

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RICARDO PADILHA VIANNA FILHO

**APLICAÇÃO DE POLISSACARÍDEOS EM EMULSÃO COSMÉTICA:
ANÁLISES REOLÓGICAS**

CURITIBA

2009

RICARDO PADILHA VIANNA FILHO

**APLICAÇÃO DE POLISSACARÍDEOS EM EMULSÃO COSMÉTICA:
ANÁLISES REOLÓGICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Bioquímica, Área de Concentração de Bioquímica e Biotecnologia de Glicocompostos, Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular, Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências – Bioquímica.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Joana Léa Meira Silveira.

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Carmen Lúcia de Oliveira Petkowicz

CURITIBA

2009

TERMO DE APROVAÇÃO

RICARDO PADILHA VIANNA FILHO

APLICAÇÃO DE POLISSACARÍDEOS EM EMULSÃO COSMÉTICA: ANÁLISES REOLÓGICAS

Dissertação aprovada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências – Bioquímica, no Programa de Pós-Graduação em Ciências - Bioquímica, Setor de Ciências Biológicas da Universidade Federal do Paraná, pela seguinte banca examinadora:

Profª Drª Joana Léa Meira Silveira (Orientadora)
Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular – UFPR

Prof Dr David Mitchell
Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular – UFPR

Prof Dr Rilton Alves Freitas
Centro de Ciências da Saúde – UNIVALI

Prof Dr Michel Fleith Otuki
Departamento de Ciências Farmacêuticas – UEPG

Curitiba, 18 de fevereiro de 2008.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por iluminar meu caminho, pela vida e proteção.

A minha família pelo apoio e motivação.

À professora Dr.^a Joana Lea Meira Silveira pela orientação e oportunidade de aprendizado.

À professora Dr.^a Carmen Lúcia de Oliveira Petkowicz pela co-orientação.

As professoras Dr.^a Fany Reicher e Dr.^a Maria Rita Sierakowski, pela dedicação à pesquisa na área de carboidratos vegetais e reologia.

À professora Dr.^a Nery Nishimura de Lima da Pontifícia Universidade Católica do Paraná pelo incentivo à pesquisa científica.

Ao professor Dr. Rilton Alves de Freitas da e a Dr.^a Neoli Lucyszyn pelos ensinamentos de espalhamento de luz.

À professora Nádyá Pesce da Silveira da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela atenção na interpretação dos resultados de espalhamento de luz.

Às técnicas Andréia e Elizangela pelas análises de HPSEC-MALLS/RI.

À coordenação e funcionários do Departamento de Bioquímica pelo empenho e organização.

Aos colegas de laboratório, pelo companheirismo. E aos demais colegas que de uma forma contribuíram no desenvolvimento de trabalho.

Aos amigos do departamento, pelos momentos de descontração.

A empresa “O Boticário”, representada pelo Sr. Carlos Eduardo de Oliveira Praes (Coordenador Técnico) e a toda equipe de tecnologia de cosméticos, que me auxiliaram em grande parte do trabalho.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro.

*Homo liber nulla de re minus quam de morte cogitat;
et ejus sapientia non mortis sed vitae meditatio est.*

Não existe nada em que um homem livre cogite menos que a morte;
Sua sabedoria é meditar não sobre a morte, mas sobre a vida.

Erwin Schrodinger

RESUMO

Muitos polissacarídeos quando adicionados na fase aquosa de emulsões cosméticas O/A podem afetar suas estruturas internas modificando suas características de fluxo, estabilidade e aplicabilidade. A avaliação de forma prática e a causa destes efeitos são de extrema importância na cadeia da indústria cosmética, desde a pesquisa e desenvolvimento de produtos até a aceitação pelo consumidor final. Neste estudo a xiloglucana e as galactomanas, obtidas das sementes de *Hymenaea Courbaril* (Glc:Xyl:Gal de 3,3:2,7:1), *Schizolobium parahybae* (Man:Gal de 3,2:1) e *Mimosa Scabrella* (Man:Gal de 1,3:1) respectivamente, e mais três exopolissacarídeos comerciais a xantana, o hialuronato de sódio e o fucogel, foram adicionados na fase aquosa de uma emulsão cosmética O/A na concentração total de 0,15% isolados e combinados entre si em iguais proporções, dando origem a 14 sistemas emulsificados. O perfil reológico destes sistemas foi caracterizado através de análises de fluxo em cisalhamento contínuo, oscilatórias, de arraste e recuperação e dinâmicas termo-mecânicas (ADTM). As amostras foram avaliadas no período de 24 horas, 15 dias e 20 dias após o preparo das emulsões. As curvas de fluxo de todas as formulações analisadas foram ajustadas ao modelo Herschel–Bulkley e exibiram comportamento pseudoplástico. O valor do limite de escoamento das emulsões aumentou com a adição dos polissacarídeos. As emulsões (HNa) e (FG) contendo hialuronato de sódio e fucogel respectivamente apresentaram baixa tixotropia quando comparadas as demais. As respostas reológicas foram influenciadas pelos diferentes polissacarídeos e pelas diferentes misturas utilizadas. De modo geral os polissacarídeos aumentaram a estabilidade das emulsões em relação ao tempo e aumentaram o valor do módulo elástico (G'). As amostras apresentaram um espectro mecânico característico de emulsão com alta força estrutural interna, e características viscoelásticas com recuperação parcial da deformação de ~55% quando submetidas a tensão de 2,5 Pa. Na tensão de 5,0 Pa a emulsão controle sem adição de polissacarídeo apresentou baixa recuperação, elevada compliança, fratura e fluxo. As amostras (GMSP + XT), (GMMS + XT), (XG) e (GMSP + XT + XG) contendo galactomanana *Schizolobium parahybae* + xantana, galactomanana de *Mimosa Scabrella* + xantana, xiloglucana de *Hymenaea Courbaril* e galactomanana *Schizolobium parahybae* + xantana + xiloglucana respectivamente, apresentaram os menores valores de compliança. As amostras CONTROLE, XG, GMMS + XT, GMSP + XT foram submetidas às ADTM, então foi confirmado que as emulsões preparadas são do tipo O/A, e estáveis em relação ao resfriamento e aquecimento. A amostra GMSP + XT apresentou o maior ponto de amolecimento em $T = 28,5$ °C. Estes resultados mostram que ocorre interação sinérgica entre as galactomananas e a xantana neste sistema complexo, podendo esta interação reduzir custos de produção. Através de análises de espalhamento de luz dinâmico foram determinadas as distribuições dos raios hidrodinâmicos R_h dos polissacarídeos isolados xiloglucana, galactomananas, xantana, do surfactante aniônico cetilfosfato de potássio (CFP) e destes polissacarídeos misturados com CFP. Foi observada a agregação no sistema xiloglucana–CFP, mas não nos sistemas galactomananas–CFP, sugerindo que isso pode ser um motivo para o aumento no valor dos parâmetros reológicos no sistema emulsificado contendo xiloglucana, quando comparado aos outros sistemas contendo os demais polissacarídeos isolados.

ABSTRACT

When added in aqueous phase of cosmetic emulsions O/A, many polysaccharides can affect their internal structures by modifying its characteristics of flowing, stability and applicability. Both the practical assessment and the cause of these effects are extremely important in cosmetics industry chain, from researching and development of the product to its acceptance by the final consumer. In this study, xyloglucan and galactomannans obtained from seeds of *Hymenaea Courbaril* (Glc:Xyl:Gal de 3,3:2,7:1), *Schizolobium parahybae* (Man:Gal de 3,2:1) and *Mimosa Scabrella* (Man:Gal de 1,3:1) respectively, as well as three more commercial exopolysaccharides, xanthan, sodium hyaluronate and fucogel, were added in aqueous phase of a cosmetic emulsion O/A in a total concentration of 0,15%, isolated and mixed together in equal proportions, which gave rise to 14 emulsified systems. The rheological profile of these systems was characterized through the following analyses: flowing in continuous share, oscillatory, creep and recovery, and dynamical thermo-mechanical analysis (DTMA). The samples were evaluated in periods of 24 hours, 15 days and 20 days after the emulsion had been prepared. The flow curves of all tested formulations were adjusted to the Herschel-Bulkley model and exhibited pseudoplastic behavior. The value of the yield stress of emulsion was increased by the addition of polysaccharides. The emulsions (HNa) and (FG) containing sodium hyaluronate and fucogel respectively, showed low thixotropy when they were compared to the other systems. The rheological responses were influenced by the different polysaccharides and the various mixtures used. Generally, the polysaccharides not only increased the stability of emulsions in relation to time but also increased the value of elastic modulus (G'). The samples showed a mechanical spectrum that is characterized in high-strength internal structure emulsion, besides viscoelastic characteristics with partial recovery of the deformation of ~ 55% when subjected to stress of 2,5 Pa. The emulsion CONTROL without the addition of polysaccharide showed low recovery, high compliance, fracture and flow at 5.0 Pa. The samples (GMSP + XT), (GMMS + XT), (XG) and (GMSP + XT + XG) containing galactomannan from *Schizolobium parahybae* + xanthan, galactomannan from *Mimosa Scabrella* + xanthan, xyloglucan from *Hymenaea Courbaril* and galactomannan from *Schizolobium parahybae* + xanthan + xyloglucan respectively, showed the lowest values of compliance. The samples CONTROL, XG, GMMS + XT, GMSP + XT were submitted to DTMA, then it was confirmed that the prepared emulsions were O/A type and they were stable on cooling and heating. The sample GMST + XT showed the highest softening point at $T=28,5^{\circ}\text{C}$. These results showed that synergistic interaction occurs between xanthan and galactomannans in this complex system and this interaction may reduce production costs. The distribution of hydrodynamics radius R_h of isolated polysaccharides xyloglucan, galactomannans, xanthan, the anionic surfactant potassium cetylphosphate (CFP) and these polysaccharides mixed with CFP were determined by analysis of dynamic light scattering. It was observed aggregation in the xyloglucan-CFP system, but not in the galactomannans-CFP systems, which suggests this may be a reason for the increased value of rheological parameters in the emulsified system containing xyloglucan in comparison to systems containing the other isolated polysaccharides.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PROCESSOS DE DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES. (a) COALESCÊNCIA; (b) QUEBRA; (c) FLOCULAÇÃO; (d) CREMEAÇÃO.....	26
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PROCESSOS DE ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES O/A POR POLÍMEROS. (A) FORMANÇÃO DE BARREIRAS ENTRE AS GOTÍCULAS, (B) ADSORÇÃO NAS GOTÍCULAS.....	28
FIGURA 3 - ESTRUTURA QUÍMICA DO CETYLFOFATO DE POTÁSSIO.....	30
FIGURA 4 - ESTRUTURA GERAL DAS GALACTOMANANAS.....	33
FIGURA 5 - ESTRUTURA GERAL DAS XILOGLUCANAS.....	36
FIGURA 6 - ESTRUTURA DO HIALURONATO DE SÓDIO	39
FIGURA 7 - ESTRUTURA DA XANTANA	41
FIGURA 8 - ESTRUTURA DO FUCOGEL	43
FIGURA 9 - MODELO DA FORMAÇÃO DE AGRAGADO COMPLEXO DEVIDO A INTERAÇÃO POLÍMERO-SURFACTANTE	44
FIGURA 10 - CADEIAS DE POLÍMEROS LIGADAS ATRAVÉS DE AGREGADOS DE SURFACTANTE, FORMANDO SISTEMAS MAIS ESTRUTURADOS	45
FIGURA 11 - EXPANSÃO DO EMARANHADO PELA ADSORÇÃO VIA CALDA DE UM SURFACTANTE IÔNICO DURANTE A INTERAÇÃO COM UM POLÍMERO NEUTRO.....	45
FIGURA 12 - COMPACTAÇÃO DA CONFIGURAÇÃO DEVIDO À INTERAÇÃO POLIELETRÓLITO - SURFACTANTE DE CARGA OPÓSTA FEITA VIA GRUPO-CABEÇA.....	46
FIGURA 13 - CURVAS TÍPICAS DE FLUÍDOS NÃO-NEWTONIANOS.....	49
FIGURA 14 - DEPENDENCIA DA FREQUENCIA DE EMULSÃO: (A) COM ALTA FORÇA ESTRUTURAL, (B) COM BAIXA FORMAÇÃO DE REDE ESTRUTURAL.....	52
FIGURA 15 - ARRASTE E RECUPERAÇÃO DE (A) CORPO ELÁSTICO, (B) CORPO VISCOSO, (C) CORPO VISCOELÁSTICO.....	53

FIGURA 16 - TESTE DINÂMICO DE CICLO DE TEMPERATURA. (A) EUMULSÃO ESTÁVEL, (B) EMULSÃO INSTÁVEL	54
FIGURA 17 - MODELO DO EQUIPAMENTO UTILIZADO NAS ANÁLISES DE ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO	60
FIGURA 18 - FLUXOGRAMA DO PREPARO DAS EMULSÕES O/A	63
FIGURA 19 - SISTEMA CONE-PLACA.....	64
FIGURA 20 - PERFIL DE VELOCIDADE DURANTE O FLUXO EM CISLHAMENTO CONTÍNUO.....	65
FIGURA 21 - CURVA DE FLUXO DE UM FLUIDO COM LIMITE DE ESCOAMENTO	66
FIGURA 22 - DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE ESCOAMENTO.....	67
FIGURA 23 - ÁREA DE HISTERESE FORMADA POR UM FLUÍDO TEMPO-DEPENDENTE	68
FIGURA 24 - CURVAS DE TENSÃO E DEFORMAÇÃO DE UM MATERIAL VISCOELÁSTICO	68
FIGURA 25 - REPRESENTAÇÃO DO MÓDULO COMPLEXO $ G^* $	69
FIGURA 26 - TESTE DINÂMICO DE VARREDURA DE TENSÃO EM FREQUENCIA CONSTANTE.....	70
FIGURA 27 - TESTE DINÂMICO DE VARREDURA DE FREQUENCIA EM TENSÃO CONSTANTE.....	71
FIGURA 28 - CURVA DE COMPLIANÇA DE ARRASTE E RECUPERAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE UM MATERIAL VISCOELÁSTICO	72
FIGURA 29 - TESTE DINÂMICO DE CLICO DE TEMPERATURA	74
FIGURA 30 - FLUXOGRAMA DA EXTRAÇÃO DOS POLISSACARÍDEOS OBTIDOS DE SEMENTES DE ESPÉCIES NATIVAS BRASILEIRAS.....	75
FIGURA 31 - PERFIL DE ELUIÇÃO DE HPSEC-MALLS. (A) XILOGLUCANA DE <i>Hymenaea courbaril</i> , (B) GALACTOMANANA DE <i>Schizolobium parahybae</i> , (C) GALACTOMANANA DE <i>Mimosa scabrella</i> . () DETECTOR DE ESPALHAMENTO DE LUZ, () DETECTOR DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO.....	78
FIGURA 32 - PERFIL DE ELUIÇÃO DE HPSEC-MALLS. (A) HIALURONATO DE SÓDIO, (B) XANTANA, (C) FUCOGEL. () DETECTOR DE	

ESPALHAMENTO DE LUZ, () DETECTOR DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO	79
FIGURA 33 - GRÁFICO DE ZIMM PARA AS AMOSTRAS DE POLISSACARÍDEOS EXTRAÍDOS DE SEMENTES DE ESPÉCIES NATIVAS. CONCENTRAÇÃO DE 0,32 g/L A 1,0 g/L. (A) XILOGLUCANA DE <i>Hymenaea courbaril</i> , (B) GALACTOMANANA DE <i>Schizolobium parahybae</i> , (C) GALACTOMANANA DE <i>Mimosa scabrella</i>	81
FIGURA 34 - EMULSÕES PREPARADAS COM A ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEO NA CONCENTRAÇÃO DE 0,15% (p/p). (XG) E SEM A ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEO (CONTROLE)	83
FIGURA 35 - ÁREA DE HISTERESES OBTIDA A PARTIR DA CURVA DE FLUXO EM MODO CR DE 0 – 200 s ⁻¹ EM 300 s, 200 s ⁻¹ DURANTE 60s, 200 – 0 s ⁻¹ EM 300 s, A 25°C, APÓS 20 DIAS, PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % m/m)	84
FIGURA 36 - VARREDURA DE TENSÃO EXECUTADA EM MODO CS DE 0 – 100 Pa, 1,00 Hz, A 25°C, APÓS 20 DIAS, PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % m/m). G* MÓDULO COMPLEXO, ÂNGULO DE FASE	88
FIGURA 37 - VARREDURA DE FREQUENCIA EXECUTADA EM MODO CS DE 0,01 – 10,00 Hz, 1,00 Pa, A 25°C, APÓS 20 DIAS, PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % m/m). G' MÓDULO ELÁSTICO, G'' MÓDULO VISCOSO. LEGENDA EM ORDEM DECRESCENTE DE G' EM $\omega = 0,01$ Hz.....	90
FIGURA 38 - CURVA DE ARRASTE E RECUPERAÇÃO EXECUTADA EM MODO CS EM TENSÃO DE 2,50 Pa, A 25°C, APÓS 20 DIAS. AS CURVAS MOSTRAM A VARIAÇÃO DA COMPLIANÇA (J) EM RESPOSTA A TENSÃO APLICADA PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % m/m). TENSÃO MANTIDA CONSTANTE DURANTE 300 s, A RECUPERAÇÃO FOI MONITORADA DURANTE 300 s APÓS A TENSÃO SER REMOVIDA.....	92

- FIGURA 39 - CURVA DE ARRASTE E RECUPERAÇÃO EXECUTADA EM MODO CS EM TENSÃO DE 5,00 Pa, A 25°C, APÓS 20 DIAS. AS CURVAS MOSTRAM A VARIAÇÃO DA COMPLIANÇA (J) EM RESPOSTA A TENSÃO APLICADA PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % m/m). TENSÃO MANTIDA CONSTANTE DURANTE 300 s, A RECUPERAÇÃO FOI MONITORADA DURANTE 300 s APÓS A TENSÃO SER REMOVIDA.....94
- FIGURA 40 - CURVA DE RESFRIAMENTO DE 25 °C ATÉ – 15 °C A 1°C/MIN, APÓS 20 DIAS, PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % m/m). [G*] MÓDULO COMPLEXO96
- FIGURA 41 - CURVA DE AQUECIMENTO DE 15 °C ATÉ 80 °C A 1°C/MIN, APÓS 20 DIAS, PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % m/m). [G*] MÓDULO COMPLEXO99
- FIGURA 42 - ESPECTRO DINÂMICO TERMO-MECÂNICO DO TESTE DE CICLOS DE TEMPERATURA DE -10 °C ATÉ 60 °C A 3,5 °C/MIN, APÓS 20 DIAS, PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % m/m). G' MÓDULO ELÁSTICO, G'' MÓDULO VISCOSO..... 100
- FIGURA 43 - ESPECTRO DINÂMICO TERMO-MACÂNICO DO TESTE DE CICLOS DE TEMPERATURA DE -10 °C ATÉ 60 °C A 3,5 °C/MIN, APÓS 20 DIAS, PARA ASEMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEO E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15% P/P) G' MÓDULO ELÁSTICO, G'' MÓDULO VISCOSO 101
- FIGURA 44 - DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETRO HIDRODINÂMICO (d_H) OBTIDA PELA ANÁLISE NNLS PARA O CFP EM ÁGUA DEIONIZADA, $c_{CFP} = 0,04\%$ (P/P). MEDIDAS REALIZADAS A 25 °C E $\theta = 90^\circ$ 102
- FIGURA 45 - DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETRO HIDRODINÂMICO (d_H) OBTIDA PELA ANÁLISE NNLS, MEDIDAS REALIZADAS A 25 °C E $\theta = 90^\circ$: (A) XILOGLUCANA DE *Hymenaea courbarii* EM ÁGUA DEIONIZADA, $c_{POLISSACARÍDEO} = 0,1\%$ (P/P). (B) SISTEMA XILOGLUCANA/CFP EM

ÁGUA DEIONIZADA, $C_{\text{POLISSACARÍDEO}} = 0,05\%$ (P/P) E $C_{\text{CFP}} = 0,02\%$
(P/P).....103

FIGURA 46 - DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETRO HIDRODINÂMICO (d_H) OBTIDA PELA ANÁLISE NNLS, MEDIDAS REALIZADAS A 25 °C E $\theta = 90^\circ$: (A) GALACTOMANANA DE *Schizolobium parahybae* $C_{\text{POLISSACARÍDEO}} = 0,1\%$ (P/P). (B) SISTEMA GALACTOMANANA DE *Schizolobium parahybae*/CFP EM ÁGUA DEIONIZADA, $C_{\text{POLISSACARÍDEO}} = 0,05\%$ (P/P) E $C_{\text{CFP}} = 0,02\%$ (P/P).....104

FIGURA 47 - DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETRO HIDRODINÂMICO (d_H) OBTIDA PELA ANÁLISE NNLS, MEDIDAS REALIZADAS A 25 °C E $\theta = 90^\circ$: (A) GALACTOMANANA DE *Mimosa scabrella* $C_{\text{POLISSACARÍDEO}} = 0,1\%$ (P/P). (B) SISTEMA GALACTOMANANA DE *Mimosa scabrella*/CFP EM ÁGUA DEIONIZADA, $C_{\text{POLISSACARÍDEO}} = 0,05\%$ (P/P) E $C_{\text{CFP}} = 0,02\%$ (P/P).....105

FIGURA 48 - DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETRO HIDRODINÂMICO (d_H) OBTIDA PELA ANÁLISE NNLS, MEDIDAS REALIZADAS A 25 °C E $\theta = 90^\circ$: (A) XANTANA $C_{\text{POLISSACARÍDEO}} = 0,1\%$ (P/P). (B) SISTEMA XANTANA/CFP EM ÁGUA DEIONIZADA, $C_{\text{POLISSACARÍDEO}} = 0,05\%$ (P/P) E $C_{\text{CFP}} = 0,02\%$ (P/P).....107

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CONCENTRAÇÃO E FUNÇÃO DOS INGREDIENTES DAS EMULSÕES O/A PREPARADAS COM ADIÇÃO DE POLISSACRÍDEO (EAP) E SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (CONTOLE).....	62
TABELA 2 - TEOR DE AÇÚCARES TOTAIS E PROTEÍNAS CONTIDO NAS AMOSTRAS OBTIDAS POR EXTRAÇÃO AQUOSA DE SEMENTES DE ESPÉCIES NATIVAS E SUAS RELAÇÕES MONOSSACARÍDICAS ...	77
TABELA 3 - dn/dc, MASSA MOLAR E RAIOS DE GIRO PARA AS AMOSTRAS DE POLISSACARÍDEOS COMERCIAIS E EXTRAÍDOS DE ESPÉCIES NATIVAS, E SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL DAS AMOSTRAS DE POLISSACARÍDEOS DE ESPÉCIES NATIVAS	80
TABELA 4 - LIMITE DE ESCOAMENTO (σ_0) CALCULADO A PARTIR DAS CURVAS DE DEFORMAÇÃO EM FUNÇÃO DA TENSÃO DE CISALHAMENTO EM MODO CS, 0,0 – 70 Pa, A 25 °C, PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % m/m)	85
TABELA 5 - ÍNDICE DE COMPORTAMENTO DE FLUXO (n) – ADIMENSIONAL, COEFICIENTE DE CONSISTÊNCIA (K) – Pa.s ⁿ E COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (R ²), OBTIDOS PELO AJUSTE DO REOGRAMA AO MODELO HERSCHEL-BULKLEY: $\sigma = \sigma_0 + K\dot{\gamma}^n$, PARA AS EMULSÕES O/A SEM A ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM A ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % m/m), A 25 °C.....	86
TABELA 6 - ÁREA DE HISTERESES OBTIDA, APÓS 24 HORAS, 15 DIAS E 20 DIAS, PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % m/m)	89
TABELA 7 - VALORES DO MÓDULO ELÁSTICO G' NA RVL E DA TENSÃO CRÍTICA σ_c OBTIDOS NA VARREDURA DE TENSÃO DE 0 – 100 PA, NA FREQUENCIA DE 1,00 Hz, 25 °C,- APÓS 24 HORAS, 15 DIAS E 20 DIAS, PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE	

POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % m/m)	91
TABELA 8 - VALORES DO MÓDULO ELÁSTICO G' , MÓDULO VISCOSO G'' E VISCOSIDADE COMPLEXA $*$, MEDIDOS NA FREQUENCIA DE 1,00 Hz,- APÓS 24 HORAS, 15 DIAS E 20 DIAS, PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % m/m)	93
TABELA 9 - VALORES DA COMPLIANÇA MÁXIMA J_{MAX} EM PERÍODO DE ARRASTE DE 300 s SOB TENSÃO DE 2,5 Pa, E RECUPERAÇÃO γ_E/γ_{MAX} EM PERÍODO DE RECUPERAÇÃO DE 300 s SOB TENSÃO NULA, PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % m/m), APÓS 24 HORAS, 15 DIAS E 20 DIAS.....	95
TABELA 10 - VALORES DA COMPLIANÇA MÁXIMA J_{MAX} EM PERÍODO DE ARRASTE DE 300 s SOB TENSÃO DE 5,00 Pa, E RECUPERAÇÃO γ_E/γ_{MAX} EM PERÍODO DE RECUPERAÇÃO DE 300 s SOB TENSÃO NULA, PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % m/m), APÓS 24 HORAS, 15 DIAS E 20 DIAS.....	97
TABELA 11 - ANÁLISE CUMULANTE E NNLS, RAO HIDRODINÂMICO R_h , ÍNDICE DE POLIDISPERSÃO, $G(d)$ MAIOR PROPORÇÃO DE CONTRIBUIÇÃO NA INTENSIDADE DO MODO DE RELAXAÇÃO PREDOMINANTE	108

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

- θ – ângulo de detecção de luz espalhada
 δ – ângulo de fase (°)
 λ_0 – comprimento de onda (nm)
 k_B – constante de Boltzmann
 γ – deformação
 ω – frequência angular (rad/s)
 σ_0 – limite de escoamento (Pa)
 $\dot{\gamma}$ – taxa de cisalhamento (s⁻¹)
 Γ – taxa de decaimento (s⁻¹)
 σ – tensão de cisalhamento (Pa)
 η – viscosidade dinâmica (Pa.s)
 $[\eta]$ – viscosidade intrínseca (ml/g)
 η^* – viscosidade complexa (Pa.s)
A/O – água em óleo
 A_2 – segundo coeficiente viria
ADTM – análises dinâmicas termomecânicas
AFM – microscopia de força atômica
AH – ácido hialurônico
 C_{10} TAB – surfactante catiônico brometo de deciltrimetilamonio
CD – deformação controlada
CFP – surfactante aniônico cetilfosfato de potássio
CONTROLE – emulsão sem adição de polissacarídeos
CR – taxa de cisalhamento controlada
CS – tensão de cisalhamento controlada
 $C_x(H_2O)_y$ – notação geral de hidratos de carbono
 d_H – diâmetro hidrodinâmico
 \mathcal{L} – coeficiente de difusão translacional (cm².s⁻¹)
EAP – emulsões com a adição dos polissacarídeos
 f – frequência (Hz)

FG – emulsão com adição de fucogel

Fuc – unidade de fucose

G^* – módulo complexo (Pa)

G' – módulo elástico (Pa)

G'' – módulo viscoso (Pa)

Gal – unidade de galactose

GalA – unidade de ácido galacturônico

GC-FID – cromatografia gasosa acoplada a detector por ionização de chama

Glc – unidade de glucose

GlcA – unidade de ácido glucorônico

GlcNAc – unidade de N-acetilglucosamina

GMMS – emulsão com adição de galactomanana de *Mimosa scabrella* (bracatinga)

GMMS + XT – emulsão com adição de galactomanana de *Mimosa scabrella* + xantana

GMSP – emulsão com adição de galactomanana de *Schizolobium parahybae* (Guapuruvu)

GMSP + XT – emulsão com adição de galactomanana de *Schizolobium parahybae* + xantana

GMSP + XT + FG – emulsão com adição de galactomanana de *Schizolobium parahybae*, xantana, fucogel

GMSP + XT + HNa – emulsão com adição de galactomanana de *Schizolobium parahybae* + xantana + hialuronato de sódio

GMSP + XT + XG – emulsão com adição de galactomanana de *Schizolobium parahybae* + xantana + xiloglucana de *Hymenaea courbaril*

HNaE – emulsão com adição de hialuronato de sódio

HPSEC – cromatográfica por exclusão estérica de alta pressão

J – compliança (Pa^{-1})

K – coeficiente de consistência ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$)

K^* – parâmetro óptico

M/G – razão molar entre manose e galactose de galactomananas

MALLS – detector espalhamento de luz laser multiângulos

Man – unidade de manose

M_w – massa molar ponderal média em peso (g/mol)

n – índice de comportamento de fluxo

O/A – óleo em água

q – vetor de onda (cm^{-1})

R – intensidade de luz espalhada

R^2 – coeficiente de determinação

r_g^2 – raio de giro (nm)

R_h – raio hidrodinâmico

RI – detector de índice de refração

rpm – rotações por minuto

RVL – região viscoelástica linear

T – temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

T – temperatura absoluta (K)

t – tempo

UV – ultravioleta

XG – emulsão com adição de xiloglucana de *Hymenaea courbaril* (jatobá)

XG + FG – emulsão com adição de xiloglucana de *Hymenaea courbaril* + fucogel

XG + HNa – emulsão com adição de xiloglucana de *Hymenaea courbaril* + hialuronato de sódio

XG + XT – emulsão com adição de xiloglucana de *Hymenaea courbaril* + xantana

XT – emulsão com adição de xantana

Xyl – unidade de xilose

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
1.1 OBJETIVO GERAL.....	21
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
2. REVISÃO DE LITERATURA	22
2.1 FORMULAÇÕES COSMÉTICAS E A INDÚSTRIA	22
2.2 EMULSÕES	24
2.2.1 Estabilidade de emulsões.....	25
2.2.1.1 Estabilizantes e emulsificantes poliméricos naturais	27
2.2.1.2 Surfactantes	29
2.3 POLISSACARÍDEOS	30
2.3.1 Galactomananas	33
2.3.2 Xiloglucanas	35
2.3.3 Hialuronato de sódio.....	38
2.3.4 Xantana	40
2.3.5 Fucogel.....	42
2.4 INTERAÇÃO ENTRE POLISSACARÍDEOS E SURFACTANTES	44
2.5 REOLOGIA APLICADA NA ANÁLISE DE EMULSÕES	47
3. MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1 ORIGEM DAS SEMENTES E POLISSACARÍDEOS COMERCIAIS	55
3.2 EXTRAÇÃO DOS POLISSACARÍDEOS DE ESPÉCIES NATIVAS	55
3.5 MÉTODOS ANALÍTICOS QUÍMICOS E FÍSICO-QUÍMICOS	56
3.5.1 Quantificação de carboidratos e proteínas	56
3.5.2 Determinação da composição monossacarídica	57
3.5.2.1 Hidrólises ácidas totais.....	57
3.5.2.2 Redução e acetilação dos produtos resultantes do processo de hidrólise	57
3.5.3 Análise cromatográfica por exclusão estérica de alta pressão com detecção de índice de refração e espalhamento de luz laser multiângulos (HPSEC-MALLS/RI) ..	58
3.5.4 Determinação do índice de refração diferencial dn/dc.....	58
3.5.5 Determinação da massa molar.....	58
3.5.6 Espalhamento de luz dinâmico.....	59
3.6 PREPARO DAS EMULSÕES (O/W)	62

3.7 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS	63
3.7.1 Análises de fluxo em cisalhamento contínuo.....	64
3.7.1.2 Curva de fluxo	65
3.7.1.3 Limite de escoamento (σ_0).....	66
3.7.1.3 Tixotropia.....	67
3.7.2 Análises oscilatórias	68
3.7.2.1 Varredura de tensão.....	70
3.7.2.2 Varredura de frequência.....	71
3.7.3 Teste de arraste e recuperação	71
3.7.4 Análises dinâmicas termomecânicas (ADTM)	73
3.7.4.1 Análise do ponto de congelamento	73
3.7.4.2 Análise do ponto de amolecimento.....	73
3.7.4.3 Análise de ciclo.....	74
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	75
4.1 ISOLAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS POLISSACARÍDEOS	75
4.1.1 Extração e purificação dos polissacarídeos de espécies nativas	75
4.1.2 Análises químicas dos polissacarídeos de espécies nativas.....	76
4.1.3 Análise de homogeneidade e determinação da massa molar	77
4.2 SISTEMAS EMULSIFICADOS OBTIDOS A PARTIR DA ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS	82
4.3 ANÁLISES REOLÓGICAS DAS EMULSÕES O/A	83
4.3.1 Análises de fluxo em cisalhamento contínuo.....	84
4.3.2 Análises dinâmicas oscilatórias.....	89
4.3.3 Análise de arraste e recuperação.....	93
4.3.4 Análises dinâmicas termomecânicas (ADTM)	98
4.4 AVALIAÇÃO DA INTERAÇÃO POLISSACARÍDEO-SURFACTANTE	101
5. CONCLUSÕES	110
REFERÊNCIAS	112

1. INTRODUÇÃO

Sistemas contendo polissacarídeos despertam os interesses de cientistas e tecnologistas de diversas áreas do conhecimento, devido a suas características estruturais, propriedades reológicas e aplicabilidade.

Investigações prévias realizadas pelo Grupo de Química de Carboidratos Vegetais da UFPR sobre as características estruturais e físico-químicas de polissacarídeos e dos seus mecanismos de interação, forneceu o conhecimento das potenciais aplicações destas macromoléculas extraídas de espécies nativas brasileiras. Este conhecimento aliado à tendência global do uso de produtos derivados de plantas e obtidos por processos biotecnológicos, por razões ecológicas, mostraram a importância da busca por novas fontes de polissacarídeos e da avaliação de propriedades específicas na incorporação destas substâncias em sistemas complexos, visto que, a diversidade estrutural destas biomoléculas as tornam materiais versáteis para serem usados em diversas aplicações.

Especificamente na indústria cosmética, existe uma demanda cada vez maior por matérias-primas de origem natural que confirmam ao produto as propriedades desejadas em termos de vantagens, benefícios e características físicas, sensoriais, visuais, funcionais e de compatibilidade com a pele e outros componentes da formulação. O conhecimento do efeito causado por estes biopolímeros nas propriedades reológicas em um produto específico, torna possível estabelecer uma ligação entre suas características físicas, químicas, sensoriais e sua utilização racional e funcional na indústria. Também a diversidade estrutural e propriedades físico-químicas dos polissacarídeos fornecem uma alternativa para selecionar os materiais apropriados para o desenvolvimento e melhoria de novos produtos.

Neste trabalho de análises reológicas de polissacarídeos em emulsões cosméticas avaliou-se a dinâmica das interações entre biomacromoléculas e o comportamento sob tensão de materiais moles. Materiais moles como emulsões, tecidos biológicos, géis e suspensões possuem uma estrutura muito complexa. Eles diferem de simples fluídos que dissipam energia através do fluxo viscoso ou de simples sólidos que armazenam energia elástica, características estas que estão relacionadas à suas estruturas.

1.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o efeito nas propriedades reológicas de uma emulsão óleo em água pela adição de galactomananas, xiloglucanas e os exopolissacarídeos xantana, hialuronato de sódio e fucogel, isolados e combinados, para avaliar seus potenciais usos na indústria e analisar a interação entre polissacarídeo e o surfactante aniônico cetil fosfato de potássio.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Extrair e purificar as galactomananas das sementes de *Schizolobium parahybae* e *Mimosa. scabrella*;
- Extrair e purificar a xiloglucana das sementes de *Hymenaea. courbaril*;
- Analisar o teor de açúcar, de proteínas, e a composição monossacarídica e a massa molar destes biopolímeros;
- Preparar emulsões óleo-em-água (O/A), incorporando na fase aquosa os polissacarídeos extraídos de espécies nativas (galactomananas e xiloglucana), comerciais (xantana, hialuronato de sódio, fucogel) e sistemas binários e ternários formados entre eles;
- Caracterizar o comportamento apresentado pelos sistemas complexos formados, por métodos reológicos em fluxo de cisalhamento contínuo, oscilatórios, de arraste e recuperação e dinâmicos termo-mecânicos;
- Avaliar o potencial dos polissacarídeos extraídos de espécies nativas para aplicação em formulações cosméticas;
- Analisar a interação entre os polissacarídeos (xiloglucana, galactomananas e xantana) e o surfactante aniônico cetilfosfato de potássio (CFP) através da técnica de espalhamento de luz dinâmico;

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 FORMULAÇÕES COSMÉTICAS E A INDÚSTRIA

A Indústria Brasileira de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos apresentou uma grande evolução nos últimos 12 anos, tendo passado de um faturamento líquido de R\$ 4,9 bilhões em 1996 para R\$ 19,6 bilhões em 2007. Vários fatores têm contribuído para este crescimento do setor, dentre os quais podem ser destacados: a participação crescente da mulher brasileira no mercado de trabalho; a utilização de tecnologia de ponta e o conseqüente aumento da produtividade, favorecendo os preços praticados pelo setor; o lançamento constante de novos produtos atendendo cada vez mais às necessidades do mercado; aumento da expectativa de vida, o que traz a necessidade de conservar uma impressão de juventude. O Brasil ocupa a terceira colocação no mercado mundial deste segmento, e conta com 1635 empresas atuantes, sendo que 15 empresas dominam 70% do mercado (GONÇALVES, 2008).

Um produto cosmético é referido como qualquer substância ou preparação dirigida para aplicação em qualquer superfície externa do corpo humano, ou nos dentes ou mucosa bucal totalmente ou principalmente com o propósito de limpeza, aromatização, proteção, mudança em sua aparência, combate ao odor corpóreo e transpiração, exceto quando o tratamento e prevenção de doenças for o único propósito. Novos ingredientes para formulações cosméticas podem ser encontrados no mar e nas plantas. O uso de moléculas naturais derivadas de plantas em formulações cosméticas esta em crescimento e oferecem um amplo campo para pesquisas (ABURJAI; NATSHEH, 2003).

A demanda por ingredientes multifuncionais na indústria cosmética fez surgir novos produtos que atuem não apenas como espessantes ou modificadores de reologia, mas também possam conferir benefícios adicionais nas formulações como o controle de fluxo, formulações claras, compatibilidade com outros ingredientes, espessamento sinérgico, ganho nas propriedades estéticas, melhoria nos efeitos sensoriais, favorável relação custo-benefício e valor agregado (FORSTER; HERRINGTON, 1998; SAHRE, 2006; JACKWERT; WEICHOL, 2006). Estas qualidades devem estar também relacionadas com a biocompatibilidade,

biodegradabilidade e não toxicidade. Os polissacarídeos por atenderem estes pré-requisitos vêm sendo amplamente utilizados como matéria-prima com diversas funções neste setor industrial (BAIS *et al.*, 2005)

Dentre as preparações cosméticas, as emulsões tiveram um rápido desenvolvimento devido aos avanços tecnológicos e pesquisas em propriedades de matéria-prima (ANCHISI *et al.*, 2001). Devido à dinâmica do mercado de cosméticos, o desenvolvimento de novos produtos deve ser rápido e desta forma, a previsão de estabilidade é geralmente feita pela aceleração das condições de armazenamento. A variação de temperatura é o principal parâmetro usado para induzir alterações químicas e físicas rapidamente as quais são detectadas pela quantificação de alguns componentes ao longo do tempo (GUARATINI; GIANET; CAMPOS, 2006). Para a previsão de vida de prateleira a cinética de degradação química pode ser tratada matematicamente pelo uso da equação de Arrhenius (MAGARI *et al.*, 2004), mas a estabilidade física não é considerada neste caso. Predições baseadas apenas em parâmetros químicos não podem ser totalmente confiáveis especialmente para formulações cosméticas, onde a estabilidade física tem máxima importância, desta forma outros parâmetros devem também ser analisados (GUARATINI; GIANET; CAMPOS, 2006).

Alguns autores demonstraram que as medidas do comportamento reológico são importantes para a avaliação da estabilidade física de emulsões (TADROS, 1992; GASPAR; CAMPOS 2003; ROSSATTO *et al.*, 2003), mas, além disso, a análise dos dados reológicos das matérias-primas e do produto final são também parâmetros que podem ser utilizados como uma ferramenta para o controle de qualidade, processos de manufatura, investigação da liberação de substâncias ativas do veículo e especialmente para avaliar a aplicação e desempenho na pele, consistência, espalhabilidade e propriedades sensoriais (HERRINGTON; FORSTER, 1998; LIPPACHER; MULLER; MADER, 2004; SAHRE, 2006).

A formulação de emulsões cosméticas e farmacêuticas requer um elevado número de análises e ajustes de acordo com os processos e parâmetros químicos. Já é reconhecido que os modelos experimentais tradicionais para o desenvolvimento de formulações complexas estão relacionados a um alto investimento de recursos e tempo (MOSTEFA *et al.*, 2006). Em seu trabalho Mostefa *et al.* (2006) utilizou um modelo experimental tipo peneira, que permitiu restringir o número de testes a serem

realizados e mostrou quais fatores tem maior influência na consistência, no limite de escoamento e pH de emulsões cosméticas.

2.2 EMULSÕES

As emulsões podem ser definidas como misturas heterogêneas, com pelo menos um líquido imiscível disperso em outro, na forma de gotículas com diâmetros geralmente maiores que $0,1 \mu\text{m}$ (MYERS, 1999; KNOLTON, 2006). Estes sistemas possuem baixa estabilidade termodinâmica, que é percebida através de referenciais relevantes como o tempo decorrido para a separação de fases e fenômenos relacionados (TADROS, 1992; MYERS, 1999; MOSTEFA *et al.*, 2006). Dependendo da função de cada fase imiscível no sistema, a emulsão poderá ser descrita como óleo-em-água (O/A) ou água-em-óleo (A/O), onde a primeira fase mencionada representa a fase dispersa e a segunda representa a fase contínua. Na maioria dos casos a água ou uma solução aquosa será um dos líquidos (MYERS, 1999).

De acordo com Myers (1999), as três maiores características das emulsões a serem consideradas são:

Qual das duas fases líquida será a fase contínua e qual será a fase dispersa quando a emulsão se formar?

Quais fatores controlam a estabilidade do sistema?

Quais fatores controlam a reologia muitas vezes complexa dos sistemas emulsificados e como estes podem ser efetivamente controlados?

As emulsões utilizadas em aplicações cosméticas (O/A, A/O) devem satisfazer determinados critérios, tais como: (1) Estabilidade física de longo período sob variadas condições. (2) Consistência adequada para aplicação, agradável sensação na pele, espalhabilidade e efetividade de atividade. (3) Ingredientes seguros efeitos adversos quando em contato com a pele (TADROS 2004).

Existem ainda muitas dúvidas em termos moleculares a respeito do que realmente ocorre e quais as regras que regem a estabilidade e o comportamento reológico das emulsões, visto que ainda não foi desenvolvida uma teoria totalmente aceita que descreva e preveja adequadamente as características de muitas das

formulações complexas encontradas na prática (MYERS, 1999; KNOLTON, 2006). Para Knolton (2006) existe um consenso de que o rearranjo das gotículas é fundamental para as propriedades de fluxo apresentadas pelas emulsões, e em seu trabalho técnicas de medidas reológicas foram correlacionadas com técnicas de microscopia, desta forma foram obtidas informações úteis para o entendimento da estrutura de emulsões.

O grande interesse em emulsões e suas múltiplas aplicações, tem levado a diversos estudos sobre a estrutura e previsão de estabilidade destes sistemas. Estes estudos foram realizados inicialmente em emulsões básicas, compostas por menos de cinco componentes, e se estenderam para emulsões multicomponentes encontradas em produtos cosméticos e alimentos. Desta forma tornando necessário o desenvolvimento de métodos de caracterização para avaliar estes sistemas de ampla complexidade (BERG *et al.*, 2004).

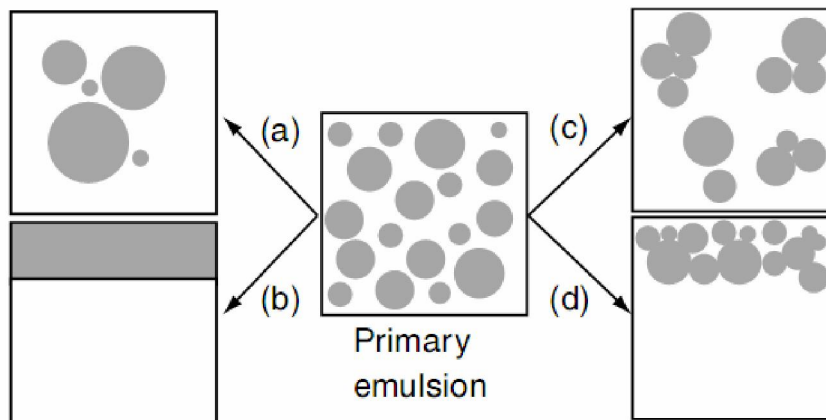
2.2.1 Estabilidade de emulsões

O setor de pesquisa e desenvolvimento de emulsões cosméticas estabelece padrões específicos para o desenvolvimento e produção dos produtos com a finalidade de atender as expectativas de seus clientes pela qualidade. Produtos que apresentem constantemente alta qualidade é o pré-requisito para a boa aceitação do consumidor. Um critério para determinar a qualidade é a estabilidade durante o transporte. Para garantir que a qualidade não seja prejudicada durante o transporte, métodos de avaliação são necessários para detectar mudanças, por exemplo, quando submetidos à tensão mecânica e flutuações de temperatura (BRUMMER; GODERSKY, 1999).

Uma emulsão pode ter sua estrutura alterada de maneiras distintas, dependendo do sistema e das condições que é submetida. Quando duas ou mais gotículas se unem para formar uma gotícula de maior volume e de menor área ocorre o que é chamado de coalescência (MYERS, 1999; TADROS, 2004), a coalescência pode ocasionar mudanças nas propriedades reológicas das emulsões (FORSTER; HERRINGTON 1998, VALDEZ *et al.*, 2006). Todas as gotículas podem coalescer e levar a formação de duas fases separadas e isto representa a verdadeira

perda de estabilidade da emulsão e é chamado de quebra. A floculação ocorre quando as gotículas formam agregados, mas suas identidades individuais são mantidas, este processo é reversível em muitos casos. As gotículas floculadas podem produzir aparentemente duas fases separadas: uma rica em fase dispersa, mas com as suas identidades individuais mantidas, e outra rica em fase contínua com poucas ou sem gotículas presentes, sendo este fenômeno denominado de cremação (MYERS, 1999; VALDEZ *et al.*, 2006). A razão desta separação irá depender especialmente da viscosidade da fase contínua. Se a fase dispersa for a mais densa entre as duas fases, este processo de separação é denominado de sedimentação (MYERS, 1999). Na maioria dos casos ao invés da sedimentação a cremação ocorre, devido à maioria dos óleos apresentarem densidades menores do que da fase contínua aquosa (TADROS, 2004).

Os complexos processos de desestabilização de emulsões estão representados esquematicamente na FIGURA 1, estes podem ocorrer simultaneamente.



FONTE: MYERS 1999

FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PROCESSOS DE DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES. (a) COALESCÊNCIA; (b) QUEBRA; (c) FLOCULAÇÃO; (d) CREMAÇÃO

Conforme descrito acima, a estabilidade representa um risco à medida que o consumidor percebe qualquer desestabilização, o que irá gerar a perda das propriedades da emulsão, o que leva ao dilema na formulação de emulsões de que um sistema instável poderá ser julgado depois de longo intervalo de tempo.

Para conferir propriedades que se mantenham por períodos prolongados às

emulsões, é importante a otimização de formulações e processos (MOSTEFA *et al.*, 2006), devido às características desejadas dependerem das redes associativas formadas pelas estruturas macromoleculares, que são influenciadas pelas interações químicas e físicas entre os componentes da emulsão (TADROS, 1992; RIBEIRO; MORAIS; ECCLESTON 2004; MOSTEFA *et al.*, 2006).

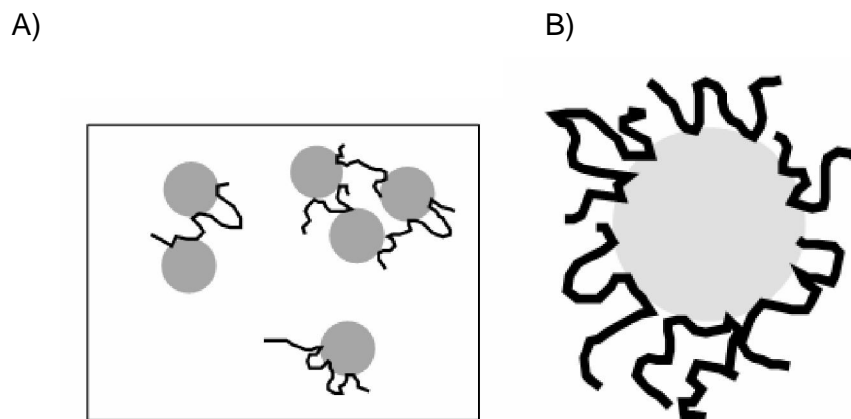
Gaspar e Campos (2003) compararam formulações de protetor solar com diferentes níveis de tixotropia medida através da área de histerese da curva de fluxo, e concluíram que existe um valor ótimo dentre as formulações estudadas que foi de 29042 dina/cm² para este parâmetro onde se atinge maior fator de proteção solar. Os autores também constataram que a alteração da tixotropia durante o armazenamento indica produtos menos estáveis.

Existe uma classe de componentes necessários para gerar emulsões com estabilidade de longo período, chamados de emulsificantes e estabilizantes, dentro desta classe estão os biopolímeros como polissacarídeos e proteínas, e os surfactantes como o cetilfosfato de potássio e o brometo de tetradeciltrimetilamonio (C₁₄TTAB) (ROSENBERG; RON, 1997; MYERS, 1999; RIBEIRO; MORAIS; ECCLESTON, 2004; BAIS *et al.*, 2005; KUNCHEVA *et al.*, 2007; DOLZ; HERNANDEZ; DELEGIDO, 2008). Muitos biopolímeros solúveis e seus derivados modificados são aplicados como formadores de gel, espessantes, retentores de água e agentes estabilizantes e emulsificantes na preparação de produtos estruturalmente estáveis (KUNCHEVA *et al.*, 2007).

2.2.1.1 Estabilizantes e emulsificantes poliméricos naturais

Os biopolímeros formam uma ampla classe de polímeros produzidos por organismos vivos, são abundantes e importantes para a vida. Estas substâncias estão presentes em qualquer organismo e geralmente perfazem a fração majoritária do material celular seco. Os biopolímeros atuam em diferentes e essenciais funções nos organismos, dentre estas funções estão adesão a superfícies a conservação e expressão gênica, catálise, defesa e proteção, entre outras. A matéria viva é capaz de sintetizar uma variedade admirável de polímeros, dentre as quais estão os polissacarídeos (MACGREGOR, 2004).

Os biopolímeros tem extrema utilidade na tecnologia de emulsões, e constituem o principal caminho para a obtenção de sistemas com as características desejadas, e de fato seu uso é essencial para muitos produtos nas indústrias cosmética, alimentícia e outras (MYERS, 1999; DOLZ; HERNANDEZ; DELEGIDO, 2008). A consistência das emulsões pode ser controlada pela adição de modificadores de reologia, como polissacarídeos (TADROS, 2004). Alguns polissacarídeos hidrofílicos como a xantana e as galactomananas, quando dispersos em água produzem soluções viscosas. Quando estas cadeias biopoliméricas hidrofílicas formam redes tridimensionais, através de ligações cruzada químicas ou físicas, capazes de absorver grandes quantidades de água ou fluídos biológicos são formados os hidrogéis (COVIELLO *et al.*, 2007). Desta forma estas substâncias podem ser adicionadas na fase contínua de emulsões do tipo O/A inferindo estabilidade ao sistema (FIGURA 2).



FONTE: MYERS 1999

FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PROCESSOS DE ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES O/A POR POLÍMEROS. (A) FORMAÇÃO DE BARREIRAS ENTRE AS GOTÍCULAS, (B) ADSORÇÃO NAS GOTÍCULAS

As mananas e glucomananas são polissacarídeos utilizados para emulsificar cremes cosméticos O/A e ainda podem apresentar poder emulsificante maior que alguns emulsificantes comerciais como o Arlacel (Monoestearato de glicerila e ácido esteárico etoxilado) (KUNCHEVA *et al.*, 2007). Os polissacarídeos, proteínas e lipopolissacarídeos produzidos por bactérias como *Klebsiella sp.*, *Acinetobacter*

calcoaceticus RAG-1, *Cândida utilis* e *Methanobacterium thermoautotrophium*, estabilizam e emulsificam emulsões O/A usadas na indústria cosmética e alimentícia (ROSEMBERG; RON, 1997). A proteína do soro do leite é utilizada isolada ou combinada com polissacarídeos para formar sistemas emulsificados termodinamicamente mais estáveis evitando a separação de fases. A compatibilidade entre biopolímeros ocorre quando a interação entre os diferentes biopolímeros é energeticamente mais favorável que a interação média entre biopolímeros similares (NAYEBZADEH; MOUSAVI, 2007). Dependendo da estrutura química, estes materiais podem se adsorver fortemente na interface entre a fase dispersa e a fase contínua, esta interação pode reduzir a tensão interfacial e/ou criar uma barreira eletrostática e/ou estérica que atue entre as gotículas. Devido a sua natureza polimérica estes materiais se adsorvem em múltiplos sítios das interfaces, reduzindo as chances de desorção. Além disso, estas macromoléculas podem adicionar estabilidade cinética com aumento da viscosidade do sistema, levando ao retardamento dos fenômenos de coalescência, floculação e cremeação (MYERS, 1999).

2.2.1.2 Surfactantes

O termo surfactante designa substâncias que exibem alguma atividade superficial no limite entre uma fase condensada e uma fase gasosa ou interfacial entre duas fases condensadas. Os surfactantes são substâncias anfifílicas que possuem um domínio polar hidrofílico e um domínio apolar lipofílico. Em solução estas moléculas podem auto associar-se produzindo agregados (SALAGER, 1999).

Os surfactantes se adsorvem nas interfaces e reduzem a tensão interfacial, facilitando a formação de pequenas gotículas com a mínima inserção de energia e uma barreira estabilizadora entre elas. Devido a sua relativa mobilidade na interface, a ação isolada dos surfactantes como estabilizadores efetivos, tem sido questionada (MYERS, 1999). Diferentes tipos de surfactantes são disponíveis, de acordo com o seu domínio hidrofílico, podendo ser catiônico, aniônico, anfóteros e não-iônico (MYERS, 1999; BAIS *et al.*, 2005). Além destes ainda existem os surfactantes poliméricos como a carboximetilcelulose que também podem ser empregados na

indústria cosmética (SALAGER, 1999).

Alguns dos surfactantes encontrados na indústria farmacêutica e cosmética são: cetilfosfato de potássio, estearato de sódio, lauril sulfato de sódio, cloreto de estearil dimetil benzalcônio, álcool estearílico etoxilado e cocoamido sulfo betaína (DE POLO, 1998). O cetilfosfato de potássio (FIGURA 3) é um surfactante aniônico. Baby *et al.* 2008, realizou estudo comparativo entre emulsões formadas com dois tipos de emulsificantes, um aniônico o cetil fosfato de potássio e outro não-iônico o monoestearato de glicerina. A partir de análise de difração de laser e análises da curva de fluxo foi constatado que o emulsificante aniônico gerou sistemas mais viscosos e com gotículas menores, o que é vantajoso para o produto final.

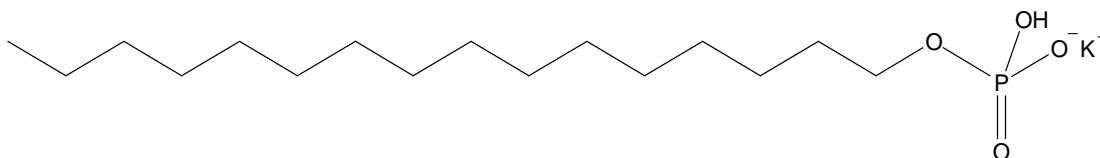


FIGURA 3 – ESTRUTURA QUÍMICA DO CETILFOSFATO DE POTÁSSIO

A adição de compostos como eletrólitos e polímeros pode ter grande influência na ação dos surfactantes (MYERS, 1999; REN *et al.*, 2006). Quando adicionados na fase contínua de emulsões, polissacarídeos e surfactantes agem através de diferentes métodos de estabilização, então o uso simultâneo destes aditivos pode inferir estabilidade ao sistema (BAIS *et al.*, 2005).

2.3 POLISSACARÍDEOS

Os polissacarídeos são poliacetais que contêm átomos de oxigênio ao longo da cadeia polimérica, são formados pela condensação entre o grupo hemiacetal de um monômero contendo um grupo álcool e outro, com a conseguinte perda de água, dando origem a uma ligação glicosídica. As unidades monoméricas dos polissacarídeos, os sacarídeos, são frequentemente chamados de açúcares ou carboidratos devido a sua fórmula molecular $C_x(H_2O)_y$ que representa um hidrato de carbono. Desta forma estes biopolímeros são considerados carboidratos complexos,

que geralmente contém centenas de moléculas de monossacarídeos interligadas por ligações glicosídicas. Os pesos moleculares típicos destas moléculas variam de milhares a milhões (FOX; WHITESELL, 1994). As características estruturais, que essencialmente determinam suas propriedades funcionais, são a identidade química dos monômeros constituintes, e o tipo de ligação glicosídica entre eles. Em relação à identidade química, os polissacarídeos são classificados como homopolissacarídeos quando todos os monômeros são idênticos, e como heteropolissacarídeos quando existem dois ou mais monômeros diferentes. Os polissacarídeos estão presentes na forma livre e também conjugados com outros materiais como lipídeos, peptídeos e proteínas. Geralmente esta conjugação é covalente (BOHINSKI, 1973). É estimado que os polissacarídeos perfaçam mais de 90% da massa de carboidratos amplamente encontrados na natureza (BRUMMER, 2001).

Os polissacarídeos apresentam numerosas vantagens sobre os polímeros sintéticos. Além dos polissacarídeos serem abundantes e prontamente disponíveis, são obtidos a partir de fontes renováveis como algas, plantas e culturas microbianas de cepas selecionadas e produzidas por técnicas de DNA recombinante. Estes biopolímeros têm uma grande variedade de composições e propriedades que dificilmente podem ser mimetizadas em laboratórios químicos.

A facilidade de obtenção faz com que muitos polissacarídeos apresentem menor custo comparados a polímeros sintéticos (NISHINARI; TAKAHASHI, 2003; COVIELLO *et al.*, 2007) e ainda são biodegradáveis e podem ser convertidos em diferentes derivados (RENAUD; BELGACEM; RINAUDO, 2005). Segundo Rinaudo (2001) a viscosidade de uma solução, a uma dada concentração e uma dada massa molecular, será geralmente maior para polissacarídeos quando comparados a polímeros sintéticos de igual concentração e igual massa molecular.

As plantas estocam polímeros de carboidratos sob diferentes formas. O amido é a principal forma, seguido dos frutanos e dos polissacarídeos de reserva de parede celular. Os últimos estão presentes principalmente em sementes e consistem na amplificação de um dos polissacarídeos presentes em uma das matrizes da parede celular. Os polissacarídeos de reserva de parede celular são classificados em mananas, xiloglucanas e galactanas, sendo as mananas subdivididas em mananas puras, galactomananas e glucomananas (BUCKERIDGE; SANTOS; TINÉ, 2000).

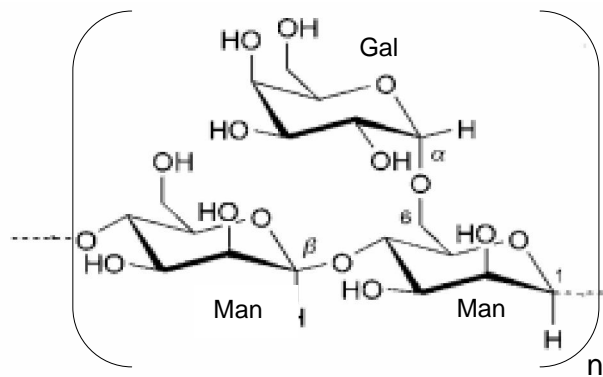
Por possuírem uma variedade de estruturas, cobrem uma vasta faixa de aplicações (RINAUDO, 2001). Isso desperta o crescente interesse no uso de polissacarídeos como modificadores de textura, agentes gelificantes, espessantes, estabilizantes nas áreas cosméticas, farmacêuticas, alimentícias, biomédicas e têxteis (NISHINARI; ZHANG; IKEDA, 2000).

As propriedades físico-químicas dos polissacarídeos estão correlacionadas às suas estruturas químicas, podendo ser iônicos ou neutros, mas sempre ricos em grupos OH causando seu caráter hidrofílico e formação de ligações cooperativas de hidrogênio. Dependendo das condições iônicas e termodinâmicas do meio eles serão solúveis em água ou formarão géis físicos (RINAUDO, 2001). O termo gel físico descreve redes formadas por ligações cruzadas não-covalentes, para hidrogéis de polissacarídeos o termo “zona de junção” é frequentemente usado para descrever as ligações cruzadas, porque cada ligação cruzada envolve agregação ordenada de cadeias moleculares. As ligações nas zonas de junção são geralmente não covalentes como ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas, ligações iônicas, etc (NISHINARI; ZHANG; IKEDA, 2000). A gelificação de polissacarídeos pode ocorrer por quatro modos, pelo resfriamento da solução, pelo aquecimento da solução, pela remoção de monossacarídeos específicos da estrutura e pela mistura de dois polissacarídeos (NISHINARI; TAKAHASHI, 2003).

As combinações sinérgicas entre diferentes polissacarídeos são comumente usadas para manipular as características reológicas e promover efetiva redução de custos de produção. Interações sinérgicas entre vários tipos de polissacarídeos têm sido estudadas, não apenas com o objetivo de aplicação industrial, mas também para propósitos fundamentais, como a investigação a destas interações a nível intermolecular. As combinações entre dois polissacarídeos xantana/galactomanana ou glucomanana de konjak (GK), carragenana/galactomanana ou GK, agarose/carragenana e xiloglucana/gelana, são alguns dos sistemas sinérgicos já conhecidos (KIM, TAKEMASSA, NISHINARI, 2006). Estas interações sinérgicas e a formação de gel a partir da combinação entre diferentes polissacarídeos, podem ser caracterizadas através de técnicas reológicas, como a análise da resposta elástica através de experimentos de arraste e recuperação e através do espectro mecânico produzido na varredura de frequência, onde é possível observar se houve aumento dos módulos elástico e viscoso, em relação aos sistemas contendo os polissacarídeos isolados (FITZSIMONS; TOBIN; MORRIS, 2008).

2.3.1 Galactomananas

Galactomananas são polissacarídeos não-iônicos com extensa ocorrência no endosperma da semente de plantas da família *Leguminosae*. Apresentam em sua estrutura uma cadeia principal linear com unidades de -D-manose diequatorialmente (1 → 4) ligadas, com cadeias laterais de unidades de -D-galactose (1 → 6) ligada (FIGURA 4). A razão molar entre manose e galactose (M/G) pode variar de acordo com a origem botânica (DEA; MORRINSON, 1975; DOYLE *et al.*, 2006).



FONTE: SRIVASTAVA; KAPOOR 2005

FIGURA 4 – ESTRUTURA GERAL DAS GALACTOMANANAS

A goma guar e a goma alfarroba extraídas respectivamente das plantas *Cyamopsis tetragonolobus* e *Ceratonia siliqua*, são as galactomananas mais utilizadas comercialmente. A goma guar tem a razão M/G ~ 1,6, a goma alfarroba é menos substituída com razão M/G ~ 3,5 - 4,0 (DEA; MORRINSON, 1975; DOYLE *et al.*, 2006). Outras galactomananas comerciais comuns são a goma cassia M/G ~ 3,0, e a goma tara M/G ~ 3,5 extraídas de *Cassia tora* e *Caesalpineia spinosa* respectivamente (SRIVASTAVA; KAPOOR, 2005), A galactomanana de feno-grego *Trigonella foenum-graecum* M/G ~ 1,1 também já é explorada comercialmente (BRUMMER 2001). As galactomananas mais substituídas são mais solúveis em água, e o grau de interação com outros polissacarídeos também depende do conteúdo de galactose substituinte (McCLEARY *et al.*, 1981). Bresolin *et al.* (1999)

estudaram o mecanismo de gelificação dos sistemas formados por xantana e galactomananas extraídas de *Mimosa scabrella* e de *Schizolobium parahybae*.

O laboratório de química de carboidratos vegetais do Departamento de Bioquímica da UFPR realizou estudos de estrutura química e propriedades físico-químicas com galactomananas obtidas de sementes de diferentes espécies de árvores nativas brasileira, entre elas: *Mimosa scabrella* (bracatinga) com M/G ~ 1,1 e $[\eta] = 900$ mL/g, *Stryphnodendron barbatiman* (barbatimão) com M/G ~ 1,5 e $[\eta] = 1400$ mL/g (GANTER *et al.*, 1993, 1995;), *Schizolobium parahybae* (guapuruvu) com M/G ~ 3,0 e $[\eta] = 850$ mL/g (GANTER *et al.*, 1993, 1995;). Ganter *et al.* (1992) determinaram propriedades reológicas das galactomananas de *Mimosa scabrella*, e demonstraram que a menor viscoelasticidade das soluções destas galactomananas em relação a de outras espécies, é característica do seu alto teor de galactose. RECHIA C. G. V, *et al.* (1995) obteve uma galactomanana com M/G ~ 2,3 a partir de sementes de *Senna multijuga*. Petkowicz *et al.* (1998) compararam as galactomananas obtidas *Schizolobium parahybae*, *S. amazonicum* e *Cassia fastuosa*, e observaram que as três espécies apresentaram a mesma razão M/G, e através da análise dos oligossacarídeos obtidos por hidrólise parcial constataram que a estrutura fina é igual para as espécies de *Schizolobium*, porém diferente para a *C. fastuosa*. Petkowicz, Reicher, Mazeau (1998) utilizaram análise conformacional para estudar galactomananas e mostraram que as dimensões em solução das cadeias são dependentes do grau de substituição e da seqüência primária da molécula, e ainda correlacionaram quantitativamente estes fatores com a rigidez e o comprimento das cadeias poliméricas. Lucyszyn (1994) investigou a presença de galactomananas em 28 espécies vegetais cultivadas no Brasil, onde 12 destas espécies apresentaram alto rendimento, neste mesmo estudo analisou a substituição do amido por galactomananas em produtos alimentícios. Ganter *et al.* (1997) estudaram a extração de galactomanana de *Mimosa scabrella* em escala piloto obtendo um rendimento de 20%, e a partir disso estimou que é possível obter 3000 ton/ano deste polissacarídeo. Mercê *et al.* (1997) estudou a formação de complexos entre galactomananas e Cu^{+2} . Sierakowski *et al.* (2000) modificaram galactomananas extraídas das sementes de *L. leucocephala*, produzindo polieletrólitos e polímeros anfífilicos. A partir desta técnica Sierakowski *et al.* (2002)

produziram filmes de polissacarídeos adsorvidos em substrato sólido e estudaram a imobilização de soro albumina bovina neste ambiente.

As galactomananas podem formar gel quando misturadas a xantana ou a certos polissacarídeos de algas, e esta interação sinérgica foi atribuída à interação intermolecular entre o esqueleto da galactomanana e a hélice dos outros polissacarídeos (CAIRNS *et al.*, 1987). Bresolin *et al.* (1997) realizaram estudos viscosimétricos com galactomananas de guapuruvu e bracatinga isoladas e em associações com xantana e observaram que, ambas as galactomananas estudadas interagem sinergicamente com a xantana, mas de maneiras distintas em virtude da diferença do grau de substituição entre elas. Devido à cadeia principal da galactomanana de *Mimosa scabrella* ser quase completamente substituída, o efeito sinérgico tem um mecanismo diferente dos descritos por outros autores, neste modelo a xantana interage com a galactomanana através das regiões não substituídas da última. Através de técnicas reológicas, calorimetria diferencial de varredura e dicroísmo circular, Bresolin *et al.* (1998), estudaram os aspectos conformacionais da xantana nas interações entre xantana e galactomanana de *Schizolobium parahybae*, e encontraram menor temperatura de formação de gel em relação à descrita na literatura, devido a distribuição das unidades de galactose na cadeia principal e a razão M/G.

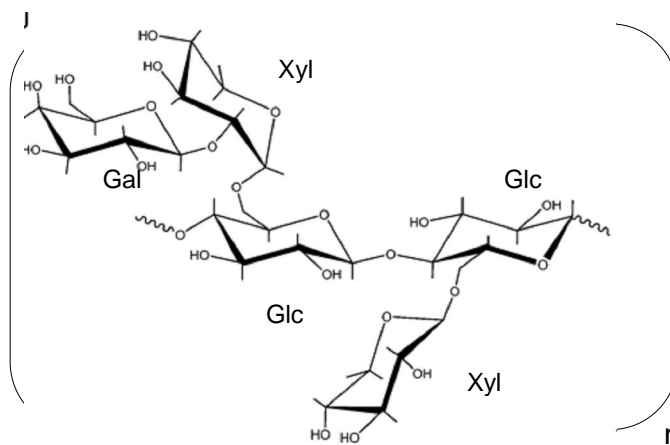
Recentemente Cunha *et al.* (2009) isolou, caracterizou através de técnicas espectroscópicas, cromatográficas e reológicas a galactomanana de *Dimorphandra gardneriana*, apresentando a razão M/G = 1,84, propondo esta galactomanana como uma alternativa para substituir a goma guar devido as suas características espessantes.

2.3.2 Xiloglucanas

Xiloglucanas são polissacarídeos com potencial para aplicação industrial. São encontradas na parede celular de plantas superiores e nos cotilédones de algumas sementes dicotiledôneas, onde têm a função de armazenamento (REID, 1985; FREITAS *et al.*, 2005).

A xiloglucana extraída da semente de *Tamarindus indica* (tamarindo) é a única xiloglucana disponível comercialmente e é usada principalmente como aditivo em alimentos no Japão (KIM; TAKEMASA; NISHINARI, 2006). O tamarindo é uma árvore nativa da África e da Índia e amplamente distribuída no mundo, crescendo em regiões tropicais (RAO; SRIVASTAVA, 1973).

As xiloglucanas são chamadas de amilóides devido produção de cor azul característica quando em contato com solução de iodo/iodeto de potássio. As xiloglucanas de semente possuem elementos estruturais em comum (FIGURA 5) que consiste no esqueleto tipo celulose formado por unidades de -D-glucose (1 4) ligadas, as quais podem estar substituídas com cadeias laterais de -D-xilopirranose e -D-galactopirranose-(1 2)- -D-xilopirranose, (1 6) ligadas ao esqueleto (GIDLEY *et al.*, 1999), podendo a razão glucose:xilose:galactose ser levemente alterada dependendo da fonte e da localidade de colheita (LIMA *et al.*, 1995; GIDLEY *et al.*, 1999; FREITAS *et al.*, 2005).



FONTE: COVIELLO 2007

FIGURA 5 – ESTRUTURA GERAL DAS XILOGLUCANAS

No Brasil, a espécie de *Hymenaea courbaril* (jatobá), possui em seus cotilédones uma fonte de xiloglucanas, com $[\eta] = 850 \text{ mL/g}$, de estrutura similar ao polissacarídeo hidrossolúvel extraído de tamarindo (LIMA *et al.*, 1995). Freitas *et al.* (2005), obteve valores de viscosidade intrínseca $[\eta]$ entre 680–1054 mL/g para xiloglucanas de semente de *Hymenaea courbaril* coletadas em diferentes regiões do Brasil, e $[\eta] = 522 \text{ mL/g}$ para a xiloglucana de *Tamarindus indica* da região da Bahia.

De acordo com a revisão feita por Buckeridge, Santos e Tiné (2000) existe uma nomenclatura para os blocos estruturais das xiloglucanas, nesta nomenclatura o esqueleto é usado como ponto central, onde as glucoses não-substituídas são simbolizadas como **G**, as glucoses ramificadas com xilose são simbolizadas como **X** e quando a galactose estiver ramificando a xilose o trissacarídeo é simbolizado por **L**.

O grupo de Química de Carboidratos Vegetais da UFPR realizou diversos estudos referentes às estruturas e propriedades físico-químicas das xiloglucanas de sementes de *Hymenaea courbaril* (LIMA *et al.*, 1993, 1995, 2003; RECHIA C. G. V, *et al.*, 1998; 2003; MARTIN *et al.*, 2000, 2003; FREITAS *et al.*, 2003, 2004, 2005; SIERAKOWSKI *et al.*, 2007).

Freitas *et al.* (2003) estudaram o comportamento reológico de misturas de galactoxiloglucana extraída de sementes de jatobá e amido, e observaram maior viscosidade e maior estabilidade térmica da mistura quando comparado ao amido isolado.

Lima *et al.* (2003) utilizou sistemas contendo ágar e xiloglucana de semente de *Hymenaea courbaril* como meio de micropropagação para *Malus prunifolia* e *Malus domestica*, estes sistemas se mostraram estáveis por longo período sem perder sua característica de gel e não apresentaram sineresis, as propriedades físicas e químicas da mistura proporcionaram maior difusão dos nutrientes, com isso aumentando a taxa de multiplicação das espécies. Os autores propuseram que este sistema pode ser usado como meio de micropropagação e que isso pode reduzir custos com matéria-prima importada e melhorar a qualidade da planta e o desempenho de propagação.

As xiloglucanas extraídas de sementes de *Tropaeolum majus*, *Tamarindus indica* e *Copaifera langsdorffii*, quando hidrolisados enzimaticamente apresentaram as mesmas quatro unidades estruturais básicas XXXG, XLXG, XXLG e XLLG, já a xiloglucana de *Hymenaea courbaril* possui um padrão de ramificações de xilose diferentes onde ocorre a mistura de XXXG e XXXXG (BUCKERIDGE; SANTOS; TINÉ, 2000).

Sierakowski *et al.* (2007) investigou através de elipsometria e medidas de microscopia de força atômica (AFM) a imobilização de xiloglucanas extraídas de sementes de *Hymenaea courbaril* e de *Tamarindus indica* sobre lâminas de Si/SiO₂ ou lâminas modificadas com grupos amina, e devido às cadeias de xiloglucana

obtidas de *Hymenaea courbaril* apresentarem o oligossacarídeo XXXXG o filme formado é mais espesso, segundo Freitas *et al.* (2005) a presença deste oligossacarídeo é responsável pela dissociação de agregados e confere maior rigidez à molécula, quando comparada à xiloglucana de *T. indica*.

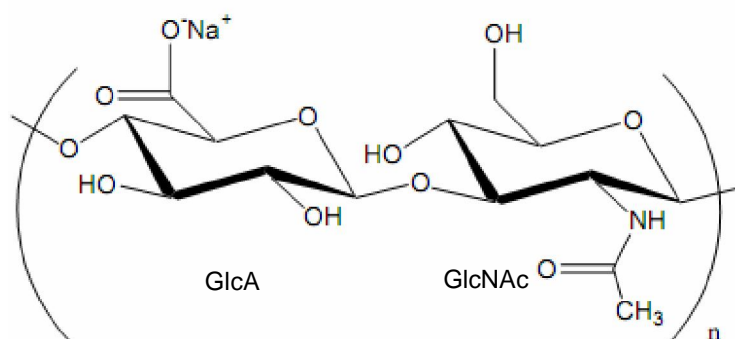
Em solução aquosa, as xiloglucanas de sementes formam soluções viscosas estáveis a alterações de pH e cisalhamento (NITTA *et al.*; 2004). As xiloglucanas formam gel na presença de grandes quantidades de etanol, sacarose e epigalocatequina galato que é o polifenol mais abundante encontrado nas folhas do chá verde. A presença de polifenóis em produtos cosméticos e alimentícios pode precipitar proteínas, dessa forma a interação polissacarídeo-polifenol, pode diminuir esta precipitação (YAMANAKA *et al.*, 2000; NITTA *et al.*, 2004). Quando a xiloglucana sofre hidrólise enzimática pela α -galactosidase que remove unidades de galactose ligadas, um termogel pode ser formado (SHIRAKAWA; YAMATOYA; NISHINARI, 1998).

Recentemente Kim, Takemasa e Nishinari (2006) observaram interação sinérgica no sistema xiloglucana e xantana com característica de gel físico em baixas temperaturas. Os autores testaram este sistema devido a relatos de interação sinérgica entre xiloglucana e a goma gelana, que é um polissacarídeo de origem bacteriana que assim como a xantana apresenta uma conformação helicoidal que apresenta transições ordenada-desordenada termorreversíveis. Neste mesmo estudo os autores investigaram a influência dos grupos acetil e piruvato presentes nas cadeias laterais da xantana, e observaram que a ausência de grupos acetil na xantana não influenciou a interação, mas a ausência do grupo piruvato inibiu a interação, indicando que o piruvato presente na unidade terminal de manose da xantana exerce uma função chave na interação sinérgica.

Além destas propriedades, as xiloglucanas têm sido recomendadas em formulações cosméticas devido a sua atividade anti-radical livre e capacidade de ativação de fibroblastos (PETKOWICZ *et al.*, 2006).

2.3.3 Hialuronato de sódio

O hialuronato de sódio é o sal sódico do ácido hialurônico (AH). O ácido hialurônico é um glicosaminoglicano de alta massa molecular descrito por Meyer e Palmer em 1934 no humor vítreo de olhos de gado (COLBY *et al.*, 2001). A sua estrutura química (FIGURA 6) é representada como polieletrólito linear formado por unidades alternadas de (1 → 4)-D-ácido glucorônico e (1 → 3)-N-acetil-D-glucosamina (GATEJ; POPA; RINAUDO, 2005).



FONTE: MALEKI; KJONIKSEN; NYSTROM (2007)

FIGURA 6 – ESTRUTURA DO HIALURONATO DE SÓDIO

No primeiro método aplicado a extração industrial para isolamento e purificação em grau farmacêutico, humor vítreo bovino, cordões umbilicais e cristas de galo eram congelados para destruir as membranas celulares, então o AH era extraído com água e precipitado em solventes orgânicos (LAPCÍK, L. Jr; LAPCÍK, L, 1998). Este produto vinha associado a proteínas tendo um custo de produção elevado. Atualmente, o mesmo polissacarídeo vem sendo produzido em larga escala com alto grau de pureza a partir de exopolissacarídeo obtido por fermentação de bactérias *Streptococcus zooepidemicus*. Com isso houve decréscimo no preço, permitindo o desenvolvimento de suas aplicações (GATEJ; POPA; RINAUDO, 2005).

A peculiar capacidade deste polissacarídeo captar água e suas propriedades reológicas despertam o interesse para o uso como ingrediente em cosméticos. As soluções de hialuronato de sódio formam matrizes que exibem a combinação de coesão, elasticidade, viscosidade e pseudoplasticidade, características que são únicas para polímeros solúveis em baixas concentrações. Além disso, como outros glicosaminoglicanos é biocompatível, não imunogênico e biodegradável (SAETTONI,

1991). É usado como provedor de aumento do fator de proteção solar em filtros UV (GERS-BARLAG, *et al.* 2001),

Doherty *et al.* (1994) mostraram através de medidas reológicas os efeitos provocados pela liofilização e concluíram que este processo provoca perda das propriedades reológicas no ácido hialurônico enquanto que o hialuronato de sódio se mantém estável.

O ácido hialurônico por si só não é capaz de formar hidrogéis. Para que ocorra a gelificação, o ácido hialurônico deve ser derivatizado por reações químicas, assim poderá fazer redes por ligações cruzadas. Alguns agentes químicos como divinil sulfonato, glicidil éteres, bis epóxidos, glutaraldeído e formaldeído são utilizados para esta finalidade. Hidrogéis de ácido hialurônico estáveis estão sendo sintetizados usando cabodiimidias solúveis que promovem a reação de esterificação entre os grupos carboxil e hidroxil do ácido hialurônico (COVIELLO *et al.*, 2007; MALEKI; KJONIKSEN; NYSTROM, 2007).

Apesar de não ser observada a formação de hidrogéis de ácido hialurônico na presença de cátions, observa-se a formação de gel pela desprotonação passo-a-passo de soluções de hialuronato de cobre, devido ao rearranjo das ligações entre o cobre(II) e a cadeia polimérica (PIRC *et al.*, 2000).

2.3.4 Xantana

A xantana é um complexo exopolissacarídeo aniônico microbiano, produzido industrialmente por fermentação aeróbica da bactéria *Xantomonas campestris*, apresentando alta massa molecular (ROSALAM; ENGLAND, 2006). A cadeia principal consiste em unidades de -D-(1 4)-glucose substituída em O-3, a cada unidade alternada de glucose com cadeias laterais de trissacarídeos formadas por -D-manose-(1 4)- -D-ácido-glucorônico-(1 2)- -D-manose (FIGURA 7). A unidade terminal de manose pode ser substituída em O-4 e O-6 por um grupo piruvato, a unidade interna de manose é acetilada em O-6. O grau de substituição de piruvato varia entre 30 e 40% enquanto para o acetato esta entre 60 e 70% (COVIELLO, 2007).

força do gel foi aumentada pela adição de 1,2-propanodiol e levemente diminuída pela adição de ácido ascórbico, sugerindo que estes sistemas são potenciais matrizes para formulações contendo ácido ascórbico em aplicações farmacêuticas e cosméticas

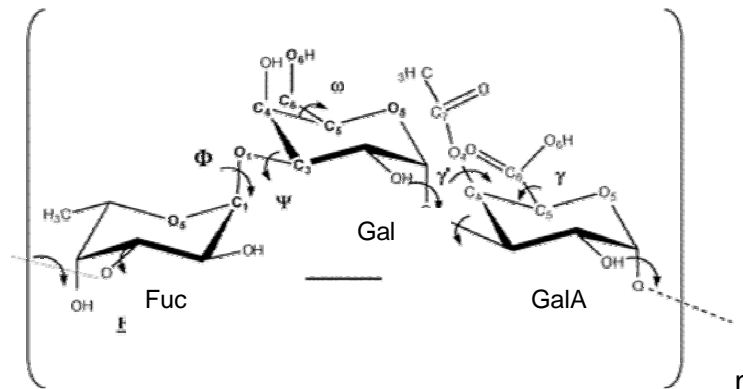
Takahashi *et al.* (1998) induziram a xantana ao anelamento através do aquecimento e subseqüentemente resfriamento, como resultado foi formado o hidrogel de xantana isolada. Iijima *et al.* (2007) estudaram o efeito do anelamento através de imagens de microscopia de força atômica (AFM) e observou que as cadeias moleculares da xantana em solução aquosa se agregam e se dissociam de uma maneira oscilatória, formando uma estrutura de rede homogênea após anelamento a 40 °C por 24 h.

2.3.5 Fucogel

Fucogel é a denominação do polissacarídeo altamente viscoso desenvolvido pela BioEurope e comercializado pela SOLABIA. É produzido a partir da fermentação da bactéria *Klebsiella pneumoniae* I-1501 O sucesso do fucogel na indústria cosmética é resultado das propriedades psicosensoriais, hidratante e auto-emulsificante, também foi demonstrado que o fucogel é um anti-adesivo efetivo contra *Staphylococcus Epidermidis*. A *Staphylococcus Epidermidis* esta presente na pele e mucosas humana, e apesar de usualmente não ser patogênica, é resistente a uma variedade de antibióticos. Muitas linhagens desta bactéria produzem um biofilme que permite que estas bactérias fiquem aderidas em próteses médicas , sendo uma importante causa de infecção em pacientes com sistema imune comprometido, ou que possuem cateteres. (GUETTA *et al.*, 2003).

Péterszegi *et al.* (2003), realizaram estudos com fibroblastos, mostrando a eficiência deste polissacarídeo no aumento da proliferação dos fibroblastos induzida pelo fucogel e seus oligossacarídeos, esta propriedade foi atribuída à habilidade deste polissacarídeo inserir-se no núcleo dos fibroblastos servindo como sinalizador para a proliferação. Este fenômeno foi identificada e observada através de estudos de microscopia confocal.

Guetta *et al.* (2003), caracterizaram estruturalmente o fucogel, através de técnicas de hidrólise, metilação e análises de ressonância magnética nuclear, obtendo a estrutura composta pela repetição de três unidades monossacarídicas ligadas linearmente onde, uma unidade de -L-fucopirranose-(1 → 3) esta ligada a uma unidade de -D-galactopirranose-(1 → 3) ligada a uma unidade de -D-ácido galacturônico-(1 → 3), também foi detectada a presença de um grupo acetil ligado ao ácido galacturônico na posição do carbono 4 (FIGURA 8). Através de modelagem molecular onde as cadeias estão dispostas em hélice previram que a presença do grupo acetil diminui a rigidez da cadeia. Neste mesmo trabalho foi determinada a viscosidade intrínseca do polissacarídeo acetilado $[\eta] = 1670 \text{ cm}^3/\text{g}$ e desacetilado $[\eta] = 1500 \text{ cm}^3/\text{g}$, mostrando que a viscosidade decresce se o fucogel for desacetilado, devido a presença de agregados na forma acetilada, observada em análise de cromatografia de exclusão.



FONTE: GUETTA *et al.* (2003)

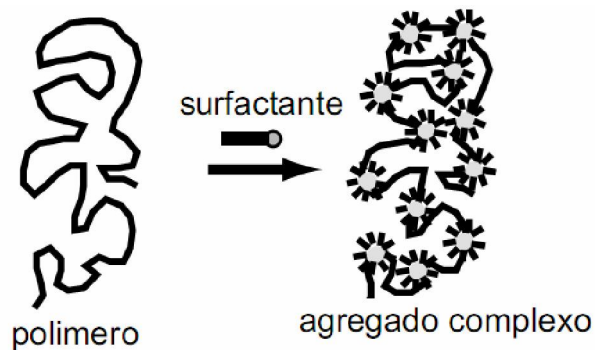
FIGURA 8 – ESTRUTURA DO FUCOGEL

O fucogel tem sido extensamente utilizado em formulações cosméticas. Devido a sua capacidade de arrastar e prender água dentro dos tecidos epiteliais Tem aplicação em produtos para aumento dos lábios e redução de linhas finas e rugas quando combinado com o hialuronato de sódio, (MCCARTHY. K. J., 2005).

2.4 INTERAÇÃO ENTRE POLISSACARÍDEOS E SURFACTANTES

O estudo da interação entre surfactantes (iônicos e não-iônicos) e polímeros naturais e sintéticos (neutros ou polieletrólitos) solúveis em água é atrativo por contribuir para o desenvolvimento científico e tecnológico. A interação entre surfactantes e polímeros naturais exerce grande influência nas propriedades reológicas, interfaciais e espectroscópicas dos sistemas onde estão inseridos, alterando as características macroscópicas do sistema e conseqüentemente refletindo em sua aplicação. (WANG; OLOFSSON, 1995, MYERS, 1999, REN *et al.*, 2006).

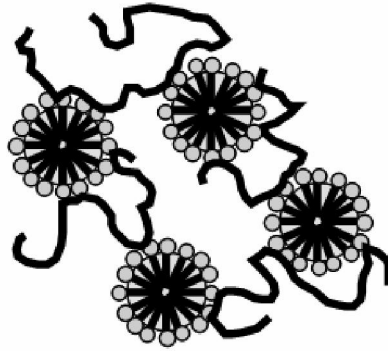
As interações polímero-surfactante, podem ocorrer entre as moléculas individuais de surfactante e a cadeia polimérica ou na forma de agregados complexos de polímero-surfactante (FIGURA 9).



FONTE: MYERS (1999)

FIGURA 9 – MODELO DA FORMAÇÃO DE AGREGADO COMPLEXO DEVIDO A INTERAÇÃO POLÍMERO-SURFACTANTE

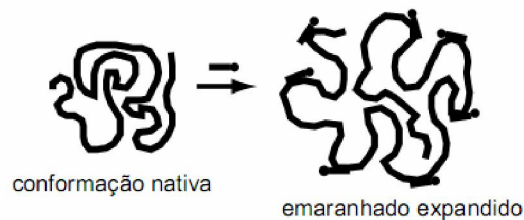
Alternativamente, as micelas ou agregados formados pelo surfactante, podem atuar como sítios para adsorção do polímero (FIGURA 10), inferindo estabilidade ao sistema. Quando presentes, estas estruturas tem um potencial em maior extensão para alterar a reologia do sistema, do que quando as moléculas adsorvidas estão isoladas ligando as cadeias de polímero (MYERS, 1999).



FONTE: MYERS (1999)

FIGURA 10 – CADEIAS DE POLÍMEROS LIGADAS ATRAVÉS DE AGREGADOS DE SURFACTANTE, FORMANDO SISTEMAS MAIS ESTRUTURADOS

As interações polímero neutro – surfactante iônico são dirigidas primariamente por forças de van der Waals e efeito hidrofóbico. De acordo com a FIGURA 11 a adsorção do surfactante iônico certamente produz alterações na conformação nativa da cadeia do polímero neutro, expandindo seu emaranhado como resultado da repulsão entre as cabeças carregadas do surfactante iônico. Dessa forma ocorre alteração das propriedades reológicas do sistema como o aumento da viscosidade. Geralmente os surfactantes aniônicos interagem mais fortemente com polímeros neutros do que os surfactantes catiônicos (MYERS, 1999, MARTINS, 2006).



FONTE: MYERS (1999)

FIGURA 11 – EXPANSÃO DO EMARANHADO PELA ADSORÇÃO VIA CAUDA DE UM SURFACTANTE IÔNICO DURANTE A INTERAÇÃO COM UM POLÍMERO NEUTRO

A interação é favorecida quando o polímero e o surfactante de cargas opostas estão presentes, compactando a configuração do polieletrólito (FIGURA 12).

Normalmente este fenômeno reflete no decréscimo da viscosidade do sistema, aumento da tensão superficial, perda da solubilidade do polímero com possível precipitação.



FONTE: MYERS (1999)

FIGURA 12 – COMPACTAÇÃO DA CONFIGURAÇÃO DEVIDO À INTERAÇÃO POLIELETRÓLITO - SURFACTANTE DE CARGA OPOSTA FEITA VIA GRUPO-CABEÇA

Villetti *et al.*, (2004) examinaram a interação entre o polieletrólito hialuronato de sódio (hialuronato-Na) carregado negativamente e o surfactante catiônico brometo de deciltrimetilamonio (C_{10} TAB), através de experimentos de espalhamento de luz estático e constataram a diminuição do raio de giro e do segundo coeficiente virial A_2 como consequência da compactação pelas interações eletrostáticas.

A partir da técnica de espalhamento de luz Villetti *et al.*, (2004), descreveram a função de autocorrelação da interação polímero (hialuronato-Na)-surfactante (C_{10} TAB) por três modos de relaxação: rápido, intermediário e lento, os quais correspondem a coeficientes de difusão maiores, intermediários e menores respectivamente. Para os autores Villetti *et al.*, (2004) estes modos de relaxação refletem a dinâmica das micelas livres (modo rápido), equilíbrio de associação-dissociação de agregados de surfactante (modo intermediário) e a adsorção polímero-micelas (modo lento). Constataram também que este sistema em ambiente de alta força iônica (excesso de sal ou surfactante) o modo intermediário desaparece e o coeficiente de difusão da adsorção polímero-micela aumenta, devido as interações eletrostáticas.

Ren *et al.*, (2006) utilizaram a técnica de espalhamento de luz dinâmico para determinar o tamanho dos agregados e a distribuição de tamanhos formados pela interação entre polieletrólitos carregados negativamente e surfactantes catiônicos. Os polieletrólitos utilizados foram alginatos com diferentes razões

manuronatos:glucoronato, estes polissacarídeos são formados por unidades de glucoronato (G) ligadas a unidades de manuronatos (M), estas unidades estão dispostas em blocos em padrões não regulares. O raio de giro destas moléculas é alterado pelo tipo de seqüência dos blocos, estas seqüências são dependentes da fonte biológica e condições climáticas. Dois surfactantes foram utilizados, um do com uma cauda dupla de 12 carbonos ligadas por dois grupos polares (12-2-12) carregados positivamente e um com cauda simples de mesmo tamanho (DTAB) e mesmo grupo polar. Nestes experimentos foram medidos os raios hidrodinâmicos (R_h) dos agregados com e sem a presença de surfactantes, como esperado ocorre interação cooperativa e o valor do raio hidrodinâmico R_h diminuiu durante a interação em todos os casos em consequência da atração hidrofóbica entre as caudas das moléculas de surfactante ligadas às cadeias poliméricas. A partir dos valores obtidos concluíram que a interação foi muito mais forte para o surfactante dimérico 12-2-12 do que para o surfactante monomérico DTAB de mesmo tamanho, também viram que a força de ligação não depende da composição do alginato nem da seqüência M e G.

As interações entre polissacarídeos e surfactantes são dependentes das características moleculares do polímero e estas interações podem influenciar em propriedades do sistema como a tensão superficial, propriedades óticas, viscosidade e outros parâmetros reológicos, então os surfactantes podem operar como reguladores reológicos de hidrogéis de polissacarídeos, ajustando as propriedades viscoelásticas do sistema e assim obtendo um produto final com as características desejadas (BAIS *et al.*, 2005).

Dessa forma é possível notar que a combinação de informações macroscópicas (reológicas) e moleculares (espalhamento de luz), propicia uma visão mais clara do processo geral de interação.

2.5 REOLOGIA APLICADA NA ANÁLISE DE EMULSÕES

As propriedades físicas e químicas de soluções, géis e de sistemas contendo polissacarídeos são extremamente originais e o desenvolvimento de

técnicas para avaliar o comportamento de formulações de produtos contendo tais biomateriais é primordial para ampliar e aprimorar suas aplicações.

As emulsões cosméticas existem atualmente em muitas formas devido a extensa variedade de aplicações, incluindo cremes para a face e mãos, pele seca ou oleosa, leites corporais e loções e também produtos para o sol. Geralmente é uma difícil tarefa a identificação de qual tipo de emulsão é indicada para cada uso e suas propriedades. O estudo reológico fornece ferramentas capazes descreverem e medir tais propriedades (BRUMMER, 2006).

Reologia é ciência da deformação e do fluxo da matéria, e estuda a maneira que os materiais respondem às deformações ou tensões aplicadas, descrevendo, explicando e medindo estas respostas. Uma das metas da reologia consiste em estabelecer a relação entre as propriedades reológicas do material e sua composição molecular. Esta interdependência está relacionada à estimativa da qualidade de materiais, ao entendimento das leis do movimento molecular e às interações intermoleculares (MALKIN, 1994).

Vários autores têm desenvolvido estudos reológicos relacionados ao desenvolvimento de produtos e cada vez mais valorizando a utilização de polissacarídeos como modificadores reológicos (TADROS, 1992; FORSTER; HERRINGTON, 1998; LARSON, 1999; MYERS, 1999; LIPPACHER; MULLER; MADER, 2004; BAIS *et al.*, 2005; BRUMMER, 2006; JACKWERTH, B.; WEICHOLD, C, 2006; MOSTEFA *et al.*, 2006; SAHRE, 2006; JACKWERTH; VALDEZ *et al.*, 2006; WEICHOLD, 2006; YIN, 2007; DOLZ; HERNANDEZ; DELEGIDO, 2008)

Isaac Newton foi o primeiro a expressar a lei básica da viscosimetria, descrevendo o comportamento de fluxo de um líquido ideal:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (1)$$

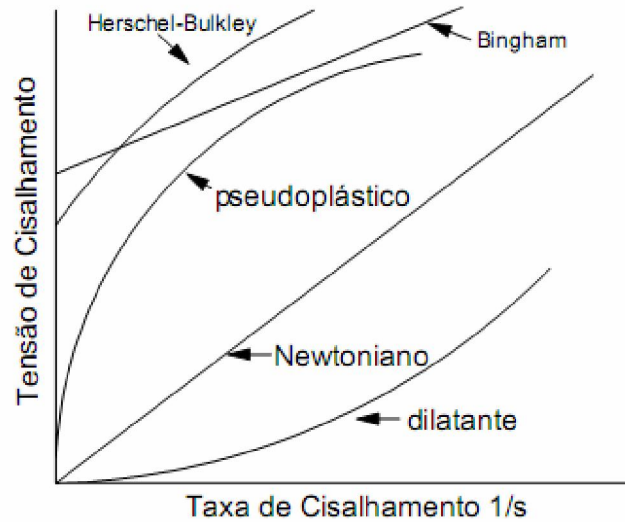
onde:

η = viscosidade dinâmica em Pa.s

σ = tensão de cisalhamento em Pa

$\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento em s⁻¹

Nota-se que η é a constante de proporcionalidade da equação (1), sendo este o único parâmetro que caracteriza os dados. Um fluido que demonstrar qualquer desvio deste comportamento a uma temperatura constante é não-Newtoniano (FIGURA 13) (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989; SCHRAMM, 2006).



FONTE: STEFF (1996)

FIGURA 13 – CURVAS TÍPICAS DE FLUÍDOS NÃO-NEWTONIANOS

Para adaptar os dados de viscosidade de fluidos não-Newtonianos medidos, as situações práticas como agitação, fluxo em tubos, bombeamento, sedimentação e espalhamento, são usados modelos matemáticos que descrevam o comportamento de fluxo. Alguns dos diversos modelos disponíveis são: Ostwald, Herschel-Bulkley, Ellis, Bingham. Estes modelos relacionam a tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento, permitindo então que a viscosidade aparente seja estimada. O modelo mais geral é o de Herschel Bulkley (Equação 2) também chamado de lei da potência generalizada, devido a ser aplicável a um grande número de fluidos não-Newtonianos em uma extensa faixa de taxas de cisalhamento. Pode ainda ser aplicado em fluidos pseudoplásticos, dilatantes e plásticos (STEFF, 1996; BOLMSTEDT, 2000).

$$(\sigma - \sigma_0) = K \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

onde:

σ = tensão de cisalhamento em Pa

σ_0 = limite de escoamento em Pa

K = coeficiente de consistência em Pa.sⁿ

n = índice de comportamento de fluxo adimensional.

Para fluídos Newtonianos $K = \eta$, $n = 1$ e $\sigma_0 = 0$. Para o comportamento de Bingham $n = 1$ e $\sigma_0 > 0$. Para fluídos pseudoplásticos $0 < n < 1$ e para dilatantes $1 < n < \infty$ (STEFF, 1996; BOLMSTEDT, 2000). Comumente existem materiais na indústria cosmética que além de alterarem sua viscosidade com a variação da taxa de cisalhamento podem alterar a viscosidade com o tempo sob cisalhamento constante, quando a viscosidade diminui é chamado de tixotrópico, quando a viscosidade aumenta é chamado de reopético (STEFF, 1996; BARNES, 1997; BOLMSTEDT, 2000).

Segundo Gaspar e Campos (2003) o estudo reológico pode ajudar no desenvolvimento de um método rápido e de baixo custo para avaliação de determinados produtos cosméticos. No caso de protetor solar, o comportamento pseudoplástico produz uma cobertura sobre a pele que distribui uniformemente o filtro solar, este material tem a capacidade de afinar para fácil aplicação e então o filme aplicado pode ganhar viscosidade instantaneamente resistindo ao escorrimento. Já os materiais Newtonianos não têm a mesma efetividade, porque quando espalhados sobre a pele eles escorrem muito rápido reduzindo o filme protetor.

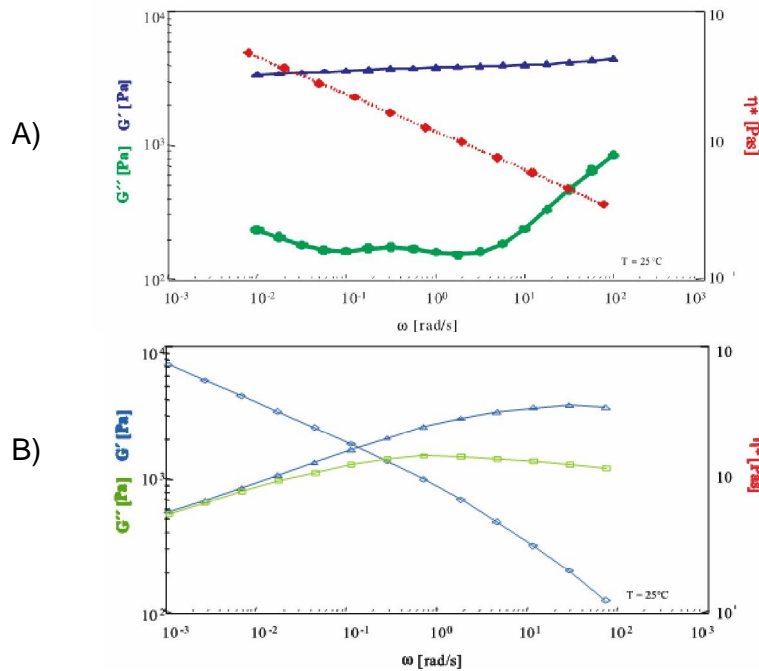
A consistência de um creme se deve à estruturação da fase contínua que forma uma rede de gel viscoelástica (LIPPACHER; MULLER; MADER, 2004), o que é muito importante para aplicações cosméticas, e pode ser avaliada por métodos reológicos. Técnicas em fluxo contínuo, em tensão constante e oscilatórias podem ser aplicadas (TADROS, 1992).

Em testes dinâmicos oscilatórios, as amostras são submetidas à variação de tensão ou deformação que variam harmonicamente com o tempo. Os resultados são muito sensíveis à composição química e a estrutura física, desta forma são muito úteis para aplicações cosméticas. A deformação por cisalhamento pode ser gerada

usando placas paralelas ou cone e placa ou cilindro concêntrico. Os instrumentos de teste dinâmico podem ter a tensão controlada, onde a amplitude de tensão é aplicada e a deformação é medida ou podem ter a deformação controlada, onde a amplitude de deformação é aplicada e a tensão é medida (STEFFE, 1996).

As análises oscilatórias permitem a determinação da energia elástica armazenada e a energia perdida pelo fluxo viscoso através do cálculo dos módulos elástico, viscoso e complexo entre outros parâmetros, que são utilizadas para o estudo da viscoelasticidade de sistemas complexos (LIPPACHER; MULLER; MADER, 2004; DOLZ; HERNANDEZ; DELEGIDO, 2008). A faixa de tensão onde o módulo complexo G^* e o ângulo de fase δ são independentes da tensão aplicada é chamada de região viscoelástica linear (LIPPACHER; MULLER; MADER, 2004; SCHRAMM, 2006). De acordo com Lippacher; Muller; Mader (2004), a mudança do ângulo de fase da região elástica ($\delta < 45^\circ$) para a região viscosa ($\delta > 45^\circ$), pode indicar a destruição da estrutura interna do sistema. Um produto mais estável irá apresentar uma região viscoelástica linear mais ampla do que um com uma estrutura fraca e sensível. Informações sobre as interações partícula-partícula e a rede estrutural formada podem ser obtidas através da varredura de frequência.

A maioria das emulsões possui uma rede estrutural interna resultante de forças intermoleculares interativas. Quando uma emulsão estável é tencionada em uma faixa de frequências o módulo de armazenamento G' é maior que o módulo de perda G'' , em amostras estáveis a curva para ambos os módulos são aproximadamente paralelos ao eixo das abscissas em toda faixa de frequência medida, conforme FIGURA 14A. Em emulsões instáveis (FIGURA 14B), em baixas frequências o módulo elástico G' é igual ao módulo viscoso G'' ou $G' < G''$ devido a fraca estrutura interna, com o aumento da frequência ambos os módulos G' e G'' aumentam, onde o aumento de G' é claramente mais rápido. Em altas frequências as unidades estruturais não podem mais movimentar-se e o material se comporta como um sólido viscoelástico onde $G' > G''$ (BRUMMER, 2006).



FONTE: BRUMMER (2006)

FIGURA 14 – DEPENDÊNCIA DA FREQUÊNCIA DE EMULSÃO: (A) COM ALTA FORÇA ESTRUTURAL, (B) COM BAIXA FORMAÇÃO DE REDE ESTRUTURAL

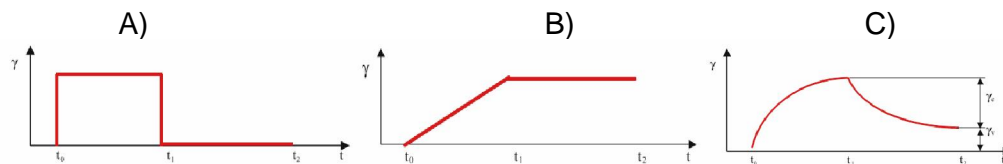
Valdez *et al.* (2006), realizou medidas reológicas dinâmicas em baixa-deformação para investigar o efeito estabilizante da goma mesquita, em emulsões óleo em água, e mostrou que o tipo de óleo usado é determinante para a viscoelasticidade e na habilidade para formação de gel na emulsão. A mesquita (*Prosopis spp.*) é uma árvore leguminosa espalhada em regiões áridas e semi-áridas do mundo. Em condições de stress, a árvore exsuda um material vítreo conhecido como goma mesquita. Este polissacarídeo é uma arabinogalactana com propriedades químicas, macromoleculares e funcionais similares às propriedades da goma arábica. A goma mesquita é uma fonte alternativa à goma arábica, e tem potencial uso na indústria cosmética, alimentícia, farmacêutica e de bebidas.

Medidas reológicas têm sido amplamente usadas no estudo de interações sinérgicas em novas misturas de biopolímeros que possam ser úteis (NISHINARI; ZHANG; IKEDA, 2000). Ridout *et al.* (2004) confirmou através de estudos reológicos dinâmicos de varredura de tensão que o polissacarídeo P2 um variante geneticamente modificado de acetana de *Acetobacter xylinum* que é um polissacarídeo semelhante à xantana interage sinergicamente com dois polissacarídeos de planta, a goma alfarroba e konjac.

Fitzsimons, Tobin e Morris (2008) caracterizaram a mistura sinérgica de glucomanana e xantana com medidas oscilatórias de baixa amplitude e análises de arraste e recuperação aplicando tensões de 0,2; 0,4; 0,8; 1,6; 3,2; 6,4; 12,8; 25,6; 51,2 e 102,4 Pa. O efeito de sinergia foi observado pela redução da compliança da mistura sinérgica quando comparada aos valores das complianças das soluções contendo os polissacarídeos isolados. Através do espectro mecânico observaram que este sistema apresenta caráter de gel onde $G' > G''$, também observaram o efeito da adição do sal cloreto de potássio e do modo de preparo, nas propriedades viscoelásticas do sistema.

Para avaliar características viscoelástica, da possível estrutura interna de um sistema, e as variações associadas com a adição de novos ingredientes na sua composição o teste de arraste e recuperação é uma análise útil e frequentemente usada (DOLZ; HERNANDEZ; DELEGIDO, 2008).

No teste de arraste e recuperação três casos podem ser considerados. No primeiro caso uma tensão é aplicada em um corpo elástico ideal, onde 100% da energia é recuperada (FIGURA 15A). Nos segundo caso, uma tensão aplicada a um fluido ideal que se deforma linearmente no decorrer do tempo e a deformação alcançada neste período será inteiramente mantida (FIGURA 6B). Um corpo real é viscoso e elástico, isto significa que quando uma tensão é aplicada em um tempo t_0 a deformação se fará lentamente, quando a tensão é removida parte da energia armazenada no corpo será liberada. O resultado será a recuperação da deformação elástica γ_e e a deformação permanente viscosa γ_v (FIGURA 6C) (BRUMMER, 2006).

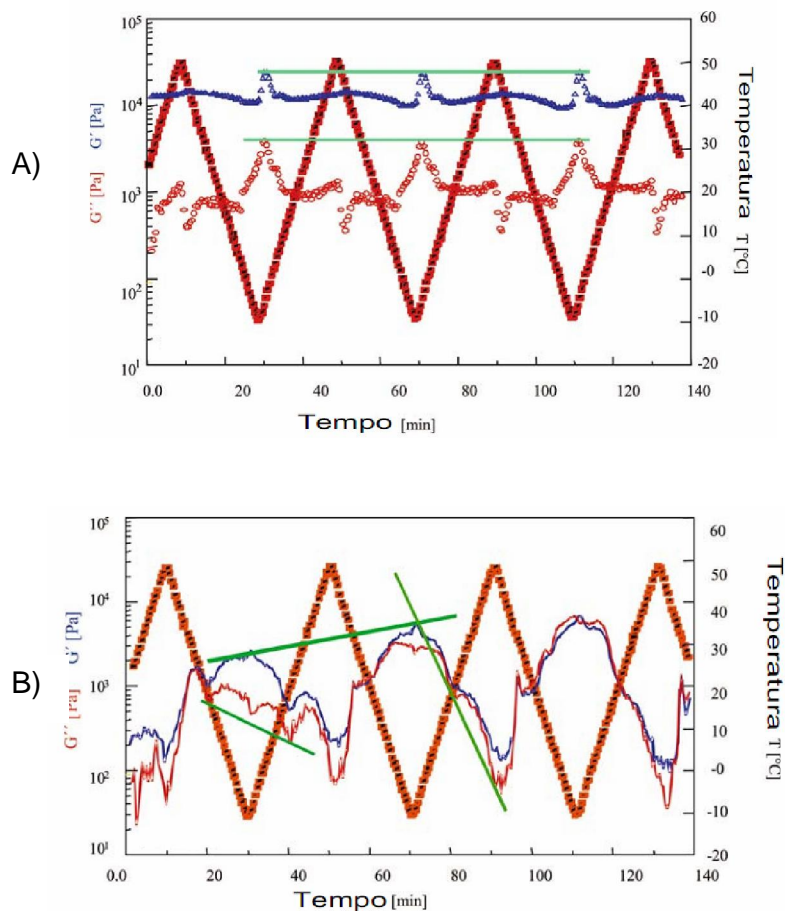


FONTE: BRUMMER (2006)

FIGURA 15 – ARRASTE E RECUPERAÇÃO DE (A) CORPO ELÁSTICO, (B) CORPO VISCOSO, (C) CORPO VISCOELÁSTICO

Brummer (2006) propôs o teste de ciclo de temperatura na faixa entre $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ para avaliar a estabilidade em relação à temperatura de emulsões cosméticas. As mudanças de temperatura estabelecidas durante este teste são

capazes de simular condições vividas pelos consumidores, desenvolvedores e produtores destas emulsões. O autor destaca que o teste é realizado em um curto intervalo de tempo permitindo a otimização das formulações dos produtos no desenvolvimento de novas emulsões e novos ingredientes. Através deste teste é possível perceber no estagio inicial se uma nova formulação apresenta problemas relacionados à temperatura e em qual temperatura estes problemas aparecem. Neste teste a emulsão pode ser considerada estável (FIGURA 16A) se os módulos G' e G'' apresentarem aproximadamente o mesmo perfil durante as temperaturas recorridas, conforme demonstrado pela linha verde. Quando a emulsão é instável (FIGURA 16B) ocorrem mudanças bruscas aparentes nos valores dos módulos G' e G'' entre um ciclo e outro.



FONTE: BRUMMER (2006)

FIGURA 16 – TESTE DINÂMICO DE CICLO DE TEMPERATURA. (A) EMULSÃO ESTÁVEL, (B) EMULSÃO INSTÁVEL

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ORIGEM DAS SEMENTES E POLISSACARÍDEOS COMERCIAIS

As sementes de *Schizolobium parahybae* e *Hymenaea courbaril* foram fornecidas pela empresa Viveiro Mata – Atlântica, provenientes da região de Piracicaba e Itatiba respectivamente. As sementes de *Mimosa scabrella* foram fornecidas pelo Instituto Ambiental do Paraná (IAP), provenientes de povoaamentos naturais da região de Bocaiúva do Sul. A xantana, hialuronato de sódio, fucogel e cetilfosfato de potássio foram fornecidos pela empresa O Boticário Franchising S.A., a partir dos fornecedores CP Kelco, Alban Muller, Solabia e Sino Lion, respectivamente.

3.2 EXTRAÇÃO DOS POLISSACARÍDEOS DE ESPÉCIES NATIVAS

Para extração das galactomananas, as sementes de *Schizolobium parahybae* (guapuruvu) foram submetidas à fervura em água destilada durante 30 minutos para inativação das enzimas. Em seguida foram adicionados 1,5 volumes de água destilada gelada à mistura. As sementes embebidas na água foram deixadas em repouso em câmara fria à 5°C durante 48 horas para intumescimento, o que permitiu o corte do tegumento com bisturi seguido da retirada dos endospermas. Os endospermas foram secos a temperatura ambiente e moídos em moinho WILLYE TE-650 com peneira de 2 mm e submetidos a extração aquosa sob agitação mecânica constante durante 1 hora à temperatura ambiente. O extrato bruto foi centrifugado em centrifuga Hitachi Himac CR21E durante 30 minutos a 10000 g a 15°C, este processo foi repetido até a solução estar livre de resíduos. O sobrenadante foi precipitado com 2,0 volumes de etanol 96 °GL e centrifugado a 10000 g durante 30 minutos a 15°C. O precipitado foi lavado com gradiente de etanol a 70%, 80% e 100% a 10000 g durante 15 minutos a 15°C, e seco em estufa a vácuo a 25°C durante 48 horas

As sementes de *Mimosa scabrella* (bracatinga) foram moídas em moinho WILLYE TE-650 com peneira de 2 mm e de 1 mm sucessivamente. Em seguida o material moído foi submetido à fervura em água destilada por 10 min, para inativação das enzimas sob agitação manual constante, e interrompida pela adição de água gelada. A extração aquosa purificação e secagem foram procedidas conforme descrito em 3.2.

Para extração da xiloglucana, as sementes de *Hymenaea courbaril* (jatobá) foram submetidas à fervura em água destilada por aproximadamente 1 hora para inativação das enzimas. Após este processo, as sementes permaneceram embebidas em água em câmara fria 48 h para intumescimento das mesmas, com isso foi possível a separação manual dos cotilédones com auxílio de bisturi. Os cotilédones secos foram moídos no moinho WILLYE TE-650 utilizando peneira de 2 mm. Os cotilédones moídos e secos foram deslipidificados em extrator Soxhlet, usando tolueno-etanol (2:1) como solvente, por aproximadamente 15 horas. Os cotilédones deslipidificados e secos foram submetidos a extração aquosas sob agitação mecânica a temperatura ambiente por 15h. O extrato foi centrifugado a 10000 g, 15°C, durante 30 min. Os polissacarídeos foram obtidos a partir do sobrenadante, o qual que foi precipitado com 2 volumes de etanol 96 °GL. O precipitado foi lavado com gradiente de etanol a 70%, 80% e 100% a 10000 g durante 15 minutos a 15°C, e seco em estufa a vácuo a 25°C durante 48 horas.

3.5 MÉTODOS ANALÍTICOS QUÍMICOS E FÍSICO-QUÍMICOS

3.5.1 Quantificação de carboidratos e proteínas

Os açúcares totais foram determinados pelo método de fenol-sulfúrico (DUBOIS *et al.*, 1956), utilizando uma curva padrão de glucose efetuando a leitura no comprimento de onda de 490 nm. O teor de proteínas foi determinado pelo método HARTREE (1972) no comprimento de onda de 650 nm utilizando uma curva padrão de albumina. As quantificações foram realizadas em espectrofotômetro BIOSPECTRO SP-22.

3.5.2 Determinação da composição monossacarídica

3.5.2.1 Hidrólises ácidas totais

As hidrólises ácidas totais das galactomananas foram feitas com ácido trifluoracético 1M durante 5h a 100 °C, em tubo hermeticamente fechado, após esse período o ácido foi evaporado em vidro de relógio (ADAMS, 1965).

A hidrólise da xiloglucana foi feita com ácido sulfúrico H₂SO₄ 72%, em banho de gelo por 1h, seguido de diluição para 7%, a 100 °C, durante 5 horas. Após a hidrólise o ácido foi neutralizado com carbonato de bário e o sal resultante removido por filtração (SAEMAN *et al.*, 1954).

3.5.2.2 Redução e acetilação dos produtos resultantes do processo de hidrólise

Os monossacarídeos resultantes da hidrólise foram reduzidos com boro hidreto de sódio, por 2 horas em meio aquoso, a 25 °C (WOLFROM e THOMPSON, 1963a). Em seguida o excesso do agente redutor e os cátions sódio Na⁺ foram removidos por resina LEWATIT S – 100 (forma ácida) seguido de filtração e evaporação até a secura. O ácido bórico na forma de borato de trimetila foi removido através de co-destilação com metanol em evaporador rotatório. Os alditóis secos foram acetilados por esterificação, com anidrido acético – piridina (1:1 v/v) durante 12 horas a 25 °C (WOLFROM e THOMPSON, 1963b), esta reação foi interrompida com a adição de gelo moído, e os acetatos de alditóis extraídos com clorofórmio. A piridina residual foi removida através de lavagens sucessivas com solução aquosa de sulfato de cobre a 5%. A fase clorofórmica foi lavada com água destilada, evaporada a 25 °C e analisada por cromatografia gasosa. As análises de GC-FID foram realizadas em cromatógrafo THERMO – TRACE ULTRA, com detector de ionização de chama (300 °C), usando N₂ como fase móvel, com fluxo de 2 mL/min, e coluna capilar [30 m x 0,25 mm (d.i.)] DB-225, com espessura de filme 0,25 µm, temperatura do injetor 250 °C (SLONEKER, 1972).

3.5.3 Análise cromatográfica por exclusão estérica de alta pressão com detecção de índice de refração e espalhamento de luz laser multiângulos (HPSEC-MALLS/RI)

As amostras foram solubilizados durante 24 horas na concentração de 1,0 mg/mL em solução de nitrito de sódio NaNO_2 (0,1 mol/L) e azida de sódio NaN_3 (200 ppm) e filtradas em sistema Sartorius com membranas de acetato de celulose de 0,22 μm . Em seguida foram injetadas em cromatógrafo de exclusão estérica de alta pressão (HPSEC) WATERS com conjunto de colunas de gel permeação ultrahidrogel 2000, 500, 250 e 120, conectadas em série com limites de exclusão de $7 \cdot 10^6$, $4 \cdot 10^5$, $8 \cdot 10^4$ e $5 \cdot 10^3$ respectivamente, acoplado em série a dois detectores, detector multiângulo de espalhamento de luz laser (MALLS) DSP-F Wyatt Technology e detector diferencial de índice de refração (IR) WATERS 2410. A fase móvel utilizada foi uma solução de NaNO_2 0,1 mol/L contendo NaN_3 200 ppm, com fluxo de 0,6 mL/min, pressão de 800 psi a temperatura ambiente, controladas por bomba WATERS 515 (WYATT, 1993).

3.5.4 Determinação da variação do índice de refração dn_R/dc

A variação do índice de refração dn/dc das amostras foi determinada, a partir do refratômetro diferencial (RI) com 5 concentrações entre 0,1 e 1,0 mg/mL, solubilizadas em solução de nitrito de sódio (0,1 mol/L) e azida de sódio (200 ppm) e filtradas em membranas de 0,45 μm . Esta constante foi utilizada para o cálculo da massa molar M_w .

3.5.5 Determinação da massa molar

A partir do perfil de eluição de HPSEC-MALLS das amostras contendo xantana, hialuronato de sódio e fucogel, foi obtida a massa molar pelo método de Debye utilizando o software ASTRA. Neste método é construído um gráfico de $R(\theta)/K^*c$ versus $\text{sen}^2(\theta/2)$, onde $R(\theta)$ é a intensidade de luz espalhada no ângulo θ do equipamento, K^* é um parâmetro óptico dependente do dn/dc , c é a concentração da amostra. A M_w e o raio de giro r_g^2 são obtidos pelo intercepto e inclinação resultante da extrapolação ao ângulo zero.

A determinação da massa molar ponderal média em peso (M_w) das amostras contendo as galactomananas e a xiloglucana, foi realizada pela técnica de espalhamento de luz estático, procedida em batelada em um espectrômetro Brookhaven Instruments equipado com um goniômetro automático de comando digital BI200SM2.0, onde a amostra foi termostatizada imersa em decalina em uma câmara com temperatura controlada em 25 °C. O espalhamento de luz laser, He-Ne com abertura de 10% e comprimento de onda $\lambda_0 = 632,8$ nm, foi medido entre os ângulos $\theta = 30^\circ$ e 150° com passos de 8° , utilizando o tolueno como líquido de calibração. Para isso as amostras foram solubilizadas durante 24 horas em água deionizada na concentração de 1,0 mg/ml e filtradas em membranas de $0,45 \mu\text{m}$, e então diluídas para as concentrações de 0,80, 0,70, 0,60, 0,52, 0,42, 0,32 mg/ml, e então medida a intensidade de luz espalhada pelas amostras nos diversos ângulos. Estas medidas foram usadas para a montagem do gráfico de Zimm, neste gráfico $K^*c/R(\theta)$ versus $\text{sen}^2(\theta/2) + K^*c$, então é usada a extrapolação da concentração e do ângulo de espalhamento para zero. Onde o intercepto no eixo das ordenadas fornece $1/M_w$, a inclinação de $\theta = 0^\circ$ é usada para o cálculo do segundo coeficiente virial A_2 e a inclinação de $c = 0$ é usada para o cálculo do raio de giro r_g^2 . Os dados foram coletados através do software BI-ZPW Brookhaven, que construiu o gráfico e disponibilizou os valores calculados.

3.5.6 Espalhamento de luz dinâmico

Os polissacarídeos xiloglucana, galactomananas e xantana na concentração de 0,1% (p/p) e o surfactante cetilfosfato de potássio (CFP) na concentração de

0,04% (p/p) foram solubilizados durante 24 horas em água deionizada e então filtrados em membrana de 0,45 μm , fornecendo uma solução translúcida, livre de contaminantes como pó. Para as análises de interação polímero-surfactante as amostras solubilizadas foram misturadas em partes iguais com concentração final de 0,07% (p/p).

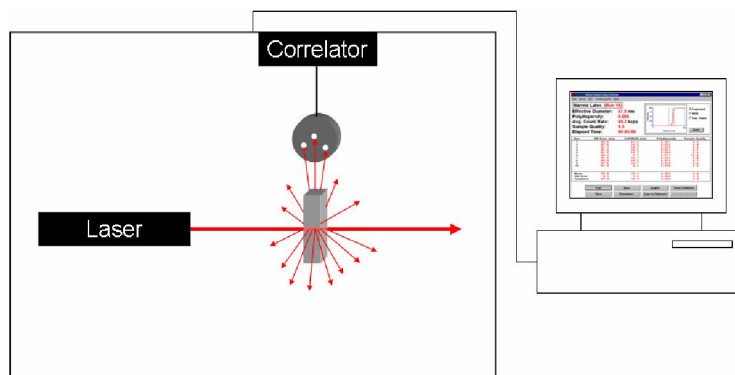


FIGURA 17 – MODELO DO EQUIPAMENTO UTILIZADO NAS ANÁLISES DE ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO

As medidas foram executadas em espectrômetro Brookhaven Instruments equipado com um goniômetro automático de comando digital BI200SM 2.0, onde a amostra foi termostatizada imersa em decalina em uma câmara com temperatura controlada em 25 °C. O espalhamento de luz laser, He-Ne com abertura de 10% e comprimento de onda $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$, foi medido no ângulo $\theta = 90^\circ$. As funções de autocorrelação da intensidade espalhada foram obtidas por um autocorrelator BI-900 AT da Brookhaven Instruments, conforme a FIGURA LS.

A medida da intensidade da função de autocorrelação com o tempo da intensidade da luz espalhada é dada por:

$$g^{(2)}(t) = 1 + \phi |g^{(1)}(t)|^2 \quad (3)$$

onde φ é fator de coerência espacial, que está relacionado à razão entre a intensidade espalhada pelo polímero e a espalhada pelo solvente. $\mathcal{G}^{(1)}$ pode ser expresso pela distribuição de decaimentos:

$$\mathcal{G}^{(1)}(t) = \int A(\Gamma) \exp(-\Gamma t) d\Gamma \quad (4)$$

onde $\mathcal{G}^{(1)}(t)$ é a transformada de Laplace da função de distribuição da taxa de decaimento $A(\Gamma)$. $A(\Gamma)$ fornece a intensidade relativa de luz espalhada, com decaimento constante Γ e é função do número e tamanho das partículas espalhantes. Dessa forma o coeficiente de difusão translacional \mathcal{L} pode ser calculado por:

$$\Gamma = Dq^2 \quad (5)$$

onde q é o vetor de onda calculado por $q = 4\pi n_p \sin(\theta/2) / \lambda_0$ sendo n_p o índice de refração do meio, θ o ângulo de espalhamento e λ_0 o comprimento de onda da radiação. A partir do coeficiente de difusão é possível obter o raio hidrodinâmico R_h equivalente pela equação de Stokes-Einstein:

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (6)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e η a viscosidade do solvente.

As funções de autocorrelação da intensidade de espalhamento foram analisadas pelo método dos mínimos quadrados não-negativo (NNLS) dessa forma foi possível obter a distribuição de frequências e suas amplitudes correspondentes devido aos polissacarídeos em geral apresentarem distribuição multimodal de tamanhos. Estas funções também foram analisada pelo método Cumulante, o qual gera o índice de polidispersão, mas não fornece resultados confiáveis quando a solução contém distribuição multimodal de tamanhos (VILLETTI *et al.*, 2004; WANG *et al.*, 2005; MARTINS *et al.*, 2006).

3.6 PREPARO DAS EMULSÕES (O/A)

A formulação utilizada e o modo de preparo foram seguidos de acordo com protocolo já estabelecido pelo laboratório de tecnologia de cosméticos da empresa O Boticário. Foram preparadas emulsões com a adição dos polissacarídeos (EAP) isolados e combinados na concentração total de 0,15%, quando combinados os polissacarídeos foram adicionados em partes iguais dentro da concentração total. Uma emulsão sem a adição de polissacarídeos foi preparada como controle. Os ingredientes das emulsões, as concentrações dos componentes e suas funções estão listados na TABELA 1.

TABELA 1 – CONCENTRAÇÃO E FUNÇÃO DOS INGREDIENTES DAS EMULSÕES O/A PREPARADAS COM ADIÇÃO DE POLISSACRÍDEO (EAP) E SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (CONTROLE)

Função	Ingredientes da emulsão	Concentração dos ingredientes (%)	
		<i>EAP</i>	<i>CONTROLE</i>
Fase aquosa	Água	69,30	69,45
	Glicerol	4,00	4,00
	EDTA Dissódico	0,05	0,05
	Pemulen TR2	0,15	0,15
	Pemulen TR1	0,10	0,10
	Polissacarídeos	0,15	-
Emulsificante	Cetil fosfato de potássio	0,80	0,80
Fase oleosa	Lecitina, álcool e ácidos graxos	1,00	1,00
	Hidroxitolueno butilado	0,05	0,05
	Éter dicaprílico	3,00	3,00
	Octil metoxicinamato	7,50	7,50
	Adipato de dibutila	5,00	5,00
	Cetoestearilglicosídeo	0,30	0,30
	Acetato de tocoferol	1,00	1,00
	Álcool estearílico	0,25	0,25
Agente de ajuste de pH	Trietanolamina	0,35	0,35
	Água	1,00	1,00
Anti-espumante	Ciclometicona DC 245	3,00	3,00
Conservantes	Álcool benzílico	0,60	0,60
	Etilexilglicerina	0,50	0,50
	Propileno glicol	1,50	1,50
Essência	BC10246	0,40	0,40

As emulsões foram preparadas da seguinte forma (FIGURA 18): a fase aquosa foi homogeneizada a temperatura ambiente pela dispersão dos ingredientes inclusive os polissacarídeos isolados e combinados em água deionizada, sob

agitação mecânica constante de 500 rpm com agitador RW20 IKA durante 5 horas e então aquecida até 75 °C. Os ingredientes da fase oleosa foram misturados e aquecidos até a fusão em ~75 °C. Antes da junção das fases foi adicionado o emulsificante na fase aquosa, em seguida a fase oleosa foi incorporada, sob agitação mecânica de 1000 rpm durante 1 minuto e sendo homogeneizada com agitação de 500 rpm para evitar a formação de bolhas até atingir a temperatura ambiente. Durante o resfriamento foram acrescentados os demais ingredientes: 60 °C controlador de pH e anti-espumante, 30 °C conservantes e essência. O pH final da emulsão foi medido em pHmetro Quimis Q-400A.

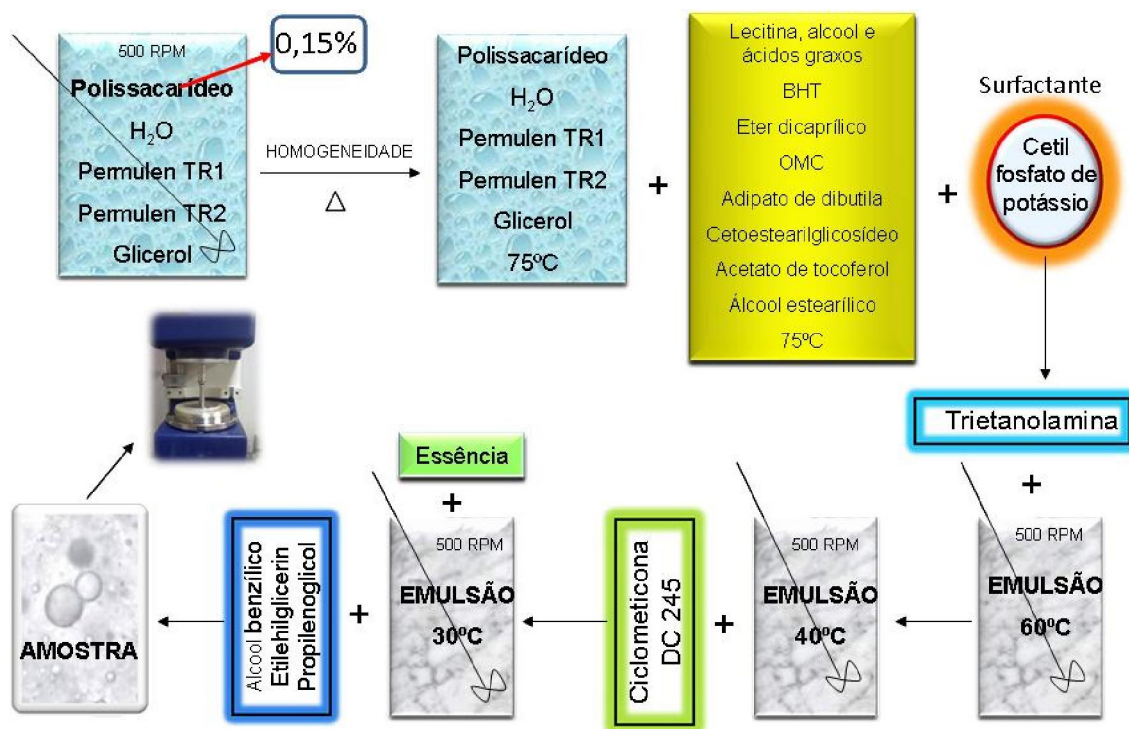


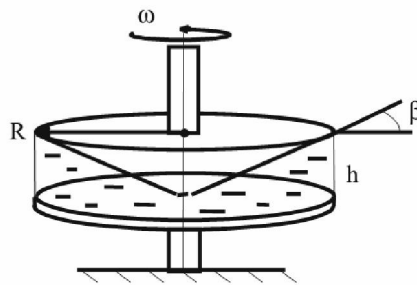
FIGURA 18 – FLUXOGRAMA DO PREPARO DAS EMULSÕES O/A

3.7 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS

As análises reológicas foram realizadas em reômetro Rheostress RS 75 HAAKE, equipado com sistema Peltier TC 81 HAAKE e banho termo circulante DC5 HAAKE para controle de temperatura. Para análise das emulsões foi utilizado o

sistema de medida cone-placa (FIGURA 18) com o sensor C60/2Ti (raio $R = 30$ cm, ângulo $\beta = 2^\circ$, fenda $h = 0,105$ mm e volume 2 cm³), as amostras foram carregadas no sensor com o auxílio de seringa e permaneceram em repouso durante 10 min antes das medidas. As medidas foram executadas nos modos de tensão controlada (CS), taxa de cisalhamento controlada (CR) e deformação controlada (CD). Os dados foram coletados e tratados pelo software RHEOWIN 3.

Estas análises foram executadas no período de 24 horas, 15 dias e 20 dias após o preparo das emulsões.



FONTE: BRUMMER (2006)

FIGURA 19 – SISTEMA CONE-PLACA

3.7.1 Análises de fluxo em cisalhamento contínuo

Nestes experimentos as emulsões foram submetidas ao cisalhamento contínuo de forma rotacional entre um cone móvel paralelo a uma placa fixa gerando um perfil de velocidade (FIGURA 19). A força por unidade de área do sensor requerida para movimentação do cone em relação à placa resulta na tensão de cisalhamento σ e a taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ é definida como a taxa de variação da deformação $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{v}{h}$ em s⁻¹, onde $v = \frac{dx}{dt}$ é a velocidade em m/s e $\gamma = \frac{dx}{h}$ é a deformação adimensional (STEFF, 1996; BRUMMER, 2006).

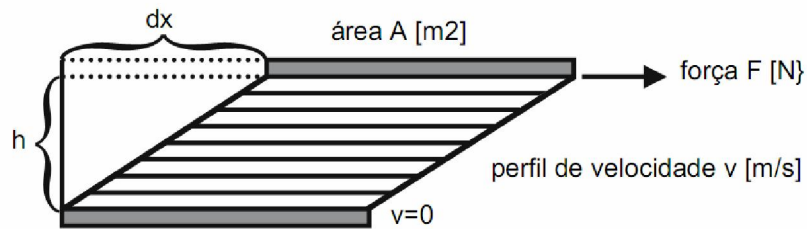


FIGURA 20 – PERFIL DE VELOCIDADE DURANTE O FLUXO EM CISALHAMENTO CONTÍNUO

3.7.1.2 Curva de fluxo

Se um fluido for Newtoniano sua viscosidade é chamada de viscosidade Newtoniana, em muitos casos reais a razão $\sigma/\dot{\gamma}$ não é constante, então a viscosidade é dita aparente. A dependência da viscosidade aparente em relação à tensão de cisalhamento ou à taxa de cisalhamento é chamada de curva de fluxo (MALKIN, 1994). A viscosidade denotada pelo símbolo η é a fricção interna de um fluido ou a tendência em resistir ao fluxo (RAO, 1999).

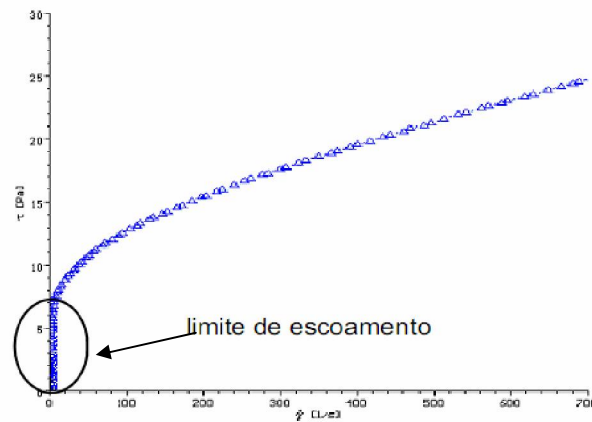
A curva de fluxo foi realizada em modo CR a 25 °C, onde foi inferida uma variação da taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ entre 0,001 s⁻¹ até 100,0 s⁻¹, no intervalo de tempo de 200 s, dessa forma foram medidas as mudanças na tensão de cisalhamento σ e na viscosidade η durante este período de fluxo.

O parâmetro estatístico utilizado para medir o grau de correlação entre os dados experimentais e os dados previstos pelos modelos reológicos de Herschel Bulkley, Ostwald e Casson foi o coeficiente de determinação R^2 , este coeficiente é a medida da proporção da variabilidade de uma variável que é explicada por outra. Quando $R^2 = 1$ a correlação é perfeita e todos os pontos experimentais coincidem com a curva prevista pelo modelo, se $R^2 = 0$, existe muita variação na estimativa da variável dependente y e a correlação é baixa, se $R^2 = 0,5$ então cerca de 50% da variabilidade da tensão de cisalhamento não pode ser descrita pela variabilidade da taxa de cisalhamento. Dessa maneira o modelo que apresentou valor de R^2 mais alto foi escolhido para obtenção dos parâmetros reológicos K e n , devido a ser o melhor a representar os dados experimentais (STEFF 1996).

3.7.1.3 Limite de escoamento (σ_0)

O limite de escoamento pode ser definido como a mínima tensão de cisalhamento para iniciar o fluxo de um material.

Uma maneira de estimar este valor é a extrapolação da curva de fluxo para o intercepto da tensão de cisalhamento na taxa de cisalhamento zero (FIGURA 20).



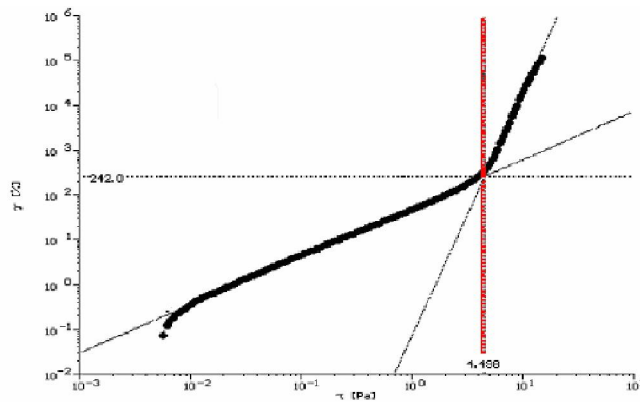
FONTE: KUTSCHMANN (2003)

FIGURA 21 – CURVA DE FLUXO DE UM FLUIDO COM LIMITE DE ESCOAMENTO

Mas devido a este método ser fortemente influenciado pelo modelo reológico e faixa da taxa de cisalhamento utilizados e pelo modo de controle como é feita a análise, o valor do limite de escoamento medido pode não corresponder ao limite de escoamento real da amostra. Para que o valor medido se aproxime mais do valor real de σ_0 é recomendado que a análise seja feita em modo de tensão controlada (CS) que possibilita uma medida mais precisa de σ_0 (STEFF, 1996, KUTSCHMANN, 2003; SCHRAMM, 2006).

Dessa forma, a determinação do limite de escoamento foi realizada em modo CS a 25 °C, com a variação da tensão de cisalhamento entre 0,0 Pa até 70,0 Pa, no intervalo de tempo de 1000 s, obtendo assim a medida da deformação correspondente. De acordo com a FIGURA 21, os resultados foram expressos em um gráfico $(\sigma) \times (\dot{\gamma})$ em escala logarítmica, onde são formados dois seguimentos de curva. O primeiro seguimento tem uma inclinação correspondente à deformação

elástica da amostra esta inclinação representa o “coeficiente elástico” do fluido abaixo do seu limite de escoamento. No limite de escoamento, a curva irá para o segundo seguimento, com isso o ângulo de inclinação mudará muito, indicando o início do escoamento. Este limite de escoamento será determinado digitalmente pelo ponto de cruzamento da regressão de cada seguimento (KUTSCHMANN, 2003; SCHRAMM, 2006).



FONTE: KUTSCHMANN (2003)

FIGURA 22 – DETERMINAÇÃO DO LIMITE DE ESCOAMENTO

3.7.1.3 Tixotropia

Tixotropia é a diminuição da viscosidade de um material quando submetido a taxa ou tensão de cisalhamento constante, seguida de gradual recuperação quando a taxa ou a tensão de cisalhamento é removida, e pode ser medida pelo teste da curva de histerese (BARNES, 1997).

Esta análise foi realizada no modo CR a 25 °C, primeiramente com variação da taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ de 0,0 s⁻¹ até 200,0 s⁻¹, no intervalo de tempo de 300 s, então a taxa de cisalhamento foi mantida no limite superior durante 60s para quebra da estrutura tixotrópica, seguido da variação da taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ de 200,0 s⁻¹ até 0,0 s⁻¹ em 300 s. Com isso se delimita uma área de histerese (FIGURA 22), que é proporcional à energia necessária para quebrar a estrutura tixotrópica. Para fluídos

que não alteram sua viscosidade em função do tempo esta área tem o valor zero (BARNES, 1997, SCHRAMM, 2006).

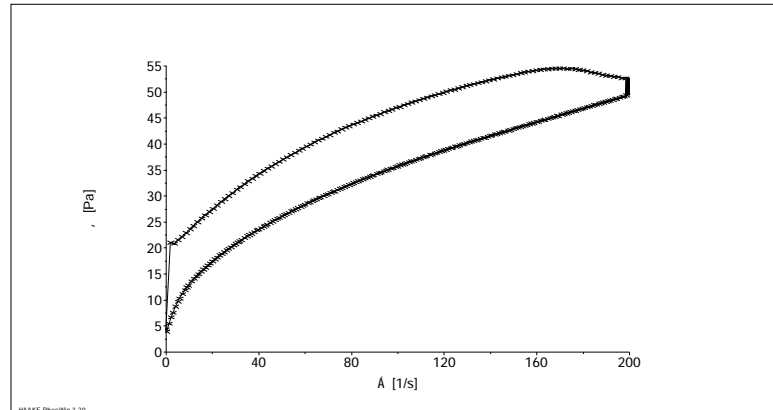
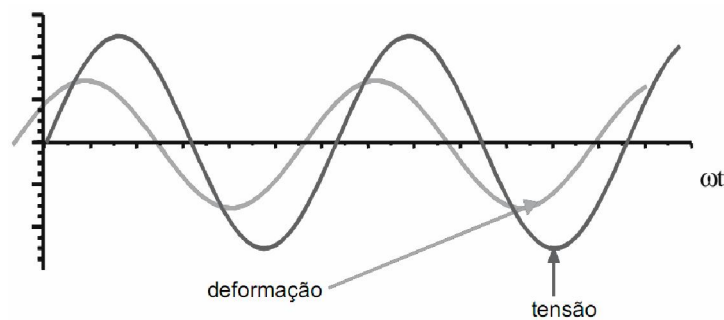


FIGURA 23 – ÁREA DE HISTERESE FORMADA POR UM FLUÍDO TEMPO-DEPENDENTE

3.7.2 Análises oscilatórias

Nos testes oscilatórios, as amostras foram submetidas a uma tensão σ aplicada que variou harmonicamente com o tempo de forma senoidal, produzindo uma deformação γ correspondente (FIGURA 23). A frequência f em hertz (Hz) utilizada determinou o período de oscilação, sendo esta relacionada a uma frequência angular ω expressa em rad/s, onde $\omega = 2\pi f$.



FONTE: BRUMMER (2006)

FIGURA 24 – CURVAS DE TENSÃO E DEFORMAÇÃO DE UM MATERIAL VISCOELÁSTICO

Os máximos e mínimos da senoidal formada pela variação de tensão não são necessariamente coincidentes com os máximos e mínimos da deformação. O ângulo de fase δ pode ser definido como o valor que caracteriza a diferença de fase entre as oscilações da tensão e da deformação, e o período de tempo associado com o ângulo de fase é igual δ/ω . Em um fluido viscoso ideal a tensão e a deformação estão completamente fora de fase e $\delta = 90^\circ$. Em um sólido elástico perfeito a tensão e a deformação estão em fase e $\delta = 0^\circ$. Nos materiais viscoelásticos $0^\circ < \delta < 90^\circ$, desta forma quando $0^\circ < \delta < 45^\circ$ o material se comporta como um sólido viscoelástico, quando $45^\circ < \delta < 90^\circ$ é caracterizado um fluido viscoelástico (MALKIN, 1994, LARSON, 1999).

O termo $G'(\)$ é a componente da tensão que esta em fase com a deformação é chamado de módulo de armazenamento ou elástico, enquanto o termo $G''(\)$ é o componente da tensão que está 90° fora de fase com a deformação, chamado de módulo de perda ou viscoso. G' representa a energia elástica armazenada, e G'' representa a dissipação viscosa da energia. Os experimentos oscilatórios podem ser descritos através de números complexos onde o módulo complexo $|G^*|$ é composto por um par ordenado de números reais $|G^*| = [G', G'']$, onde G' é a parte real e G'' é a parte imaginária (FIGURA 24).

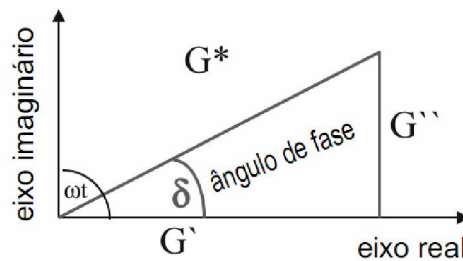


FIGURA 25 – REPRESENTAÇÃO DO MÓDULO COMPLEXO $|G^*|$

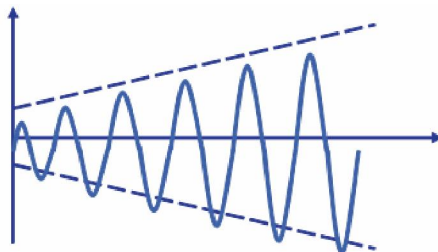
Desta forma é possível obter o módulo complexo G^* (Equação 3) e a viscosidade complexa $|\eta^*|$ (Equação 4) (STEFF, 1996; LARSON, 1999; BRUMMER, 2006).

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (7)$$

$$|\eta^*| = \frac{G^*}{\omega} \quad (8)$$

3.7.2.1 Varredura de tensão

A varredura de tensão foi realizada em modo CS a 25 °C, com variação da amplitude da tensão (FIGURA 25) de 0,01 Pa até 100,0 Pa. Devido à faixa de viscoelasticidade linear (RVL) ser dependente da frequência o teste foi realizado com a frequência fixada em 0,1 Hz, 1 Hz e 10 Hz. Este teste forneceu a medida do módulo complexo G^* e do ângulo de fase δ na faixa de tensão estudada. A região viscoelástica linear foi determinada pela faixa de amplitude para qual G^* e δ permaneceram constantes, a tensão máxima onde δ permanece constante é a tensão crítica σ_c , a qual foi calculada pelo software ORIGIN 8.



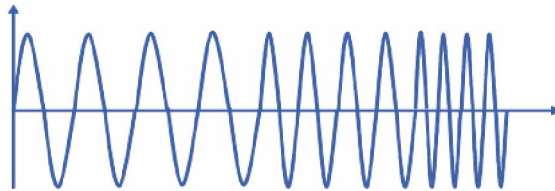
FONTE: BRUMMER (2006)

FIGURA 26 – TESTE DINÂMICO DE VARREDURA DE TENSÃO EM FREQUÊNCIA CONSTANTE

A RVL foi estabelecida para que não ocorram desvios dos modelos que descrevem o comportamento dos materiais, e para que a deformação causada não destruísse as ligações internas temporárias de moléculas ou agregados, gerando perda de viscosidade e perda irreversível de parte da energia em forma de calor. (MALKIN, 1994; SCHRAMM, 2006).

3.7.2.2 Varredura de frequência

A varredura de frequência foi realizada em modo CS a 25 °C, com a variação da frequência (FIGURA 26) de 0,01 Hz até 10 Hz, dentro da região viscoelástica linear de tensão a uma tensão constante de 0,7 Pa, gerando o espectro mecânico das amostras, onde foram inferidos os valores dos módulos elástico G' , viscoso G'' e viscosidade complexa η^* em função da frequência, com tempo de espera de três ciclos (SCHRAMM, 2006). Com estas informações foi possível comparar o perfil viscoelástico característico dos sistemas formado (MALKIN, 1994; SCHRAMM, 2006).



FONTE: BRUMMER (2006)

FIGURA 27 – TESTE DINÂMICO DE VARREDURA DE FREQUENCIA EM TENSÃO CONSTANTE

3.7.3 Teste de arraste e recuperação

Esta técnica consiste na medida da deformação da amostra por um período de tempo pré-estabelecido sob uma tensão constante, em seguida ocorre à recuperação total, parcial ou nula da deformação em função do cancelamento da tensão aplicada, e a medida desta recuperação é observada durante mais um período de tempo pré-estabelecido (TADROS, 1992; NORZIAH; FOO; KARIM, 2006; DOLZ; HERNANDEZ; DELEGIDO, 2008).

Os experimentos de arraste e recuperação foram realizados no modo CD a 25 °C, onde foi aplicada uma tensão de cisalhamento $\sigma = 2,5\text{Pa}$ e $5,0\text{ Pa}$ constantemente durante o período de 300 s, obtendo-se a medida da deformação γ resultante. A recuperação após a remoção da tensão foi monitorada por mais um

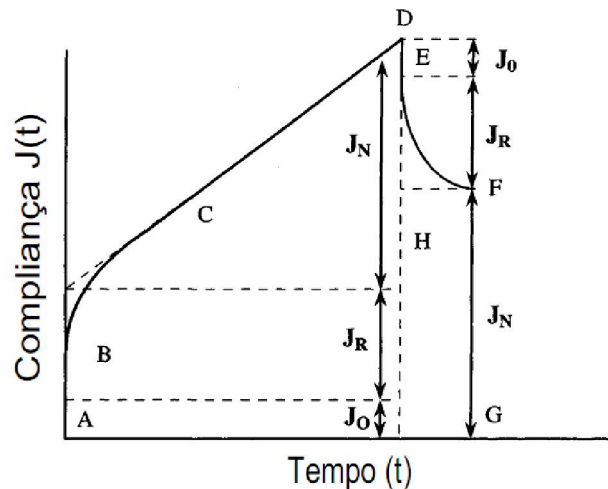
período de 300 s. A partir deste teste foi possível obter os valores da compliança $J(t)$ em Pa^{-1} da amostra onde $\mathcal{A}(\lambda) = \frac{\gamma(\lambda)}{\sigma}$ (FITZSIMONS; TOBIN; MORRIS, 2008). A compliança é uma propriedade do material semelhante à viscosidade η no fluxo contínuo, quanto mais alta for a compliança, mais facilmente o material é deformado, quando submetido a uma tensão constante aplicada (SCHRAMM, 2006).

A curva típica de compliança de arraste e recuperação de um material viscoelástico (FIGURA 27) pode ser dividida em seis regiões principais:

A-B é a região de compliança instantânea J_0 , na qual as ligações entre as diferentes unidades estruturais são alongadas elasticamente. Nesta região, se a tensão é removida, a estrutura da amostra pode se recuperar completamente.

A região B-C corresponde à deformação elástica atrasada de compliança J_A , onde as ligações são quebradas e refeitas, mas nem todas estas ligações se rompem e se refazem na mesma razão.

C-D é a região linear da compliança Newtoniana J_N , em que as unidades estruturais deslizam umas sobre as outras devido à ruptura das ligações.



FONTE: RAO (1999)

FIGURA 28 – CURVA DE COMPLIANÇA DE ARRASTE E RECUPERAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE UM MATERIAL VISCOELÁSTICO

Quando a tensão é removida em D, a recuperação consiste em uma parte elástica instantânea D-E, e uma parte elástica atrasada E-F. Devido a quebra das ligações entre unidades estruturais ter ocorrido na região C-D, uma parte da estrutura não é recuperada em F-G.

3.7.4 Análises dinâmicas termomecânicas (ADTM)

Para determinar a dependência do modular de G^* , G' , G'' em função da variação de temperatura. A frequência, a taxa de aquecimento ou resfriamento e a amplitude da tensão foram mantidas constantes. Estas análises foram realizadas na RVL para a faixa de temperatura utilizada (BRUMMER, 2006).

Desta forma as ADTM forneceram medidas teoricamente não-destrutivas das propriedades viscoelásticas das emulsões cosméticas.

3.7.4.1 Análise do ponto de congelamento

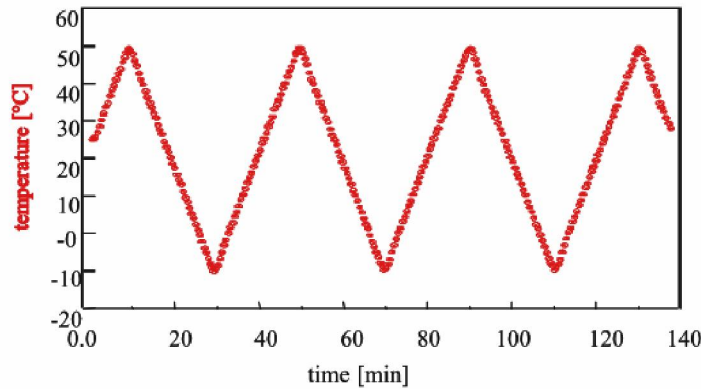
O ponto de congelamento das amostras foi determinado na temperatura onde a curva de G^* *versus* T apresentou um repentino aumento no valor de G^* , que para emulsões O/A indica o congelamento da fase aquosa externa. Estas análises foram realizadas em modo CS no intervalo de temperatura entre 25 °C e -15 °C com variação constante de 1,0 °C/minuto, tensão aplicada de 0,6 Pa e frequência de 1,0 Hz (BRUMMER, 2006).

3.7.4.2 Análise do ponto de amolecimento

O ponto de amolecimento das amostras foi determinado na temperatura onde G' começa a decrescer na curva G' *versus* T , indicando que a estrutura interna da emulsão O/A começa a amolecer. Estas análises foram realizadas em modo CS no intervalo de temperatura entre 15 °C e 90 °C com variação constante de 2,5 °C/minuto, tensão aplicada de 0,6 Pa e frequência de 1,0 Hz. (BRUMMER, 2006). Esta temperatura foi calculada pelo software ORIGIN 8.

3.7.4.3 Análise de ciclo

Para estudar a estabilidade das amostras em função do tempo e da temperatura, estas duas dependências foram interligadas (FIGURA 28), dessa forma foi possível varrer as amostras repetidas vezes sob aquecimento e posterior resfriamento, com um determinado perfil de temperatura.



FONTE: BRUMMER (2006)

FIGURA 29 – TESTE DINÂMICO DE CLICO DE TEMPERATURA

As análises de ciclo foram realizadas em modo CS, na tensão de 0,7 Pa e frequência de 1,0 Hz, onde a dependência de G' e G'' foi examinada na janela de temperatura de $-10\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para isso o teste foi iniciado em $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ seguido do aquecimento até $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ com a variação constante de $3,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$, então as amostras foram resfriadas até $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ com a rampa negativa de mesma variação. Desta forma uma varredura deste perfil de temperatura foi executado três vezes. Sendo que a emulsão foi considerada estável quando o perfil de G' e G'' foi aproximadamente constante na faixa de temperatura estudada durante o tempo de medida (BRUMMER, 2006).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ISOLAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS POLISSACARÍDEOS

4.1.1 Extração e purificação dos polissacarídeos de espécies nativas

As galactomananas de *Schizolobium parahybae*, e de *Mimosa scabrella*, e a xiloglucana de *Hymenaea courbaril* foram extraídas e purificadas de acordo com o fluxograma abaixo (FIGURA 29).

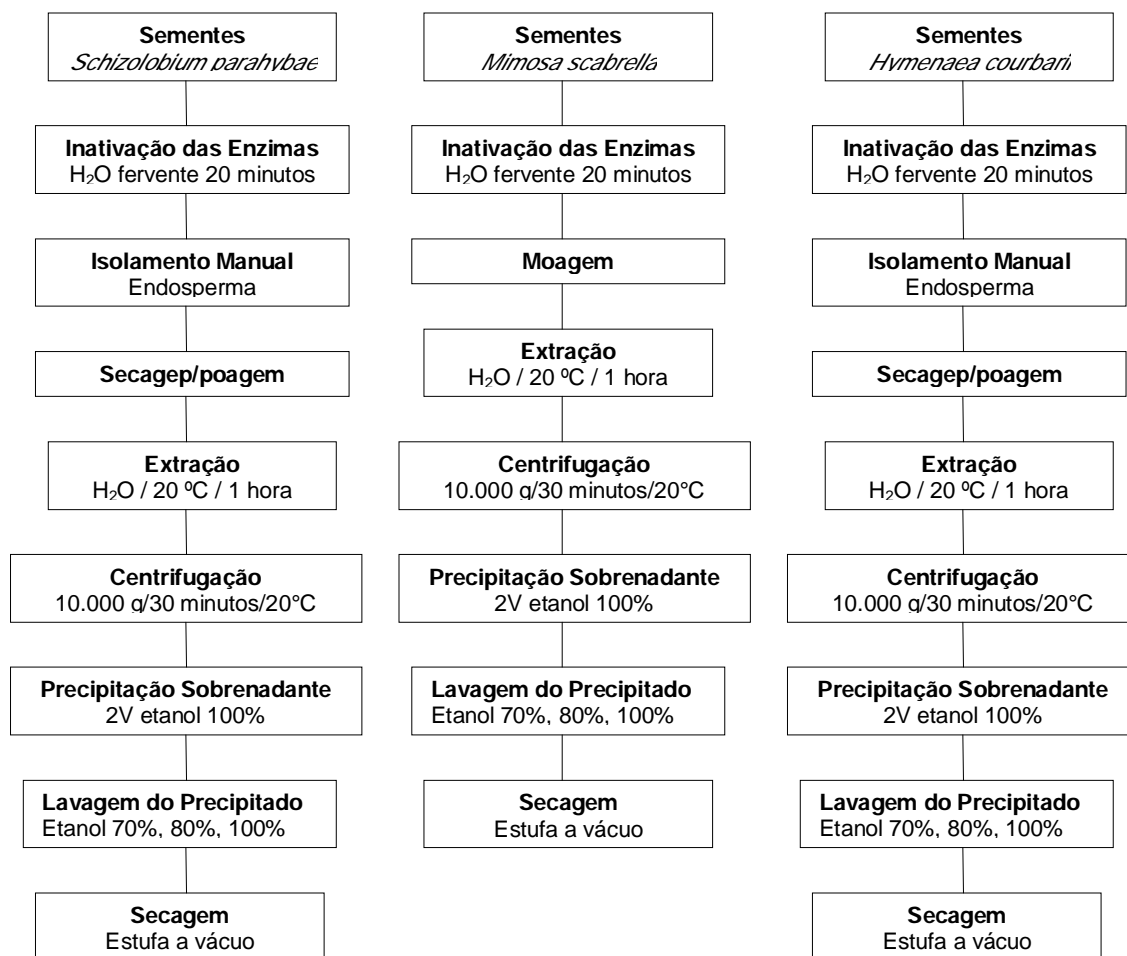


FIGURA 30 – FLUXOGRAMA DA EXTRAÇÃO DOS POLISSACARÍDEOS OBTIDOS DE SEMENTES DE ESPÉCIES NATIVAS BRASILEIRAS

A galactomanana de *Mimosa scabrella* foi extraída em água durante 1 hora diretamente das sementes moídas apresentando um rendimento de ~20,4% (p/p), após precipitação e lavagens com etanol sendo este um valor menor do que o encontrado por Ganter *et al.* (1992) onde obteve o rendimento de ~30% na extração aquosa durante 24 horas da galactomanana desta mesma espécie. A galactomanana de *Schizolobium parahybae* foi extraída em água durante 1 hora com o rendimento de ~27,5% (p/p) em relação ao endosperma seco e de ~7,5% (p/p), em relação as sementes totais, este valor difere do encontrado por Ganter *et al.* (1994) de ~50% (p/p) em relação ao endosperma, onde a extração foi realizada por três vezes. Estes valores mais baixos de rendimento podem ter ocorrido devido ao menor tempo de extração e ao processo de purificação por centrifugação.

As galactomananas comerciais são produzidas diretamente pela pulverização do endosperma, que contém diversas impurezas como alto teor de proteínas e fibras (SRIVASTAVA; KAPOOR, 2005). O que pode causar uma falsa impressão de maior rendimento, semente de alfarroba 48% e semente de guar 42% (DEA; MORRISON, 1975), quando comparado às espécies nativas citadas.

A xiloglucana de *Hymenaea courbaril*, extraída em água durante 15 horas apresentou o rendimento de ~17,8% em relação as sementes totais, Freitas (2003), obteve rendimento de ~17%, para extração exaustiva e purificação por centrifugação e filtração.

4.1.2 Análises químicas dos polissacarídeos de espécies nativas

As análises químicas foram feitas para confirmar a identidade e o grau de pureza das amostras de *Schizolobium parahybae*, *Mimosa scabrella* e *Hymenaea courbaril* (TABELA 2).

A galactomanana extraída de *Mimosa scabrella* apresentou alto grau de substituição e se assemelha a composição e ao rendimento da galactomanana extraída de *Leucaena glauca* Man:Gal 1,3:1 que pertence a família *Mimosoideae*. A espécie *Schizolobium parahybae* proporcionou uma galactomanana menos substituída que se assemelha a outras galactomananas extraídas de *Cesalpineaceas* (DEA; MORRISON, 1975). Estes valores e teor de açúcares totais e

proteínas das galactomananas extraídas das espécies nativas são similares aos resultados obtidos por Ganter *et al.* (1992, 1993) para estas espécies. Bento (2008) obteve através de extrações sequenciais galactomananas de cesalpinoideas, e observou que a cada extração subsequente a relação man:gal se alterou de valores menores (galactomananas mais substituídas) para maiores (galactomananas menos substituídas) variando de 3,01:1 até 10:1, o que indicou a presença de uma “família” de galactomananas presentes no endosperma, sendo quanto maior esta relação man:gal menor a solubilidade destes polissacarídeos. Neste mesmo estudo Bento (2008) obteve galactomananas presentes no endosperma de mimosoideas, e constatou que a relação man:gal manteve-se constante em aproximadamente 1,6:1, independentemente do tempo e força de extração, e sugeriu que a presença de famílias de galactomananas é uma característica da subfamília cesalpinoideas.

TABELA 2 – TEOR DE AÇÚCARES TOTAIS E PROTEÍNAS DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR EXTRAÇÃO AQUOSA DE SEMENTES DE ESPÉCIES NATIVAS E SUAS RELAÇÕES MONOSSACARÍDICAS

Espécie	Rendimento (%) [*]	Açúcar Total (%)	Proteínas (%)	Relação Monossacarídica
<i>Mimosa scabrella</i>	20,4	81,0	7,0	Man:Gal 1,3:1
<i>Schizolobium parahybae</i>	7,5	90,7	2,8	Man:Gal 3,2:1
<i>Hymenaea courbaril</i>	17,8	78,2	5,5	Glc:Xil:Gal 3,3:2,7:1

* Rendimento calculado em relação ao peso da semente

A xiloglucana extraída de *Hymenaea courbaril* ainda apresentou 5,2 % de arabinose em sua composição, esta composição monossacarídica é semelhante à composição obtida por Freitas *et al.* (2005) de sementes de *Hymenaea courbaril* coletadas em Foz do Chopin, Paraná.

4.1.3 Análise de homogeneidade e determinação da massa molar

A análise de homogeneidade da amostra foi realizada pela técnica de HPSEC-MALLS/RI com as amostras contendo os polissacarídeos extraídos de sementes de fontes nativas e contendo os polissacarídeos comerciais. De acordo com o perfil de eluição apresentado na FIGURA 30 as amostras contendo a

xiloglucana de *Hymenaea courbaril* e as galactomananas de *Schizolobium parahybae* e *Mimosa scabrella*, se mostraram homogêneas, com um pico bem definido em aproximadamente 35 minutos, característico para polissacarídeos, indicado pelos detectores de espalhamento de luz e índice de refração.

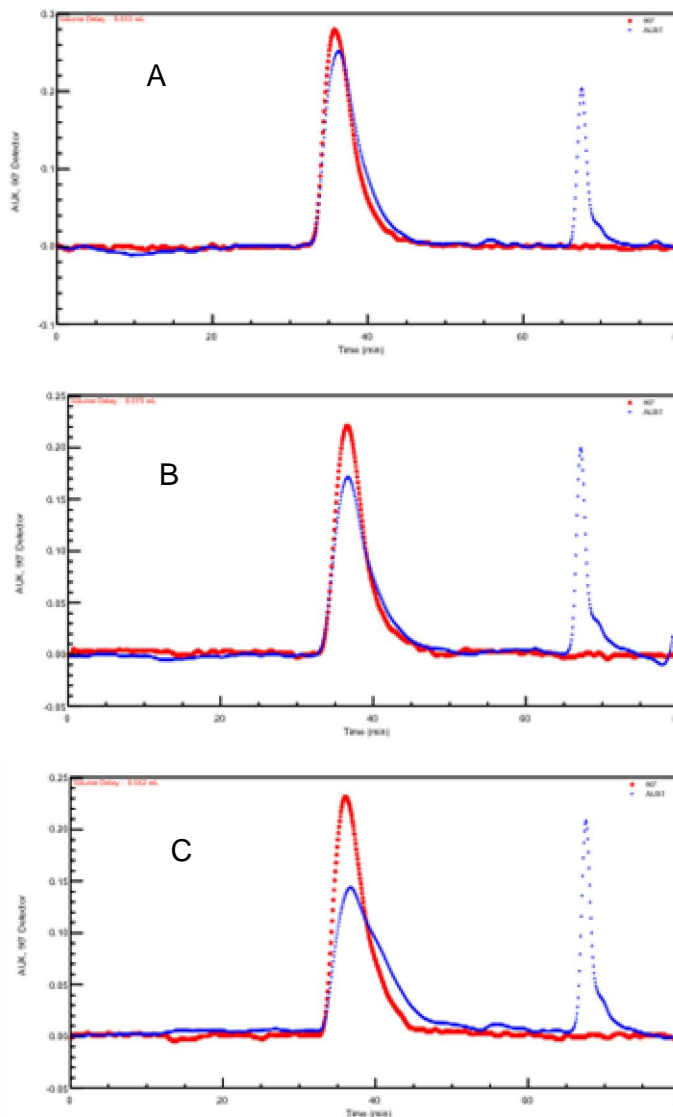


FIGURA 31 – PERFIL DE ELUIÇÃO DE HPSEC-MALLS. (A) XILOGLUCANA DE *Hymenaea courbaril*, (B) GALACTOMANANA DE *Schizolobium parahybae*, (C) GALACTOMANANA DE *Mimosa scabrella*. () DETECTOR DE ESPALHAMENTO DE LUZ, () DETECTOR DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO

É possível notar o alargamento do pico do RI indicando maior polidispersão da galactomanana de *Mimosa scabrella* em relação a galactomanana de *Schizolobium parahybae*, indicando menor pureza da amostra, podendo ser

resultado da forma de extração, visto que para a espécie *Schizolobium parahybae* os polissacarídeos são obtidos a partir do endosperma isolado e com a espécie de *Mimosa scabrella* a extração é feita diretamente a partir das sementes moídas. Um pico em aproximadamente 70 minutos, parece tratar de um artefato ou contaminantes presentes no solvente.

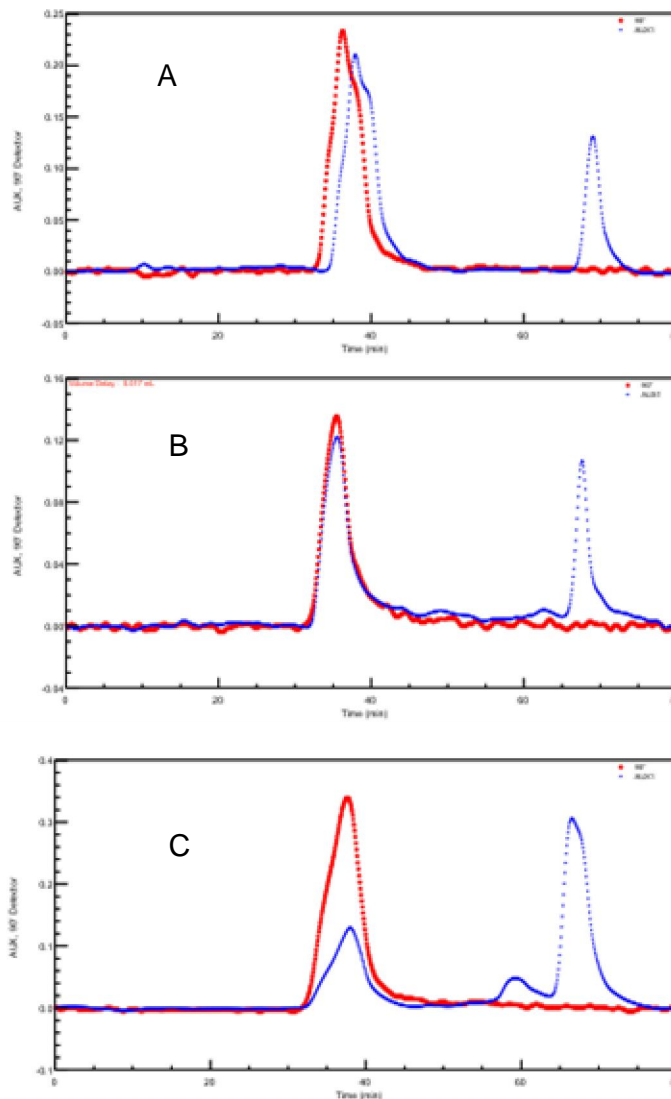


FIGURA 32 – PERFIL DE ELUIÇÃO DE HPSEC-MALLS. (A) HIALURONATO DE SÓDIO, (B) XANTANA, (C) FUCOGEL. () DETECTOR DE ESPALHAMENTO DE LUZ, () DETECTOR DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO

O perfil de eluição das amostras comerciais (FIGURA 31), revelou um pico definido em 37 minutos, caracterizando a presença dos polissacarídeos. A amostra contendo xantana mostrou-se homogênea. Na amostra contendo hialuronato de

sódio é visto a formação de um ombro no pico definido por ambos os detectores, indicando a presença de agregados.

Na amostra contendo fucogel é possível perceber a presença de um pico em 60 minutos e outro em aproximadamente 70 minutos detectados por RI. Que podem ser impurezas provenientes do caldo fermentativo utilizado na obtenção deste exopolissacarídeo.

Na TABELA 3 estão mostrados os valores do dn/dc , da massa molecular ponderal média M_w e raio de giro r_g^2 , para as amostras dos polissacarídeos comerciais e extraídos de espécies nativas, e segundo coeficiente virial A_2 para as amostras dos polissacarídeos de espécies nativas.

Para a xiloglucana de *Hymenaea courbaril* e as galactomananas de *Schizolobium parahybae* e *Mimosa scabrella*, a massa molecular o raio de giro e o segundo coeficiente virial, foram obtidos pelo gráfico de Zimm (FIGURA 32), para construção do gráfico foram usadas seis diferentes concentrações das amostras, dessa forma o resultado é mais preciso do que quando uma concentração apenas é utilizada com no método de Debye, que também não fornece o valor de A_2 . Os valores de A_2 fornecem informações a respeito da interação polímero-solvente, quanto maior for o valor de A_2 maior é a interação do polímero com o solvente, valores de A_2 menores que zero representam mal solventes. Quando A_2 é igual a zero, o sistema é considerado em condições *teta*. Para um determinado solvente, exceto em condições *teta*, A_2 decresce com o aumento do peso molecular do polímero.

TABELA 3 – dn/dc , MASSA MOLAR E RAIOS DE GIRO PARA AS AMOSTRAS DE POLISSACARÍDEOS COMERCIAIS E EXTRAÍDOS DE ESPÉCIES NATIVAS, E SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL DAS AMOSTRAS DE POLISSACARÍDEOS DE ESPÉCIES NATIVAS

AMOSTRA	dn/dc (ml/mg)	M_w (g/mol)	r_g^2 (nm)	A_2 (mol.ml/g ²)
Galactomanana de <i>Schizolobium parahybae</i> ^a	0,156	$1,5 \times 10^6$	108,6	$1,88 \times 10^{-4}$
Galactomanana de <i>Mimosa scabrella</i> ^a	0,142	$2,2 \times 10^6$	117,4	$1,11 \times 10^{-4}$
Xiloglucana de <i>Hymenaea courbaril</i> ^a	0,147	$1,8 \times 10^6$	113,0	$2,23 \times 10^{-4}$
Hialuronato de sódio ^b	0,127	$8,9 \times 10^5$	55,5	-
Fucogel ^b	0,128	$1,1 \times 10^6$	49,5	-
Xantana ^b	0,121	$9,0 \times 10^5$	53,0	-

^a M_w , R_g e A_2 obtidos a partir da construção do gráfico de Zimm

^b M_w e R_g obtidos pelo gráfico de Debye

Os valores obtidos para M_w e r_g^2 dos polissacarídeos estão de acordo com valores já obtidos na literatura (GANTER; SABBI; REED, 2001, FREITAS, 2003; MALEKI; KJONIKSEN; NYSTROM, 2007; GUETTA *et al.*, 2003).

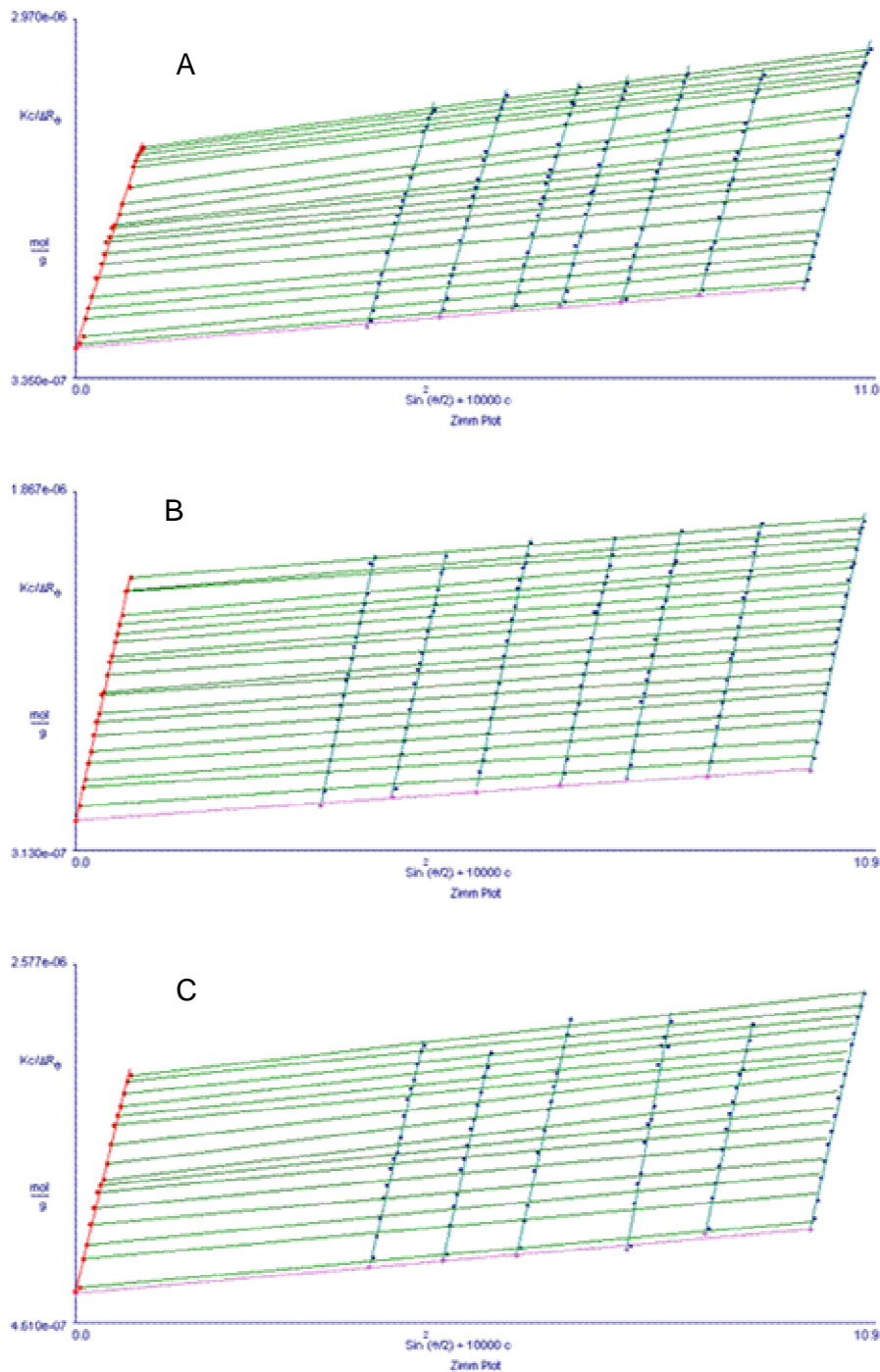


FIGURA 33 – GRÁFICO DE ZIMM PARA AS AMOSTRAS DE POLISSACARÍDEOS EXTRAÍDOS DE SEMENTES DE ESPÉCIES NATIVAS. CONCENTRAÇÃO DE 0,32 g/L A 1,0 g/L. (A) XILOGLUCANA DE *Hymenaea courbaril*, (B) GALACTOMANANA DE *Schizolobium parahybae*, (C) GALACTOMANANA DE *Mimosa scabrella*.

4.2 SISTEMAS EMULSIFICADOS OBTIDOS A PARTIR DA ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS

Foram preparadas emulsões com adição na fase aquosa de polissacarídeos isolados e combinados em iguais proporções, na concentração total de 0,15% (p/p), também foi preparada emulsão sem adição de polissacarídeos como controle. O QUADRO 1 mostra a identificação das amostras correspondentes aos sistemas preparados contendo polissacarídeos isolados e combinados.

AMOSTRA	Polissacarídeos presentes na fase aquosa das amostras, na concentração total de 0,15% (p/p)
CONTROLE	Emulsão sem adição de polissacarídeos
XG	Emulsão com adição de xiloglucana de <i>Hymenaea courbaril</i> (jatobá)
GMSP	Emulsão com adição de galactomanana de <i>Schizolobium parahybae</i> (guapuruvu)
GMMS	Emulsão com adição de galactomanana de <i>Mimosa scabrella</i> (bracatinga)
XT	Emulsão com adição de xantana
HNa	Emulsão com adição de hialuronato de sódio
FG	Emulsão com adição de fucogel
GMSP + XT	Emulsão com adição de galactomanana de <i>Schizolobium parahybae</i> + xantana, $\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$
GMMS + XT	Emulsão com adição de galactomanana de <i>Mimosa scabrella</i> + xantana, $\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$
XG + XT	Emulsão com adição de xiloglucana de <i>Hymenaea courbaril</i> + xantana, $\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$
XG + FG	Emulsão com adição de xiloglucana de <i>Hymenaea courbaril</i> + fucogel, $\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$
XG + HNa	Emulsão com adição de xiloglucana de <i>Hymenaea courbaril</i> + hialuronato de sódio, $\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$
GMSP + XT + XG	Emulsão com adição de galactomanana de <i>Schizolobium parahybae</i> + xantana + xiloglucana de <i>Hymenaea courbaril</i> , $\frac{1}{3} + \frac{1}{3} + \frac{1}{3}$
GMSP + XT + HNa	Emulsão com adição de galactomanana de <i>Schizolobium parahybae</i> + xantana + hialuronato de sódio, $\frac{1}{3} + \frac{1}{3} + \frac{1}{3}$
GMSP + XT + FG	Emulsão com adição de galactomanana de <i>Schizolobium parahybae</i> , xantana, fucogel, $\frac{1}{3} + \frac{1}{3} + \frac{1}{3}$

QUADRO 1 – DESCRIÇÃO DA IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS DE EMULSÕES PREPARADAS COM E SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS

Todas as emulsões formadas após 24 horas, 15 dias, 20 dias apresentaram-se opacas. Após 24 horas e 20 dias não foram observados visivelmente processos de coalescência, floculação, cremeação, quebra ou sinerese. A adição de polissacarídeos alterou visivelmente a viscosidade do sistema neste período (FIGURA 33).

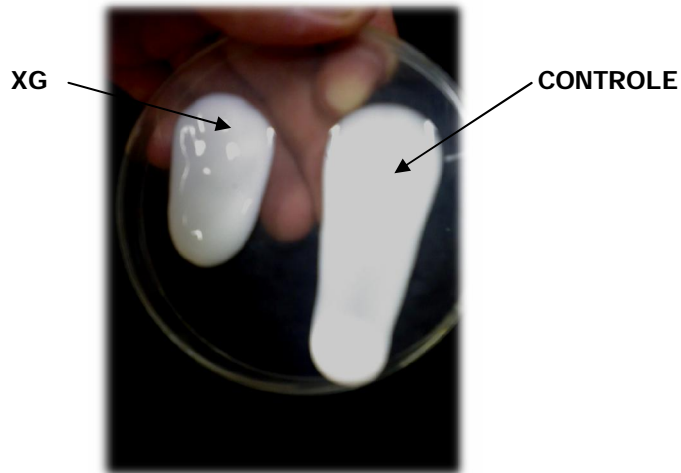


FIGURA 34 – EMULSÕES PREPARADAS COM A ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEO (XG) NA CONCENTRAÇÃO DE 0,15% (p/p). (XG) E SEM A ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEO (CONTROLE)

4.3 ANÁLISES REOLÓGICAS DAS EMULSÕES O/A

As análises reológicas foram realizadas com a finalidade de verificar o efeito da adição dos diferentes polissacarídeos (concentração total de 0,15%) na fase aquosa das emulsões O/A, bem como da interação entre estes quando combinados no sistema. Esta investigação permite avaliar propriedades e parâmetros importantes para o desenvolvimento de produtos cosméticos.

As emulsões foram analisadas nos períodos de 24 horas, 15 e 20 dias após seu preparo, desta forma foi possível avaliar as mudanças nas propriedades reológicas em função do tempo de maturação das emulsões. Para isso foram aplicadas diferentes técnicas de análises reológicas:

§ De fluxo em cisalhamento contínuo;

- § Dinâmicas oscilatórias;
- § Arraste e recuperação;
- § Dinâmicas Termo-mecânicas (ADTM);

4.3.1 Análises de fluxo em cisalhamento contínuo

Com o intuito de examinar o comportamento de fluxo das emulsões O/A em resposta a taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ variando entre 0 – 100 s^{-1} na temperatura de 25 °C. Através da curva de fluxo (FIGURA 34), foi identificado que todas as amostras apresentaram comportamento não newtoniano onde a taxa de cisalhamento cresce desproporcionalmente a tensão de cisalhamento e com a presença de limite de escoamento, isso pode ser visto no início da curva de fluxo, sendo este valor uma diferença fundamental entre as amostras, segundo Kutschmann (2003), Brummer e Godersky (1999) este parâmetro está relacionado à estabilidade e a sensação primária da pele quando se inicia o processo de espalhamento sobre a pele.

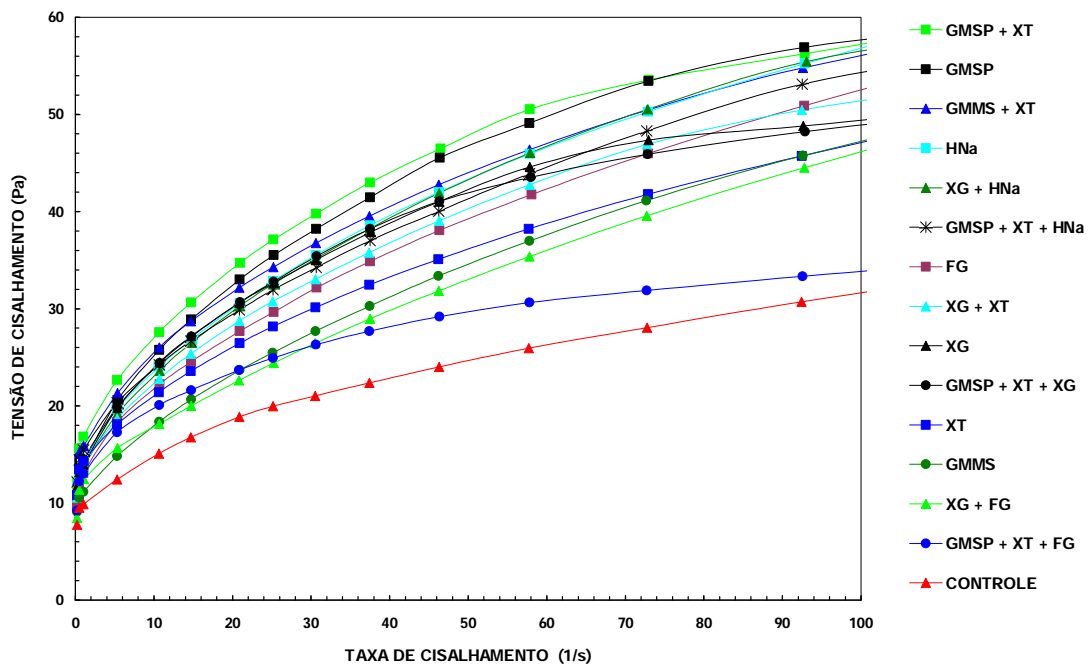


FIGURA 35 – CURVA DE FLUXO EXECUTADA EM MODO CR DE 0 – 100 s^{-1} , A 25°C, APÓS 20 DIAS, PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % p/p)

Os limites de escoamento foram estabelecidos através da análise da curva de deformação em função da tensão em escala logarítmica (TABELA 4). De maneira geral a adição dos polissacarídeos aumentou o limite de escoamento das emulsões. Houve alteração dos valores do limite de escoamento para as amostras quando comparadas as análises nos tempos 24 horas, 15 dias e 20 dias.

TABELA 4 – LIMITE DE ESCOAMENTO (σ_0) CALCULADO A PARTIR DAS CURVAS DE DEFORMAÇÃO EM FUNÇÃO DA TENSÃO DE CISLHAMENTO EM MODO CS, 0,0 – 70 Pa, A 25 °C, PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % p/p)

AMOSTRA	σ_0 (Pa)		
	24 horas	15 dias	20 dias
<i>CONTROLE</i>	5,5	4,5	4,3
<i>FG</i>	4,9	4,2	5,6
<i>GMMS</i>	3,9	4,0	5,7
<i>XG + HNa</i>	5,2	5,6	5,7
<i>GMSP</i>	5,2	5,5	6,0
<i>XG + XT</i>	5,8	6,0	6,9
<i>GMSP + XT + HNa</i>	6,1	7,6	7,3
<i>XG + FG</i>	6,1	5,8	7,6
<i>HNa</i>	6,4	6,6	7,6
<i>GMSP + XT + FG</i>	5,4	7,1	7,8
<i>GMSP + XT + XG</i>	7,2	8,4	8,0
<i>GMSP + XT</i>	7,2	7,8	8,2
<i>XT</i>	7,9	8,0	8,3
<i>XG</i>	7,2	8,3	8,3
<i>GMMS + XT</i>	6,3	7,5	8,5

O maior acréscimo no valor de σ_0 em relação a amostra CONTROLE $\sigma_0 = 4,3$ Pa, ocorreu para as amostras GMMS + XT $\sigma_0 = 8,5$ Pa, GMSP + XT $\sigma_0 = 8,2$ em sistema de polissacarídeos combinados e XG $\sigma_0 = 8,3$ Pa, XT $\sigma_0 = 8,3$ Pa em sistema de polissacarídeos isolados, mostrando que os biopolímeros causaram efeito estabilizante na emulsão, isso pode ainda ser evidenciado pelo tempo de maturação de 20 dias, o qual foi necessário para a formação de um sistema mais estruturado, onde o valor de σ_0 aumentou com o tempo de maturação ao contrário da amostra CONTROLE onde o valor de σ_0 decresceu de 5,5 Pa para 4,3 Pa com o aumento do tempo. A combinação entre as galactomananas e a xantana resultou em um aumento significativo de σ_0 quando comparado à emulsão contendo apenas as galactomananas GMMS $\sigma_0 = 5,7$, GMSP $\sigma_0 = 6,0$. A amostra mais viscosa para as

taxas de cisalhamento estudada foi a GMSP + XT e a menos viscosa foi a amostra CONTROLE. Este comportamento reflete o espessamento sinérgico da fase contínua, e está de acordo com estudos anteriores de Bresolin *et al.* (1997), onde o aumento da viscosidade é mais pronunciado na interação sinérgica galactomanana/xantana para galactomanana de *Schizolobium parahybae* (man:gal 3,2:1), que é menos substituída, quando comparada a interação utilizando a galactomanana de *Mimosa scabrella* (man:gal 1,3:1), que é mais substituída.

Para avaliar os diferentes perfis apresentados pelas amostras na curva de fluxo, o modelo Herschel-Bulkley ($\sigma = \sigma_0 + K\dot{\gamma}^n$) foi utilizado para determinar os parâmetros K e n (TABELA 5) devido ao melhor ajuste quando comparado a outros modelos reológicos, baseado no coeficiente de determinação R^2 , Haminiuk *et al.* (2006) utilizou este parâmetro como critério de ajuste de modelos reológicos em curvas de fluxo. O modelo Herschel-Bulkley já foi utilizado com êxito para emulsões contendo polissacarídeos (MOSTEFA *et al.*, 2006; DOLZ *et al.*, 2007; HAYATI *et al.*, 2009).

TABELA 5 – ÍNDICE DE COMPORTAMENTO DE FLUXO (n) – ADIMENSIONAL, COEFICIENTE DE CONSISTÊNCIA (K) – Pa.sⁿ E COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (R²), OBTIDOS PELO AJUSTE DO REOGRAMA AO MODELO HERSCHEL-BULKLEY: $\sigma = \sigma_0 + K\dot{\gamma}^n$, PARA AS EMULSÕES O/A SEM A ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM A ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % p/p), A 25 °C

AMOSTRA	24 horas			15 dias			20 dias		
	n	K	R ²	n	K	R ²	n	K	R ²
<i>XG + FG</i>	0,68	1,57	0,99	0,68	1,63	0,99	0,68	1,50	0,99
<i>CONTROLE</i>	0,64	1,63	0,99	0,54	2,03	0,99	0,53	2,06	0,99
<i>GMMS</i>	0,67	1,60	0,99	0,60	2,44	0,99	0,60	2,34	0,99
<i>XT</i>	0,47	4,57	0,99	0,51	3,85	0,99	0,56	2,72	0,99
<i>XG + XT</i>	0,53	3,77	0,99	0,52	3,63	0,99	0,55	3,35	0,99
<i>GMSP + XT + HNa</i>	0,56	3,23	0,99	0,53	3,65	0,99	0,54	3,49	0,99
<i>FG</i>	0,54	3,50	0,99	0,54	3,49	0,99	0,53	3,78	1,00
<i>GMSP + XT</i>	0,53	3,86	0,99	0,53	4,01	0,99	0,56	3,80	0,99
<i>GMSP + XT + XG</i>	0,54	4,06	0,99	0,52	4,22	0,99	0,53	3,85	0,99
<i>GMMS + XT</i>	0,51	3,96	0,99	0,50	4,16	0,99	0,52	4,16	0,99
<i>XG + HNa</i>	0,55	3,73	0,99	0,52	3,90	0,99	0,51	4,38	0,99
<i>HNa</i>	0,49	5,40	0,99	0,47	5,40	0,99	0,51	4,39	0,99
<i>XG</i>	0,49	4,78	0,99	0,50	5,17	0,99	0,51	5,20	0,99
<i>GMSP</i>	0,53	4,60	1,00	0,51	4,61	0,99	0,48	5,59	0,99
<i>GMSP + XT + FG</i>	0,37	5,30	0,99	0,33	6,43	0,99	0,31	6,55	0,99

De acordo com os dados dos índices de comportamento de fluxo (TABELA 5) todas as amostras com e sem a adição de polissacarídeos apresentaram comportamento pseudoplástico de acordo com o valor de n, onde $0 < n < 1$.

Este comportamento, onde a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento, já foi descrito em vários trabalhos com emulsões O/A com e sem a adição de polissacarídeos (MOSTEFA *et al.*, 2006; KUNCHEVA *et al.*, 2007; HAYATI *et al.*, 2009). De acordo com Brummer (2006), Hayati *et al.*, (2009) a diminuição da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento esta relacionada a progressiva quebra da estrutura e achatamento das gotículas da emulsão com ruptura de agregados e conseguinte alinhamento das moléculas e gotículas ao fluxo.

Os reogramas mostraram alta correlação ao modelo Herschel-Bulkley devido a R^2 estar próximo de 1,00. De acordo com a TABELA 5 os valores de n , que decresce quando a pseudoplasticidade aumenta, não foram muito alterados pelo tempo de maturação, já o coeficiente de consistência (K) teve alterações entre o período de 24 horas e 20 dias para a maioria das amostras. Os parâmetros reológicos foram afetados pelo tipo e composição de polissacarídeos presentes na fase aquosa da emulsão variando entre $K = 1,50 \text{ Pa.s}^n$, $n = 0,68$ (XG + FG) e $K = 6,55 \text{ Pa.s}^n$, $n = 0,31$ (GMSP + XT + FG) no período de 20 dias.

Hayati *et al.*,(2009) também encontrou diferentes tipos de comportamento de fluxo e diferentes coeficientes de consistência de acordo com o tipo de polissacarídeo adicionado na fase aquosa de emulsões O/A, neste estudo as emulsões com adição de xantana, carboximetilcelulose, goma guar, goma de alfarroba apresentaram o comportamento pseudoplástico e para adição de goma arábica o comportamento foi plástico, o controle exibiu comportamento próximo ao Newtoniano, neste mesmo estudo observou que a adição das galactomananas goma guar e goma alfarroba reduziram parcialmente a coalescência da emulsão, devido ao suficiente espessamento da fase contínua.

Para avaliar se as amostras apresentavam propriedades reológicas dependentes do tempo, foi construída uma curva de fluxo com o aumento e posterior diminuição da taxa de cisalhamento, com a finalidade de gerar uma região de histerese, onde a área entre as curvas de subida descida está relacionada a natureza tempo-dependente dos materiais, esta área é igual a zero para amostras independentes do tempo. Esta informação é válida na comparação entre amostras (STEFFE, 1996). Quando a viscosidade decresce com o tempo, à taxa de cisalhamento constante, o comportamento é tixotrópico, e a área de histerese avalia qualitativamente a extensão da recuperação estrutural durante o tempo do experimento (HERH *et al.*, 1998). Este comportamento tixotrópico foi observado em

todas as amostras, mas com diferentes áreas de histerese dependendo do tipo de polissacarídeo presente na fase aquosa (FIGURA 35).

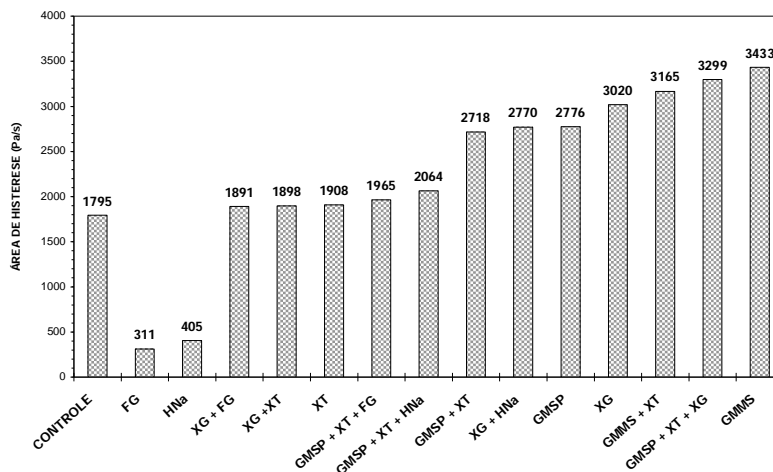


FIGURA 36 – ÁREA DE HISTERESES OBTIDA A PARTIR DA CURVA DE FLUXO EM MODO CR DE 0 – 200 s⁻¹ EM 300 s, 200 s⁻¹ DURANTE 60s, 200 – 0 s⁻¹ EM 300 s, A 25°C, APÓS 20 DIAS, PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % p/p)

De modo geral a adição dos polissacarídeos neutros extraídos de espécies nativas aumentou a tixotropia da emulsão em ~ 45% comparada ao CONTROLE, a adição de xantana não alterou em alta magnitude a tixotropia da emulsão, estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Dolz *et al.* (2007), onde este autor substituiu parcialmente o amido modificado de uma emulsão alimentícia (maionese) com xantana ou goma de alfarrofa (galactomanana), e esta substituição alterou o grau de tixotropia da emulsão.

A adição de hialuronato de sódio e fucogel, ambos polieletrólitos aniônicos não ramificados, diminuíram a tixotropia em ~ 80% em relação ao CONTROLE, a adição destes dois polissacarídeos em sistemas contendo polissacarídeos neutros extraídos de espécies nativas XG + FG, XG + HNa, GMSP + XT + FG, GMSP + XT + HNa, contribuiu para a diminuição da tixotropia em ~40% desses sistemas quando comparados as amostras contendo os polissacarídeos isolados XG ou combinados, GMSP + XT. A xantana que é um polieletrólito aniônico de cadeia ramificada, quando combinada com a xiloglucana XG + XT diminuiu a tixotropia do sistema XG em ~40%, prevalecendo a contribuição da xantana, esse efeito não ocorreu para nos sistemas onde a xantana foi combinada com galactomananas GMMS + XT, GMSP +

XT, GMSP + XT + XG, mostrando que a contribuição das galactomananas prevaleceu nestes casos.

O tempo de maturação influenciou o comportamento tixotrópico das emulsões de acordo com a TABELA 6. A mudança dos valores das áreas foi mais pronunciada para os sistemas contendo polissacarídeos. Isso sugere que a adição de polissacarídeos na fase aquosa forma um sistema onde é necessário o tempo de maturação para que a interação entre as cadeias polissacarídicas e os demais componentes da emulsão se estabilize nesse sistema.

TABELA 6 – ÁREAS DE HISTERESES OBTIDA, APÓS 24 HORAS, 15 DIAS E 20 DIAS, PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % p/p)

AMOSTRA	Área da curva de histerese (Pa.s ⁻¹)		
	24 horas	15 dias	20 dias
<i>FG</i>	265	456	311
<i>HNa</i>	403	543	406
<i>CONTROLE</i>	1119	1788	1795
<i>XG + FG</i>	425	1785	1891
<i>XG + XT</i>	1882	2359	1898
<i>XT</i>	842	1837	1908
<i>GMSP + XT + FG</i>	1865	1843	1965
<i>GMSP + XT + HNa</i>	1382	1458	2064
<i>GMSP + XT</i>	1891	2664	2717
<i>XG + HNa</i>	1168	2764	2768
<i>GMSP</i>	2242	2245	2776
<i>XG</i>	2570	3012	3018
<i>GMMS + XT</i>	2250	2937	3165
<i>GMSP + XT + XG</i>	2321	3097	3299
<i>GMMS</i>	2194	3501	3432

4.3.2 Análises dinâmicas oscilatórias

As análises oscilatórias são sensíveis à composição química e a estrutura física das amostras e foram realizadas com o intuito de conhecer as propriedades viscoelásticas e estruturais das emulsões estudadas. O rompimento de ligações que mantém as gotículas unidas é minimizado neste tipo de análise.

Inicialmente foi realizada a varredura de tensão para determinação da região viscoelástica linear dos sistemas (RVL), nesta região os valores de G' ou G'' permanecem constantes com o aumento da amplitude da tensão aplicada

sinusoidalmente, em frequência constante. De acordo com Kutschmann (2003), a maior estabilidade é esperada para amostras que possuem a região viscoelástica linear mais ampla e com maiores valores do módulo elástico G' . A adição de polissacarídeos na fase aquosa da emulsão aumentou a estabilidade do sistema, em comparação com o controle, conforme demonstrado na FIGURA 36.

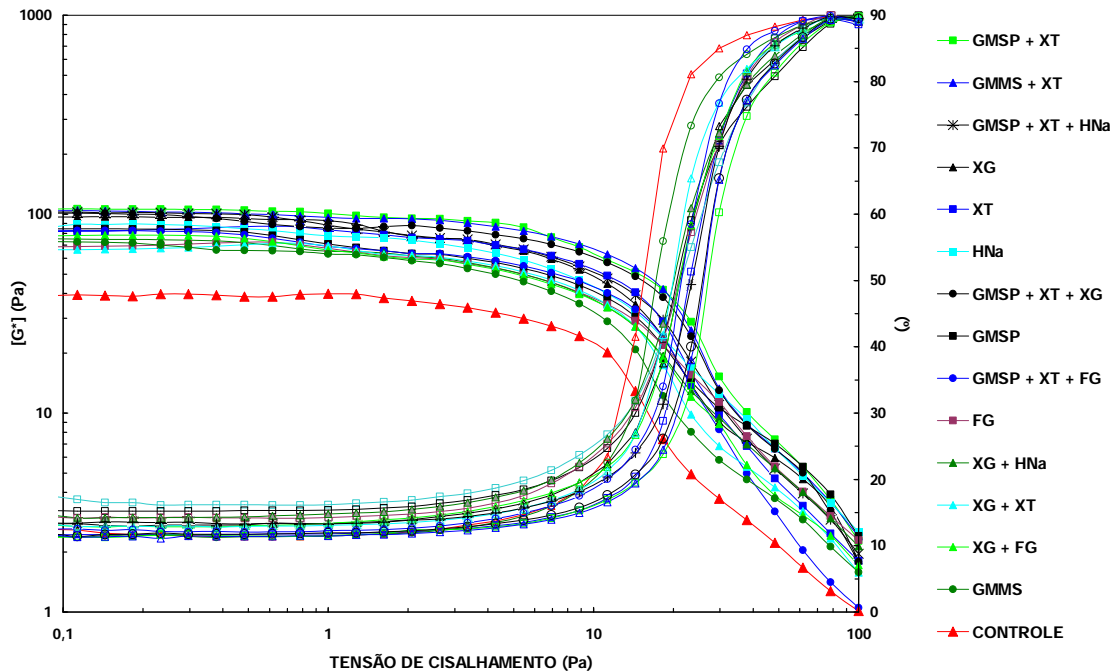


FIGURA 37 – VARREDURA DE TENSÃO EXECUTADA EM MODO CS DE 0 – 100 Pa, 1,00 Hz, A 25°C, APÓS 20 DIAS, PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % p/p). G^* MÓDULO COMPLEXO, δ ÂNGULO DE FASE

A tensão crítica σ_c indica a energia mínima necessária para romper a estrutura interna do sistema e pode ser observada no ponto onde o ângulo de fase (δ) deixa de ser constante saindo da RVL, como consequência de exceder σ_c cada vez mais o caráter viscoso da amostra aumenta. Na região viscoelástica linear todas as amostras apresentaram caráter de sólido viscoelástico $\delta < 45^\circ$.

A TABELA 7 mostra os valores da tensão crítica σ_c e do valor de G' na RVL. O maior valor foi de $\sigma_c = 8,4$ Pa para GMSP + XT, seguido de $\sigma_c = 7,8$ Pa para GMMS + XT, confirmando que a mistura entre galactomananas e xantana estabiliza o sistema mais do que, quando estes polissacarídeos estão isolados. O

maior valor da tensão crítica entre os sistemas contendo polissacarídeos isolados foi o de $\sigma_c = 6,6$ Pa para XG.

A partir da varredura de tensão em frequências distintas (0,01 Hz, 1,00 Hz, 10,00 Hz), a tensão de 1,00 Pa foi escolhida para a análise de varredura de frequência, nesta tensão a estrutura da emulsão não é destruída pelo fato de estar na RVL.

TABELA 7 – VALORES DO MÓDULO ELÁSTICO G' NA RVL E DA TENSÃO CRÍTICA σ_c OBTIDOS NA VARREDURA DE TENSÃO DE 0 – 100 PA, NA FREQUENCIA DE 1,00 Hz, 25 °C,- APÓS 24 HORAS, 15 DIAS E 20 DIAS, PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % p/p)

AMOSTRA	G' (Pa)			σ_c (Pa)		
	24 horas	15 dias	20 dias	24 horas	15 dias	20 dias
<i>XG + HNa</i>	84,3	77,2	72,5	5,7	4,3	3,3
<i>XG + FG</i>	68,2	71,4	75,4	4,2	4,2	3,3
<i>CONTROLE</i>	48,2	51,3	38,3	3,3	3,3	3,4
<i>FG</i>	56,0	68,7	67,8	6,4	5,3	3,5
<i>HNa</i>	82,5	97,3	85,3	4,0	4,7	4,1
<i>GMSP</i>	70,6	71,8	80,5	4,2	4,1	4,2
<i>GMSP + XT + HNa</i>	69,3	94,2	99,1	5,4	5,2	4,9
<i>GMMS</i>	49,7	52,9	68,31	2,1	2,2	5,3
<i>GMSP + XT + FG</i>	61,6	80,8	80,3	5,8	5,5	5,5
<i>XG + XT</i>	57,2	66,1	68,4	4,2	5,5	6,3
<i>XT</i>	107,6	74,0	85,2	11,4	6,8	6,4
<i>XG</i>	103,2	91,2	94,6	6,5	6,7	6,6
<i>GMSP + XT + XG</i>	103,8	81,5	71,4	8,7	7,2	7,5
<i>GMMS + XT</i>	85,4	97,5	100,8	6,8	6,8	7,8
<i>GMSP + XT</i>	101,1	103,5	103,3	8,6	7,1	8,4

O espectro mecânico das emulsões O/A com a adição de diferentes polissacarídeos após 20 dias de maturação está mostrado na FIGURA 37. Para todas as amostras $G' > G''$ em toda faixa de frequência e ambos os módulos são paralelos com um leve aumento na inclinação em altas frequências. Segundo Brummer (2006) este espectro é característico de emulsões com alta força estrutural interna e semelhante ao espectro de rede de gel. A adição de polissacarídeos de modo geral aumentou os valores dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') das amostras (FIGURA 37).

Os valores dos parâmetros reológicos foram analisados pontualmente na frequência de 1,00 Hz nos períodos de 24 horas, 15 e 20 dias (TABELA 8). De acordo com a TABELA 8, o aumento do módulo elástico G' entre 45,9 Pa

(CONTROLE) e 108,9 Pa (GMSP + XT + HNa) e na viscosidade complexa η^* entre 7,4 Pa.s (CONTROLE) e 18,0 Pa.s (GMSP + XT + HNa) foi causado pela adição de polissacarídeos ao sistema, também é possível notar que na amostra CONTROLE os valores dos parâmetros reológicos diminuem com o aumento do tempo de maturação, isso não ocorre nas emulsões contendo polissacarídeos que se mantêm estáveis. Em alguns casos, G' , G'' e η^* aumentaram com o tempo, isso mostra que este tempo é necessário para que a emulsão forme sua estrutura.

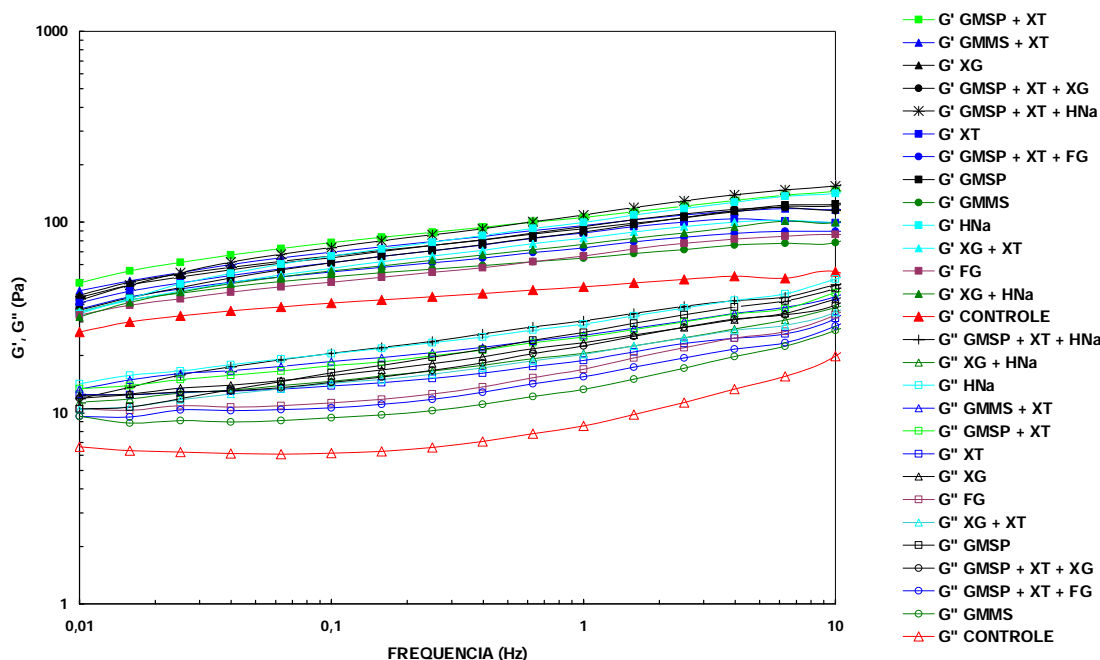


FIGURA 38 – VARREDURA DE FREQUÊNCIA EXECUTADA EM MODO CS DE 0,01 – 10,00 Hz, 1,00 Pa, A 25°C, APÓS 20 DIAS, PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % p/p). G' MÓDULO ELÁSTICO, G'' MÓDULO VISCOSO. LEGENDA EM ORDEM DECRESCENTE DE G' EM $f = 0,01$ Hz

Os efeitos estabilizantes e amplificadores do caráter elástico em diferentes níveis pela adição de polissacarídeos diversos na fase aquosa de emulsões O/A já foram relatados. Bais *et al.*, (2005) detectou aumento do módulo elástico G' ao adicionar na fase aquosa de uma emulsão cosmética O/A escleroglucana, que é um exopolissacarídeo neutro formado por unidades de -D-glucose, produzido pelo fungo *Sclerotium glucanicum*, esta emulsão também apresentou $G' > G''$ com G' independente da frequência, este comportamento foi sugerido como resultado da existência de uma rede tridimensional de polissacarídeo que imobilizam as gotículas

de óleo, dificultando a atração entre estas gotículas e fortalecendo a estrutura da emulsão.

TABELA 8 – VALORES DO MÓDULO ELÁSTICO G' , MÓDULO VISCOSO G'' E VISCOSIDADE COMPLEXA η^* , MEDIDOS NA FREQUÊNCIA DE 1,00 Hz,- APÓS 24 HORAS, 15 DIAS E 20 DIAS, PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % p/p)

AMOSTRA	G' (Pa)			G'' (Pa)			η^* (Pa.s)		
	24 horas	15 dias	20 dias	24 horas	15 dias	20 dias	24 horas	15 dias	20 dias
<i>CONTROLE</i>	59,9	50,3	45,9	10,8	9,1	8,6	9,7	8,1	7,4
<i>GMMS</i>	46,9	61,6	64,8	13,7	13,1	13,3	7,8	10,0	10,5
<i>FG</i>	63,9	71,9	66,5	19,4	17,7	17,0	10,6	11,8	10,9
<i>GMSP + XT + FG</i>	63,3	72,8	73,4	15,4	15,4	15,5	10,4	11,8	11,9
<i>XG + FG</i>	75,1	72,0	74,3	19,5	19,0	20,9	12,3	11,8	12,3
<i>XG + HNa</i>	74,3	77,3	76,5	22,1	22,3	20,6	12,3	12,8	12,6
<i>XG + XT</i>	72,1	77,8	82,3	19,8	20,3	20,2	11,9	12,8	13,5
<i>XT</i>	93,4	87,6	87,8	20,9	18,9	18,9	15,2	14,3	14,3
<i>GMSP</i>	70,5	60,9	89,0	19,6	17,2	26,4	11,6	10,1	14,8
<i>XG</i>	94,3	93,3	92,2	24,1	23,9	23,4	15,5	15,4	15,1
<i>GMSP + XT + XG</i>	101,5	92,7	94,8	23,8	22,0	22,5	16,6	15,2	15,5
<i>GMMS + XT</i>	75,3	79,8	95,8	17,0	17,1	21,2	12,3	13,0	15,6
<i>HNa</i>	104,2	115,1	99,8	30,8	33,9	29,3	17,3	19,1	16,6
<i>GMSP + XT</i>	92,2	96,7	105,8	22,9	24,0	25,0	15,1	16,9	17,3
<i>GMSP + XT + HNa</i>	65,1	83,4	108,9	18,4	20,2	30,4	10,8	13,7	18,0

4.3.3 Análise de arraste e recuperação

As análises de arraste e recuperação, retratam o comportamento transiente das propriedades viscoelásticas de um material, este método disponibiliza informações para escalas de tempo que estão situadas entre períodos curtos até muito longos, enquanto que, nas análises oscilatórias é possível observar as propriedades na escala de tempo entre 0,01 a 100 s, que corresponde a varredura de frequência entre 0,01 e 100,00 rad/s. Dessa forma permite uma avaliação mais completa destas propriedades (SCBORSCH; GAMIER; DOUBLIER, 1997).

As curvas de arraste e recuperação adquiridas para as emulsões a 25°C, $\sigma = 2,50$ Pa, após 20 dias, estão mostradas na FIGURA 38. Para testar se as análises seriam realizadas na região viscoelástica linear, as amostras previamente foram testadas nas tensões de 1,50, 2,50 e 3,00 Pa, onde as curvas de compliança ($J = \gamma / \sigma$) versus tempo mostraram-se semelhantes, indicando que nestas tensões a estrutura não havia sido comprometida (SCHRAMM, 2006). A forma das curvas obtidas é típica de materiais viscoelásticos, que exibem uma resposta de

deformação não linear a tensão aplicada, após uma deformação instantânea inicial, devido à habilidade de recuperação parcial da estrutura pelo armazenamento de energia, uma parte das ligações entre as unidades estruturais foram rompidas na primeira fase da análise e parte da estrutura não foi recuperada, sendo esta energia dissipada causando uma deformação permanente no material (STEFFE, 1996; HERH *et al.*, 1998; RAO 1999).

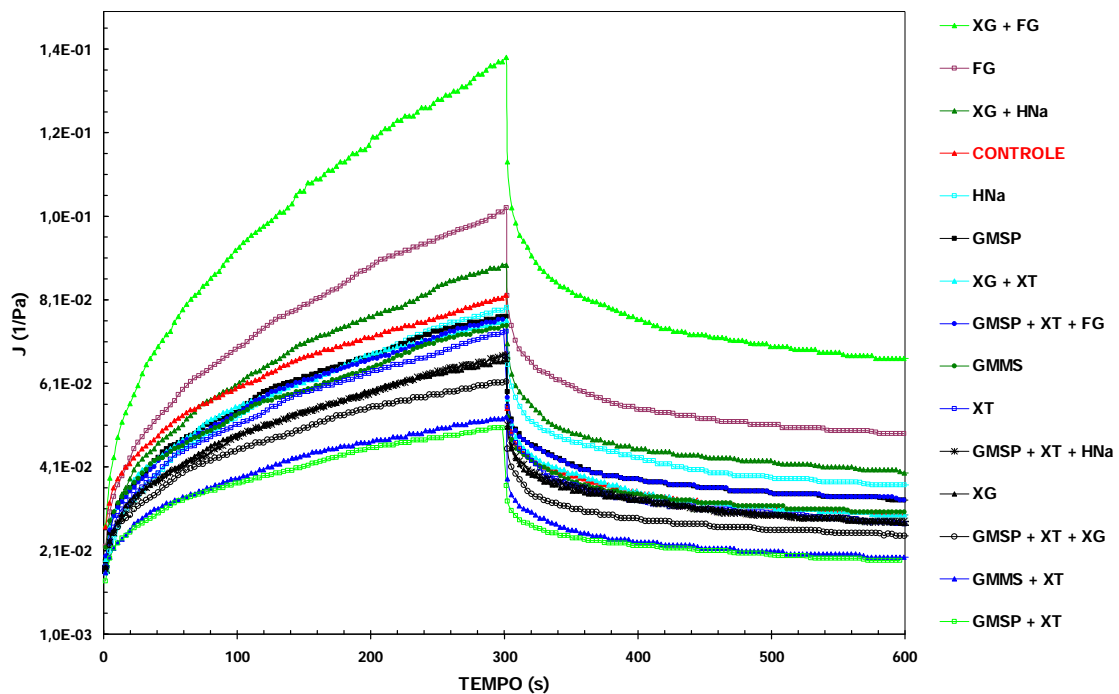


FIGURA 39 – CURVA DE ARRASTE E RECUPERAÇÃO EXECUTADA EM MODO CS EM TENSÃO DE 2,50 Pa, A 25°C, APÓS 20 DIAS. AS CURVAS MOSTRAM A VARIAÇÃO DA COMPLIANÇA (J) EM RESPOSTA A TENSÃO APLICADA PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % p/p). TENSÃO MANTIDA CONSTANTE DURANTE 300 s, A RECUPERAÇÃO FOI MONITORADA DURANTE 300 s APÓS A TENSÃO SER REMOVIDA

A adição de polissacarídeos alterou o comportamento viscoelástico da emulsão em estudo, criando diferentes perfis de acordo com o tipo ou mistura de biopolímeros presentes no meio. Na TABELA 9 estão os valores da compliança máximas atingidas ao final do período de 300s sob a tensão de 2,50 Pa e da recuperação exibida por cada amostra. A recuperação foi determinada pela deformação elástica recuperada no final do período de tempo pré estabelecido, dividida pela deformação máxima (γ_E/γ_{MAX}). De acordo com a TABELA 9, os

valores de resposta de recuperação para a tensão aplicada de 2,50 Pa foram de maneira geral semelhantes para todas as amostras.

TABELA 9 – VALORES DA COMPLIANÇA MÁXIMA $J_{MÁX}$ EM PERÍODO DE ARRASTE DE 300 s SOB TENSÃO DE 2,5 Pa, E RECUPERAÇÃO $\gamma_E/\gamma_{MÁX}$ EM PERÍODO DE RECUPERAÇÃO DE 300 s SOB TENSÃO NULA, PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % p/p), APÓS 24 HORAS, 15 DIAS E 20 DIAS

AMOSTRA	$J_{MÁX}$ (1/cPa)			$\gamma_E/\gamma_{MÁX}$ (%)		
	24 horas	15 dias	20 dias	24 horas	15 dias	20 dias
<i>XG + FG</i>	15,40	12,45	13,85	49,95	56,50	51,76
<i>FG</i>	12,05	9,80	10,21	53,29	54,25	52,24
<i>XG + HNa</i>	11,23	0,54	8,85	52,25	53,74	55,24
<i>CONTROLE</i>	8,77	8,45	8,18	58,43	61,76	64,03
<i>HNa</i>	11,56	8,02	7,84	46,88	53,79	53,63
<i>GMSP</i>	7,20	8,03	7,82	61,99	62,72	57,00
<i>XG + XT</i>	9,08	8,75	7,57	55,11	56,55	61,21
<i>GMSP + XT + FG</i>	9,43	7,02	7,56	57,64	61,29	56,60
<i>GMMS</i>	13,54	7,92	7,41	55,29	58,71	59,61
<i>XT</i>	6,89	6,92	7,27	58,99	58,53	62,74
<i>GMSP + XT + HNa</i>	9,14	8,84	6,80	57,03	58,33	58,51
<i>XG</i>	6,69	5,97	6,62	59,57	57,14	58,91
<i>GMSP + XT + XG</i>	7,26	5,88	6,12	57,57	65,82	60,14
<i>GMMS + XT</i>	7,75	6,86	5,25	60,27	64,28	64,21
<i>GMSP + XT</i>	6,33	6,19	5,06	59,77	56,84	60,46

A compliança (J) reflete a facilidade com que um material é deformado, quanto maior o valor de J, menor a resistência oferecida pelo material à deformação. A amostra XG após 20 dias contendo o polissacarídeo neutro xiloglucana apresentou o valor $J_{MÁX} = 6,62 \text{ cPa}^{-1}$, demonstrando a maior resistência a deformação entre as emulsões contendo apenas um tipo de biopolímero.

As amostras XG + FG $J_{MÁX} = 13,85 \text{ cPa}^{-1}$, FG $J_{MÁX} = 10,21 \text{ cPa}^{-1}$, XG + HNa $J_{MÁX} = 8,85 \text{ cPa}^{-1}$, apresentaram valores J maiores que da amostra CONTROLE $J_{MÁX} = 8,18 \text{ cPa}^{-1}$ e maiores que as emulsões contendo seus respectivos polissacarídeos isolados, XG e HNa. Estes resultados sugerem que a mistura entre estes polissacarídeos afeta negativamente a formação da estrutura do sistema, este efeito também foi notado nas amostras XG + XT $J_{MÁX} = 7,57 \text{ cPa}^{-1} > XT J_{MÁX} = 7,27 \text{ cPa}^{-1}$.

As galactomananas quando combinadas com xantana exibiram efeito sinérgico devido a esta combinação apresentar valores de compliança menores do que quando isolados nas emulsões (FITZSIMONS; TOBIN; MORRIS, 2008) GMSP + XT $J_{MÁX} = 5,06 \text{ cPa}^{-1}$, GMMS + XT $J_{MÁX} = 5,25 \text{ cPa}^{-1} < XT$, GMMS, GMSP (TABELA 9), fortalecendo a estrutura do sistema.

Nota-se que esta interação também atua predominantemente nas misturas ternárias GMSP + XT + FG, GMSP + XT + HNa, onde a presença dos polieletrólitos carregados negativamente, hialuronato de sódio e fucogel afetam em menor magnitude a estrutura do sistema, na amostra GMSP + XT + XG a presença de xiloglucana não comprometeu a interação sinérgica xantana/galactomanana.

Com o aumento para 5,00 Pa da tensão aplicada a compliança/deformação da amostra CONTROLE teve um notável acréscimo aproximadamente linear no período de arraste, com pouca capacidade de recuperação quando a tensão foi retirada (FIGURA 38). Isto leva a crer que as redes elásticas indicadas pelas curvas de arraste-recuperação na FIGURA 39 se fraturam quando o valor do limite de escoamento é excedido, e então flui como líquido. Este comportamento não foi detectado para a maioria das amostras preparadas com a adição de polissacarídeos e suas combinações (FIGURA 39), demonstrando que os biopolímeros aumentam a capacidade de recuperação elástica e a resistencia das amostras.

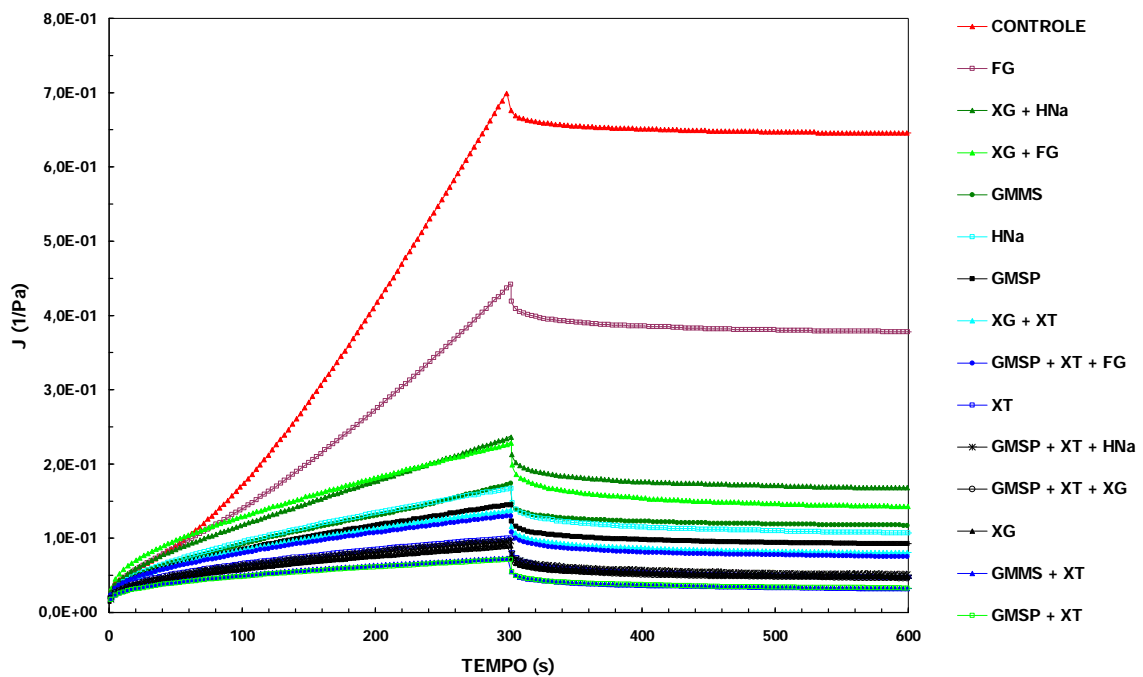


FIGURA 40 – CURVA DE ARRASTE E RECUPERAÇÃO EXECUTADA EM MODO CS EM TENSÃO DE 5,00 Pa, A 25°C, APÓS 20 DIAS. AS CURVAS MOSTRAM A VARIÇÃO DA COMPLIANÇA (J) EM RESPOSTA A TENSÃO APLICADA PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % p/p). TENSÃO MANTIDA CONSTANTE DURANTE 300 s, A RECUPERAÇÃO FOI MONITORADA DURANTE 300 s APÓS A TENSÃO SER REMOVIDA

A TABELA 10 mostra os valores de recuperação para os sistemas estudados. É possível perceber a magnitude do efeito provocado pelos biopolímeros nas emulsões testadas 20 dias após o preparo quando a tensão foi aumentada de 2,5 Pa para 5,00 Pa.

A compliança máxima variou em 2,10 cPa⁻¹ para GMSP + XT e em 56,10 cPa⁻¹ para CONTROLE e a recuperação variou em -6,19%, e -44,13% respectivamente. Entre os polissacarídeos neutros isolados a emulsão contendo xiloglucana teve a variação de 2,40 cPa⁻¹ e -11,93%, enquanto as emulsões contendo as galactomananas de *Mimosa scabrella* (bracatinga) e de *Schizolobium parahybae* (guapuruvu) variaram em 9,90 cPa⁻¹, 6,72 cPa⁻¹ e -27,25%, 20,62 respectivamente, indicando que a xiloglucana é capaz de estruturar e fortalecer de alguma forma o sistema, sendo este efeito menor para os sistema formados pela adição dos demais polissacarídeos neutros extraídos de espécies nativas.

TABELA 10 – VALORES DA COMPLIANÇA MÁXIMA J_{MAX} EM PERÍODO DE ARRASTE DE 300 s SOB TENSÃO DE 5,00 Pa, E RECUPERAÇÃO γ_E/γ_{MAX} EM PERÍODO DE RECUPERAÇÃO DE 300 s SOB TENSÃO NULA, PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % p/p), APÓS 24 HORAS, 15 DIAS E 20 DIAS

AMOSTRA	J_{MAX} (1/cPa)			γ_E/γ_{MAX} (%)		
	24 horas	15 dias	20 dias	24 horas	15 dias	20 dias
CONTROLE	68,03	67,69	69,95	10,27	11,02	7,63
FG	54,73	51,19	44,19	13,69	9,62	14,46
XG + HNa	52,85	22,82	23,51	14,39	30,24	28,96
XG + FG	30,45	24,52	22,73	29,07	35,14	37,21
GMMS	98,80	17,14	17,30	7,89	33,26	32,36
HNa	21,32	23,16	16,64	23,48	25,11	35,91
GMSP	13,37	15,41	14,54	41,55	38,04	36,38
XG + XT	17,65	18,65	13,82	36,41	33,73	41,56
GMSP + XT + FG	54,86	12,07	13,01	11,03	42,47	42,20
XT	8,37	7,56	10,07	51,38	54,09	53,40
GMSP + XT + HNa	18,93	9,82	9,81	39,81	48,79	49,82
GMSP + XT + XG	9,66	9,00	9,61	45,92	50,19	47,04
XG	10,80	9,64	9,02	43,62	45,69	46,98
GMMS + XT	15,70	12,72	7,23	41,88	36,71	56,13
GMSP + XT	11,97	8,78	7,16	42,85	50,82	54,27

Recentemente Dolz, Hernandez e Delegido (2008), realizaram análises de arraste e recuperação para avaliar a adição de goma de alfarroba, xantana e a mistura sinérgica desta galactomanana + xantana em emulsão semelhante à maionese comercial na concentração total de 4% com o objetivo de substituir o amido já utilizado. Neste estudo foram formados sistemas mais resistentes à deformação e com maior capacidade de recuperação pela adição dos

polissacarídeos ao sistema, mas neste caso não foi observado o efeito sinérgico provocado pela mistura xantana + galactomanana.

4.3.4 Análises dinâmicas termomecânicas (ADTM)

Freqüentemente os cosméticos são expostos a temperaturas variáveis, dependendo da região onde são armazenados e transportados e da época do ano, quando podem chegar a temperaturas de 50 °C de dia dentro de um porta-luvas e voltar à temperatura ambiente a noite. Dessa forma as ADTM foram úteis para medir a influencia da temperatura nas emulsões cosméticas estudadas.

Para determinar a dependência modular em função da temperatura a freqüência, a amplitude da tensão e a taxa de aquecimento ou resfriamento foram mantidos constantes. Para estas análises foram selecionadas as amostras que continham as misturas sinérgicas de galactomananas e xantana (GMSP + XT, GMMS + XT) e a que continha a xiloglucana (XG), devido a esta apresentar maiores efeitos de fortalecimento estrutural em relação às amostras contendo os demais polissacarídeos isolados. As análises foram executadas nos períodos de 20 dias após o preparo das emulsões.

Primeiramente foi feita a análise do comportamento de resfriamento, para isso a dependência modular foi medida para as emulsões inicialmente em 25 °C sendo resfriadas a 1,0 °C/minuto até - 15 °C (FIGURA 40). A partir de 25 °C o decréscimo de temperatura provoca um aumento lento no módulo complexo. Em $T_{XG} = -11,7$ °C, $T_{XT} = -9,9$ °C, $T_{GMSP + XT} = -9,8$ °C, $T_{GMMS + XT} = -8,5$ °C, $T_{CONTROLE} = -8,0$ °C, o módulo complexo $[G^*]$ se estendeu rapidamente na direção ascendente em várias unidades de potência de dez.

Este comportamento indica uma transição de fase sólido-líquido e este é ponto de congelamento da emulsão. Devido à fase externa da emulsão O/A ser a água esta transição de fase ocorre de maneira rápida. Em emulsões A/O a transição ocorre de maneira lenta, devido à natureza oleosa da fase externa. Durante o resfriamento de uma emulsão O/A, a água se esforça para formar cristais de gelo puro, por consequência ingredientes solúveis e insolúveis se acumulam na interface e são comprimidos formando uma nova estrutura tridimensional. Estas mudanças

estruturais exercem influência nas propriedades físicas das amostras, existindo uma relação: quanto menor o ponto de congelamento das emulsões, menores as alterações entre as propriedades reológicas antes e depois de um período de armazenagem a frio. (BRUMMER, 2006).

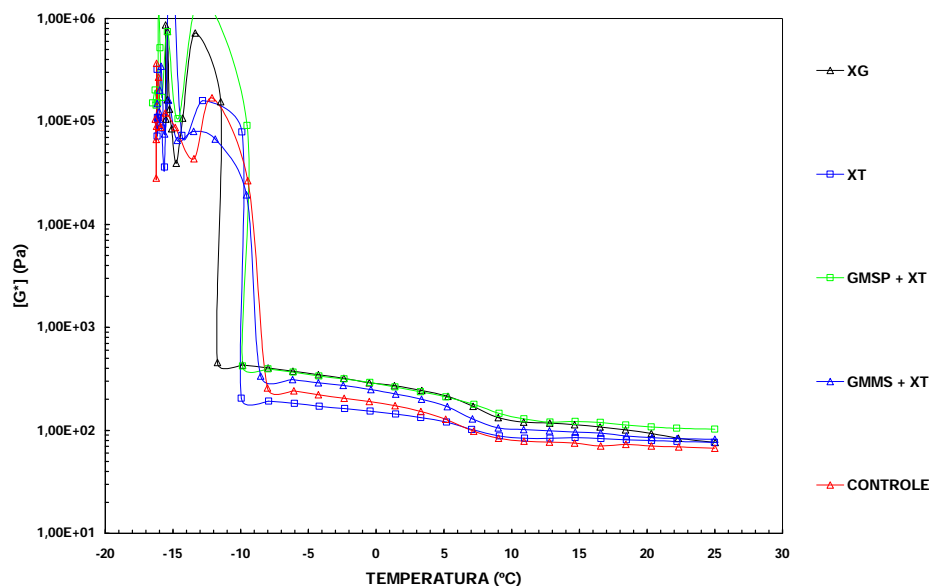


FIGURA 41 – CURVA DE RESFRIAMENTO DE 25 °C ATÉ – 15 °C A 1°C/MIN, APÓS 20 DIAS, PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % p/p). [G*] MÓDULO COMPLEXO

Dessa forma, foi confirmado que as emulsões estudadas são do tipo O/A onde a fase oleosa esta dispersa na fase aquosa. A estabilidade durante a armazenagem a frio das amostras aumenta na seguinte ordem XG > XT > GMSP + XT > GMMS + XT > CONTROLE.

Para observar o comportamento das amostras sob aquecimento, a dependência modular foi medida para as emulsões inicialmente em 15 °C sendo aquecidas a 2,5 °C/minuto até 80 °C.

Pode ser visto na FIGURA 41 que inicialmente o módulo elástico G' e o módulo viscoso G'' das emulsões estavam aproximadamente paralelos até. $T_{XG} = 25,4$ °C, $T_{XT} = 26,6$ °C, $T_{GMSP + XT} = 28,5$ °C, $T_{GMMS + XT} = 26,8$ °C, $T_{CONTROLE} = 26,5$ °C. Então ocorre uma diminuição em ambos os módulos, sendo muito mais pronunciada para o modulo elástico G', deixando a amostra cada vez mais mole, sendo este o ponto de amolecimento das amostras.

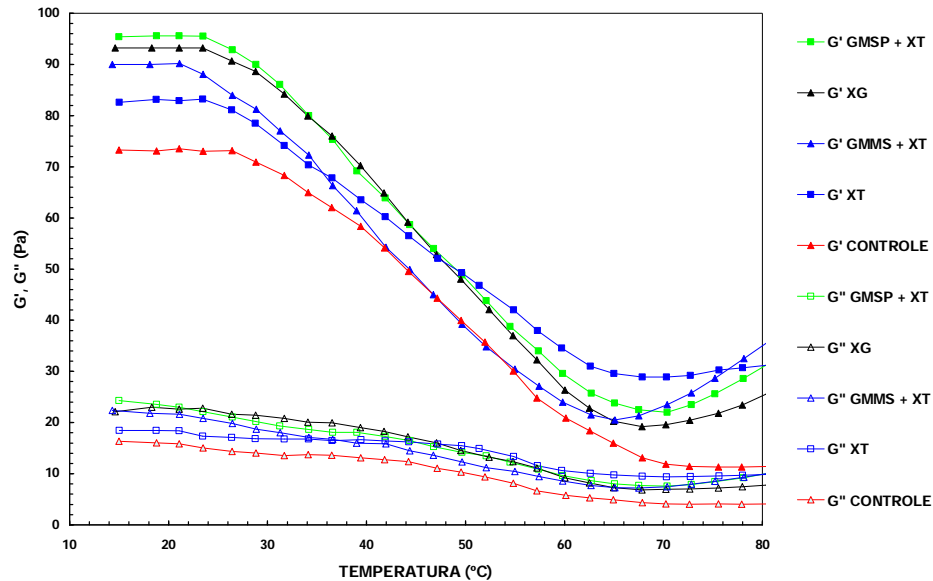


FIGURA 42 – CURVA DE AQUECIMENTO DE 15 $^{\circ}\text{C}$ ATÉ 80 $^{\circ}\text{C}$ A 1 $^{\circ}\text{C}/\text{MIN}$, APÓS 20 DIAS, PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % p/p). [G^*] MÓDULO COMPLEXO

Usando estes dois experimentos é possível determinar a faixa entre as temperaturas limites onde os módulos G' e G'' não se alteram demasiadamente e correm quase paralelos. Nesta região as amostras podem ser consideradas estáveis. Instabilidades não são apenas dependentes da temperatura, mas também dependentes do tempo, e estas duas dependências podem ser interligadas (BRUMMER, 2006).

Para avaliar a dependência modular em relação ao tempo e temperatura o teste dinâmico de ciclos de temperatura foi executado, na janela de temperatura na faixa entre -10 $^{\circ}\text{C}$ e 60 $^{\circ}\text{C}$. O teste foi iniciado em $T = 25^{\circ}\text{C}$, após o aquecimento até $T = 60^{\circ}\text{C}$ em uma rampa de temperatura constante de 3,5 $^{\circ}\text{C} / \text{min}$, as amostras foram resfriadas até $T = -10^{\circ}\text{C}$ com a mesma rampa de temperatura, mas negativa. Então uma varredura deste perfil de temperatura foi executada três vezes.

A partir do espectro dinâmico termo-mecânico (FIGURA 42) das emulsões O/A, pode ser visto que, os módulos G' e G'' se mantêm aproximadamente com o mesmo comportamento em temperaturas recorrentes para todas as amostras inclusive para CONTROLE. Esta característica segundo Brummer (2006) indica que as emulsões são consideradas estáveis. Desta forma os polissacarídeos quando adicionados na fase aquosa, mantém a estabilidade da emulsão em relação à temperatura e ao tempo.

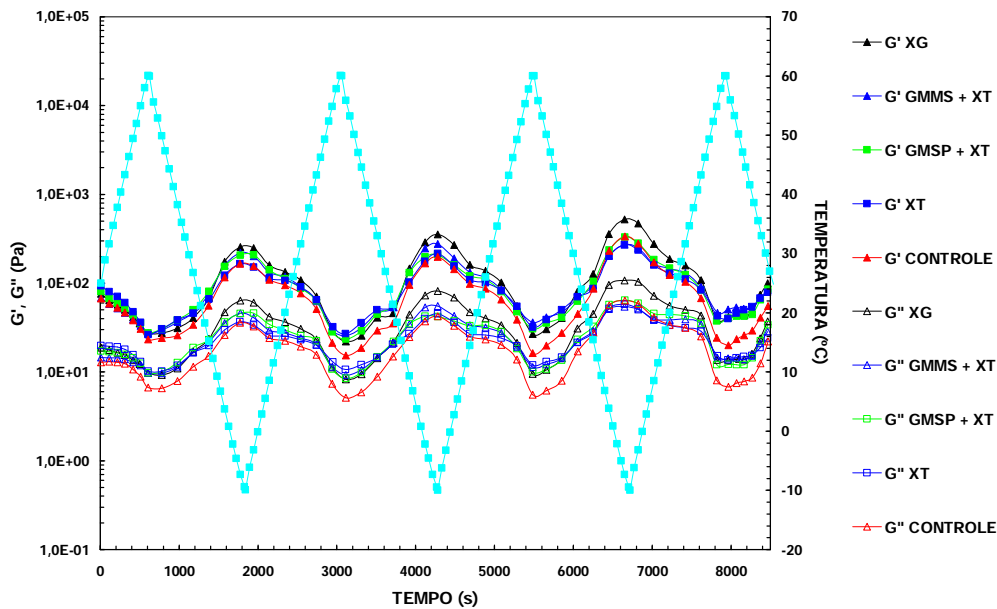


FIGURA 43 – ESPECTRO DINÂMICO TERMO-MECÂNICO DO TESTE DE CICLOS DE TEMPERATURA DE -10 °C ATÉ 60 °C A 3,5 °C/MIN, APÓS 20 DIAS, PARA AS EMULSÕES O/A SEM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E COM ADIÇÃO DE POLISSACARÍDEOS (0,15 % p/p). G' MÓDULO ELÁSTICO, G'' MÓDULO VISCOZO

4.4 AVALIAÇÃO DA INTERAÇÃO POLISSACARÍDEO-SURFACTANTE

Como já descrito na sessão 2.4, a interação entre polímeros e surfactantes podem estabilizar e alterar as propriedades reológicas de sistemas onde estão contidos. Com o intuito de analisar que fatores podem estar atuando nas diferentes características reológicas apresentadas pelas emulsões preparadas com adição de diferentes polissacarídeos, a técnica de espalhamento de luz dinâmico foi utilizada para observar a interação entre polímero neutro – surfactante aniônico cetilfosfato de potássio e os polissacarídeos xiloglucana e galactomananas. Foi observado também o comportamento dinâmico em solução da xantana que é um polieletrólito carregado negativamente, na presença e na ausência deste surfactante aniônico.

As análises foram feitas com base no histograma de frequência obtido pelo modelo NNLS, que é mais adequado neste caso do que o modelo cumulante, o qual é indicado para amostras monomodais. O modelo NNLS é capaz de fornecer a

distribuição de tempos de decaimento e suas respectivas amplitudes, dessa forma é capaz de separar as populações presentes em polímeros polidispersos em famílias de acordo com seus respectivos tempos de relaxação, onde no tempo de relaxação, possibilitando a análise de polissacarídeos que na maioria dos casos possuem uma distribuição de diferentes pesos moleculares, e frequentemente apresentam agregados (WANG *et al.*, 2005; MARTINS *et al.*, 2006).

A FIGURA 43 mostra o histograma de frequência de diâmetros hidrodinâmicos de partículas calculados pelas contribuições de intensidade de luz espalhada das diferentes partículas na amostra contendo o cetilfosfato de potássio (CFP) isolado em solução com concentração $c_{\text{CFP}} = 0,04\%$ (p/p). A altura das barras representam a intensidade relativa de contribuição pela partícula espalhante de diâmetro d_H .

As funções de autocorrelação medidas para o CFP, foram descritas por dois modos de relaxação um rápido e um intermediário, que indicam agregados de surfactante menores e maiores respectivamente, devido ao fato de que quanto maior o diâmetro da partícula menor seu coeficiente de difusão. O diâmetro médio calculado foi de ~ 245 nm. O modo de relaxação intermediário foi predominante e o diâmetro hidrodinâmico dos agregados de surfactante de maior contribuição é de ~ 250 nm.

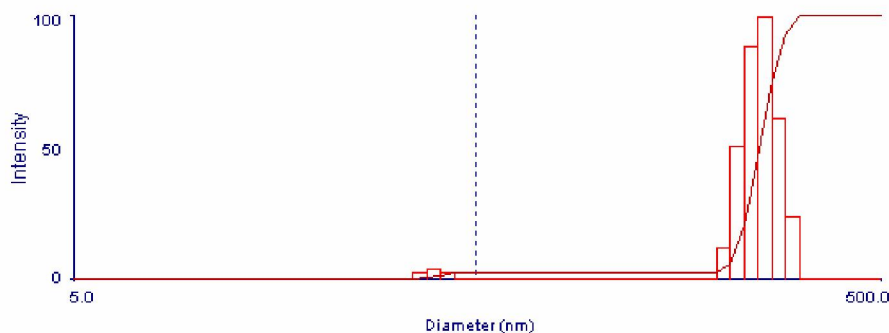


FIGURA 44 – DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETROS HIDRODINÂMICOS (d_H) OBTIDA PELA ANÁLISE NNLS PARA O CFP EM ÁGUA DEIONIZADA, $c_{\text{CFP}} = 0,04\%$ (P/P). MEDIDAS REALIZADAS A 25°C E $\theta = 90^\circ$

As funções de autocorrelação medidas para a xiloglucana em água deionizada $c_{\text{polissacarídeo}} = 0,1\%$ (p/p), foram descritas por dois modos de relaxação um rápido e um intermediário (FIGURA 44A), que descrevem duas famílias de

moléculas de polissacarídeo de diferentes tamanhos. O diâmetro hidrodinâmico médio calculado para a xiloglucana foi de ~ 154 nm. O modo de relaxação intermediário é predominante com $d_H \sim 182$ nm calculado para a maior contribuição. A família de moléculas menores do modo rápido tem $d_H \sim 31$ nm

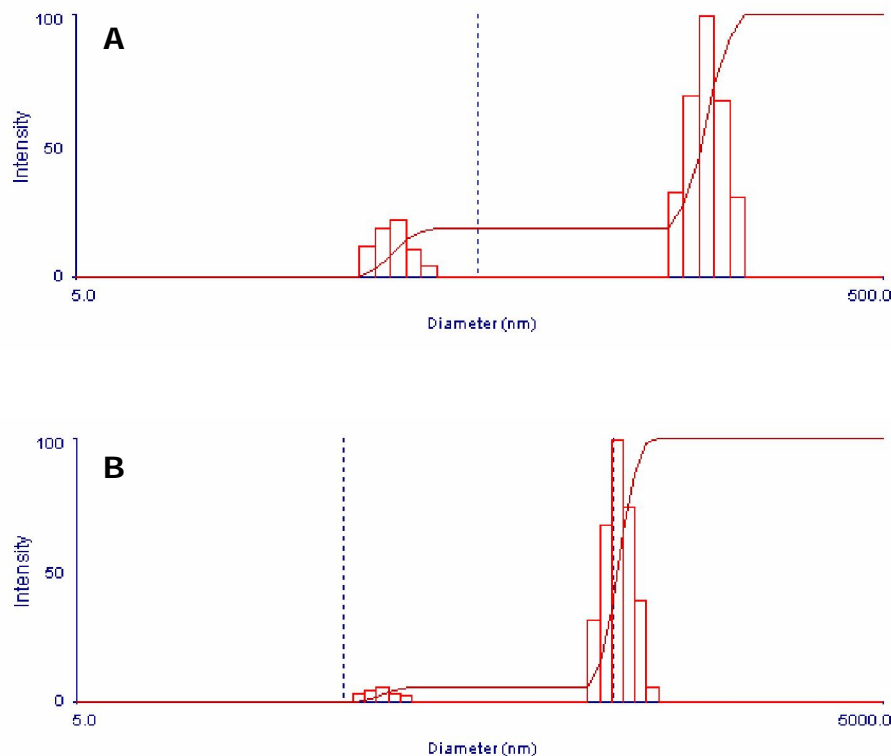


FIGURA 45 – DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETROS HIDRODINÂMICOS (d_H) OBTIDA PELA ANÁLISE NNLS, MEDIDAS REALIZADAS A 25°C E $\theta = 90^\circ$: (A) XILOGLUCANA DE *Hymenaea courbarii*/EM ÁGUA DEIONIZADA, $C_{\text{POLISSACARÍDEO}} = 0,1\%$ (P/P). (B) SISTEMA XILOGLUCANA/CFP EM ÁGUA DEIONIZADA, $C_{\text{POLISSACARÍDEO}} = 0,05\%$ (P/P) E $C_{\text{CFP}} = 0,02\%$ (P/P)

As funções de autocorrelação medidas para o sistema xiloglucana-CFP em água deionizada $C_{\text{polissacarídeo}} = 0,05\%$ (p/p) e $C_{\text{CFP}} = 0,02\%$ (p/p), foram descritas por dois modos de relaxação (FIGURA 44B). Após a interação os modos intermediários da xiloglucana e do CFP desaparecem dando origem a um novo modo mais lento de diâmetro hidrodinâmico médio calculado de ~ 494 nm. O modo de relaxação intermediário sugere a adsorção polímero-surfactante onde ocorre o aumento do raio hidrodinâmico para $d_H \sim 510$ nm calculado para a maior contribuição. É possível notar que, após a interação o modo rápido da xiloglucana desaparece, dando origem ao modo rápido do sistema xiloglucana-CFP com $d_H \sim 68$ nm, que pode significar o

equilíbrio associação-dissociação de agregados tipo micelas do surfactante (VILLETTI *et al.*, 2004).

As funções de autocorrelação medidas para a galactomanana de *Schizolobium parahybae* em água deionizada $c_{\text{polissacarídeo}} = 0,1\%$ (p/p), foram descritas por dois modos de relaxação um rápido e um intermediário (FIGURA 45A), que descrevem duas famílias de moléculas de polissacarídeo de diferentes tamanhos. O diâmetro hidrodinâmico médio calculado para esta galactomanana foi de ~ 164 nm. O modo de relaxação intermediário é predominante com $d_H \sim 190$ nm calculado para a maior contribuição. A família de moléculas menores do modo rápido tem $d_H \sim 30$ nm

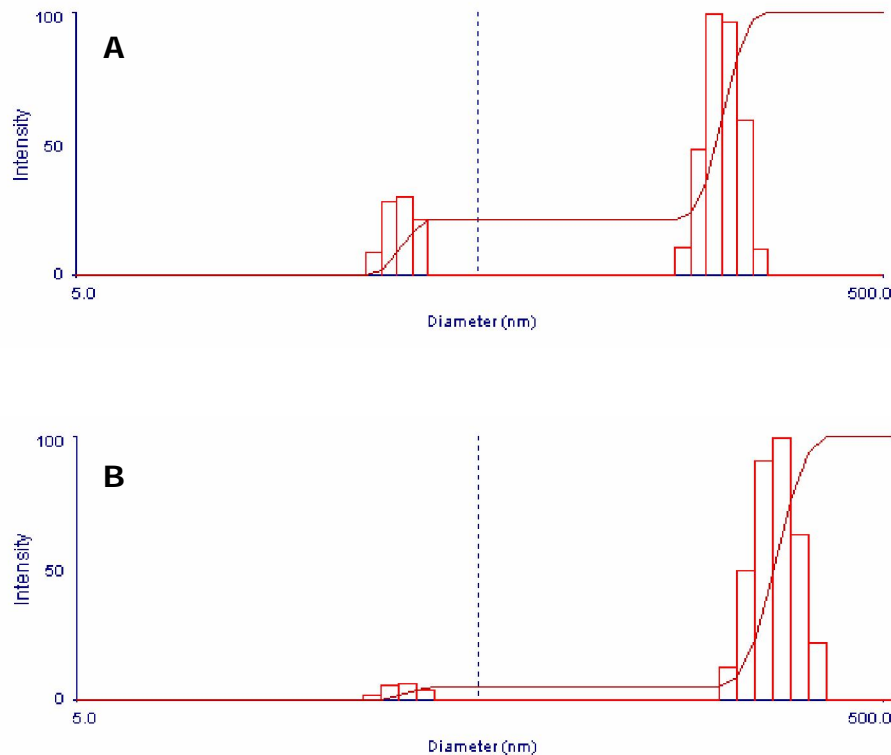


FIGURA 46 – DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETROS HIDRODINÂMICOS (d_H) OBTIDA PELA ANÁLISE NNLS, MEDIDAS REALIZADAS A 25°C E $\theta = 90^\circ$: (A) GALACTOMANANA DE *Schizolobium parahybae* $c_{\text{POLISSACARÍDEO}} = 0,1\%$ (P/P). (B) SISTEMA GALACTOMANANA DE *Schizolobium parahybae*/CFP EM ÁGUA DEIONIZADA, $c_{\text{POLISSACARÍDEO}} = 0,05\%$ (P/P) E $c_{\text{CFP}} = 0,02\%$ (P/P)

As funções de autocorrelação medidas para o sistema galactomanana de *Schizolobium parahybae* - CFP em água deionizada $c_{\text{polissacarídeo}} = 0,05\%$ (p/p) e $c_{\text{CFP}} = 0,02\%$ (p/p), foram descritas por dois modos de relaxação um rápido e um

intermediário (FIGURA 45B). Nesta interação não é notado o aparecimento de um novo modo relaxação. O diâmetro hidrodinâmico médio calculado foi de ~ 258 nm. O modo de relaxação intermediário sugere a adsorção polímero-surfactante com raio hidrodinâmico de ~ 278 nm calculado para a maior contribuição. O modo rápido do sistema galactomanana *Schizolobium parahybae*-CFP com $d_H \sim 33$ nm, sugere que após a interação o modo rápido da galactomanana de *Schizolobium parahybae* não desaparece, refletindo uma interação menos efetiva.

As funções de autocorrelação medidas para a galactomanana de *Mimosa scabrella* em água deionizada $C_{\text{polissacarídeo}} = 0,1\%$ (p/p), foram descritas por dois modos de relaxação um rápido e um intermediário (FIGURA 46A), que descrevem duas famílias de moléculas de polissacarídeo de diferentes tamanhos. O diâmetro hidrodinâmico médio calculado para esta galactomanana foi de ~ 135 nm. O modo de relaxação intermediário é predominante com $d_H \sim 169$ nm calculado para a maior contribuição. A família de moléculas menores do modo rápido tem $d_H \sim 24$ nm

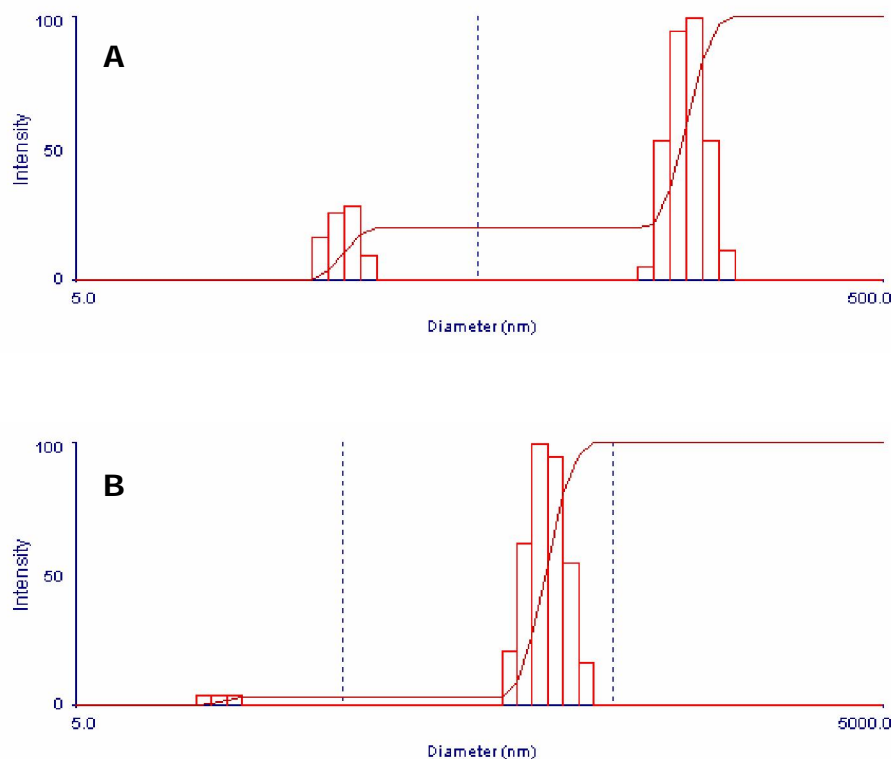


FIGURA 47 – DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETROS HIDRODINÂMICOS (d_H) OBTIDA PELA ANÁLISE NNLS, MEDIDAS REALIZADAS A 25 °C E $\theta = 90^\circ$: (A) GALACTOMANANA DE *Mimosa scabrella* $C_{\text{POLISSACARÍDEO}} = 0,1\%$ (P/P). (B) SISTEMA GALACTOMANANA DE *Mimosa scabrella*/CFP EM ÁGUA DEIONIZADA, $C_{\text{POLISSACARÍDEO}} = 0,05\%$ (P/P) E $C_{\text{CFP}} = 0,02\%$ (P/P)

As funções de autocorrelação medidas para o sistema galactomanana de *Mimosa scabrella* - CFP em água deionizada $C_{\text{polissacarídeo}} = 0,05\%$ (p/p) e $C_{\text{CFP}} = 0,02\%$ (p/p), foram descritas por dois modos de relaxação um rápido e um intermediário (FIGURA 46B). Nesta interação não é notado o aparecimento de um novo modo relaxação. O diâmetro hidrodinâmico médio calculado foi de ~ 275 nm. O modo de relaxação intermediário sugere a adsorção polímero-surfactante com raio hidrodinâmico de ~ 264 nm calculado para a maior contribuição. O modo rápido do sistema galactomanana *Schizolobium parahybae* -CFP com $d_H \sim 19,5$ nm, sugere que após a interação o modo rápido da galactomanana de *Mimosa scabrella* não desaparece, refletindo uma interação menos efetiva.

As funções de autocorrelação medidas para a xantana em água deionizada $C_{\text{polissacarídeo}} = 0,1\%$ (p/p), foram descritas por três modos de relaxação um rápido um intermediário e um lento (FIGURA 47A), sugerindo alta polidispersão. O diâmetro hidrodinâmico médio calculado para a xantana foi de ~ 3783 nm. O modo lento é predominante e mostra a formação de grandes agregados de $d_H \sim 5000$ nm. No modo intermediário $d_H \sim 540$ nm calculado para a maior contribuição. A família de moléculas menores do modo rápido tem $d_H \sim 73$ nm

As funções de autocorrelação medidas para o sistema xantana - CFP em água deionizada $C_{\text{polissacarídeo}} = 0,05\%$ (p/p) e $C_{\text{CFP}} = 0,02\%$ (p/p), foram descritas por dois modos de relaxação (FIGURA 47B). Após a interação o modo lento da xantana desapareceu, sugerindo o colapso dos agregados devido a repulsão eletrostática entre as cargas negativas do surfactante e da xantana. O diâmetro médio calculado foi de ~ 508 nm. O modo de relaxação intermediário teve raio hidrodinâmico $d_H \sim 652$ nm calculado para a maior contribuição. O modo rápido do sistema apresentou $d_H \sim 78$ nm.

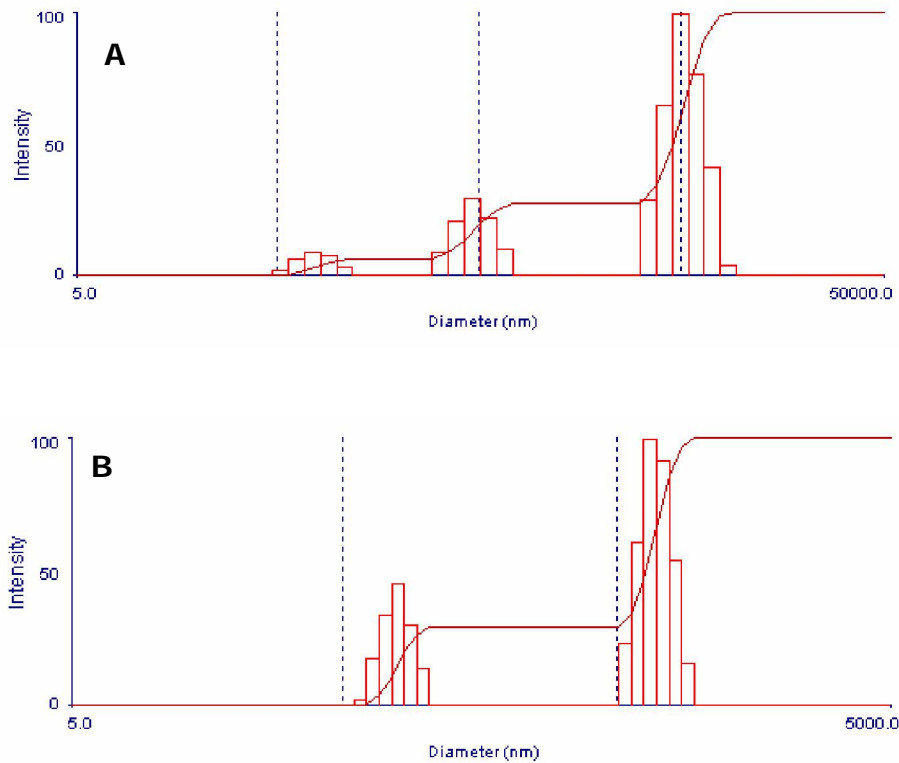


FIGURA 48 – DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETROS HIDRODINÂMICOS (d_H) OBTIDA PELA ANÁLISE NNLS, MEDIDAS REALIZADAS A 25 °C E $\theta = 90^\circ$: (A) XANTANA $C_{\text{POLISSACARÍDEO}} = 0,1\%$ (P/P). (B) SISTEMA XANTANA/CFP EM ÁGUA DEIONIZADA, $C_{\text{POLISSACARÍDEO}} = 0,05\%$ (P/P) E $C_{\text{CFP}} = 0,02\%$ (P/P)

A partir dos resultados pode ser visto que a adição de CFP na solução contendo a o polissacarídeo neutro xiloglucana, causa aumento do raio hidrodinâmico do sistema, de acordo com Myers (1999) isso sugere que ocorra a expansão na conformação da cadeia polimérica resultado da repulsão entre os grupos cabeça carregados negativamente dos agregados de CFP adsorvidos via cauda nas cadeias da xiloglucana. O aumento significativo do raio hidrodinâmico não foi observado para nenhum dos sistemas formados por galactomananas/CFP, indicando uma adsorção do surfactante mais fraca onde não ocorre a formação de complexos polímero-surfactante mais volumosos, foi também observado que a razão M/G não é um fator que afeta esta interação. Nota-se que, apesar de ambos os sistemas descritos acima serem formados por polissacarídeo neutros (xiloglucana, galactomananas), a interação para um mesmo surfactante iônico não é a mesma, devido a estas interações estarem relacionadas à estrutura e composição química do polissacarídeo, bem como de sua conformação em solução.

A análise da solução contendo a xantana um polieletrólito carregado negativamente e o surfactante aniônico, sugere que a adição de CFP elimina os agregados maiores da xantana em solução, dessa forma contribui para o aumento da área de contato entre a xantana e o solvente, podendo dessa forma interagir melhor com os componentes da fase oleosa de uma emulsão O/A (BAIS *et al.*, 2005).

A TABELA 11 mostra os valores obtidos na análise cumulante e NNLS, pode-se notar que a adição do surfactante de modo geral forma sistemas com menor polidispersão do que quando os polissacarídeos encontram-se isolados em solução. O valor $G(R) 100$, representa as partículas com um raio hidrodinâmico (R_h) de maior contribuição relativa na intensidade do espalhamento do modo de relaxação predominante.

TABELA 11 –RAIO HIDRODINÂMICO R_h , ÍNDICE DE POLIDISPERSÃO, $G(d)$ MAIOR PROPORÇÃO DE CONTRIBUIÇÃO NA INTENSIDADE DO MODO DE RELAXAÇÃO PREDOMINANTE DETERMINADOS PELOS MÉTODOS DE ANÁLISE CUMULANTE E NNLS,

AMOSTRA	CUMULANTE		NNLS	
	R_h (nm)	Poli	R_h (nm)	$G(R) 100$ (nm)
CFP	112	0,12	122	125
Xiloglucana de <i>H. courbaril</i>	80	0,34	77	91
Xiloglucana de <i>H. courbaril</i> + CFP	212	0,22	247	255
Galactomanana de <i>M. scabrella</i>	81	0,52	68	85
Galactomanana de <i>M. scabrella</i> + CFP	121	0,23	138	132
Galactomanana de <i>S. parahybae</i>	101	0,41	82	95
Galactomanana de <i>S. parahybae</i> + CFP	125	0,27	129	139
Xantana	1602	0,52	1892	2500
Xantana + CFP	162	0,38	254	326

É possível perceber que os diferentes polissacarídeos utilizados neste estudo quando adicionados na fase contínua de uma emulsão O/A podem atuar de diferentes maneiras para aumentar a estabilidade e alterar as características reológicas da emulsão. De modo geral o espessamento da fase contínua inibe a tendência dos óleos dispersos de migrarem e flocularem ou coalescerem. Quando o surfactante esta associado por adsorção ao polissacarídeo, ocorre alta atividade superficial, então forma-se uma camada protetora mais ativa para as gotículas de óleo, reduzindo a mobilidade e frequência de colisão das gotículas.

Este mecanismo parece ocorrer no caso de XG, visto que a viscosidade e capacidade de espessamento da fase contínua da xiloglucana são muito menores que as da xantana e do hialuronato de sódio, mas quando a xiloglucana foi

adicionada na emulsão de estudo as propriedades reológicas resultantes como menor compliança, maior limite de escoamento, maior coeficiente de consistência, maior tensão crítica, próximos módulos elásticos e viscosidade complexa foram observados.

Já no caso das galactomananas as características reológicas da emulsão refletiram os padrões de espessamento e viscosidade da fase contínua, onde a xantana e o hialuronato de sódio tem maior poder espessante, foi notado ainda o reflexo da razão M/G que afetou o comportamento reológico das emulsões, onde a adição galactomanana menos substituída (solução mais viscosa) GMSP (adição de galactomanana de *Schizolobium parahybae* com M/G ~ 3,2:1), apresentou maiores valores do coeficiente de consistência e do módulo elástico do que a emulsão contendo a galactomanana menos substituída (solução menos viscosa) GMMS (adição de galactomanana de *Mimosa scabrella* com M/G ~ 1,3:1).

Os efeitos da interação entre surfactante iônico e polissacarídeo neutro sobre a viscosidade de soluções já foram observados por Wang e Olofsson (1995), onde os autores utilizaram dois tipos de etil(hidroxietil)celulose (EHEC) com diferentes hidrofobicidades e os surfactantes dodecilsulfato de sódio (SDS), aletos de alquiltrimetilamônio (RTAX) com R igual a C₁₂, C₁₄ e C₁₆ e X sendo bromo ou cloro. Foi notado que a interação entre CTAC-EHEC é capaz de aumentar a viscosidade da solução de EHEC, já a interação SDS-EHEC não aumenta a viscosidade da solução EHEC, mas sim diminui, então concluíram que estas interações ocorrem de maneiras distintas. Martins *et al.*, (2006) observou o aumento da viscosidade relativa da solução de (hidroxipropil)celulose (HPC) devido a adição do surfactante aniônico SDS, em combinação com o aumento do raio hidrodinâmico, devido a interação HPC-SDS.

AKIYAMA *et al.* (2006), conseguiu preparar uma emulsão O/A estável, devido à interação entre um polímero anfifílico a HHM-HEC (hidroxietilcelulose modificada hidrofóbica-hidrofílica) e alguns surfactantes lipofílicos. Essa estabilidade foi alcançada devido à habilidade dos surfactantes lipofílicos envolverem as gotículas de óleo e se adsorverem nos domínios hidrofóbicos das cadeias poliméricas anfifílicas. Devido a isso as propriedades elásticas foram fortalecidas nestes sistemas emulsificados. A vantagem destas emulsões está na repelência da água e efeito sensorial, apresentando potencial uso em cosméticos.

5. CONCLUSÕES

O comportamento reológico das emulsões cosméticas preparadas foi altamente influenciado pelo tempo de maturação, pela adição na concentração de 0,15% (p/p) e pelo tipo de polissacarídeos presentes na fase contínua da emulsão, estes efeitos puderam ser avaliados por análises de fluxo em cisalhamento contínuo, oscilatórias, transientes e oscilatórias termo-mecânicas. Com base nessas análises o perfil reológico da emulsão pode ser modulado pela combinação de polissacarídeos conferindo características desejadas ou novas ao produto.

As curvas de fluxo foram ajustadas ao modelo Herschel-Bulkley com alto grau de correlação. Os parâmetros n e k , mostraram-se dependentes do tipo e mistura de polissacarídeos presentes. Foi verificado que todas as formulações exibiram comportamento pseudoplástico com limite de escoamento, sendo que a adição dos polissacarídeos aumentou o limite de escoamento e a combinação GMMS + XT apresentou o maior valor (8,5 Pa), quando comparado ao controle, que teve o menor valor (4,3 Pa). A presença de fucogel e de hialuronato de sódio na emulsão reduziu em ~ 80% a tixotropia do sistema.

De acordo com os resultados obtidos nas análises oscilatórias, a adição dos polissacarídeos inferiu estabilidade ao sistema. O espectro mecânico mostrou que todas as amostras apresentaram características de emulsão com alta força estrutural interna. Os módulos elástico G' e viscoso G'' das emulsões com polissacarídeos foi superior aos da emulsão controle em toda faixa de frequência (0,01Hz à 10Hz), indicando aumento do caráter elástico, onde os sistemas contendo a mistura sinérgica galactomanana/xantana apresentaram os maiores valores de G' , onde foi observado para GMSP +XT o aumento do módulo elástico em ~ 23% e ~30% em comparação à XT e GMSP respectivamente.

Pela análises de arraste e recuperação foi possível examinar o caráter viscoelástico da amostras no período de tempo de 300s, onde as amostras GMSP + XT, GMMS + XT e XG apresentaram maior resistência a deformação e capacidade de recuperação de ~ 60%, sugerindo a formação de sistemas com estrutura interna mais forte quando comparados aos demais e à emulsão controle que mostrou uma estrutura interna mais fraca de menor resistência à deformação com a menor capacidade de recuperação de ~ 7,63%.

Através das ADTM foi confirmado que a emulsão é do tipo O/A. A amostra GMSP + XT apresentou aumento do ponto de amolecimento da emulsão em 2°C. Os sistemas contendo XG, XT, GMSP + XT GMMS + XT não alteraram a estabilidade térmica da emulsão controle.

Com base nessas análises, o perfil reológico da emulsão pode ser modulado pela combinação de polissacarídeos conferindo características desejadas ou novas ao produto. Existe a possibilidade das galactomananas substituírem parcialmente a xantana em ~ 55% devido à interação sinérgica entre estes dois biopolímeros, gerando redução de custos. Os polissacarídeos extraídos das sementes de *Schizolobium parahybae*, *Mimosa. scabrella* e *Hymenaea. Courbaril* demonstraram o potencial de aplicabilidade de elementos da biodiversidade na indústria cosmética.

A análise por espalhamento de luz dinâmico das soluções contendo o surfactante CFP usado no preparo das emulsões e a xiloglucana, as galactomananas e a xantana, sugere a existência de interação entre o CFP e os polissacarídeos neutros, onde a adsorção do surfactante nas cadeias destes polissacarídeos ocorre de maneira diferente. O aumento do R_h do sistema após a adição do surfactante que ocorreu na interação xiloglucana-CFP, não foi observada na interação galactomananas-CFP. Dessa forma a interação surfactante aniônico-polissacarídeo neutro, pode estar influenciando as características reológicas da emulsão final.

REFERÊNCIAS

ABURJAI, T.; NATSHEH, F. M. Plants used in cosmetics. **Phytotherapy Research**, v. 17, p. 987-1000, 2003.

ADAMS, G. A. Complete acid hydrolysis. **Methods Carbohydr. Chem.**, v.5, p. 269-276, 1965.

AKIYAMA, E. *et al.* Mechanism of oil-in-water emulsification using a water-soluble amphiphilic polymer and lipophilic surfactant. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 300, p. 141-148, 2006.

ANCHISI, C. *et al.* Stability studies of new cosmetic formulations with vegetable extracts as functional agents. **Il Farmaco**, v. 56, p. 427-431, 2001.

BABY, R. A. *et al.* Emulsified systems based on glyceryl monostearate and potassium cetyl phosphate: Scale-up and characterization of physical properties. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 361, p. 99-103, 2008.

BAIS, D. *et al.* Rheological characterization of polysaccharide-surfactant matrices for cosmetic O/W emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 290, p. 546-556, 2005.

BARNES, H. A. Thixotropy-a review. **J. Non-Newtonian Fluid Mech**, v. 70, p. 1-33, 1997.

BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. F. R. S. **An introduction to rheology**, 3. ed. Amsterdam: Elsevier 1993. p. 2-16.

BENTO, J. F. **Aspectos comparativos entre galactomananas e mananas de semente de leguminosa e sua aplicação como critério taxonômico**. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciências-Bioquímica) – Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

BERG, T. Insights into the structure and dynamics of complex W/O-emulsions by combining NMR, rheology and electron microscopy. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v 238, p. 59-69, 2004.

BOHINSKI, R. C. **Modern concepts in biochemistry**. Boston: Allyn and Bacon, 1973.

BOLMSTEDT, U. Viscosity & Rheology: Theoretical and practical considerations in liquid food processing. **New Food**, v. 3, i. 2, 2000.

BRESOLIN, T. M. B. *et al*. Xanthan-galactomannan interactions as related to xanthan conformations. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, p. 263-275, 1998.

BRESOLIN, T. M. B. *et al*. Role of galactomannan composition on the binary gel formation with xanthan. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 26, n. 4, p. 225-23, 1999.

BRESOLIN, T. M. B. *et al*. Viscometric studies on xanthan and galactomannan systems. **Carbohydrate Polymers**, v. 33, n. 2-3, p 131-138, 1997.

BRUMMER, R.; GODERSKY, S. Rheological studies to objectify sensations occurring when cosmetic emulsions are applied to the skin. **Colloids and surfaces A**, v. 152, p. 89-94, 1999.

BRUMMER, R. **Rheology essentials of cosmetic and food emulsions**. Berlin: Springer, 2006.

BRUMMER, Y. **Physicochemical and structural characterization of fenugreek gum**. 125 f.Tese (MSC in Food Science) – University of Guelph, Ontario, 2001.

BUCKERIDGE, M. S.; SANTOS, H. P.; TINÉ, M. A. S. Mobilisation of storage cell wall polysaccharides in seeds. **Plant. Physiology and biochemistry**, v. 38, n. 1-2, p. 141-156, 2000

CAIRNS, P. *et al*. X-Ray fibre-diffraction studies of synergistic, binary polysaccharide gels. **Carbohydrate Research**, v. 160, p. 411-423, 1987.

COVIELLO, T. *et al*. Polysaccharide hydrogels for modified release formulations. **Journal of Controlled Release**, v. 119, p. 5-24, 2007.

CUNHA, P. L. R. *et al.* Isolation and characterization from *Dimorphandra gardneriana* Tul. seeds as a potential guar gum substitute. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 880-885, 2009.

DEA, I. C. M.; McKINNON, A. A.; REES, D. A. Tertiary and quaternary structure in aqueous polysaccharide systems which model cell wall cohesion :reversible changes in conformation and association of agarose, carrageenan and galactomannans. **J. Mol. Biol.**, v. 68, p. 153-172, 1972.

DEA, I. C. M.; MORRISON, A. Chemistry and interactions of seed galactomannan. **Advances in Carbohydrates Chemical and Biochemical**, New York, v. 31, p. 241-312, 1975.

DEA, I. C. M. *et al.* Association of like and unlike polysaccharides: mechanism and specificity in galactomannans, interacting bacterial polysaccharides, and related systems, **Carbohydrate Research**, v. 57, p. 249-272, 1977.

DE POLO, K. F. **A short textbook of cosmetology**. Ausburg: Ziolkowsk GmbH, 1998. p. 234-253.

DOHERTY, M. M. *et al.* Effect of lyophilization on the physical characteristics of medium molecular mass hyaluronates. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 111, p. 205-211, 1994.

DOLZ, M.; HERNANDEZ, M. J.; DELEGIDO, J. Creep and recovery experimental investigation of low oil content food emulsions. **Food Hydrocolloids**, v. 22, p. 421-427, 2008.

DOLZ, M. *et al.* Influence of xanthan gum and locust bean gum upon flow and thixotropic behaviour of food emulsions containing modified starch. **Journal of Food Engineering**, v. 81, p. 179-186, 2007.

DOYLE, J. P. *et al.* Effect of sugars, galactose content and chainlength on freeze-thaw gelation of galactomannans. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, p. 391-401, 2006.

DUBOIS, M. *et al.* Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Anal. Chem.**, v.28, p.350-356, 1956.

FITZSIMONS, S. M.; TOBIN, J. T.; MORRIS, E. R. Synergistic binding of konjac glucomannan to xanthan on mixing at room temperature. **Food Hydrocolloids**, v. 22, p. 36–46, 2008.

FORSTER, A. H.; HERRINGTON, T. M. Rheology of two commercially available cosmetic oil in water emulsions. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 20, 317–326, 1998.

FOX, M. A.; WHITESELL, J. K. **Organic chemistry**. Boston: Jones and Bartlett, 1994.

FREITAS, R. A. **Estrutura e interações entre galactoxiloglucanas e amidos**. 143 f. Tese (Doutorado em Ciências-Bioquímica) – Setor de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

FREITAS, R. A. *et al.* A rheological description of mixtures of a galactoxyloglucan with high amylose and waxy corn starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 51, n. 1, p. 25-32, 2003.

FREITAS, R. A. *et al.* Effect of the oxidation level on the thermogravimetric kinetics of an oxidized galactoxyloglucan from *Hymenaea courbaril* (Jatobá) seeds. **Thermochemica Acta**, v. 409, p. 41-47, 2004

FREITAS, R. A. *et al.* Physico-chemical properties of seed xyloglucans from different sources. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 507-514, 2005.

GANTER, J L M S. *et al.* Galactomannan from the seeds of *mimosa scabrella*. A scale-up process. **International Journal of Biological Macromolecules**, USA, v. 21, p. 137-140, 1997.

GANTER, J. L. M. S. *et al.* Galactomannans from Brazilian seeds: characterization of the oligosaccharides produced by mild acid hydrolysis. **Int. J. Biol. Macromol**, Guildford, v. 17, n. 1, p. 13-19, 1995.

GANTER, J. L. M. S. *et al.* Study of solution properties of galactomannan from the seeds of *Mimosa Scabrella*. **Carbohydrate Polymers**, USA, v.17, p. 171-175, 1992.

GANTER, J. L. M. S. *et al.* F. Structural studies on galactomannan from Brazilian seeds. **Carbohydr. Chem.**, London, v.12, n. 6, p. 753-767, 1993.

GANTER, J. L. M. S.; SABBI, J. C.; REED, W. F. Real-time monitoring of enzymatic hydrolysis of galactomannans. *Biopolymers*, Tulane University-USA, v. 59, n. 4, p. 226-242, 2001.

GASPAR, L. R.; CAMPOS, M. P. M. B. G. Rheological behavior and the SPF of sunscreens. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 250, p. 35-44, 2003.

GATEJ, I.; POPA, M.; RINAUDO, M. Role of the pH on Hyaluronan Behavior in Aqueous Solution. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 61-67, 2005.

GERS B., *et al.* **Use of polysaccharides for improving the light protection effect of cosmetic or dermatological light protection compositions.** US Patent 6,180,090. 30 jan. 2001.

GIDLEY, M. J. *et al.* Structure and solution properties of tamarind-seed polysaccharide. **Carbohydrate Research**, v. 214, p. 299-314, 1991.

GONÇALVES, M. Mercado: Cosméticos & Higiene. **Plástico Sul**, v. 91, p. 28-31, 2008.

GUARATINI, T.; GIANETI, M. D.; CAMPOS, P. M. B. G. M. C. Stability of cosmetic formulations containing esters of Vitamins E and A:Chemical and physical aspects. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 327, p.12–16, 2006.

GUETTA, O. *et al.* Structure and Properties of a bacterial polysaccharide named fucogel. **Biomacromolecules**, v. 4, p. 1362-1371, 2003.

HAMINIUK, C. H. I. *et al.*, Rheological study of ternary mixtures and pectic gels of red fruit pulps. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 42, p. 629–639, 2006.

HARTREE, E. F. Determination of protein. A modification of the Lowry Method that gives a linear photometric response. **Anal. Biochem.**, v.48, p. 422-427, 1972.

HAYATI, I. N. *et al.* Droplet characterization and stability of soybean oil/palm kernel oil O/W emulsions with the presence of selected polysaccharides. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 233-243, 2009.

HERH, P. *et al.* The rheology of pharmaceutical and cosmetic semisolids. **American Lab**, v. 30, p. 12-14, 1998.

HERRINGTON, T. M.; FORSTER A. H. F Rheology of two commercially available cosmetic oil in water emulsions. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 20, p. 317–326 ,1998.

IJIMA, M. *et al.* AFM studies on gelation mechanism of xanthan gum hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 4, p. 701-707, Apr 2007.

JACKWERTH, B.; WEICHOLD, C. Making sense of texture. **Soap, Perfumery, and Cosmetics**, London, v. 79, n. 4, p. 57-60, Apr 2006.

KIM, B. S.; TAKEMASA, M.; NISHINARI, K. Synergistic Interaction of Xyloglucan and Xanthan Investigated by Rheology, Differential Scanning Calorimetry, and NMR. **Biomacromolecules**, v. 7, p. 1223-1230, 2006.

KNOLTON, E. D. **A Microscopic and Macroscopic Study of Dense Emulsion Rheology**. 151 f. Tese (PhD in Chemical Engineering) – Department of Chemical Engineering, University of California, Santa Barbara, 2006.

KOOP, H. S. *et al.* Rheological behavior of gel of xanthan with seed galactomannan: Effect of hydroalcoholic–ascorbic acid. **Materials Science and Engineering C**, v xxx, p. xxx-xxx, 2008.

KRAUSE, W. E.; BELLOMO, E. G.; COLBY, R. H. Rheology of Sodium Hyaluronate under Physiological Conditions. **Biomacromolecules**, v. 2, p. 65-69, 2001.

KUNCHEVA, M. *et al.* Emulsifying power of mannan and glucomannan produced by yeasts. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 29, p. 377-384, 2007.

KUTSCHMANN, E. M. Rheological analysis of the stability of pharmaceutical suspensions. **Manufacturing chemist**. v. 74, p. 50-51, 2003.

LAPCIK, L. *et al.* Hyaluronan: Preparation, Structure, Properties, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 98, n. 8, p. 2663-2681, 1998.

LARSON, R. G. **The structure and rheology of complex fluids**. New York: Oxford, 1999.

LIMA, N. N. *et al.* A xyloglucan from seed of the native Brazilian species *Hymenaea courbaril* for micropropagation of *Marubakaido* and *Jonagored* apples. **Plant Cell Reports**, Berlim, v. 21, n. 5, p. 402-407, 2003.

LIMA, N. N. *et al.* Oligosaccharides derived from the xyloglucan isolated from the seeds of *Hymenaea Courbaril*Var. stilbocarpa. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 17, n. 6, p. 413-415, 1995.

LIMA, N. N. *et al.* Partial structure of xyloglucan from the seeds of *Hymenaea Courbaril*Var. stilbocarpa (Jatoba). **Ciência e cultura**, v. 45, n. 1, p. 22-26, 1993

LIPPACHER, A.; MULLER, R. H.; MADER, K. Liquid and semisolid SLN dispersions for topical application: rheological characterization. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 58, p. 561–567, 2004.

LUCYSZYN, N. **Galactomananas: novas fontes de biopolímeros e aplicações na indústria alimentícia**. 198 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1994.

MCCARTHY. K. J. **Cosmetic compositions and methods**. US Patente, 1 dec. 2005.

MACGREGOR, E. A. Biopolymers. **Encyclopedia of Physical Science and Technology**, p. 207-245, 2004.

MAGARI, R. T. *et al.* Determining shelf life by comparing degradations temperatures. **Journal of Clinical Laboratory Analysis**, v. 18, p. 159–164, 2004.

MALEKI, A.; KJONIKSEN, A.; NYSTROMN, B. Characterization of the chemical degradation of hyaluronic acid during chemical gelation in the presence of different cross-linker agents. **Carbohydrate Research**, v. 342, n. 18, p. 2776-279, Dec 2007.

MALKIN, Y. A. **Rheology Fundamentals**. Toronto: ChemTec, 1994.

MARTIN, S. *et al.* Physico–chemical aspects of galactoxyloglucan from the seeds of *Hymenaea courbaril* and its tetraborate complex. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, p. 287–295, 2003.

MARTIN, S. *et al.* Treatment of jatoba seed galactoxyloglucan with -D-galactosidase. In: PROCEEDINGS OF THE THIRD INTERNATIONAL SYMPOSIUM

ON NATURAL COMPOSITES AND COMPOSITES, São Pedro-SP, Brazil, p. 166–170, 2000.

MARTINS, R. M. *et al.* Anionic surfactant aggregation with (hidroxypropyl) cellulose in presence of added salt. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 17, p. 944-953, 2006.

MCCLEARY, B. V. *et al.* Effect of galactose content on the solution and interaction properties of guar and carob galactomananas. **Carbohydrate Research**, Netherlands, v. 92, p. 269-285, 1981.

MERCÊ, A. L. R. *et al.* Equilibrium studies of galactomannan of *Cássia fastuosa* and *Leucaena leucocephala* and Cu^{2+} using potentiometry and EPR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v.35, p. 13-20, 1998

MOSTEFA, N. M. *et al.* Determination of optimal cream formulation from long-term stability investigation using a surface response modelling. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 28, p. 211–218, 2006.

MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1999. p. 253-293.

NAYEBZADEH, K.; MOUSAVI, M. E. Interactions of WPI and xanthan in microestruure and rheological properties of gels and emulsions. **International Journal of Food Engineering**. v. 3, i. 4, a. 9 , 2007.

NISHINARI, K.; TAKAHASHI, R. Interaction in polysaccharide solutions and gels. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 8, p. 396–400, 2003.

NISHINARI, K.; ZHANG, H.; IKEDA, S. Hydrocolloid gels of polysaccharides and proteins. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 5, p. 195-201, 2000.

NORZIAH, M. H.; FOO, S. L.; KARIM, A. A. Rheological studies on mixtures of agar (*Gracilaria changii*) and -carrageenan. **Food Hydrocolloids**, v. 20, p. 204-217, 2006.

PÉTERSZEGI, G. *et al.* Studies on skin aging. Preparation and properties of fucose-rich oligo- and polysaccharides. Effect on fibroblast proliferation and survival. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 57, p. 187–194, 2003.

PETKOWICKZ, C. L. O.; REICHER, F.; MAZEU, K. Conformational analysis of galactomannans: from oligomeric segments to polymeric chains. **Carbohydrate Polymers**, v. 37, n. 1, p. 25-39, 1998.

PETKOWICZ, C. L. O. *et al.* Xiloglucanas: estrutura, propriedades e aplicações. In: LAJOLO, F. M.; MENEZES, E. W. (Ed.). **Carbohidratos en alimentos regionales iberoamericanos**. São Paulo: Edusp, 2006. p. 125-148.

PETKOWICZ, C. L. O. *et al.* Galactomannans and Arabians from seeds of *Caesalpinaceae*. **Phytochem.**, New York, v 49, p. 737-743, 1998.

RAO, M. A. **Rheology of fluid and semisolids foods: principles and application**. Maryland: Aspen, 1999.

RAO, P. S.; SRIVASTAVA, H. C., Tamarind In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J.N (Ed.). **Industrial gums: polysaccharides and their derivatives**. San Diego: Academic Press, p. 369-411, 1973

RECHIA, C. G. V. *et al.* Polysaccharides from the seeds of *Senna multijuga*. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 17, n. 6, 1995, p. 409-412, 1995.

RECHIA C. G. V, *et al.*, Y. Xyloglucan octasaccharide xxi gol derived from the seeds of *hymenaea courbaril* Acts As A Signaling Molecule. **Plant Physiol**, v. 116, p. 1013-1021, 1998.

REID, J. S. G. Cell wall storage carbohydrates in seeds. Biochemistry of the seed 'gums' and 'hemicelluloses'. **Advance in Botanic Research**, v. 11, p.125–155, 1985.

REN, B. *et al.* Aggregates alginates binding with surfactants of single and twin alkyl chains in aqueous solutions: Fluorescence and dynamic light scattering studies. **Carbohydrate Polymers** v. 66, p. 266-273, 2006.

RENAUD, M.; BELGACEM, M. N.; RINAUDO, M. Rheological behaviour of polysaccharide aqueous solutions. **Polymer**, v. 46, p. 12348-12358, 2005.

RIBEIRO. H. M.; MORAIS. J. A.; ECCLESTON. G. M. Structure and Rheology of semisolid o/w creams containing cetyl alcohol/non-ionic surfactant mixed emulsifier

and different polymers. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 26, p. 47-59, 2004.

RIDOUT, M. *et al.* Synergistic interactions between the genetically modified bacterial Polysaccharide P2 and carob or konjac mannan. **Carbohydrate Research**, v. 339, p. 2233–2239, 2004.

RINAUDO, M. Relation between the molecular structure of some polysaccharides and original properties in sol and gel states. **Food Hydrocolloids**, v. 15, p. 433-440, 2001.

ROCKS, J. K. Xanthan gum. **Food Technol.**, v. 25, p. 22, 1971.

ROSALAM, S.; ENGLAND, R. Review of xanthan gum production from unmodified starches by *Xanthomonas compestris* sp.. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 39, n. 2, p. 197-207, Jun 2006.

ROSEMBERG, E; RON, E. Z. Bioemulsans: microbial polymeric emulsifiers. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 8, p. 313-316, 1997.

ROSSATTO, V. *et al.* Behavior of some rheological modifiers used in cosmetics under photocatalytic conditions. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 24, n. 2, p. 259–271, 2003.

SALAGER, J. L. **Surfactants types and uses**. Laboratório FIRP: Venezuela, 1999.

SAETTON, M. F. *et al.* Evaluation of high and low molecular weight fractions of sodium hyaluronate and an ionic complex as adjuvants for topical ophthalmic vehicles containing pilocarpine. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 72, p. 131-139, 1991.

SAHRE, U. Repeat performance. **Soap, Perfumery, and Cosmetics**, London, v.79, n. 4, p. 85-88, Apr 2006.

SAEMAN, J.F. *et al.* Techniques for determination of pulp constituents by quantitative paper chromatography. **TAPPI.**, Atlanta, v. 37, n. 8, p. 336-343, 1954.

SCHRAMM, G. **Reologia e reometria**: fundamentos teóricos e práticos. Tradução e adaptação: Cheila Mothé *et al.* São Paulo: Artliber 2006

SIERAKOWSKI, M-R. *et al.* Assembling of xyloglucans and lectin onto Si wafers and onto amino-terminated surfaces. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, p. 1017-1023, 2007.

SIERAKOWSKI, M-R. *et al.* Adsorption behavior of oxidized galactomannans onto amino-terminated surfaces and their interaction with bovine serum albumin. **Carbohydrate Polymers**, v. 49, n. 2, p. 167-175, 2002.

SIERAKOWSKI, M-R. *et al.* M. Specific modifications of galactomannans. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, n. 1, p 51-57, May 2000.

SCBORSCH, C.; GAMIER, C.; DOUBLIER, J. L. Viscoelastic properties of xanthan/galactomannan mixtures: comparison of guar gum with locust bean gum. **Carbohydrate Polymers**, v.24, p. 265-275, 1997.

SLONEKER, J. H. Gas-liquid chromatography of alditol acetates. **Methods Carbohydr. Chem.**, v. 6, p. 20-24, 1972.

SRIVASTAVA, M.; KAPOOR. V. P. Seed Galactomannans: An Overview. **Chemistry & Biodiversity**, v. 2, p. 295-317, 2005.

STEFFE, J. F. **Rheological methods in food process engineering**. 2. ed. Michigan: Freeman, 1996.

TADROS, T. Future developments in cosmetic formulations. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 14, p. 93-111, 1992.

TADROS, T. Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. **Advances in colloid and interface science**, v. 108-109, p. 227-258, 2004.

TAKAHASHI, M. *et al.* Change of gelation characteristics by annealing the solution of polysaccharide/water systems, **Kobunshi Ronbunshu**, v. 55, p. 760-767, 1998.

TRATAR, E. P. *et al.* Preparation and characterisation of copper(II) hyaluronate. **Carbohydrate Research**, v. 324, n. 4, p. 275-282, Mar 2000.

UGHINI, F. *et al.* Evaluation of xanthan and highly substituted galactomannan from *Mimosa scabrella* as a sustained release matrix. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 271, n. 1-2, p. 197-205, 2004.

VALDEZ, M. A. *et al.* Small-deformation rheology of mesquite gum stabilized oil in water emulsions. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, p. 205-211, 2006.

VENDRUSCOLO, C. W. *et al.* Xanthan and galactomannan (from *Mimosa scabrella*) matrix tablets for oral controlled delivery of theophylline. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 296, p. 1-11, 2005.

VILLETTI, M. A. *et al.* Static and dynamic light scattering of polyelectrolyte/surfactant solutions: the Na-Hyaluronate/(C10TAB) system. **Macromol. Chem. Phys**, v. 205, 907-917, 2004.

YIN. G., **Soft glassy rheology and structure of colloidal gels**. 118 f. Tese (PhD in Chemical Engineering) – Department of Chemical Engineering, University of Michigan, Michigan, 2007.

WANG, G.; OLOFSSON, G. Ethyl(hydroxyethyl)cellulose and Ionic Surfactants in Dilute Solution. Calorimetric and Viscosity Study of the Interaction with SDS and Some Cationic Surfactants. *J. Phys. Chem.* v. 99, p. 5588-5596, 1995.

WANG, Q. *et al.* Molecular characterization of soybean polysaccharides: an approach by size exclusion chromatography, dynamic and static light scattering methods. **Carbohydrate Research**. v. 340, p. 2637-2644, 2005.

WYATT, J. P. Light scattering and the absolute characterization of macromolecules. **Anal. Chim. Acta**. v. 272, p. 1-40, 1993.

WOLFROM, M. L.; THOMPSON, A. Acetylation. **Methods Carbohydr. Chem.** v. 2, p. 211-215, 1963b.

WOLFROM, M. L.; THOMPSON, A. Reduction with sodium borohydride. **Methods Carbohydr. Chem.** v. 2, p. 65-68, 1963a.