

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18

Estudo da estabilidade de emulsões

Elizandra Passos da SILVA, Margarida Carmo de SOUZA.

Universidade Federal do Amazonas – UFAM; Instituto de Ciências Exatas e
Tecnologia- ICET.

Email: branca.ufamqi@gmail.com, margarida.carmo@gmail.com.

19 **Estudo da estabilidade de emulsões**

20 **Resumo:** O objetivo deste trabalho é avaliar a estabilidade de emulsões O/A (óleo em
21 água), preparadas a partir de óleos vegetais, por meio de testes organolépticos e físico-
22 químicos. A metodologia adotada para avaliar a estabilidade das emulsões foi
23 observações visuais das características macroscópicas, que poderiam indicar
24 instabilidade, no tempo zero, ao realizarem-se testes preliminares na centrífuga, estresse
25 térmico em banho termostático e ciclo gela-degela de 12 dias. Os índices de acidez,
26 saponificação e peróxido das manteigas de tucumã e muru-muru utilizados no preparo
27 das emulsões foram determinados por titulação. Seis tensoativos, tween 80, emulium
28 22, ritafactant DG, ácido oleico, plurou diisoesteárico e MEG foram combinados com
29 cada óleo. Destes, o emulium 22, plurou e MEG apresentaram formação de emulsões
30 estáveis no tempo zero. As emulsões produzidas com plurou e tucumã, plurou e muru-
31 muru foram rejeitadas, nos testes preliminares. As emulsões preparadas com o emulium
32 22, tucumã e MEG, muru-muru e MEG foram rejeitadas nos testes preliminares. Os
33 pares de tensoativos plurol/emulium 22, twen 80/MEG e ácido oleico/DG foram
34 combinados. Dessas combinações, a que apresentou melhor estabilidade foi a
35 plurol/emulium.

36

37 **Palavras-chave:** manteigas vegetais, tensoativos, instabilidade, testes preliminares.

38

39

40

41 **Abstract:** The objective of this study is to evaluate the stability of O / W emulsions (oil
42 in water), prepared from vegetable oils through organoleptic tests and physicochemical.
43 The methodology used to evaluate the stability of the emulsions was visual observations
44 of macroscopic characteristics, which could indicate instability, at time zero, when
45 making up preliminary tests in the centrifuge, heat stress in thermostatic bath and
46 freeze-defrost cycle of 12 days. The indices of acidity, saponification and peroxide
47 Butters tucuma and muru-muru used in the preparation of the emulsions were
48 determined by titration. Six surfactants Tween 80, 22 emulium, ritafactant DG, oleic
49 acid, plurou diisoesteárico and MEG were each combined with oil. Of these, emulium
50 22 plurou and MEG showed formation of stable emulsions at time zero. The emulsions
51 produced with plurou and tucumã plurou and muru-muru were rejected in preliminary
52 tests. The emulsions prepared with emulium 22, tucumã and MEG, and MEG muru-
53 muru were rejected in preliminary testing. The pairs of surfactants Plurol / emulium 22,
54 twen 80/MEG and oleic acid / DG were combined. These combinations, showed the
55 best stability was Plurol / emulium.

56 **Keywords:** nut butters, surfactants, instability, preliminary tests.

57

58

59

60

61

62

63 **1. Introdução**

64 Emulsões são sistemas, heterogêneos termodinamicamente instáveis, formados pela
65 associação de substâncias lipofílicas com hidrofílicas através dos agentes de tensão
66 superficial, onde uma das fases fica descontinuada e dispersa em gotículas, envolvidas
67 por agentes tensoativos emulsificantes, responsáveis pela estabilidade física e a
68 manutenção entre essas fases. As emulsões são denominadas O/A (óleo em água),
69 quando há predominância da fase aquosa, com a qual se está trabalhando, e A/O (água
70 em óleo) quando predomina a fase oleosa (Proença, 2006; Painovsk, 2008). As fases
71 dispersa e contínua são chamadas de fases interna e externa, respectivamente. Deixando
72 claro que nesta linguagem considera-se “óleo” praticamente todos os líquidos
73 hidrofóbicos não polares e “água” os líquidos hidrofílicos altamente polares.

74 No processo de preparação de uma emulsão são utilizados os tensoativos, moléculas
75 anfifílicas que se adsorvem na interface entre a fase dispersa e dispersante durante o
76 processo de emulsificação e que podem prontamente prevenir fenômenos de
77 instabilidade. Os tensoativos foram classificados numericamente com valores de 1,0 a
78 50,0 por Griffim, na metodologia conhecido por sistema Equilíbrio Hidrófilo Lipófilo
79 (EHL), segundo suas características hidrofílica e lipofílica. Isto é quanto mais elevado o
80 valor, maior é a sua hidrofílicidade. A aplicação de cada tensoativo está relacionada
81 com o valor de seu EHL, sendo que os que apresentam baixo EHL são indicados para
82 emulsões água em óleo (A/O) e aqueles com valores intermediários são recomendados
83 para sistemas óleo em água (O/A) (Morais, 2006; Camargo, 2008). Para a associação de
84 tensoativos, teve-se como critério a polaridade dos mesmos, empregando um com
85 características hidrofílicas e outro com características lipofílicas.

86 No desenvolvimento de uma emulsão cosmética além do aspecto estético da
87 formulação, o delineamento das propriedades físicas e da estabilidade é fundamental.
88 Os principais aspectos de instabilidade dos sistemas dispersos, incluindo as emulsões,
89 são cremeação, floculação e coalescência. Diferentes fatores intrínsecos e extrínsecos
90 podem desencadear esses processos de instabilidade: composição da formulação, tipo
91 do tensoativo utilizado, tamanho dos glóbulos, viscosidade, volume de fases, valor de
92 pH, presença de eletrólitos, propriedades do filme interfacial formado, processo de
93 fabricação e velocidade de agitação (Painovsk, 2008). Não somente do ponto de vista
94 comercial, mas também no tocante ao desenvolvimento da formulação, é necessário
95 obter resultados rápidos sobre a estabilidade e prazo de validade do produto. Por essas
96 razões, o estudo de estabilidade acelerada é fundamentado em técnicas que aceleram a
97 instabilidade, como a centrifugação e exposição da formulação a diferentes
98 temperaturas e condições de estresse. Ou seja, o estudo da estabilidade fornece
99 indicações sobre o comportamento do produto, em determinado intervalo de tempo,
100 frente a condições ambientais a que possa ser submetido, desde a fabricação até o
101 término da validade.

102 Portanto, após o preparo da emulsão esta será submetida ao estudo da estabilidade que é
103 considerado um procedimento preditivo, baseado em dados obtidos de produtos
104 armazenados em condições que visam acelerar alterações possíveis de ocorrer nas
105 condições de mercado. A emulsão estável é aquela que conserva as devidas proporções
106 entre seus constituintes e mantém a superfície interfásica, mesmo após estar exposta a
107 tensões decorrentes de fatores como temperatura, agitação e aceleração da gravidade.
108 Mas como em todo procedimento preditivo os resultados não são absolutos. No entanto,

109 modificações dentro de limites determinados podem configurar motivo para não
110 reprovar o produto obtido (ANVISA, 2008).

111 O estudo da estabilidade é feito em duas etapas – preliminares e acelerados – que
112 contribuem para orientar o desenvolvimento da formulação, material de
113 acondicionamento adequado, fornecer subsídios para o aperfeiçoamento das
114 formulações, estimar o prazo de validade e auxiliar no monitoramento da estabilidade
115 organoléptica e físico-química, produzindo informações sobre a confiabilidade e
116 segurança dos produtos desenvolvidos (ANVISA, 2008).

117 Dessa forma, o objetivo deste trabalho é avaliar a estabilidade das emulsões preparadas
118 a partir de manteigas vegetais de muru-muru e tucumã.

119

120 **2. Material e Métodos**

121 **2.1. Amostras e reagentes**

122 Os tensoativos utilizados foram Emulium 22; INCI name: *Tribehenin PEG- 20 esters*;
123 EHL: 10,5; Twen 80: INCI name: *Polysorbate 80*; EHL: 15; Plurol diidoesteárico CG;
124 INCI name: *Poliyglyceryl-3-Diisostearate*; EHL: 5,5; Ritafactant DG; INCI name:
125 *Decyl Glucoside*; EHL: 12; Ácido oleico; INCI name: *Oleic Acid*; EHL: 1,0;
126 Monoestearato de glicerina (MEG); INCI name: *Glyceryl Stearate*; EHL: 3,8.

127 As manteigas de muru-muru e tucumã foram fornecidos pela empresa “COOPFITOS
128 DA AMAZÔNIA”, agroindústria de extração de óleos do Manaquirí, localizado no
129 município de Manaquirí, situada 64 quilômetros a sudoeste de Manaus, no Amazonas –
130 Brasil.

131

132

133 2.2. Preparo das emulsões

134 2.2.1. Emulsões contendo apenas um tensoativo.

135 As emulsões foram preparadas em triplicata utilizando-se 80% de água, 15% de óleo e
136 5% de tensoativo. As combinações dos tensoativos com as manteigas foram feitas de
137 acordo com o EHL. O tensoativo com EHL maior que 7,0, foi misturado na fase aquosa
138 e submetido a agitação com aquecimento (agitador, Modelo 715 e banho Maria, modelo
139 HH-6) por 15 min à 1000 rpm a 80 °C. Tensoativos com EHL menor que 7,0 foi
140 misturado na fase oleosa e aquecido sob as mesmas condições de agitação e à 75 °C.
141 Enquanto a mistura tensoativo/fase estava sob agitação com aquecimento (**Figura 1A**),
142 a fase (água ou óleo), de acordo com EHL, era mantida sob aquecimento em banho
143 maria, em temperatura definida também conforme o EHL, pelo mesmo período de
144 tempo da mistura (**Figura 1B**).

145 Ao termino dos 15min, as fases eram misturadas por 1 h, sob agitação de 1500 rpm na
146 mesma temperatura usada na mistura tensoativo/fase.

147

148 2.2.2. Emulsões com pares de tensoativos.

149 As emulsões foram preparadas estipulando os valores de EHLs entre 5,0 e 11,0, com
150 variação de EHL em 0,5 unidades.

151 Para a obtenção de volume ou massa do tensoativo utilizado em cada emulsão, foi
152 utilizada a **Equação 1**.

$$153 \left(\frac{X_1}{100} \cdot EHL_1 \right) + \left(\frac{X_2}{100} \cdot EHL_2 \right) = EHL_e \text{ (Equação 1)}$$

154 Onde:

155 X_1 = porcentagem do tensoativo 1;

156 X_2 = porcentagem do tensoativo 2;

157 EHL₁= EHL do tensoativo 1;
158 EHL₂= EHL do tensoativo 2;
159 EHL_e= EHL esperado ou EHL estipulado. Dado que X₁ e X₂ eram encontrados por
160 tentativas de erros e acertos.

161 Na combinação de pares de tensoativos foram utilizados twen 80/MEG, plurol/emulium
162 22 e ácido oleico/DG. As emulsões com esses pares foram preparadas em triplicata
163 utilizando-se 80% de água, 15% de óleo e 5% de tensoativos. A percentagem de cada
164 tensoativo foi determinada através da **Equação 1**, de modo a obter o valor do EHL
165 desejado. As fases aquosa e oleosa eram agitadas durante 20min a 1000rpm, sendo a
166 fase oleosa a 75 °C e a fase aquosa a 80 °C. Ao término dos 20 min, a fase aquosa era
167 vertida sobre a fase oleosa e misturadas por 1 h, sob agitação de 2000 rpm.

168 As emulsões preparadas (**Figura 2**) que apresentavam uniformidade na mistura foram
169 submetidas a testes organolépticos (cor, odor, aspecto) e as que não apresentavam
170 uniformidade foram descartadas.

171

172 **2.3. Ensaios organolépticos e físico-químicos**

173 As manteigas foram submetidas a testes de índice de acidez, peróxido e saponificação,
174 adotando a metodologia de titulação ácido-base descritos nas normas analíticas do
175 Instituto Adolfo Lutz (1985).

176 Os ensaios organolépticos foram realizados pelos órgãos dos sentidos, através das
177 análises visuais e tato. Esses foram divididos em ensaios preliminares em tempo zero
178 (primeiro dia), teste da centrífuga, estresse térmico e ciclo gela-degela.

179 No teste da centrífuga, as amostras, em triplicata, foram submetidas a uma
180 centrifugação de 3000 rpm por 30 min, fazendo uso de uma centrífuga (molelo 80-2B,
181 Brasil).

182 O estresse térmico foi realizado usando banho-maria termostatzado. As amostras, em
183 triplicata, foram submetidas a temperaturas que variaram de 30 °C a 60 °C, com
184 elevação de 10 em 10 graus com manutenção das amostras por 30min em cada valor de
185 temperatura.

186 No ciclo gela-degela, as amostras foram submetidas a ciclos de resfriamento, em
187 geladeira (modelo BVR28GRANA) com controle de temperatura e aquecimento, em
188 estufa de esterilização e secagem (modelo SP-400/4, Brasil) durante 12 dias, com
189 duração de 24h cada ciclo. O 1° dia corresponde a ± 24 h após o preparo da amostra. A
190 temperatura de resfriamento e aquecimento foram 5 ± 2 °C e 45 ± 2 °C, respectivamente.

191

192 **3. Resultados e discussões**

193 Os índices de acidez, saponificação e peróxido obtidos para as manteigas de muru-muru
194 e tucumã são mostrados na **Tabela 1**. A acidez elevada que indica a quantidade de
195 ácidos graxos livres, possivelmente, está associada ao modo de armazenamento e pelo
196 fato dos mesmos já se encontrarem envelhecidos. O índice de saponificação ajuda a
197 avaliar quanto da matéria-prima será convertida em sabões, dos quais a glicerina é o
198 mais importante (FREITAS, 2009).

199 Das diversas emulsões preparadas utilizando um tensoativo, apenas as produzidas com
200 plurou, emulium 22 e MEG apresentaram estabilidade em tempo zero. No entanto, essas
201 apresentaram bifases ao serem submetidas aos testes preliminares. A emulsão,
202 preparada com plurou e óleo de muru-muru, passou nos testes preliminares de

203 centrifugação e estresse térmico (**Figura 2**), no entanto foi rejeitada ao ser submetida ao
204 teste do ciclo gela-degela (**Figura 3**). Já a emulsão, preparada com pluro e óleo de
205 tucumã, apresentou estabilidades em tempo zero, mas foi rejeitada ao ser submetida a
206 teste de centrifugação. As emulsões com o tensoativo emulium 22 utilizando óleo de
207 muru-muru, e tucumã, apresentaram boa formação de cremosidade e fase dispersa, mas
208 foram rejeitadas no teste de centrifugação.

209 A partir da Equação 1 pode-se obter os valores percentuais, de cada emulsificante, a
210 serem utilizados, tais como a combinação DG/ácido oleico mostradas a seguir:

211
$$\left(\frac{45}{100} \cdot 12,0\right) + \left(\frac{55}{100} \cdot 1,0\right) = 6,0 \Rightarrow 5,40 + 0,55 = 5,95 \cong 6,0$$

212 A partir desse cálculo obteve-se o EHL aproximadamente igual a 6,0 em uma emulsão,
213 que usa 45% de DG e 55% de ácido oleico em sua composição. O mesmo cálculo foi
214 realizado para obtenção de outros valores de EHLs, mostrados na **Tabela 2**.

215 Das emulsões preparadas combinando os pares de tensoativos apenas as combinações
216 twen 80/MEG e pluro/emulium 22 apresentaram estabilidade, já as com DG/ácido
217 oleico não emulsionaram em nenhum dos preparos.

218 A emulsão preparada com twen 80/MEG e manteiga de tucumã, para EHL = 5,0,
219 apresentou estabilidade em tempo zero, passou nos testes de centrifugação e estresse
220 térmico, mas a ser submetida ao ciclo gela-degela de 12 dias, apresentou cremeação
221 (fina camada superficial da emulsão com mais óleo do que as outras partes), sendo
222 rejeitada. O mesmo aconteceu com emulsão preparada com twen 80/MEG e manteiga
223 de muru-muru, para EHL = 5,5 (Figura 4).

224 As emulsões produzidas com pluro/emuliu 22 e as manteigas de tucumã e muru-muru,
225 separadamente, para EHL = 9,5, apresentaram estabilidade em tempo zero, passaram

226 nos teste de centrifugação e estresse térmico, mas foram rejeitadas no ciclo gela-degela
227 por também apresentarem cremeação (**Figura 4**).

228 **4. Conclusão**

229 A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que das emulsões produzidas com
230 apenas um emulsificante, as que apresentaram maior estabilidade após os testes
231 preliminares foram as preparadas com plurou e emulium 22, EHLs 5,5 e 10,5,
232 respectivamente. Já das emulsões produzidas a partir das combinações de tensoativos,
233 foram às preparadas com plurol/emulium 22 com o EHL 9,5. Com isso pode-se afirmar
234 que os emulsificantes plurou e emulium 22 exibem maior poder emulsionante quando
235 combinados às manteigas de tucumã e muru-muru, proporcionando emulsões mais
236 estáveis, dado que a estabilidade depende intrinsecamente da interação interfásica
237 estabelecida pelo agente emulsificante e as fases imiscíveis que as constituem,
238 indicando assim o EHL das manteigas numa faixa de 5,0 a 10,0 e 5,5 a 10,0 para a
239 manteigas tucumã de muru-muru, respectivamente.

240

241 **Agradecimentos**

242 A UFAM pelo auxílio financeiro, FAPEAM pela bolsa concedida, Ao Parque Científico
243 e Tecnológico para inclusão digital - PCTIS pelo auxílio financeiro.

244

245 **5. Referencias**

246 Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia de Estabilidade de Produtos cosméticos
247 - Série Qualidade em Cosméticos. Vol 1. 1ª edição. Brasília: ANVISA, 2005.

248 Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia de controle de qualidade de produtos
249 cosméticos. 2ª edição, revista – Brasília: ANVISA, 2008.

250 Camargo, M. F. P. 2008. *Desenvolvimento de nanoemulsões à base óleo de maracujá*
251 *(Passiflora edulis) e óleo essencial de lavanda (Lavandula officinalis) e avaliação da*
252 *atividade anti-inflamatória tópica*. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo,
253 Ribeirão Preto. 119p.

254 INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v.1.:
255 Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos, 5. ed. São Paulo: IMESP,
256 1985.

257 Morais, G. G. 2006. *Desenvolvimento e avaliação da estabilidade de emulsões O/A com*
258 *crystal líquidos acrescidos de xantina para tratamento da hidrolipodistrofia ginóide*
259 *(celulite)*. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto. 181p,
260 (<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/60/60137/tde-17012007-150546/pt-br.php>).
261 Acesso em 09/08/2013.

262 Painovsk *et al* (2008). Uso do óleo de pequi (*Caryocar brasiliense*) em emulsões
263 cosméticas: desenvolvimento e avaliação da estabilidade física. Revista Brasileira de
264 Ciências Farmacêuticas *Brazilian Journal of Pharmaceutica Sciences*, 42: 250-259.

265 Proença, K. S. et al. 2006. Avaliação da estabilidade de cremes empregando diferentes
266 agentes de consistência. *Revista Bras. Farm.* 87(3): 74-77.

267

268

269

270 **6. Tabelas**

271 **Tabela 1.** Índices de acidez e saponificação.

Óleos	Índices de acidez (mgKOH / g da amostra)	Índices de peróxido (meq/kg)	Índices de saponificação (mgKOH / g da amostra)
Muru-muru	9,44	6,95	103,43
Tucumã	9,52	8,57	108,61

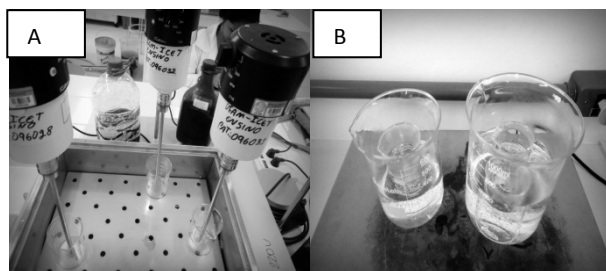
272

273 **Tabela 2.** Resultados dos cálculos mostrando a porcentagem de cada tensoativo a
274 ser utilizada em suas combinações.

EHLs estipulados	Tensoativos combinados e suas porcentagens.					
	Ácido oleico/DG		Emulium 22/Plurol		Twen 80/MEG	
5,0	64%	36%	-	-	11%	89%
5,5	59%	41%	-	-	15%	85%
6,0	55%	45%	10%	90%	19%	81%
6,5	50%	50%	20%	80%	24%	76%
7,0	45%	55%	30%	70%	28%	72%
7,5	41%	59%	40%	60%	33%	67%
8,0	36%	64%	50%	50%	37%	63%
8,5	31,8%	68,2%	60%	40%	42%	58%
9,0	27%	73%	70%	30%	46%	54%
9,5	22,7%	77,3%	80%	20%	51%	49%
10,0	18%	82%	90%	10%	55%	45%
10,5	13,6%	86,4%	-	-	60%	40%
11,0	9%	91%	-	-	64%	36%

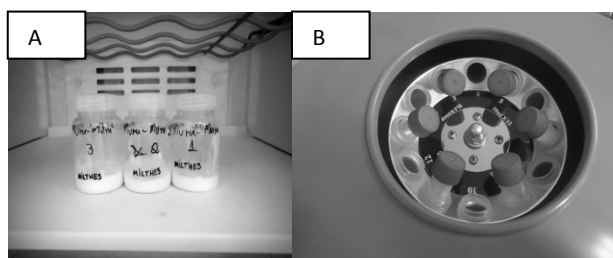
275

276 **7. Figuras**

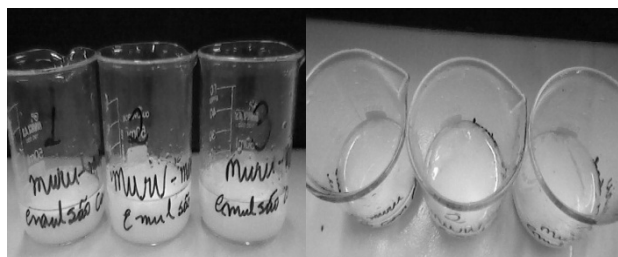


277

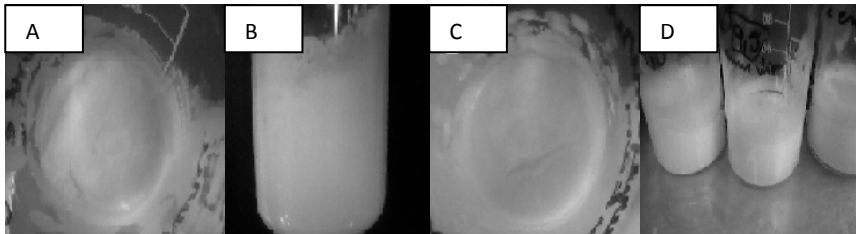
278 **Figura 1:** A) produção de amostras com agitadores e banho termostatzado; B) fase
279 oleosa em chapa aquecedora.



280 **Figura 2:** testes preliminares da emulsão preparadas com óleo de muru-muru e
281 plurou,(A) ciclo gela-degela e B) centrifugação.



282 **Figura 3:** Instabilidade da emulsão, produzida com óleo de muru-mru e plurou,
283 após ser submetida ao ciclo gela-degela.



284 **Figura 4:** A) e B) Cremeação das emulsões produzidas com twen 80/MEG; C) e
285 D) cremeação das emulsões produzidas com pluro/emulium 22.