



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**

**CENTRO DE CIÊNCIAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA**

**CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

**AGDA MARIA DOS SANTOS FREITAS**

**ESTABILIDADE DE EMULSÕES À BASE DE GOMA DE CAJUEIRO E ÓLEO  
ESSENCIAL DE ALECRIM**

**FORTALEZA**

**2016**

AGDA MARIA DOS SANTOS FREITAS

ESTABILIDADE DE EMULSÕES À BASE DE GOMA DE CAJUEIRO E ÓLEO  
ESSENCIAL DE ALECRIM

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Química com Habilitação em Química Industrial.

Orientadora Pedagógica: Profa. Dra. Pablyana Leila Rodrigues da Cunha (UFC)

Orientadora Profissional: Dra. Roselayne Ferro Furtado (EMBRAPA)

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

F936e Freitas, Agda Maria dos Santos.  
Estabilidade de emulsões à base de goma de cajueiro e óleo essencial de alecrim / Agda Maria dos Santos  
Freitas. – 2016.  
47 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,  
Curso de Química, Fortaleza, 2016.

Orientação: Profa. Dra. Pablyana Leila Rodrigues da Cunha.  
Coorientação: Profa. Dra. Roselayne Ferro Furtado.

1. Goma de cajueiro. 2. Essencias e oléos essenciais. 3. Sistema HLB. I. Título.

CDD 540

---

AGDA MARIA DOS SANTOS FREITAS

ESTABILIDADE DE EMULSÕES À BASE DE GOMA DE CAJUEIRO E ÓLEO  
ESSENCIAL DE ALECRIM

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Química com Habilitação em Química Industrial.

Aprovado em: 14/12/2016

BANCA EXAMINADORA

[Redacted]  
\_\_\_\_\_  
Dra. Roselayne Ferro Furtado

*EMBRAPA Agroindústria Tropical*

[Redacted]  
\_\_\_\_\_  
M. Sc. Luana Guabiraba Mendes

*EMBRAPA Agroindústria Tropical*

[Redacted]  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Pablyana Leila Rodrigues da Cunha

*Universidade Federal do Ceará*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por guiar meus passos todos os dias e por ouvir minhas orações.

Agradeço a minha família por todo apoio e confiança. Em especial aos meus pais Francisco de Assis e Adriana Maria, pelos ensinamentos e amor. Dedico a eles essa conquista.

Agradeço ao meu companheiro Dieric Abreu, por toda dedicação, incentivo, carinho, compreensão em todos os momentos, e pela sua fundamental ajuda na elaboração deste trabalho.

A Emanuela Iana, pela amizade e por ter me indicado ao Laboratório de Embalagens e Tecnologia de Alimentos (Embrapa).

Agradeço a Dr. Roselayne Furtado por ter me acolhido no LTEA (EMBRAPA Agroindústria Tropical) e pela orientação durante a realização deste trabalho.

A prof. Dr. Pablyana Rodrigues (UFC) pela orientação e pronta disponibilidade.

A todos os colegas do laboratório de Embalagens, em particular ao Willian, pelos momentos de descontração durante esse período de convivência. Agradeço a Luana Guabiraba, pelos esclarecimentos de dúvidas sobre o trabalho; a Gabrielle, pela ajuda durante a purificação da goma de cajueiro; e a Andrêssa, pela coleta dos resultados de zeta size .

Agradeço ao meu primeiro laboratório de pesquisa (2013-2014), Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos (LPT – UFC) e seus integrantes pela acolhida. Em especial, agradeço ao Doutor Jonas Maia e a Profa. Dra. Selma Mazzetto, pela oportunidade concedida e confiança depositadas em mim e em meu trabalho.

As minhas irmãs de curso Sheyliane, Jamilly e Juliana pelo companheirismo, alegrias, segredos compartilhados e por tornarem essa jornada mais fácil.

Ao Marcos Vinícios pela sua amizade e ajuda nas disciplinas iniciais do curso. Aos demais colegas e amigos de curso (Clara, Leticia, Conie, Max, Lucas, Oderlando, Maria, Alice, Larissa) pela amizade e troca de conhecimentos.

A Embrapa Agroindústria Tropical e a toda sua equipe, pelo estágio e recursos e assistência prestados, permitindo o desenvolvimento deste trabalho.

A Universidade Federal do Ceará, principalmente ao seu corpo docente de excelência, a quem devo minha formação.

## RESUMO

A goma do cajueiro vem recebendo destaque devido a notórias propriedades físicas e químicas decorrentes da sua composição polissacarídica, como, por exemplo, propriedades gelificantes, estabilizantes e, principalmente emulsificantes, que permitem à sua utilização em uma diversidade de aplicações industriais. Com isso, a utilização da goma do cajueiro tem sido sugerida na formulação de emulsões aplicadas na estabilização de óleos, como o óleo essencial de alecrim que apresenta, principalmente, propriedades aromatizante e antioxidante, e possui potencial aplicação na indústria alimentícia e farmacêutica. Dessa forma, o presente trabalho visou a análise da estabilidade cinética de emulsões à base de goma de cajueiro com óleo essencial de alecrim e adição dos tensoativos Span 80 e Tween 80 em diferentes composições definidas a partir do balanço hidrofílico-lipofílico (HLB – do inglês “*Hydrophilic-Lipofilic Balance*”). A goma de cajueiro foi extraída do exsudato gomoso da planta por um processo de precipitação etanólica, e as emulsões foram preparadas pelo método de inversão de fases. As análises de turbidez, potencial zeta, distribuição dos tamanhos médios de partículas e microscopia óptica, bem como a avaliação macroscópica de separação de fases, foram realizados com 24 horas e 7 dias após o preparo das emulsões com HLB=4,3, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 15,0, e GC (ausência de tensoativos). Os resultados da avaliação macroscópica de fases indicaram maior estabilidade para emulsões com  $4,3 \leq \text{HLB} \leq 6,0$ , que apresentaram porcentagem de espuma  $<4\%$ , não variando no tempo de 7 dias. A análise do potencial zeta para todas as emulsões apresentou valores menores do que os estimados para emulsões estáveis ( $|\zeta| > 25\text{mV}$ ), enquanto que os valores das distribuições de tamanhos médios de partícula apresentou diâmetros com 24 horas entre 500-700nm ( $8,0 \leq \text{HLB} \leq 15,0$ ) e 700-5000nm ( $4,3 \leq \text{HLB} \leq 7,0$ ), corroborando com as observações de turbidez, em que ao tempo de 24 horas as emulsões com  $4,3 \leq \text{HLB} \leq 7,0$  apresentaram maiores valores ( $>300 \text{ cm}^{-1}$ ), enquanto que as emulsões com  $8,0 \leq \text{HLB} \leq 15,0$  apresentaram valores  $<150 \text{ cm}^{-1}$ , observados, decorrentes da baixa concentração de partículas dispersas, como é ratificado pela análise de microscopia, onde essas emulsões  $8,0 \leq \text{HLB} \leq 15,0$ , também apresentaram mecanismos de instabilidade como floculação e coalescência. De maneira geral, os resultados indicaram estabilidade para as emulsões com valores  $4,3 \leq \text{HLB} \leq 7,0$ , e, devido à variações das propriedades analisadas de menor significância no período de 7 dias analisado, a emulsão com HLB = 6,0 é sugerida como a mais estável.

**Palavras-chaves:** Goma de cajueiro, óleo de alecrim, emulsão, estabilidade.

## ABSTRACT

Cashew gum has been highlighted because of its marked chemical and physical properties due to its polysaccharide composition, such as gelling properties, stabilizers and, mainly, emulsifiers, among others, which allow its use in a variety of industrial applications. Thus, the present work aims at the analysis of the emulsions stability based on cashew gum with rosemary essential oil and the mixture of Span 80 and Tween 80 surfactants in different hydrophilic-lipophilic balance compositions (HLB). The analyzes of turbidity, zeta potential, mean particle size distribution and optical microscopy, as well as the macroscopic evaluation of phase separation, are performed 24 hours and 7 days after emulsion preparation, with HLB = 4.3, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 15.0, and GC (absence of surfactants). The macroscopic phase evaluation results indicates greater stability for  $4.3 \leq \text{HLB} \leq 6.0$  emulsions, which present foam percentage  $< 4\%$ , with no changes observed during 7 days. Analysis of the zeta potential for all emulsions has lower values ( $|\zeta| > 25\text{mV}$ ) than those generally accepted for stable emulsions ( $|\zeta| > 25\text{mV}$ ), whereas mean particle size distributions in 24 hours have diameters between 500-700nm ( $8.0 \leq \text{HLB} \leq 15.0$ ) and 700-5000nm ( $4.3 \leq \text{HLB} \leq 7.0$ ), corroborating with the turbidity observations, where at 24 hours presents higher values ( $> 300 \text{ cm}^{-1}$ ) for the emulsions with  $4.3 \leq \text{HLB} \leq 7.0$ , while emulsions with  $8.0 \leq \text{HLB} \leq 15.0$  had values  $< 150 \text{ cm}^{-1}$ , its behaviour is due to the low concentration of dispersed particles, as confirmed by the microscopy analysis, where these emulsions  $8.0 \leq \text{HLB} \leq 15.0$ , also presents instability mechanisms such as flocculation and coalescence. In general, the results indicated an additional stability for the emulsions with values of  $4.3 \leq \text{HLB} \leq 7.0$ , when compared to the emulsion GC, and, due to the analyzed properties variations with less significance in the 7-day period, then suggesting the emulsion with HLB = 6.0 as the most stable.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
1.1 Goma de Cajueiro .....	12
1.2 Emulsões.....	14
1.2.1 Estabilidade de emulsões.....	14
1.3 Tensoativos .....	17
1.4 Sistema HLB.....	19
1.5 Óleos Essenciais.....	20
2. OBJETIVOS.....	22
3. METODOLOGIA.....	23
3.1 Materiais e Reagentes .....	23
3.2 Isolamento da Goma do Cajueiro .....	23
3.3 Preparo das Emulsões .....	23
3.4 Determinação do Valor de HLB .....	24
3.5 Caracterização Espectroscópica da Goma do Cajueiro e do Óleo Essencial de Alecrim.....	25
3.6 Estudo de Estabilidade.....	26
3.6.1 Análise Macroscópica das Emulsão - Perfil das Fases.....	26
3.6.2 Microscopia Óptica.....	26
3.6.3 Determinação do Potencial Zeta e Tamanho Médio de Partículas.....	27
3.6.4 Análise de Turbidez.....	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1 Purificação e Caracterização da Goma do Cajueiro .....	28
4.2 Formação das Emulsões com óleo Essencial de Alecrim e Propriedades Macroscópicas Visuais .....	30
4.3 Potencial Zeta ( $\zeta$ ).....	34
4.4 Análise de Turbidez das Emulsões .....	37



4.5	Análise de Tamanho .....	39
5.	CONCLUSÃO.....	44
6.	PERSPECTIVA.....	45
8.	BIBLIOGRAFIA .....	46

## 1. INTRODUÇÃO

Algumas espécies vegetais desempenham função econômica devido aos produtos e subprodutos oriundos de sua produção. Uma espécie de significativa relevância econômica para a região Nordeste do Brasil é o cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) pertencente à família *Anacardiaceae* e ao gênero *Anacardium*, que compreende ainda outras 20 espécies. Originário do Brasil, a distribuição do cajueiro no mundo está, principalmente, limitada às regiões tropicais.<sup>1</sup>

A relevância do cajueiro pode ser entendida por suas características de porte e produção frutífera, sendo o mesmo uma planta perene, com ramificação baixa e porte variado, podendo atingir até 14 metros de altura e 8 metros de envergadura, possuindo elevado potencial produtivo, proveniente da extração de seus produtos e subprodutos.<sup>1,2</sup>

A exploração do seu principal produto direto, a amêndoa da castanha, representa um mercado mundial expressivo, com movimentação superior a US\$ 2,4 bilhões por ano, além da exploração do pedúnculo, muitas vezes, confundido como o fruto do cajueiro, entretanto, se tratando apenas de um pseudofruto, com alto teor vitamínico, principalmente o ácido ascórbico (Vitamina C).<sup>1-3</sup>

Além dos produtos naturais diretos provenientes do cajueiro, tem sido relatado na literatura grande interesse pelos subprodutos oriundos da castanha, sendo o Líquido da Castanha de Caju (LCC) um dos mais importantes derivados.<sup>4,5</sup> Essa importância do LCC é decorrente de sua composição, que consiste de uma mistura de alquilfenóis, contendo compostos com características antioxidantes *mono-* e *dihidroxilados* de grande relevância industrial.<sup>6,7</sup>

Um segundo subproduto proveniente diretamente do cajueiro, e não menos importante, é a goma de cajueiro extraída do exsudato da planta. A goma de cajueiro tem sido alvo de estudos crescentes por seu grande potencial em aplicações industriais, como agente emulsificante, estabilizante, espessante e como material de parede no encapsulamento de materiais ativos de interesse.<sup>8</sup> Além disso, a goma de cajueiro também tem sido, uma alternativa para a substituição da goma arábica, sendo esta, um polissacarídeo comumente utilizado industrialmente, porém com um elevado custo comercial.<sup>9</sup>

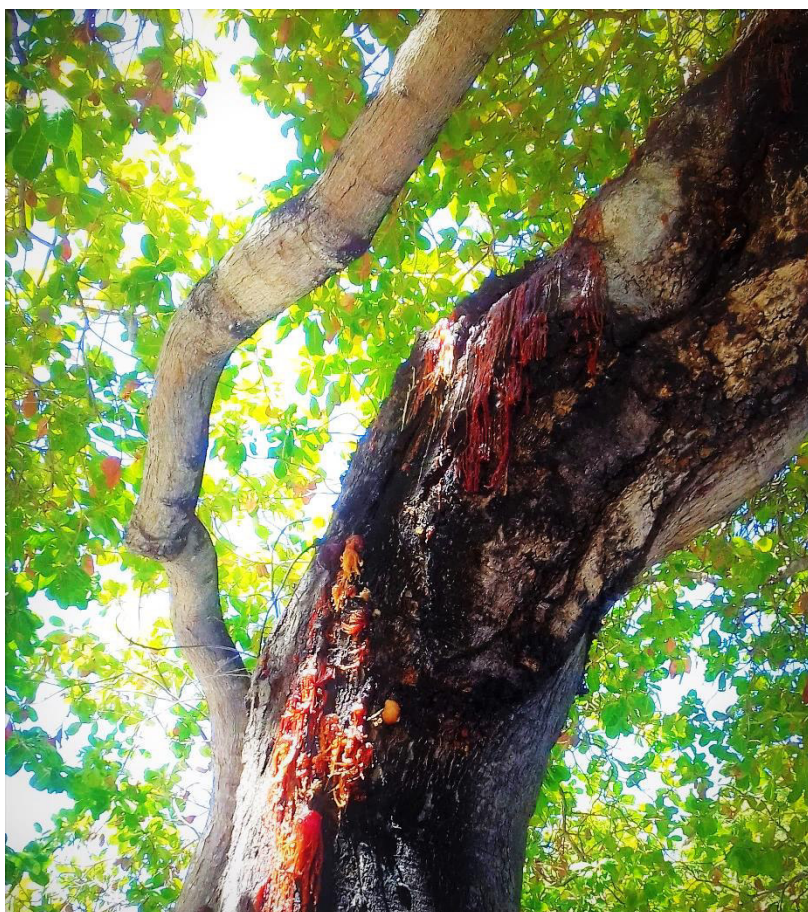
Decorrente de suas múltiplas propriedades, a goma do cajueiro tem sido sugerida na formulação de emulsões aplicadas na estabilização de óleos,<sup>10</sup> como o óleo essencial de alecrim, que apresenta, dentre outras, propriedade aromatizante e antioxidante, e possui potencial aplicação na indústria de alimentos e farmacêutica.<sup>11,12</sup>

Dessa forma, considerando a propriedade estabilizante e emulsificante da goma de cajueiro, bem como as múltiplas aplicações do óleo essencial de alecrim, esse trabalho visou a análise da estabilidade cinética de emulsões entre esses dois componentes e a avaliação da dependência da estabilidade com a adição de tensoativos não iônicos em composições definidas de acordo com o balanço hidrofílico-lipofílico (*HLB – Hydrophilic-Lipophylic Balance*), afim de determinar a formulação que apresenta maior estabilidade.

## 1.1 Goma de Cajueiro

O exsudato gomoso do cajueiro (Figura 1) é produzido pelas células epiteliais da planta devido a lesões mecânicas ou infecções parasíticas.<sup>8</sup> Este exsudado, após um processo de extração, é denominado de “goma do cajueiro”, sendo um polímero formado por unidades monossacarídicas em arranjos ramificados.<sup>9</sup> Dessa forma, a goma do cajueiro é classificada como um carboidrato natural complexo, e, como goma, é caracteristicamente: translúcida, inodora, insípida, não tóxica, hidrofílica, amorfa, com propriedades coloidais, com funções espessantes, gelificantes, emulsificantes, estabilizantes e aglutinantes.<sup>8,13</sup> Apresentam também, capacidade de encapsulação e formação de filmes.<sup>8,9,14</sup>

Figura 1 – Fotografia do exsudato gomoso de cajueiro *in loco*.



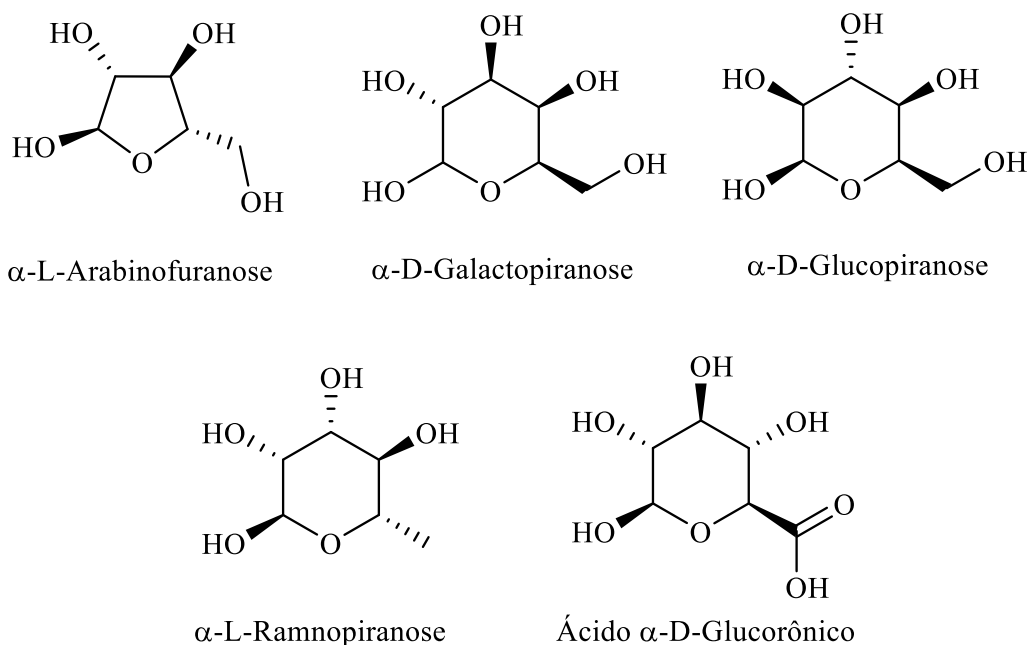
Fonte: Elaborado pelo Autor.

A goma do cajueiro tem encontrado, mais recentemente, uma diversidade de aplicações, principalmente na substituição de outro exsudato gomoso, a goma arábica.<sup>9</sup> Devido ao elevado custo associado à exploração da goma arábica, particularmente em sua utilização como emulsificante de bebidas, tem sido sugerido a sua substituição pela goma do cajueiro que apresenta propriedades semelhantes, tais como: solubilidade em água, baixa

viscosidade e absorção de óleo.<sup>8</sup> Algumas características desse polissacarídeo é resultante da própria constituição química da goma do cajueiro, que apresenta grupos polares capazes de fazer ligações de hidrogênio com a água, aumentando sua solubilidade em solventes próticos e conferindo propriedades gelificantes.<sup>15,16</sup>

De acordo com de PAULA e colaboradores,<sup>15</sup> que desenvolveram estudos cromatográfico líquido-gasoso (CLG) e espectroscópico por RMN de <sup>13</sup>C, a composição majoritária da goma de cajueiro proveniente da região Nordeste do Brasil consiste nos seguintes polissacarídeos: 72%  $\beta$ -D-galactopiranoose, 14%  $\alpha$ -D-glucopiranoose, 4,6%  $\alpha$ -L-arabinofuranose, 3,2%  $\alpha$ -L-ramnopiranoose e 4,5% ácido  $\beta$ -D-glucurônico. As representações estruturais de tais componentes são apresentadas na Figura 2.

Figura 2 – Representação estrutural dos componentes majoritários presentes na goma do cajueiro.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Além da propriedade emulsificante da goma do cajueiro, outras propriedades têm sido exploradas em diversas aplicações industriais,<sup>17</sup> principalmente, na indústria farmacêutica, que vem aplicando a goma de cajueiro como um agente terapêutico na proteção gástrica,<sup>18</sup> anti-inflamatória<sup>19</sup> e cicatrizante<sup>20</sup>. Outros estudos têm reportado o uso de goma do cajueiro como constituintes de matrizes transportadoras de drogas a um sítio específico de ação.<sup>21</sup> Dependendo da aplicação, a goma do cajueiro é misturada a outras matrizes poliméricas formando blendas que são responsáveis pela liberação de agentes terapêuticos, a partir do método de microencapsulamento. O processo de microencapsulamento consiste, no

aprisionamento de um componente de interesse por um material inerte, denominado material de parede, que isola e protege o material núcleo de fatores ambientais.<sup>14</sup>

Dessa forma, a utilização da goma do cajueiro como material de parede tem se mostrado promissora para o microencapsulamento, sendo comumente utilizado, para tal fim, a técnica de atomização,<sup>14,22</sup> que requer, primeiramente, a formação de uma emulsão estável entre o material de parede e o material a ser encapsulado, garantindo uma maior eficiência do processo.

## **1.2 Emulsões**

Por definição, emulsões são fluidos coloidais que consistem de dois líquidos imiscíveis dispersos um no outro na forma de pequenas gotículas formadas por um processo de homogeneização.<sup>23</sup> As emulsões podem ser convenientemente classificadas de acordo com a distribuição espacial relativa das fases de óleo e água. Dessa forma, uma emulsão é denotada pelo símbolo O/W (óleo-em-água) se a fase contínua é uma solução aquosa, e pelo símbolo W/O (água-em-óleo) se a fase contínua é um líquido apolar (um óleo). Existem, também, emulsões mais complexas que consistem em misturas em que a fase contínua pode estar contida dentro de uma emulsão formando sistemas polifásicos, como, por exemplo, emulsões do tipo O/W/O, que consistem em gotas de óleo contidas em gotas de água dispersas em uma fase contínua de óleo.<sup>23,24</sup>

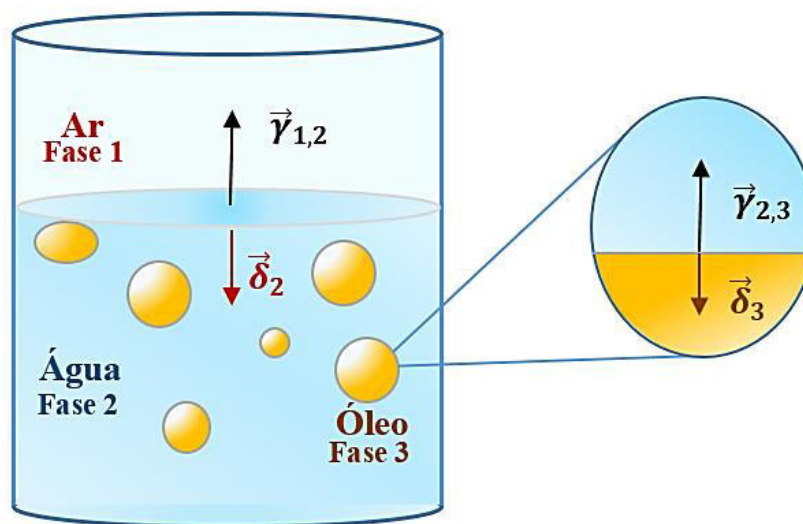
Durante o método de homogeneização para a formação de emulsões, muitas vezes é necessária à aplicação de energia mecânica em uma mistura de óleo em água.<sup>24</sup> Nesse caso, a utilização de misturadores do tipo rotor-estator, homogeneizadores a alta pressões, e emulsificadores ultrassônicos, influenciam diretamente no tamanho das gotas e na estabilidade do sistema, tornando possível a produção de emulsões com diferentes propriedades físicas e químicas e organolépticas, tais como textura, cor e estabilidade.<sup>23,24</sup> No entanto, em determinadas circunstâncias é possível formar emulsões utilizando métodos de baixa energia que dependem da formação espontânea de pequenas gotas quando as duas fases são misturadas.

### **1.2.1 Estabilidade de emulsões**

No interior de um líquido puro existem forças coesivas atuando sobre as moléculas em todos os sentidos, gerando, dessa forma, uma força resultante nula. No entanto, isso não ocorre com as moléculas que estão na superfície de um líquido, estas, sofrem forças

de coesão entre as moléculas semelhantes e de adesão entre as moléculas de outra fase, gerando uma força resultante diferente de zero, devido à intensidade diferente dessas forças.<sup>25</sup> Em sistemas de fases imiscíveis as forças coesivas são maiores que as adesivas, portanto uma força resultante perpendicular à interface voltada para o seio da fase de origem é gerada, sendo denominada de tensão superficial. A Figura 3 ilustra um modelo representativo para a tensão superficial que surge em sistemas do tipo óleo-em-água.

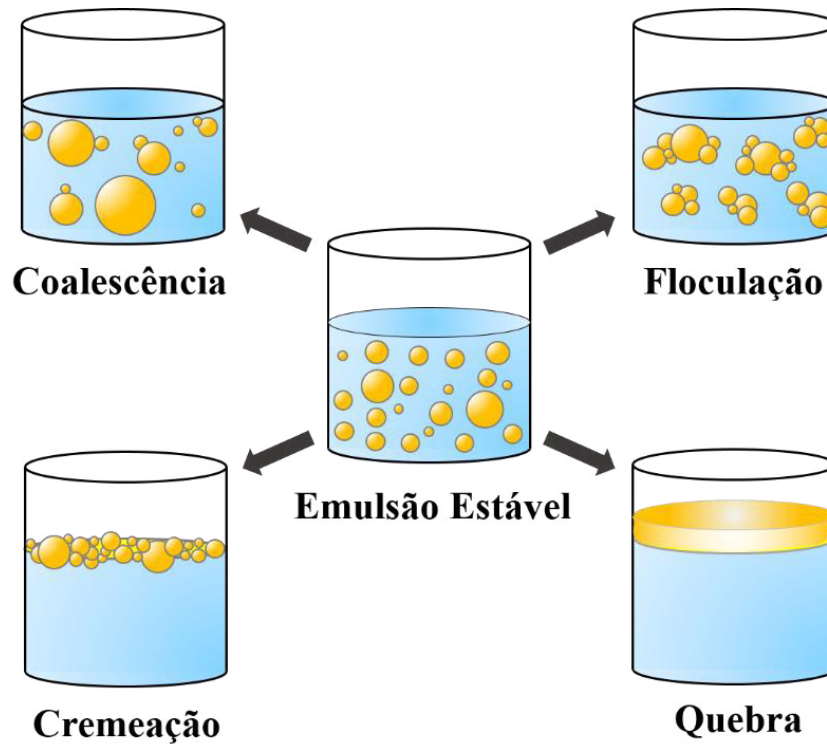
Figura 3 – Esquema ilustrativo representando a tensão superficial ( $\gamma$ ) que surge na interface entre duas fases em um sistema óleo-em-água em contato com o ar atmosférico.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Emulsões são classificadas como sistemas termodinamicamente instáveis, pois tendem a se desfazerem com o tempo, resultando em duas fases líquidas separadas, devido à energia livre positiva necessária para aumentar a área de contato entre as fases aquosa e oleosa.<sup>25</sup> A velocidade com que o mecanismo de separação da emulsão ocorre, depende da sua composição, do método de preparação, e de suas condições de armazenamento, (por exemplo, variações de temperatura, e agitação mecânica).<sup>23</sup> O rompimento de uma emulsão promove mudanças consideráveis em sua aparência, consistência, redispersibilidade e no seu desempenho como produto. Esse tipo de instabilidade física de uma dispersão pode apresentar-se sob vários mecanismos, tais como: cremeação, sedimentação, quebra, floculação ou coalescência (Figura 4), sendo que os dois primeiros são decorrentes da migração das gotas e os dois últimos ocorrem devido à variação do tamanho das gotas dispersas no sistema. A quebra ocorre quando não há a formação da emulsão, e as fases permanecem separadas, nos seus estados termodinamicamente mais estáveis.<sup>23</sup>

Figura 4 – Representação esquemática dos processos de desestabilização em emulsões.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

O processo de cremação ou sedimentação são fenômenos nos quais as gotículas dispersas tendem a se separar do corpo da emulsão por gravidade, emergindo (cremação), quando às gotas possuem densidade menor que a fase circundante, ou, sedimentando (sedimentação), quando as gotículas dispersas são mais densas que a fase circundante. Esse tipo de fenômeno promove a ocorrência dos demais mecanismos, pois aumenta o número de colisões entre as gotículas diminuindo a distância entre elas.<sup>23</sup>

A ocorrência de cremação/sedimentação pode ser contraposto ao diminuir a mobilidade das partículas dispersas na emulsão, dessa forma, é necessário alterar a viscosidade do meio dispersante. A viscosidade pode ser alterada com a utilização de agentes de viscosidade ou gelificantes, como polímeros (p.e., goma e carboximetilcelulose). A mobilidade das partículas também pode ser contraposta pela diminuição da densidade entre as fases, nesse caso, utiliza-se concentrações suficientes de “agentes de peso”, capazes de igualar as densidades entre as fases anulando o efeito da gravidade, promovendo a estabilidade do sistema. Alguns agentes de elevada densidade usados para essa finalidade são: acetatoisobutirato de sacarose (SAIB) e resinas, como a goma damar.<sup>26</sup>



Os processos de desestabilização (floculação e coalescência), são tipos de agregação de gotículas. A floculação ocorre quando duas ou mais gotículas se juntam para formar um agregado, mas, sem a perda de sua integridade individual de gota, enquanto que a coalescência é o processo pela qual duas ou mais gotículas se fundem para formar uma única gota maior.<sup>23,24,26</sup>

As gotículas menores de uma dispersão possuem maior velocidade de movimento comparada as gotículas de maior tamanho, promovendo a colisão entre as partículas com velocidades diferentes, causando dessa forma, o processo de floculação. Os agregados formados durante esse mecanismo podem ser reversíveis ou irreversíveis, e podem causar as primeiras etapas da separação de fases.<sup>23</sup>

A instabilidade de emulsões causada por floculação pode ser melhorada mediante a utilização de agentes emulsificantes iônicos, que ao formarem uma camada ao redor da gota, tornam a sua superfície carregada.<sup>27</sup> Dessa forma, às forças eletrostáticas de repulsão existentes entre as gotas causadas pelas suas superfícies então carregadas, retardam o processo de coalescência ou floculação da dispersão, tornando-a mais estável. Outra característica interfacial que tem efeito direto na estabilidade de emulsões, refere-se ao efeito estérico (espacial), que surge a partir da aproximação (choque) entre duas gotas em uma emulsão, precisamente entre suas camadas externas, sendo resultante de fenômenos atrativos ou repulsivos. A uma curta separação entre gotas, os efeitos estéricos são fortemente repulsivos e podem, dessa forma, prevenir a agregação das gotas na emulsão. Entretanto, a magnitude e extensão do efeito estérico é fortemente dependente das características da camada interfacial como, por exemplo, a espessura, o empacotamento e os efeitos de interações moleculares, todos decorrentes da própria composição química do sistema. Manor e colaboradores (2012),<sup>28</sup> por exemplo, estudaram o efeito da composição polimérica na força de repulsão e deformação de uma emulsão polimérica de óxido de etileno e polifosfato, sendo verificada a dependência direta da estabilidade com a capacidade de deformação das cadeias poliméricas que estabilizavam a gota de óleo no meio contínuo.

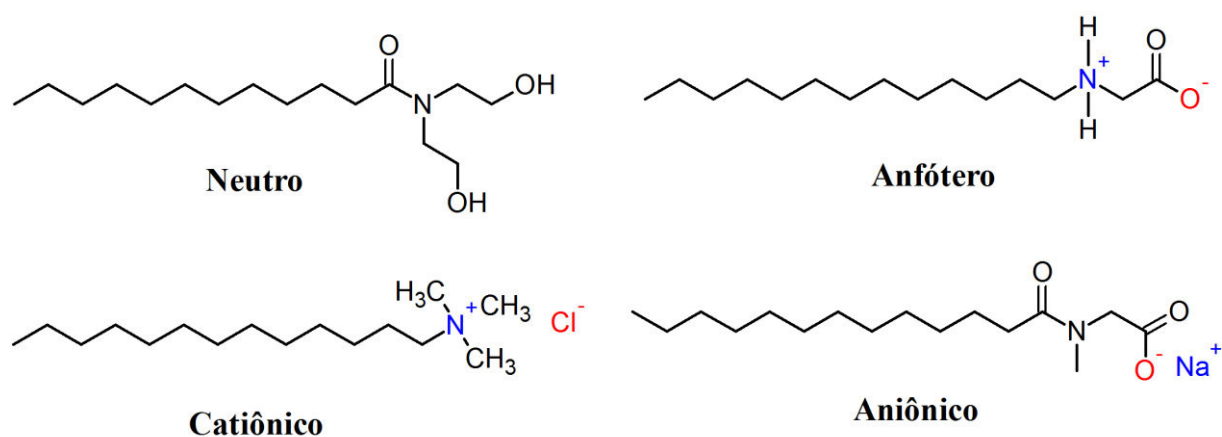
### **1.3 Tensoativos**

O termo “emulsionante” refere-se a determinadas substâncias tensoativas capazes de se adsorver na interface óleo-água, impedindo que as gotas dispersas sofram processos indesejáveis de cremeação, sedimentação, floculação e coalescência.<sup>23</sup> Os estabilizantes provenientes de polissacarídeos e proteínas são compostos que contêm alta massa molecular,

responsáveis por estabilizarem as emulsões por longos períodos de tempo, através da modificação da densidade, gelificação da fase aquosa e impedimento estérico. Já os tensoativos de baixa massa molecular, são compostos anfifílicos, formados de duas regiões, hidrofóbica e hidrofílica. A parte hidrofóbica (cauda) do tensoativo geralmente é composta de cadeias alquílicas ou alquilfenílica.<sup>27</sup> A região hidrofílica (cabeça) é constituída por grupos iônicos ou não-iônicos ligados à cadeia carbônica. Devido as suas estruturas e propriedades químicas, substâncias tensoativas na presença de água e óleo, adsorvem-se nas interfaces orientando-se de maneira que o grupo polar fique voltado para a fase aquosa e o grupo apolar para a fase oleosa. Dessa forma, os tensoativos atuam na formação e estabilidade de emulsões por diversos mecanismos como a redução da tensão superficial favorecendo a estabilização termodinâmica do sistema, formação de um filme rígido interfacial, formação de uma barreira mecânica que se opõe a coalescência e formação de uma dupla camada elétrica na superfície das gotas, criando uma barreira elétrica que evita o contato entre as gotículas dispersas.<sup>26</sup>

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com o seu grupo polar hidrofílico, podendo ser classificados em: não iônicos, iônicos (catiônicos e aniônicos) ou anfóteros.<sup>27</sup> Os tensoativos iônicos apresentam cargas elétricas na parte hidrofílica, ao se dissociarem em água, formando íons carregados negativamente (tensoativos aniônicos), ou positivamente (tensoativos catiônicos). São exemplos de tensoativos aniônicos os alquil alcanatos (sabões), derivados de gorduras animais ou vegetais por reações de saponificação. Na classe de tensoativos catiônicos destacam-se sais de amônio quaternário e aminas de cadeia longa.<sup>27</sup> Uma representação esquemática dos diferentes tipos de tensoativos é apresentada na Figura 5.

Figura 5 – Representação estrutural das diferentes classes de tensoativos.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Já os tensoativos que não apresentam cargas líquidas, ou seja, não originados de sais dissociados, são chamados de tensoativos não iônicos, nessa classe de tensoativos destacam-se os etoxilatos, polissorbatos e ésteres de sorbitano. Os tensoativos não iônicos possuem elevada resistência a eletrólitos e águas duras, e apresentam bom desempenho numa larga faixa de pH. Além disso, os tensoativos não iônicos são compatíveis com a maioria das matérias-primas utilizadas em cosméticos, apresentam baixa irritabilidade à pele e aos olhos, possuem alto poder de redução da tensão superficial.<sup>23,27</sup>

Tensoativos anfóteros se comportam como tensoativos aniônicos em meio alcalino, e como catiônico em meio ácido. Os tensoativos anfóteros mais comuns são as cocoamidopropilbetaínas e são utilizados, principalmente, em xampus de baixa irritabilidade ocular.<sup>27</sup>

#### **1.4 Sistema HLB**

A escolha adequada de um emulsificante para o preparo de uma emulsão é de relevada importância, pois a natureza da interface é fator decisivo para a estabilidade das dispersões.<sup>23</sup>

O sistema HLB (Balanço Hidrofílico-Lipofílico) é um método semiempírico usado rotineiramente para a classificação de tensoativos. Esse sistema foi introduzido por Griffin em 1942, que propôs uma escala numérica adimensional de valores que variam de 1 até 20, para descrever a natureza do agente tensoativo, sendo que os valores de HLB aumentam a medida que a substância se torna mais hidrofílica. Esse balanço é uma propriedade importante no processo de emulsificação, pois o mesmo determina o tipo da emulsão que pode ser formada. Por vezes, um único tensoativo é capaz de originar o tipo de emulsão desejada, no entanto, emulsões mais estáveis são preparadas quando se utilizam misturas de agentes tensoativos, sendo um para a formação de emulsões do tipo água/óleo (W/O), e outra para a formação de emulsões do tipo óleo/água (O/W).<sup>23,29</sup>

Misturas de agentes tensoativos com proporções hidrofílicas e lipofílicas diferentes, formam entre si, complexos interfaciais na superfície das gotículas dispersas, que diminuem a tensão superficial mais acentuadamente do que quando se emprega um só agente tensoativo, além disso, o complexo de tensoativos formado principalmente devido a ligações de hidrogênio, forma uma película compacta, flexível na interface do sistema emulsionado, garantindo uma maior estabilidade da dispersão.<sup>23,27</sup> Portanto, através de relações algébricas simples, é possível determinar a proporção correta da mistura de tensoativos para o processo

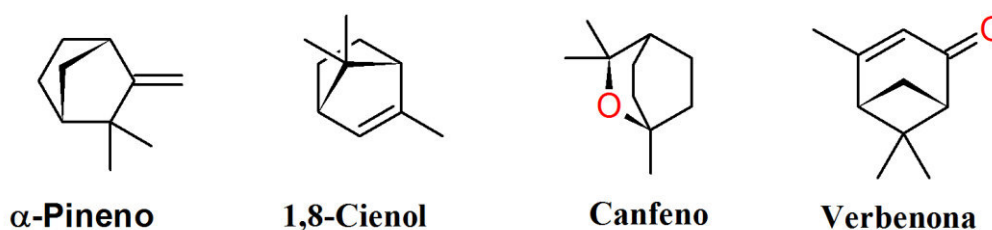
de emulsificação, reduzindo o número de experimentos envolvidos no método. Dessa forma, ao emulsificar um óleo em particular, o HLB requerido pode ser determinado pela preparação de emulsões com emulsificantes apropriados, numa faixa de HLB conhecida. Assim, o valor de HLB requerido, dependente de cada tipo de óleo utilizado, e será determinado ao se obter a emulsão mais estável.<sup>23,29</sup>

### 1.5 Óleos Essenciais

Os óleos essenciais são misturas líquidas de compostos voláteis obtidas de plantas aromáticas por sistemas de hidrodestilação.<sup>30</sup> São responsáveis por conferir características como aroma e sabor as plantas, além de funções necessárias à sua sobrevivência, como por exemplo, atração de polinizadores e proteção contra insetos.<sup>31</sup> Apresentam composição complexa de substâncias lipofílicas, constituídos de hidrocarbonetos, terpenos, alcoóis simples, aldeídos, cetonas, fenóis, ésteres, ácidos orgânicos, entre outros, em diferentes concentrações, sendo os terpenos a classe de substâncias mais encontrada nas plantas.<sup>11,31</sup> São normalmente líquidos à temperatura ambiente e também muito sensíveis aos efeitos da luz, oxigênio, umidade e altas temperaturas.<sup>31</sup>

Um dos óleos essenciais de relevância econômica é o proveniente das folhas do alecrim, *Rosmarinus officinalis*. O óleo essencial de alecrim é utilizado mundialmente como condimento de inúmeros alimentos e possui várias indicações farmacêuticas por apresentar propriedades estomacais, estimulantes, antiespasmódica, emenagogas e cicatrizantes, além de propriedades antioxidantes.<sup>32,33</sup> É um líquido quase incolor a amarelo pálido com um odor característico, refrescante e agradável, sua constituição química é formada, principalmente, por alfa-pineno (40,55 a 45,10%), 1,8-cineol (17,40 a 19,35%), canfeno (4,73 a 6,06%) e verbenona (2,32 a 3,86%), suas quantidades podem variar consideravelmente de acordo com a região de produção da planta.<sup>34</sup> A Figura 6 ilustra as representações estruturais dos componentes majoritários do óleo essencial de alecrim.

Figura 6 – Representação estrutural dos componentes majoritários do óleo essencial de alecrim.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Como evidenciado anteriormente, a composição química do óleo essencial de alecrim é constituída, basicamente, por compostos apolares voláteis (terpenóides), que tornam a sua manofatura industrial um desafio a ser suplantado, já que as aplicações alvo requerem meios não tóxicos, geralmente aquosos e/ou polares para solubilização e transporte dos principais constituintes ativos de interesse. Dessa forma, pretende-se avaliar a o preparo e estabilidade cinética de emulsões à base um polissacarídeo natural, a goma de cajueiro, com óleo essencial de alecrim em diferentes formulações de tensoativos não iônicos.

## 2. OBJETIVOS

Avaliar a estabilidade de emulsões preparadas com goma do cajueiro, óleo essencial de alecrim e tensoativos não iônicos em diferentes formulações, definidos a partir do balanço hidrofílico-lipofílico (HLB).

Dessa forma, o trabalho apresenta os seguintes objetivos:

- Purificação do exsudato de cajueiro por meio de extração aquosa e precipitação etanólica;
- Preparação das emulsões à base de goma de cajueiro e óleo de alecrim em diferentes valores de HLB, utilizando os tensoativos não iônicos Tween 80 (hidrofílico) e Span 80 (lipofílico);
- Caracterização dos componentes individuais da emulsão (óleo de alecrim e goma de cajueiro) por meio da técnica: Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho;
- Analisar a estabilidade das emulsões em um período de 24 horas e sete dias, através da avaliação do tamanho médio de partículas, do potencial zeta, da turbidez e microscopia óptica das emulsões;
- Acompanhar visualmente a estabilidade das emulsões em um período de tempo por análise do perfil das fases; e
- Determinar a composição ótima de tensoativos por meio da avaliação do valor de HLB da emulsão mais estável.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 Materiais e Reagentes

Água destilada foi utilizada no preparo de todas as soluções, exceto para preparação de dispersões para análise de potencial zeta, sendo empregado no procedimento água deionizada (Milli-Q, 18 mW cm a 25°C).

A goma de cajueiro utilizada neste trabalho foi isolada do exsudato gomoso proveniente de plantas de cajueiro do Campo Experimental de Pacajus da Embrapa Agroindústria Tropical – Ceará. O óleo essencial de alecrim (*Rosmarinus officinalis*) foi obtido da empresa FERQUIMA, densidade de 0,890 – 0,930 g ml<sup>-1</sup> (20°C).

Os agentes emulsificantes Span 80 (monooleato de sorbitano, Fluka), densidade 0.986 g/mL (25 °C) e Tween 80 (Polissorbato, Dinâmica Química), densidade de 1,10 gr/l, foram utilizados sem prévia purificação.

#### 3.2 Isolamento da Goma do Cajueiro

O exsudado bruto de cajueiro foi conduzido ao Laboratório de Embalagem de Alimentos do CNPAT – Embrapa Agroindústria Tropical/CE, separado em porções e submetido a processos de isolamento e purificação. A metodologia segue a descrita por Torquato et al. (2004)<sup>35</sup>, com algumas modificações. Exsudado bruto de cajueiro previamente triturado foi dissolvido na proporção de 300 g para 100 mL de água destilada, seguido da homogeneização em um dispersor de solo (SOLAB) por 10 minutos, sendo o produto triturado estocada sobre refrigeração. Após 24 horas, a dispersão obtida foi levada à centrífuga (MULTIFUGE X3R, Thermo Scientific) e centrifugada com velocidade de 10.000 rpm à 25 °C, sendo removida o corpo de fundo, precipitado indesejado. Após a centrifugação, a solução remanescente foi precipitada em etanol (96%, Synth) numa proporção 3:1 etanol/goma (v/v), sendo, então, estocada sob refrigeração por mais 24 horas, para garantir a máxima precipitação. Ao final do período, o produto do precipitado foi refiltrado em funil de placa porosa e posto para secar sob aquecimento em estufa à 60 °C (QUIMIS) por mais 24 horas. Ao final do aquecimento, a goma então isolada, foi triturada em moinho analítico (A11 Basic Mill, IKA<sup>®</sup>), até a obtenção de um pó amarelo claro.

#### 3.3 Preparo das Emulsões

Utilizou-se o método de inversão das fases na preparação das emulsões segundo a metodologia descrita por Perazzo e colaboradores (2015)<sup>36</sup>. Sendo o processo dividido em três

etapas: (1) preparo da fase aquosa; (2) preparo da fase oleosa; e (3) preparo e homogeneização das emulsões, como segue:

- (1) A fase aquosa foi preparada, inicialmente, pela mistura de 20 g de goma de cajueiro com 100 mL de água destilada em um bécker de 250 mL. A mistura foi levada à agitação em chapa magnética (RH Basic 1, IKA<sup>®</sup>) por 24 horas à temperatura ambiente (~25°C), até a completa hidratação da goma, sendo que, ao final deste período, a dispersão obtida foi homogeneizada pela (a) agitação no rotor-estator Ultra-Turrax<sup>®</sup> (T-25 digital, IKA<sup>®</sup>), operando a 15.000 rpm, por 2 minutos e (b) sonicação no ultrassom de sonda (UP400S, Hielscher), operando em ciclo 1 e 40% de Amplitude, durante 30 s.
- (2) A fase oleosa foi preparada pela mistura do óleo essencial de alecrim com os tensoativos Tween 80 e Span 80 em diferentes composições (valores de HLB descritos posteriormente), sendo levados a aquecimento em banho maria e agitação, até que fosse atingida a temperatura de 75°C, em uma chapa de aquecimento (HS 7 C-MAG, IKA<sup>®</sup>).
- (3) Então, a fase aquosa foi vertida lentamente sobre a oleosa ainda quente, mantendo a agitação constante (~500 rpm), até que a mistura atingisse a temperatura ambiente (~25°C). Ao final, a mistura foi levada ao homogeneizador rotor-estator Ultra-Turrax<sup>®</sup>, sendo agitada à 14.000 rpm por 5 minutos. As emulsões, então preparadas, foram transferidas para provetas de 25 mL, envasadas e acondicionadas à temperatura ambiente.

Uma emulsão teste (GC) foi preparada utilizando o mesmo procedimento descrito anteriormente, mas sem a adição de tensoativos, a fim de verificar o comportamento da goma de cajueiro como estabilizante natural da emulsão com óleo essencial de alecrim.

As análises de estabilidade das emulsões foram realizadas após 24 horas e com 7 dias após o seu preparo.

### **3.4 Determinação do Valor de HLB**

O sistema de HLB foi empregado, no presente estudo, com a finalidade de determinar a composição ideal de tensoativos que resultassem em uma emulsão mais estável. A determinação da quantidade dos tensoativos Tween 80 de HLB = 15,0 e Span 80 de HLB = 4,3 na emulsão, foi calculada pela seguinte equação<sup>29</sup>:



$$\% A = \frac{100 (HLB_{(req)} - HLB_{(B)})}{HLB_{(A)} - HLB_{(B)}}$$

$$\% B = 100 - \% A$$

Em que A representa o tensoativo hidrofílico (Span 80); B o tensoativo lipofílico (Tween 80); e  $HLB_{(req)}$  o valor de HLB requerido para o óleo.

Todas as emulsões foram preparadas com uma concentração de óleo fixa de 5% (m/v), de goma 20% (m/v), e a composição dos tensoativos foi mantida constante em 1% (m/m), porém, a massa de Tween 80 e Span 80 foi variada na mistura, de acordo com os diferentes valores de HLB requeridos:  $HLB = 4,3$ ,  $HLB = 5,0$ ,  $HLB = 6,0$ ,  $HLB = 7,0$ ,  $HLB = 8,0$ ,  $HLB = 9,0$ , e  $HLB = 15,0$ , conforme apresentado na Tabela 1.

**Tabela 1** – Composição das emulsões do tipo O/A preparadas com óleo essencial de alecrim e goma de cajueiro.

Emulsões	Span 80/ g	Tween 80/ g
$HLB = 4,3$	1,0000	–
$HLB = 5,0$	0,9346	0,0654
$HLB = 6,0$	0,8411	0,1589
$HLB = 7,0$	0,7477	0,2523
$HLB = 8,0$	0,6542	0,3454
$HLB = 9,0$	0,5608	0,4392
$HLB = 15,0$	–	1,0000
GC	–	–

Fonte: Elaborado pelo Autor.

### 3.5 Caracterização Espectroscópica da Goma do Cajueiro e do Óleo Essencial de Alecrim

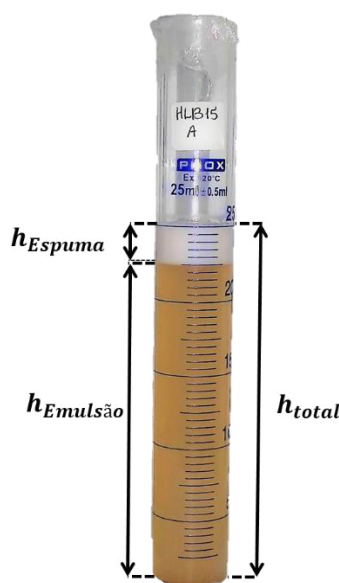
A caracterização da goma do cajueiro e do óleo essencial de alecrim foram realizadas por Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Os espectros foram obtidos no equipamento FT-IR ABB 6000 (Bommen) das amostras dispersas em KBr numa proporção de 1:100 (m/m) e obtidos em uma faixa espectral de 400 até 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.6 Estudo de Estabilidade

#### 3.6.1 Análise Macroscópica das Emulsão - Perfil das Fases

As emulsões, preparadas de acordo com a *Seção 3.3*, foram deixadas em repouso à temperatura ambiente e o perfil das fases foi acompanhado nos tempos 24 horas, 2 e 7 dias, por avaliação visual das alturas das fases nas emulsões, sendo que, durante o tempo analisado, levou-se em consideração a formação de fases conforme a ilustração apresentada na Figura 7:

Figura 7 – Perfil das fases em uma emulsão.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Dessa forma, para a avaliação macroscópica de separação de fases das emulsões, foram medidas a altura da fase emulsão ( $h_{Emulsão}$ ), e da altura da fase espuma ( $h_{Espuma}$ ), em função do tempo, mediante o emprego de uma régua (precisão 1,0 mm), conforme as Equações 1 e 2 abaixo:

$$\% \text{ Emulsão} = \frac{h_{Emulsão}}{h_{Total}} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

$$\% \text{ Espuma} = \frac{h_{Espuma}}{h_{Total}} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

#### 3.6.2 Microscopia Óptica

A análise de estabilidade a partir das micrografias são realizados pelo perfil visual das dispersões, em que observam-se características como: aumento no tamanho das partículas,

floculação e coalescência, verificadas para as diferentes composições de HLB e, também, comparadas entre si considerando os diferentes intervalos de tempo.

Para realizar a microscopia óptica das emulsões, uma gota de água foi adicionada em uma lâmina de vidro e sobre esta, foi adicionada uma gota da emulsão previamente agitada. Posteriormente, uma lamínula de vidro foi colocada sobre as gotas e a amostra foi observada em microscópio óptico JENAVAL (Carl Zeiss) equipado com câmera de vídeo. A magnificação óptica foi de 40x. O software EDN-2 (*“Microscopy Image Processing System Software”*) foi utilizado para a obtenção das imagens.

### ***3.6.3 Determinação do Potencial Zeta e Tamanho Médio de Partículas***

Para a realização das análises de  $\zeta$  e estimativa dos tamanhos médios de partículas das emulsões, 1,0 mL das dispersões, previamente agitadas, foram diluídas em 100 mL de água deionizada, homogeneizada e submetidas à análise no equipamento Zetasizer NanoZS (Malvern). As leituras foram realizadas com 24 horas após o preparo das formulações e ao sétimo dia após o preparo, sendo realizadas em triplicada, com o resultado correspondendo à média das três medidas ( $\bar{x}$ ) com os respectivos desvios padrões ( $S$ ).

### ***3.6.4 Análise de Turbidez***

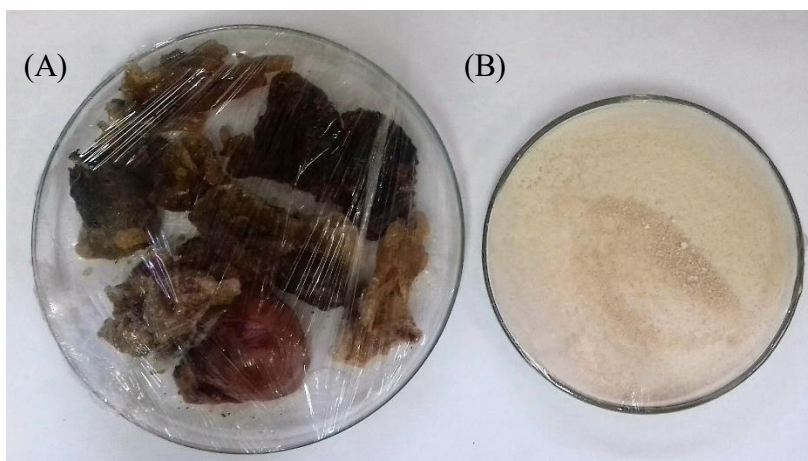
A análise de turbidez por espectrofotometria foi realizada no equipamento Cary 5000 (Varian). Uma alíquota de 1,0 mL das emulsões foi dispersa em 100 mL de água destilada e uma amostra de 3 mL foi utilizada para a realização da leitura espectrofotométrica, realizada em uma cubeta de quartzo com tamanho óptico de 1,00 cm. O comprimento de onda analisado foi 600 nm.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Purificação e Caracterização da Goma do Cajueiro

A purificação da goma de cajueiro a partir do exsudato gomoso bruto, realizada de acordo com o procedimento descrito na *Seção 3.2*, resultou na obtenção, de um pó de coloração amarelo-clara, como pode ser observado na Figura 8.

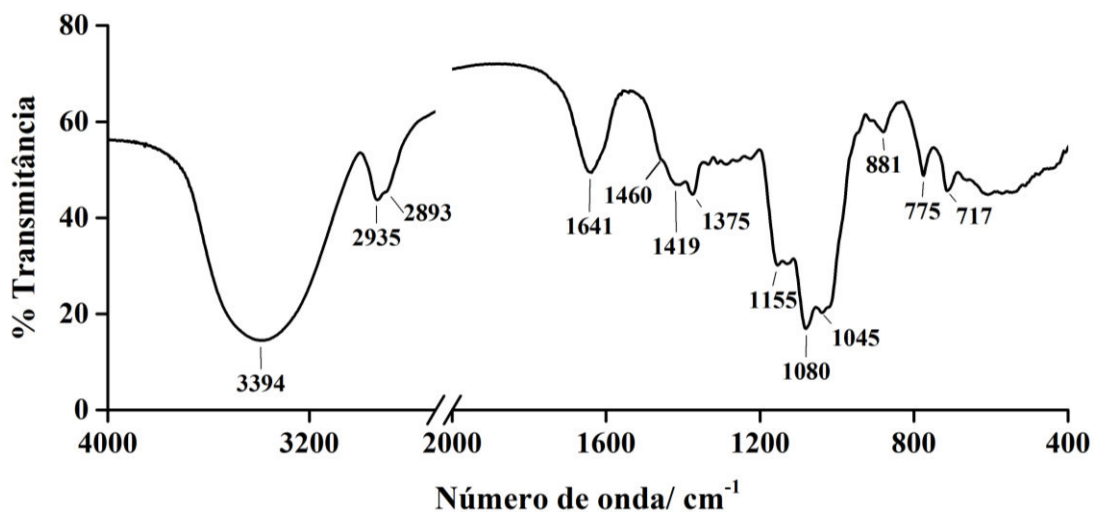
Figura 8 – Fotografia do (A) exsudato gomoso bruto do cajueiro e (B) da goma do cajueiro obtida após isolamento.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

A composição da goma de cajueiro purificada foi avaliada, mediante o emprego da técnica de espectroscopia vibracional da região do infravermelho (FT-IR). O espectro de FT-IR da goma do cajueiro purificada é ilustrado na FIGURA 9.

Figura 9 – FT-IR da goma de cajueiro purificada dispersa em KBr.

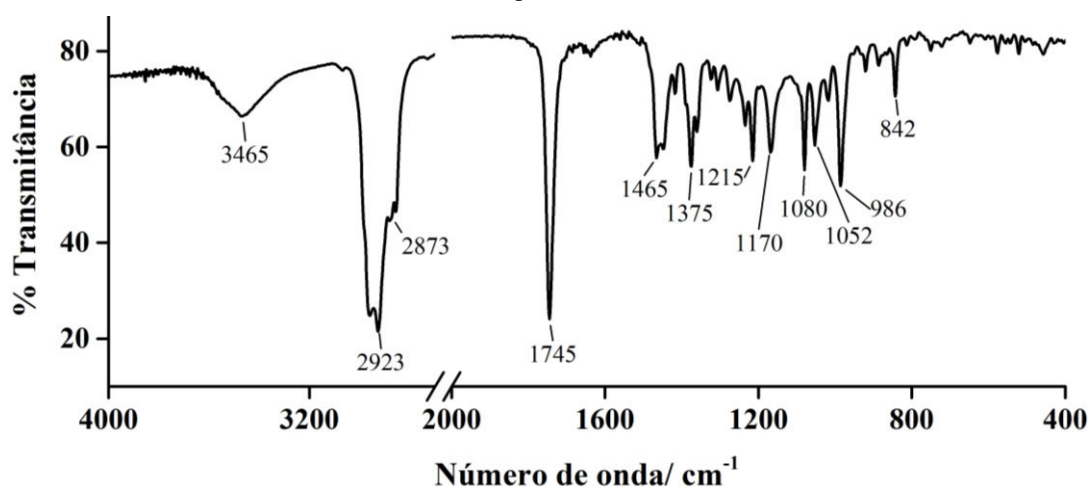


Fonte: Elaborado pelo Autor.

O espectro na Figura 9 apresenta bandas características de estiramento e deformação para os componentes majoritários presentes na matriz polissacarídica da goma de cajueiro, sendo as mais significativas em: 3700-3000  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao estiramento de grupos -OH; 2935 e 2893  $\text{cm}^{-1}$  referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos de grupos -CH; modos de deformação de grupos -OH em 1419 e 1435  $\text{cm}^{-1}$ ; estiramentos de grupos C-O e C-C de fragmentos hexapiranosil em 1200-800  $\text{cm}^{-1}$ ; e em 1640 e 1460  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídos a estiramentos simétrico e assimétrico de grupos carboxilatos (-COOH), provenientes de fragmentos de ácido glucorônico, presente na constituição da goma de cajueiro em menor constituição. Tais tentativas de atribuições seguem de perto às que foram publicadas por Cunha e colaboradores (2007)<sup>37</sup>, que reportaram estudos de FT-IR para a goma de cajueiro *in natura* e oxidada, ratificando a proposição deste presente trabalho.

Os grupos funcionais presentes nos constituintes majoritários da goma de cajueiro tornam esta matriz polimérica essencialmente polar, sendo que a formação e estabilidade das emulsões depende de um grau de afinidade entre esta e o óleo essencial de alecrim, que por sua vez é constituído majoritariamente por componentes apolares, como pode ser verificado de acordo com o espectro de FT-IR apresentado na FIGURA 10.

Figura 10 - FT-IR do óleo essencial de alecrim *sobre* pastilha de KBr.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

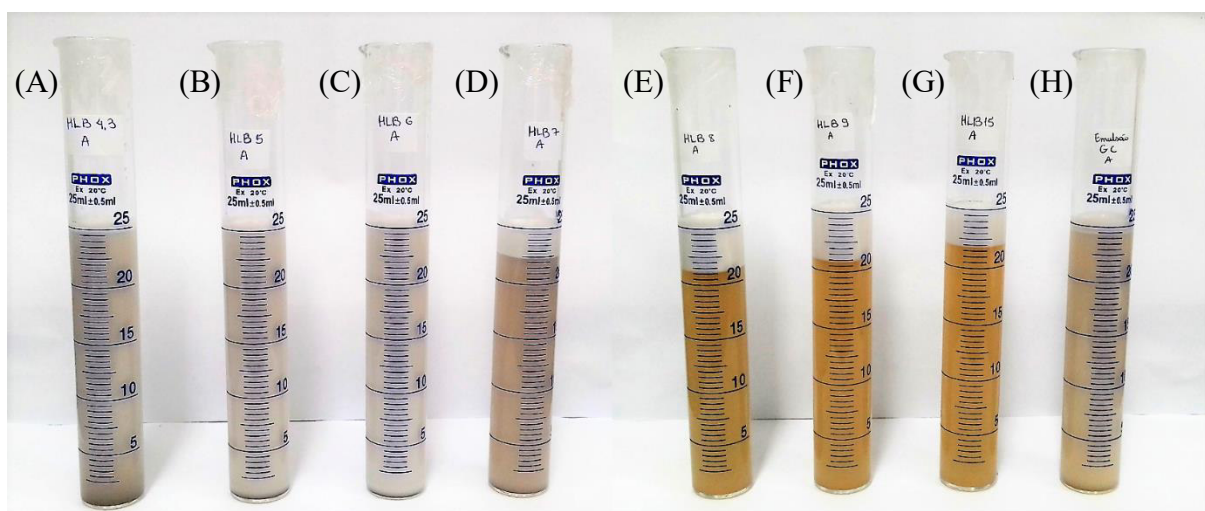
O espectro ilustrado na Figura 10 apresenta bandas características dos principais constituintes do óleo essencial de alecrim<sup>38</sup>. Observam-se bandas intensas em 2923 e 2873  $\text{cm}^{-1}$  referentes a carbonos alifáticos, provenientes de hidrocarbonetos monoterpênicos, principalmente do limoneno e do  $\alpha$ -pineno; em 1745  $\text{cm}^{-1}$  estiramento C=O de alquil-cetonas, atribuído à presença de monoterpênicos oxigenados, como, por exemplo, a cânfora. Os estiramentos em baixos valores de número de onda são atribuídos a modos vibracionais de

estiramento e deformação de grupos funcionais diversos presentes nos demais constituintes minoritários terpenóides oxigenados e não oxigenados. Estes constituintes conferem propriedades hidrofóbicas ao óleo que resultam em interações fracas com substâncias polares, como a interação com a goma do cajueiro. Dessa forma, fez-se necessário o uso de agentes tensoativos a fim de minimizar os efeitos de polaridade dos componentes, tendo como finalidade, aumentar a estabilidade da emulsão da goma do cajueiro e óleo essencial de alecrim.

#### 4.2 Formação das Emulsões com óleo Essencial de Alecrim e Propriedades Macroscópicas Visuais

A formação das emulsões com diferentes valores de HLB foram observadas após a mistura dos constituintes individuais: goma do cajueiro, óleo essencial de alecrim e diferentes composições (valores de HLB) dos tensoativos TWEEN e SPAN. A FIGURA 11 apresenta as emulsões com diferentes valores de HLB obtidas ao final de 24 horas.

Figura 11 – Fotografia das emulsões de goma do cajueiro com óleo essencial de alecrim e tensoativos TWEEN e SPAN em diferentes valores de HLB: (A) 4,3; (B) 5,0; (C) 6,0; (D) 7,0; (E) 8,0; (F) 9,0; e na ausência dos agentes tensoativos (G) GC, após 24 horas da formação. T = 25°C.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Pode ser observada a partir da fotografia ilustrada na Figura 11, a formação de emulsões em todas as dispersões com as variadas composições de tensoativos (HLB = 4,3 até HLB = 15,0), bem como no sistema contendo apenas a dispersão entre a goma de cajueiro e o óleo essencial de alecrim. Adicionalmente, é possível observar a existência de mais de uma fase nos sistemas que apresentam valores de HLB entre 6,0 e 15,0. Nestes sistemas, observa-

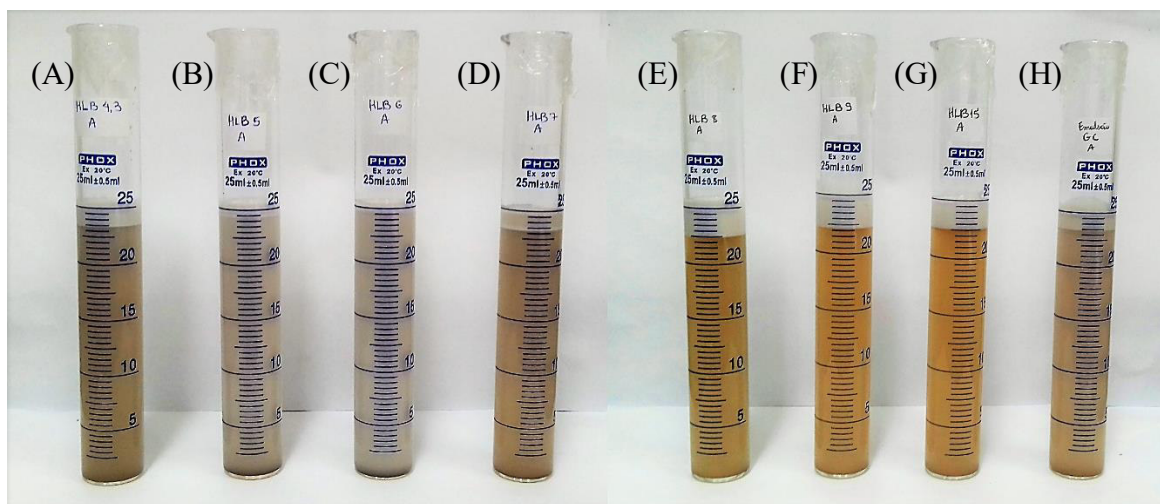
se uma coloração de tom amarelado, que é remanescente da dispersão do exsudato gomoso; e uma fase de menor densidade nas regiões superiores dos sistemas, na forma de espumas. Nos sistemas com HLB entre 4,3 e 6,0 há uma dispersão visualmente homogênea com uma coloração branca, não sendo perceptível a formação de uma segunda fase (espuma), como observado nas demais descritas anteriormente.

As observações visuais inferidas anteriormente (Figura 11) podem ser entendidas em termos do aumento dos valores de HLB nas emulsões e o resultante efeito deste aumento na “compatibilidade” entre a goma de cajueiro e o óleo essencial de alecrim, tal compatibilidade é decorrente das interações intermoleculares que dominam a mistura destes componentes, levando a estabilização das gotículas de óleo pelos agentes tensoativos e pelo meio contínuo. Como a goma de cajueiro apresenta grupos hidrofílicos em sua constituição, enquanto o óleo essencial de alecrim apresenta, caracteristicamente, grupos hidrofóbicos, o contato entre estes dois componentes leva a uma interação pouco efetiva, havendo apenas a estabilização momentânea das gotículas de óleo no interior da fase contínua. A inserção dos tensoativos em uma composição de menor valor de HLB ( $4,3 \leq \text{HLB} \leq 6,0$ ), ou seja, com características apolares, torna possível uma interação entre as fases oleosa e polar mais forte, estabilizando-as por mais tempo. Enquanto que o aumento crescente dos valores de HLB (aumento da polaridade do agente emulsificante) somado ao efeito da polaridade do próprio meio contínuo, *instabiliza* a interação entre a goma de cajueiro e o óleo essencial de alecrim, provocando a formação de espuma durante o processo de homogeneização (Seção 3.2), decorrente da desestabilização das formulações, como observado nas Figuras 11. D, E, F e G.

A estabilidade dos sistemas apresentados na Figura 11 foi avaliada por um período de sete dias, sendo que ao final deste período uma nova inspeção visual foi realizada no intuito de se verificar e avaliar mudanças macroscópicas perceptíveis, tais como: alteração de cor, separação das fases, precipitação, bem como a opacidade do meio. A Figura 12 apresenta a fotografia das emulsões com diferentes valores de HLB, decorridos sete dias a partir do preparo.

Na inspeção visual das emulsões após 7 dias de preparo (Figura 12), observam-se mudanças significativas nas composições e colorações dos sistemas, bem como variações e separações de fases. Estes resultados macroscópicos visuais são indicativos de instabilidade e podem ser racionalizados de acordo com a constituição do sistema, principalmente quanto ao índice HLB.

Figura 12 – Fotografia das emulsões de goma do cajueiro com óleo essencial de alecrim e tensoativos TWEEN e SPAN em diferentes valores de HLB: (A) 4,3; (B) 5,0; (C) 6,0; (D) 7,0; (E) 8,0; (F) 9,0; e na ausência dos agentes tensoativos (G) GC, após 7 dias da formação. T = 25°C.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

As emulsões com valores de HLB = 5,0 e 6,0 apresentaram mudanças macroscópicas discretas, sendo pouco perceptíveis visualmente, como pode-se observar nas Figuras 12. B e C. Tais observações levam a consideração de que o valor ótimo de HLB foi alcançado nestas emulsões, retardando o processo termodinâmico natural de coalescência das microgotas de óleo dispersas na goma, conferindo, assim, uma estabilidade cinética adicional ao sistema. Entretanto, vale ressaltar a característica apresentada pela emulsão com valor de HLB = 4,3, em que houve a formação de uma fase “espuma”, que é interpretada como resultado da instabilidade do óleo na fase “emulsão”.

Como o óleo consiste, majoritariamente, de hidrocarbonetos terpenóides voláteis<sup>38</sup>, assume-se que, na espuma, as bolhas formadas na emulsão com HLB = 4,3, apresentam, também, constituição “oleosa”, resultante do processo natural contínuo de separação das fases e volatilização dos constituintes do óleo de alecrim na interface emulsão/ar. Todo este processo é decorrente da instabilidade intrínseca das emulsões aumentada pela incompatibilidade do agente tensoativo mais apolar (SPAN) presente em excesso na constituição deste sistema.

As demais emulsões, GC, HLB = 4,3 e HLB = 7,0 até HLB = 15,0, apresentaram, principalmente, mudanças de coloração e separação de fases, como pode ser observado nas Figuras 12. A, D, E, F, G e H. As variações de fases com o surgimento e/ou variação da percentagem de espuma ocorreram em todas as emulsões de 7 dias, sendo que as alturas relativas das fases “emulsão” e “espuma”, mudaram relativamente àquelas apresentadas na



Figura 12, obtidas no período de 24 horas após o preparo. Dessa forma, em uma tentativa de tornar a análise visual minimamente quantitativa, é que foram aferidas as alturas de cada fase e comparadas entre os diferentes períodos de observação: 24 horas, 2 e 7 dias. Os resultados numéricos de aferição das fases encontram-se agrupados na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores das composições percentuais das fases “emulsão” e “espuma” nas diferentes emulsões (GC e HLB = 4,3 até HLB = 15), aferidos em diferentes períodos (24h, 2 e 7 dias).

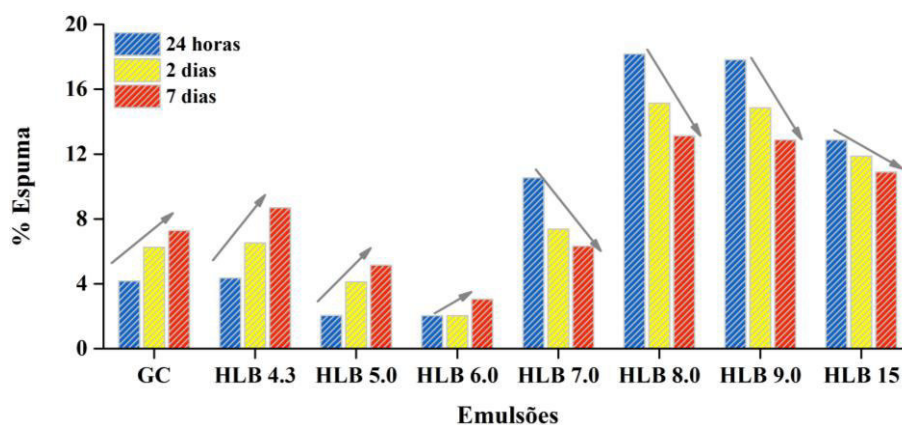
EMULSÃO	TEMPO DE ANÁLISE					
	24 horas		2 dias		7 dias	
	% EMS	% ESP	% EMS	% ESP	% EMS	% ESP
(GC)	96	4	94	6	93	7
HLB 4,3	96	4	93	7	91	9
HLB 5,0	98	2	96	4	95	5
HLB 6,0	98	2	98	2	97	3
HLB 7,0	89	11	93	7	94	6
HLB 8,0	82	18	85	15	87	13
HLB 9,0	82	18	85	15	87	13
HLB 15,0	87	13	88	12	89	11

% EMS – Composição percentual da fase “Emulsão”;  
% ESP – Composição percentual da fase “Espuma”.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Os resultados percentuais das composições das fases “emulsão” e “espuma” apresentados na Tabela 2, evidenciam um aumento na composição da fase “espuma” para as emulsões GC e HLB 4,3 até HLB 6, enquanto que as emulsões HLB 7,0 até HLB 15,0 apresentam comportamento contrário, sendo evidenciado um decréscimo gradual da fase “espuma” ao longo do período analisado. Os resultados podem ser melhor visualizados no gráfico ilustrado na Figura 13.

Figura 13 – Composição percentual de espuma em diferentes períodos para as emulsões com diferentes valores de HLB.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Observa-se que a composição da fase espuma, em geral, é maior para as emulsões com  $HLB \geq 7,0$ , sendo observada a diminuição da percentagem de espuma até um dado valor específico para cada emulsão. No entanto, os valores percentuais das emulsões que experimentam diminuição da percentagem de espuma, ainda permanecem maiores (com exceção do  $HLB=7$ ) do que aqueles encontrados para emulsões com  $HLB \leq 6,0$ , que sofreram aumento da fase “espuma” durante o período analisado. Tais constatações são atribuídas a instabilidade das emulsões agravada pela composição de tensoativos, que desfavorecem a estabilização da gota oleosa pela goma de cajueiro.

Os resultados, até então apresentados, evidenciam uma tendência de estabilidade para as emulsões com valores de  $HLB \leq 6,0$ , sendo a emulsão com  $HLB = 6,0$ , aquela que apresentou menor variação perceptível das propriedades macroscópicas avaliadas, frente as demais analisadas no período de sete dias. Foram realizados estudos das propriedades físicas e químicas microscópicas, tais como: potencial zeta, tamanho de partícula, análise de micrografias e turbidimetria, apresentadas mais adiante neste trabalho, para auxiliar o entendimento da formação e estabilização das emulsões de goma de cajueiro com óleo essencial de alecrim.

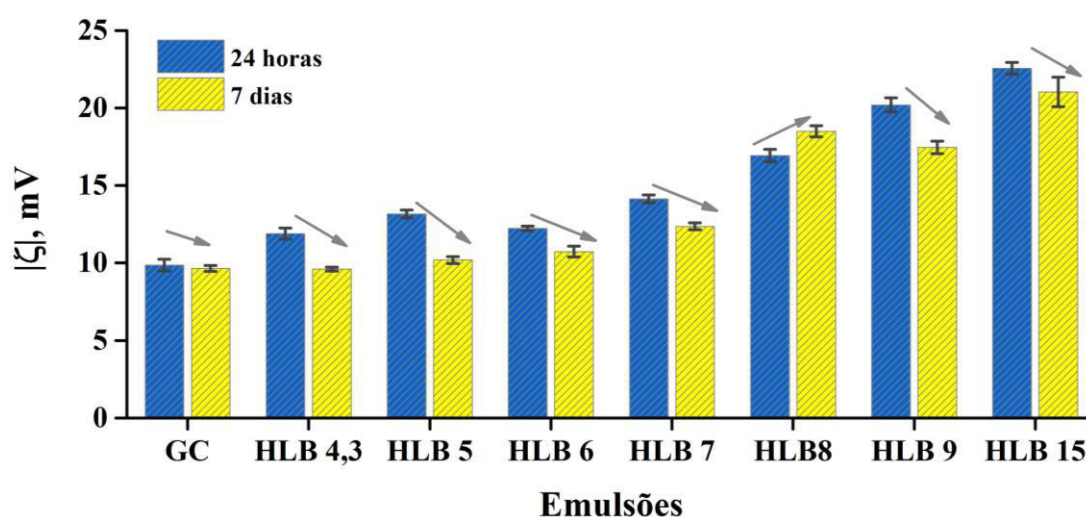
### 4.3 Potencial Zeta ( $\zeta$ )

A formação da emulsão de óleo essencial de alecrim com a goma de cajueiro e as diferentes composições dos tensoativos TWEEN e SPAN, do ponto de vista químico, é o resultado da estabilização de microgotas do óleo por uma parede de agentes tensoativos na forma de um complexo com os polissacarídeos da goma. Entretanto, este mesmo modelo pode ser interpretado fisicamente como um agregado de espécie que se organizam mediante as forças de atração e repulsão resultantes das propriedades eletrônicas de cada constituinte individual<sup>23</sup>. Nesse sentido, a organização dos tensoativos iônicos polares na interface da gota de óleo, bem como os polissacarídeos polares da goma, geram nas vizinhanças um campo elétrico que, em sua magnitude, depende da quantidade de espécies carregadas e polares presentes na interface “gotícula de óleo/meio contínuo”, exercendo influência direta na estabilidade das emulsões, haja visto que a carga em uma gotícula repelirá as vizinhas com constituição similares e, conseqüentemente, de mesma carga, causando uma repulsão mútua entre gotículas adjacentes, mantendo, desta forma, o óleo disperso e, concomitantemente, a emulsão estável.

Dessa forma o estudo do potencial eletrocinético (potencial Zeta -  $\zeta$ / mV) das emulsões foi realizado, sendo interpretado como indicativo da estabilidade das emulsões. Assim, a análise de  $\zeta$  para as emulsões com diferentes valores de HLB foram realizadas com 24 horas e 7 dias após o preparo. Os valores de  $\zeta$  são apresentados na Tabela 3.

A Figura 14 apresenta os valores de  $\zeta$  obtidos para as emulsões com diferentes valores de HLB após 24 horas e 7 dias do preparo.

Figura 14 – Valores de potenciais zeta ( $\zeta$ / mV) das emulsões com diferentes valores de HLB analisados decorridas 24 horas, e 7 dias após o preparo.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

De acordo com o observado na Figura 14, todas as emulsões apresentaram valores de  $\zeta$  inferiores, em módulo, à 25 mV, valor este amplamente aceito como valor de referência para emulsões estáveis.<sup>39</sup> Sendo que, de maneira geral, observou-se um aumento crescente nos valores de  $\zeta$  que variaram de  $9,8 \pm 0,4$  até  $22,6 \pm 0,4$  mV, com o aumento dos valores de HLB, ou seja, com aumento da polaridade da mistura de tensoativos, até o valor limite de HLB = 15, que é atribuída a uma maior constituição da interface óleo/goma por grupos polares. Os valores de  $\zeta$  das emulsões no sétimo dia apresentaram um ligeiro decréscimo, sendo mais significativas àquelas apresentadas para as emulsões com HLB = 4,3, 7,0 e 9,0. Excepcionalmente a emulsão de HLB = 8,0 apresentou aumento no valor de potencial zeta, contudo não havendo dados suficientes para validar esta tendência anômala frente as demais emulsões. Estas observações, somadas às propriedades macroscópicas apresentadas anteriormente, indicam uma tendência geral à desestabilização, em que, para algumas emulsões (GC, HLB 8,0, 9,0 e 15,0), têm como mecanismo principal a *floculação*, como será ratificado posteriormente na análise de turbidimetria e das micrografias.

Tabela 3 – Valores de potenciais zeta ( $\zeta$ / mV) das emulsões com diferentes valores de HLB analisados decorridas 24 horas, e 7 dias após o preparo.

		$ \zeta $ / mV															
		GC		HLB 4,3		HLB 5,0		HLB 6,0		HLB 7,0		HLB 8,0		HLB 9,0		HLB 15,0	
N		A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
1		9.6	9.8	12.0	9.7	12.9	9.9	12.2	11.1	14.4	12.5	17.3	18.2	19.7	17.9	22.3	20.
2		9.7	9.5	11.5	9.6	13.4	10.2	12.4	10.7	13.9	12.5	17.0	18.4	20.3	17.1	22.4	22
3		10.3	9.6	12.2	9.5	13.2	10.4	12.1	10.4	14.1	12.1	16.5	18.9	20.6	17.4	23.0	21
$\bar{x}$		9.8	9.6	11.9	9.6	13.2	10.2	12.2	10.7	14.1	12.4	16.9	18.5	20.2	17.5	22.6	21
S		0.4	0.2	0.4	0.1	0.3	0.2	0.2	0.4	0.3	0.2	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	1

A – 24 Horas;  
 B – 7 Dias;  
 $\bar{x}$  – Média aritmética;  
 S – Desvio padrão.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

#### 4.4 Análise de Turbidez das Emulsões

A avaliação da estabilidade a partir dos resultados de turbidez é realizada mediante a verificação da variação dos valores de turbidez das emulsões com o tempo. Estima-se que a diminuição nos valores de turbidez são indicativos de um processo de instabilização, devido ao aumento do tamanho das partículas ou concentração de gotículas na dispersão.

Os valores de turbidez foram obtidos por espectrofotometria na região do ultravioleta e visível. Nesta abordagem foram avaliadas as absorbâncias em um comprimento de onda específico (600nm), sendo que os valores de turbidez (T) foram obtidos pelo emprego da seguinte expressão<sup>40</sup>:

$$T = \frac{2.303 \times A_{\lambda} \times fd}{l}$$

Em que  $A_{\lambda}$ , é valor da absorbância da emulsão à 600nm;  $fd$  é o fator de diluição utilizado da emulsão; e  $l$  (cm), o caminho óptico da cubeta.

Os valores das absorbâncias e da turbidez calculada para os períodos de 24 horas e 7 dias encontram-se agrupadas na Tabela 5 que segue.

Tabela 4 – Valores de absorbância e turbidez das emulsões de goma de cajueiro e óleo essencial de alecrim com diferentes valores de HLB analisadas com 24 horas e 7 dias.

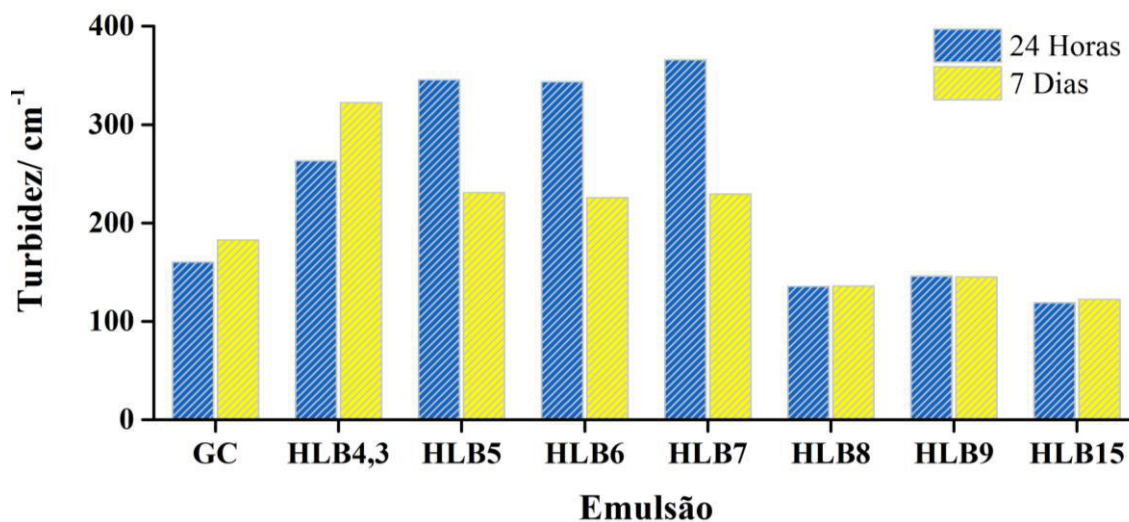
Amostra	$A_{\lambda=600nm}^{24h}$	$T^{24h}/\text{cm}^{-1}$	$A_{\lambda=600nm}^{7d}$	$T^{7d}/\text{cm}^{-1}$
GC	0.7968	160	1.3990	183
HLB 4,3	1.307	263	1.0020	322
HLB 5,0	1.716	346	0.9795	231
HLB 6,0	1.707	344	0.9957	226
HLB 7,0	1.821	366	0.7925	229
HLB 8,0	0.6741	135	0.5903	136
HLB 9,0	0.727	146	0.6303	145
HLB 15,0	0.5921	119	0.5312	122

Fonte: Elaborado pelo Autor.

A turbidez apresentou um aumento crescente em seus valores as emulsões partindo de HLB = 4,3 até HLB ≤ 7. Os dados agrupados na Tabela 5 são ilustrados na Figura 16.

A Figura 15 ilustra os perfis de turbidez para as emulsões analisadas com 24 horas e 7 dias após o preparo, sendo observada uma tendência decrescente nos valores de turbidez para as emulsões de HLB 5,0, 6,0 e 7,0.

Figura 5 – Turbidez das emulsões de goma de cajueiro com óleo essencial de alecrim e tensoativos com diferentes valores de HLB, analisadas com 24 horas e 7 dias após o preparo.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

A diminuição dos valores de turbidez apresentadas para as emulsões de HLB 5,0, 6,0 e 7,0, pode ser interpretada em termos da estabilidade das emulsões, sendo que os altos valores de turbidez são atribuídos à menores valores de tamanho de partícula ou maior concentração de gotículas dispersas.<sup>23</sup> Logo, a diminuição da turbidez apresentada no sétimo dia, é indicativo do aumento do tamanho das partículas na fase “emulsão” ou diminuição da concentração de gotículas de óleo na emulsão, significando, assim, a desestabilização da emulsão com o decorrer do tempo. Observa-se que os valores de turbidez das emulsões  $5,0 \leq \text{HLB} \leq 7,0$ , no entanto, são superiores aos valores de turbidez apresentados das demais emulsões, exceto para a emulsão com HLB=4,3, que, assim como a emulsão GC, apresentou comportamento contrário, verificando-se um aumento de turbidez decorrente da diminuição do tamanho de partícula. Já as emulsões com HLB=8,0, 9,0 e 15,0, além de apresentarem os menores valores de turbidez, apresentaram, também, variações discretas da turbidez com o tempo. Tais resultados indicam maior estabilidade para emulsões com  $5,0 \leq \text{HLB} \leq 7,0$ , corroborando os resultados apresentados anteriormente da análise macroscópica de fases.

#### 4.5 Análise de Tamanho

A Tabela 6 apresenta a distribuição dos tamanhos médios das partículas ( $D_{4,3}$  e  $D_{3,2}$ ) das emulsões. Os diâmetros foram calculados de acordo com os modelos de Sauter (volume ponderado,  $D_{4,3}$ ) e De Brouckere (área ponderada,  $D_{3,2}$ ). O modelo de Sauter, descrito pela Equação 3,<sup>41</sup> descreve o tamanho de uma partícula cujo o volume é igual ao volume médio de todas as partículas. Enquanto que no modelo de De Brouckere, a descrição é feita por uma partícula cuja a área é igual a área superficial de todas as partículas, sendo expresso pela Equação 4.<sup>42</sup>

$$D_{4,3} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad \text{Equação (3)} \quad D_{3,2} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad \text{Equação (4)}$$

Tabela 5 – Tamanhos médios de partícula para as emulsões de goma de cajueiro e óleo essencial de alecrim com tensoativos em diferentes valores de HLB, analisadas com 24 horas e 7 dias após o preparo.

Emulsão	Tamanho Médio ( $\bar{x} \pm S$ / nm)			
	D(4,3)		D(3,2)	
	24 Horas	7 Dias	24 Horas	7 Dias
GC	584,3 ± 1009,0	223,6 ± 29,88	572,7 ± 988,9	220,6 ± 29,2
HLB 4,3	5308,0 ± 404,6	1435,0 ± 778	5052,0 ± 508,2	1408,0 ± 758,6
HLB 5,0	972,0 ± 262,9	3393,0 ± 1289	954,7 ± 256,2	2990,0 ± 995,4
HLB 6,0	1302,0 ± 367,4	1759,0 ± 26,89	1269,0 ± 349,9	1710,0 ± 24,1
HLB 7,0	1597,0 ± 648,5	1866,0 ± 329,4	1546,0 ± 619,9	1822,0 ± 321,3
HLB 8,0	658,4 ± 85,5	640,7 ± 92,74	617,9 ± 80,9	623,6 ± 89,3
HLB 9,0	727,6 ± 38,5	648,9 ± 35,43	681,4 ± 39,4	610,2 ± 35,2
HLB 15,0	723,5 ± 265,3	570,4 ± 44,47	702,0 ± 275,0	543,7 ± 42,7

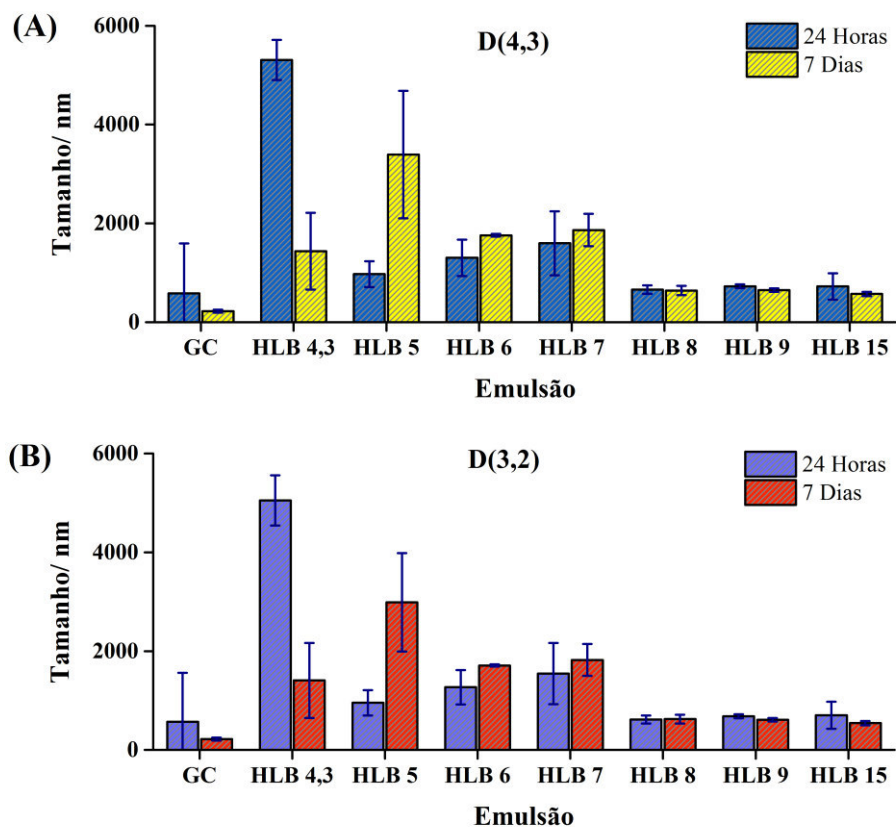
$\bar{x} \pm S$  – Variação da média aritmética com desvio padrão.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Os valores apresentados na Tabela 6 para a emulsão GC em 24h não podem ser considerados, já que apresentou variação entre as réplicas maior do que a própria média, entretanto, os valores obtidos para 7 dias indicam uma flutuação baixa em torno da média, indicando uma distribuição de tamanho na emulsão significativamente pequena.

Todas as emulsões apresetaram distribuições polidispersas em seus tamanhos, como pode ser observado a partir dos valores de desvio padrão apresentados, sendo que àquelas que apresentaram menor tamanho na análise de 24 horas (HLB 8,0, 9,0 e 15,0) apresentaram, comparativamente, os menores índices de polidispersão. Comparativamente, as emulsões com maiores tamanhos médios foram aquelas com  $HLB \leq 7,0$ . De maneira comparativa, os dados de tamanho médio de partícula são apresentados na Figura 16.

Figura 16 – Distribuição média dos tamanhos das partículas nas emulsões da goma do cajueiro com óleo essencial de alecrim e mistura de tensoativos com diferentes valores de HLB.



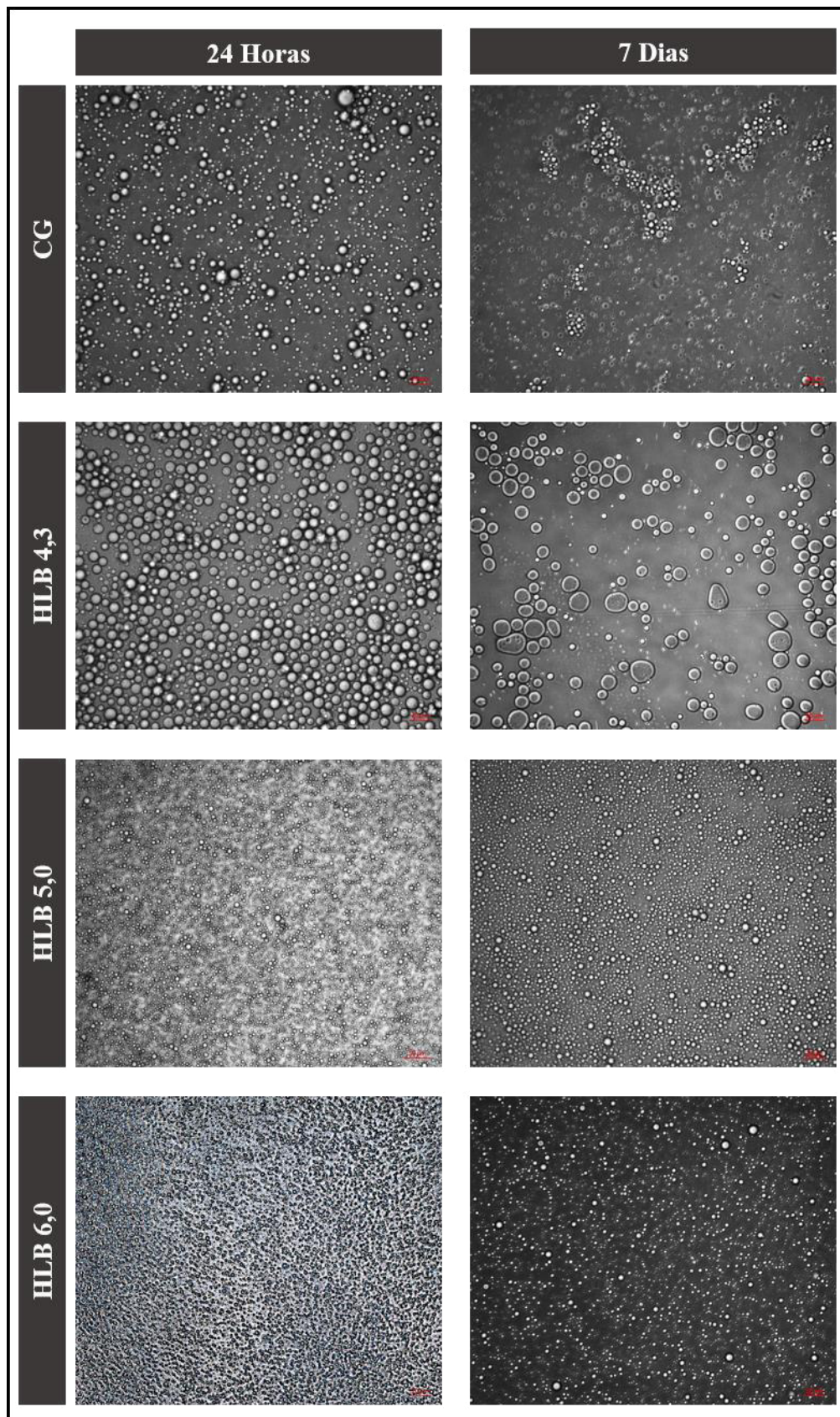
Fonte: Elaborado pelo Autor.

Como pode ser observado, as tendências gerais dos diâmetros médios calculados pelos métodos ( $D_{4,3}$  e  $D_{3,2}$ ), indicam variações mais significantes com o tempo para as emulsões de HLB 4,3 e 5,0 e a emulsão GC. Nas emulsões HLB = 6,0 8,0, 9,0 e 15,0 não houve variações significativas do diâmetro médio de partículas. Entretanto, as emulsões com HLB = 8,0, 9,0 e 15,0, além da emulsão GC, apresentaram os menores tamanhos de partículas, decorrentes dos fenômenos cinéticos de desestabilização mais pronunciados nestas emulsões, como floculação e coalescência, deixando as menores partículas em suspensão durante a análise de tamanho partículas.

As observações de tamanho podem ser melhor interpretadas pela análise visual morfológica das emulsões obtidas nas mesmas condições (temperatura, tempo de análise e concentração) das análises de turbidez e tamanho realizadas. As micrografias das emulsões são apresentadas nas Figuras 17 e 18.

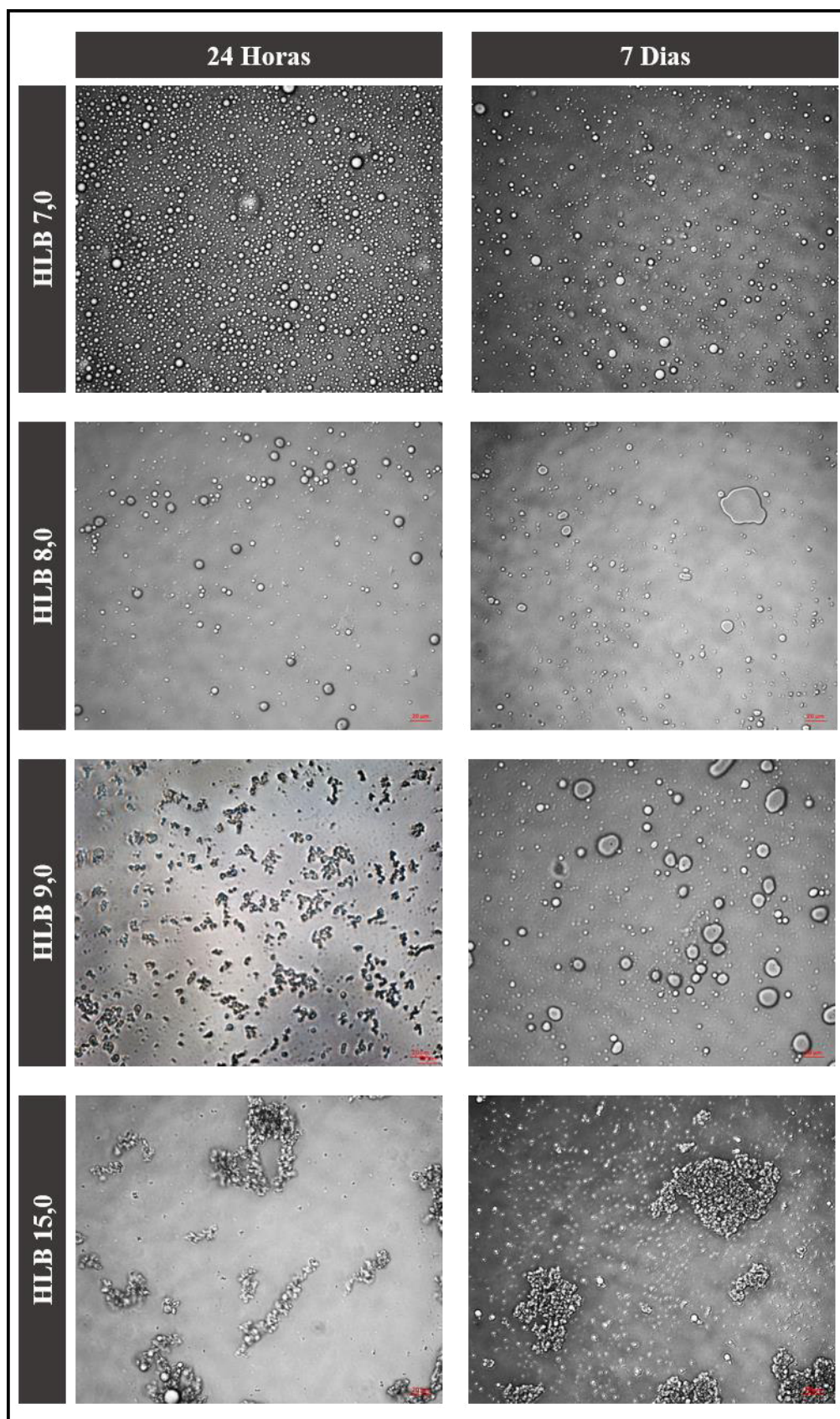


Figure 17 – Micrografias ópticas das emulsões de goma de cajueiro com óleo essencial de alecrim e agentes tensoativos com diferentes valores de HLB, obtidas com 24 horas e 7 dias após o preparo. Aumento de 40x e escala de 20  $\mu$ m.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

Figure 18 – Micrografias ópticas das emulsões de goma de cajueiro com óleo essencial de alecrim e agentes tensoativos com diferentes valores de HLB, obtidas com 24 horas e 7 dias após o preparo. Aumento de 40x e escala de 20  $\mu$ m.



Fonte: Elaborado pelo Autor.

De maneira geral, as emulsões com HLB = 5,0, 6,0 e 7,0 apresentaram pouca variação no tamanho médio de partículas (coalescência), enquanto que as demais emulsões apresentaram mudanças mais características de instabilidade, como floculação (GC e HLB = 15,0) e coalescência (HLB = 8,0 e HLB = 9,0).

Essas mudanças observadas nas micrografias das emulsões podem ser correlacionadas diretamente com as demais análises realizadas. Comparativamente às análises dos perfis de fase realizadas inicialmente, os resultados de microscopia corroboram com a hipótese de que as emulsões com características mais estáveis são aquelas que apresentam HLB entre 5,0 e 6,0, pois apresentam a menor variação de suas propriedades morfológicas com o tempo de análise, sendo compatível com a observação macroscópica, em que não observa-se formação perceptível de espuma.

Como observado por microscopia, e ratificado pela análise macroscópica de separação de fases, as emulsões com HLB= 8,0, HLB=9,0 e HLB=15,0, inicialmente com 24 horas, já apresentam processos de desestabilização. O sistema com HLB= 8,0 tem polidispersão na distribuição de tamanho, no entanto, já floculadas no tempo de 24 horas, sendo que, após 7 dias apresentou coalescência. Enquanto que as emulsões com HLB = 9,0 e HLB= 15,0, com 24 horas, encontram-se floculadas em toda sua extensão, bem como após 7 dias, em que observam-se coalescência e floculação, respectivamente. Essas observações corroboram as realizadas por turbidez, potencial zeta e análise de tamanhos médios.

O tamanho observado por microscopia para as emulsões HLB= 8,0, 9,0 e 15,0, revela que estas emulsões apresentam, realmente, tamanhos pequenos de partículas, principalmente para as emulsões com HLB = 9,0 e HLB = 15, que, no entanto, encontram-se coalescidos ou floculadas, tanto no primeiro dia, quanto no sétimo, sendo indicativo de instabilidade, dessa forma a análise de tamanho foi realizada apenas para as menores partículas dispersas nestas emulsões. Os dados de turbidez obtidos por espectrofotometria, no entanto, indicaram maiores valores de turbidez para as emulsões com HLB = 5,0, HLB = 6,0 e HLB = 7,0, logo, dando indício de menor tamanho ou maior concentração de gotículas de óleo<sup>23</sup>, suportando, dessa forma, a observação por microscopia, em que observa-se maior concentração de gotículas para essas emulsões.

## 5. CONCLUSÃO

A análise espectroscópica por FT-IR da goma de cajueiro purificada, evidenciou a presença dos grupos funcionais (-OH, COOH, C=C) constituintes dos componentes majoritários da goma, indicando a obtenção do produto purificado, tornando possível a utilização deste produto na preparação das emulsões.

Os resultados de potencial zeta para todas as emulsões apresentaram valores menores do que os estimados para emulsões estáveis ( $|\zeta| > 25\text{mV}$ ), sendo observado valores de  $\zeta = 22\text{ mV}$  apenas para emulsão com HLB = 15,0, interpretado em termos da quantidade de agente emulsificante Tween 80 em excesso no meio ou a falta do Span 80. Enquanto que a análise das distribuições de tamanhos médios demonstraram diâmetros maiores ( $d > 2000\text{nm}$ ) para as emulsões com  $4,3 < \text{HLB} < 7,0$ . Entretanto, as emulsões de HLB = 8,0, 9,0 e 15,0, apresentaram menores tamanhos de partículas, sendo que as mesmas já apresentaram partículas de óleo já floculadas em 24h, como verificado pelas micrografias, não permitindo uma análise real de suas propriedades.

Por fim, a análise da estabilidade das emulsões nos períodos de 24 horas e de sete dias, por meio da avaliação do tamanho médio de partículas, demonstrou que o HLB = 6,0 apresentou melhores resultados, acordando com os resultados da análise macroscópica, em que a emulsão apresentou menor formação e variação de espuma, sendo ratificado pela análise das imagens microscópicas e de turbidez por espectrofotometria, que indicaram uma concentração de gotículas elevadas e bem distribuídas.

## 6. PERSPECTIVA

Apresenta-se como perspectivas deste trabalho:

- Aperfeiçoar a metodologia de purificação da goma de cajueiro, a fim de diminuir as possíveis contaminações remanescentes do exsudato gomoso bruto que podem interferir na estabilidade das emulsões;
- Avaliar a estabilidade das emulsões por um período de 30 dias, a fim de se obter um resultado robusto e significativo, que permita a racionalização dos mecanismos de desestabilização que ocorrem nas emulsões de goma de cajueiro;
- Testar diferentes composições de diferentes tensoativos (p.e., Span 20, Tween 20) a fim de garantir uma escolha ideal que favoreça maior estabilidade das emulsões à base de goma de cajueiro;
- Confirmar a faixa ótima de HLB para formação de emulsões de goma de cajueiro e óleo essencial de alecrim estáveis e aplicar a composição ótima no microencapsulamento, pela técnica de atomização por “*Spray Dryer*”, comparando a eficiência do processo.

## 8. BIBLIOGRAFIA

- (1) LIMA, A. A. C.; CRISOSTOMO, L. A.; BLEICHER, E. *Caju: o produtor pergunta, a Embrapa responde*; Embrapa Informação Tecnológica; Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 1998.
- (2) Scientific, C.; Organization, I. R. *Australian Journal of Experimental Agriculture*; Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, 2002.
- (3) Panda, H. *The Complete Book on Cashew (Cultivation, Processing & By-Products)*; ASIA PACIFIC BUSINESS PRESS Inc., 2013.
- (4) Dendena, B.; Corsi, S. *Agron. Sustain. Dev.* **2014**, *34*, 753.
- (5) Quirino, R. L.; Garrison, T. F.; Kessler, M. R. *Green Chem.* **2014**, *16*, 1700.
- (6) Balgude, D.; Sabnis, A. S. *J. Coat. Technol. Res.* **2014**, *11*, 169.
- (7) Lochab, B.; Shukla, S.; Varma, I. K. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 21712.
- (8) Andrade, K. C. S.; Carvalho, C. W. P. d.; Takeiti, C. Y. *Polímeros* **2013**, *23*, 667.
- (9) Ribeiro, A. J.; de Souza, F. R. L.; Bezerra, J.; Oliveira, C.; Nadvorny, D.; Soares, M. F. D.; Nunes, L. C. C.; Silva, E. C.; Veiga, F.; Sobrinho, J. L. S. *Carbohydrate Polymers* **2016**, *147*, 188.
- (10) Porto, B. C.; Cristianini, M. *LWT-Food Sci. Technol.* **2014**, *59*, 1325.
- (11) Amorati, R.; Foti, M. C.; Valgimigli, L. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2013**, *61*, 10835.
- (12) Hassani, F. V.; Shirani, K.; Hosseinzadeh, H. *Naunyn-Schmiedebergs Arch. Pharmacol.* **2016**, *389*, 931.
- (13) Fennema, O. R. *Food Chemistry, Third Edition*; Taylor & Francis, 1996.
- (14) Fernandes, R. V. D.; Botrel, D. A.; Silva, E. K.; Borges, S. V.; de Oliveira, C. R.; Yoshida, M. I.; Feitosa, J. P. D.; de Paula, R. C. M. *Carbohydrate Polymers* **2016**, *153*, 133.
- (15) de Paula, R. C. M.; Heatley, F.; Budd, P. M. *Polymer International* **1998**, *45*, 27.
- (16) de Paula, R. C. M.; Rodrigues, J. F. *Carbohydrate Polymers* **1995**, *26*, 177.
- (17) Prajapati, V. D.; Jani, G. K.; Moradiya, N. G.; Randeria, N. P. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *92*, 1685.
- (18) Carvalho, N. S.; Silva, M. M.; Silva, R. O.; Nicolau, L. A. D.; Sousa, F. B. M.; Damasceno, S. R. B.; Silva, D. A.; Barbosa, A. L. R.; Leite, J. R. S. A.; Medeiros, J. V. R. *Drug Development Research* **2015**, *76*, 143.
- (19) Yamassaki, F. T.; Lenzi, R. M.; Campestrini, L. H.; Bovo, F.; Seyfried, M.; Soldera-Silva, A.; Stevan-Hancke, F. R.; Zawadzki-Baggio, S. F.; Pettolino, F. A.; Bacic, A.; Maurer, J. B. B. *Carbohydrate Polymers* **2015**, *125*, 241.
- (20) Moreira, B. R.; Batista, K. A.; Castro, E. G.; Lima, E. M.; Fernandes, K. F. *Carbohydrate Polymers* **2015**, *122*, 69.
- (21) Maciel, J. S.; Paula, H. C. B.; Miranda, M. A. R.; Sasaki, J. M.; de Paula, R. C. M. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *99*, 326.
- (22) Comunian, T. A.; Gomez-Estaca, J.; Ferro-Furtado, R.; Conceição, G. J. A.; Moraes, I. C. F.; de Castro, I. A.; Favaro-Trindade, C. S. *Carbohydrate Polymers* **2016**, *150*, 319.
- (23) McClements, D. J. *Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques, Third Edition*; CRC Press, 2015.
- (24) Sagis, L. M. C. *Microencapsulation and Microspheres for Food Applications*; Elsevier Science, 2015.

- (25) Butt, H. J.; Graf, K.; Kappl, M. *Physics and Chemistry of Interfaces*; Wiley, 2003.
- (26) Sjoblom, J. *Emulsions and Emulsion Stability: Surfactant Science Series/61*; CRC Press, 2005.
- (27) DALTIM, D. *TENSOATIVOS - QUIMICA, PROPRIEDADES E APLICACOES*; EDGARD BLUCHER.
- (28) Manor, O.; Chau, T. T.; Stevens, G. W.; Chan, D. Y. C.; Grieser, F.; Dagastine, R. R. *Langmuir* **2012**, *28*, 4599.
- (29) ICI Americas, i. *The HLB System: A Time-saving Guide to Emulsifier Selection*; ICI Americas, Incorporated, 1984.
- (30) Aksita, H.; Demirtas, I.; Telci, I.; Tarimcilar, G. *J. Essent. Oil Res.* **2013**, *25*, 430.
- (31) Bakkali, F.; Averbeck, S.; Averbeck, D.; Waomar, M. *Food Chem. Toxicol.* **2008**, *46*, 446.
- (32) Cheung, S.; Tai, J. *Oncol. Rep.* **2007**, *17*, 1525.
- (33) Altinier, G.; Sosa, S.; Aquino, R. P.; Mencherini, T.; Della Loggia, R.; Tubaro, A. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2007**, *55*, 1718.
- (34) Atti-Santos, A. C.; Rossato, M.; Pauletti, G. F.; Rota, L. D.; Rech, J. C.; Pansera, M. R.; Agostini, F.; Serafini, L. A.; Moyne, P. *Braz. Arch. Biol. Technol.* **2005**, *48*, 1035.
- (35) Torquato, D. S.; Ferreira, M. L.; Sá, G. C.; Brito, E. S.; Pinto, G. A. S.; Azevedo, E. H. F. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* **2004**, *20*, 505.
- (36) Perazzo, A.; Preziosi, V.; Guido, S. *Advances in Colloid and Interface Science* **2015**, *222*, 581.
- (37) Cunha, P. L. R.; Maciel, J. S.; Sierakowski, M. R.; Paula, R. C. M. d.; Feitosa, J. P. A. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2007**, *18*, 85.
- (38) Bozin, B.; Mimica-Dukic, N.; Samojlik, I.; Jovin, E. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2007**, *55*, 7879.
- (39) Tabibi, S. E. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **1990**, *79*, 856.
- (40) Pearce, K. N.; Kinsella, J. E. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **1978**, *26*, 716.
- (41) Koocheki, A.; Kadkhodae, R. *Food Hydrocolloids* **2011**, *25*, 1149.
- (42) Roesch, R. R.; Corredig, M. *LWT - Food Science and Technology* **2003**, *36*, 113.