



FACULDADE DE FARMÁCIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

André Anauate Ferrari

Influência das fragrâncias na estabilidade de produtos cosméticos

Dissertação do 2º Ciclo de Estudos Conducente ao Grau de Mestre em
Controlo de Qualidade

Trabalho realizado sob orientação
da Prof.^a Doutora Maria Helena dos Anjos Rodrigues Amaral

Porto, Setembro 2021

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS
PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO
INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Agradecimentos

Foram diversas as pessoas que me ajudaram e me apoiaram ao longo desta caminhada de dois anos e que contribuíram para que esta experiência se tornasse enriquecedora, tanto a nível académico e profissional como a nível pessoal. Deste modo, não posso deixar de agradecer com muito carinho a todos os que tornaram isto possível.

À Professora Doutora Maria Helena Amaral, minha professora e orientadora, agradeço toda a orientação científica, a ajuda nos momentos complicados, o carinho, a paciência, a disponibilidade, o interesse e o empenho que teve durante todo o trabalho, desde a proposta do tema até a finalização do estudo.

Aos restantes Professores do Mestrado em Controlo da Qualidade da Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto, agradeço por todas as competências e todo o conhecimento científico que me transmitiram ao longo deste ciclo de estudos.

Aos elementos do Laboratório de Tecnologia Farmacêutica, mais especificamente à Dona Conceição e ao Joel, agradeço toda a ajuda e disponibilidade prestadas no decorrer do trabalho no laboratório.

Aos meus pais e irmão, agradeço todo o apoio, o suporte, a paciência e compreensão que tiveram durante esses dois anos afastados.

Aos meus amigos antigos que, mesmo de longe sempre me transmitiram forças e o apoio necessário para encarar e concluir este desafio.

Aos meus novos amigos e às pessoas únicas que esta jornada me trouxe, que sempre estiveram do meu lado nestes dois anos dando suporte uns aos outros, agradeço a amizade, a confiança e todos os momentos que me proporcionaram.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, tornaram possível a execução deste trabalho, o meu profundo reconhecimento.

Por fim deixo meus agradecimentos à maravilhosa cidade do Porto, que fez eu me apaixonar pela vida aqui, por todas as experiências incríveis que me proporcionou ao longo dessa etapa.

Resumo

As fragrâncias são utilizadas desde as civilizações mais antigas, onde eram associadas a cultos religiosos e à veneração aos deuses. Com o passar dos anos, estes elementos foram-se tornando cada vez mais indispensáveis à sociedade, estando presentes atualmente nos mais diversos produtos do quotidiano. As fragrâncias podem ser classificadas de diversas formas: quanto à sua origem, método de extração ou produção, volatilidade, características sensoriais e, de uma forma pouco precisa, quanto às suas estruturas químicas e funções orgânicas.

O objetivo do presente estudo foi, numa primeira etapa, desenvolver três tipos de produtos cosméticos (microemulsões gelificadas, sticks desodorizantes e champôs) sem a adição de fragrâncias e com a adição de duas fragrâncias comerciais distintas (*"Sweet Orange and Jasmine"* e *"Summerdream"*). Seguidamente, prosseguiu-se com estudos de caracterização físico-química e de análise sensorial dos produtos (no caso específico das microemulsões gelificadas). Foi também avaliada a influência das fragrâncias na estabilidade das diferentes formulações, relativamente a alguns parâmetros como a viscosidade, a textura, a cor e o pH.

Os resultados obtidos permitiram verificar que, no geral, as fragrâncias não afetaram significativamente a estabilidade das formulações desenvolvidas, sendo então indicada a sua utilização, em quantidades adequadas, uma vez que contribuem para uma maior aceitação dos diversos produtos cosméticos pelos consumidores.

Palavras-chave: Fragrâncias, Microemulsões, Sticks desodorizantes, Champôs, Estabilidade.

Abstract

Fragrances have been used since the most ancient civilizations, where they were associated with religious cults and the worship of gods. Over the years, these elements have become increasingly indispensable to society, and are currently present in the most diverse everyday products. Fragrances can be classified in different ways: regarding their origin, method of extraction or production, volatility, sensory characteristics and, in a less precise way, regarding their chemical structures and organic functions.

The objective of this study was, in a first stage, to develop three types of cosmetic products (gelled microemulsions, deodorant sticks and shampoos) without the addition of fragrances and with the addition of two distinct commercial fragrances ("Sweet Orange and Jasmine" and "Summerdream"). Then, we proceeded with studies of physicochemical characterization and sensory analysis of the products (in the specific case of gelled microemulsions). The influence of fragrances on the stability of different formulations was also evaluated, regarding some parameters such as viscosity, texture, color and pH.

The results obtained allowed to verify that, in general, the fragrances did not significantly affect the stability of the developed formulations, being then indicated their use, in adequate amounts, as they contribute to a greater acceptance of the various cosmetic products by consumers.

Keywords: Fragrances, Microemulsions, Deodorant Stick, Shampoo, Stability.

Índice

ÍNDICE DE FIGURAS	XI
ÍNDICE DA TABELAS	XIV
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XV
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 FRAGRÂNCIAS	1
1.1.1 <i>Classificação organolética</i>	<i>2</i>
1.1.2 <i>Classificação baseada na natureza</i>	<i>4</i>
1.1.3 <i>Classificação baseada na estrutura química.....</i>	<i>5</i>
1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO EXPERIMENTAL	15
2. MICROEMULSÕES	16
2.1 MATERIAIS	17
2.1.1 <i>Matérias-primas</i>	<i>17</i>
2.1.2 <i>Equipamentos</i>	<i>18</i>
2.2 MÉTODOS	19
2.2.1 <i>Preparação de microemulsões sem fragrâncias</i>	<i>19</i>
2.2.2 <i>Tamanho das gotículas da fase interna das microemulsões.....</i>	<i>22</i>
2.2.3 <i>Preparação de microemulsões gelificadas e adição das fragrâncias</i>	<i>23</i>
2.2.4 <i>Análise sensorial das microemulsões gelificadas</i>	<i>24</i>
2.2.5 <i>Reologia das microemulsões gelificadas</i>	<i>25</i>
2.2.6 <i>Textura das microemulsões gelificadas.....</i>	<i>28</i>
2.2.7 <i>Variação de cor nas microemulsões gelificadas.....</i>	<i>29</i>
2.2.8 <i>Estabilidade acelerada por centrifugação das microemulsões gelificadas.....</i>	<i>31</i>
2.2.9 <i>pH das microemulsões gelificadas</i>	<i>32</i>
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
2.3.1 <i>Preparação de microemulsões sem fragrâncias</i>	<i>33</i>
2.3.2 <i>Tamanho das gotículas da fase interna.....</i>	<i>33</i>
2.3.3 <i>Análise sensorial das microemulsões gelificadas</i>	<i>35</i>
2.3.4 <i>Reologia das microemulsões gelificadas</i>	<i>40</i>
2.3.5 <i>Textura das microemulsões gelificadas.....</i>	<i>42</i>
2.3.6 <i>Variação de cor nas microemulsões gelificadas.....</i>	<i>45</i>
2.3.7 <i>Estabilidade acelerada por centrifugação das microemulsões gelificadas.....</i>	<i>51</i>
2.3.8 <i>pH das microemulsões gelificadas</i>	<i>52</i>
3. STICKS DESODORIZANTES.....	52

3.1 MATERIAIS	53
3.1.1 Matérias-primas	53
3.1.2 Equipamentos	54
3.2 MÉTODOS	55
3.2.1 Preparação dos sticks desodorizantes	55
3.2.2 Textura dos desodorizantes	57
3.2.3 Avaliação da cor dos desodorizantes	57
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
3.3.1 Preparação dos sticks desodorizantes	58
3.3.2 Textura dos desodorizantes	59
3.3.3 Avaliação da cor dos desodorizantes	61
4. CHAMPÔS.....	67
4.1 MATERIAIS	68
4.1.1 Matérias-primas	68
4.1.2 Equipamentos	68
4.2 MÉTODOS	69
4.2.1 Preparação dos champôs	69
4.2.2 Reologia dos champôs.....	70
4.2.3 Avaliação da cor dos champôs.....	71
4.2.4 pH dos champôs.....	72
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.3.1 Preparação dos champôs	72
4.3.2 Reologia dos champôs.....	73
4.3.3 Avaliação da cor dos champôs.....	75
4.3.4 pH dos champôs.....	81
5. CONCLUSÕES.....	82
6. REFERÊNCIAS	84
ANEXOS.....	88
ANEXO 1 – FICHA DE ANÁLISE SENSORIAL DE MICROEMULSÕES GELIFICADAS PERFUMADAS	89
ANEXO 2 – VALORES CRÍTICOS DE Q PARA O TESTE DE TUKEY (A = 5% E A = 1%) (48)	91
ANEXO 3 – TESTE DE COMPARAÇÃO PAREADA (49).....	92

Índice de figuras

Figura 1. Linha do tempo da perfumaria [Adaptado de (8)].	2
Figura 2. Roda das Fragrâncias de Michael Edwards em “Fragrances of the World”, edição de 2010 [Adaptado de (9)].	3
Figura 3. Pirâmide Olfativa [Reprodução autorizada por (11)].	3
Figura 4. Fontes naturais de fragrâncias [Adaptado de (6)].	5
Figura 5. (E,Z) – 1,3,5-undecatrieno.	6
Figura 6. Trans-2-hexen-1-ol.	6
Figura 7. Isômeros do Citral.	9
Figura 8. Limoneno.	10
Figura 9. Mentol e α -terpineol.	10
Figura 10. Estruturas do p-cimeno e do difenilmetano.	11
Figura 11. Estrutura da vanilina.	15
Figura 12. Tipos de microemulsões simples [adaptado de (17)].	16
Figura 13. (A) Ultrassons, SONICS, Vibra Cell (EUA); (B) Ultra-Turrax, IKA, T25 digital (Alemanha); (C) Recipiente de vidro âmbar para acondicionamento das microemulsões preparadas.	21
Figura 14. Difrátômetro Laser Mastersizer 3000, Malvern.	22
Figura 15. Aspetto final da microemulsão gelificada.	23
Figura 16. Comportamento reológico dos fluídos.	26
Figura 17. Exemplo de reograma de uma formulação com tixotropia.	27
Figura 18. Viscosímetro Thermo HAAKE VT-550 (Alemanha).	27
Figura 19. Representação esquemática do gráfico Força versus Distância (16).	28
Figura 20. (A) Texturómetro, Stable Micro Systems TA-XT2i (Reino Unido); (B) Sonda cilíndrica com diâmetro de 25 mm em acrílico (P/25P).	29
Figura 21. (A) Modelo de cor CIE Lab; (B) Modelo de cor CIE LCh (28).	30
Figura 22. Colorímetro, Konica Minolta, Chroma Meter CR-400 (Japão).	31
Figura 23. Amostras de microemulsões utilizadas para análise de cor	31
Figura 24. Centrífuga, Eppendorf AG 5804 (Alemanha).	32
Figura 25. (A) ME01 com separação de fases; (B) ME02 com aspeto homogêneo.	33
Figura 26. Representação gráfica dos diâmetros médios das gotículas utilizando um índice de absorção de 0,001.	34
Figura 27. Resultados obtidos na Pergunta 1 da Ficha de Análise Sensorial.	36
Figura 28. Resultados obtidos na Pergunta 2 da Ficha de Análise Sensorial.	37
Figura 29. Resultados obtidos na Pergunta 3 da Ficha de Análise Sensorial.	38

Figura 30. Resultados obtidos na Pergunta 5 da Ficha de Análise Sensorial.	39
Figura 31. Reograma da microemulsão gelificada ME04.0 ao longo de 90 dias.	40
Figura 32. Reograma da microemulsão gelificada ME04.1 ao longo de 90 dias.	40
Figura 33. Reograma da microemulsão gelificada ME04.2 ao longo de 90 dias.	41
Figura 34. Resultados da Firmeza das microemulsões ao longo de 90 dias.	42
Figura 35. Resultados da Adesividade das microemulsões ao longo de 90 dias.	44
Figura 36. Variação do parâmetro L nas amostras ME04.0 e ME04.0L.	45
Figura 37. Variação do parâmetro C* nas amostras ME04.0 e ME04.0L.	46
Figura 38. Variação do parâmetro L nas amostras ME04.1 e ME04.1L.	47
Figura 39. Variação do parâmetro C* nas amostras ME04.1 e ME04.1L.	47
Figura 40. Variação do parâmetro L nas amostras ME04.2 e ME04.2L.	48
Figura 41. Variação do parâmetro C* nas amostras ME04.2 e ME04.2L.	48
Figura 42. Amostras das microemulsões gelificadas ME04.0, ME04.1 e ME04.2 utilizadas para medição da cor após 30 dias.	49
Figura 43. Variação geral da cor nas microemulsões gelificadas protegidas da luz.	49
Figura 44. Variação geral da cor nas microemulsões gelificadas expostas à luz.	50
Figura 45. Resultado do ensaio de estabilidade acelerada por centrifugação das microemulsões gelificadas ME04.0, ME04.1 e ME04.2.	51
Figura 46. pH das microemulsões gelificadas após 90 dias.	52
Figura 47. Sonda cilíndrica com diâmetro de 2 mm em aço inoxidável (P/2).	57
Figura 48. Amostras de desodorizantes utilizadas para análise da cor.	58
Figura 49. Sticks desodorizantes preparados.	58
Figura 50. Resultados da Firmeza dos sticks desodorizantes ao longo de 60 dias.	59
Figura 51. Resultados da adesividade dos sticks desodorizantes ao longo de 60 dias.	60
Figura 52. Variação do parâmetro L nas amostras SD02.0 e SD02.0L.	62
Figura 53. Variação do parâmetro C* nas amostras SD02.0 e SD02.0L.	62
Figura 54. Variação do parâmetro L nas amostras SD02.1 e SD02.1L.	63
Figura 55. Variação do parâmetro C* nas amostras SD02.1 e SD02.1L.	63
Figura 56. Variação do parâmetro L nas amostras SD02.2 e SD02.2L.	64
Figura 57. Variação do parâmetro C* nas amostras SD02.2 e SD02.2L.	65
Figura 58. Variação geral da cor nos sticks desodorizantes protegidos da luz.	66
Figura 59. Variação geral da cor nos sticks desodorizantes expostos à luz.	66
Figura 60. Amostras de champôs utilizadas para a análise da cor.	71
Figura 61. Potenciômetro, Hannah Instruments, modelo 2211 (EUA).	72
Figura 62. Champôs acondicionados em frascos de vidro âmbar.	73
Figura 63. Reogramas do champô CH01.0 ao longo de 60 dias.	73

Figura 64. Reogramas do champô CH01.1 ao longo de 60 dias.....	74
Figura 65. Reogramas do champô CH01.2 ao longo de 60 dias.....	74
Figura 66. Variação do parâmetro L nas amostras CH01.0 e CH01.0L.	75
Figura 67. Variação do parâmetro C* nas amostras CH01.0 e CH01.0L.	76
Figura 68. Variação do parâmetro L nas amostras CH01.1 e CH01.1L.	77
Figura 69. Variação do parâmetro C* nas amostras CH01.1 e CH01.1L.	77
Figura 70. Variação do parâmetro L nas amostras CH01.2 e CH01.2L.	78
Figura 71. Variação do parâmetro C* nas amostras CH01.2 e CH01.2L.	79
Figura 72. Variação geral da cor dos champôs protegidos da luz.	80
Figura 73. Variação geral da cor dos champôs expostos à luz.	80
Figura 74. Resultado da medição do pH dos champôs após 7 e 60 dias de armazenamento.	81

Índice da tabelas

Tabela 1. Exemplos de aldeídos alifáticos (3)	7
Tabela 2. Exemplos de ésteres alifáticos (3).....	8
Tabela 3. Exemplos de álcoois terpenóides acíclicos (3)	8
Tabela 4. Exemplos de ésteres terpenóides acíclicos (3).	9
Tabela 5. Exemplos de ésteres terpenóides cíclicos (3).	11
Tabela 6. Exemplos de álcoois aromáticos (3).....	12
Tabela 7. Exemplos de Aldeídos aromáticos (3)	13
Tabela 8. Exemplos de ésteres aralifáticos e aromáticos (3)	14
Tabela 9. Lista de matérias-primas utilizadas para preparação das Microemulsões.	18
Tabela 10. Lista de equipamentos utilizados para preparação das Microemulsões.	19
Tabela 11. Formulação geral das microemulsões preparadas.	21
Tabela 12. Tamanho das gotículas da fase interna das microemulsões e valores de Span.	34
Tabela 13. Lista de matérias-primas utilizadas para preparação dos sticks desodorizantes.	54
Tabela 14. Equipamentos utilizados para preparação e caracterização dos sticks desodorizantes.....	55
Tabela 15. Formulação geral dos sticks desodorizantes preparados.	56
Tabela 16. Lista de matérias-primas utilizadas na preparação dos Champôs.	68
Tabela 17. Lista de equipamentos utilizados na preparação dos Champôs.	69
Tabela 18. Formulação geral dos champôs preparados.....	70

Lista de abreviaturas e símbolos

A/O – Água/Óleo

CIE – *Commission Internationale d'Eclairage*

CH – Champô

DMS – Diferença mínima significativa

Dn – Tamanho máximo que n% das partículas possuem

g – Grama

kg – Quilograma

Lab – Modelo de cor com parâmetros L, a* e b*

LCh – Modelo de cor com parâmetros L, C* e h

ME – Microemulsão

mm – Milímetro

N – Newton

nm - Nanómetro

O/A – Óleo/Água

Pa – Pascal

pH – Potencial Hidrogeniônico

q.b.p. – Quanto baste para

rpm – Rotações por minuto

SD – Stick Desodorizante

s - Segundo

TEN – Trietanolamina

µm - Micrómetro

°C – Graus Celsius

1. Introdução

1.1 Fragrâncias

Os registos mostram a existência das fragrâncias desde a era pré-histórica, obtidas a partir da queima de produtos naturais, como especiarias, madeiras e ervas que inicialmente eram utilizadas em rituais religiosos pelos povos para contemplação dos deuses e foi essa utilização que deu origem à palavra “perfume”, do latim “*per fumum*” que significa “através do fumo” (1).

Durante séculos utilizaram-se essas substâncias para duas finalidades, sendo a primeira já mencionada (rituais religiosos) e a segunda com o princípio de vaidade, como um adorno corporal para melhorar a apresentação pessoal ou também para disfarçar odores desagradáveis. Traços dessas substâncias foram encontrados em diversas civilizações antigas como a egípcia, a grega, a árabe, a persa e a romana, sendo que na egípcia atribuíram o nome de ‘fragrância dos Deuses’ aos incensos perfumados (2).

Embora os árabes tenham aprimorado a técnica de destilação no século IX, a aplicação e produção de tais misturas são mantidas até hoje, praticamente sem mudanças significativas (3).

No decorrer da Idade Média a área da perfumaria esteve em baixa, voltando a ter fama durante a época da Renascença em Itália, seguida pela criação da primeira boutique de perfumes em Paris. O hábito da utilização de perfumes era comum nas famílias aristocratas e na corte europeia (4).

Foi com a produção de essências e matérias-primas na região de Grasse que a França atingiu a fama mundial neste ramo, motivando assim a criação de empresas produtoras de fragrâncias sólidas. Durante o governo de Luís Bonaparte, era comum as mulheres desmaiarem devido aos espartilhos muito apertados. Foi então desenvolvida uma mistura de vapor de amónia com fragrâncias para reanimá-las, sendo essa mistura denominada de *Eau Impériale* (4).

Através de pesquisas sistemáticas contínuas com óleos essenciais, a diversidade de fragrâncias e aromas produzidos sinteticamente continua a aumentar. No início das pesquisas era possível isolar apenas os compostos mais concentrados existentes em produtos naturais, mas com o avanço dos métodos e equipamentos tornou-se possível a identificação e isolamento de compostos presentes em quantidades mínimas (3).

Hoje em dia as fragrâncias têm uma ampla gama de utilização, desde os produtos de higiene pessoal como cremes, champôs, perfumes, até produtos de uso mais geral como brindes de borrachas e aromatizantes ambientais, sendo então responsáveis não só por um mercado multimilionário, mas ao mesmo tempo uma área de grande evolução científica (5).

Em 2015 o mercado global das fragrâncias e perfumes foi avaliado em 26,0 bilhões de dólares, sendo a indústria dos cosméticos responsável por 80% deste valor (6). Já em 2020, este mercado está estimado em 43,6 bilhões de dólares, sendo os Estados Unidos o país responsável pela maior parcela deste valor, com 27% do total (7). Na Figura 1 está representada a linha do tempo da perfumaria.

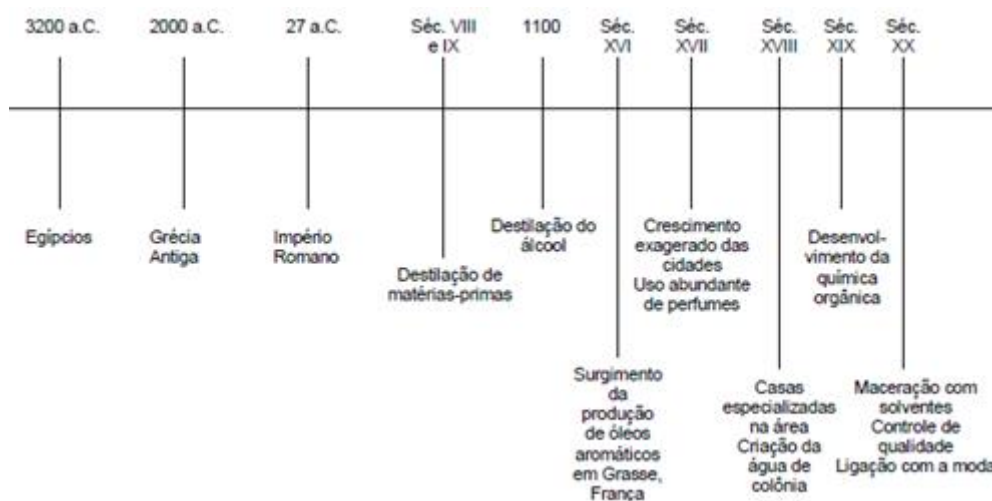


Figura 1. Linha do tempo da perfumaria [Adaptado de (8)].

1.1.1 Classificação organolética

Em 1984 o especialista em fragrâncias Michael Edwards apresentou ao mundo a Roda das Fragrâncias (Figura 2) no seu livro *"Fragrances of the World"*, um esquema que relaciona as 4 principais famílias (Floral, Oriental, Fresco e Amadeirado) e as suas 14 subfamílias, com base nas suas semelhanças e diferenças (9).



Figura 2. Roda das Fragrâncias de Michael Edwards em “Fragrances of the World”, edição de 2010 [Adaptado de (9)].

Além da Roda das Fragrâncias existe também o termo “Pirâmide Olfativa” (Figura 3), ao contrário da primeira, esta tem por função demonstrar a volatilidade das matérias-primas que compõem as fragrâncias. No seu topo encontram-se as notas de saída, ou seja, os componentes mais voláteis, que estão presentes na faixa de 10 a 20% da fórmula (cítricas e verdes). Em seguida, temos as notas de corpo que são responsáveis pela personalidade da fragrância, com as notas específicas, geralmente de teor floral, e levemente frutal ou aromáticas, correspondendo essa parcela a aproximadamente 40% da fórmula. Por fim, estão as notas de fundo, são as moléculas menos voláteis da fórmula, de caráter amadeirado, na escala de 40 a 50% (10).

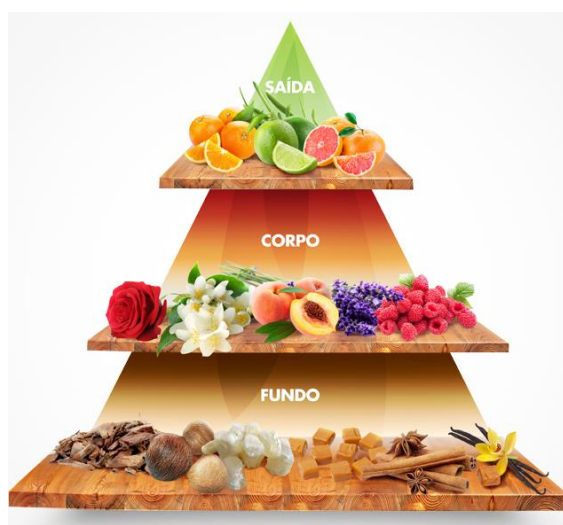


Figura 3. Pirâmide Olfativa [Reprodução autorizada por (11)].

As notas de saída trazem-nos a primeira impressão sobre o odor que se tem da fragrância, uma vez que são os compostos mais voláteis não duram muito, permanecendo por cerca de 15 minutos após a aplicação ou abertura do recipiente (12).

Já as notas de corpo são conhecidas por representarem o “coração” da fragrância, sendo estas as responsáveis pela “identidade” do perfume. São também as notas mais percebidas pelo consumidor e devido à sua volatilidade intermédia, podem permanecer de 15 minutos até 4 horas (12).

Caracterizam-se como notas de fundo aquelas frações finais de odores que continuam presentes após a evaporação completa das notas de saída e quase total das notas de corpo. Por serem moléculas de alto peso molecular e baixa volatilidade, acabam por durar de 4 a 8h (12).

1.1.2 Classificação baseada na natureza

Dentro da perfumaria é comum a utilização de numerosas matérias-primas, em quantidades diferentes em torno de 2000 a 3000, podendo estas ser de fontes naturais (produtos de origem animal ou vegetal) ou sintéticas (produtos artificiais obtidos através de processos químicos). A fragrância final em si é a combinação de diversas matérias-primas que juntas têm o objetivo de conferir ao produto um odor que agrade ao consumidor. Tal fragrância é criada a partir do conhecimento das estruturas químicas das matérias-primas e das suas respetivas interações e reações, além do conhecimento do perfumista para criar uma composição final equilibrada (12).

Segundo as legislações Europeia e dos EUA, as substâncias de aromas ‘naturais’ podem apenas ser obtidas por processos físicos (extração direta de fontes naturais), por processos enzimáticos ou microbianos. Essa definição acabou dividindo o mercado, uma vez que compostos definidos como ‘naturais’ mostraram-se rentáveis, enquanto outras substâncias que, mesmo presentes na natureza, são produzidas artificialmente e devem ser denominadas ‘idênticas ao natural’, não agradam tanto ao consumidor. Mesmo que do ponto de vista químico as estruturas moleculares de alguns compostos naturais e sintéticos sejam exatamente iguais, o seu valor de mercado varia abruptamente. A Vanilina é um exemplo disto, pois o seu aroma natural retirado das sementes da vagem da *Vanilla planifolia* possui um valor de mercado entre 1.200,00 dólares/kg a 4.000,00 dólares/kg,

enquanto o mesmo composto produzido sinteticamente a partir do guaiacol é comercializado por menos de 5,00 dólares/kg (13).

Quando tratamos de fragrâncias de origem natural, podemos considerar que existem quatro fontes principais de onde são extraídas. A Figura 4 mostra as fontes a partir das quais se obtêm alguns tipos de notas comuns utilizadas no mundo da perfumaria e que são as seguintes: vegetal (plantas), animal, dos líquens e das algas marinhas (6).



Figura 4. Fontes naturais de fragrâncias [Adaptado de (6)].

1.1.3 Classificação baseada na estrutura química

Embora desde o início do século XX até hoje existam inúmeros trabalhos dedicados à pesquisa científica para relacionar a estrutura molecular de uma substância com o seu odor, até hoje não foi descrita nenhuma associação bem fundamentada que apresente conclusões claras e precisas sobre tal relação (14).

Uma vez que a interdependência entre odor e estrutura molecular é difícil de se estabelecer, as fragrâncias e aromas que são de interesse comercial acabam não sendo divididas pelas suas propriedades sensoriais e sim de acordo com o sistema de grupos funcionais de Beilstein, com exceção para alguns casos, por questões de praticidade. Este sistema separa primeiramente os compostos conforme o elemento heterogêneo do hidrocarboneto (oxigênio, nitrogênio, enxofre entre outros), e então pelo grupos específicos de cada família, como por exemplo os álcoois e ésteres no caso do oxigênio, e as aminas e nitrilas (3).

Os osmóforos são os elementos presentes nos grupos funcionais das moléculas, responsáveis pelo odor da substância, podendo estes ser desde elementos comuns da química orgânica, como o oxigénio, o nitrogénio, o cloro, o enxofre ou até o arsénio, o bromo, o selénio e o fósforo (14).

Quanto à intensidade do odor, temos um facto curioso, no geral as moléculas odoríferas possuem apenas um grupo funcional, e em diversos casos quando existe um segundo grupo exatamente igual ao primeiro notamos a diminuição do odor ou até mesmo a sua extinção. Sendo assim, é possível dizer que, de alguma forma, a polaridade e a assimetria da molécula colabora para que a substância apresente a característica odorífera (14).

Começando pelo grupo mais simples dos compostos alifáticos, os hidrocarbonetos saturados ou insaturados, sejam de cadeias lineares ou ramificadas são encontrados em grande quantidade nos alimentos naturais, porém a sua participação nos odores e aromas das substâncias é restrita, com exceção do (E,Z) - 1,3,5-undecatrieno (Figura 5) que é um líquido incolor com forte odor a gálbano (3).

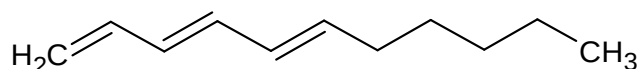


Figura 5. (E,Z) – 1,3,5-undecatrieno.

Os álcoois também são amplamente encontrados na natureza, citando como exemplo os existentes nas frutas. Estes apresentam odor fraco e, por esse motivo, não são muito utilizados em fragrâncias, sendo em contrapartida utilizados em grande escala em aromas, principalmente nos frutíferos. Podemos citar o trans-2-hexen-1-ol (Figura 6) como exemplo, o qual está presente em diversas frutas e apresenta um aroma frutado, mais adocicado que o seu isómero, sendo favorito nas escolhas para compor aromas (3).

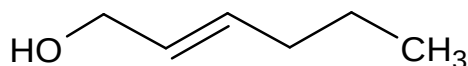


Figura 6. Trans-2-hexen-1-ol.

Entre os compostos mais importantes para a perfumaria temos os aldeídos, com exceção do hexanal, pois os que possuem $C < 7$ (menos de 7 átomos de carbono) não são tão utilizados. Já os que possuem $7 < C < 13$ estão presentes em quase todos os perfumes existentes, seja isolados ou combinados. Cadeias acima de 13 átomos de carbono começam a perder a importância, pois o odor acaba por diminuir de intensidade com o

aumento da massa molecular (3). Na Tabela 1 estão representados alguns exemplos de aldeídos alifáticos.

Tabela 1. Exemplos de aldeídos alifáticos (3)

Substâncias	Utilização
Hexanal	Presente em aromas de morango e maçã, utilizado na perfumaria para notas frutadas.
Octanal	Odor pungente, que quando diluído torna-se cítrico, utilizado em concentrações baixas nas águas de colônia.
Nonanal	Encontrado em óleos de rosa e cítricos, utilizado para compor tons florais, sobretudo os com traços de rosa.
Decanal	Odor forte que lembra laranja, porém quando diluído passa a um refrescante odor cítrico, utilizado em baixas concentrações em óleos cítricos e fragrâncias florais também com toques cítricos.
Undecanal	Também de odor floral fresco, é abundantemente utilizado na perfumaria para difundir a 'nota aldeídica'.

Sem muita importância como fragrâncias, as cetonas alifáticas possuem algumas exceções como as metil-cetonas de 5, 7 e 9 átomos de carbono, as quais apresentam odores a nozes. São basicamente utilizadas para amplificar os odores de outras substâncias, como é o caso da 3-octanona com as notas de lavanda (3).

Embora contribuam para o aroma, os ácidos não são relevantes como fragrâncias, porém são extremamente importantes como matéria-prima na produção dos ésteres. Os ésteres alifáticos contribuem para praticamente todos os aromas de frutas e de diversos alimentos. Muitos não possuem um odor frutado específico, mas alguns são responsáveis pelos odores característicos de algumas flores e frutas. O éster de acetato é o principal, quando o álcool que reage com o ácido tiver até 6 carbonos as fragrâncias apresentam notas mais frutadas, enquanto álcoois de maior peso molecular (8, 10 e 12 carbonos) são para toques mais florais. Conforme a cadeia orgânica aumenta, o aroma frutado é substituído, chegando até a apresentar um odor metálico (3). Na Tabela 2 estão representados alguns exemplos de ésteres alifáticos.

Tabela 2. Exemplos de ésteres alifáticos (3)

Substâncias	Utilização
Acetato de etilo	Éster mais comum encontrado em frutas, sendo então utilizado para aromas frutados e em conhaques.
Acetato de butilo	Forte odor a fruta, bastante utilizado para aromas de maçã.
Acetato de isoamilo	Encontrado em diversos aromas de fruta, principal substância dos aromas de banana.
Acetato de hexilo	Odor doce frutado que lembra pera, utilizado em bebidas alcoólicas e em compostos frutados.
2-metilpentanoato de etilo	Odor frutado de maçã, utilizado em perfumes para champôs, condicionadores e sabonetes.
Heptanoato de 2-propenilo	Encontrado em cogumelos selvagens, utilizado em fragrâncias para notas de abacaxi.

Os hidrocarbonetos de terpenos acíclicos são basicamente instáveis e não apresentam um odor tão agradável, portanto, deixam de ser utilizados para compor fragrâncias (3).

Os álcoois desta categoria são muito utilizados na composição de fragrâncias para dar toques mais florais ao composto, sendo o Linalol, o Geraniol e o Citronelol os principais (3). Na Tabela 3 estão representados alguns exemplos de álcoois terpenóides acíclicos.

Tabela 3. Exemplos de álcoois terpenóides acíclicos (3)

Substâncias	Utilização
Linalol	Encontrado em óleos essenciais como um enantiômero, muito utilizado pelo seu odor fresco floral que remete ao lírio.
Geraniol	Presente em quase todos os óleos essenciais que possuem terpenos, podendo ser utilizado em todas as fragrâncias florais com aroma de rosas, sem descolorar os sabonetes.
Citronelol	Encontrado sempre como mistura dos seus enantiômeros, utilizado para composições florais em geral.

Os aldeídos têm grande importância como matéria-prima para a produção de outros terpenos. Como exemplo, podemos citar o Citral, encontrado sempre como uma mistura

dos seus isômeros (Figura 7) Geranial (Citral A - trans) e Neral (Citral B - cis), é um líquido levemente amarelado com um forte odor cítrico (limão). Na perfumaria a sua utilização é delicada, pois tem um forte poder oxidativo, descolorante e de polimerização (3).

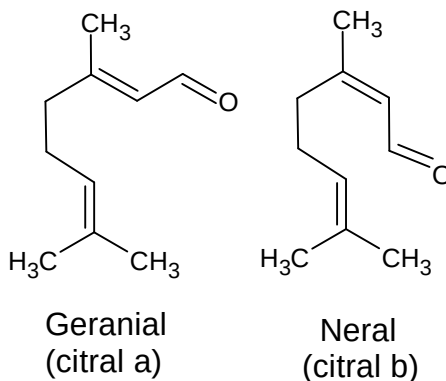


Figura 7. Isômeros do Citral.

Assim como em cadeias alifáticas, os ácidos não possuem importância direta nas fragrâncias, mas sim como matéria-prima para esterificação. Já os ésteres são importantes para a área da perfumaria, como os ésteres de acetato combinados com os álcoois citados anteriormente (3). Na Tabela 4 estão representados alguns exemplos de ésteres terpenóides acíclicos.

Tabela 4. Exemplos de ésteres terpenóides acíclicos (3).

Substâncias	Utilização
Acetato de linalol	Principal componente do óleo de lavanda, é bastante utilizado em fragrâncias de lavanda, bergamota, entre outras. Por ser estável em meio alcalino é também recomendado para sabonetes e detergentes.
Acetato de geraniol	Presente em óleos essenciais de algumas espécies de <i>Eucalyptus</i> , utilizado em fragrâncias de rosa e para toques cítricos e de lavanda.
Acetato de citronelol	Encontrado em óleos essenciais, utilizado como fragrância para notas de gerânio e lavanda ou cítricas, também é indicado para sabonetes e detergentes por ser estável em bases.

Os hidrocarbonetos de terpenos cíclicos existem em grande quantidade nos óleos essenciais, no entanto, não são utilizados diretamente nas fragrâncias, mas sim como

matéria-prima para a síntese de compostos aromáticos. Como exemplo desta secção temos o Limoneno (Figura 8), presente em óleos extraídos de cascas de frutas cítricas, é um líquido incolor com odor a limão, sendo utilizado como fragrância em produtos domésticos (3).

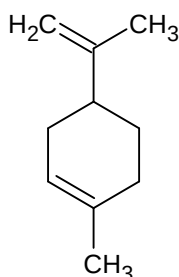


Figura 8. Limoneno.

Mesmo que os álcoois cíclicos estejam presentes em grande escala na natureza, não possuem um papel de grande destaque para fragrâncias, à exceção do mentol e do α -terpineol (Figura 9). Devido ao seu potencial odor refrescante, o mentol é utilizado em diversas áreas, desde cosméticos e medicamentos até alimentos e cigarros. Já o terpineol apresenta um odor a violetas, sendo um dos principais compostos em fragrâncias, devido ao seu baixo custo e estabilidade, sendo, por isso, muito utilizado em cosméticos e sabonetes (3).

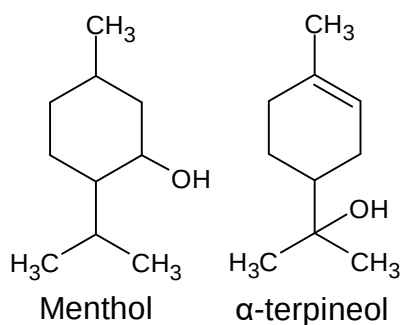


Figura 9. Mentol e α -terpineol.

Dentre os ésteres cíclicos, os que mais se destacam dentro do mundo das fragrâncias são novamente os acetatos que são utilizadas em grande escala na produção de perfumes e em composições de aromas (3). Na Tabela 5 estão representados alguns exemplos de ésteres terpenóides cíclicos.

Tabela 5. Exemplos de ésteres terpenóides cíclicos (3).

Substâncias	Utilização
Acetato de mentilo	Presente em óleos de pimentas, é bastante utilizado como aromatizante de pimenta e em menor quantidade na perfumaria pessoal e doméstica.
Acetato de mentanilo	Produzido a partir da hidrogenação de acetatos de terpinil, apresenta odor fresco cítrico com um toque de herbáceo ao fundo, pela alta estabilidade é utilizado em produtos domésticos.
Acetato de bornilo	Presente em diversos óleos essenciais de forma racêmica, possui odor que remete a pinha, sendo assim utilizado em sabonetes, produtos de banho e odorizantes de ambiente.

Pouquíssimos hidrocarbonetos aromáticos possuem características interessantes para o mercado da perfumaria, mas algumas exceções que vale a pena referir são o p-cimeno e o difenilmetano (Figura 10). Encontrados em óleos essenciais, o primeiro apresenta um leve odor cítrico quando puro, já o segundo nos remete ao odor que lembra os gerânios (3).

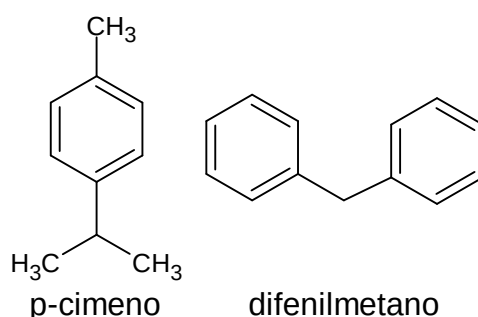


Figura 10. Estruturas do p-cimeno e do difenilmetano.

Os álcoois aromáticos (Tabela 6) são extremamente importantes para as fragrâncias e para os aromas, mesmo que não sejam a substância principal da composição. Embora a maioria possa ser encontrada na natureza, tais substâncias costumam ser produzidas sinteticamente (3).

Tabela 6. Exemplos de álcoois aromáticos (3)

Substâncias	Utilização
Álcool benzílico	Devido ao seu fraco e sutil odor doce, é utilizado principalmente como solvente e para diluição.
Álcool fenetílico	É a principal substância nos óleos de rosas extraídos diretamente das flores, apresentando então um odor leve a rosas. Estável em meio básico é perfeito para compor as fragrâncias de sabonetes.
3-fenilpropanol	Encontrado em frutas e na canela, possui odor leve que remete a jacintos. Utilizado para atribuir notas orientais e balsâmicas à composição.
2,2-dimetil-3-(3-metilfenil)propanol	Não encontrado naturalmente, esta substância apresenta um odor fresco de flores. Pode ser adicionado em fragrâncias para sabonetes, detergentes e produtos de higiene no geral.
3-metil-5-fenilpentanol	Existe apenas sinteticamente e apresenta um odor floral que demora a volatilizar. Pode ser utilizado em diversas áreas da perfumaria, como sabonetes ou produtos de higiene corporal.
Álcool cinâmico	Presente na natureza nas formas <i>cis</i> e <i>trans</i> , possui um odor balsâmico. Muito valioso para a perfumaria devido à sua propriedade fixadora, é utilizado em fragrâncias com tons florais.

Os aldeídos aromáticos (Tabela 7) possuem uma parcela de importância dentro da indústria das fragrâncias, mesmo que alguns não sejam utilizados diretamente nas composições, mas sim na produção de novos compostos (3).

Tabela 7. Exemplos de Aldeídos aromáticos (3)

Substâncias	Utilização
Benzaldeído	Presente em diversos óleos essenciais, possui um odor amargo de amêndoas, sendo a matéria-prima para a produção de diversas fragrâncias de cadeias aromáticas.
Fenilacetaldeído	Encontrado tanto em óleos essenciais como em alimentos, apresenta odor doce verde e é utilizado em perfumes para notas de rosas e jacintos.
2-fenilpropanal	Detetado em cogumelos secos, possui odor verde, sendo que na perfumaria é utilizado em composições florais.
Cinamaldeído	Principal componente do óleo essencial de cássia, com predominância para o isômero <i>trans</i> na natureza, possui odor picante que nos remete para a canela, sendo então utilizado para conferir notas orientais em perfumes e produtos cosméticos de higiene.

Novamente em relação aos ésteres, podem separar-se entre os aralifáticos e os aromáticos (Tabela 8), sendo que para o primeiro grupo temos os acetatos como os mais comuns, porém serão exemplificados abaixo alguns com o grupo benzilo, que são encontrados em grandes quantidades na natureza, constituindo então uma parcela importante das fragrâncias. Já os aromáticos possuem o seu odor determinado pelo ácido a partir do qual derivaram (3).

Tabela 8. Exemplos de ésteres aralifáticos e aromáticos (3)

Tipo	Substâncias	Utilização
Aralifáticos	Acetato de benzilo	Principal composto nos óleos de jasmim e gardênia, tem odor forte e frutado, e em relação ao volume é um dos compostos mais importantes para as fragrâncias.
	Propanoato de benzilo	Líquido de odor doce frutado utilizado em composições na perfumaria para notas florais frutadas.
	Isobutirato de fenetilo	Encontrado em óleos de menta, possui odor floral e frutado denso, sendo assim utilizado na perfumaria em composições com estas finalidades.
Aromáticos	Benzoato de benzilo	Principal substância do óleo balsâmico do Peru, tem um odor doce-balsâmico bem sutil, porém é bastante utilizado como fixador em perfumaria.
	Fenilacetato de geranilo	Não encontrado na natureza, possui um leve odor a rosas e uma nota coadjuvante de mel, empregue em perfumes densos e composições de rosas.
	Cinamato de metilo	Encontrado em óleos essenciais e considerado um composto volátil do morango e da canela, com odor frutado é utilizado em perfumes orientais e florais, bem como nas fragrâncias de sabonetes.

O único ácido aromático que é utilizado em quantidade considerável como fragrância é o fenilacético, o qual é encontrado no óleo de menta japonês, no óleo de néroli e em alguns óleos de rosas. É adicionado em quantidades reduzidas nas composições para acertar as notas florais, uma vez que o seu odor é acentuado (3).

Existem inúmeros compostos derivados do fenol, como por exemplo álcoois, aldeídos, ésteres, entre outros, sendo a maioria utilizada na perfumaria para compor fragrâncias florais. Devemos destacar que a Vanilina (Figura 11), uma das fragrâncias mais importantes do mundo, encontra-se neste grupo dos aldeídos fenólicos, apresenta odor característico de baunilha e é encontrada em diversos óleos essenciais e alimentos. Na área da perfumaria acaba por ser adicionada em pequenas quantidades para equilibrar e fixar os odores doces e balsâmicos das fragrâncias (3).

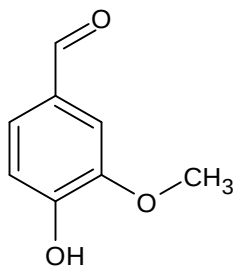


Figura 11. Estrutura da vanilina.

1.2 Objetivos do trabalho experimental

Este trabalho de investigação teve por objetivo o desenvolvimento de formulações cosméticas distintas para que fosse possível avaliar a influência da utilização de diferentes fragrâncias na respetiva estabilidade. Neste sentido, pretendeu-se:

- Produzir microemulsões gelificadas, desodorizantes em stick e champôs com e sem a adição de fragrâncias;
- Caracterizar (análise da cor, textura, viscosidade, pH e estabilidade acelerada por centrifugação) e avaliar a estabilidade das formulações com e sem fragrâncias;
- Realizar estudos de análise sensorial das microemulsões gelificadas com o intuito de avaliar a aceitação do produto.

2. Microemulsões

Microemulsões são dispersões de gotículas de dimensões nanométricas compostas por um líquido imiscível disperso em outro líquido, sendo termodinamicamente estabilizadas por tensioativos em paralelo com co-tensioativos. Existem três tipos de microemulsões variando conforme as características da dispersão, podendo ser óleo em água (O/A), água em óleo (A/O), múltiplas (A/O/A ou O/A/O) ou um sistema bicontínuo (15).

No caso das microemulsões O/A as gotículas de óleo encontram-se envolvidas pela fase aquosa, já nas A/O ocorre o inverso, são as gotículas de água que estão na fase interna envolvidas pela fase oleosa contínua. No caso de um sistema ser chamado de bicontínuo entende-se que ambas as fases aquosa e oleosa são contínuas e estabilizadas pelos tensioativos, que têm por função reduzir a tensão interfacial para praticamente zero (16). A Figura 12 exemplifica esses tipos.

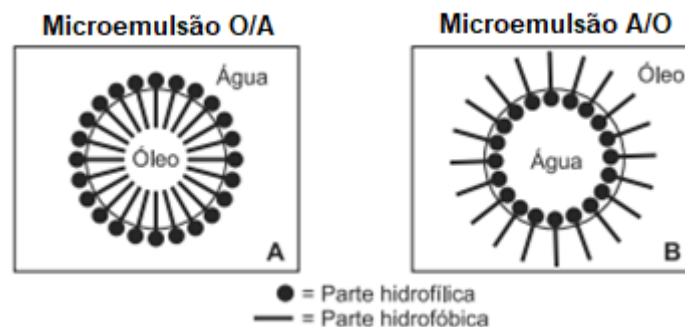


Figura 12. Tipos de microemulsões simples [adaptado de (17)].

Uma microemulsão normalmente é composta por quatro componentes principais: água, óleo, tensioativos e co-tensioativos, sendo os dois últimos responsáveis pela estabilidade da formulação. Quando chamamos de microemulsão fica implícito que o tamanho das gotículas é reduzido, geralmente em torno de 300 nm, embora ainda não exista um consenso acerca da definição exata sobre este tipo de sistema (17). Além da divergência no tamanho das gotículas, as microemulsões são termodinamicamente mais estáveis que as emulsões, apresentam viscosidade inferior e costumam ser significativamente mais translúcidas (16).

Diferentemente das nanoemulsões que necessitam de elevada energia para se formarem, as microemulsões formam-se de forma espontânea, ou seja, devido à elevada

percentagem de tensoativos as suas propriedades são independentes do método utilizado para produção (18).

Em função de suas propriedades características como a tensão interfacial ultrabaixa, a capacidade de solubilizar compostos solúveis em óleo e água e a sua grande área interfacial, as microemulsões têm apresentado muita relevância no campo da investigação de novas formulações cosméticas e farmacêuticas. Desde a sua descoberta, a utilização deste tipo de sistemas nas indústrias cosméticas tem sido cada vez mais implementada, uma vez que além das vantagens já citadas, apresenta boa aparência e a sua produção é acessível e simples (18).

Quando numa microemulsão para aplicação na pele (por exemplo com efeito hidratante) é adicionada uma fragrância, podem-se conferir novos atributos sensoriais para a mesma, uma vez que é possível influenciar desde a sensação inicial, até o tempo que leva para ser absorvida ou o próprio modo como a microemulsão se espalha na superfície na pele, bem como a sensação que deixa após a sua utilização (19).

2.1 Materiais

2.1.1 Matérias-primas

Para a realização desta etapa do trabalho experimental foram utilizadas as matérias-primas conforme a Tabela 9.

Tabela 9. Lista de matérias-primas utilizadas para preparação das Microemulsões.

Matéria-prima	Lote	Origem
Água purificada	-	Lab. Tecnologia Farmacêutica
Miglyol® 812	191213-P-2	Acofarma
Tween® 80	180974-P-2	Acofarma
Glicerina	190082-P-1	Acofarma
Kathon® CG	0073360	Guinama
PFC®	8754000017	Guinama
Trietanolamina	L20060137-OF-24716	Fagron
Ureia	171234-P-1	Acofarma
Fragrância "Sweet Orange & Jasmine"	1/60579	Holland Aromatics
Fragrância "Summerdream"	721198	Haarmann & Reimer

2.1.2 Equipamentos

Durante a realização desta etapa do trabalho experimental foram utilizados os equipamentos conforme a Tabela 10.

Tabela 10. Lista de equipamentos utilizados para preparação das Microemulsões.

Equipamento	Fabricante	Modelo	Origem
Balança semi-analítica	Oahu	ARC120	China
Placa de agitação	IKA	C-MAG HS7	Alemanha
Balança analítica	Mettler Toledo	ME104	Suíça
Ultrassom	Sonics & Material Inc.	VCX 130	EUA
Agitador mecânico	IKA	T25 Ultra Turrax ®	Alemanha
Difratômetro laser	Malvern Instruments	Mastersizer 3000E	Reino Unido
Colorímetro	Konica Minolta	Chroma Meter CR-400	Japão
Viscosímetro	Thermo HAAKE	Viscotester VT-550	Alemanha
Texturômetro	Stable Micro Systems	TA-XT2i	Reino Unido
Centrífuga	Eppendorf AG	5804	Alemanha

2.2 Métodos

2.2.1 Preparação de microemulsões sem fragrâncias

É possível realizar o método de sonicação através de dois mecanismos. Primeiramente, um campo acústico que é aplicado na microemulsão produz ondas interfaciais que se tornam instáveis, fazendo com que ocorra a dispersão da fase oleosa no meio aquoso na forma de gotículas. Em segundo lugar, a aplicação do ultrassom de baixa frequência causa cavitação acústica, ou seja, ocorre a formação e subsequente colapso das microgotículas.

Por fim o resultado é a quebra das gotículas primárias da fase dispersa em gotículas de tamanho nanométrico. Quando comparado com outros métodos de emulsificação, o método de sonicação apresentou-se mais vantajoso em termos de redução do tamanho das gotículas e eficiência energética (20).

Nesta etapa foram preparadas microemulsões simples O/A. A fase oleosa era constituída pelo Miglyol® 812 e o tensioativo (Tween® 80), o co-tensioativo (glicerina) e o conservante (Kathon® CG) foram adicionados à água purificada. A ureia (ingrediente ativo hidratante) e a fragrância (*"Sweet Orange & Jasmine"* ou *"Summerdream"*), foram adicionados apenas após a gelificação da microemulsão com agente gelificante PFC®. No caso das microemulsões controlo não foi adicionada fragrância à fórmula.

No caso da primeira formulação (ME01) produzida, adicionou-se a fase aquosa à fase oleosa com o auxílio de uma placa de agitação, IKA, C-MAG HS7, durante 5 minutos. Após a agitação, procedeu-se a sonicação com o auxílio do Ultrassons, SONICS, Vibra Cell, a uma amplitude energética de 70%, durante 15 minutos, obtendo-se assim a microemulsão O/A. No caso da segunda formulação (ME02), foi introduzida mais uma etapa de agitação, além da agitação magnética, para mistura de fases, sendo então utilizado o Ultra Turrax, IKA, T25 digital, a 8000 rpm, durante 5 minutos antes da sonicação, além de ter sido duplicada a quantidade de Tween® 80. Para a obtenção da terceira e da quarta formulação (ME03 e ME04) o método de agitação para mistura de fases utilizado foi apenas o Ultra-Turrax, seguido de sonicação a uma amplitude de 70% durante 15 minutos, mantendo-se a concentração de Tween® 80 da formulação ME02, sendo então a única diferença entre elas a quantidade de amostra produzida, no caso da ME03 foram 100 g, enquanto a ME04 foi de 400 g. A fórmula geral das microemulsões O/A preparadas está descrita na Tabela 11.

Tabela 11. Formulação geral das microemulsões preparadas.

	Matéria-prima	Quantidade (%)
Fase Oleosa	Miglyol® 812	40,00
Fase Aquosa	Tween® 80	5,00 ou 10,00*
	Glicerina	10,00
	Kathon® CG	0,01
	Água purificada	q.b.p 100,00

* 5,00 em ME01 e 10,00 em ME02 / ME03 / ME04

Após a preparação das microemulsões simples e antes da respetiva gelificação e adição da ureia e das fragrâncias, estas foram armazenadas em recipientes de vidro âmbar para posterior caracterização em termos de tamanho das gotículas da fase interna. A Figura 13 apresenta os equipamentos utilizados e o tipo de recipiente utilizado para o acondicionamento das amostras.

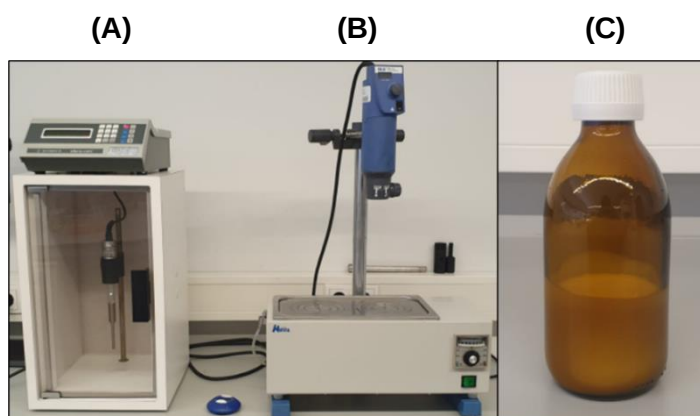


Figura 13. (A) Ultrassons, SONICS, Vibra Cell (EUA); (B) Ultra-Turrax, IKA, T25 digital (Alemanha); (C) Recipiente de vidro âmbar para acondicionamento das microemulsões preparadas.

2.2.2 Tamanho das gotículas da fase interna das microemulsões

Neste trabalho o tamanho das gotículas da fase interna das microemulsões preparadas foi avaliado por difração a laser, utilizando o Difratómetro Laser Mastersizer 3000, Malvern, mostrado na Figura 14.



Figura 14. Difratómetro Laser Mastersizer 3000, Malvern.

Atualmente a difração da luz é uma das técnicas mais reprodutíveis para a medição do tamanho de partículas. É considerado um método fácil de usar, flexível, simples e que pode ser ajustado para a medição de amostras em diversas formas físicas. Esta análise tem como fundamento o fenômeno das partículas em suspensão dispersarem a luz em todas as direções com uma intensidade que varia conforme o tamanho das partículas. Um feixe de radiação laser atravessa a amostra dispersa e então uma série de detetores medem com precisão a intensidade luminosa dispersa pelas gotículas numa ampla gama de ângulos. Os resultados são apresentados de forma estatística, onde o valor apresentado de D_n representa o tamanho máximo que $n\%$ das partículas possuem, ou seja, um D_{90} de 300 nm significa que 90% das partículas possuem tamanho inferior a 300 nm (21).

Outro valor que o equipamento apresenta é o Span, que representa a uniformidade da dispersão. Considerando uma dispersão normal dos dados, o Span ideal é o mais próximo de 1 (16). O Span pode ser calculado conforme a Equação 1.

$$Span = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$$

Equação 1

Para este estudo utilizou-se o índice de refração do lípido de 1,6, o índice de absorção variou entre 0,1 e 0,001, e a densidade relativa do líquido dispersante foi de 1,0.

2.2.3 Preparação de microemulsões gelificadas e adição das fragrâncias

As microemulsões que foram preparadas anteriormente foram, posteriormente, gelificadas recorrendo ao agente gelificante PFC[®], numa concentração de 0,5 % (m/m).

O agente gelificante PFC[®] utilizado neste estudo é um polímero do ácido acrílico, o que faz com que ele apresente caráter ácido. Normalmente encontrado em estado colapsado, este polímero intumescce quando ionizado devido a dois fatores, a repulsão das interações eletrostáticas dos grupos carboxílicos e a pressão osmótica efetuada pelos iões presos eletrostaticamente no interior do gel. A partir do momento que as forças repulsivas superam as forças atrativas como as interações de Van der Waals e as ligações de hidrogénio, o polímero intumescce e altera sua formação ficando com as cadeias estendidas (22).

Para a obtenção do gel mostrado na Figura 15 dispersou-se lentamente o agente gelificante PFC[®], na concentração de 0,5%, nas microemulsões preparadas. Para se obter um gel estável é necessário garantir que este apresente um pH final de 7 (neutro), conferido com tira de papel indicador Universal. Sendo assim, para neutralizar a formulação, foram adicionadas lentamente gotas de trietanolamina até o pH desejado ser alcançado, numa quantidade que variou entre 25 e 30 gotas entre as amostras.



Figura 15. Aspeto final da microemulsão gelificada.

Após a gelificação, todas as amostras ficaram em repouso durante dois dias para estabilizarem antes da realização dos ensaios seguintes. Ao fim deste tempo a formulação ME04 foi dividida em três frascos com as seguintes denominações: ME04.0, ME04.1 e ME04.2, em que a primeira era a amostra controle que não foi adicionada de nenhuma fragrância. Na amostra ME04.1 foi adicionada a fragrância “*Sweet Orange & Jasmine*” e na amostra ME04.2 a fragrância “*Summerdream*”. Em ambas as amostras que continham fragrâncias, essas foram adicionadas na concentração de 1%.

2.2.4 Análise sensorial das microemulsões gelificadas

Acondicionou-se uma quantidade aproximada de 40 gramas de cada uma das amostras (ME04.0, ME04.1 e ME04.3) em bisnagas de alumínio.

No geral, a presença ou a ausência de fragrâncias em cremes e géis influencia diretamente na percepção sensorial das pessoas, sendo que, geralmente, há preferência por formulações que contêm alguma essência. Essa influência está ligada tanto à componente olfativa agradável como à sensação que o produto cosmético deixa na região da pele onde foi aplicado (19).

Para a realização da análise sensorial contou-se com a colaboração de 15 voluntários (homens e mulheres dos 20 aos 36 anos). O teste foi realizado individualmente e sem influências de terceiros para que não houvesse interferência nas respostas. O responsável pelo teste dispensava uma pequena quantidade de amostra nas costas da mão do participante (alterando a mão entre as amostras que continham fragrância), que era instruído a lavar as mãos com sabonete neutro sem cheiro entre a aplicação/avaliação das diferentes amostras, seguindo as instruções descritas na Ficha de Análise Sensorial elaborada conforme o Anexo 1. Para cada amostra era solicitado que fosse avaliada a preferência do voluntário em relação ao odor antes e depois de espalhar o produto na pele, as características físicas como homogeneidade e cor do produto, e para que tipo de odor a amostra remetia. No final o participante deveria indicar qual era a formulação preferida, podendo também fazer comentários sobre a análise, de uma forma geral.

O tratamento estatístico dos resultados foi realizado através de um teste ANOVA para avaliar se houve diferenças significativas entre as formulações em estudo, tendo também sido aplicado o teste de Tukey para encontrar entre quais amostras se verificavam essas diferenças. Para isso utilizou-se a Equação 2 para calcular a Diferença Mínima Significativa (DMS) com 5% de segurança, onde o $q_{\alpha 5\%}$ é um valor tabelado dependente dos graus

de liberdade do erro e do resíduo (Anexo 2), o n é número de avaliadores e o MQ do erro é obtido pela ANOVA. O valor encontrado para cada caso foi comparado com a diferença das médias entre os pares de amostras, se a DMS for maior significa que naquele par de amostras não houve preferência significativa, caso a DMS seja menor indica que naquele par houve uma preferência por alguma das duas amostras (23).

$$DMS \alpha 5\% = q \alpha 5\% \cdot \sqrt{\frac{MQ \text{ do erro}}{n}} \quad \text{Equação 2}$$

Além do estudo da diferença entre as formulações, realizou-se posteriormente também o teste de preferência pareada para descobrir se os voluntários apresentaram preferência por alguma formulação específica, para isso basta verificar na tabela específica (Anexo 3) a quantidade mínima de votos que uma amostra deve receber dentro daquela análise, tal valor depende do tamanho do grupo de avaliadores e do nível de significância, que nesse caso foi considerado 5% (23).

2.2.5 Reologia das microemulsões gelificadas

Podendo ser definida como o estudo das propriedades de fluxo e de deformação da matéria, a reologia é de vital importância no caso de formulações semissólidas, uma vez que serve para avaliar parâmetros essenciais do produto como a espalhabilidade e a estabilidade física (16). Assim, a viscosidade de uma formulação traduz a resistência que ela apresenta ao fluxo ou ao escoamento, sabendo que quanto maior for sua viscosidade menor será a velocidade com que a preparação escoar (21).

A viscosidade é calculada conforme a Equação 3, onde η representa a viscosidade, τ a tensão de corte e γ a velocidade ou razão de corte.

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad \text{Equação 3}$$

Baseado no comportamento mecânico, os fluidos podem ser classificados como Newtonianos e não Newtonianos, dependendo das suas propriedades. Um fluido

Newtoniano não apresenta variação de viscosidade, pois independentemente da força que esteja sendo aplicada sobre ele, a sua viscosidade é constante. No caso dos fluidos não Newtonianos existe a variação da viscosidade em função da tensão de corte exercida sobre ele, podendo ser dividido em comportamento independente do tempo (plástico, reofluidificante e reoespessante) e dependente do tempo (tixotrópico e reopético ou anti-tixotrópico) (24).

O fluidos chamados de reoespessantes, são aqueles em que a viscosidade aparente aumenta com o aumento da tensão de corte. Já os reofluidificantes apresentam uma diminuição da viscosidade aparente com o aumento da tensão de corte. Os plásticos apresentam tensão de cedência (tensão de corte mínima para escoamento) conforme mostra a Figura 16 (25).

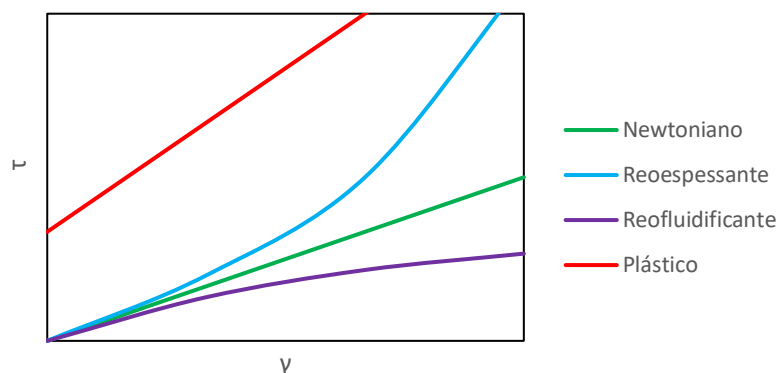


Figura 16. Comportamento reológico dos fluídos.

Temos também a classificação baseada na alteração reológica ao longo do tempo, quando se aplica uma tensão de corte constante, podendo apresentar tixotropia ou reopexia. No caso da viscosidade de um fluido não Newtoniano diminuir ao longo do tempo dizemos que apresenta um comportamento tixotrópico, por outro lado quando a viscosidade aparente do material aumenta com essa mesma tensão de corte constante, estaremos diante de um comportamento reopético (25).

A tixotropia pode ser analisada em um reograma pela área de histerese, ou seja, a área presente entre as curvas ascendente e descendente do reograma. A Figura 17 mostra um exemplo de uma formulação com tixotropia. Este comportamento é importante para a facilidade de aplicação da formulação na pele e para sua estabilidade. Um produto que apresente tixotropia torna-se interessante, uma vez que se torna mais fluido quando

espalhado na pele, facilitando a respetiva adesão cutânea. No fim da aplicação a preparação retoma a sua viscosidade inicial (21).

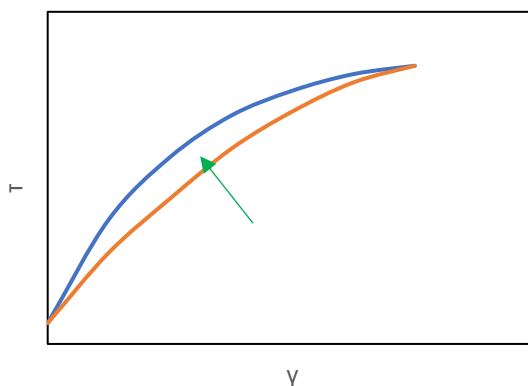


Figura 17. Exemplo de reograma de uma formulação com tixotropia.

Para a realização do estudo reológico das microemulsões gelificadas preparadas neste estudo, utilizou-se o viscosímetro Thermo HAAKE Viscotester VT-550 mostrado na Figura 18. Com o intuito de minimizar a influência da variação da temperatura no comportamento reológico das amostras analisadas, o ensaio foi conduzido a uma temperatura constante de 20 °C, com leituras sistemáticas de velocidades de corte de 1 s⁻¹ até 100 s⁻¹ (rampa ascendente) e de 100 s⁻¹ até 1 s⁻¹ (rampa descendente) com 10 medições em cada intervalo, após um tempo de estabilização de 15 minutos. Esta análise foi feita no decorrer de 90 dias de armazenamento à temperatura ambiente, após a adição das fragrâncias às microemulsões gelificadas.



Figura 18. Viscosímetro Thermo HAAKE VT-550 (Alemanha).

2.2.6 Textura das microemulsões gelificadas

A textura de uma formulação pode dar-nos muita informação sobre as características físicas ligadas ao tato, referentes à deformação do produto mediante uma força aplicada. Essas características podem ser avaliadas em parâmetros como força, tempo e distância, sendo estes termos de grande importância para aprovação do produto por parte do consumidor. A análise da textura pode ser efetuada de forma sensorial ou instrumental, sendo a última realizada com auxílio de um texturómetro. Os ensaios mecânicos permitem a obtenção de características como a firmeza e a adesividade da composição (26).

O ensaio instrumental realizado consiste na medição da força máxima (firmeza) exercida pelo equipamento e da área negativa (adesividade) em função da distância percorrida pela sonda ao deformar a amostra em estudo, enquanto penetra na mesma com uma velocidade e uma distância pré-determinadas. No final a sonda retorna à posição inicial acima da superfície da amostra. A firmeza da preparação está associada a facilidade de aplicação, sendo determinada pelo pico de força máxima aplicada pela sonda durante a compressão. Já a adesividade refere a força necessária para que as forças de atração entre a sonda e a amostra sejam superadas, ou seja, representa a energia necessária para a sonda retornar ao ponto inicial antes da compressão (21). O ensaio gera um gráfico de Força versus Distância percorrida, onde podemos identificar a firmeza no ponto máximo da curva e a adesividade pode ser obtida com o cálculo da área negativa, conforme o exemplo da Figura 19 (16).

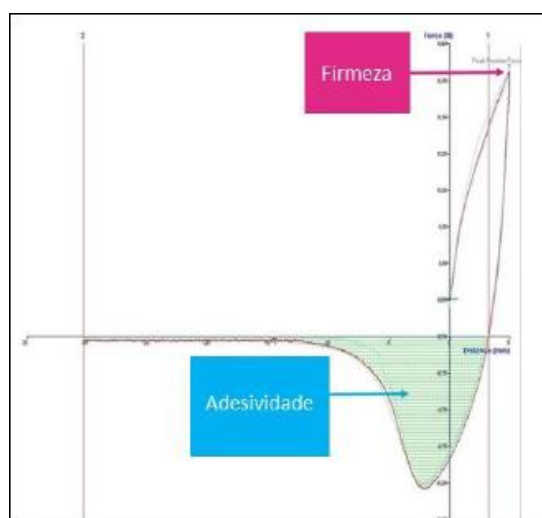


Figura 19. Representação esquemática do gráfico Força versus Distância (16).

Neste estudo o equipamento utilizado foi o texturómetro Stable Micro Systems, TA-XT2i e a sonda cilíndrica com diâmetro de 25 mm em acrílico (P/25P) mostrados na Figura 20, operando nas seguintes condições: velocidade de teste – 3 mm/s; distância de penetração – 5 mm; Trigger Force – 0,049 N; célula de carga de 5 kg. As análises foram efetuadas ao longo de 90 dias de armazenamento à temperatura ambiente, após a adição das fragrâncias às microemulsões gelificadas.

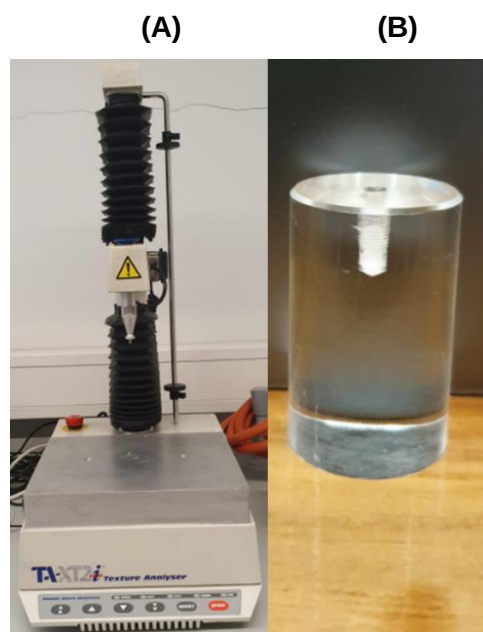


Figura 20. (A) Texturómetro, Stable Micro Systems TA-XT2i (Reino Unido); (B) Sonda cilíndrica com diâmetro de 25 mm em acrílico (P/25P).

2.2.7 Variação de cor nas microemulsões gelificadas

O olho humano é capaz de distinguir milhões de cores, porém a percepção de cada indivíduo pode gerar discordâncias e acabar até em prejuízos para a indústria. Para evitar esses infortúnios podem utilizar-se alguns sistemas padronizados de cores, utilizando equipamentos específicos para isso (27).

Um dos modelos de cor mais utilizados pelos diversos ramos da indústria e da investigação é o CIE Lab, criado pela CIE (*Commission Internationale d'Eclairage*) que considera 3 parâmetros: o L representa a luminosidade, ou seja, a variação entre claro e escuro, e os parâmetros a^* e b^* que são variações cromáticas entre o verde e vermelho (matiz) e o azul e amarelo (saturação), respetivamente. Existe também o CIE LCh, que é parecido com o anterior, mas com o detalhe que utiliza coordenadas cilíndricas em vez de retangulares. O L permanece sendo a luminosidade, porém o h^* representa o ângulo de

tonalidade e o C^* é o parâmetro Chroma. Tais parâmetros podem ser calculados conforme as Equações 4 e 5, e para completar pode-se calcular a variação geral da cor com o ΔE^* calculado através da Equação 6 (28, 29).

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad \text{Equação 4}$$

$$h^* = \text{tg}^{-1} * \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad \text{Equação 5}$$

$$\Delta E^* = \sqrt{[(\Delta L)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]} \quad \text{Equação 6}$$

A Figura 21 mostra a escala de cores em que se baseiam os dois modelos citados, indicando os parâmetros.

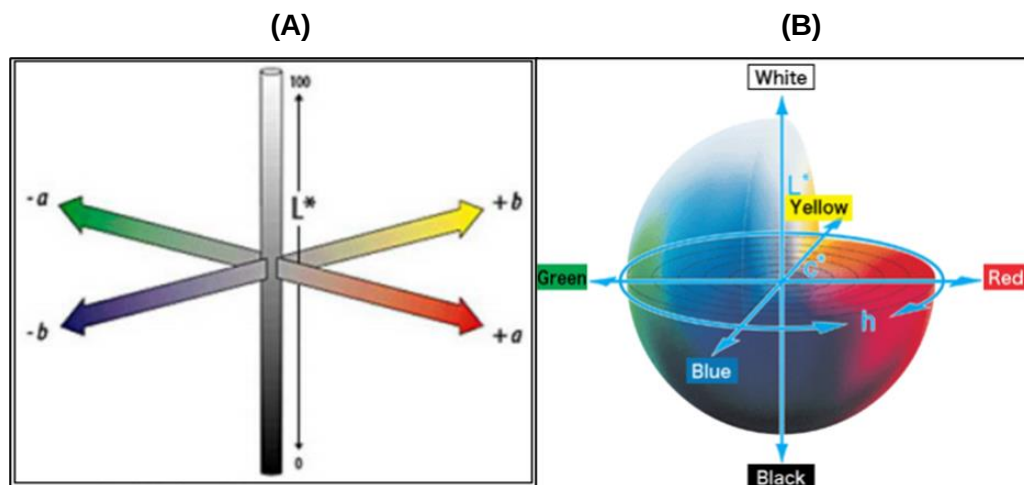


Figura 21. (A) Modelo de cor CIE Lab; (B) Modelo de cor CIE LCh (28).

Neste trabalho utilizou-se o colorímetro Konica Minolta, Chroma Meter CR-400 mostrado na Figura 22 para efetuar a medição da cor ao longo do tempo. Este equipamento utiliza o modelo CIE Lab para indicar os resultados, porém converteu-se para o modelo CIE LCh para a análise dos resultados.



Figura 22. Colorímetro, Konica Minolta, Chroma Meter CR-400 (Japão).

Com o intuito de verificar a influência das essências adicionadas na variação da cor das amostras foram separadas 2 porções de cada formulação, reservando uma delas com papel de prata e a outra sem proteção sujeita à exposição constante de luz, totalizando seis amostras conforme a Figura 23. As medições foram efetuadas ao longo de 90 dias, a partir do momento que foram adicionadas as fragrâncias às microemulsões gelificadas.

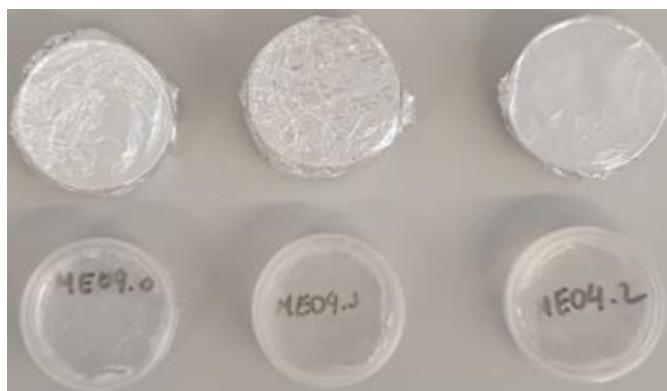


Figura 23. Amostras de microemulsões utilizadas para análise de cor

2.2.8 Estabilidade acelerada por centrifugação das microemulsões gelificadas

A estabilidade física e química das microemulsões dependem de diversos fatores presentes na formulação e no processo de produção, como por exemplo a composição, o tamanho das gotículas, a viscosidade, a textura entre outros (16). Os produtos cosméticos devem ter sua eficácia constante ao longo do tempo ou alterar o mínimo possível até ao

prazo de validade, e para analisar essa estabilidade existem alguns ensaios adaptados para cada tipo de amostra afim de investigar se a formulação apresenta indícios de alterações em suas propriedades físicas e químicas (30).

No caso da centrifugação, é exercida a força da gravidade sobre as amostras, fazendo com que as partículas se movam no interior, produzindo estresse, antecipando assim possíveis instabilidades. Essas alterações podem ser observadas com a formação de precipitados, formação de sedimentos compactados (*caking*), separação de fases, entre outras (30).

Para a realização deste ensaio no presente estudo utilizou-se a Centrífuga, Eppendorf 5804 mostrada na Figura 24, pesando 13,25 g de cada microemulsão e submetendo-as a um ciclo de centrifugação de 30 minutos, a 4000 rpm.



Figura 24. Centrífuga, Eppendorf AG 5804 (Alemanha).

2.2.9 pH das microemulsões gelificadas

O pH é um fator importante para preparações semissólidas, que deve manter-se constante ou alterar o mínimo possível com o passar do tempo, uma vez que alguns valores não são aceitos para aplicação cutânea. A variação do pH remete-nos para problemas com a estabilidade da formulação, visto que pode ser um indicativo de degradação do produto (21).

Como referido anteriormente, neste estudo o pH foi ajustado para 7 com a trietanolamina após a adição do gelificante PFC® e medido novamente após 30 e 90 dias de

armazenamento à temperatura ambiente, sempre utilizando uma tira de papel indicador Universal para medição de pH.

2.3 Resultados e discussão

2.3.1 Preparação de microemulsões sem fragrâncias

A microemulsão preparada inicialmente (ME01) apresentou separação de fases quando submetida ao processo de sonicação, o que levou ao aumento da concentração do tensioativo Tween® 80 nas formulações seguintes para intensificar a interação entre as duas fases e assim garantir uma maior estabilidade da microemulsão. A Figura 25 mostra a separação de fases da formulação ME01 e o aspecto branco, leitoso e homogêneo, obtido no caso das formulações ME02, ME03 e ME04.

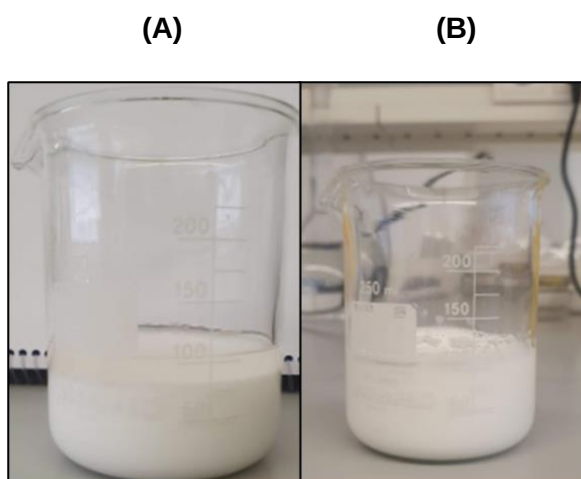


Figura 25. (A) ME01 com separação de fases; (B) ME02 com aspecto homogêneo.

2.3.2 Tamanho das gotículas da fase interna

Nesta fase inicial do trabalho experimental todas as quatro formulações preparadas foram submetidas a avaliação do tamanho das gotículas da fase interna. Os valores obtidos para todas as amostras estão descritos na Tabela 12 e representados graficamente (no caso da avaliação efetuada utilizando um índice de absorção de 0,001) na Figura 26, que

apresenta a média dos tamanhos relativos a 10, 50 e 90% das partículas, assim como o respetivo *Span*.

Tabela 12. Tamanho das gotículas da fase interna das microemulsões e valores de *Span*.

Amostra	Absorção	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	Span
ME01	0,001	0,0442	0,1880	0,7530	3,7620
	0,01	0,1080	0,2470	0,7350	2,5360
	0,1	0,2680	0,3910	0,6190	0,8980
ME02	0,001	0,0221	0,0795	1,6400	20,3640
	0,01	0,0654	1,7100	2,6400	15,0590
	0,1	0,3030	1,2600	2,9000	2,0580
ME03	0,001	0,0321	0,1250	0,4020	2,9460
	0,01	0,2200	0,3900	0,6950	1,2140
	0,1	0,4000	0,5560	1,8500	2,6020
ME04	0,001	0,0359	0,1480	0,5370	3,3910
	0,01	0,2610	0,4800	1,7700	3,1400
	0,1	0,4540	0,6900	3,3900	4,2570

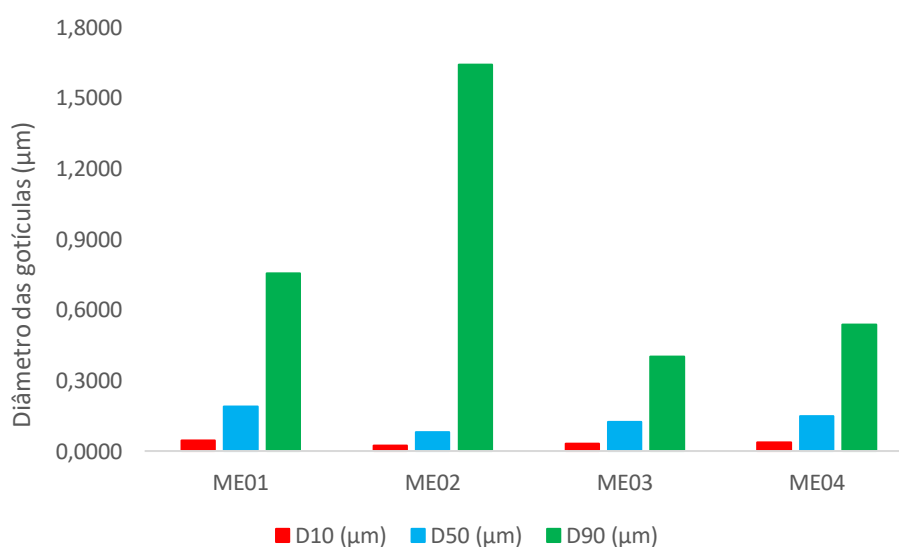


Figura 26. Representação gráfica dos diâmetros médios das gotículas utilizando um índice de absorção de 0,001.

A partir dos dados mostrados verificou-se que as amostras que apresentavam menor D_{90} foram as ME03 e ME04 (0,4020 e 0,5370 μm , respetivamente), as quais possuíam exatamente o mesmo processo de produção e concentrações de tensioativos, variando apenas a quantidade total produzida. Segundo *Teeranachaideekul et al.* em 2007, o valor do Span representa o quão estreita é a distribuição do tamanho das gotículas, sendo que quanto mais próximo de 1 esse valor for, mais homogénea será a microemulsão (31). Uma vez que os valores de D_{90} para ME01 foram altos, utilizou-se o processo de agitação através do Ultra-Turrax para a amostra seguinte (ME02), porém esta apresentou valores ainda superiores. Numa tentativa de melhorar os resultados a amostra ME03 foi agitada e homogeneizada apenas no Ultra-Turrax, eliminando a agitação por barra magnética, o que resultou muito bem. Dado que os valores obtidos para a ME03 foram considerados os melhores e mais próximos do desejável, reproduziu-se o método para a produção da ME04. A diferença entre os valores destas duas amostras pode indicar que o aumento da quantidade total produzida pode dificultar a homogeneização através do Ultra-Turrax e da sonicação e influenciar no tamanho das gotículas da fase interna das microemulsões.

2.3.3 Análise sensorial das microemulsões gelificadas

A análise sensorial foi realizada durante um período de 30 dias após a produção das formulações, não ultrapassando este limite para evitar qualquer tipo de alteração nas amostras que pudesse influenciar na avaliação dos voluntários.

As análises das respostas recebidas foram feitas individualmente para cada pergunta da ficha (Anexo 1). Primeiramente os voluntários avaliaram o aspeto (cor e homogeneidade) das formulações aplicadas nas costas da mão, antes de espalharem o produto, tais resultados são mostrados na Figura 27.

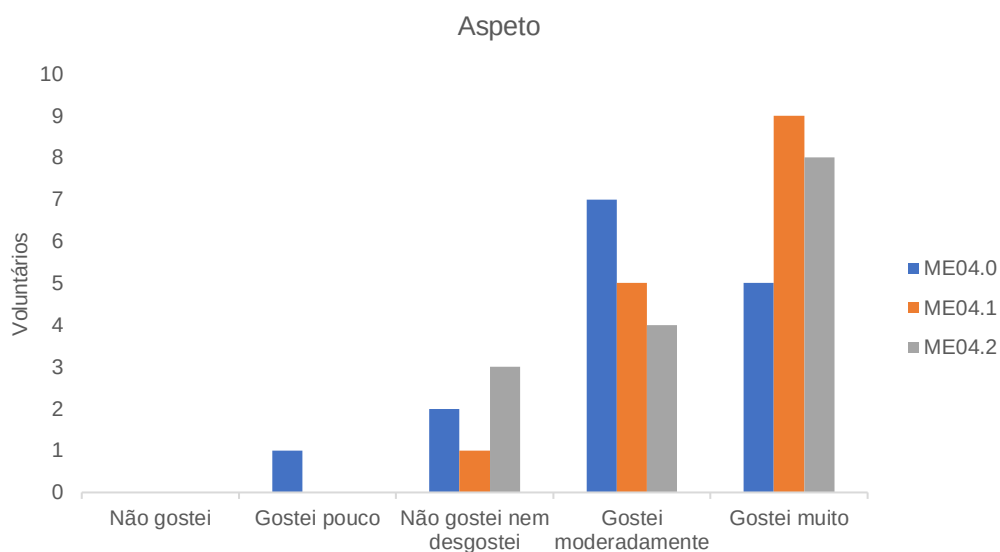


Figura 27. Resultados obtidos na Pergunta 1 da Ficha de Análise Sensorial.

A aceitação visual das formulações foi considerada satisfatória, uma vez que a maioria dos voluntários responderam a essa questão de forma positiva (Gostei moderadamente e Gostei muito). Quando foi realizado o teste ANOVA para este requisito obteve-se um valor-p inferior a 0,05 (0,011285), mostrando que houve diferenças significativas entre as amostras, com um grau de confiança de 95%. De seguida, utilizou-se o teste de Tukey para encontrar quais os pares de amostras apresentavam diferenças entre si. O valor calculado para a DMS foi de 0,3554 e as médias dos valores das amostras foram de 4,07, 4,53 e 4,33, relativas a ME04.0, ME04.1 e ME04.2, respetivamente. Sendo assim, os pares ME04.0 / ME04.2 e ME04.1 / ME04.2 não apresentaram diferenças entre si, porém entre ME04.0 e ME04.1 os voluntários mostraram uma preferência significativa em relação ao aspecto visual pela que continha a fragrância “*Sweet Orange & Jasmine*” (ME04.1). Mesmo que a ME04.2 não tenha apresentado preferência estatisticamente comprovada, pode-se dizer que as formulações que possuíam fragrâncias foram melhor avaliadas visualmente, mostrando a influência positiva da presença destas em requisitos não só odoríferos e químicos.

A segunda pergunta analisada, relativa ao odor antes de espalhar o produto na pele, apresentou os resultados que estão representados na Figura 28.

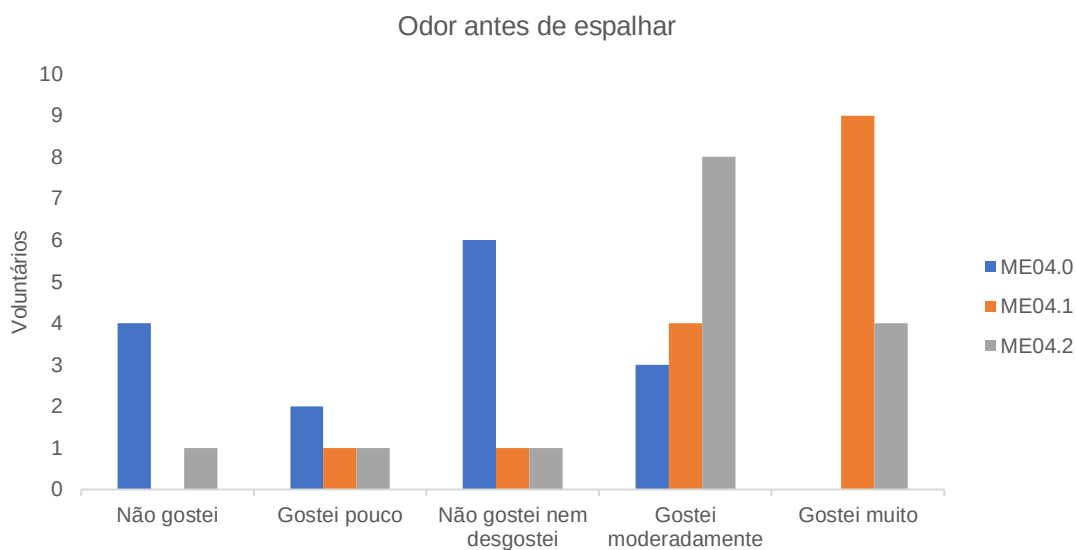


Figura 28. Resultados obtidos na Pergunta 2 da Ficha de Análise Sensorial.

No primeiro contato com o odor das formulações ficou visível pelo gráfico obtido que as fragrâncias ajudam muito na aprovação dos produtos, afirmação confirmada estatisticamente pelo teste ANOVA e pelo teste de Tukey. O valor-p encontrado foi de 0,0000152, ou seja, por ser extremamente inferior a 0,05 mostra que as amostras apresentam diferenças significativas entre si. Já no teste de Tukey a DMS calculada neste caso foi de 0,8156 e as médias obtidas pelas amostras foram de 2,53, 4,40 e 3,87 (ME04.0, ME04.1 e ME04.2, respectivamente), comprovando então que ambas as formulações que tinham fragrâncias foram preferidas pelos avaliadores comparativamente àquela que não continha fragrância, porém mesmo embora a média da ME04.1 tenha sido superior, esta não apresentou diferença significativa em relação à ME04.2. Novamente os resultados mostram como as fragrâncias podem incorporar características positivas nos produtos, de forma a melhorar e aumentar o interesse e aceitação dos consumidores, quando aplicada em quantidades moderadas.

A Figura 29 apresenta os resultados obtidos para a avaliação dos odores exalados após os participantes espalharem o produto nas costas da mão, tal como foram instruídos.

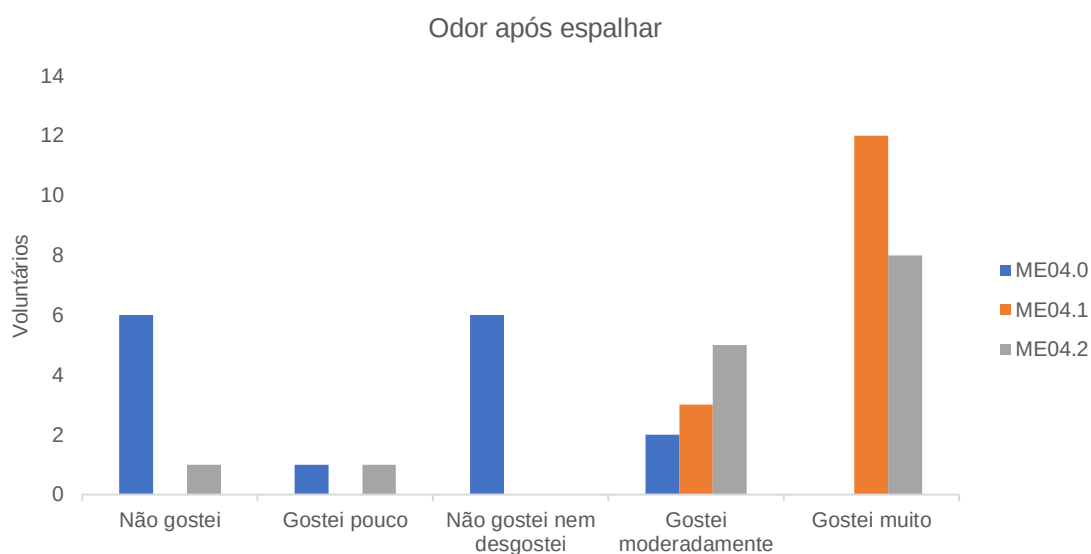


Figura 29. Resultados obtidos na Pergunta 3 da Ficha de Análise Sensorial.

Assim como no caso do odor antes do produto ser espalhado, o pós espalhamento apresentou resultados ainda melhores para as formulações que continham fragrâncias. Os dados obtidos foram similares aos da pergunta anterior, mas com maior quantidade de respostas em ‘Gostei muito’. Quando se aplicou o teste ANOVA obteve-se um valor-p de 0,0000002, evidenciando a diferença significativa entre as amostras. O teste de Tukey resultou em comparações semelhantes também, uma vez que a DMS para o caso foi de 0,8809 e as médias obtidas para cada formulação foram 2,27, 4,80 e 4,20 (ME04.0, ME04.1 e ME04.2, respectivamente), ou seja, mais uma vez, as amostras que possuíam fragrâncias apresentaram preferência em relação à formulação base, porém entre elas não houve, estatisticamente, nenhuma preferência.

Para finalizar, a pergunta 5 da Ficha de Análise Sensorial pedia para o participante indicar a amostra da sua preferência considerando todo o conjunto de características físicas e químicas do produto. O resultado desta questão está mostrado na Figura 30.

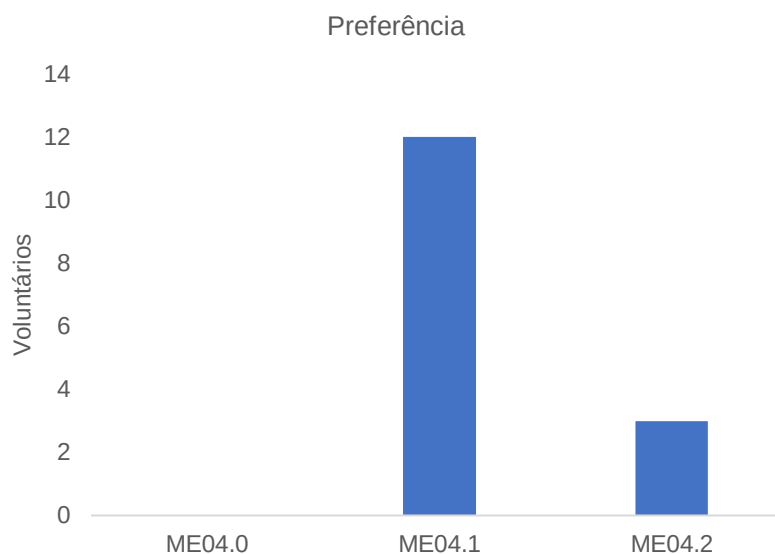


Figura 30. Resultados obtidos na Pergunta 5 da Ficha de Análise Sensorial.

Com o auxílio do Anexo 3, verificou-se que para um estudo com 15 participantes e um nível de segurança de 5%, são necessárias 12 respostas numa mesma amostra para que esta apresente preferência significativa num teste de preferência pareada. Como é possível ver na Figura 32, a amostra ME04.1 recebeu exatamente a quantidade necessária para ser considerada a preferida dentro deste estudo.

A questão sobre o odor que cada amostra remetia aos avaliadores apresentou resultados interessantes, uma vez que para a amostra ME04.0 13 dos 15 voluntários afirmaram não sentir nenhum odor específico enquanto dos outros dois, um mencionou o odor amadeirado e o outro floral. Para a amostra ME04.1 os odores mais reconhecidos foram o floral e o frutal (6 votos para cada e apenas 2 para amadeirado), considerando que a fragrância utilizada era de laranja com jasmim, os voluntários estavam aptos para o estudo. Por fim a amostra ME04.2 que não possuía uma identificação exata da formulação, obteve a maioria dos votos para o odor floral, e para poucas esta amostra remeteu o frutal e o amadeirado.

Nesta análise sensorial realizada obtiveram-se também alguns comentários sobre as formulações, principalmente sobre a elevada oleosidade e cremosidade das microemulsões gelificadas. Tais características foram consideradas positivas por alguns participantes e negativas por outros, mostrando que é necessário a produção de diferentes produtos por parte das empresas, para que cada consumidor consiga encontrar o produto ideal, adequado às suas preferências.

2.3.4 Reologia das microemulsões gelificadas

Foi avaliado o comportamento reológico das microemulsões gelificadas ME04.0, ME04.1 e ME04.2 conforme procedimento descrito na seção 2.2.5. A análise foi feita individualmente nas formulações ao longo do tempo de estudo (90 dias), as Figuras 31, 32 e 33 mostram os comportamentos reológicos das amostras mencionadas, respectivamente. Tais valores foram representados em gráficos de tensão de corte *versus* velocidade de corte.

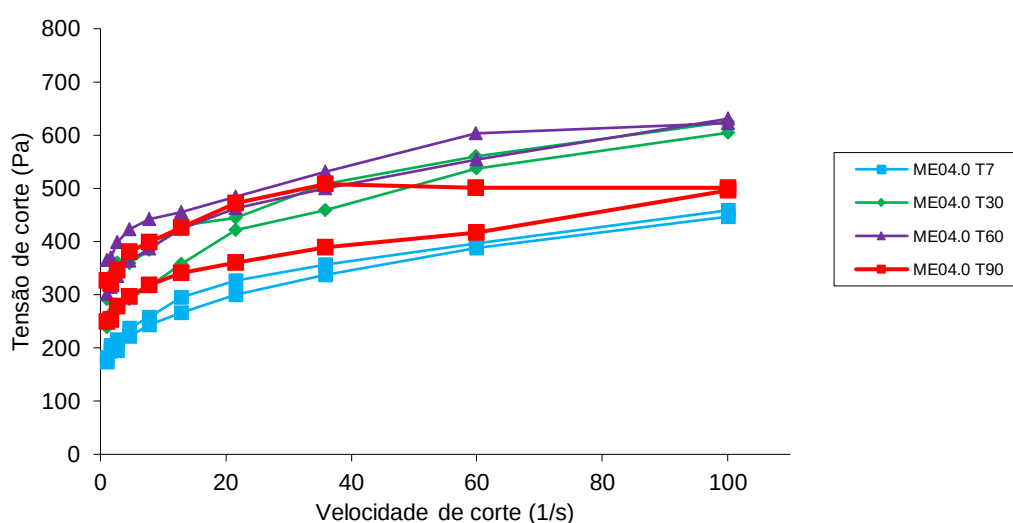


Figura 31. Reograma da microemulsão gelificada ME04.0 ao longo de 90 dias.

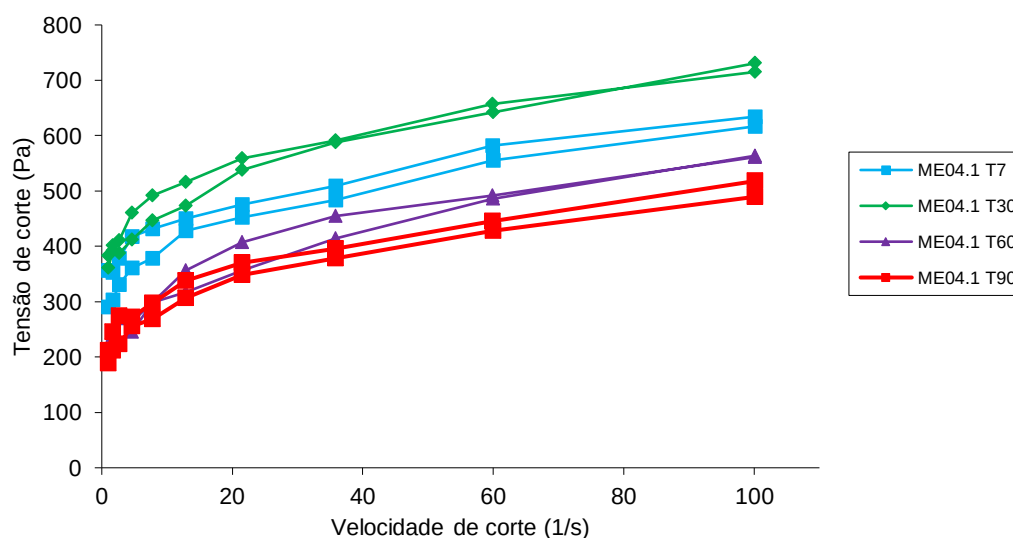


Figura 32. Reograma da microemulsão gelificada ME04.1 ao longo de 90 dias.

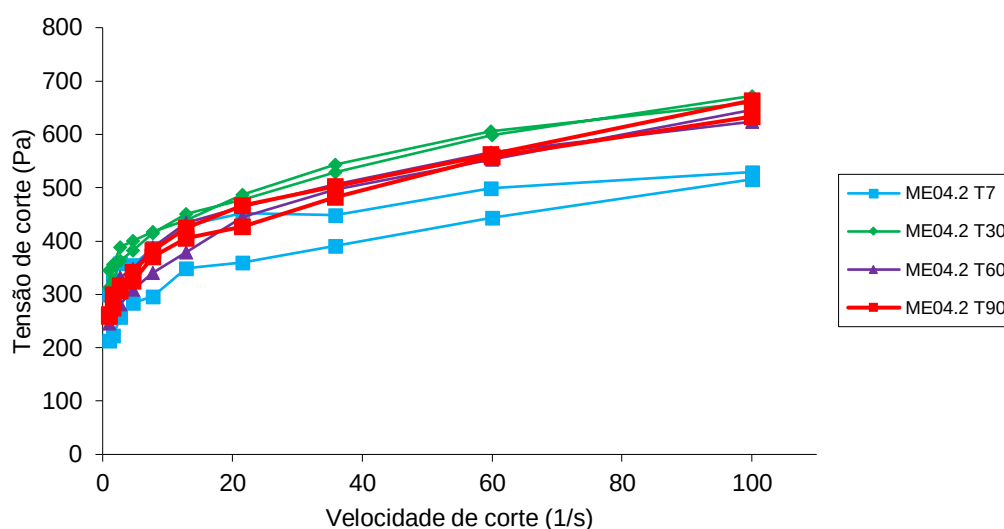


Figura 33. Reograma da microemulsão gelificada ME04.2 ao longo de 90 dias

A partir dos gráficos gerados para cada uma das amostras, é possível dizer que todas as microemulsões gelificadas são fluídos não-Newtonianos, tal como era expectável. No trabalho de Zachar em 2010 (32) as microemulsões não gelificadas mostraram-se compatíveis com o comportamento de fluídos Newtonianos, o que era esperado devido à baixa viscosidade das formulações. No caso das amostras aqui estudadas todas apresentaram comportamentos semelhantes, isto é, comportamento plástico ou reofluidificante com tensão de cedência, uma vez que a viscosidade aparente diminuiu conforme aumentou a velocidade de corte, porém ocorrendo deformação apenas após a aplicação de uma determinada tensão de corte. O comportamento plástico é de grande utilidade em produtos de aplicação cutânea, pois estes devem manter a viscosidade enquanto armazenados, mas quando aplicados sobre a pele a sua viscosidade diminui, facilitando a penetração e o espalhamento (33).

Além do comportamento reofluidificante, as amostras gelificadas também apresentaram, na maioria dos casos, uma ligeira tixotropia, uma vez que ocorreu uma diminuição da viscosidade aparente com o tempo. Essa redução se mostra interessante no casos das microemulsões gelificadas desenvolvidas neste trabalho, pois após a aplicação estes produtos conseguem recuperar a viscosidade (32).

Quando analisamos os comportamentos ao longo do tempo, podemos ver que nos primeiros 30 dias a viscosidade aparente aumentou em todos os casos, mas nas medições seguintes, após 60 e 90 dias ocorreu uma redução, sendo que para as amostras ME04.0

e ME04.1 essa diminuição foi de forma mais visível e considerável, enquanto no caso da amostra ME04.2 a viscosidade aparente reduziu apenas ligeiramente.

Com exceção da formulação ME04.0 após 90 dias, que apresentou uma área de histerese consideravelmente maior que nas medições anteriores, as outras amostras seguiram um padrão de tixotropia sem grande alteração ao longo do tempo de armazenamento., de forma similar ao que ocorreu com o Creme de Hidroquinona nos estudos de Mota (2018) (34).

2.3.5 Textura das microemulsões gelificadas

Os ensaios de textura foram realizados ao longo de 90 dias após a gelificação das microemulsões e adição das fragrâncias em estudo, estes foram feitos conforme descrito na secção 2.2.6.

A Figura 34 é um exemplo das curvas força *versus* distância obtidas no texturómetro, onde a Firmeza é representada pelo pico de força máxima e a Adesividade é a área negativa da curva.

Os resultados obtidos para a Firmeza das microemulsões gelificadas (correspondentes ao pico positivo ou força máxima) encontrados no gráfico do texturómetro são mostrados na Figura 35.

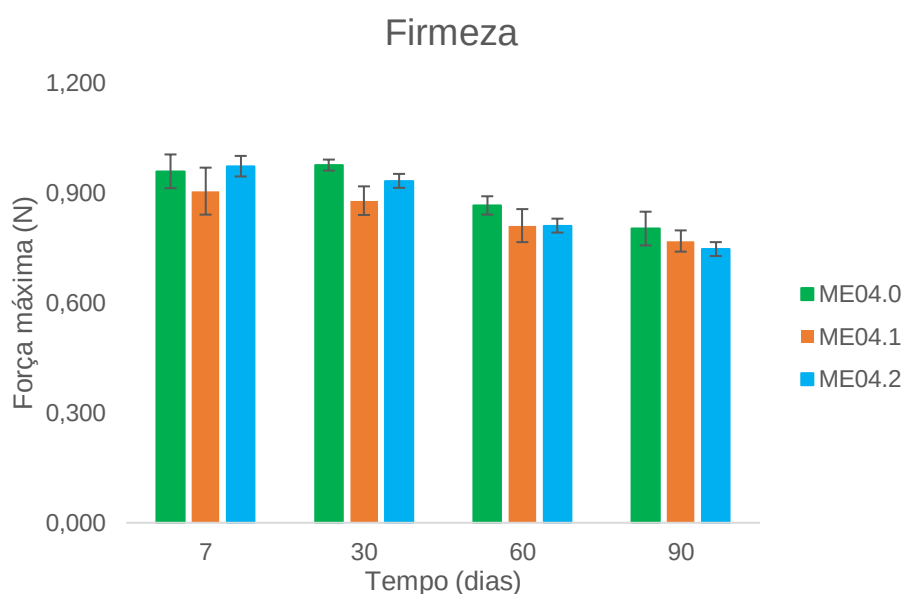


Figura 34. Resultados da Firmeza das microemulsões ao longo de 90 dias.

Primeiramente foi feita uma análise estatística entre a formulação sem qualquer fragrância (ME04.0) e as outras duas, individualmente. Para isso calculou-se o valor-p para verificar que grupos possuíam a mesma variância entre os dados, o que foi confirmado em todos os casos, uma vez que todos os valores foram maiores que 0,05 (nível de segurança escolhido). Em seguida realizou-se o teste *t* de Student entre ME04.0 e ME04.1 em cada um dos quatro dias de medição. O único momento em que as amostras apresentaram diferença significativa, ou seja, $p < 0,05$, foi após 30 dias de armazenamento ($p_{30} = 0,0165$), nos demais momentos as formulações não apresentaram diferença significativa relativamente à firmeza, considerando 95% de segurança ($p_7 = 0,2996$; $p_{60} = 0,1403$; $p_{90} = 0,3361$).

No caso da análise entre as formulações ME04.0 e ME04.2 utilizou-se novamente o teste *t* de Student para cada uma das quatro medições. Considerando mais uma vez o nível de segurança de 0,05, os resultados foram similares à comparação anterior, apenas o período de 30 dias de armazenamento apresentou $p < 0,05$, mostrando que houve diferença significativa neste momento ($p_{30} = 0,0380$), no restante das análises o valor-p manteve-se superior a 0,05, indicando que não houve diferenças significativas entre as firmezas destas formulações ($p_7 = 0,6908$; $p_{60} = 0,7957$; $p_{90} = 0,1236$).

As microemulsões gelificadas também foram analisadas individualmente, comparando os valores após 7 e 90 dias de armazenamento. Em todas as três amostras foi identificado que o parâmetro da firmeza sofreu uma redução significativa após os 90 dias, resultado designado pelos valores-p encontrados serem inferiores a 0,05 ($p_{ME04.0} = 0,0003$; $p_{ME04.1} = 0,0253$; $p_{ME04.2} = 0,0017$). Tal análise corrobora com o estudo realizado por da Silva Gomes em 2020 (16), onde as microemulsões simples e múltipla apresentaram redução da textura ao longo do tempo, indicando uma instabilidade das formulações, e vai em oposição ao estudo de Santos em 2015 (21), no qual as microemulsões gelificadas com Carbopol® 974P, sem adição de substâncias ativas, exibiram um aumento da firmeza ao longo do tempo.

O gráfico representado na Figura 36 mostra os resultados obtidos para a Adesividade encontrada nas microemulsões gelificadas ao longo de 90 dias de armazenamento, sendo este parâmetro obtido a partir dos valores da área negativa.

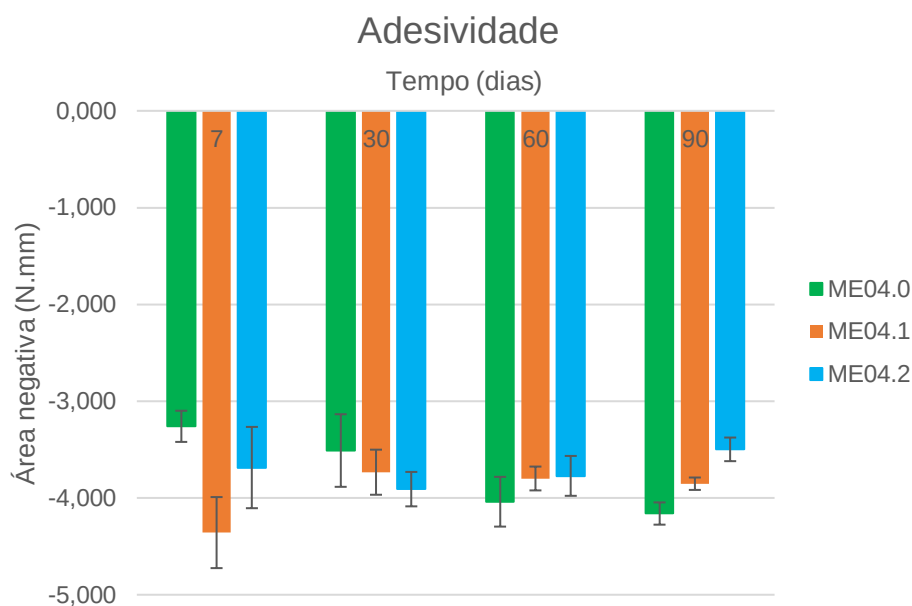


Figura 35. Resultados da Adesividade das microemulsões ao longo de 90 dias.

Ao observar o gráfico da adesividade já é possível verificar que as formulações que possuem fragrâncias (ME04.1 e ME04.2) apresentaram um comportamento inverso ao da amostra base (ME04.0), no caso das primeiras a adesividade foi decaindo ligeiramente ao longo do tempo, ou seja, elas foram adquirindo um aspecto mais fluido, enquanto a base sem presença de fragrâncias exibiu um aumento deste parâmetro, tornando-se mais adesiva com o passar do tempo.

Como os comportamentos não foram similares, a comparação entre a base e as outras formulações torna-se dispensável ponto a ponto, sendo mais interessante comparar a variação individual de cada formulação. Após realizar o teste *t* de Student entre a primeira medição e após 90 dias encontrou-se $p_{ME04.0} = 0,0110$, ou seja, esta microemulsão gelificada apresentou diferença significativa entre o início e o fim do ensaio. Por outro lado, ambas as formulações que continham alguma fragrância não apresentaram tal variação, uma vez que seus valores-p foram superiores a 0,05 ($p_{ME04.1} = 0,1134$; $p_{ME04.2} = 0,5952$), que foi o nível de segurança utilizado. No estudo feito por da Silva Gomes em 2020 (16) os resultados para as microemulsões gelificadas sem adição de essências foi similar em relação à adesividade, pois esta aumentou após certo tempo de armazenamento. Estes resultados podem levar a inferir que as fragrâncias conferiram uma certa estabilidade às formulações gelificadas no que diz respeito à adesividade, mantendo essa propriedade constante até 90 dias após a sua preparação.

2.3.6 Variação de cor nas microemulsões gelificadas

O estudo da variação de cor nas microemulsões gelificadas foi analisado de algumas formas separadas, primeiramente foi observada a alteração nos parâmetros L e C* ao longo do tempo para cada formulação individualmente. As Figuras 37 e 38 mostram os resultados obtidos para a microemulsão gelificada sem fragrâncias (ME04.0), considerando a amostra protegida por papel de prata e a que esteve exposta à luz (ME04.0L) durante todo o período após a sua produção.

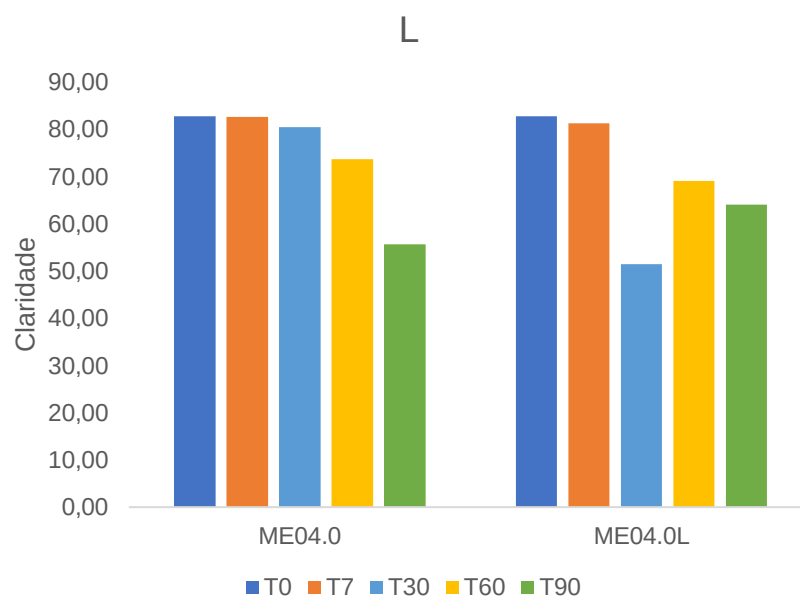


Figura 36. Variação do parâmetro L nas amostras ME04.0 e ME04.0L.

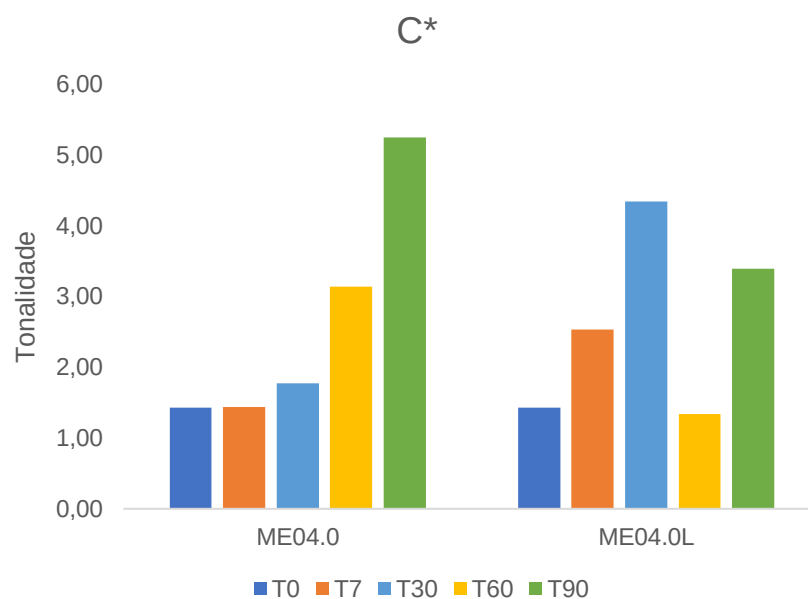


Figura 37. Variação do parâmetro C* nas amostras ME04.0 e ME04.0L

Os gráficos gerados para a amostra ME04.0 mostram como, neste caso, a exposição a luz não provocou grandes diferenças na luminosidade e na cor, comparativamente às amostras conservadas ao abrigo da luz. Em ambos os casos, verificou-se uma diminuição da luminosidade e um aumento do parâmetro Chroma ao fim de 90 dias

Seguindo esta análise, as Figura 39 e 40 mostram os resultados obtidos para a formulação ME04.1, considerando tanto a amostra protegida da luz como a exposta (ME04.1L).

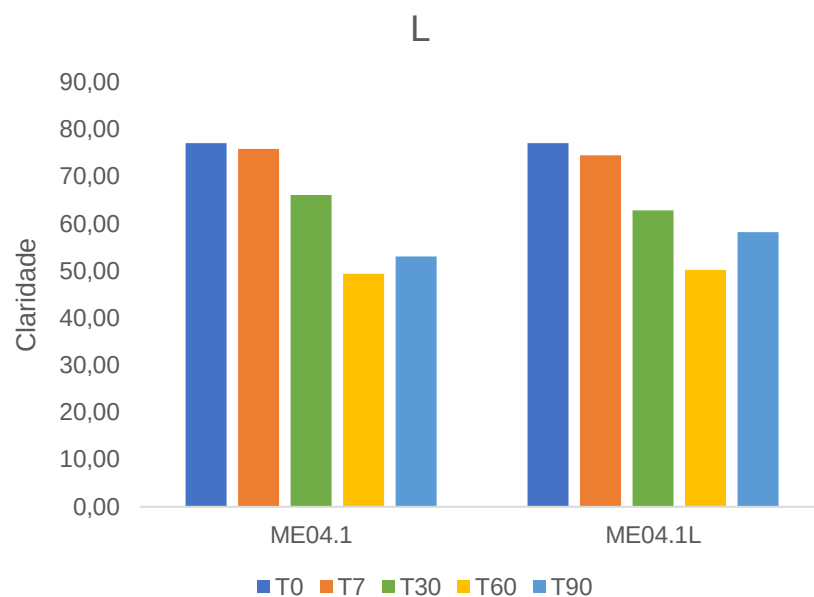


Figura 38. Variação do parâmetro L nas amostras ME04.1 e ME04.1L.

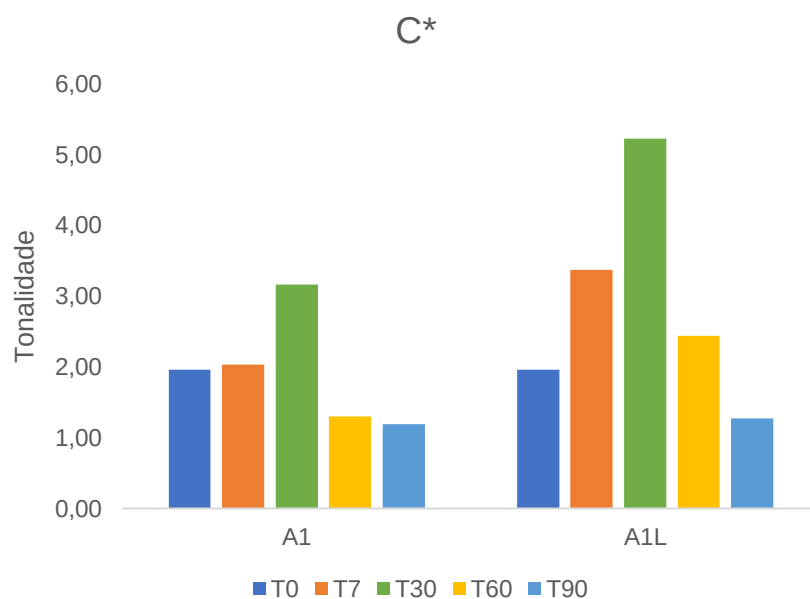


Figura 39. Variação do parâmetro C* nas amostras ME04.1 e ME04.1L.

Os resultados obtidos para esta formulação mostram que no parâmetro da luminosidade, o comportamento foi similar ao da microemulsão sem fragrâncias. Verificou-se uma ligeira diminuição da luminosidade ao fim de 90 dias. Relativamente ao parâmetro Chroma, ao contrário da formulação base, verificou-se uma ligeira diminuição do parâmetro Chroma tanto na amostra protegida, como na exposta à luz.

Para finalizar esta primeira etapa de análise da cor nas microemulsões gelificadas, as Figuras 41 e 42 mostram os resultados obtidos para a formulação ME04.2 que estava protegida e para a que estava exposta à luz (ME04.2L).

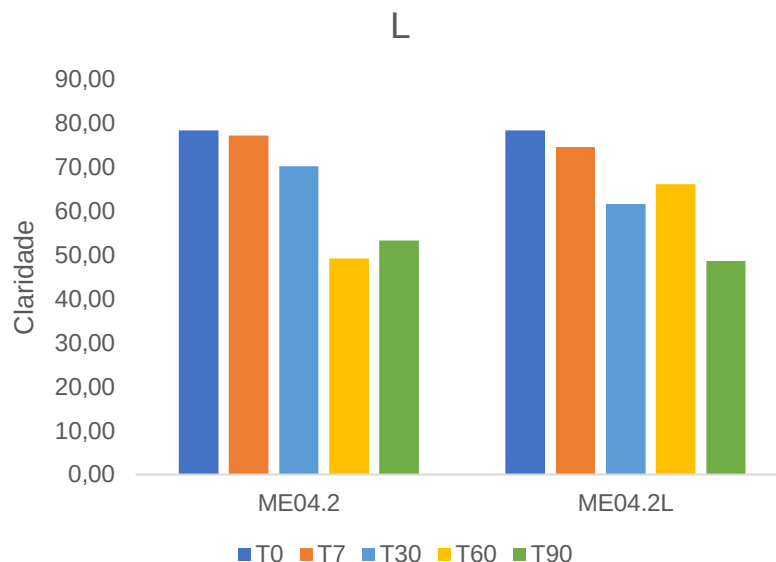


Figura 40. Variação do parâmetro L nas amostras ME04.2 e ME04.2L.

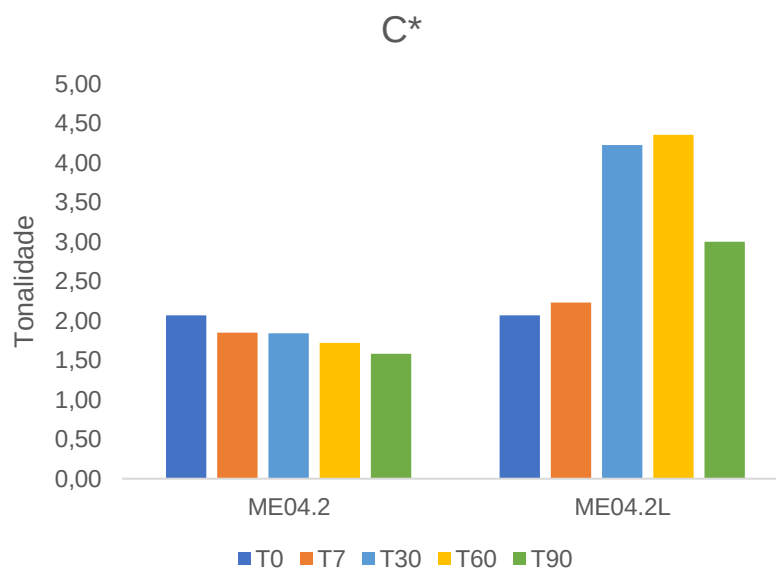


Figura 41. Variação do parâmetro C* nas amostras ME04.2 e ME04.2L.

Assim como na formulação ME04.1, a formulação ME04.2 apresentou uma diminuição na luminosidade ao fim de 90 dias, tanto na amostra protegida como na amostra exposta à luz.

Diferentemente das outras duas formulações, a microemulsão gelificada protegida com papel de prata ME04.2 teve a sua tonalidade levemente reduzida com o passar dos dias, já a amostra que estava exposta à luz teve uma grande alteração após 30 dias. Estes resultados foram comprovados pela alteração visual da amostra depois deste período, conforme mostrado na Figura 43, verificando-se que a amostra se tornou translúcida, destacando-se das demais.

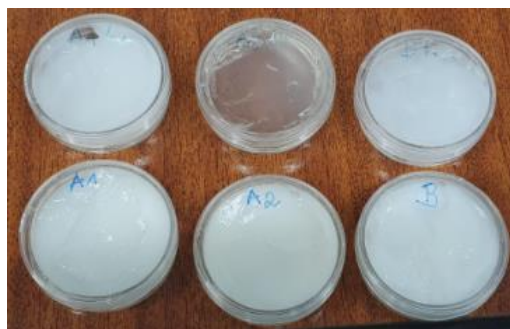


Figura 42. Amostras das microemulsões gelificadas ME04.0, ME04.1 e ME04.2 utilizadas para medição da cor após 30 dias.

As Figuras 44 e 45 apresentam os comportamentos das amostras protegidas e expostas à luz, respectivamente, ao longo dos 90 dias de estudo, em relação à variação geral da cor obtida a partir da Equação 5 mencionada na secção 2.2.7.

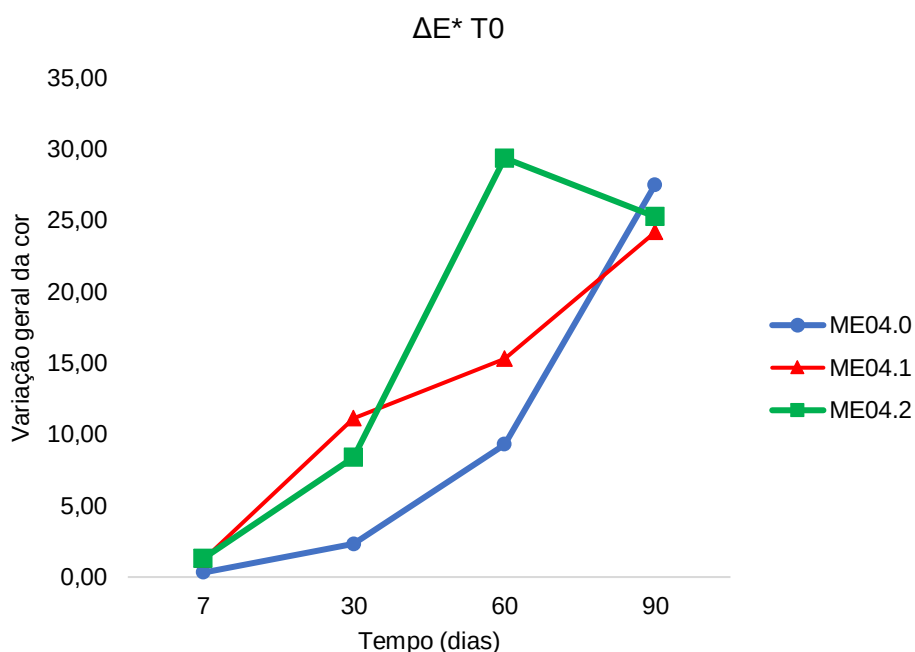


Figura 43. Variação geral da cor nas microemulsões gelificadas protegidas da luz.

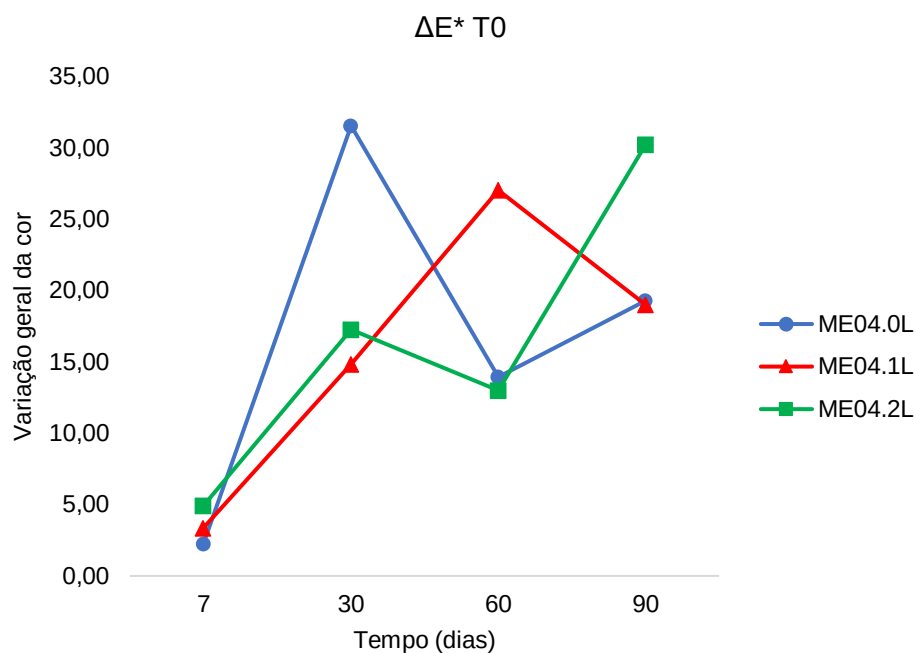


Figura 44. Variação geral da cor nas microemulsões gelificadas expostas à luz.

O gráfico representado na Figura 46 mostra como nos primeiros 60 dias as formulações que possuíam alguma fragrância na sua composição tiveram a sua cor alterada de forma muito mais relevante do que a formulação base que não possuía fragrância. Porém quando analisamos o período completo de estudo, as três formulações tiveram uma variação praticamente semelhante, o que é indicativo de que a longo prazo as fragrâncias não interferiram na estabilidade da cor das respectivas composições.

Sobre as amostras que foram expostas a luz, o gráfico mostrado na Figura 47 mostra claramente como este fator externo é extremamente importante para a estabilidade das microemulsões, uma vez que nenhuma das três formulações apresentou resultados lineares. Em paralelo podemos dizer que ao fim dos 90 dias de estudo, a fragrância adicionada à ME04.2, quando exposta a luz, aos 90 dias mostrou-se consideravelmente influenciadora da variação da cor, pois apresentou resultados muito superiores às outras duas formulações.

2.3.7 Estabilidade acelerada por centrifugação das microemulsões gelificadas

Como as microemulsões gelificadas produzidas apresentaram uma certa instabilidade em algumas características como a viscosidade e a cor, o ensaio de estabilidade acelerada por centrifugação foi efetuado para prever se a longo prazo poderá ocorrer separação de fases.

A Figura 46 mostra os resultados das três formulações em estudo após o ensaio de estabilidade acelerada por centrifugação, após 30 minutos a 4000 rpm, conforme descrito na secção 2.2.8.



Figura 45. Resultado do ensaio de estabilidade acelerada por centrifugação das microemulsões gelificadas ME04.0, ME04.1 e ME04.2.

Assim como nos estudos de Santos em 2015 (21) e de Silva Gomes em 2020 (16), as microemulsões gelificadas apresentaram aspecto homogêneo, sem ocorrer a separação de fases ou qualquer presença de sedimento gerado pelas condições de força centrífuga excessiva. Sendo assim, as formulações revelaram-se estáveis fisicamente, conforme o desejado.

2.3.8 pH das microemulsões gelificadas

O pH das formulações após a gelificação foi ajustado com trietanolamina até o valor 7 e medido novamente com o auxílio de uma tira de papel indicador Universal passados 30 e 90 dias. A Figura 47 mostra o resultado obtido para a última análise realizada.

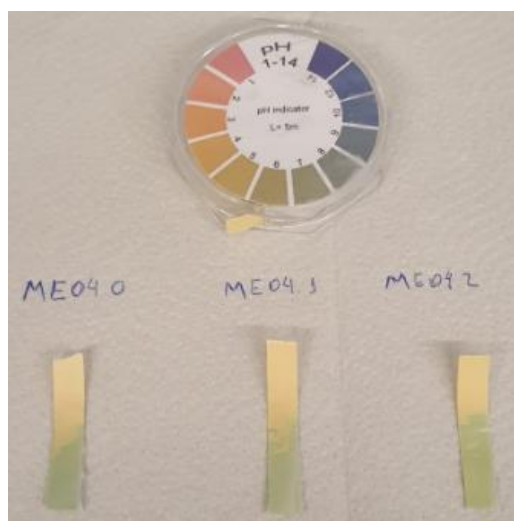


Figura 46. pH das microemulsões gelificadas após 90 dias.

Para a medição realizada após 30 dias de armazenamento, o resultado obtido foi o mesmo encontrado no momento da gelificação, todas as formulações apresentaram a cor verde referente ao pH aproximado de 7. Porém, quando se realizou o mesmo procedimento 90 dias após a gelificação, a amostra ME04.2 indicou uma tonalidade diferente de verde, um pouco mais clara, ou seja, esta formulação tornou-se um pouco ácida neste período, enquanto as outras duas mantiveram o pH aproximado de 7. Sobre tal variação específica podemos dizer que algumas essências podem causar instabilidade ácida em microemulsões gelificadas após um dado período de tempo.

3. Sticks desodorizantes

Embora tenham sido introduzidos no mercado apenas no início do século XX, os produtos desodorizantes apresentam uma grande importância no que diz respeito aos produtos de higiene pessoal. Existem relatos antigos de que as civilizações empregavam fragrâncias para disfarçar os odores desagradáveis. No Egito, na época dos Faraós, bem como no

Império romano, era comum a utilização de almofadas aromáticas nas axilas para reduzir os odores (35).

Existem quatro opções para amenizar ou controlar os odores desagradáveis exalados pela axila: eliminar ou diminuir as secreções das glândulas, evitar a proliferação bacteriana, disfarçar o odor de suor e adsorver tais odores. Baseado nestas opções, desenvolveram-se dois tipos de produtos, os desodorizantes e os antitranspirantes (35).

Os desodorizantes são produtos aplicados tradicionalmente sobre a pele com o objetivo de impossibilitar o desenvolvimento bacteriano na região, tendo como ingredientes ativos mais comuns, substâncias antissépticas como o diclorofeno, o triclosan ou os sais de amónio quaternário. Os antitranspirantes, por sua vez, possuem a função de reduzir a quantidade de secreção libertada pelas glândulas sudoríparas na região de aplicação, sendo os derivados de alumínio os componentes mais utilizados na produção deste tipo de produtos (36).

Atualmente existem vários tipos de produtos para o controlo da transpiração. Os mais comuns e práticos são os aerossóis, que garantem uma ótima sensação de frescura e, em seguida, temos as loções, que além das axilas também podem ser aplicadas nas mãos e nos pés, gerando uma camada uniforme devido à sua rápida evaporação. Outra forma não muito utilizada são os chamados *squeezy-spray*, que ao apertar pulveriza uma névoa desodorizante, estes apresentam baixo custo de produção, porém possuem grande quantidade de álcool, podem ser altamente irritantes para a pele. Uma forma bastante utilizada apresenta-se na forma de *roll on* que podem ser emulsões O/A ou A/O, soluções hidroalcoólicas e suspensões de silicones anidros. Os cremes antitranspirantes são uma ótima alternativa por não possuírem álcool e serem económicos já que são aplicadas em pequenas quantidades, mas suficientes para longa duração. Por fim, temos as barras ou sabões, os quais têm incorporados antissépticos e os sticks que parecem ceras produzidas tanto por saponificação como por solução (37, 38).

3.1 Materiais

3.1.1 Matérias-primas

Para a realização desta etapa do trabalho experimental foram utilizadas as matérias-primas indicadas na Tabela 13.

Tabela 13. Lista de matérias-primas utilizadas para preparação dos sticks desodorizantes.

Matéria-prima	Lote	Origem
Ácido esteárico	151249-P-1	Acofarma
Cloreto de benzalcônio	2113CB	Vaz Pereira
Propilenoglicol	150644-P-1	Acofarma
Glicerina	200391-P-1	Acofarma
Solução NaOH 38%	2020NA	Lab. Tecnologia Farmacêutica
Fragrância "Sweet Orange & Jasmine"	1/60579	Holland Aromatics
Fragrância "Summerdream"	721198	Haarmann & Reimer

3.1.2 Equipamentos

Durante a realização desta etapa do trabalho experimental foram utilizados os equipamentos indicados na Tabela 14.

Tabela 14. Equipamentos utilizados para preparação e caracterização dos sticks desodorizantes

Equipamento	Fabricante	Modelo	Origem
Balança semi-analítica	Ohaus	ARC120	China
Banho termostatado	Nahita	600/5	-
Balança analítica	Mettler Toledo	ME104	Suíça
Colorímetro	Konica Minolta	Chroma Meter CR-400	Japão
Texturómetro	Stable Micro Systems	TA-XT2i	Reino Unido

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação dos sticks desodorizantes

Para o desenvolvimento de desodorizantes é necessário um ingrediente ativo com ação antisséptica e bactericida com o objetivo de inibir o crescimento de microrganismos e impedir que estes produzam aminas responsáveis pelo odor corporal(39).

Nesta etapa foram preparadas duas formulações diferentes do stick desodorizante. Para isso, utilizou-se um ácido gordo (Ácido esteárico) e uma base forte (Solução de NaOH 38%) para a formação do sabão (Estearato de sódio), um ingrediente ativo com função antisséptica (Cloreto de benzalcónio), um emoliente (Propilenoglicol), um humectante (Glicerina) e, por fim, uma das duas essências escolhidas (*"Sweet Orange & Jasmine"* ou *"Summerdream"*). A formulação geral está descrita na Tabela 15.

Tabela 15. Formulação geral dos sticks desodorizantes preparados.

Matéria-prima	Quantidade (%)
Ácido esteárico	6,00
Cloreto de benzalcônio	0,50
Propilenoglicol	38,00
Glicerina	50,50
Solução NaOH 38%	3,00
Fragrância	0,50 ou 1,50

Ambas as formulações seguiram o mesmo processo de produção, variando apenas a quantidade de essência adicionada no fim, sendo que na primeira contava com uma concentração em torno de 1,50% (50 gotas), enquanto na segunda diminuiu-se para 1,00% (20 gotas). Após a pesagem dos ingredientes, fundiu-se o ácido esteárico junto com o propilenoglicol em banho de água a uma temperatura de 70 °C, utilizando u banho termostatado. Entretanto, o cloreto de benzalcônio foi dissolvido na massa fundida. Em paralelo, a solução de NaOH foi misturada com a glicerina e aquecida nas mesmas condições. Após atingir 70 °C a mistura contendo NaOH e glicerina foi adicionada à primeira sob agitação manual, sendo depois retirada do aquecimento e agitada até atingir 50 °C. Em seguida, uma parte do produto foi destinada a análise de cor, e o restante do produto foi separado em três recipientes, sendo que no primeiro (SD02.0) não houve adição de fragrância, no segundo (SD02.1) adicionou-se a fragrância “*Sweet Orange & Jasmine*”, e no terceiro (SD02.2) a fragrância “*Summerdream*”. Por fim, todos os recipientes foram armazenados no frigorífico a 4 °C para solidificação dos sticks.

3.2.2 Textura dos desodorizantes

Para a medição da textura dos sticks desodorizantes utilizou-se o mesmo texturômetro referido nas análises das microemulsões gelificadas: Stable Micro Systems, TA-XT2i, porém, neste caso, foi utilizada uma sonda cilíndrica com diâmetro de 2 mm em aço inoxidável (P/2) (Figura 48). As condições do ensaio foram mantidas: velocidade de teste – 3 mm/s; distância de penetração – 5 mm; Trigger Force – 0,049 N; célula de carga de 5 kg.



Figura 47. Sonda cilíndrica com diâmetro de 2 mm em aço inoxidável (P/2).

A firmeza e a adesividade das três diferentes amostras foram avaliadas a partir de uma semana após a produção e durante os dois meses seguintes para verificar se as fragrâncias desestabilizavam a consistência das formulações.

3.2.3 Avaliação da cor dos desodorizantes

O ensaio realizado para medição da cor das amostras de desodorizantes foi similar ao efetuado com as microemulsões gelificadas. Após a preparação e adição das fragrâncias, foram separadas pequenas quantidades de amostra em seis recipientes, dois sem fragrâncias e dois com cada uma das fragrâncias. Assim, uma amostra de cada código foi exposta à luz ambiente (SDL02.0, SDL02.1 e SDL02.2) e a outra foi protegida com papel de alumínio, como mostra a Figura 49. Nesta análise utilizou-se novamente o colorímetro Konica Minolta, Chroma Meter CR-400 referido anteriormente, sendo que os ensaios foram realizados ao longo de 60 dias após a data de produção dos sticks.



Figura 48. Amostras de desodorizantes utilizadas para análise da cor.

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Preparação dos sticks desodorizantes

Na formulação inicial dos sticks desodorizantes que possuíam fragrâncias (SD01.1 e SD01.2), a concentração destas foi de 1,50%, porém após o arrefecimento a 4 °C por 48 horas os sticks estavam demasiado oleosos. Na intenção de melhorar o aspeto dos sticks foram produzidas novas formulações em que se reduziu a concentração das fragrâncias para 0,50% e compensada essa diferença com a adição de glicerina. As formulações SD02.1 e SD02.2 apresentaram um aspecto visual e olfativo conforme era desejado. A Figura 50 mostra os sticks desodorizantes após a solidificação, nos recipientes em que foram acondicionados para os testes seguintes de textura.



Figura 49. Sticks desodorizantes preparados.

3.3.2 Textura dos desodorizantes

Assim como para as microemulsões gelificadas, os sticks desodorizantes foram analisados quanto aos parâmetros Firmeza e Adesividade através do pico máximo de força e da área negativa, respetivamente. Os resultados obtidos para a Firmeza das três formulações estão representados graficamente na Figura 51.

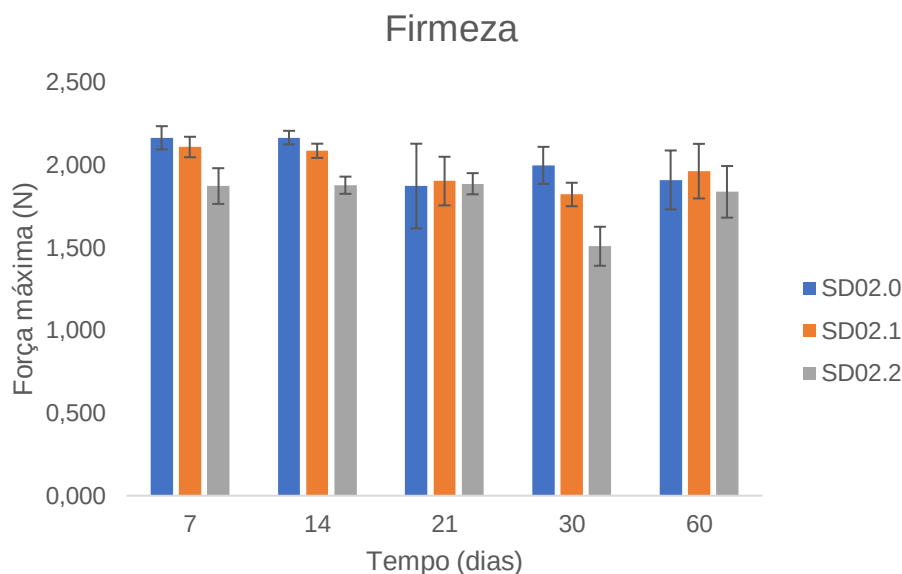


Figura 50. Resultados da Firmeza dos sticks desodorizantes ao longo de 60 dias.

Observando o gráfico obtido, vemos que as formulações variaram pouco a sua firmeza ao longo dos 60 dias, e para verificar se tal mudança foi significativa realizou-se o teste *t* de Student entre a amostra base (SD02.0) e as outras duas que continham fragrâncias, em cada período, individualmente. No caso da análise entre SD02.0 e SD02.1 não foi encontrada diferença significativa, com grau de confiança de 95%, em nenhum dos momentos do estudo, uma vez que todos os valores-*p* foram superiores a 0,05 ($p_7 = 0,3565$; $p_{14} = 0,0797$; $p_{21} = 0,8689$; $p_{30} = 0,0823$; $p_{60} = 0,7259$), resultados que indicam a estabilidade do produto contendo a fragrância “*Sweet Orange & Jasmine*”, em relação à firmeza. Já a comparação entre SD02.0 e SD02.2 apresentou diferenças significativas em 3 momentos, após 7, 14 e 30 dias de armazenamento ($p_7 = 0,0169$; $p_{14} = 0,0017$; $p_{30} = 0,0064$), no entanto, após 21 e 60 dias tal diferença não foi notada ($p_{21} = 0,9312$; $p_{60} = 0,4914$), mostrando que a fragrância “*Summerdream*” tem uma influência mais marcante

sobre a formulação, diminuindo as suas propriedades de firmeza comparativamente à amostra base (sem fragrância).

Analisando as formulações individualmente entre a produção e após 60 dias de armazenamento nota-se que as três amostras mantiveram a sua firmeza inicial, uma vez que após aplicar o teste *t* de Student com 95% de confiança, todos os valores-*p* foram superiores a 0,05 ($p_{SD02.0} = 0,1940$; $p_{SD02.1} = 0,3805$; $p_{SD02.2} = 0,6909$). Estes números obtidos expressam a confiança em adicionar fragrâncias a este tipo de produto cosmético, pois não terão uma influência negativa na firmeza deste tipo de formulações, pelo menos até um período de 60 dias de armazenamento.

Dando continuidade à análise da textura, a Figura 52 representa graficamente os resultados obtidos quanto à adesividade apresentada pelas formulações ao longo dos 60 dias de estudo.

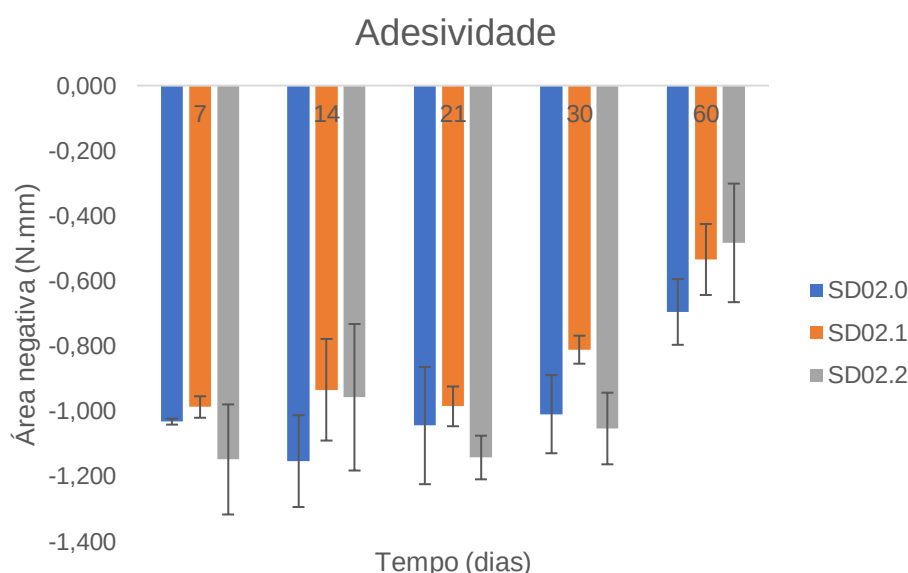


Figura 51. Resultados da adesividade dos sticks desodorizantes ao longo de 60 dias.

A representação gráfica da adesividade das três formulações estudadas mostra que com o passar do tempo todas apresentaram uma diminuição deste parâmetro, tornando-se composições menos adesivas. Assim como para a firmeza, para os resultados da adesividade também foi realizado o teste *t* de Student entre a amostra base e as que possuíam fragrâncias. Em ambas as análises entre a base e cada formulação com fragrância não se verificaram diferenças significativas, para um nível de confiança de 95%, em nenhum momento. Mesmo que o gráfico aparente alguma diferença em certos momentos, todos os valores-*p* encontrados foram superiores a 0,05 para a SD02.1 ($p_7 =$

0,0885; $p_{14} = 0,1458$; $p_{21} = 0,6157$; $p_{30} = 0,0549$; $p_{60} = 0,1343$) e para a SD02.2 ($p_7 = 0,3577$; $p_{14} = 0,2697$; $p_{21} = 0,4300$; $p_{30} = 0,6618$; $p_{60} = 0,0824$), demonstrando que por mais que a adesividade tenha variado, todas as amostras apresentaram características mecânicas independentes da presença de diferentes fragrâncias.

Foi também realizada a mesma análise individual entre a adesividade inicial e após 60 dias de armazenamento nos três sticks desodorizantes, e o resultado foi completamente o oposto do obtido na avaliação da firmeza. Neste caso todas as formulações mostraram diferenças estatisticamente significativas após os 60 dias ($p_{SD02.0} = 0,0298$; $p_{SD02.1} = 0,0313$; $p_{SD02.2} = 0,0092$). A adesividade diminuiu significativamente no fim do estudo, o que permite inferir que talvez as condições de armazenamento não tenham sido as mais adequadas, porém representaram a situação real a que estes produtos são expostos diariamente pelas consumidores.

3.2.3 Avaliação da cor dos desodorizantes

Repetindo a forma de análise realizada com as microemulsões gelificadas, os sticks desodorizantes foram também avaliados conforme a sua luminosidade e a sua tonalidade, descritos pelos parâmetros L e C*, respectivamente. As Figuras 53 e 54 apresentam os resultados obtidos para a formulação base SD02.0, considerando a amostra protegida e a amostra exposta à luz (SD02.0L).

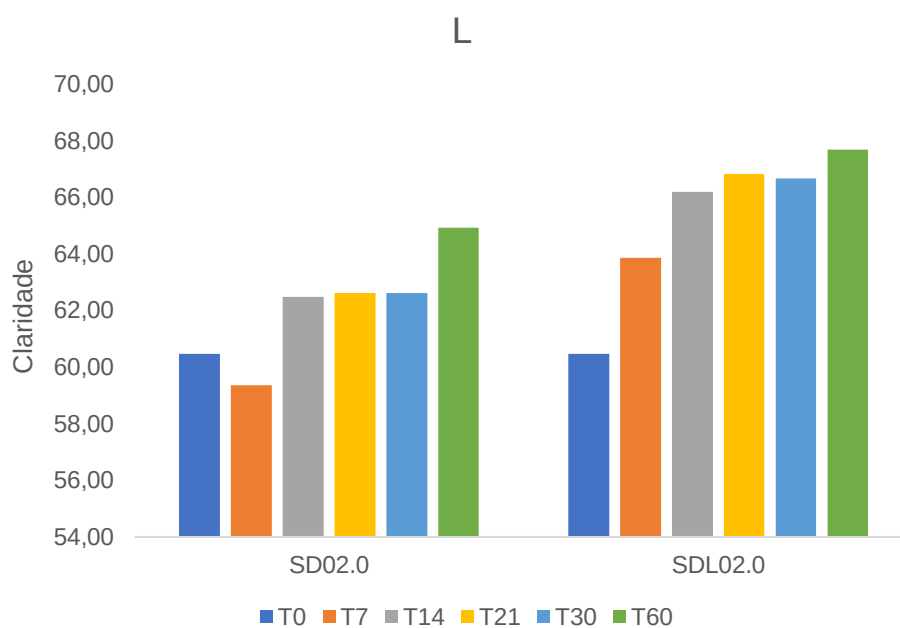


Figura 52. Variação do parâmetro L nas amostras SD02.0 e SD02.0L.

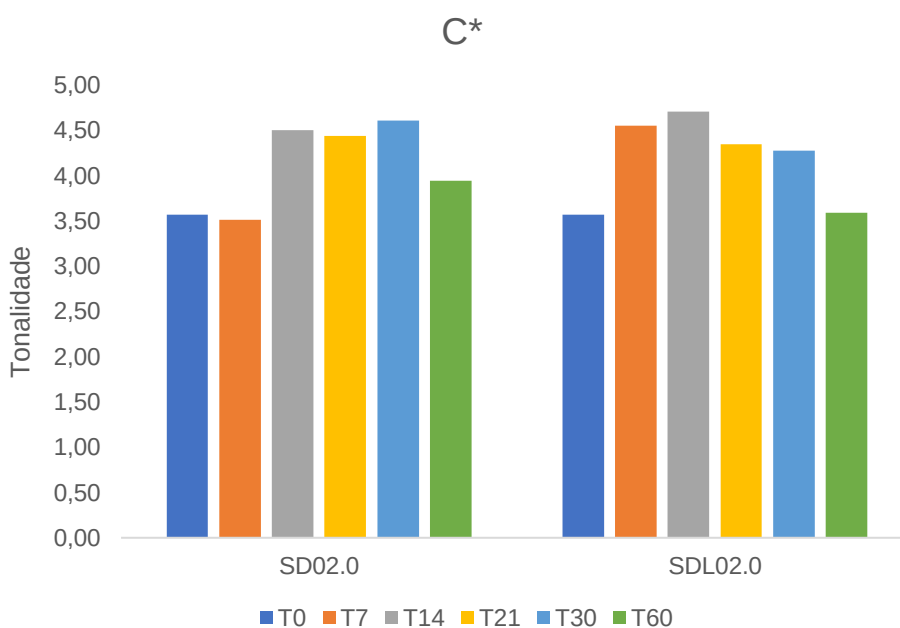


Figura 53. Variação do parâmetro C* nas amostras SD02.0 e SD02.0L.

Os resultados apresentados graficamente indicam um aumento na luminosidade das amostras em ambas as condições de armazenamento, sendo que a amostra protegida apresentou esse aumento de forma menos acentuada e mais gradual, ou seja, a luz contribuiu para alteração mais acelerada deste parâmetro. Por outro lado, o gráfico obtido

para a tonalidade das amostras indica que mesmo em condições opostas, o comportamento foi semelhante, e no final ambas as amostras apresentaram valores numericamente próximos.

Seguindo com as análises referentes à formulação SD02.1, as Figuras 55 e 56 mostram os resultados obtidos para as amostras protegida e exposta à luz.

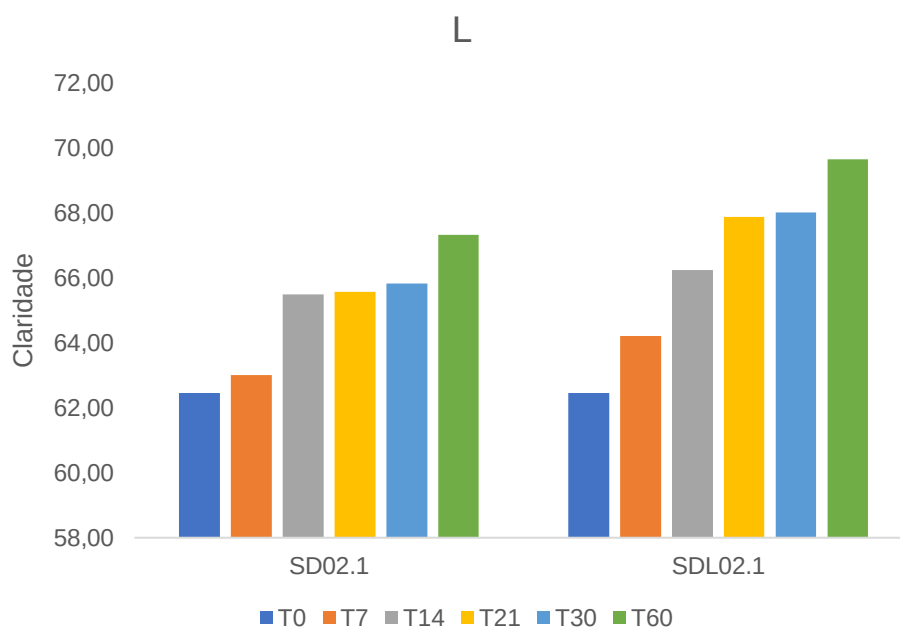


Figura 54. Variação do parâmetro L nas amostras SD02.1 e SD02.1L.

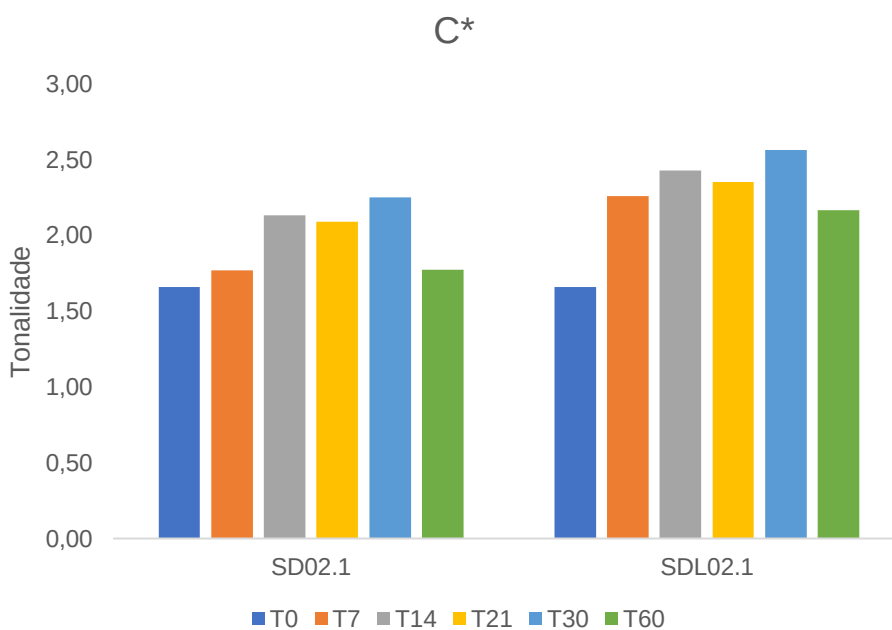


Figura 55. Variação do parâmetro C* nas amostras SD02.1 e SD02.1L.

Assim como na formulação base, estas amostras seguiram a variação crescente da luminosidade, com alteração mais acentuada para a que esteve exposta à luz durante o estudo, apresentando valores um pouco maiores que os apresentados pela formulação que não continha fragrância. No entanto, tal diferença não foi notada no aspecto visual a olho nu. Novamente a tonalidade das amostras variou de forma irregular ao longo do tempo, independentemente de estarem expostas ou ao abrigo da luz. Porém neste caso, os valores para a amostra protegida foram ligeiramente inferiores aos da amostra que esteve exposta constantemente à luz, mostrando que o armazenamento ao abrigo da luz tem importância para a manutenção da estabilidade desta formulação com adição de fragrância.

Finalizando esta etapa inicial de análises sobre a variação da cor nos sticks desodorizantes, os resultados obtidos para a formulação SD02.2 estão mostrados nas Figuras 57 e 58, sempre considerando a amostra protegida com papel de alumínio e a amostra exposta à luz.

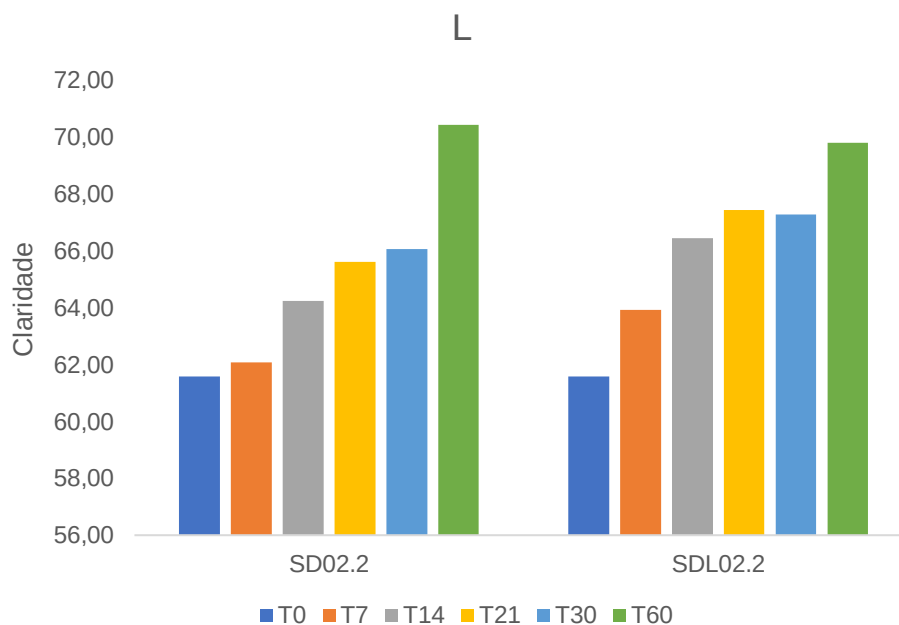


Figura 56. Variação do parâmetro L nas amostras SD02.2 e SD02.2L.

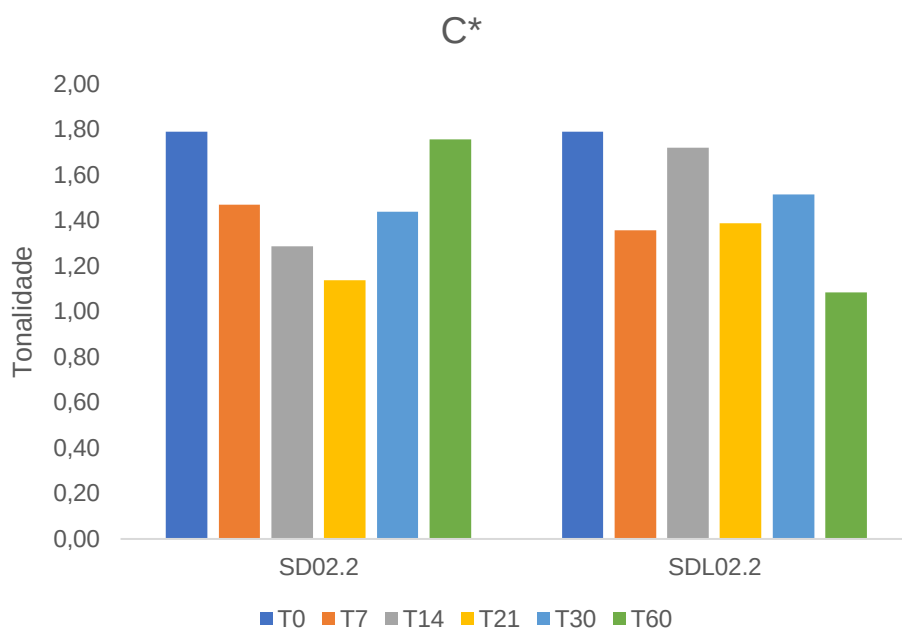


Figura 57. Variação do parâmetro C* nas amostras SD02.2 e SD02.2L.

Os resultados para a luminosidade mostram o mesmo padrão crescente deste parâmetro, assim como foi para as outras duas formulações, porém, neste caso a variação final foi quase igual para ambas as amostras colocadas em situação diferente. Já em relação à tonalidade apresentada, a irregularidade nos valores manteve-se em ambas as amostras, porém no geral a variação mostrou-se numericamente inferior às outras duas formulações, sendo então a menos instável neste parâmetro.

Assim como nas microemulsões gelificadas, para a comparação entre as formulações utilizou-se o parâmetro ΔE^* . As Figuras 59 e 60 mostram a variação geral da cor das amostras protegidas e expostas à luz, respectivamente.

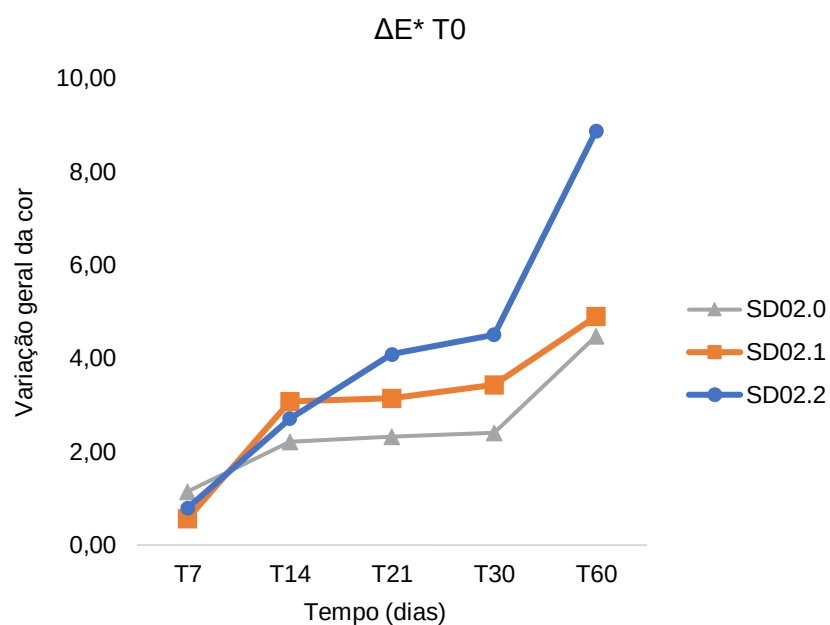


Figura 58. Variação geral da cor nos sticks desodorizantes protegidos da luz.

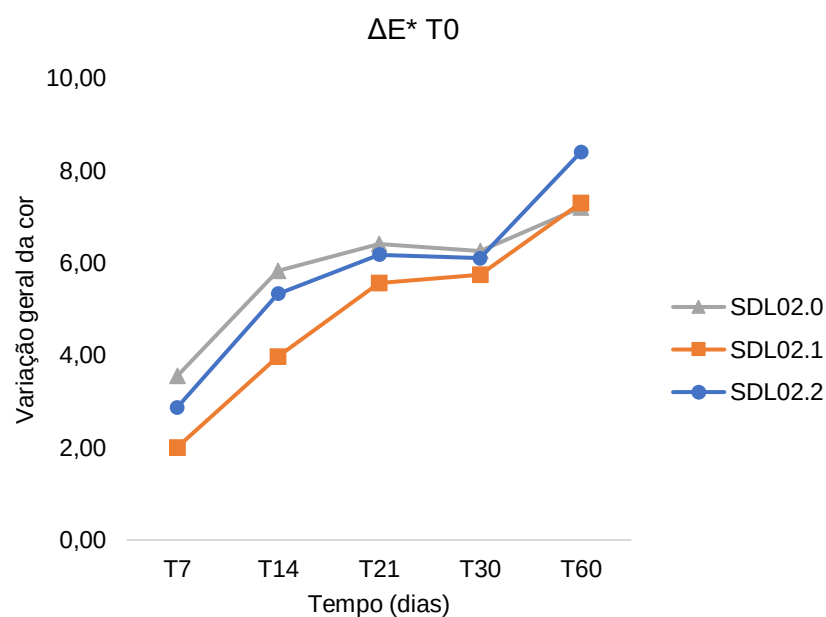


Figura 59. Variação geral da cor nos sticks desodorizantes expostos à luz.

A partir da Figura 59 podemos ver que até o período de 14 dias após a produção, todas as formulações apresentaram uma mudança de cor praticamente similar, porém após este período a formulação SD02.2 apresentou uma maior influência da fragrância presente, fazendo com que após 30 e 60 dias a sua cor estivesse demasiada alterada, enquanto a

fragrância incorporada na formulação SD02.1 não gerou uma instabilidade significativa, uma vez que o resultado final foi equivalente ao verificado para a formulação base SD02.0.

Considerando a interferência da luz, vemos um comportamento muito próximo para as três formulações, porém com uma leve superioridade novamente nos valores da SD02.2 ao fim de 60 dias, mostrando que o fator armazenamento possui maior relevância do que o tipo de fragrância presente na composição do stick desodorizante.

4. Champôs

Os cuidados com os cabelos fazem parte da higiene dos seres humanos desde as civilizações mais antigas, tendo os compostos naturais como principais ingredientes para a sua produção desde aquela época (40). Os champôs são os produtos cosméticos mais utilizados para limpeza e cuidado dos cabelos e do couro cabeludo, sendo utilizados diariamente pela grande maioria das pessoas (41).

Para que um champô seja considerado eficiente deve apresentar algumas características de atuação como, por exemplo, lavar e remover completamente a sujidade impregnada nos fios do cabelo, produzir uma quantidade adequada de espuma, ser facilmente retirado com água, não ressecar os fios, deixar os cabelos efetivamente limpos, macios, com uma boa aparência e odor agradável e, claro, não devem gerar nenhum tipo de incômodo ou irritação no couro cabeludo, pele ou olhos (40).

Os champôs podem ser produzidos na formas de géis, líquidos, pastas, sabões, cremes, loções e até mesmo aerossóis de pó seco. Além da sua forma física ainda podem ser classificados com base no seu princípio de uso como champôs de uso geral, anticaspa, para cabelos secos, para cabelos oleosos e para uso em bebês (41).

O controlo da qualidade dos champôs pode ser realizado de acordo com alguns testes físico-químicos simples como a avaliação da viscosidade, do pH e da densidade, além da própria avaliação visual. O detergente mais encontrado nas formulações comerciais é o laurilsulfato de sódio, que apresenta variação de concentração nas diversas marcas. Os produtos mais baratos costumam conter uma maior quantidade de detergente, enquanto os mais caros optam pela baixa concentração (42).

Um fato interessante é que champôs para cabelos secos e para cabelos oleosos podem conter precisamente a mesma concentração de detergente, sendo a maior diferença a

quantidade de agente condicionador, que no caso dos champôs para cabelos oleosos costuma ser inferior (43).

4.1 Materiais

4.1.1 Matérias-primas

Para a realização desta etapa do trabalho experimental foram utilizadas as matérias-primas indicadas na Tabela 16.

Tabela 16. Lista de matérias-primas utilizadas na preparação dos Champôs.

Matéria-prima	Lote	Origem
<i>Texapon® EVR</i>	2113TEVR	Vaz Pereira
Betaína de coco	87254	Vaz Pereira
Propilenoglicol	150644-P-1	Acofarma
Água purificada	-	Lab. Tecnologia Farmacêutica
Fragrância " <i>Sweet Orange & Jasmine</i> "	1/60579	Holland Aromatics
Fragrância " <i>Summerdream</i> "	721198	Haarmann & Reimer

4.1.2 Equipamentos

Durante a realização desta etapa do trabalho experimental foram utilizados os equipamentos indicados na Tabela 17.

Tabela 17. Lista de equipamentos utilizados na preparação dos Champôs.

Equipamento	Fabricante	Modelo	Origem
Balança semi-analítica	Ohaus	ARC120	China
Banho termostatado	Nahita	600/5	-
Balança analítica	Mettler Toledo	ME104	Suíça
Colorímetro	Konica Minolta	Chroma Meter CR-400	Japão
Viscosímetro	Thermo HAAKE	Viscotester 550	Alemanha
Potenciômetro	Hanna Instruments	2211	EUA

4.2 Métodos

4.2.1 Preparação dos champôs

De um modo geral, a formulação dos champôs líquidos consiste numa mistura de detergentes, água, estabilizadores de espuma, condicionadores, espessantes, conservantes e ingredientes ativos, sendo que os detergentes possuem a função de limpeza e formação de espuma, enquanto os outros excipientes são adicionados para controlar determinadas características como a viscosidade, a suavidade e a contaminação microbiana. As substâncias ativas servem para conferir ao champô algum poder de tratamento como é o caso das formulações anticaspa e nutritivas (41).

Na preparação dos champôs para este estudo utilizou-se um detergente ou tensioativo primário (*Texapon® EVR*), um tensioativo secundário e estabilizante de espuma (Betaína de coco), um humectante (Propilenoglicol), a água purificada como veículo e as duas

fragrâncias selecionadas (“*Sweet Orange & Jasmine*” e “*Summerdream*”). A formulação geral está descrita na Tabela 18.

Tabela 18. Formulação geral dos champôs preparados.

Matéria-prima	Quantidade (%)
<i>Texapon® EVR</i>	50,00
Betaína de coco	10,00
Propilenoglicol	5,00
Água purificada	q.b.p 100,00
Fragrância	0,50

O processo de preparação foi simples, após a pesagem de todos os componentes, a água foi adicionada ao propilenoglicol e então a mistura foi aquecida até estabilizar entre 60 e 70 °C em banho termostatado. Após atingir tal temperatura, adicionaram-se os tensioativos primário e secundário e logo após o arrefecimento, a formulação foi dividida em três porções, em que na primeira (CH01.0) não houve a adição de nenhuma fragrância, na segunda (CH01.1) adicionaram-se 20 gotas ou 0,50 % da fragrância “*Sweet Orange & Jasmine*” e na terceira (CH01.2) 20 gotas ou 0,50 % da fragrância “*Summerdream*”. Todas as formulações foram acondicionadas em frascos de vidro âmbar.

4.2.2 Reologia dos champôs

Os champôs líquidos devem apresentar uma viscosidade adequada, não devendo ser demasiado fluidos para não escorrerem para os olhos. Por este motivo, geralmente são adicionados espessantes, como o cloreto de sódio, para aumentar ligeiramente a viscosidade dos champôs. A quantidade de sal adicionado influencia a viscosidade do

champô, sendo que quando maior a concentração desta substância, mais viscosa se torna a formulação. Porém, existe uma viscosidade máxima que pode ser atingida, a partir da qual, a adição de sal vai levar a uma diminuição da viscosidade (44).

O champô preparado neste estudo continha *Texapon® EVR* que além de ser o detergente, apresentava também na sua composição outros ingredientes, entre os quais agentes espessantes. Para a realização do estudo reológico dos champôs preparados neste estudo, utilizou-se o viscosímetro Thermo HAAKE Viscotester VT-550. As condições de operação foram exatamente iguais às utilizadas para as microemulsões gelificadas, a temperatura foi controlada constantemente a 20 °C, com leituras sistemáticas de velocidades de corte de 1 s⁻¹ até 100 s⁻¹ (rampa ascendente) e de 100 s⁻¹ até 1 s⁻¹ (rampa descendente) com 10 medições em cada intervalo, após um tempo de estabilização de 15 minutos. Tal análise foi feita no decorrer de 60 dias após a preparação das amostras.

4.2.3 Avaliação da cor dos champôs

Assim como para as microemulsões gelificadas e para os sticks desodorizantes, foram realizadas análises da cor dos champôs, desde o dia da preparação até 60 dias após armazenamento. Para isso, foram separadas 2 porções de cada uma das amostras preparadas, armazenando em recipientes de vidro conforme a Figura 61, em que uma delas foi protegida com papel de alumínio e a outra foi exposta à luz (CH01.0L, CH01.1L e CH01.2L). Para as medições utilizou-se o colorímetro Konica Minolta, Chroma Meter CR-400.



Figura 60. Amostras de champôs utilizadas para a análise da cor.

4.2.4 pH dos champôs

O pH do couro cabelo é de aproximadamente 5,5 e o da haste do cabelo é 3,7. Para que um champô atue de forma a lavar e hidratar o cabelo, deve apresentar um pH superior (neutro ou ligeiramente ácido). Sabendo que o pH da água é normalmente 7,0 (neutro), o champô ajuda a alcalinizar e faz com que o cabelo absorva mais água, hidratando assim de uma forma mais eficiente (45).

Para a medição do pH das formulações, utilizou-se o potenciômetro Hanna Instruments 2211, realizando sempre as medições em triplicado conforme a Figura 62. Os valores foram obtidos 7 dias após a produção e passados 60 dias de armazenamento à temperatura ambiente.



Figura 61. Potenciômetro, Hannah Instruments, modelo 2211 (EUA).

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Preparação dos champôs

A preparação dos champôs decorreu conforme descrito na secção 4.2.1. O produto obtido apresentou aspecto homogêneo e a sua intensidade de odor foi satisfatória. Sendo assim, não houve necessidade de alterar a fórmula ou produzir outra versão. Os champôs foram acondicionados em frascos de vidro âmbar após a produção, como mostra a Figura 63.



Figura 62. Champôs acondicionados em frascos de vidro âmbar.

4.3.2 Reologia dos champôs

Os comportamentos reológicos dos champôs CH01.0, CH01.1 e CH01.2 foram avaliados conforme procedimento descrito na secção 4.2.2. Inicialmente foi realizada a análise individual das formulações ao longo do tempo de estudo (60 dias). As Figuras 64, 65 e 66 representam os gráficos tensão de corte *versus* velocidade de corte, que mostram os comportamentos reológicos das amostras mencionadas.

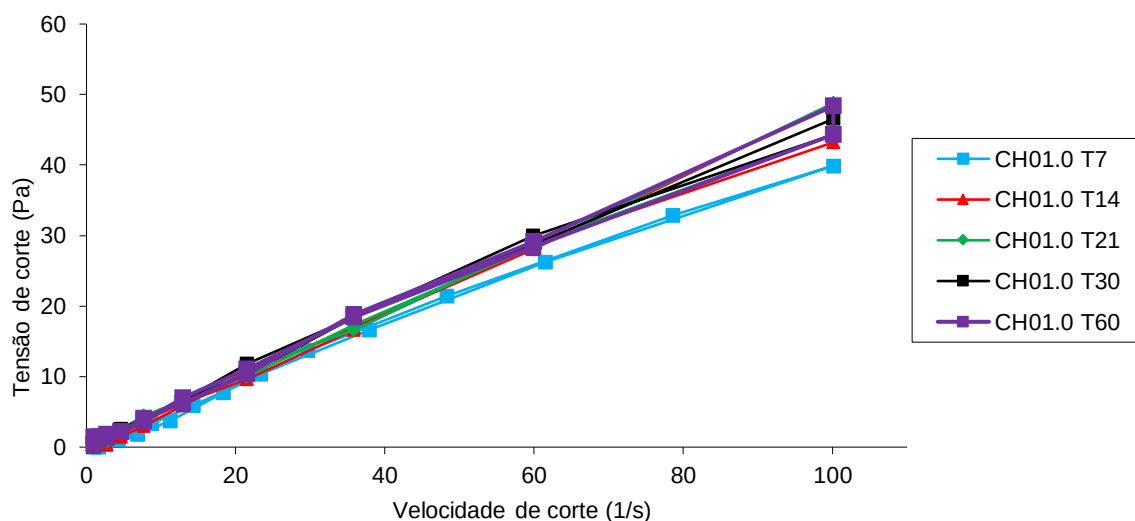


Figura 63. Reogramas do champô CH01.0 ao longo de 60 dias.

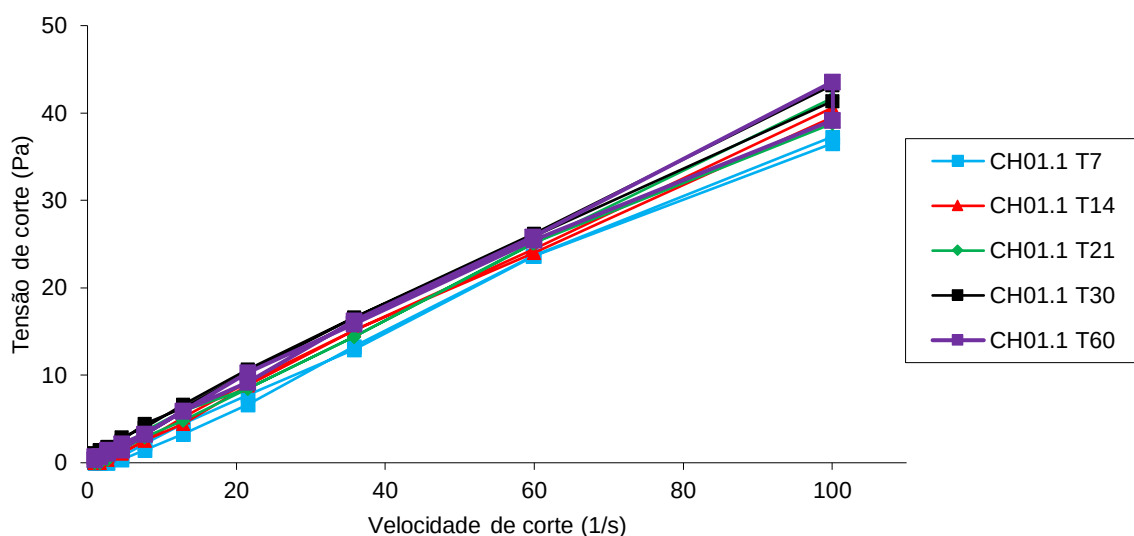


Figura 64. Reogramas do champô CH01.1 ao longo de 60 dias.

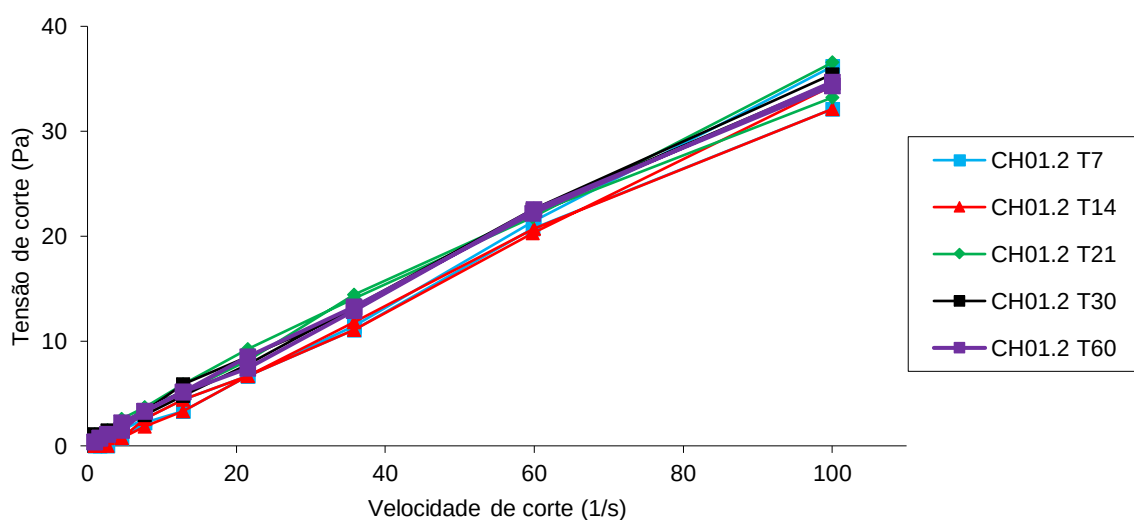


Figura 65. Reogramas do champô CH01.2 ao longo de 60 dias.

A partir dos gráficos obtidos nota-se a semelhança no comportamento das três formulações, pois todas apresentaram comportamento ligeiramente reofluidificante sem tensão de cedência aparente e sem tixotropia.

Comparando os diferentes perfis, verifica-se que as formulações que possuíam fragrâncias na sua composição (CH01.1 e CH01.2) mostraram-se ligeiramente menos viscosas, ou mais fluídas, do que a formulação base sem qualquer fragrância. A formulação CH01.1 atingiu valores de tensão de corte mais próximos da base, correspondendo os seus pontos máximos a 43,59 e 48,76 Pa, respetivamente, enquanto a CH01.2 atingiu uma

tensão de corte máxima inferior a 40 Pa. Pode considerar-se que as formulações se mostraram estáveis durante 60 dias de armazenamento à temperatura ambiente, e que a adição de fragrâncias não causou alterações na composição dos champôs.

Karsheva e colaboradores (46) estudaram a reologia de champôs produzidos industrialmente, constituídos por ingredientes ativos como a ureia e a albumina, tendo obtido resultados semelhantes, como o comportamento reofluidificante do champôs e valores de tensão de corte variando entre 40 e 60 Pa. Sendo assim, as formulações produzidas e analisadas neste trabalho apresentaram características adequadas quanto à viscosidade, podendo ser consideradas estáveis, independentemente da adição de fragrâncias na sua composição.

4.3.3 Avaliação da cor dos champôs

Assim como foi efetuada a análise da cor nas microemulsões gelificadas e nos sticks desodorizantes, a cor nos champôs seguiu o mesmo critério, gerando os gráficos da variação dos parâmetros L e C* e posteriormente a representação gráfica da variação da cor geral das formulações. As Figuras 67 e 68 mostram os resultados obtidos para os dois parâmetros referentes à formulação CH01.0, tendo uma amostra que foi protegida da luz e outra que foi exposta (CH01.0L).

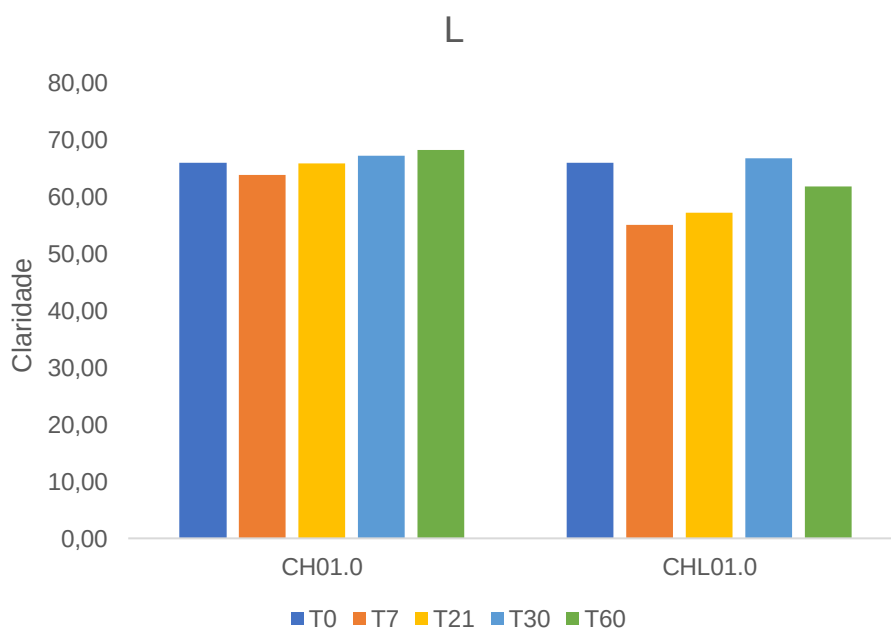


Figura 66. Variação do parâmetro L nas amostras CH01.0 e CH01.0L.

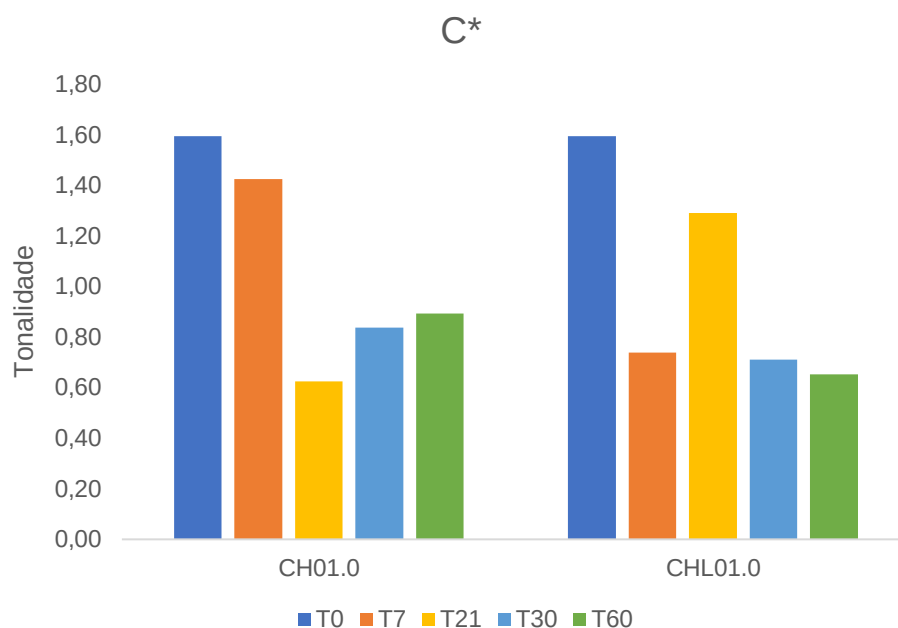


Figura 67. Variação do parâmetro C* nas amostras CH01.0 e CH01.0L.

Os resultados obtidos para a luminosidade na formulação CH01.0 indicam um leve clareamento das amostras ao longo do tempo, sendo que para a amostra que esteve protegida a variação se deu de forma menos acentuada, enquanto para a formulação que esteve exposta à luz essa variação foi mais intensa, porém apresentando ao fim de 60 dias valores muito semelhantes ao inicial.

No caso do parâmetro Croma, as formulações apresentaram variações nos valores ao longo do tempo, tendo em ambos os casos ocorrido uma diminuição da tonalidade.

Continuando as análises da cor, as Figuras 69 e 70 mostram os resultados obtidos para a formulação CH01.1 referentes aos mesmos parâmetros.

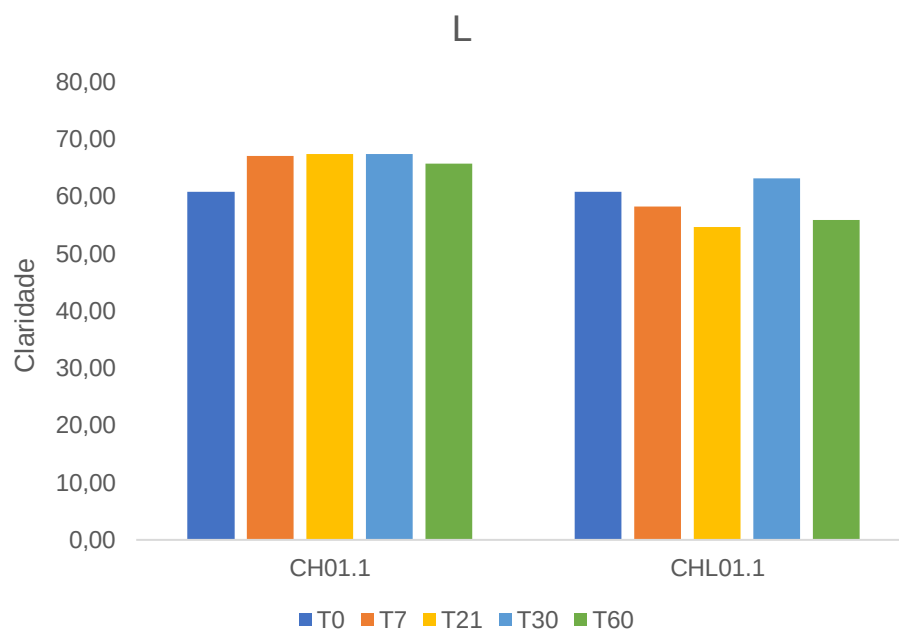


Figura 68. Variação do parâmetro L nas amostras CH01.1 e CH01.1L.

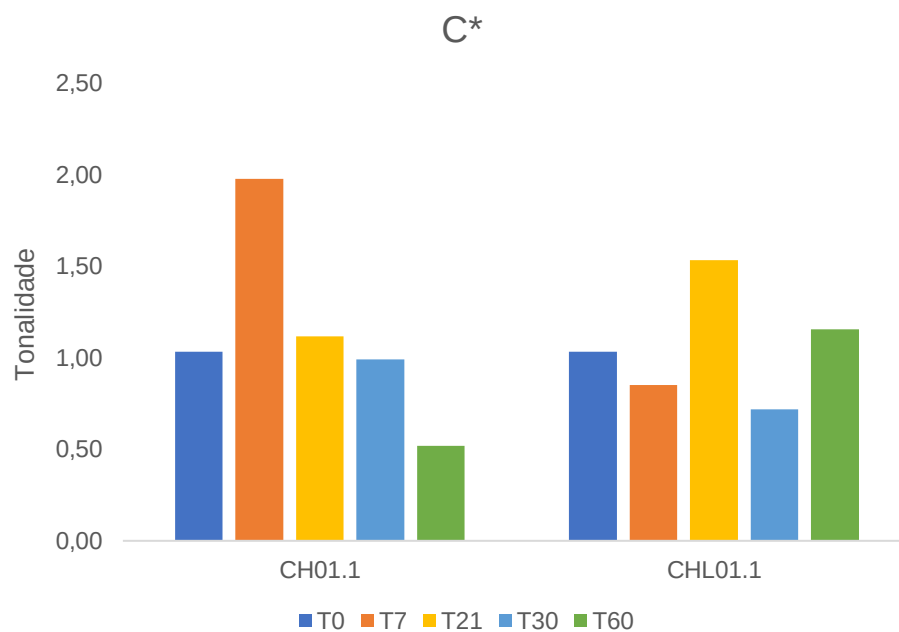


Figura 69. Variação do parâmetro C* nas amostras CH01.1 e CH01.1L.

Assim como aconteceu com a formulação anterior, os resultados da luminosidade para a formulação CH01.1 indicam uma variação extremamente sutil neste parâmetro quando a amostra esteve protegida com papel de alumínio, e no caso da amostra que esteve exposta à luz ocorreu uma variação um pouco mais notória que no final do estudo tornou a amostra ligeiramente menos clara.

Quanto à tonalidade desta formulação podemos ver que a amostra protegida apresentou uma redução considerável do fator Chroma, enquanto no caso da amostra exposta à luz a variação oscilou de forma irregular, mostrando uma provável oxidação da fragrância quando exposta ao sol.

Finalizando a análise dos parâmetros L e C*, as Figuras 71 e 72 mostram os resultados obtidos para a formulação CH01.2, considerando a amostra protegida e a que foi exposta à luz (CH01.2).

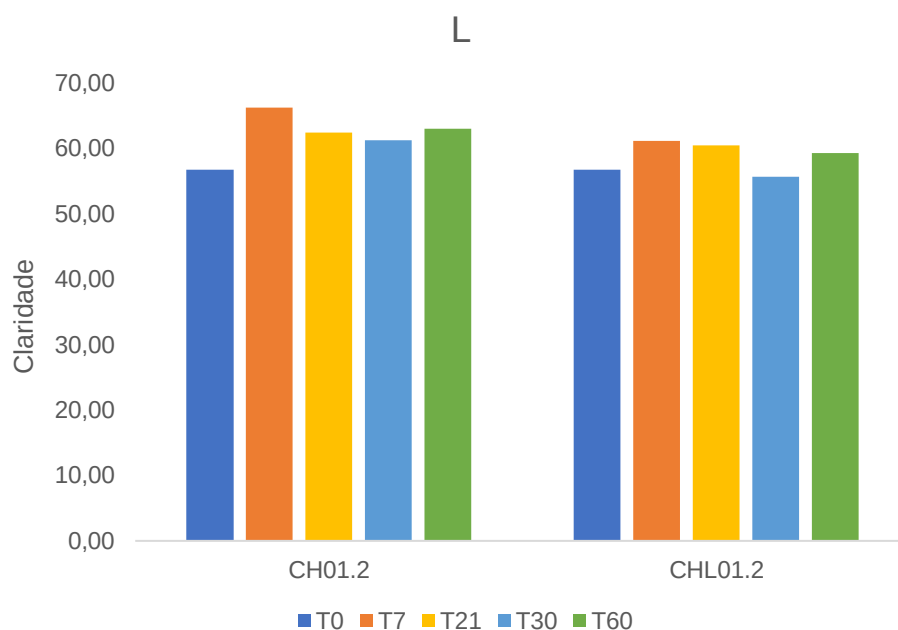


Figura 70. Variação do parâmetro L nas amostras CH01.2 e CH01.2L.

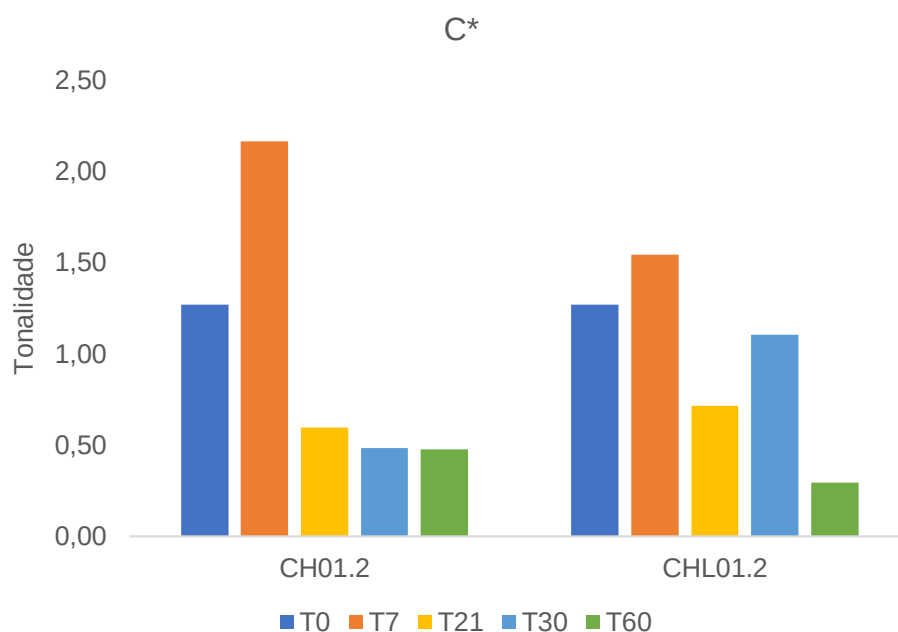


Figura 71. Variação do parâmetro C* nas amostras CH01.2 e CH01.2L.

Diferentemente das formulações anteriores, a CH01.2 apresentou uma variação considerável na luminosidade, sendo observado novamente um clareamento na amostra protegida e, diferentemente das anteriores, a amostra exposta a luz também clareou.

No caso do parâmetro C*, a formulação CH01.2 apresentou um padrão de diminuição da sua tonalidade ao longo do estudo em ambas as situações abordadas, demonstrando que a fragrância também interferiu nos resultados deste produto.

As Figuras 73 e 75 mostram a variação geral da cor para as 6 amostras de champôs analisadas neste trabalho, separados pelas que foram protegidas e expostas à luz, respectivamente.

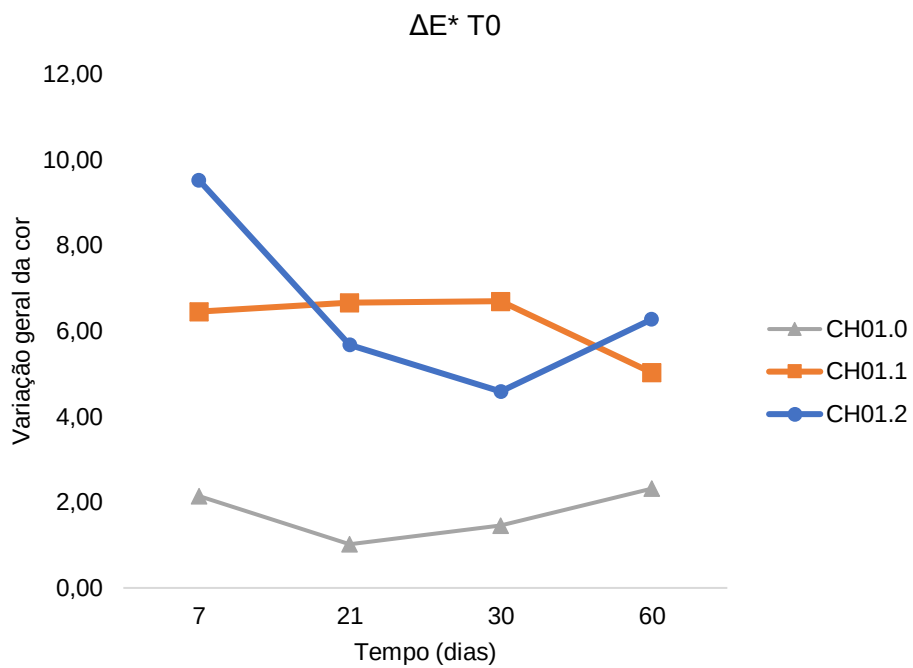


Figura 72. Variação geral da cor dos champôs protegidos da luz.

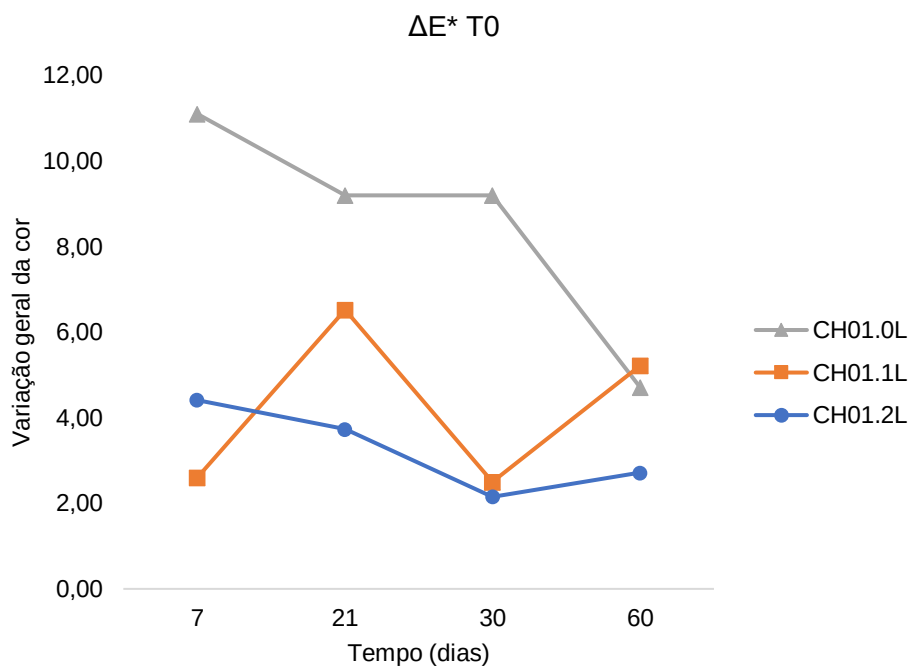


Figura 73. Variação geral da cor dos champôs expostos à luz.

A variação geral da cor mostrou-se irregular quando olhamos para as três formulações, primeiramente analisando as amostras que estiveram protegidas da luz, podemos dizer que ao fim do estudo a formulação que não continha nenhuma fragrância foi a que menos

sofreu alteração, enquanto as outras duas perfumadas mostraram-se praticamente similares numericamente.

Quando analisamos as porções que se encontravam expostas à luz solar vemos que a formulação CH01.0 foi a mais instável, pois apresentou uma variação mais acentuada ao fim de 60 dias.

Os valores referentes aos parâmetros colorimétricos obtidos podem apresentar alguma incongruência, uma vez que as formulações dos champôs continham *Texapon® EVR* como tensoativo primário, e este componente confere um aspeto nacarado ao champô, que quando em repouso por vezes apresenta um aspeto visualmente heterogéneo. No entanto, antes das medições não foi possível homogeneizar as amostras para evitar a formação de espuma.

4.3.4 pH dos champôs

A medição do pH dos champôs produzidos foi executada de forma direta, sem qualquer tipo de diluição, estando os resultados obtidos para a medição após 7 e 60 dias de armazenamento, representados na Figura 75.

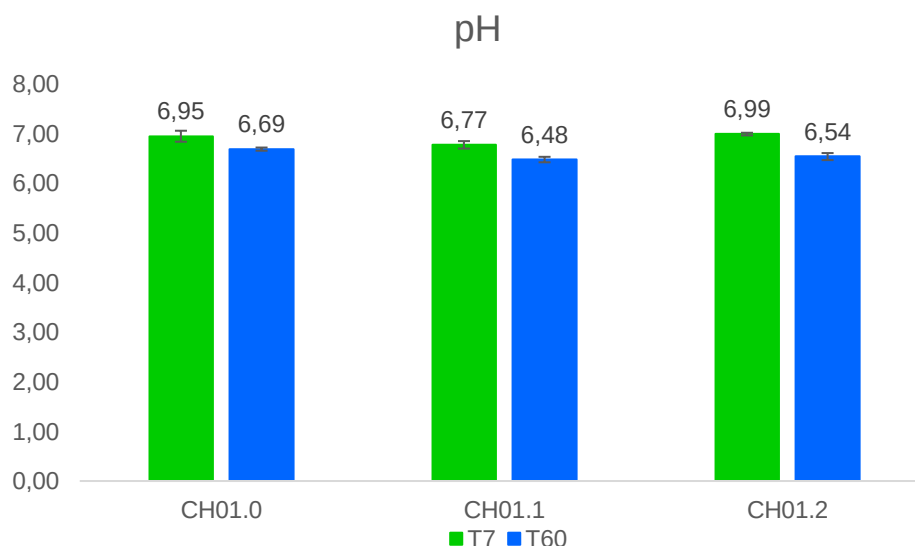


Figura 74. Resultado da medição do pH dos champôs após 7 e 60 dias de armazenamento.

Observando o gráfico, verifica-se que todas as formulações de champôs apresentaram uma ligeira diminuição do pH após 60 dias de armazenamento. No entanto, esta redução não é considerada preocupante, uma vez que os valores ainda estão acima do necessário, de acordo com o descrito por Gavazzoni e colaboradores (45), para que atue de forma eficiente no couro cabeludo. Além disso, os valores obtidos estão próximos dos apresentados por do Canto Pereira e colaboradores (47) no seu estudo de estabilidade de um champô contendo óleo essencial de alecrim. Além da variação individual, quando analisamos a diferença do pH entre as formulações também observamos que não foram encontradas discrepâncias consideráveis. Novamente podemos admitir que as fragrâncias selecionadas e incorporadas nas formulações CH01.1 e CH01.2 não tiveram influência no pH deste tipo de produto cosmético.

5. Conclusões

Atualmente, as fragrâncias e os óleos essenciais são de extrema importância para o mercado global, sendo utilizadas em diversas indústrias principalmente nas de produtos cosméticos. Com o passar dos anos, desenvolveram-se novos métodos para a extração de fragrâncias naturais, além da criação de novos compostos sintéticos a partir de elementos já conhecidos. Hoje em dia as fragrâncias podem ser classificadas de diferentes formas, desde a sua natureza até às suas características organoléticas ou ainda conforme as suas estruturas químicas e grupos funcionais orgânicos.

Neste estudo, foram preparados três tipos de produtos cosméticos diferentes, as microemulsões gelificadas, os sticks desodorizantes e os champôs, contendo duas fragrâncias distintas, com o objetivo de avaliar a influência destas na estabilidade dos diferentes produtos.

A adição das fragrâncias nas microemulsões gelificadas não afetou as características físico-químicas deste tipo de formulações, verificando-se apenas uma leve diferença em alguns parâmetros comparando com a amostra base (sem adição de fragrância). Também se verificaram pequenas diferenças entre as formulações contendo fragrâncias diferentes, o que leva a inferir que cada fragrância poderá afetar as características de cada formulação de forma distinta, porém sem prejudicar a qualidade destes produtos quando incorporadas em quantidades adequadas.

No caso da avaliação sensorial das microemulsões gelificadas ficou claro que os consumidores preferem produtos com odores agradáveis e suaves aos produtos que são isentos de substâncias aromáticas.

Os sticks desodorizantes, por sua vez, apresentaram resultados mais complexos, pois a fragrância utilizada no stick SD02.1 (*"Sweet Orange and Jasmine"*) não interferiu nos parâmetros físico-químicos deste produto em relação à formulação base, enquanto a fragrância adicionada ao stick SD02.2 (*"Summerdream"*) afetou algumas características deste produto. Estes resultados permitem concluir que algumas fragrâncias não são adequadas para determinados produtos cosméticos, podendo comprometer as suas propriedades. Assim, torna-se necessário fazer um estudo prévio de cada fragrância que se deseja adicionar a cada formulação para garantir que não haverá alteração do produto final.

Por fim, as diferentes amostras de champôs apresentaram características de viscosidade e pH muito semelhantes entre si, variando apenas na cor, cuja avaliação apresentou resultados heterogêneos e difíceis de interpretar.

Num futuro estudo seria interessante analisar se as fragrâncias possuem influência sobre outros tipos de produtos cosméticos do cotidiano, bem como utilizar uma variedade maior de fragrâncias, selecionando algumas obtidas por diferentes formas (extração natural, síntese química e processos biotecnológicos). Outro ponto pertinente seria alongar o período dos ensaios para ter maior precisão de quanto tempo as formulações se mantêm estáveis na presença de fragrâncias.

Em suma, de um modo geral as fragrâncias utilizadas neste estudo tiveram um impacto positivo em nas formulações produzidas, conferindo características organolépticas satisfatórias, sem afetar as respectivas propriedades físico-químicas, salvo raras exceções. Foi também possível perceber que a incorporação de fragrâncias, em quantidades adequadas, nas formulações cosméticas é importante para aceitação deste tipo de produtos pelos consumidores.

6. Referências

1. Pybus DH, Sell CS. The chemistry of fragrances: Royal Society of Chemistry; 1999.
2. Burger P, Plainfossé H, Brochet X, Chemat F, Fernandez X. Extraction of Natural Fragrance Ingredients: History Overview and Future Trends. Chem Biodiversity. 2019;16(10).
3. Surburg H, Panten J. Common Fragrance and Flavor Materials: Preparation, Properties and Uses: Wiley-VCH; 2006. 1-318 p.
4. Aschar R. A história do perfume da antiguidade até 1900. Com Ciência [Internet]. 2007 10/09/2007. Available from: <http://www.comciencia.br/comciencia/handler.php?section=8&edicao=28&id=329&ti>.
5. Speziali MG. De aromas e perfumes, o mercado da indústria do "cheiro" %J Química Nova. 2012;35:861-4.
6. Abedi G, Talebpour Z, Jamechenarboo F. The survey of analytical methods for sample preparation and analysis of fragrances in cosmetics and personal care products. TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2018;102:41-59.
7. Wire B. Global Fragrances and Perfumes Industry (2020 to 2027) - Market Trajectory & Analytics Business Wire2020 [Available from: <https://www.businesswire.com/news/home/20200717005159/en/Global-Fragrances-Perfumes-Industry-2020-2027-->].
8. Lucca LG. <Perfumes - Arte e Ciência.pdf>: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2010.
9. Donna LJP, flavorist. Fragrance perception: Is everything relative. 2009;34(12):26-35.
10. Paget O. Processo de criação de um perfume. Com Ciência [Internet]. 2007. Available from: <http://www.comciencia.br/comciencia/index.php?section=8&edicao=28&id=328&tipo=1>.
11. Capuani. Pirâmide Olfativa: Capuani; [Available from: <http://capuani.com.br/linha-produtos/fragrancias/1-piramide-olfativa>].
12. Pereira CSC. Estudo da substantividade de uma composição aromática na pele em função do ciclo menstrual: Universidade de São Paulo; 2008.
13. Serra S, Fuganti C, Brenna E. Biocatalytic preparation of natural flavours and fragrances. Trends in Biotechnology. 2005;23(4):193-8.
14. Nascimento LM. Relação entre o aroma e a molécula que o constitui. 2008.
15. Boonme P. Applications of microemulsions in cosmetics. 2007;6(4):223-8.

16. da Silva Gomes CS. Sistemas baseados em microemulsões para a administração cutânea de proteínas. 2020.
17. Wilson ID. Encyclopedia of separation science 2000.
18. Solans C, García-Celma MJ. Chapter 29 - Microemulsions and Nano-emulsions for Cosmetic Applications. In: Sakamoto K, Lochhead RY, Maibach HI, Yamashita Y, editors. *Cosmetic Science and Technology*. Amsterdam: Elsevier; 2017. p. 507-18.
19. Gonçalves G, Srebernick S, Vercelino B, Zampieri B. Influence of the presence and type of fragrance on the sensory perception of cosmetic formulations. *Brazilian Archives of Biology and Technology*. 2013;56:203-12.
20. Kentish S, Wooster TJ, Ashokkumar M, Balachandran S, Mawson R, Simons L. The use of ultrasonics for nanoemulsion preparation. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 2008;9(2):170-5.
21. Santos P. Desenvolvimento e Caracterização de Microemulsões e Microemulgeles contendo Ibuprofeno 2015.
22. Philippova OE, Hourdet D, Audebert R, Khokhlov ARJM. pH-responsive gels of hydrophobically modified poly (acrylic acid). 1997;30(26):8278-85.
23. Oliveira AFd. Apostila de Análise Sensorial dos Alimentos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná 2010. p. 66.
24. Allen Jr LV, Popovich NG, Ansel HC. Formas farmacêuticas e sistemas de liberação de fármacos. *Formas farmacêuticas e sistemas de liberação de fármacos* 2007. p. 776-.
25. Aulton MJA. Delineamento de formas farmacêuticas. 2005.677.
26. Tichota DM, Silva AC, Sousa Lobo JM, Amaral MH. Design, characterization, and clinical evaluation of argan oil nanostructured lipid carriers to improve skin hydration. *Int J Nanomedicine*. 2014;9:3855-64.
27. Minolta K. Entendendo o Espaço de Cor L*a*b* [Available from: <https://sensing.konicaminolta.us/br/blog/entendendo-o-espaco-de-cor-lab/>].
28. Bertolini CJTdCdC-UrdB. Sistema para medição de cores utilizando espectrofotômetro. 2010.
29. Esteves EJJFISdEdUdA. Introdução à análise sensorial. 2014.
30. Krambeck K. Desenvolvimento de preparações cosméticas contendo vitamina C. 2011.
31. Teeranachaideekul V, Souto EB, Junyaprasert VB, Müller RHJEJoP, Biopharmaceutics. Cetyl palmitate-based NLC for topical delivery of Coenzyme Q10– Development, physicochemical characterization and in vitro release studies. 2007;67(1):141-8.

32. Zachar CL. Pharmaceutically relevant microemulsions with potential topical, ophthalmic, and parenteral applications: University of Toledo; 2010.
33. Oliveira ÂZMd. Desenvolvimento de formulações cosméticas com ácido hialurônico. 2011.
34. Mota CIP. Preparações semissólidas cutâneas obtidas a partir de microemulsões contendo hidroquinona. 2018.
35. Costa RAd. Produtos de higiene corporal: [sn]; 2014.
36. Nascimento LP, Raffin RP, Guterres SSJI. Aspectos atuais sobre a segurança no uso de produtos antiperspirantes contendo derivados de alumínio. 2004;16(7-8):66-72.
37. da Silva D. AVALIAÇÃO DAS FORMULAÇÕES DOS DESODORANTES E ANTITRANSPIRANTES.
38. Hasanah R, Wahid NA. Depiction Of Women With Hairless Armpits In Deodorant Advertising In Indonesian Female Magazine. 2018.
39. Lima IP, Sá LCd, Marques R, Baratela RF, Kakazu TP, Giorgetti L. Cremes desodorantes e antitranspirantes: excipientes, ensaios de controle de qualidade e tecnologias de produção. Brazilian Journal of Natural Sciences. 2020;3(3):542.
40. Jaya Preethi P, Padmini K, Srikanth J, Lohita M, Swetha K, Vengal Rao PJAIPA. A review on herbal shampoo and its evaluation. 2013;3(4):153-6.
41. AlQuadeib BT, Eltahir EKD, Banafa RA, Al-Hadhairi LA. Pharmaceutical evaluation of different shampoo brands in local Saudi market. Saudi Pharmaceutical Journal. 2018;26(1):98-106.
42. Siaan MM, Anwair M, Elmajeri MA, Zeglam TH, Ramadan MA, Almog T, et al. Evaluation of some brands of shampoos according to the Libyan standard specification. 2014;3(1).
43. Kumar A, Mali RRJE. Evaluation of prepared shampoo formulations and to compare formulated shampoo with marketed shampoos. 2010;3(1):025.
44. Abu-Jdayil B, Mohameed HA, Sa'id M, Snobar T. Rheological characterization of hair shampoo in the presence of dead sea salt. 2004;26(1):19-29.
45. Gavazzoni Dias MFR, de Almeida AM, Cecato PMR, Adriano AR, Pichler J. The Shampoo pH can Affect the Hair: Myth or Reality? Int J Trichology. 2014;6(3):95-9.
46. Karsheva M, Georgieva S, Birov GJJUCTM. Flow behaviour of two industrially made shampoos. 2005;40(4):323-8.
47. do Canto Pereira G, de Moura Murat SC, de Souza Magalhães B, da Silva LD, Ribeiro RdSG, Benevenuto BR, et al. Análise da Estabilidade de um Shampoo Produzido com Adição de Óleo Essencial de Alecrim (*Rosmarinus officinalis*). 2020;13(1):2-7.

48. O'Mahony M. Sensory evaluation of food: statistical methods and procedures: Routledge; 2017.
49. Meilgaard MC, Carr BT, Civille GV. Sensory evaluation techniques: CRC press; 1999.

Anexos

Anexo 1 – Ficha de análise sensorial de microemulsões gelificadas perfumadas

Local de aplicação: costas da mão

Voluntário Nº _____

Assinalar as opções:

1.Aspecto (cor e homogeneidade)

Produto	ME04.0	ME04.1	ME04.2
1 – Não gostei muito			
2 – Não gostei			
3 – Não gostei nem desgostei			
4 – Gostei moderadamente			
5 – Gostei muito			

2.Odor antes de espalhar o produto na pele

Produto	ME04.0	ME04.1	ME04.2
1 – Não gostei muito			
2 – Não gostei			
3 – Não gostei nem desgostei			
4 – Gostei moderadamente			
5 – Gostei muito			

3.Odor após espalhar o produto na pele

Produto	ME04.0	ME04.1	ME04.2
1 – Não gostei muito			
2 – Não gostei			
3 – Não gostei nem desgostei			
4 – Gostei moderadamente			
5 – Gostei muito			

4. Que tipo de odor associa ao produto

Produto	ME04.0	ME04.1	ME04.2
Amadeirado			
Frutal			
Floral			
Nenhum dos anteriores			

5. Assinale o produto da sua preferência

_____ME04.0

_____ME04.1

_____ME04.2

6. Observações/Comentários

Anexo 2 – Valores críticos de q para o teste de Tukey ($\alpha = 5\%$ E $\alpha = 1\%$) (48)

GL do resíduo/erro	α	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
5	0,05	3,64	4,60	5,22	5,67	6,03	6,33	6,58	6,80	6,99	7,17
	0,01	5,70	6,98	7,80	8,42	8,91	9,32	9,67	9,97	10,24	10,48
6	0,05	3,46	4,34	4,90	5,30	5,63	5,90	6,12	6,32	6,49	6,65
	0,01	5,24	6,33	7,03	7,56	7,97	8,32	8,61	8,87	9,10	9,30
7	0,05	3,34	4,16	4,68	5,06	5,36	5,61	5,82	6,00	6,16	6,30
	0,01	4,95	5,92	6,54	7,01	7,37	7,68	7,94	8,17	8,37	8,55
8	0,05	3,26	4,04	4,53	4,89	5,17	5,40	5,60	5,77	5,92	6,06
	0,01	4,75	5,64	6,20	6,62	6,96	7,24	7,47	7,68	7,86	8,03
9	0,05	3,20	3,96	4,41	4,76	5,02	5,24	5,43	5,59	5,74	5,87
	0,01	4,60	5,43	5,96	6,35	6,66	6,91	7,13	7,33	7,49	7,65
10	0,05	3,15	3,88	4,33	4,65	4,91	5,12	5,30	5,46	5,60	5,72
	0,01	4,48	5,27	5,77	6,14	6,43	6,67	6,87	7,05	7,21	7,35
11	0,05	3,11	3,82	4,26	4,57	4,82	5,03	5,20	5,35	5,49	5,61
	0,01	4,39	5,15	5,62	5,97	6,25	6,48	6,67	6,84	6,99	7,13
12	0,05	3,08	3,77	4,20	4,51	4,75	4,95	5,12	5,27	5,39	5,51
	0,01	4,32	5,05	5,50	5,84	6,10	6,32	6,51	6,67	6,81	6,94
13	0,05	3,06	3,73	4,15	4,45	4,69	4,88	5,05	5,19	5,32	5,43
	0,01	4,26	4,96	5,40	5,73	5,98	6,19	6,37	6,53	6,67	6,79
14	0,05	3,03	3,70	4,11	4,41	4,64	4,83	4,99	5,13	5,25	5,36
	0,01	4,21	4,89	5,32	5,63	5,88	6,08	6,26	6,41	6,54	6,66
15	0,05	3,01	3,67	4,08	4,37	4,59	4,78	4,94	5,08	5,20	5,31
	0,01	4,17	4,84	5,25	5,56	5,80	5,99	6,16	6,31	6,44	6,55
16	0,05	3,00	3,65	4,05	4,33	4,56	4,74	4,90	5,03	5,15	5,26
	0,01	4,13	4,79	5,19	5,49	5,72	5,92	6,08	6,22	6,35	6,45
17	0,05	2,98	3,63	4,02	4,30	4,52	4,70	4,86	4,99	5,11	5,21
	0,01	4,10	4,74	5,14	5,43	5,66	5,85	6,01	6,15	6,27	6,38
18	0,05	2,97	3,61	4,00	4,28	4,49	4,67	4,82	4,96	5,07	5,17
	0,01	4,07	4,70	5,09	5,38	5,60	5,79	5,94	6,08	6,20	6,31
19	0,05	2,96	3,59	3,98	4,25	4,47	4,65	4,79	4,92	5,04	5,14
	0,01	4,05	4,67	5,05	5,33	5,55	5,73	5,89	6,02	6,14	6,25
20	0,05	2,95	3,58	3,96	4,23	4,45	4,62	4,77	4,90	5,01	5,11
	0,01	4,02	4,64	5,02	5,29	5,51	5,69	5,84	5,97	6,09	6,19
24	0,05	2,92	3,53	3,90	4,17	4,37	4,54	4,68	4,81	4,92	5,01
	0,01	3,96	4,55	4,91	5,17	5,37	5,54	5,69	5,81	5,92	6,02
30	0,05	2,89	3,49	3,85	4,10	4,30	4,45	4,60	4,72	4,82	4,92
	0,01	3,89	4,45	4,80	5,05	5,24	5,40	5,54	5,65	5,76	5,85
40	0,05	2,86	3,44	3,79	4,04	4,23	4,39	4,52	4,63	4,73	4,82
	0,01	3,82	4,37	4,70	4,93	5,11	5,26	5,39	5,50	5,60	5,69
60	0,05	2,83	3,40	3,74	3,98	4,16	4,31	4,44	4,55	4,65	4,73
	0,01	3,76	4,28	4,59	4,82	4,99	5,13	5,25	5,36	5,45	5,53
120	0,05	2,80	3,36	3,68	3,92	4,10	4,24	4,36	4,47	4,56	4,64
	0,01	3,70	4,20	4,50	4,71	4,87	5,01	5,12	5,21	5,30	5,37
∞	0,05	2,77	3,31	3,63	3,86	4,03	4,17	4,29	4,39	4,47	4,55
	0,01	3,64	4,12	4,40	4,60	4,76	4,88	4,99	5,08	5,16	5,23

Anexo 3 – Teste de comparação pareada (49)

Número de respostas	Níveis de significância (%)			
	10%	5%	1%	0,1%
5	5	----	----	----
6	6	6	----	----
7	7	7	----	----
8	7	8	8	----
9	8	8	9	----
10	9	9	10	----
11	9	10	11	11
12	10	10	11	12
13	10	11	12	13
14	11	12	13	14
15	12	12	13	14
16	12	13	14	15
17	13	13	15	16
18	13	14	15	17
19	14	15	16	17
20	15	15	17	18
21	15	16	17	19
22	16	17	18	19
23	16	17	19	20
24	17	18	19	21
25	18	18	20	21
26	18	19	20	22
27	19	20	21	23
28	19	20	22	23
29	20	21	22	24
30	20	21	23	25
31	21	22	24	25
32	22	23	24	26
33	22	23	25	27
34	23	24	25	27
35	23	24	26	28
36	24	25	27	29
40	26	27	29	31
44	28	29	31	34
48	31	32	34	36
52	33	34	36	39
56	35	36	39	41
60	37	39	41	44
64	40	41	43	46
68	42	43	46	48
72	44	45	48	51
76	46	48	50	53
80	48	50	52	56
84	51	52	55	58
88	53	54	57	60
92	55	56	59	63
96	57	59	62	65
100	59	61	64	67