



EFEITO DA VELOCIDADE DE HOMOGENEIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE EMULSÕES COSMÉTICAS

EFFECT OF HOMOGENIZATION SPEED ON COSMETIC EMULSION PROPERTIES

V. P. COUTINHO¹, D. B. S. JÚNIOR¹, N. G. O. SANTOS¹, C. A. S. SILVA², R. C. SANTANA^{*,3}

¹ Departamento de Engenharias e Tecnologias, Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo, ES, Brasil

² Petrobrás, Brasil

³ Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil

*Autor correspondente. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil, Fone: +553138994987.

Endereço de E-mail: rejanecastro@gmail.com (R. C. Santana).

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 2017-10-03

Accepted: 2018-02-26

Available online: 2018-06-30

palavras-chave

Emulsões

Rotação

Estabilidade

Reologia

Tamanho de gotas

keywords

Emulsions

Rotation

Stability

Rheology

Droplet size

RESUMO

Creme hidratante é uma emulsão composta por gotas de óleo dispersas em um meio aquoso. O objetivo deste trabalho consiste em avaliar a estabilidade, reologia e tamanho de gotas de emulsões preparadas em três velocidades de rotação (4000, 10000 e 16000 rpm) em um homogeneizador do tipo rotor-estator. Os hidratantes apresentaram comportamento tixotrópico, pseudoplástico (índice de comportamento entre 0,53 e 0,60), viscosidade elevada (entre 181 e 233 mPa.s a 100 s⁻¹) e diâmetro médio de gotas entre 4,79 e 15,98 µm. Emulsões preparadas em menores velocidades apresentaram menor viscosidade e maiores tamanhos de gota, ou seja, o aumento da energia adicionada no processo de homogeneização produziu emulsões com menor tamanho de gotas e maior viscosidade. A elevada viscosidade das emulsões reduz o movimento das gotas e controla os fenômenos de desestabilização, produzindo emulsões estáveis.

ABSTRACT

A Moisturizing cream is an emulsion composed of oil droplets dispersed in an aqueous phase. The objective of the present work is to evaluate the kinetic stability, rheology and droplet size of emulsions produced at three rotation speeds (4000, 10000 and 16000 rpm) in a rotor-stator homogenizer. Emulsions showed thixotropic, pseudoplastic (behavior index between 0.53 and 0.60), high viscosity (between 181 and 233 mPa.s at 100 s⁻¹) and mean droplet size (d_{32}) between 4.79 and 15.98 µm. Emulsions prepared at lower homogenization speeds showed lower viscosity and higher droplet sizes. Increasing energy input in the homogenization process lead to emulsions with smaller droplet size and higher viscosity. The high viscosity of the emulsions reduces droplets movement and controls destabilization phenomena, such as coalescence, producing kinetic stable emulsions without phase separation.

1. INTRODUÇÃO

O termo emulsão trata-se de um sistema heterogêneo constituído por dois ou mais líquidos imiscíveis no qual um se dispersa no outro na forma de pequenas gotículas (MCCLEMENTS, 2005). De acordo com a composição da fase contínua, esses sistemas classificam-se em óleo em água (O/A) ou água em óleo (A/O), ou múltiplas, como o tipo A/O/A ou O/A/O (MUSCHIOLIK, 2007), conforme ilustrado na figura 1.

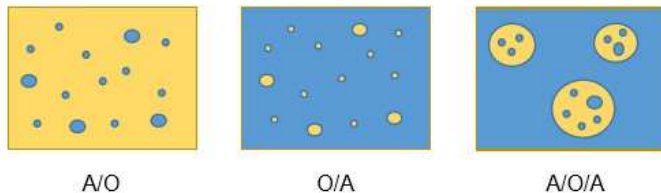


Figura 1 - Diferentes tipos de emulsões (A/O, O/A e A/O/A). Fluidos: (■) água e (■) óleo.

A elevada tensão interfacial entre o óleo e a água que compõem a emulsão resulta em um sistema termodinamicamente instável. A adição de energia, como mecânica, é necessária para a formação e redução do tamanho das gotas, sendo que a estabilidade cinética do sistema pode ser alcançada através da adição de agentes emulsificantes. Surfactantes são substâncias anfipáticas capazes de interpor-se entre as fases dispersa e contínua, diminuindo a tensão interfacial entre as fases e prevenindo mecanismos de desestabilização, como floculação e coalescência (JAFARI, et al. 2008). Emulsificantes não-iônicos, como o Cetareth – 20 (Álcool Ceto Estearílico Etoxilado 20 EO), são amplamente empregados em formulações cosméticas devido à sua compatibilidade com o pH cutâneo, estabilidade frente a diferentes valores de pH e a possibilidade de incorporação de diferentes substâncias ativas (MILAN et al., 2007).

A estabilidade constitui um ponto crítico de sistemas do tipo emulsão, estando associada com a textura e microestrutura do sistema (SANTANA et al., 2013). A estabilidade pode ser caracterizada através da separação de fases, tamanho de gota e viscosidade. Uma emulsão é considerada cineticamente estável quando o número e o tamanho das gotículas da fase interna, por unidade de volume de fase contínua, se mantém constante ao longo do tempo. Logo, isso indica que o valor energético do sistema e sua área interfacial mantem-se constantes (KHAN et al., 2006). Emulsões com tamanho de gota reduzido tem recebido atenção especial devido a sua aplicação na área de encapsulação e “drug delivery” (SAGALOWICZ e LESER, 2010). O aumento da área interfacial entre o óleo e a água aumenta a solubilidade de bioativos, protege os componentes contra oxidação e modifica a adsorção e biodisponibilidade do bioativo adicionado à emulsão (CORTÈS-MUÑOZ et al., 2009; SHAFIQ et al., 2007).

O método de preparação influencia diretamente na formação das gotas das emulsões e em sua estabilidade final. Métodos de emulsificação de baixa energia ocorrem em escoamento laminar e condições de baixa energia, sendo controlado pelas propriedades físico-químicas dos surfactantes e co-surfactantes (FRADETTE et al., 2007; SEEKKUARACHCHI et al., 2006). Já os métodos de alta

energia utilizam dispositivos mecânicos que geram forças intensas capazes de formar gotículas pequenas. Este método é influenciado por parâmetros de processo, como energia mecânica adicionada, tempo de residência, e também pela composição do sistema, como concentração de surfactante e composição das fases polar e apolar (SANTANA et al., 2013).

Os métodos de homogeneização mais comumente empregados em escala industrial são baseados em técnicas de alta energia que envolvem os escoamentos laminar, turbulento e cavitação, simultaneamente. A formação das gotas durante este processo é influenciado principalmente pelas forças cisalhantes turbulentas (FLOURY et al., 2010). No entanto, estes fluxos turbulentos são dificilmente controlados ou gerados de modo uniforme na mistura (GIJSBERTSEN, 2004). Processos de emulsificação de alta podem ser realizados em diferentes tipos de equipamentos, como rotor-estator, alta pressão, ultrassônico e sistema por membranas (JAFARI et al., 2008; KOROLEVA e YURTOV, 2012).

Misturadores de alto cisalhamento do tipo rotor-estator são amplamente utilizados para a preparação da emulsão de cosméticos e outros produtos industriais. Estes misturadores são constituídos por um rotor que gira a alta velocidade dentro de um estator estacionário. À medida que as lâminas giram, o produto é continuamente arrastado para uma extremidade da cabeça de mistura e expelido em alta velocidade através das aberturas do estator. A velocidade diferencial próxima da tolerância entre o rotor e estator gera altos níveis de corte hidráulico, promovendo a rápida mistura e produzindo pequenas gotas nas emulsões (BANASZEK, 2011). Geralmente, quanto maior o cisalhamento aplicado no processo de emulsificação, menores são as gotículas produzidas e, conseqüentemente, mais estável é a emulsão. Porém, o elevado cisalhamento provocado por um excesso de energia podem levar a coalescência das gotículas, afetando a estabilidade (SANTANA et al., 2013; BANASZEK, 2011). A distribuição de tamanho de gota (DTG) em uma emulsão é o resultado da competição entre dois processos opostos: quebra e coalescência entre as gotas.

As condições do processo de homogeneização, como o tempo e a intensidade (velocidade de rotação) de emulsificação e o “design” do rotor-estator são parâmetros controláveis (JAFARI et al., 2008) que devem ser cuidadosamente avaliadas com o intuito de obter emulsões com propriedades desejadas. Desta forma, o presente estudo visa investigar o efeito da velocidade de rotação de um agitador do tipo rotor-estator nas propriedades de um creme hidratante, verificando o seu efeito no comportamento reológico, distribuição do tamanho de gotas, diâmetro médio de gota e estabilidade das emulsões.

2. METODOLOGIA

2.1. Materiais

Os materiais utilizados no preparo da emulsão foram ureia, nipagin, óleo de coco babaçu refinado, essência de lichia e base croda CR2 contendo emulsificante Cetareth 20. Todos os produtos foram adquiridos através da Engetec: Engenharia das Essências (Brasil).

2.2. Preparo das amostras

O creme hidratante, cuja composição está apresentada na Tabela 1, foi preparado através da diluição de base croda CR 2 em água aquecida (90°C), seguida da adição de ureia e nipagin sob agitação magnética por 2 minutos. Na sequência, óleo de coco, água fria e essência de lichia foram adicionados. Por fim, a mistura foi submetida a três velocidades de agitação (400, 10000 e 16000 rpm) por um período de 10 minutos em homogeneizador Ultra Turrax T-25 (IKA, Alemanha), obtendo as emulsões E1, E2 e E3, respectivamente.

Tabela 1 - Porcentagem em massa dos constituintes da amostra.

Componentes	Porcentagem (%)
Base Croda CR 2	8,89
Água Quente	22,3
Uréia	3,55
Nipagin	0,13
Água Fria	44,5
Óleo de coco babaçu refinado	20,1
Essência de Lichia	0,51

2.3. pH e Estabilidade cinética

As medidas de pH das emulsões foram realizadas através do medidor de pH Mpa210 (MS TECNOPON, Brasil). Já a estabilidade cinética foi avaliada em triplicata em provetas de 100 mL, verificando a ocorrência de separação de fases ao longo de 30 dias.

2.4. Reologia

A análise reológica foi realizada 14 dias após o preparo das emulsões em viscosímetro OFIT Model 900 (Estados Unidos). As curvas de escoamento foram obtidas dentro do intervalo de taxas de cisalhamento entre 5 e 300 s^{-1} , em três rampas: em ciclo crescente (subida 1), decrescente (descida) e crescente (subida 2). As análises reológicas para cada ensaio foram realizadas em triplicata. O comportamento em estado estacionário foi avaliado através da curva de subida 2. Já o comportamento tixotrópico foi avaliado através da área compreendida entre as curvas de subida 1 e subida 2.

2.5. Microscopia e tamanho de gota

As emulsões foram visualizadas em microscópio ótico (Leica, Alemanha) 14 dias após o preparo. A análise das imagens de microscopia foi realizada no software livre Image J v1.36b (<http://rsb.info.nih.gov/ij/>). Onde foram obtidos os diâmetros de 100 gotas de 3 imagens distintas para cada condição de homogeneização, obtendo-se a distribuição do tamanho de gotas e o diâmetro médio de Sauter (d_{32}).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. pH e Estabilidade Cinética

O pH das emulsões preparadas a 400, 10000 e 16000 rpm foram 7,71, 7,38 e 7,41, respectivamente. As emulsões não apresentaram separação de fases durante 14 dias de estocagem. Logo, todas as emulsões produzidas foram cineticamente estáveis, independente da rotação aplicada.

3.2. Reologia

Estudos reológicos de cosméticos são utilizados para prever o comportamento de produtos durante o processo de fabricação, transporte, armazenamento e uso pelos consumidores (ESTANQUEIRO et al., 2014; ALMEIDA e BAHIA, 2006). Tais características estão estreitamente relacionadas com a espalhabilidade e aderência sobre a pele (MILAN, 2007; CORRÊA et al., 2005). Portanto, o estudo de características reológicas pode ser utilizado como um meio de seleção entre as diferentes formulações de emulsões cosméticas, contemplando as necessidades técnicas e estéticas desse tipo de produto.

As curvas de escoamento das emulsões em regime estacionário estão apresentadas na Figura 2. O fluido apresentou comportamento pseudoplástico, com tensão residual desprezível. A Figura 3 mostra o decréscimo de viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. O comportamento pseudoplástico é desejável em processos onde a viscosidade durante o escoamento deve ser menor que a viscosidade em repouso, sendo apropriado para produtos de aplicação tópica, nos quais, após cisalhamento, a resistência inicial para a emulsão fluir diminui, refletindo a facilidade de aplicação (MORAIS et al., 2005). Percebe-se também, pela Figura 3, que o aumento da velocidade de agitação durante o processo de homogeneização produziu emulsões mais viscosas, variando de 181 mPa.s a 4000 rpm e 223 mPa.s a 16000 rpm a uma taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} .

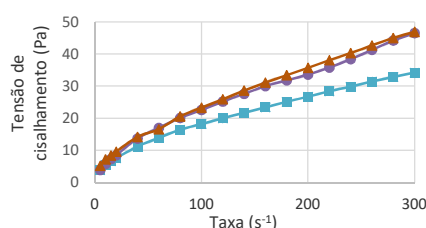


Figura 2 - Curva da escoamento das emulsões preparadas em diferentes velocidades de agitação: 4000 rpm (■), 10000 rpm (●) e 16000 rpm (▲).

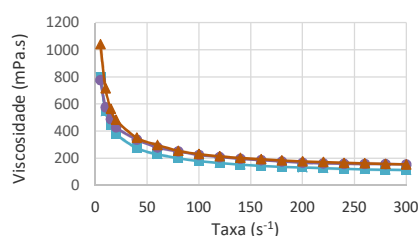


Figura 3 - Viscosidade das emulsões preparadas em diferentes velocidades de agitação: 4000 rpm (■), 10000 rpm (●) e 16000 rpm (▲).

Os parâmetros reológicos das emulsões estão representados na Tabela 2. Os valores de índice de

comportamento (n) variaram entre 0,53 e 0,59, ou seja, são menores que 1, característicos de fluidos pseudoplásticos. O índice de consistência (k) tendeu a aumentar com a velocidade de rotação, ou seja, o incremento na velocidade de rotação para 16.000 rpm provocou um aumento no grau de resistência do produto analisado diante do escoamento, como observado na curva de viscosidade (Figura 3).

Tabela 2 - Parâmetros reológicos das emulsões pseudoplásticas.

Rotação (rpm)	Índice de consistência (k/Pa.s)	Índice de comportamento (n/-)
4000	$1,40 \pm 0,266$	$0,53 \pm 0,0028$
10000	$1,45 \pm 0,0170$	$0,60 \pm 0,00080$
16000	$2,04 \pm 0,119$	$0,55 \pm 0,0016$

Comparando a curva de escoamento em regime transiente (subida 1) e em regime estacionário (subida 2), pode-se avaliar qualitativamente o dependente do tempo. A área entre as curvas representadas pelas duas subidas está apresentada nas Figuras 4, 5 e 6, e na Tabela 3. Todas as emulsões apresentaram características tixotrópicas, com a curva de escoamento em regime transiente superior à curva em regime estacionário. Quanto maior a área compreendida entre as curvas, maior o efeito tixotrópico (STEFFE, 1996; PERRECHIL et al., 2010). Desse modo, a emulsão preparada a uma rotação de 10000 rpm apresentou maior tixotropia. Este fenômeno é resultado da deformação e/ou ruptura de partículas agregadas, diminuindo a resistência ao escoamento e a viscosidade com o tempo (MCCLEMENTS, 2005).

Produtos tixotrópicos tornam-se menos viscosos quando submetidos a uma pressão externa, espalhando-se mais facilmente na região onde são aplicados, e recuperam a viscosidade inicial no momento em que a força de cisalhamento cessa, impedindo que o produto escorra durante o procedimento (MORAIS et al., 2005). O comportamento tixotrópico ocorre devido a uma complexa interação entre as partículas ou moléculas e constitui uma das mais importantes características em cosméticos e produtos farmacêuticos.

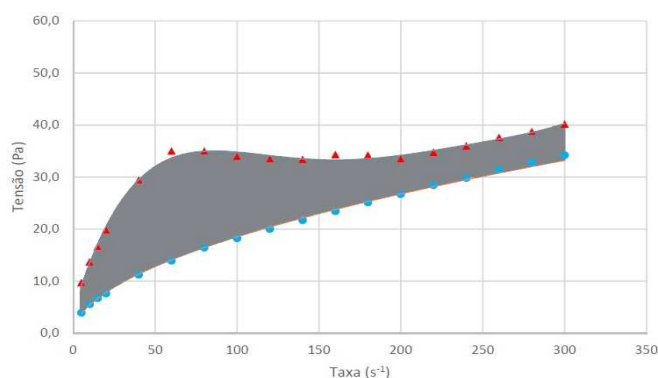


Figura 4 - Área entre as curvas de escoamento da emulsão preparada a 4000 rpm. Curvas: subida 1 (▲) e subida 2 (●).

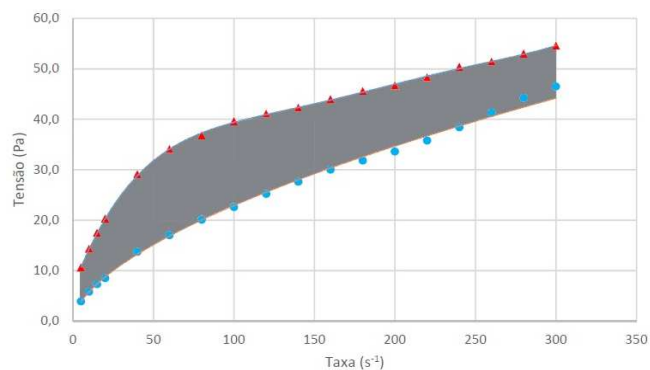


Figura 5 - Área entre as curvas de escoamento da emulsão preparada a 10000 rpm. Curvas: subida 1 (▲) e subida 2 (●).

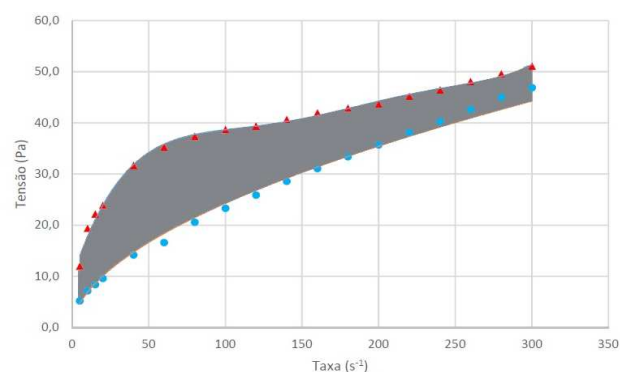


Figura 6 - Área entre as curvas de escoamento da emulsão preparada a 16000 rpm. Curvas: subida 1 (▲) e subida 2 (●).

Tabela 3 - Índice de tixotropia.

Rotação do processo (rpm)	Índice de tixotropia
4000	$2779 \pm 775,3$
10000	$4018 \pm 80,79$
16000	$3446 \pm 232,6$

3.3. Microscopia e tamanho de gota

As micrografias das emulsões estão apresentadas na Figura 7. As emulsões apresentaram gotas de óleo de diferentes tamanhos com elevada polidispersão. Observa-se também a presença de partículas menores de componentes não oleosos utilizados na preparação das emulsões.

Afim de determinar o diâmetro médio das gotas, adotou-se como parâmetro o diâmetro de Sauter (d_{32}), apresentados na Tabela 4. O aumento do grau de agitação do processo de homogeneização diminuiu o tamanho médio de gota de $15,98 \mu\text{m}$ nas emulsões preparadas a 4000 rpm para $4,79 \mu\text{m}$ nas emulsões preparadas a 16000 rpm.

Tabela 4 - Diâmetro médio das gotas, d_{32} (μm)

Rotação do processo (rpm)	D_{32} (μm)
4000	$16,0 \pm 2,96$
10000	$6,30 \pm 2,60$
16000	$4,79 \pm 0,950$

A distribuição do tamanho de gotas (DTG) é um parâmetro importante na caracterização de uma emulsão, pois influencia várias outras propriedades como viscosidade e taxa de coalescência, sendo muitas vezes mais representativa que o

diâmetro médio de gota. A DTG dos cremes hidratantes preparados em diferentes rotações está apresentada na figura 8. Os gráficos de frequência dividem os resultados encontrados em faixas discretas de tamanhos ao longo do eixo horizontal. A altura das barras verticais corresponde ao percentual de frequência das gotas em cada faixa.

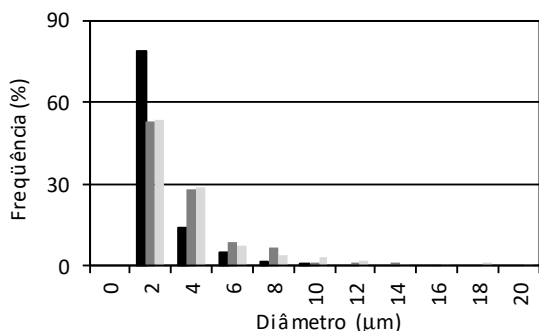


Figura 8 - Distribuição de tamanho de gotas para o processo de 4000 rpm (■), 10000 rpm (■) e 16000 rpm (■).

O aumento da velocidade de rotação não só diminuiu o tamanho médio das gotas, como também produziu uma maior frequência de gotas menores. Emulsões preparadas a 16000 rpm apresentaram cerca de 80% das gotas com 2 µm e uma pequena porcentagem de gotas entre 4 e 10 µm. Tais emulsões também apresentaram elevada viscosidade e maior índice de consistência. A elevada estabilidade pode ser atribuída às elevadas viscosidades encontradas em emulsões de gotas pequenas (HELLESO et al., 2015). Emulsões homogeneizadas com menor energia apresentaram uma pequena fração de gotas entre 10 e 20 µm. Apesar da pequena porcentagem de gotas grandes, a ampla DTG pode favorecer os mecanismos de desestabilização, pois o movimento de decantação ou flotação das gotas grandes aumenta o choque com as gotas pequenas e, conseqüentemente, a coalescência destas gotas. A DTG poderá também ser utilizada como indicador da estabilidade de emulsões, quando medida em função do tempo (SJÖBLOM et al., 2003). Apesar da ausência de separação de fases nas emulsões preparadas em menor velocidade de rotação, a ampla DTG afeta o processo de solubilização e liberação de bioativos que poderiam ser veiculados nestas emulsões.

4. CONCLUSÕES

O aumento da velocidade de rotação no processo de homogeneização provocou mudanças significativas nas propriedades do creme hidratante. O aumento da velocidade de rotação resultou em emulsões com maior viscosidade, já que o incremento de energia no processo de homogeneização produziu sistemas com um menor diâmetro médio de gota e uma maior frequência de gotas de tamanho reduzido. Além disso, as emulsões apresentaram elevada pseudoplasticidade e tixotropia, sendo este comportamento reológico desejado em emulsões cosméticas. Todas as emulsões apresentaram-se estáveis, não sendo observada separação de fases devido à elevada viscosidade dos sistemas produzidos. O estudo das propriedades de cremes hidratantes é importante para o desenvolvimento de novos processos e produtos, sendo assim possível adequar os processos e prever o comportamento do produto desde o processamento até o seu uso pelo consumidor.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, I. F.; BAHIA, M.F. Evaluation of the physical stability of two oleogels. *International Journal of Pharmaceutics*, v.327, n.1-2, p.73- 77, 2006.
- BANASZEK, C. Mixing fine emulsions. *NutraCos Cosmetics*, 2011.
- CORRÊA, N. M.; JÚNIOR, F. B. C.; IGNÁCIO, R.F.; LEONARDI, G.R. Rheologic behavior of different hydrophilic gels. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas.*, v.41, n.1, p.73- 78, 2005.
- ESTANQUEIRO, M. et al. Characterization and stability studies of emulsions systems containing pumice. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, v.50, n.2, 2014.
- FLOURY, J.; DESRUMAUX, A.; LARDIÈRES, J. Effect of high-pressure homogenization on droplet size distributions and rheological properties of model oil-in-water emulsions. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v.1, p.127–134, 2000.
- FRADETTE, L.; BROCARD, B.; TANGUY P. A. Comparison of mixing technologies for the production of concentrated emulsions. *Chemical Engineering Research and Design*, v.85, p.1553-1560. 2007.
- GIJSBERTSEN, A. J.; PADT, A. VAN D. E. R.; BOOM, R. M. Status of crossflow membrane emulsification and outlook for industrial application, *Journal Membrane Science*. v. 230, p.149–159, 2004.
- HELLESØ, S. M.; ATTEN, P.; BERG, G.; LUNDGAARD, L. E. Experimental study of electrocoalescence of water drops in crude oil using near - infrared camera. *Experiments in Fluids*, v. 201, p.56-122. 2015.
- JAFARI, S. M.; ASSADPOOR, E; He, Y.; BHANDARI, B. Re-coalescence of emulsion droplets during high-energy emulsification. *Food Hydrocolloids*, v.22, p.1191–1202. 2008.
- KHAN, A. Y.; TALEGAONKAR, S.; IQBAL, Z.; AHMED, F. J.; KHAR, R. K. Multiple emulsions: an overview. *Current Drug Delivery*, v.3, p. 429-43, 2006.
- KOROLEVA, M. Y.; YURTOV, E. V. Nanoemulsions: the properties, methods of preparation and promising applications. *Russian Chemical Reviews*, v.81,p.21–43. 2012.
- MCCLEMENTS, D. J. Food emulsions: principles, practice, and techniques. Washington: CRC Press. 2005
- MILAN, A. L. K.; MILÃO, D.; SOUTO, A. A.; CORTE, T. W. F. Estudo da hidratação da pele por emulsões cosméticas para xerose e sua estabilidade por reologia. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, São Paulo, SP, v. 43, n. 4, Oct./Dec. 2007.
- MORAIS, G. G.; SANTOS, O. D. H.; MASSON, D. S.; OLIVEIRA, W. P.; ROCHA FILHO, P. A. Development of O/W emulsions with annatto oil (Bixa orellana) containing liquid crystal. *Journal of Dispersion Science and Technology.*, v.26, n.5, p.591-596, 2005.
- MUSCHIOLIK, G. Multiple emulsions for food use. *Current Opinion in Colloids and Interface Science*, v.12, p. 213-220. 2007.
- PERRECHIL, F. A.; SANTANA, R. C., FASOLIN, L. H., DILVA, C. A. S. CUNHA, R. L. Rheological and structural evaluation of commercial Italian salad

- dressings. *Food Science and Technology*, v. 30, n. 2. p. 477-482. 2010.
- SAGALOWICZ, L.; LESER, M. E. Delivery systems for liquid food products. *Current Opinion in Colloids And Interface Science*, v. 15, p. 61-72. 2010.
- SEEKKUARACHCHI, I. N.; TANAKA, K.; KUMAZAWA, H. Formation and characterization of submicrometer oil-in-water (O/W) emulsions, using high-energy emulsification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.45, p. 372–390, 2006.
- SHAFIQ, S.; SHAKEEL, F.; TALEGAONKAR, S.; AHMAD, F. J.; KHAR, R. K.; ALI M. Development and bioavailability assessment of ramipril nanoemulsion formulation. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v.66, p.227–243. 2007.
- SJÖBLOM, J.; ASKE, N.; AUFLEM, I. H.; BRANDAL, Ø.; HAVRE, T. E.; SAEHER, Ø.; WESTVIK, A.; JOHNSEN, E. E.; KALLEVIK, H. Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high-pressure performance. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.100-102, p. 399–473, 2003.
- STEFFE, J. F. *Rheological methods in food process engineering*. Michigan: Freeman Press. 1996.