com os grupos hidrofóbicos mais expostos para interagir na interface. Sendo assim, o pH dos ensaios 1 e 2 pode ter auxiliado na maior estabilidade da espuma formada em relação aos ensaios 3 e 4.

5.1.4.3. Teste de desestabilização em centrífuga

No teste de desestabilização em centrífuga, as emulsões mais estáveis de cada planejamento foram testadas em diferentes valores de pH. Ao final da centrifugação todos os 30 tubos apresentaram a mesma aparência, como podemos observar na figura 35.



Figura 35: Resultado do teste da centrifuga para as emulsões.

Não houve separação de fases para nenhum dos valores de pH testados e todos apresentaram uma sedimentação no fundo do tubo de duas cores, preto e amarelado, próximo da cor do PPI. Para verificar a origem do sedimento escuro no tubo quatro amostras foram preparadas e centrifugadas (figura 36).

O tubo contendo apenas óleo de jojoba não apresentou nenhuma sedimentação. Todos os tubos contendo PPI apresentaram o mesmo sedimento, inclusive o tubo que continha apenas PPI e água. Com isso, concluiu-se que o sedimento era proveniente do PPI.

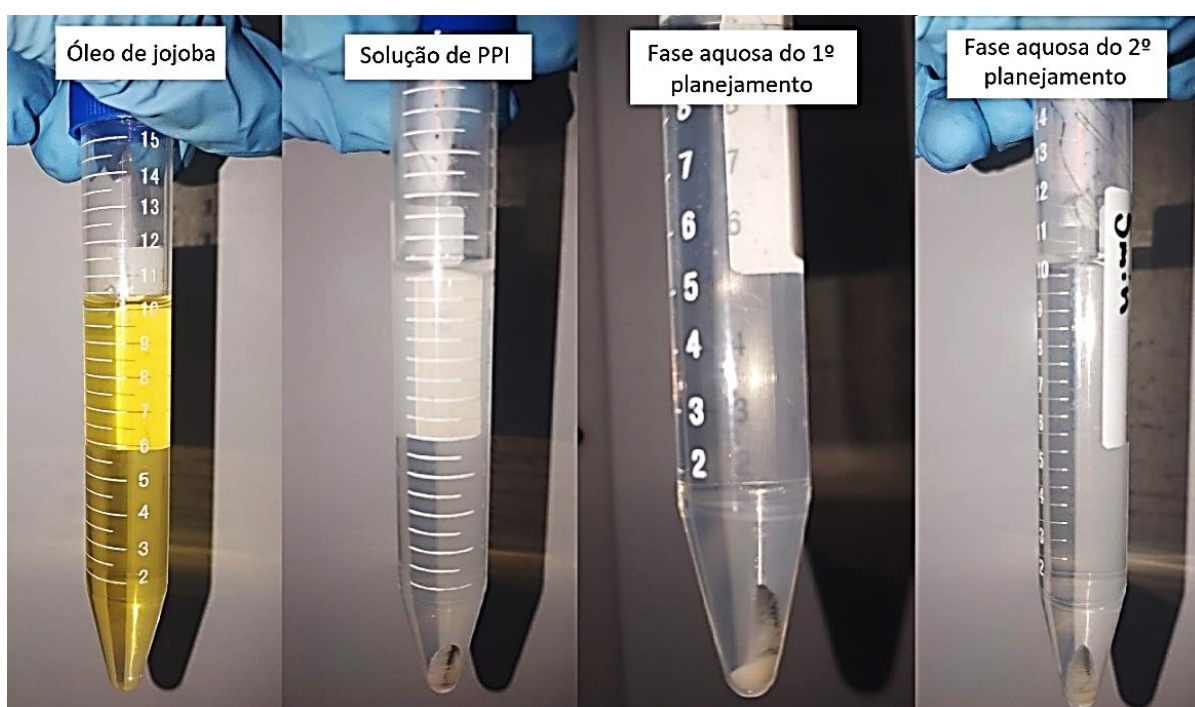


Figura 36: Resultado do teste da centrifuga para verificar a origem da sedimentação. Solução de PPI (0,1% PPI e água ultrapura). Fase aquosa do 1º planejamento (0,1% PPI, 1% tween 20, 5% cocoamidopropil betaína e q.s.p. água ultrapura). Fase aquosa do 2º planejamento (0,1% PPI, 1% tween 20, 5% cocoamidopropil betaína e q.s.p. água ultrapura).

Como no teste da centrifuga com as emulsões todos os tubos apresentaram sedimentação, conclui-se que o PPI permanece com uma parte insolúvel em toda a faixa de pH estudada (de 3,00 a 7,00), portanto, seria necessário acrescentar uma etapa no preparo da emulsão que melhorasse a solubilidade. Como o isolado proteico de ervilha é um produto natural espera-se uma mistura de componentes, podendo haver pequenas quantidades de hidrolisados além da lignina e vicilina e, mesmo desnaturando as proteínas globulares, é difícil que se obtenha 100% de solubilidade. Por este motivo, também foi proposta uma etapa que retirasse os

compostos que mesmo após os procedimentos de desnaturação proteica permanecessem insolúveis, podendo assim obter uma emulsão mais estável.

Com os testes realizados até então podemos perceber que tanto a emulsão quanto a espuma ficam mais estáveis em pH próximos de 3,00 devido às propriedades do PPI. Neste pH, o potencial zeta da emulsão também foi mais alto, o que indica um mecanismo de estabilização. É desejável que o pH de produtos cosméticos esteja na faixa fisiológica ou semelhante ao local de aplicação, uma vez que produtos com pH fora dessa faixa podem causar irritação (Barel, Paye, Maibach, 2001). O pH do couro cabeludo é próximo de 5,50, enquanto que o dos fios de cabelo fica em torno de 3,70 (Dias *et al.*, 2014).

Na próxima fase de testes, o foco foi testar formulações com ingredientes naturais tanto para xampu quanto para condicionador, entender os mecanismos de estabilização e caracterizar as formulações base.

5.2. Análise das formulações naturais

5.2.1. Planejamento fatorial completo com ponto central

Os planejamentos foram feitos com e sem ajuste de pH para verificar a influência da alteração do pH na estabilidade das emulsões e no efeito sinérgico dos ingredientes da formulação. Nos testes de desestabilização em centrífuga na primeira fase de testes, percebeu-se que parte do PPI não era solúvel e sedimentava sem causar separação de fases na emulsão. Sha & Xiong (2022) e Zhi *et al.* (2022) propõem formas de desnaturação do PPI para melhorar sua solubilidade e capacidade emulsionante. Ambos separam a porção insolúvel com centrifugação após procedimentos de desnaturação. Nas formulações feitas para esse planejamento foi incluída uma etapa de desnaturação do PPI com aquecimento em chapa a 85 °C e tratamento em ultrassom por 5 minutos, pulso de 5 segundos e amplitude de 50%. Após a desnaturação, a solução foi centrifugada para separar os compostos que permaneceram insolúveis.

Na figura 37 temos como exemplo a solução de PPI do ensaio 2 do planejamento para a formulação base de xampu ao lado do contrapeso da centrífuga que continha apenas água.

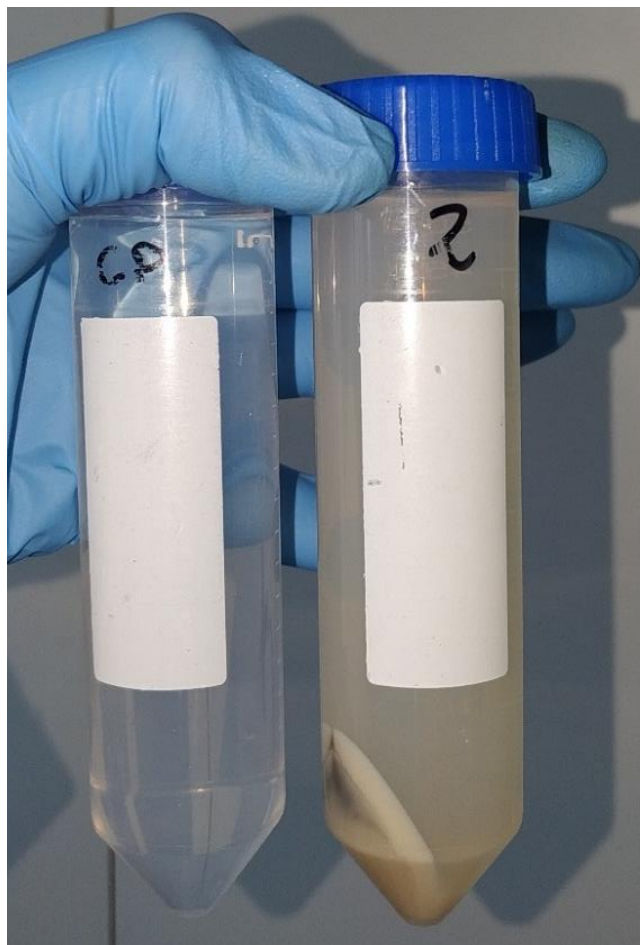


Figura 37: Solução de PPI no ensaio 2 do planejamento fatorial e contrapeso (CP) da centrifuga.

Percebemos que após a centrifugação houve a sedimentação da parte insolúvel do PPI, entretanto, diferente da solução de PPI sem etapa de desnaturação (figura 36) esta permaneceu turva indicando que uma parte do PPI permaneceu suspenso.

5.2.1.1. Planejamento para a formulação base de xampu

Os resultados do potencial zeta, tamanho de partícula e teor de desestabilização do planejamento com ajuste de pH estão dispostos na tabela 11.

Tabela 11: Resultados para o planejamento fatorial da formulação base de xampu com ajuste de pH. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: Amisoft (8%, 10% e 12%) e Cocoamidopropil Betaína (0%, 2,5% e 5%).

Ensaio	Matriz do planejamento		Respostas		
	Amisoft	Cocoamidopropil Betaína	Potencial Zeta (mV)	Diâmetro hidrodinâmico (nm)	TD
1	-1	-1	- 87 ± 2	278,9	100
2	-1	+1	- 74 ± 1	270,3	100
3	+1	-1	- 84,8 ± 0,8	232,7	60
4	+1	+1	- 71 ± 3	262,3	80
PC ₁	0	0	- 75 ± 1	231,3	60
PC ₂	0	0	- 75 ± 1	231,0	60
PC ₃	0	0	- 76 ± 2	247,0	80

Quantidade de óleo de jojoba = 5%, PPI = 0,1%, pH = 5,5 – 6,0.

Realizando a análise estatística para o potencial zeta obteve-se R igual a 0,9362, e as variáveis significativas a0 e a2, sendo, respectivamente a variável independente e a variável associada ao cocoamidopropil betaína. O efeito sinérgico entre os tensoativos não foi significativo para o potencial zeta (tabela 12).

Tabela 12: Significância dos fatores da análise estatística em relação aos resultados do potencial zeta.

N=7	Modelo: PZ=a0+a1*A+a2*CB+b12*A*CB			
	a0	a1	a2	b12
p-valor	0,0000	0,44450	0,02018	0,90109

A partir do gráfico de superfície de resposta (figura 38) percebemos que o módulo do potencial zeta aumenta com a diminuição de cocoamidopropil betaína na fórmula. A cocoamidopropil betaína é um surfactante anfótero, ou seja, sua carga depende no pH do meio. Como o pH do xampu é levemente ácido, a tendência é que este se comporte como surfactante catiônico, tendo a carga negativa neutralizada pelo meio e deixando a molécula com carga positiva. Por outro lado, o Amisoft é um surfactante aniônico, apresentando carga negativa. Sendo assim, o módulo do potencial zeta aumenta para o lado negativo quando a quantidade de cocoamidopropil betaína é reduzida, pois a quantidade de cargas positivas é reduzida.

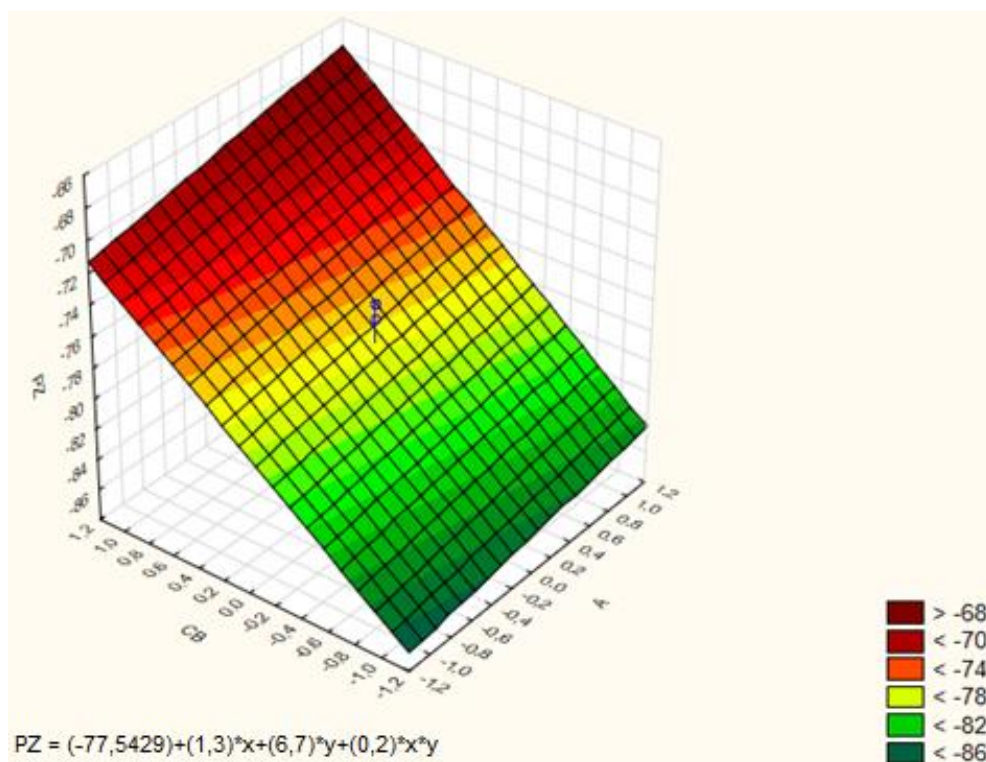


Figura 38: Superfície de resposta de efeito da cocoamidopropil betaína e Amisoft no potencial zeta com ajuste de pH. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: Amisoft (8%, 10% e 12%) e Cocoamidopropil Betaína (0%, 2,5% e 5%).

A análise do diâmetro hidrodinâmico não forneceu nenhum parâmetro significativo dentro dos limites do planejamento (tabela 13). Além disso, a análise forneceu um R igual a 0,7077, não apresentando um bom ajuste.

Tabela 13: Significância dos fatores da análise estatística em relação aos resultados do tamanho de partícula.

N=7	Modelo: $DH = a_0 + a_1*A + a_2*CB + b_{12}*A*CB$			
	a0	a1	a2	b12
p-valor	0,0001	0,2694	0,6368	0,4111

O gráfico de superfície de resposta (figura 39) mostra que os menores diâmetros hidrodinâmicos são encontrados no nível alto de Amisoft e nível baixo de cocoamidopropil betaína. Porém, como esses valores são estatisticamente não significativos, não podemos dizer que há uma diminuição real no tamanho de partícula com a variação dos tensoativos.

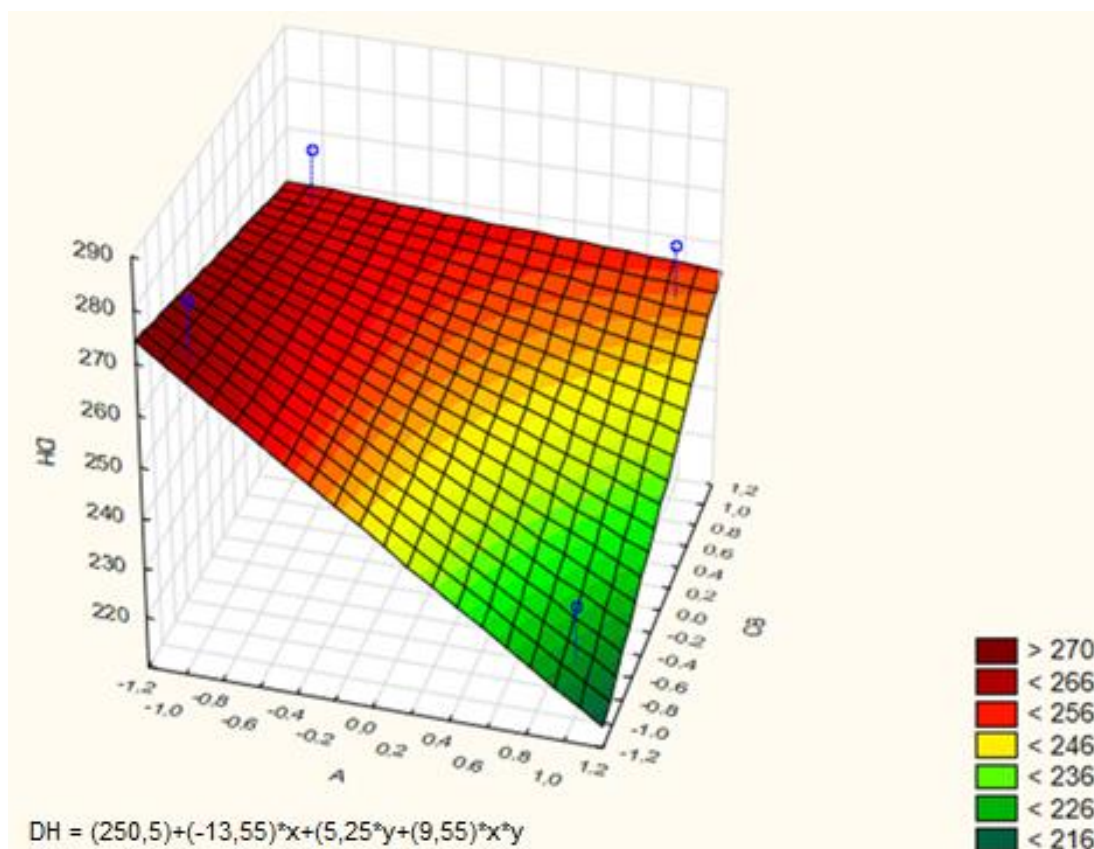


Figura 39: Superfície de resposta de efeito da cocoamidopropil betaína e Amisoft no diâmetro hidrodinâmico da gota com ajuste de pH. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: Amisoft (8%, 10% e 12%) e Cocoamidopropil Betaína (0%, 2,5% e 5%).

Por fim, foi feita a análise estatística para a resposta teor de desestabilização que também não forneceu nenhum parâmetro significativo dentro dos limites do planejamento (tabela 14). O valor de R também foi muito baixo, de 0,7525, não apresentando um bom ajuste.

Tabela 14: Significância dos fatores da análise estatística em relação aos resultados do teor de desestabilização.

N=7	Modelo: $TD = a_0 + a_1*A + a_2*CB + b_{12}*A*CB$			
	a0	a1	a2	b12
p-valor	0,00119	0,1714	0,5928	0,5928

O gráfico de superfície de resposta (figura 40) mostra que os menores teores de desestabilização são encontrados no nível alto de Amisoft e nível baixo de Cocoamidopropil Betaína. Porém, como esses valores não são estatisticamente

significativos, não podemos dizer que há uma melhora real no teor de desestabilização da amostra com a variação dos tensoativos.

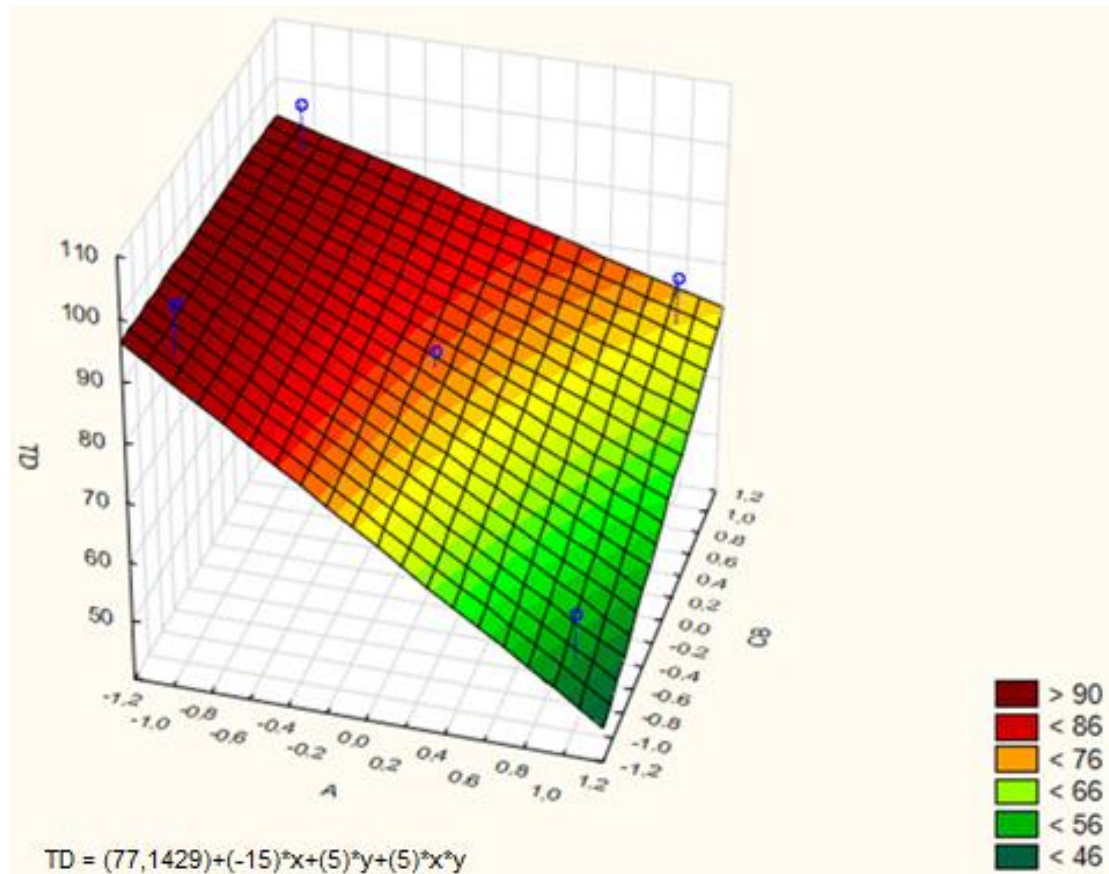


Figura 40: Superfície de resposta de efeito da cocoamidopropil betaína e Amisoft no teor de desestabilização com ajuste de pH. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: Amisoft (8%, 10% e 12%) e Cocoamidopropil Betaína (0%, 2,5% e 5%).

Os resultados do potencial zeta, tamanho de partícula e teor de desestabilização do planejamento sem ajuste de pH são mostrados na tabela 15.

Tabela 15: Resultados para o planejamento fatorial da formulação base de xampu sem ajuste de pH. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: Amisoft (8%, 10% e 12%) e Cocoamidopropil Betaína (0%, 2,5% e 5%).

Ensaio	Matriz do planejamento		Respostas		
	Amisoft	Cocoamidopropil Betaína	Potencial Zeta (mV)	Diâmetro hidrodinâmico (nm)	TD
1	-1	-1	- 75,1 ± 0,6	207,0	20
2	-1	+1	- 68,4 ± 0,4	199,3	60
3	+1	-1	- 85 ± 2	206,0	60
4	+1	+1	- 71,2 ± 0,6	206,9	100
PC ₁	0	0	- 74 ± 2	197,4	40
PC ₂	0	0	- 75,2 ± 0,8	208,3	50
PC ₃	0	0	- 75,2 ± 0,7	203,6	40

Quantidade de óleo de jojoba = 5%, PPI = 0,1%.

De acordo com os resultados das análises estatísticas (tabela 16) para o potencial zeta não houve valores significativos para as variáveis analisadas dentro dos níveis testados. Além disso, forneceu um R igual a 0,0901, não tendo um bom ajuste.

Tabela 16: Significância dos fatores da análise estatística em relação aos resultados do potencial zeta.

N=7	Modelo: $PZ=a_0+a_1*A+a_2*CB+b_{12}*A*CB$			
	a0	a1	a2	b12
p-valor	0,176	0,942	0,906	0,967

A superfície de resposta gerada pelos resultados de potencial zeta é quase plana (figura 41), mostrando que as concentrações dos tensoativos dentro da faixa estudada não alteram significativamente o valor do potencial zeta da emulsão quando não há ajuste do pH para os valores esperados de um xampu.

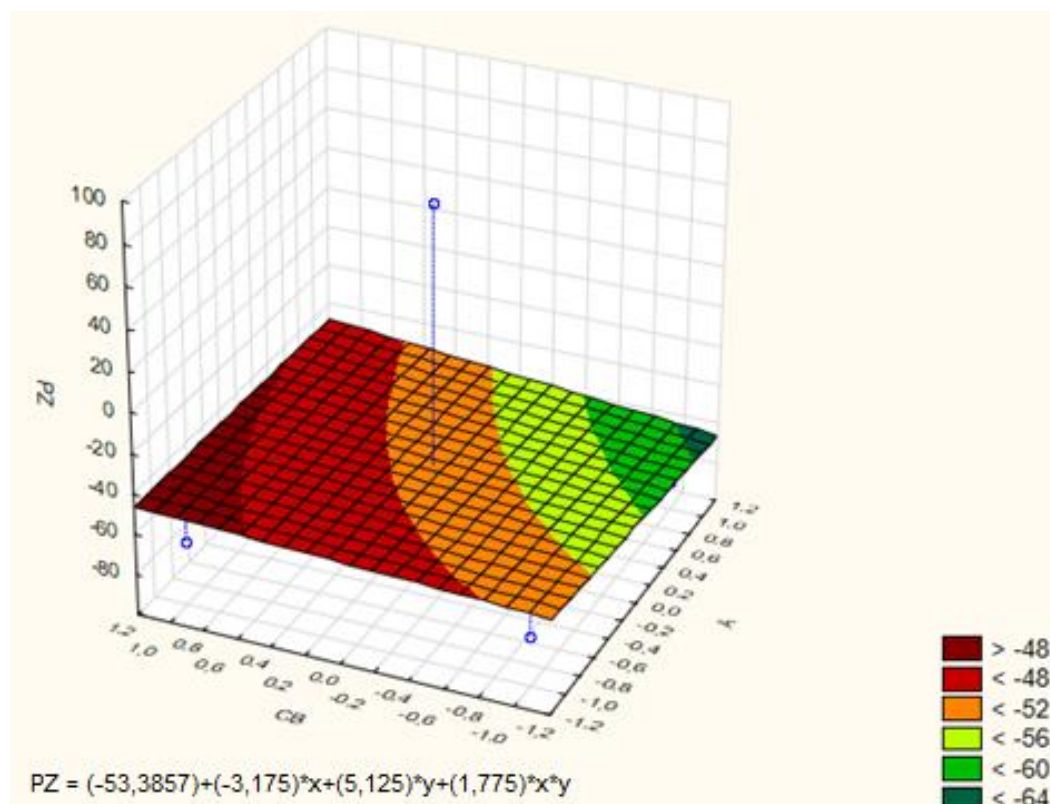


Figura 41: Superfície de resposta de efeito da cocoamidopropil betaína e Amisoft no potencial zeta sem ajuste de pH. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: Amisoft (8%, 10% e 12%) e Cocoamidopropil Betaína (0%, 2,5% e 5%).

A análise para diâmetro hidrodinâmico não forneceu nenhum parâmetro significativo dentro dos limites do planejamento (tabela 17). Além disso, a análise forneceu um R com valor muito baixo de 0,62243, não tendo um bom ajuste.

Tabela 17: Significância dos fatores da análise estatística em relação aos resultados do tamanho de partícula.

N=7	Modelo: $DH=a_0+a_1*A+a_2*CB+b_{12}*A*CB$			
	a0	a1	a2	b12
p-valor	0,0000	0,52870	0,51720	0,42289

A superfície de resposta gerada (figura 42) mostra que os menores diâmetros são obtidos no nível baixo de Amisoft e alto de cocoamidopropil betaína quando não é feito o ajuste de pH, exatamente o contrário de quando ajustamos o pH do teste para próximo ao ideal de um xampu. Porém, assim como no teste anterior, os valores não são significativos dentro da faixa do experimento.

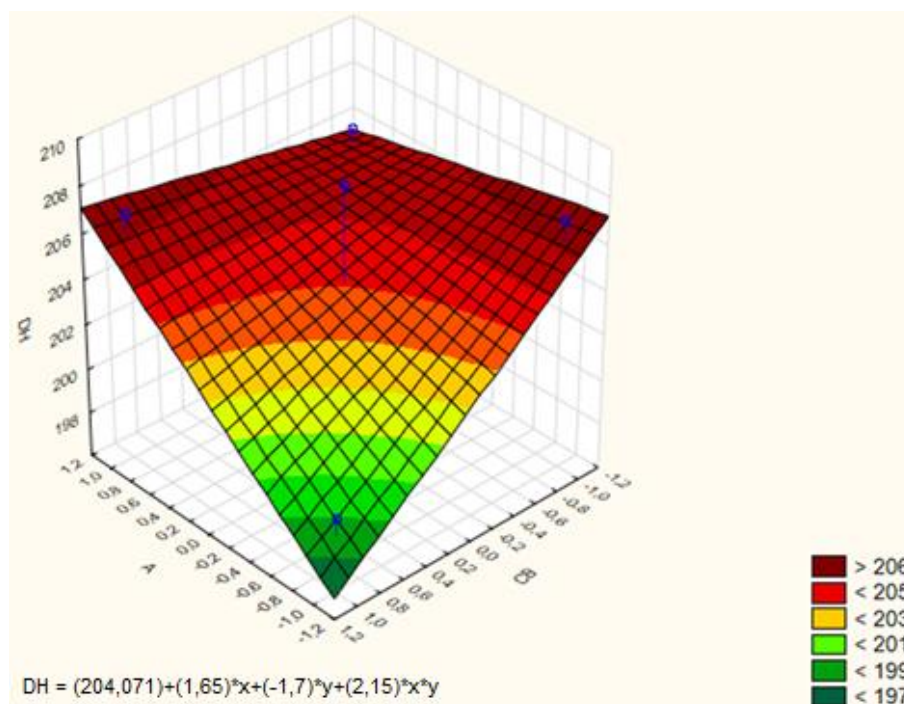


Figura 42: Superfície de resposta de efeito da cocoamidopropil betaína e Amisoft no diâmetro hidrodinâmico da gota sem ajuste de pH. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: Amisoft (8%, 10% e 12%) e Cocoamidopropil Betaína (0%, 2,5% e 5%).

Por fim, foi feita a análise estatística para o parâmetro teor de desestabilização que também não forneceu nenhum parâmetro significativo dentro dos limites do planejamento (tabela 18). O valor de R foi de 0,92464, um pouco maior do que os demais, mas ainda considerado baixo analiticamente.

Tabela 18: Significância dos fatores da análise estatística em relação aos resultados do teor de desestabilização.

N=7	Modelo: $TD = a_0 + a_1 \cdot A + a_2 \cdot CB + b_{12} \cdot A \cdot CB$			
	a0	a1	a2	b12
p-valor	0,00190	0,05890	0,05890	1,0000

A superfície de resposta (figura 43) indicou que a emulsão mais estável é aquela com os níveis baixos tanto de Amisoft quanto de cocoamidopropil betaína quando não é feito ajuste de pH. Porém, como esses valores são estatisticamente não significativos, não podemos dizer que há uma melhora real na estabilidade da amostra com a variação dos tensoativos.

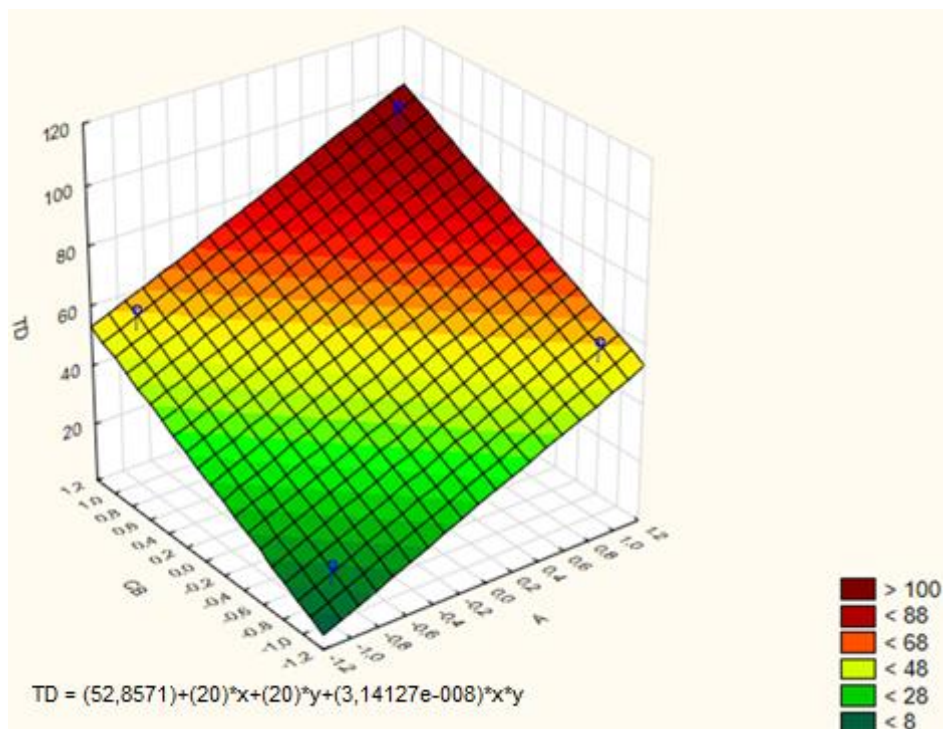


Figura 43: Superfície de resposta de efeito da cocoamidopropil betaína e Amisoft no teor de desestabilização sem ajuste de pH. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: Amisoft (8%, 10% e 12%) e Cocoamidopropil Betaína (0%, 2,5% e 5%).

Além dos resultados acima, o teste de estabilidade sem ajuste de pH revelou uma mudança na cor das emulsões de branca para um tom rosado nos ensaios 1, 3 e pontos centrais, enquanto as emulsões dos pontos 2 e 4 permaneceram brancas.

Sem o ajuste com ácido cítrico, o pH da emulsão base para xampu é de aproximadamente 9,50, distante do ideal que seria entre 5,50 e 6,00. Pode-se observar que sem o ajuste de pH o teor de desestabilização da fórmula foi menor e o diâmetro hidrodinâmico da gota também é um pouco menor. O ajuste de pH não causou grandes alterações no valor do potencial zeta. Logo, o teor de desestabilização pode ter diminuído devido a diminuição no diâmetro das gotas.

Sem ajuste de pH nenhum parâmetro foi significativo nas análises estatísticas. As alterações de cor indicam que pode haver outro processo de desestabilização influenciando as formulações que não foi avaliado neste estudo.

5.2.1.2. Planejamento para a formulação de condicionador

Como esperado, a consistência do condicionador é bastante diferente do xampu, apresentando-se mais viscosa em toda a faixa de pH. Observou-se que quanto menor o pH mais viscosa fica a fase aquosa, o que impossibilitou verter o

produto em uma proveta e acompanhar a estabilidade. Os resultados do potencial zeta e tamanho de partícula do planejamento com ajuste de pH estão dispostos na tabela 19.

Tabela 19: Resultados para o planejamento fatorial da formulação base de condicionador com ajuste de pH. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: PPI (1%, 3,5% e 6%) e N-Hance (1%, 2% e 3%).

Ensaio	Matriz do planejamento		Respostas	
	PPI	N-Hance	Potencial Zeta (mV)	Diâmetro hidrodinâmico (nm)
1	-1	-1	19,6 ± 0,2	25299
2	-1	+1	19,9 ± 0,9	3968
3	+1	-1	10,2 ± 0,2	5977
4	+1	+1	13,7 ± 0,4	3983
PC ₁	0	0	15,8 ± 0,2	6557
PC ₂	0	0	15,1 ± 0,2	2514
PC ₃	0	0	15,4 ± 0,3	3165

Quantidade de óleo de jojoba = 5%, pH ~ 3,7.

De acordo com a análise estatística, tanto a variável PPI quanto a variável N-Hance foram significativas no resultado do potencial zeta. A sinergia entre os dois ingredientes também foi significativa. O valor de R do modelo também foi maior do que os obtidos nas análises de xampu, apresentando um valor de 0,99596 (tabela 20).

Tabela 20: Significância dos fatores da análise estatística em relação aos resultados de potencial zeta.

N=7	Modelo: PZ=a0+a1*P+a2*N+b12*P*N			
	a0	a1	a2	b12
p-valor	0,00000	0,0004	0,020979	0,032972

A superfície de resposta gerada (figura 44) mostra que para obter um potencial zeta com maior módulo é preciso trabalhar no nível baixo de PPI e que nesse nível não há muita variação em relação a quantidade de N-hance. Entretanto, em níveis altos de PPI é necessária uma maior quantidade de N-hance para elevar o módulo do potencial zeta. Esse resultado demonstra que há sinergia entre as moléculas quando se trata da carga na superfície da gota. O sinal positivo do potencial zeta está relacionado à carga do tensoativo catiônico. No PPI as cargas positivas e

negativas estão distribuídas ao longo da macromolécula. Em baixas concentrações, as regiões carregadas negativamente do PPI não afetam significativamente o resultado final de cargas positivas na superfície da gota geradas pelo N-hance, elevando o módulo do potencial zeta e a possibilidade de uma estabilização da emulsão por repulsão das gotículas carregadas.

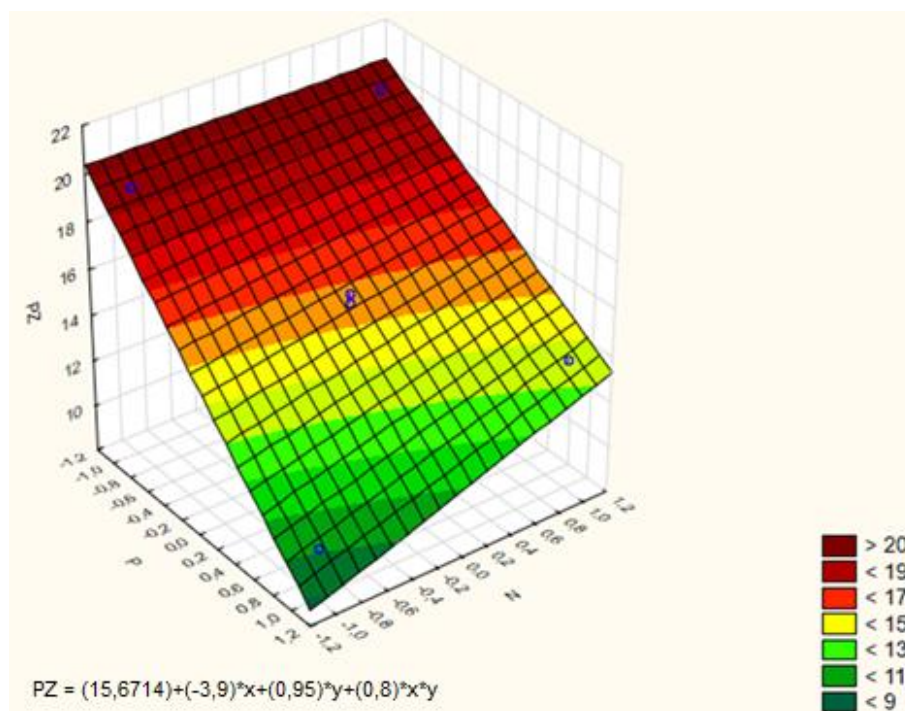


Figura 44: Superfície de resposta de efeito do PPI e do N-hance no potencial zeta com ajuste de pH. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: PPI (1%, 3,5% e 6%) e N-Hance (1%, 2% e 3%).

Em geral, o diâmetro hidrodinâmico das amostras de condicionador foi muito maior do que os das amostras de xampu, o que era esperado, uma vez que a mistura emulsificante do condicionador é composta por duas macromoléculas, enquanto o xampu tem o PPI como macromolécula e dois surfactantes de baixa massa molecular.

A análise estatística para diâmetro hidrodinâmico não forneceu nenhum parâmetro significativo dentro dos limites do planejamento, como podemos ver pela tabela 21, e apresentou valor de R igual a 0,91154, considerado baixo.

Tabela 21: Significância dos fatores da análise estatística em relação aos resultados de tamanho de partícula.

N=7	Modelo: $DH=a_0+a_1*P+a_2*N+b_{12}*P*N$			
	a0	a1	a2	b12
p-valor	0,03	0,1	0,1	0,13

A superfície da resposta para esse parâmetro (figura 45) mostra que maiores diâmetros hidrodinâmicos são obtidos nos níveis baixos de ambas as macromoléculas e menores diâmetros são obtidos nos níveis alto de PPI e baixo de N-Hance ou baixo de PPI e alto de N-Hance. Os diâmetros também são relativamente baixos em nível alto de PPI e alto de N-Hance. Porém, como esses valores são estatisticamente não significativos, não podemos dizer que há uma diminuição real no tamanho de partícula com a variação dos tensoativos.

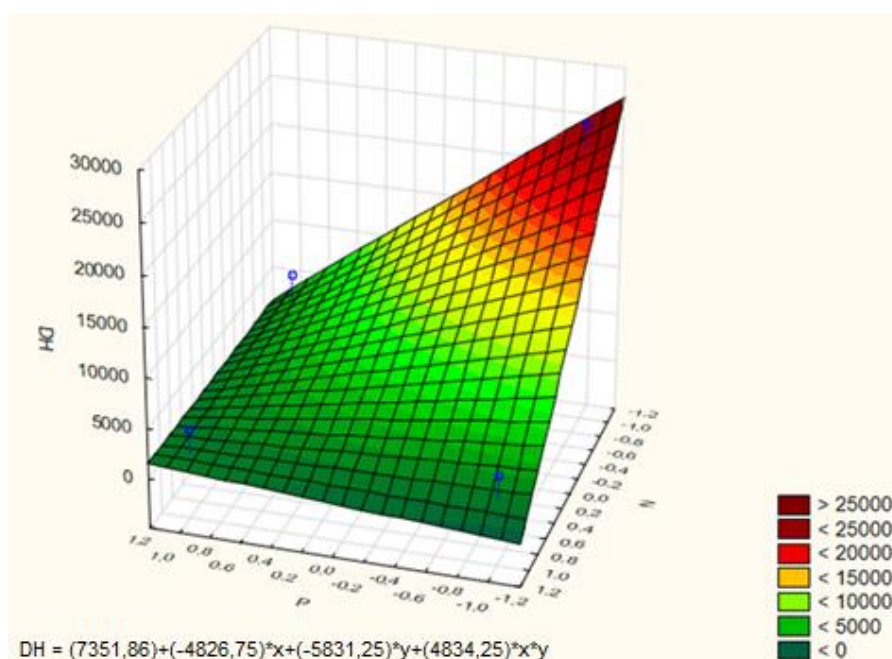


Figura 45: Superfície de resposta de efeito do PPI e do N-hance no diâmetro hidrodinâmico da partícula com ajuste de pH. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: PPI (1%, 3,5% e 6%) e N-Hance (1%, 2% e 3%).

Como não foi possível verter as emulsões na proveta para acompanhar o volume de desestabilização, não foi possível medir o TD. Apesar disso, as emulsões foram mantidas em béquer por 24 horas e o único ensaio que apresentou separação foi o 1. Além disso, o ensaio 4 apresentou pontos de pigmentação cor-de-rosa na superfície da emulsão, apesar de não apresentar separação de fases (figura 46).

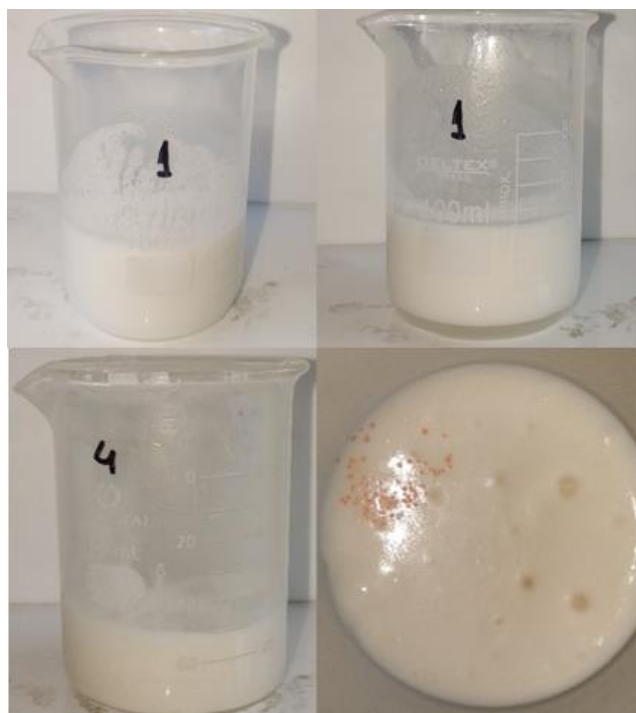


Figura 46: Desestabilização nos ensaios 1 e 4 para condicionador, o ensaio 1 está no extremo do nível baixo (1% de PPI, 1% de N-Hance, 5% de óleo de jojoba, pH ~ 3,7 e q.s.p. de água ultrapura) e o ensaio 4 no extremo do nível alto do planejamento (6% de PPI, 3% de N-Hance, 5% de óleo de jojoba, pH ~ 3,7 e q.s.p. de água ultrapura).

Os resultados do potencial zeta e tamanho de partícula do planejamento sem ajuste de pH são apresentados na tabela 22.

Tabela 22: Resultados para o planejamento fatorial da formulação base de condicionador sem ajuste de pH. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: PPI (1%, 3,5% e 6%) e N-Hance (1%, 2% e 3%).

Ensaio	Matriz do planejamento		Respostas	
	PPI	N-hance	Potencial Zeta (mV)	Diâmetro hidrodinâmico (nm)
1	-1	-1	14,1 ± 0,4	2402
2	-1	+1	25,4 ± 0,5	16616
3	+1	-1	3,57 ± 0,09	11630
4	+1	+1	9,6 ± 0,2	3922
PC ₁	0	0	9,0 ± 0,1	2097
PC ₂	0	0	9,8 ± 0,3	2019
PC ₃	0	0	8,87 ± 0,09	2110

Quantidade de óleo de jojoba = 5%.

De acordo com a análise estatística, apenas a variável PPI foi significativa para o resultado do potencial zeta no condicionador formulado sem ajuste de pH. A

sinergia entre os dois ingredientes também não foi significativa como podemos observar na tabela 23. O valor de R foi igual a 0,95069.

Tabela 23: Significância dos fatores da análise estatística em relação aos resultados de potencial zeta.

N=7	Modelo: $PZ=a_0+a_1*P+a_2*N+b_{12}*P*N$			
	a0	a1	a2	b12
p-valor	0,00207	0,0221	0,063581	0,44575

O gráfico de superfície de resposta (figura 47) para a variável significativa PPI, mostra que o módulo do potencial zeta aumenta no nível baixo da variável para o experimento sem ajuste de pH. A variável N-Hance não foi significativa, mas segundo a superfície de resposta, o módulo do potencial zeta é mais alto no nível alto dessa variável. Sendo assim, o maior potencial zeta numa formulação sem ajuste de pH seria no nível baixo de PPI e alto de N-hance.

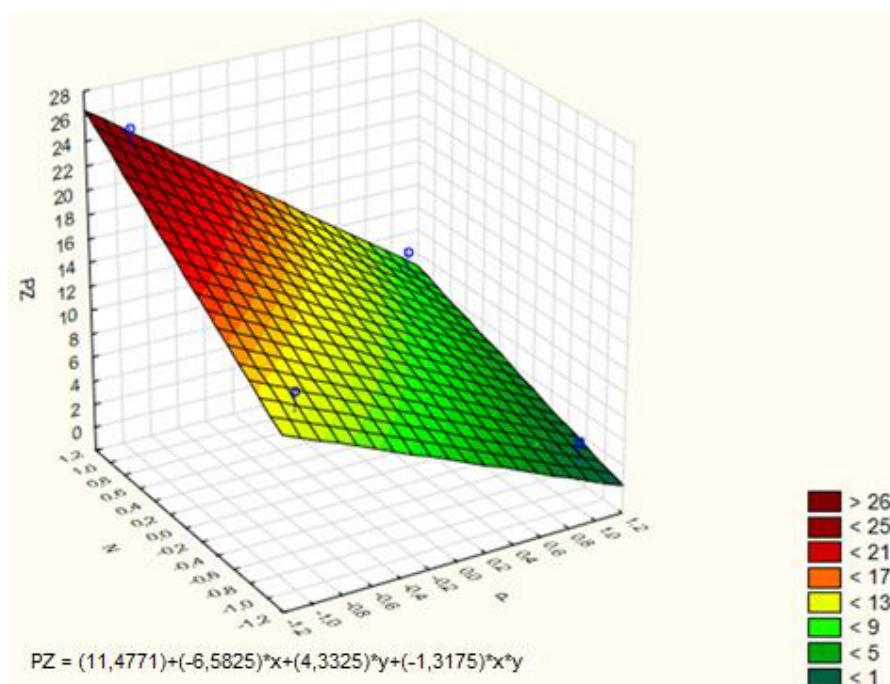


Figura 47: Superfície de resposta de efeito do PPI e do N-hance no potencial zeta sem ajuste de pH. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: PPI (1%, 3,5% e 6%) e N-Hance (1%, 2% e 3%).

De acordo com os resultados das análises estatísticas (tabela 24) para o diâmetro hidrodinâmico não houve valores significativos para as variáveis analisadas

dentro dos níveis testados. O valor de R foi 0,80247, demonstrando que o modelo não teve um bom ajuste.

Tabela 24: Significância dos fatores da análise estatística em relação aos resultados de tamanho de partícula.

N=7	Modelo: $DH=a_0+a_1*P+a_2*N+b_{12}*P*N$			
	a0	a1	a2	b12
p-valor	0,05	0,75	0,56	0,1

Os dados geraram uma superfície de resposta tipo sela (figura 48), indicando que menores diâmetros hidrodinâmicos ocorreriam nos níveis baixos das duas variáveis ou nos níveis altos das duas variáveis. Porém, como esses valores não são estatisticamente significativos, não podemos dizer que há uma diferença estatística no tamanho das partículas da amostra com a variação dos tensoativos.

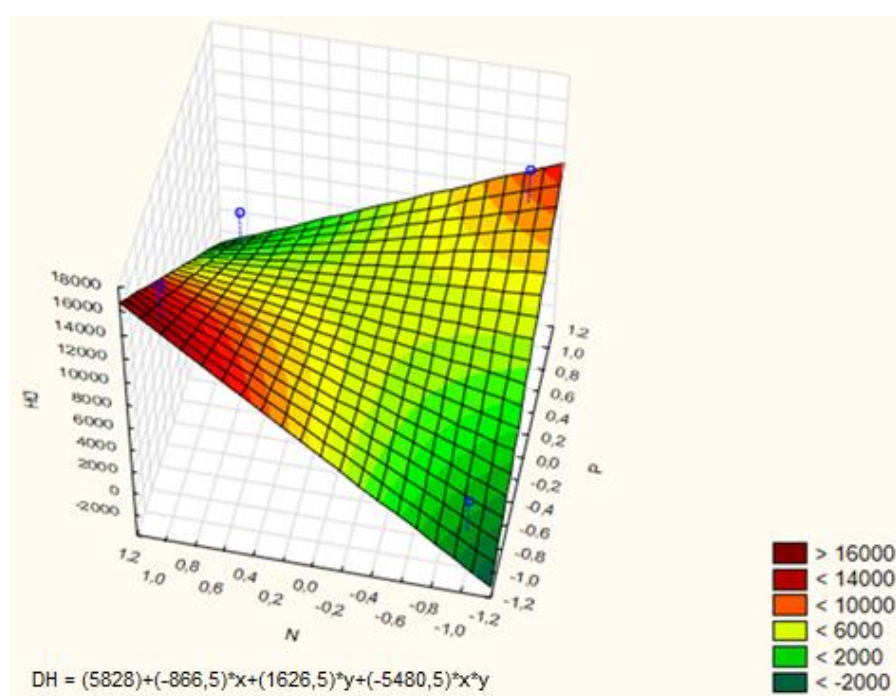


Figura 48: Superfície de resposta de efeito do PPI e do N-hance no diâmetro hidrodinâmico da partícula sem ajuste de pH. Níveis baixo (-1), PC (0) e alto (+1) para as variáveis respectivamente: PPI (1%, 3,5% e 6%) e N-Hance (1%, 2% e 3%).

Como não foi possível verter as emulsões na proveta para acompanhar o volume de desestabilização, não foi possível medir o TD. Apesar disso, as emulsões foram mantidas no béquer por 24 h e nenhuma amostra apresentou separação

significativa ou alteração de cor como as do experimento de condicionador com ajuste de pH.

Sem o ajuste com ácido cítrico, o pH da emulsão base para condicionador fica entre 7,50 e 8,30, distante do ideal que seria próximo de 3,70. Podemos observar também que sem o ajuste de pH, o módulo do potencial zeta é menor, o que acarreta em um mecanismo de estabilização por repulsão de cargas menos eficiente. O diâmetro hidrodinâmico das gotículas variou bastante, aumentando para alguns ensaios sem ajuste de pH e diminuindo para outros. Sem o ajuste de pH, somente a variável PPI foi significativa para a resposta potencial zeta, indicando que o módulo do potencial zeta aumenta no nível baixo de PPI. Apesar disso, sem o ajuste de pH, a estabilidade observada no béquer foi melhor para os ensaios 1 e 4, que estavam nos extremos do planejamento, ou seja, com as duas variáveis em nível baixo e alto respectivamente. Para os demais ensaios, a formulação permaneceu estável em ambas as condições no tempo observado. Além disso, com o ajuste de pH percebeu-se um aumento na viscosidade geral das emulsões devido às características do polímero catiônico, o que acrescenta um fator de estabilidade na emulsão, tornando a separação mecanicamente mais difícil.

5.2.2. Potencial zeta e tamanho de partícula

Para a escolha das formulações mais estáveis foram levados em consideração os parâmetros significativos das análises estatísticas anteriores com ajuste de pH, já que estas tiveram mais parâmetros significativos, além das características já observadas no tópico anterior. Desta forma, assegura-se a seleção de fórmulas dentro do pH ideal para cada tipo de formulação.

Nas formulações para xampu, a superfície de resposta para o potencial zeta demonstrou que os maiores módulos são obtidos no nível baixo de cocoamidopropil betaína, ou seja, quando não adicionamos este ingrediente na formulação. Os menores teores de desestabilização foram obtidos para o ensaio 3 (nível baixo de cocoamidopropil betaína e alto de Amisoft) e nos pontos centrais. Logo, a formulação do ensaio 3 foi selecionada para os próximos testes. O preparo da solução de PPI com a etapa de desnaturação e separação demonstrou deixar a solução mais estável na fórmula, portanto, decidiu-se igualar a concentração de PPI na formulação base de xampu e condicionador, elevando a concentração na base de xampu para 1%.

No condicionador, a análise para a resposta potencial zeta apresentou efeito sinérgico entre o PPI e o N-hance significativo, sendo que para obter maior módulo de potencial zeta no nível alto de PPI seria necessário trabalhar com nível alto de N-hance, mas no nível baixo de PPI os níveis alto e baixo de N-hance forneceram bons valores de potencial zeta. Como no teste de estabilidade, observando as formulações no béquer os ensaios nos extremos do planejamento, ou seja, com as duas variáveis em nível baixo ou alto, apresentaram sinais de desestabilização, o ensaio 2 (nível baixo de PPI e alto de N-hance) foi selecionada para os próximos testes.

Foi realizada a análise de potencial zeta e tamanho de partícula para as duas formulações selecionadas, e os resultados obtidos são apresentados na tabela 25.

Tabela 25: Resultados para o potencial zeta, tamanho de partícula e PDI das formulações selecionadas no planejamento fatorial. Xampu (12% de Amisoft, 1% PPI, 5% de óleo de jojoba, q.s.p. de água ultrapura e ácido cítrico q.s.p. pH 5,5 – 6,0) e condicionador (1% de PPI, 3% de N-Hance, 5% de óleo de jojoba, q.s.p. de água ultrapura e ácido cítrico q.s.p. pH ~ 3,7).

	Base para xampu	Base para condicionador
Potencial zeta (mV)	-54 ± 2	20,4 ± 0,3
Diâmetro hidrodinâmico (nm)	211,6	3253
PDI	0,255	0,164

Com o aumento da quantidade de PPI na formulação base de xampu houve uma diminuição no módulo do potencial zeta, porém o teor de desestabilização permaneceu o mesmo.

Em relação a estabilização por repulsão de cargas, o módulo do potencial zeta do xampu é considerado favorável a esse tipo de mecanismo, sendo inclusive maior do que os valores encontrados para emulsões estáveis na literatura citados anteriormente. Quando foram realizados os primeiros testes, a formulação se encontrou instável e tinha um potencial zeta de $-1,5 \pm 0,9$ mV, ao realizar o planejamento fatorial 2^3 o maior módulo de potencial zeta obtido foi de $28,5 \pm 0,3$ mV. Sendo assim, foi possível propor mudanças de forma a aumentar a contribuição das forças eletrostáticas na estabilização das formulações.

Como dito anteriormente, gotas maiores são mais propensas a fenômenos de separação. Em relação a emulsão dos primeiros testes obtivemos uma diminuição

no diâmetro da gota de mais de 100 nm, além de um menor PDI, indicando que a formulação está mais homogênea.

Podemos observar que, apesar de conter gotas maiores, a formulação de condicionador tem um PDI mais baixo que a formulação de xampu, sendo mais homogêneo. O diâmetro hidrodinâmico das gotas na emulsão de condicionador é maior do que na emulsão de xampu, o que é esperado uma vez que a formulação para condicionador é composta apenas por tensoativos do tipo macromoléculas. Apesar do módulo do potencial zeta da formulação de condicionador ser mais baixo, este permanece estável ao longo do tempo.

5.2.3. Tensão superficial e interfacial

Para verificar a eficiência dos tensoativos utilizados no preparo das emulsões, foram realizadas as medidas das tensões superficiais (tensão na interface amostra com o ar) e tensão interfacial (tensão na interface da amostra com o óleo de jojoba). O quadro 8 apresenta os valores obtidos.

Quadro 8: Resultados das análises no tensiômetro. Solução de PPI (1% de PPI e q.s.p. de água ultrapura após desnaturação por ultrassom e centrifugação para separação dos compostos insolúveis), Solução de Amisoft (12% de Amisoft e q.s.p. de água ultrapura) e Fase aquosa xampu (1% de PPI, 12% de Amisoft, q.s.p. de água ultrapura e q.s.p. pH 5,5 – 6,0 de ácido cítrico).

Amostra	Tensão Superficial (amostra / ar) (mN/m)	Tensão interfacial (amostra / óleo de jojoba) (mN/m)
Óleo de jojoba	32,7 ± 0,1	-
Água ultrapura	72,42 ± 0,05	32 ± 1
Solução PPI (condicionador)	43,5 ± 0,5	33,4 ± 0,6
Solução de PPI (xampu)	46,4 ± 0,4	33,7 ± 0,8
Solução de Amisoft	29,34 ± 0,04	34,56 ± 0,06
Fase aquosa xampu	29,25 ± 0,04	33,00 ± 0,09

Podemos observar que o PPI e o Amisoft reduziram a tensão superficial da água de forma eficiente. Ao adicionar o Amisoft, a redução da tensão superficial da água foi maior. Esse efeito era esperado pois o glutamato dissódico de óleo de côco é um surfactante com bom poder de detergência já utilizado na indústria cosmética. De forma similar, o PPI sozinho reduziu a tensão superficial significativamente, podendo ser considerado um bom emulsionante. Segundo AlQuadeib *et al.* (2018),

para ter um bom poder de limpeza e ser considerado de boa qualidade, o xampu deve ser capaz de diminuir a tensão superficial da água pura de 72,28 mN/m para cerca de 40 mN/m.

Em relação aos resultados da tensão interfacial com o óleo de jojoba, percebemos que a tensão medida entre a água ultrapura e o óleo foi menor do que a tensão medida entre as fases aquosas com os agentes tensoativos e o óleo. Era esperada uma tensão muito maior entre o óleo e a água do que a que foi obtida e uma queda nessa tensão ao se adicionar os agentes tensoativos, mas os resultados mostraram uma tensão entre o óleo e a água muito parecida com a do óleo e o ar e um pequeno aumento da tensão ao se adicionar tensoativos a água. Devido à natureza dos resultados concluiu-se que o método da placa de Wilhelmy pode não ser adequado a medição da tensão interfacial do óleo de jojoba com as fases aquosas deste estudo, devido a viscosidade das soluções envolvidas.

5.2.4. Estabilidade por SMLS

Foi feita a análise do Turbiscan® para verificar os fenômenos de desestabilização que poderiam ocorrer nas formulações. Para isso a análise foi feita em quatro temperaturas diferentes com o objetivo de analisar a amostra em condições críticas. Como a emulsão é opaca, foi analisada a resposta de porcentagem de delta *backscattering* ($\Delta BS\%$). Os fenômenos de cremação, clarificação e sedimentação foram identificados na formulação base de xampu a 5 °C (figura 49). Na análise da formulação de xampu a 25 °C não há necessidade de realizar o delay do equipamento para acondicionamento da amostra na temperatura de análise, assim, foi possível ver a curva de clarificação mais alargada, se formando ao longo do tempo (figura 50). No gráfico para as formulações de xampu a 45 °C percebe-se a curva de cremação um pouco cortada, e a de clarificação bem definida, o aumento de temperatura em geral acelera a separação (figura 51). Por fim, no gráfico da formulação de xampu a 65 °C observa-se um resultado similar ao da análise a 45 °C, porém mais acentuado, além de observar uma pequena floculação ou coalescência (figura 52).

Dessa forma, conseguimos observar que em condições críticas outros fenômenos além dos observados nos testes da proveta podem ocorrer. O intuito de analisar a amostra em temperaturas mais altas também é acelerar os fenômenos de desestabilização que só aconteceriam após longo período para um curto espaço de

tempo. Para verificar se o aumento de temperatura possibilitou a aceleração da análise da estabilidade utilizamos o *Turbiscan Stability Index* (TSI).

O valor de TSI é uma estimativa da desestabilização da emulsão que leva em consideração todos os processos de desestabilização que podem acontecer na amostra, e que somados geram um valor único (Cunha, 2018). Sendo assim, um valor de TSI maior significa que a varredura detectou maior movimentação de partículas na amostra.

Como esperado, o maior valor de TSI foi em 25 °C uma vez que esta análise acompanha a movimentação das partículas logo após a preparação da mesma por não necessitar de *delay* do equipamento para acondicionamento de temperatura. Em seguida, percebemos que a menor movimentação é em 5 °C, a menor temperatura do experimento, e que o TSI global aumenta conforme a temperatura da amostra é elevada (tabela 26).

Tabela 26: Cinética de desestabilização global para as análises de xampu em diferentes temperaturas. Xampu (12% de Amisoft, 1% PPI, 5% de óleo de jojoba, q.s.p. de água ultrapura e q.s.p. pH 5,5 – 6,0 de ácido cítrico).

Temperatura de análise (°C)	TSI
5	3,9 ± 0,6
25	12 ± 2
45	4,8 ± 0,2
65	5,23 ± 0,5

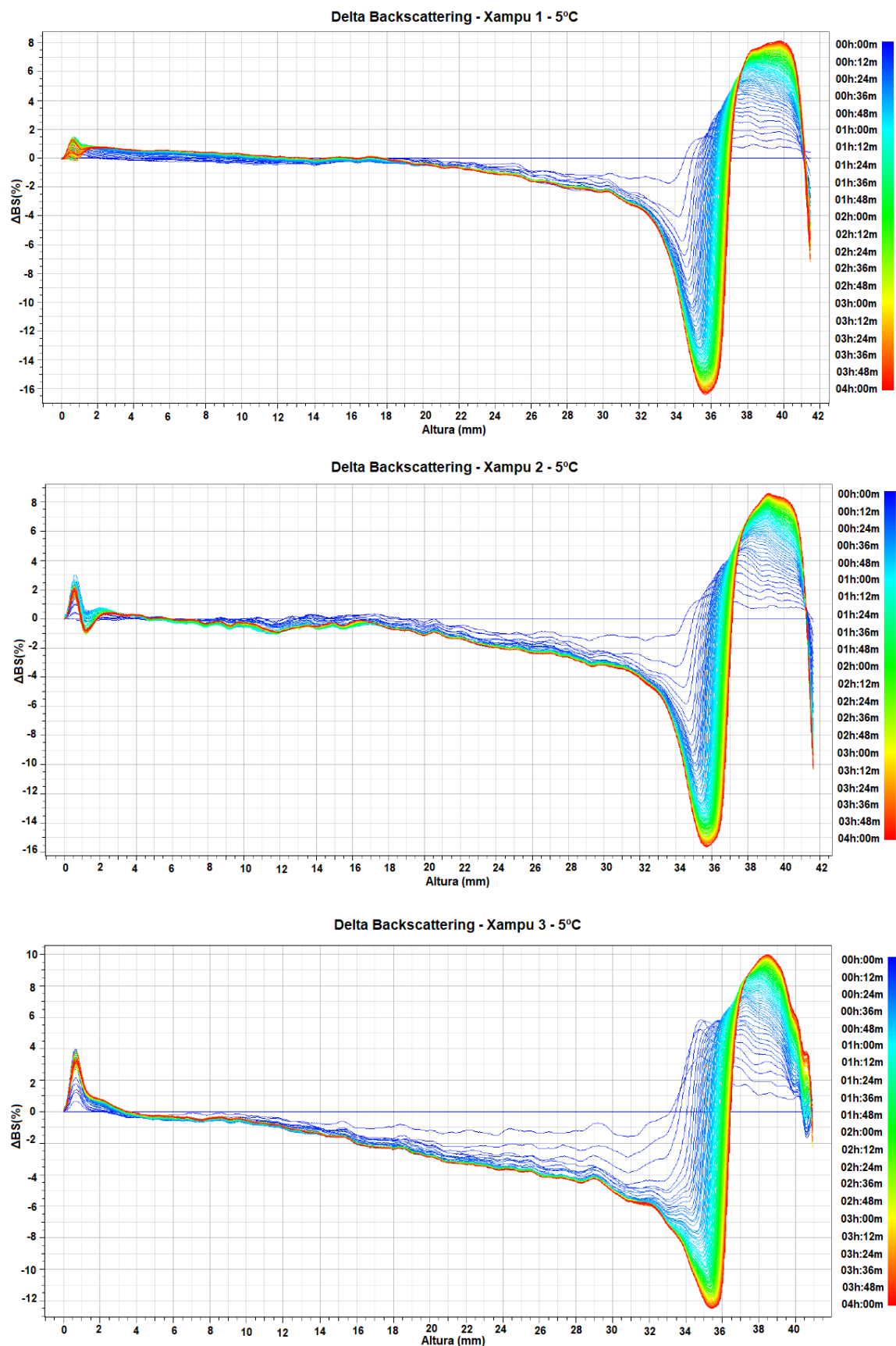


Figura 49: Fluxo de luz retroespalhada versus tempo e altura da célula para a formulação base de xampu a 5 °C. Xampu (12% de Amisoft, 1% PPI, 5% de óleo de jojoba, q.s.p. de água ultrapura e ácido cítrico q.s.p. pH 5,5 – 6,0).

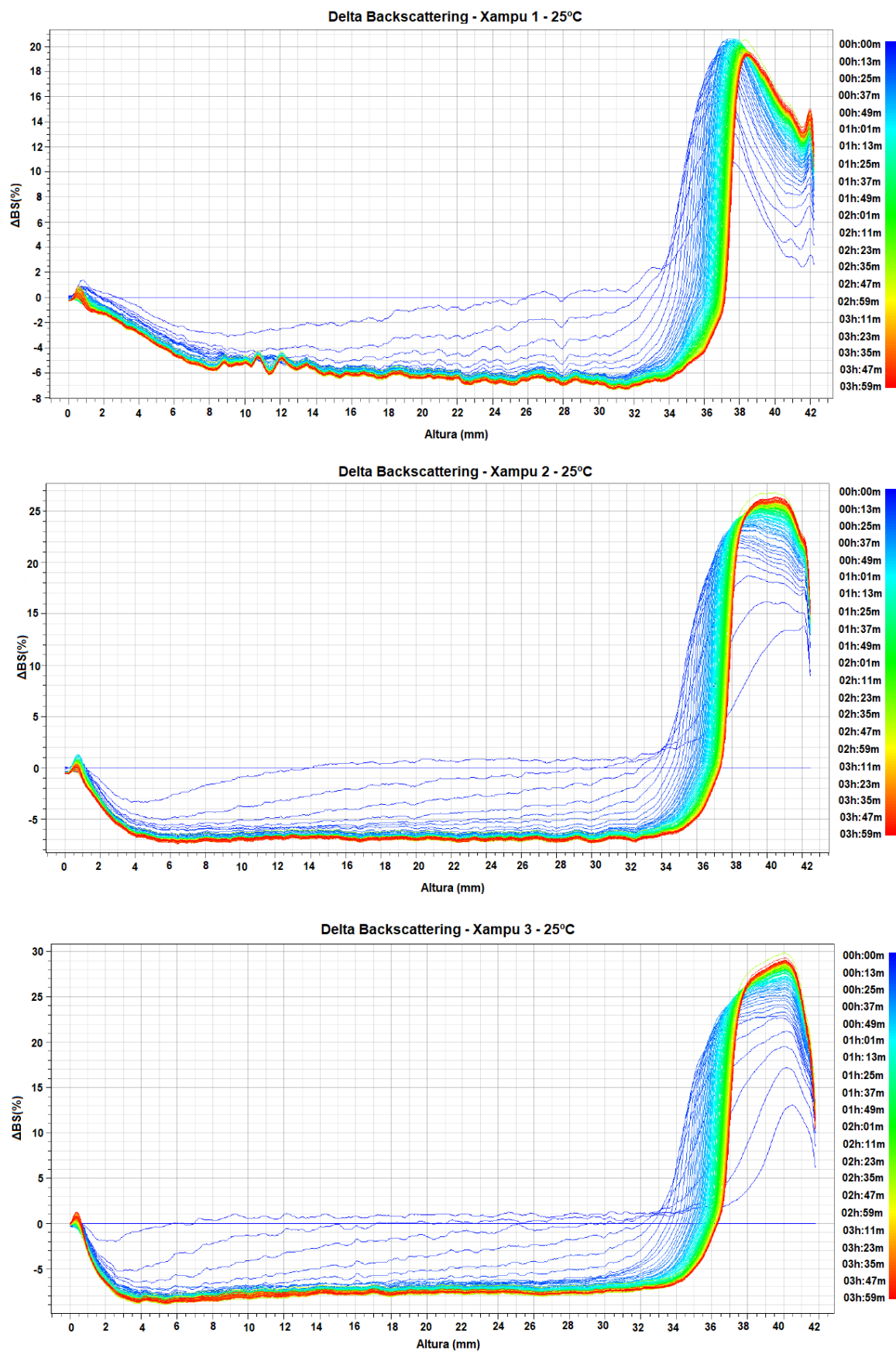


Figura 50: Fluxo de luz retroespalhada versus tempo e altura da célula para a formulação base de xampu a 25 °C. Xampu (12% de Amisoft, 1% PPI, 5% de óleo de jojoba, q.s.p. de água ultrapura e ácido cítrico q.s.p. pH 5,5 – 6,0).

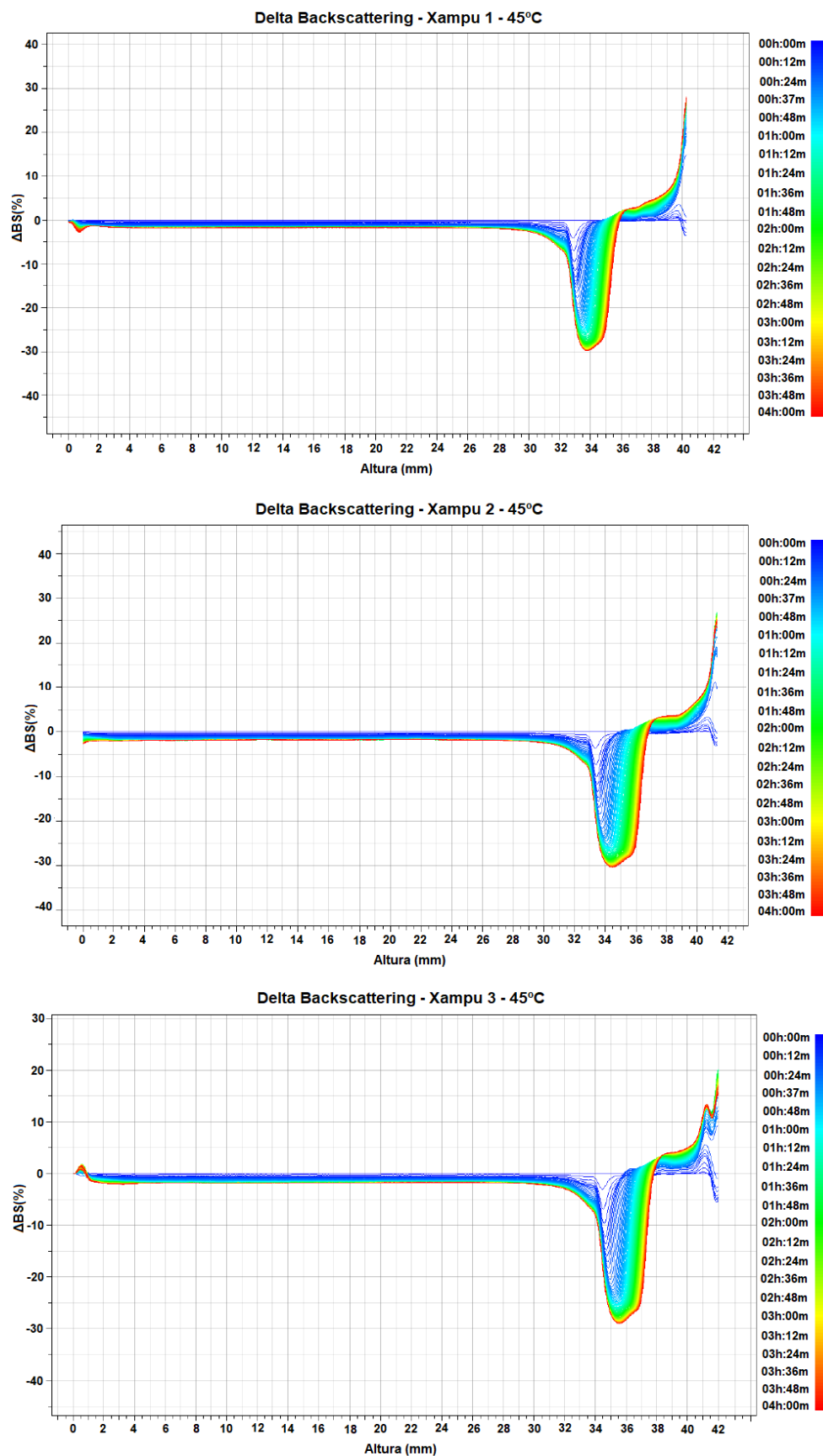


Figura 51: Fluxo de luz retroespalhada versus tempo e altura da célula para a formulação base de xampu a 45 °C. Xampu (12% de Amisoft, 1% PPI, 5% de óleo de jojoba, q.s.p. de água ultrapura e ácido cítrico q.s.p. pH 5,5 – 6,0).

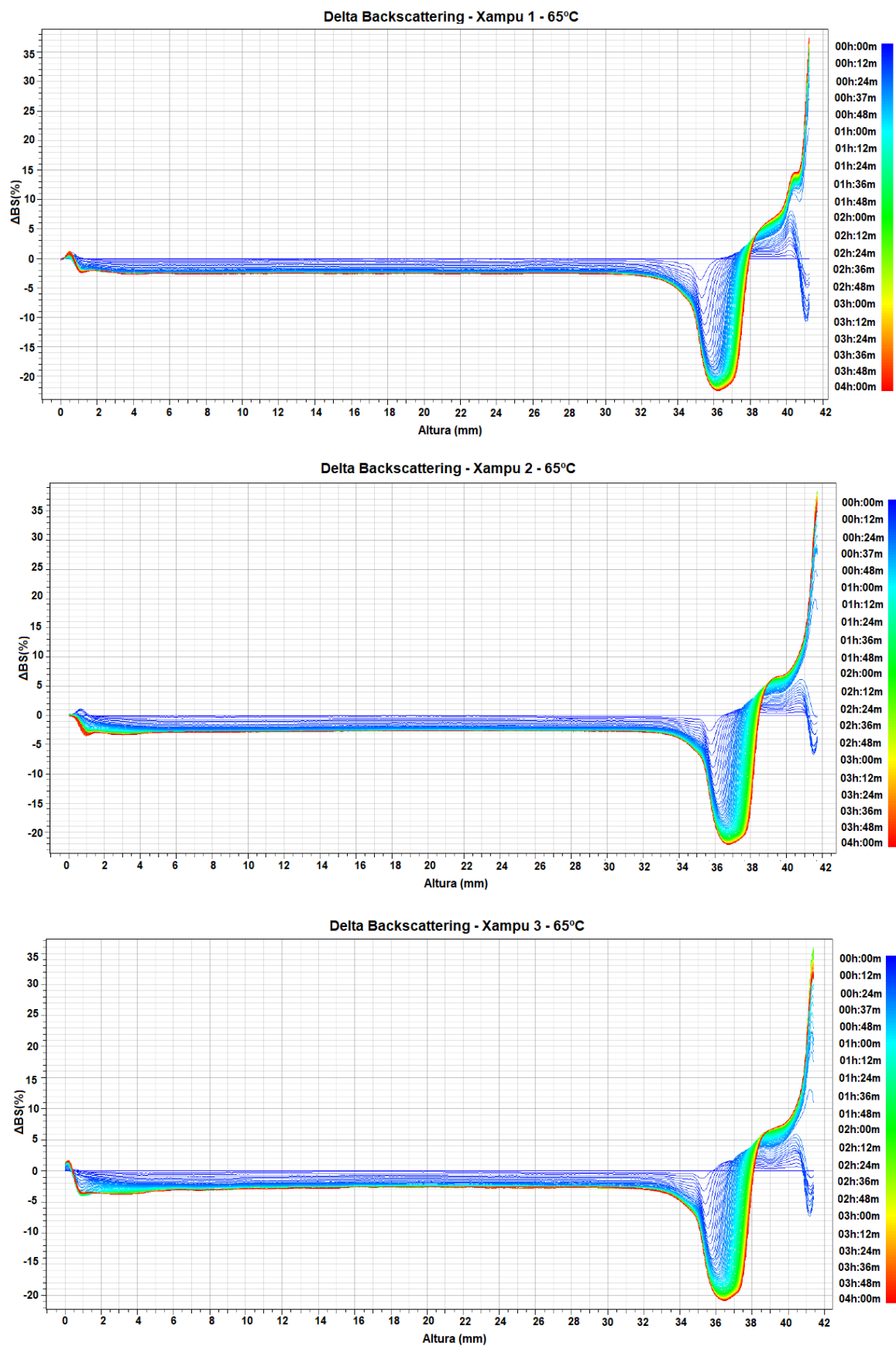


Figura 52: Fluxo de luz retroespalhada versus tempo e altura da célula para a formulação base de xampu a 65 °C. Xampu (12% de Amisoft, 1% PPI, 5% de óleo de jojoba, q.s.p. de água ultrapura e ácido cítrico q.s.p. pH 5,5 – 6,0).

No gráfico da figura 53 para a formulação base de condicionador a 5 °C, percebemos uma clarificação no topo da célula e um espalhamento em toda a altura da amostra num sentido contrário ao que veríamos se tivéssemos o fenômeno de floculação ou coagulação. Nesses fenômenos o espalhamento é de cima para baixo e no gráfico vemos um espalhamento de baixo para cima, ou seja, elevando o valor de ΔBS ao longo do tempo. Na floculação e coagulação as partículas se aglomeram, criando espaços sem gotículas permitindo que uma maior quantidade de luz atravessasse a célula. A resposta do equipamento é um decréscimo no valor de ΔBS , uma vez que este indica a quantidade de luz retroespalhada, e um aumento da luz transmitida. Dessa forma podemos descartar a possibilidade de floculação ou coagulação nessa análise.

Como a amostra de condicionador é muito viscosa, o que pode ter causado o sinal de clarificação e o espalhamento pode ser a acomodação lenta da amostra no espaço, uma vez que ao verter o condicionador na célula bolhas ficam no interior da amostra. Essas bolhas podem se desfazer ao longo do tempo, gerando espaço no topo e aumento do ΔBS no comprimento da amostra. Outra possibilidade seria a sedimentação das macromoléculas livres, que promoveria um aumento no espalhamento da luz.

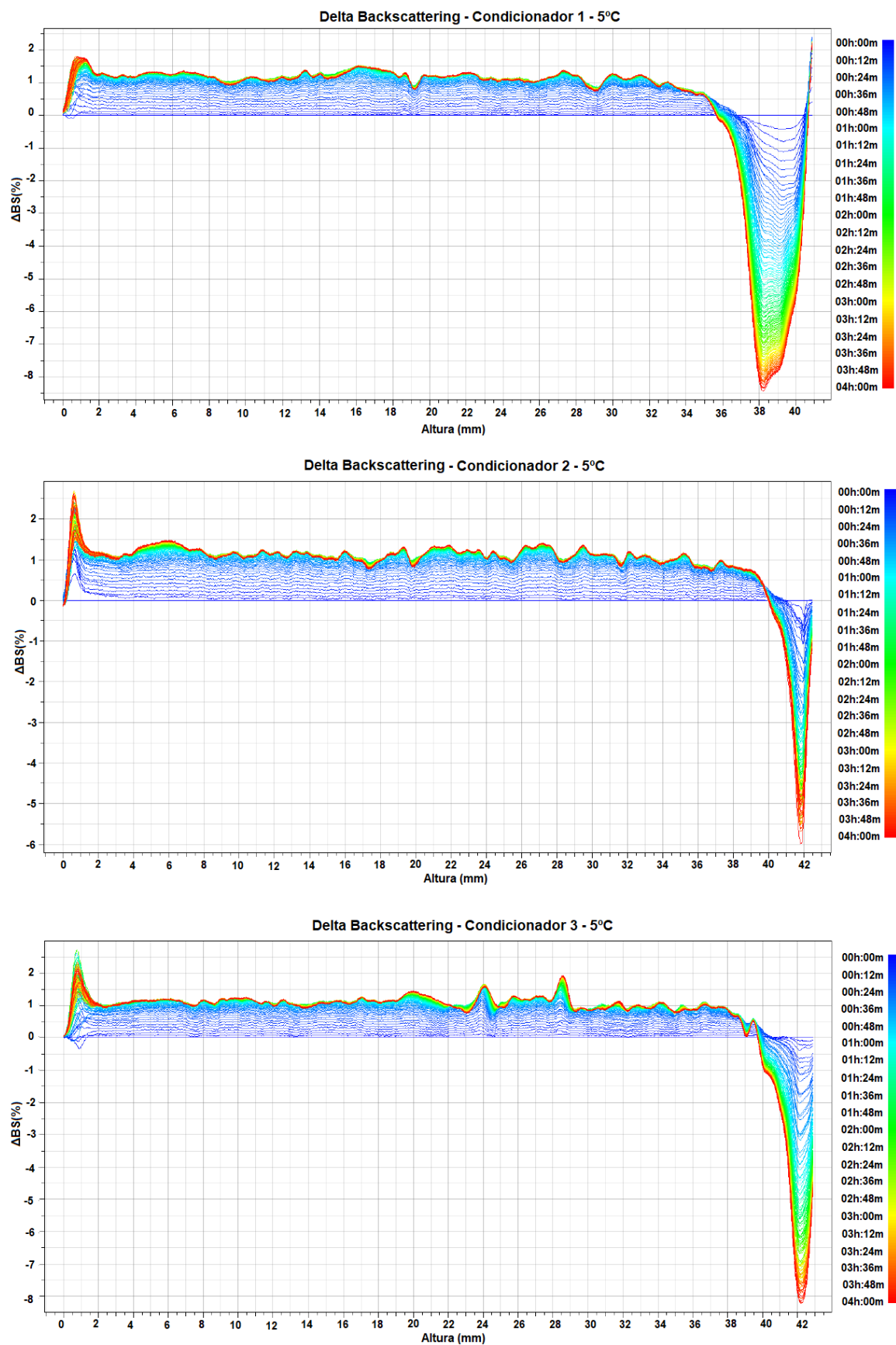


Figura 53: Fluxo de luz retroespalhada versus tempo e altura da célula para a formulação base de condicionador a 5 °C. Condicionador (1% de PPI, 3% de N-Hance, 5% de óleo de jojoba, q.s.p. de água ultrapura e ácido cítrico q.s.p. pH ~ 3,7).

Na figura 54, os gráficos para a formulação base de condicionador a 25 °C apresentam uma forma bem irregular ao longo da célula que pode ser devido às bolhas citadas anteriormente, variando a resposta de ΔBS , inclusive gerando gráficos com perfis bem diferentes dentro da triplicata. Podemos observar o sinal de clarificação no topo da célula para as três amostras, que, como já explicado anteriormente, pode ser devido à acomodação lenta da amostra. Por fim, nessas amostras conseguimos visualizar o retroespalhamento característico de floculação ou coagulação.

Na figura 55, os gráficos da triplicata para a formulação base de condicionador a 45 °C apresentam os mesmos fenômenos da análise a 25 °C. Por fim, na figura 56, nos gráficos da triplicata para a formulação base de condicionador a 65 °C, a condição de temperatura mais alta do estudo, podemos visualizar o retroespalhamento em toda a altura da amostra de forma mais acentuada, caracterizando a floculação ou coagulação devido ao aumento global do tamanho das partículas. Esse fenômeno de desestabilização não pode ser detectado nos testes acompanhando a estabilidade da emulsão na bancada ao longo do tempo, entretanto, com essa análise podemos propor que essa seria a forma como essa formulação se desestabiliza.

A tabela 27 apresenta os valores de TSI para as análises da formulação base para condicionador. Percebemos mais uma vez uma movimentação das partículas na amostra a 25 °C maior do que a de 45 °C, porém nesse caso a movimentação a 65 °C foi ainda maior. Podemos perceber o aumento de TSI com o aumento da temperatura, como esperado. Ao comparar os valores de TSI do xampu com o do condicionador vemos que no condicionador há uma menor movimentação de partículas. Isso porque viscosidade elevada da formulação para condicionador dificulta a movimentação das partículas mecanicamente, e condiz com os resultados de inspeção visual.

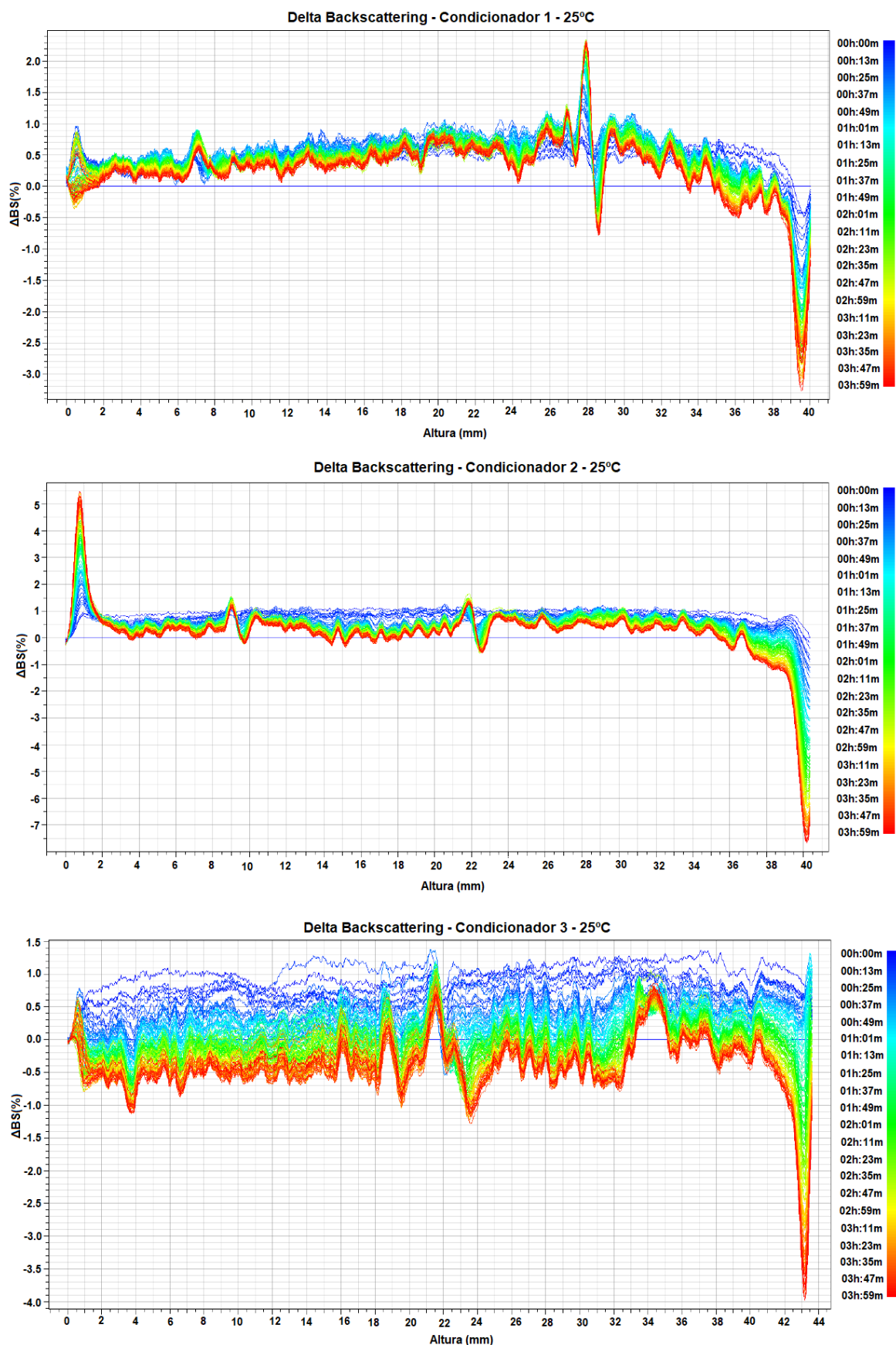


Figura 54: Fluxo de luz retroespalhada versus tempo e altura da célula para a formulação base de condicionador a 25 °C. Condicionador (1% de PPI, 3% de N-Hance, 5% de óleo de jojoba, q.s.p. de água ultrapura e ácido cítrico q.s.p. pH ~ 3,7).

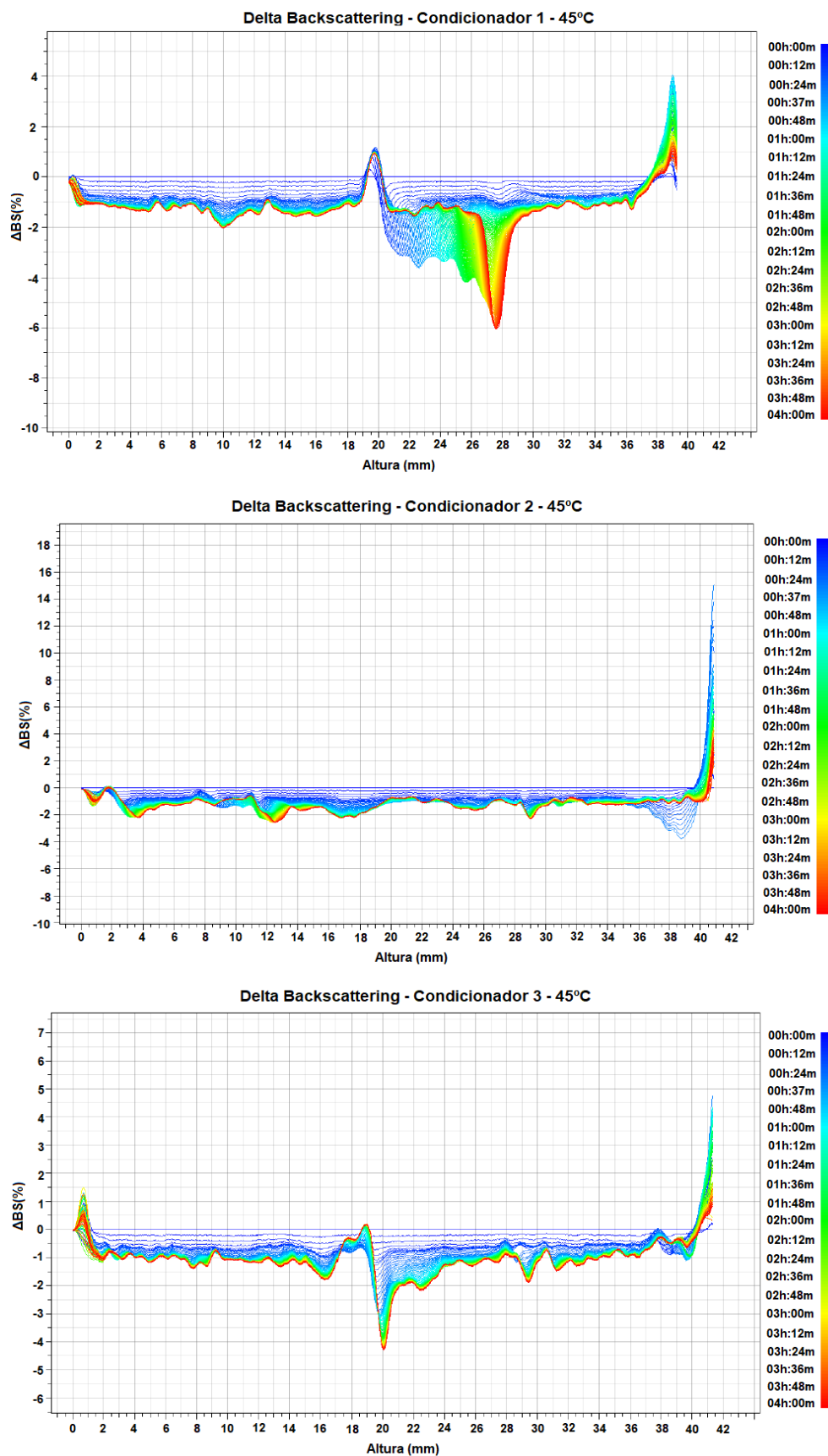


Figura 55: Fluxo de luz retroespalhada versus tempo e altura da célula para a formulação base de condicionador a 45 °C. Condicionador (1% de PPI, 3% de N-Hance, 5% de óleo de jojoba, q.s.p. de água ultrapura e ácido cítrico q.s.p. pH ~ 3,7).

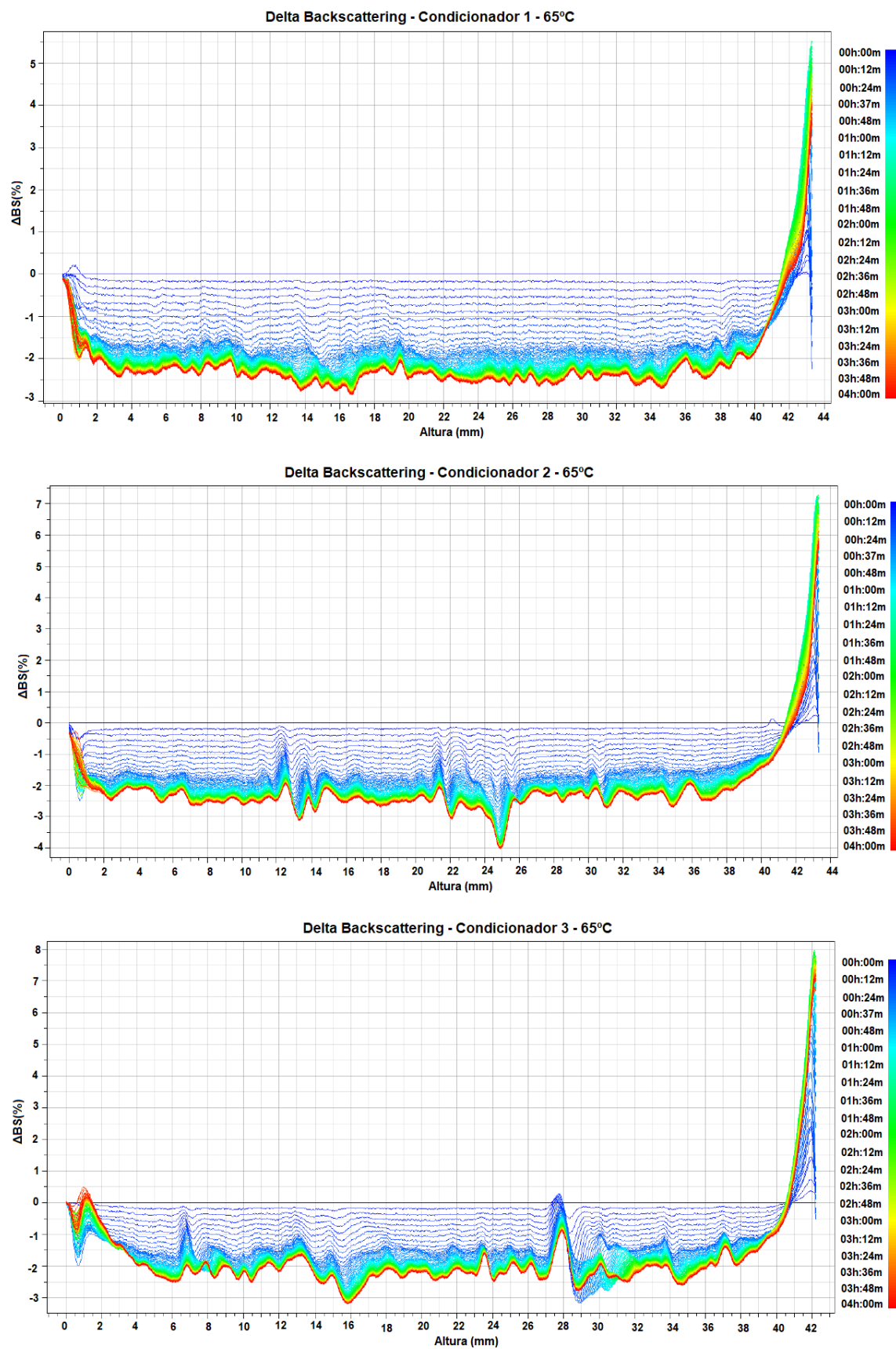


Figura 56: Fluxo de luz retroespalhada versus tempo e altura da célula para a formulação base de condicionador a 65 °C. Condicionador (1% de PPI, 3% de N-Hance, 5% de óleo de jojoba, q.s.p. de água ultrapura e ácido cítrico q.s.p. pH ~ 3,7).

Tabela 27: Cinética de desestabilização global para as análises de condicionador em diferentes temperaturas. Condicionador (1% de PPI, 3% de N-Hance, 5% de óleo de jojoba, q.s.p. de água ultrapura e ácido cítrico q.s.p. pH ~ 3,7).

Temperatura de análise (°C)	TSI
5	1,7 ± 0,4
25	2,3 ± 0,6
45	2,0 ± 0,3
65	2,70 ± 0,08

5.2.5. Viscosidade

A viscosidade medida para a emulsão base para xampu foi de 34,25 cPs. A viscosidade considerada desejável para um xampu é entre 4.000 e 7.000 cPs. (AlQuadeib *et al.*, 2018). Uma maior viscosidade no xampu facilita a aplicação, evitando que o produto escorra entre os dedos e também fornece sensorial agradável ao consumidor. Como a viscosidade obtida foi muito baixa, entende-se que o produto final necessitaria de um doador de viscosidade na fórmula. Existem polímeros naturais capazes de realizar essa função sem agredir o meio ambiente, podendo assim manter a apelo de produto verde.

A viscosidade medida para a emulsão base para condicionador foi de 13.527 cPs. Agredo *et al.* (2019) utilizou um critério de viscosidade de 15.000 cPs para seu protótipo de condicionador. A viscosidade mais alta nos condicionadores facilita a aplicação e distribuição do produto ao longo dos fios e, assim como nos xampus, também proporciona sensorial agradável ao consumidor, que muitas vezes rejeitam condicionadores com baixa viscosidade. A viscosidade obtida na base para condicionadores foi considerada satisfatória para este tipo de produto. Uma vez que outros ingredientes como fragrância e sistema conservante poderiam ser adicionados numa formulação comercial, a viscosidade final deverá ser avaliada.

5.2.6. Estabilidade de espuma

O tempo de meia-vida da espuma é o tempo necessário para drenar metade do volume da espuma. Para a emulsão contendo apenas Amisoft como surfactante este valor foi de aproximadamente 55 min, enquanto na emulsão contendo Amisoft e cocoamidopropil betaína como surfactantes o tempo de meia vida foi de 45 min. A figura 57 mostra o padrão de decaimento da espuma nas formulações. Percebe-se que apesar do tempo de meia-vida da espuma do primeiro ensaio ser maior, logo em seguida ela continua decaindo constantemente. Já no segundo ensaio temos

inicialmente uma perda de volume de espuma rápida e depois a espuma se estabiliza. Isso quer dizer que as bolhas formadas pela emulsão do segundo ensaio são mais estáveis, demorando mais para colapsar. A cocoamidopropil betaína parece ter um efeito estabilizante no filme formado entre a emulsão e o ar, gerando uma espuma mais resistente.

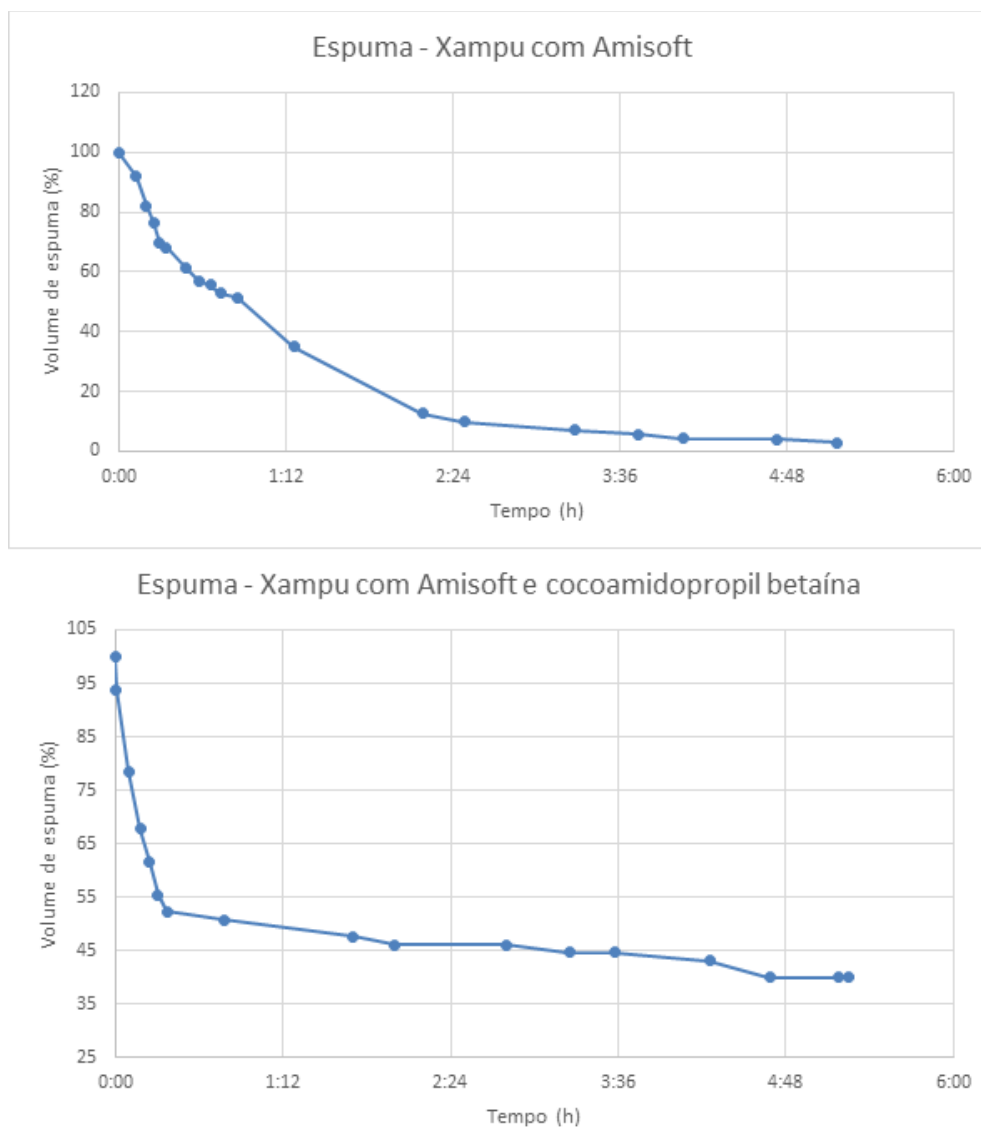


Figura 57: Estabilidade da espuma formada com a emulsão contendo apenas o Amisoft como surfactante (12% de Amisoft, 1% de PPI, 5% de óleo de jojoba, q.s.p. de água ultrapura e q.s.p. pH 5,5 – 6,0 de ácido cítrico) e com a emulsão contendo Amisoft e cocoamidopropil betaína (10% de Amisoft, 2,5% de cocoamidopropil betaína, 1% de PPI, 5% de óleo de jojoba, q.s.p. de água ultrapura e ácido cítrico q.s.p. pH 5,5 – 6,0) .

Apesar da cocoamidopropil betaína ter apresentado um efeito negativo na estabilidade, a análise da espuma mostra que ela pode trazer qualidades sensoriais ao produto. Por ser um surfactante semi-natural ainda apresenta o apelo natural num produto com esse ingrediente, apesar de não conter o selo das certificadoras. A utilização da cocoamidopropil betaína poderia ser otimizada em um estudo futuro, de forma a fornecer as propriedades sensoriais desejadas sem desestabilizar a fórmula.

6. CONCLUSÕES

Nesse estudo foi possível desenvolver uma formulação base para produto capilar utilizando componentes de origem vegetal, substituindo parcial ou totalmente os derivados de petróleo.

As emulsões de óleo-em-água com tensoativos e agentes de viscosidade alternativos tiveram sua formulação otimizada por meio do planejamento fatorial. Em seguida, foram avaliadas quanto a estabilidade, qualidade da espuma e adequação aos parâmetros desejáveis para um produto comercial. A formulação base para condicionador (1% de PPI, 3% de N-Hance, 5% de óleo de jojoba e pH ~ 3,7) apresentou maior estabilidade, segundo as análises no Turbiscan®, do que a formulação base para xampu (12% de Amisoft, 1% PPI, 5% de óleo de jojoba, e pH 5,5 – 6,0). No estudo de estabilidade acelerada, a formulação base para xampu demonstrou ser suscetível aos fenômenos de cremação e clarificação e, em condições mais críticas, também pode ocorrer floculação e/ou coagulação. Já a formulação base para condicionador demonstrou ser suscetível aos fenômenos de floculação e/ou coagulação nas condições mais críticas. A formulação de condicionador também apresentou viscosidade considerada adequada ao produto, não necessitando de um agente doador de viscosidade numa formulação de produto acabado.

Foi possível estabilizar o PPI na fórmula por meio de processo de desnaturação das proteínas globulares presentes na sua composição, mostrando que esse ingrediente natural, que já é muito utilizado na indústria alimentícia, pode também ser utilizado na indústria de cosméticos.

Este estudo gerou dados que contribuem para a criação de um produto cosmético acabado e com potencial para obter selos de certificadoras de produtos naturais e/ou orgânicos, utilizando o PPI, um ingrediente ainda não explorado para esse setor.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

É importante buscar estratégias para continuar otimizando as concentrações de PPI e tensoativos, bem como buscar uma melhor combinação de tensoativos primário e secundário, já que o glutamato dissódico de óleo de coco não apresentou sinergia significativa com a cocoamidopropil betaína e o planejamento estatístico apontou maior estabilidade sem o tensoativo secundário na formulação base para xampu. Como percebemos pelo teste de espuma, a cocoamidopropil betaína traz propriedades sensoriais interessantes para o produto o que poderia motivar a escolha de um tensoativo similar de origem natural, a fim de alcançar tanto estabilidade quanto qualidade sensorial para o consumidor.

Ambas as formulações são bases para a formulação de um produto final, futuramente seria interessante formular um produto completo, com sistema conservante, fragrância, doador de viscosidade (no caso do xampu), etc. e avaliar a estabilidade da formulação final. A intenção seria manter o apelo natural do produto, visando as normas das certificadoras. Poderia também ser feita a avaliação de uma embalagem de material biodegradável, para garantir que o produto será totalmente ambientalmente correto.

Por fim, poderia ser desenvolvido um estudo de viabilidade do processo e avaliação do ciclo de vida do produto cosmético, garantindo um produto interessante para indústria, para o consumidor e para o meio ambiente.

8. REFERÊNCIAS

ABIHPEC. **Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos – Panorama do Setor.** Brasil – 2022.

AGREDO, P.; RAVE, M. C.; ECHEVERRI, J. D.; ROMERO, D.; SALAMANCA, C. H. **An Evaluation of the Physicochemical Properties of Stabilized Oil-In-Water Emulsions Using Different Cationic Surfactant Blends for Potential Use in the Cosmetic Industry.** *Cosmetics*, 6,12. 2019. DOI: 10.3390/cosmetics6010012.

ALQUADEIB, B. T.; ELTAHIR, E. K. D.; BANAFI, R. A.; AL-HADHAIRI, L. A. **Pharmaceutical evaluation of different shampoo brands.** *Saudi Pharmaceutical Journal*. V. 26, p.98-106. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2017.10.006>.

AMIRALIAN, L. FERNANDES, C. R. **Shampoos.** *Cosmetics & Toiletries (Brasil). Fundamentos da Cosmetologia* V. 30, jan-fev. 2018.

BAREL, A. O.; PAYE, M.; MAIBACH, H. I. **Handbook of Cosmetic Science and Technology.** Marcel Dekker, Inc. New York – 2001.

BARBA, A. A.; BOCHICCHIO, S.; BERTONCIN, P.; LAMBERTI, G.; DALMORO, A. **Coating of Nanolipid Structures by a Novel Simil-Microfluidic Technique: Experimental and Theoretical Approaches.** *Coatings*, 9, 491. 2019. DOI: 10.3390/coatings9080491.

BARROS, J. T. **ENCAPSULAÇÃO DE EXTRATO DE PIMENTA DEDO-DE-MOÇA (*Capsicum baccatum* L. var. *pendulum*) A PARTIR DE EMULSÕES ESTABILIZADAS COM ISOLADO PROTEICO DE ERVILHA.** Dissertação de

Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ, 2022.

BASF. **Innovadex® Product Datasheet. Dehyton® PK 45.** Informações do produto. Revisão 1.1, WF-No. 2196. 2014.

BASHEVA, E. S.; DANOV, K. D.; RADULOVA, G. M.; KRALCHEVSKY, P. A.; XU, H.; UNG, Y. W.; PETKOV, J. T. **Properties of the micelles of sulfonated methyl esters determined from the stepwise thinning of foam films and by rheological measurements.** Journal of Colloid and Interface Science, 538, 660-670. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.12.034>.

BRAGANÇA, A. C. C. R. **Avaliação de reagentes alternativos para substituição da cal em sistema de bombeamento de longa distância de polpa de minério de ferro.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte – MG, 2008.

BURNETT, C. L.; HELDRETH, B.; BERGFELD, W. F.; BELSITO, D. V.; HILL, R. A.; KLAASSEN, C. D.; LIEBLER, D. C.; MARKS JR, J. G.; SHANK, R. C.; SLAGA, T. J.; SNYDER, P. W.; ANDERSEN, F. A. **Safety Assessment of Amino Acid Alkyl Amides as Used in Cosmetics.** International Journal of Toxicology, vol. 36 (supplement 1) 17S-56S. 2017. DOI: 10.1177/1091581816686048.

CETESB, ABIHPEC. **Guia Técnico Ambiental da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos – Por uma Produção Mais Limpa.** Governo do Estado de São Paulo – 2012.

CHAO, D.; ALUKO, R. E. **Modification of the structural, emulsifying, and foaming properties of an isolated pea protein by thermal pretreatment.** Journal of Food. Vol. 16, NO. 1, 357-366. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1080/19476337.2017.1406536>.

CONTESSOTO, V. G.; JUNIOR, A. B. O.; CHAHINE, J.; OLIVEIRA, J.; LEITE, V. B. P. **Introdução ao problema de enovelamento de proteínas: uma abordagem utilizando modelos computacionais simplificados.** Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 40, nº4, e4307. 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2018-0068>.

CUNHA, N. A. **Nanopartículas de PMMA Obtidas por Polimerização em Miniemulsão via Emulsão Dupla para Encapsulamento de Fármacos Hidrofílicos.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ, 2018.

DALTIN, D. **Tensoativos – Química, Propriedades e Aplicações.** Editora Edgard Blücher Ltda. 2ªed. São Paulo, SP. 2012.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema.** Artmed, 4ª Ed. 2010.

DIAS, M. F. R. G.; ALMEIDA, A. M.; CECATO, P. M. R.; ADRIANO, A. R.; PICHLER, J. **The Shampoo pH can Affect the Hair: Myth or Reality?** International Journal of Trichology. Vol. 6, Issue 3. Jul-Sep 2014. DOI: 10.4103/0974-7753.139078.

DRÉAU, Y. L.; DUPUY, N.; GAYDOU, V.; JOACHIM, J.; KISTER, J. **Study of jojoba oil aging by FTIR**. *Analytica Chimica Acta*, 642, 163-170. 2009. DOI: 10.1016/j.aca.2008.12.001.

FAZLOLAHZADEH, O.; MASOUDI, A. **Cosmetic Evaluation of Some Iranian Commercial Normal Hair Shampoos and Comparison with New Developed Formulation**. *International Journal of Pharmacognosy*, vol.2(5): 259-265. 2015.

FLOR, J.; MAZIN, M. R.; FERREIRA, L. A. **Cosméticos Naturais, Orgânicos e Veganos**. Cosmetoguia. Chemspeccs Comércio e Representações Ltda., São Paulo SP, Brasil. 2020. Disponível em: <https://cosmetoguia.com.br/article/read/area/IND/id/58/>.

FORMULACTION. **Turbiscan Tower – User Guide**. Formulaction – Smart scientific analysis. 6^a Ed. Toulouse – France. 2020.

FRANQUILINO, E. **Cosméticos Veganos**. Cosmetoguia. 2020. Disponível em <https://cosmetoguia.com.br/article/read/area/IND/id/173/>.

GAD, H. A.; ROBERTS, A.; HAMXI, S. H.; GAD, H. A.; TOUISS, I.; ALTYAR, A. E.; KENSARA, O. A.; ASHOUR, M. L. **Jojoba Oil: An Updated Comprehensive Review on Chemistry, Pharmaceutical Uses, and Toxicity**. *Polymers*, 13, 1711. 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13111711>.

GHARSALLAOUI, A.; CASES, E.; CHAMBIN, O.; SAUREL, R. **Interfacial and Emulsifying Characteristics of Acid-treated Pea Protein**. *Food Biophysics*, 4:273-280. 2009. DOI: 10.1007/s11483-009-9125-8.

GHOLAMI, A.; GOLESTANEH, M.; ANDALIB, Z. **A new method for determination of cocamidopropyl betaine synthesized from coconut oil through spectral shift of Eriochrome Black T.** Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 192, 122–127. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.11.007>.

GUBITOSA, J.; RIZZI, V.; FINI, P.; COSMA, P. **Hair Care Cosmetics: From Traditional Shampoo to Solid Clay and Herbal Shampoo, A Review.** Cosmetics, 6, 13. 2019. DOI: 10.3390/cosmetics6010013.

HARRY-O'KURU, R. E.; MOHAMED, A.; ABBOTT, T. P. **Synthesis and Characterization of tetrahydroxyjojoba wax and ferulates of jojoba oil.** International Journal of Industrial Crops and Products. V.22, p. 125-133. 2005. DOI: 10.1016/j.indcrop.2004.07.001.

IBD Certificações LTDA. **Diretrizes Orgânico e Natural – para produtos cosméticos e higiene pessoal e ingredientes certificados como natural e orgânico.** IBD, 6ª Edição. 2019.

IBD Certificações LTDA. **Diretrizes para a certificação de produtos de saúde e beleza orgânicos e naturais e para ingredientes orgânicos e naturais.** IBD, 5ª Edição. Botucatu – SP, 2014.

IBGE. **PNSB - Pesquisa Nacional de Saneamento Básico.** Estatística > Multidomínio > Meio Ambiente > Pesquisa Nacional de Saneamento Básico. Disponível em <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/multidominio/meio-ambiente/9073-pesquisa-nacional-de-saneamento-basico.html?=&t=destaques>.

Acesso em 01 de março de 2023.

JARZĘBSKI, M.; FATHORDOOBADY, F.; GUO, Y.; XU, M.; SINGH, A.; KITTS, D. D.; KOWALCZEWSKI, P. L.; JEZOWSKI, P.; SINGH, A. P. **Pea Protein for Hempseed Oil Nanoemulsion Stabilization**. *Molecules*. 24, 4288. 2019. DOI: doi:10.3390/molecules24234288.

JOHNSON JR, W.; HELDRETH, B.; BERGFELD, W. F.; BELSITO, D. V.; HILL, R. A.; KLAASSEN, C. D.; LIEBLER, D. C.; MARKS JR, J. G.; SHANK, R. C.; SLAGA, T. J.; SNYDER, P. W.; ANDERSEN, F. A. **Safety Assessment of Galactomannans as Used in Cosmetics**. *International Journal of Toxicology*, vol. 34 (supplement 1) 35S-65S. 2015. DOI: 10.1177/1091581815586798.

KRUSS SCIENTIFIC. **Wilhelmy plate method**. Know How > Glossary > Wilhelmy plate method. Disponível em <https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary/wilhelmy-plate-method>. Acesso em 10 de abril de 2023.

LAN, Y.; CHEN, B.; RAO, J. **Pea protein isolate – high methoxyl pectin soluble complexes for improving pea protein functionality: Effect of pH, biopolymer ratio and concentrations**. *Food Hydrocolloids*. V. 80, p. 245 – 253. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.02.021>.

LOURENÇO-LOPES, FRAGA-CORRAL, MARIA; JIMENEZ-LOPEZ, C.; PEREIRA, A. G.; GARCIA-OLIVEIRA, P.; CARPENA, M.; PRIETO, M. A.; SIMAL-GANDARA, J. **Metabolites from Macroalgae and Its Applications in the Cosmetic Industry: A Circular Economy Approach**. *Resources*, 9, 101. 2020. DOI: 10.3390/resources9090101.

MACHADO, T. M. **Estabilização de Emulsões Concentradas de Óleo de Laranja com Isolado Proteico de Ervilha**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ – 2019.

MADUREIRA, B. C.; NETO, C. A. R. P.; MACHADO, A. C. H. R.; SILVA, V. R. L. **Fundamentos da Cosmetologia – Shampoos e Condicionadores**. Cosmetoguia, 2020. Disponível em <https://cosmetoguia.com.br/article/read/area/IND/id/489/>.

MARINHO, B. **Influência da especificidade iônica na estabilidade e propriedades de emulsões envolvendo água e óleo**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ, 2023.

MCMULLEN, R. L.; LAURA, D.; ZHANG, G.; KROON, B. **Investigation of the interactions of cationic guar with human hair by electrokinetic analysis**. International Journal of Cosmetic Science, 43:375-390. 2021. DOI: 10.1111/ics.12704.

MERKOVA, M.; ZALESK, M.; RINGLOVA, E.; JULINOVA, M.; RUZICKA, J. **Degradation of the surfactant Cocamidopropyl betaine by two bacterial strains isolated from activated sludge**. International Biodeterioration & Biodegradation, 127, 236-240. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.12.006>.

MITHAL, B. M.; SAHA, R. N. **A handbook of cosmetics**. Delhi Vallabh Prakashan 5ª Ed. Delhi – 2006.

NIGAM, K.; GABRANI, R.; DANG, S. **Nano-emulsion from Capsaicin: Formulation and Characterization**. Material Today: Proceedings. V.18, P.3, 869-878. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.517>.

OLIVEIRA, M. A. **Síntese de nanopartículas à base do polissacarídeo *Anadenanthera macrocarpa* (angico) como matriz para incorporação de**

fármacos. 127 f. Dissertação de Doutorado em Química – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza - CE. 2010.

OLIVEIRA, M. L. **Produção de Condicionador Capilar Orgânico.** Monografia de Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia – MG. 2021.

PATIST, A.; BHAGWAT, S. S.; PENFIELD, K. W.; AIKENS, P.; SHAH, D. O. **On the Measurement of Critical Micelle Concentrations of Pure and Technical-Grade Nonionic Surfactants.** Journal of Surfactants and Detergents, Vol. 3, No. 1, 53-58. January 2000.

PERCEBOM, A. M. **Minicurso – Introdução à Química de Cosméticos.** Departamento de Química PUC-Rio. Rio de Janeiro – 2023.

RAHATE, A. R.; NAGARKAR, J. M. **Emulsification of Vegetable Oils Using a Blend of Nonionic Surfactants for Cosmetic Applications.** Journal of Dispersion Science and Technology, 28:10077-1080. 2007. DOI: 10.1080/01932690701524802.

SÁNCHEZ, M.; AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. **Jjoba Oil: A state of the art review and future prospects.** Energy Conversion and Management, 129, 293-304. 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.10.038>.

SANDHA, G. K.; SWAMI, V. K. **Jjoba Oil as an Organic, Shelf Stable Standard Oil-phase Base for Cosmetic Industry.** Rasayan J. Chem. Vol.2, No.2, 300-306. 2009.

SANTOS, H. **Clean Beauty**. Cosmetogua. Cosmetics & Toiletries Brasil, São Paulo SP, Brasil. 2021. Disponível em: <https://cosmetogua.com.br/article/read/area/IND/id/937/>.

SHA, L.; XIONG, Y.L. **Comparative structural and emulsifying properties of ultrasound-treated pea (*Pisum sativum* L.) protein isolate and the legumin and vicilin fractions**. Food Research International, 156, 111179. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111179>.

SHEVACHMAN, M.; SHANI, A.; GARTI, N. **Formation and Investigation of Microemulsions Based on Jojoba Oil and Nonionic Surfactants**. JAOCS, Vol. 81, no. 12. 2004.

SILVA, J. M.; LIMA, J. A. S. **Quatro abordagens para o movimento browniano**. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 29, n. 1, p. 25-35. 2007. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1806-11172007000100007>.

SUKUMARAN, S. T.; SUGATHAN, S.; ABDULHAMEED, S. **Plant Metabolites: Methods, Applications and Prospects**. Springer Nature Singapore Pte Ltd. Singapore, 2020. <https://doi.org/10.1007/978-981-15-5136-9>.

SURH, J.; DECKER, E. A.; MCCLEMENTS, D. J. **Utilisation of spontaneous emulsification to fabricate lutein-loaded nanoemulsion-based delivery systems: factors influencing particle size and colour**. International Journal of Food Science and Technology. 2017. DOI: doi:10.1111/ijfs.13395.

VILANOVA, J. C. O.; ORÉFICE, R. L.; CUNHA, A. S. **Aplicações Farmacêuticas de Polímeros**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol.20, nº1, p.51-64. 2010.

WARSAME, A. O.; O'SULLIVAN, D. M.; TOSI, P. **Seed storage proteins of faba bean (*Vicia faba*): current status and prospects for genetic improvement.** Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2018.

ZHAO, D.; GE, Y.; XIANG, X.; DONG, H.; QIN, W.; ZHANG, Q. **Structure and stability characterization of pea protein isolate-xylan conjugate-stabilized nanoemulsions prepared using ultrasound homogenization.** Ultrasonics Sonochemistry 90, 106195. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.106195>.

ZHI, Z.; YAN, L.; LI, H.; DEWETTINCK, K.; VAN DER MEEREN, P.; LIU, R.; VAN BOCKSTAELE, F. **A combined approach for modifying pea protein isolate to greatly improve its solubility and emulsifying stability.** Food Chemistry, 380, 131832. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131832>.