

ESTUDO DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NA ESTABILIDADE DE EMULSÕES COSMÉTICAS

SHEILA NARA CASTOLDI DIAVÃO¹
KATIANE CELLA GABRIEL²

1. Farmacêutica, Centro Universitário Diocesano do Sudoeste do Paraná-UNICS, Palmas, PR.
2. Docente da Disciplina de Cosmetologia, Curso de Farmácia, Centro Universitário Diocesano do Sudoeste do Paraná – UNICS, Palmas, PR.

Autor Responsável: S.N.C.Diavão. E-mail: sheiladiavao@hotmail.com

INTRODUÇÃO

Emulsões cosméticas são preparações farmacêuticas obtidas pela dispersão de duas fases imiscíveis, ou seja, são misturas relativamente estáveis de água e componentes oleosos com a presença de um emulsificante (SILVA & SOARES, 1996).

São muito utilizadas em cosméticos, para aplicação tópica, assim como em preparações farmacêuticas (PINHO & STORPIRTIS, 1998) podendo ser incorporadas em suas fases ativos hidrossolúveis e/ou lipossolúveis dependendo de suas características e dos efeitos desejados (ALLEN JUNIOR, 2004).

Do ponto de vista cosmético a emulsão não deve ser irritante, não deve degradar e tem que ser compatível com princípios ativos e aditivos especiais (ALLEN JUNIOR, 2004).

A hidrofília ou lipofília da fase dispersante classifica a emulsão em: água em óleo (A/O) que contém água como fase dispersa sob a forma de pequenas partículas na fase oleosa, e óleo em água (O/A) em que a emulsão é composta pela dispersão de material oleoso/graxo na fase aquosa.

Segundo a Farmacopéia Americana (USP, 1990) estabilidade é definida como a amplitude na qual um produto mantém dentro de limites especificados, as mesmas propriedades e características que possuía quando de sua fabricação, durante o seu período de armazenamento e de uso.

A instabilidade física das emulsões é causada pela separação das fases, promovendo mudança considerável na aparência, viscosidade, densidade, redispersabilidade e na “performance” do produto. Pode ainda ocorrer a instabilidade química com, alterações dos valores de pH, hidrólise de tensoativos, umidade, contaminação microbiana,

tamanho da partícula e processos fotoquímicos (ANVISA, 2004 e MORAIS, 2006).

Qualquer componente presente na fórmula, ativo ou não pode afetar a estabilidade de uma emulsão. Variáveis relacionadas à formulação, ao processo de fabricação, ao material de acondicionamento e às condições ambientais e de transporte também podem influenciar. Conforme a origem, essas alterações podem ser classificadas como extrínsecas (determinadas por fatores externos) ou intrínsecas (quando determinadas por fatores inerentes à formulação) (ANVISA, 2004).

Uma emulsão está exposta a fatores externos como tempo (envelhecimento do produto), temperatura (altas e baixas acelerando reações físico-químicas), luz e oxigênio (reações de óxido-redução), umidade (alteração de volume, peso e aspecto) microrganismos (contaminação) além do material de acondicionamento (embalagens plásticas ou de vidro, bambas transparentes). Os fatores internos ou intrínsecos estão relacionados com a incompatibilidade química (alteração de pH, reações de óxido-redução, reações de hidrólise, interação entre os componentes da formulação e estes ao material da embalagem) (ANVISA, 2004).

No preparo de emulsões, as bases auto-emulsionantes mais utilizadas são a aniônica, muito usada além de muito antiga, representada pela Cera Lanette (álcool cetosteárilico e cetil estearil sulfato de sódio) e a não-iônica, também muito usada, conhecida como Cera Polawax (álcool cetosteárilico e monoestearato de sorbitano polioxietileno 20), sendo estas as bases preferidas pela boa estabilidade que apresentam (ZANIN, et al., 2001).

Na área cosmética não existe nenhum protocolo oficial padronizando os testes de estabilidade, pois estes devem ser adequados aos objetivos do formulador, da forma cosmética e dos constituintes da formulação.

No intuito, de direcionar as indústrias cosméticas e/ou formuladores, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), publicou um guia de estabilidade sugerindo parâmetros de avaliação e os testes de estabilidade (ANVISA, 2004).

Segundo este guia, os testes podem ser classificados de acordo com as seguintes etapas: Primeiramente, o Teste de centrifugação, a 3.000 rpm, durante 30 minutos. A emulsão deve se manter estável, e qualquer sinal de instabilidade indicam a necessidade de reformular. Se aprovada, a emulsão pode ser submetida a outros testes de estabilidade.

O Teste Preliminar ou Teste de Triagem ou ainda Teste de Curto Prazo, utiliza-se de condições laboratoriais com duração de tempo reduzida. Empregam-se condições extremas de temperatura (variação de - 5°C a 50°C) com o objetivo de acelerar possíveis reações entre seus componentes, como o surgimento de alteração nas características organolépticas e físico-químicas. A duração deste estudo é de aproximadamente 15 dias (ANVISA, 2004).

Os Testes de Estabilidade Exploratória, Normal ou Teste de Estabilidade Acelerada tem como objetivo fornecer dados para prever a estabilidade do produto, tempo de vida útil e compatibilidade com o material de acondicionamento. Duração aproximada de 90 dias onde as formulações são submetidas a condições menos extremas, sob aquecimento em estufas, resfriamento em refrigeradores, exposição à radiação luminosa e a temperatura ambiente. Os parâmetros avaliados também estão relacionados com as características organolépticas e físico-químicas (ANVISA, 2004).

Além desses testes, recomenda-se realizar ainda o Teste de Prateleira, também denominado Teste de Longa Duração ou *Shelf Life* que tem como objetivo comprovar o prazo de validade estimado no Teste de Estabilidade Acelerada. É um estudo que avalia o comportamento do produto em condições normais de armazenamento, à temperatura ambiente e são avaliadas periodicamente até que se expire o prazo de validade (ANVISA, 2004).

Esses testes fornecem informações que indicam o grau de estabilidade relativa de um produto nas variadas condições a que possa estar sujeito desde a fabricação até o término de sua validade, orientando o desenvolvimento da formulação, o material de acondicionamento, aperfeiçoamento das formulações, estimação do prazo de validade e sua confirmação, auxilia no monitoramento da estabilidade, produzindo informações sobre confiabilidade e segurança do produto (ANVISA, 2004).

Os parâmetros avaliados na estabilidade são parâmetros organolépticos onde se avalia cor, aspecto, odor e nos parâmetros físico-químicos se analisa o valor de pH e a ocorrência de um processo fotoquímico (ANVISA, 2004).

Considerando o exposto, o objetivo desse trabalho foi desenvolver e analisar a estabilidade das formulações (emulsão Lanette e emulsão Polawax) frente a variáveis pré-determinadas, visando garantir o tempo de vida útil destas em condições normais de armazenamento. Além de determinar e enumerar se tais formulações possuem as características de manter a eficácia, independente das condições em que esses foram guardados, manuseados e mantidos, utilizando como parâmetro literatura oficial (Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos), podendo transpor os resultados obtidos para produção em larga escala. Para tal, foi realizado Teste de Centrifugação, Teste de Estabilidade Acelerada e Teste de Estabilidade Preliminar. Testes estes suficientes para verificar a estabilidade dessas emulsões, garantindo ao consumidor qualidade, confiabilidade e segurança na sua utilização.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram formuladas duas emulsões cremosas, sendo uma de natureza aniônica – Creme Lanette e outra de natureza não-iônica – Creme Polawax, com as seguintes matérias-primas denominadas pela International Nomenclature Cosmetics Ingredients (INCI 2000):

Emulsão Aniônica – LANETTE

Fase 1: Lanette N 20%, Alcohol cetyl 2,5%, Glycerin 5%, Propylparaben 0,15%, Propylene Glycol Stearate 8%,

Fase 2: Dissodium EDTA 0,15%, Methylparaben 0,2%, Acqua q.s.p. 1000 g.

Emulsão Não-iônica – POLAWAX

Fase 1: Polawax 19,5%, Glycerin 3%, Propylparaben 0,15%, Propylene Glycol Stearate 7%

Fase 2: BHT 0,05%, Methylparaben 0,2% Acqua q.s.p. 1000 g do produto.

Preparação das emulsões

Foram preparadas pelo método de inversão de fases. As fases aquosas e oleosas foram aquecidas a 75°C – 85°C. Verte-se a fase oleosa lentamente sobre a fase aquosa, sob constante agitação, até completa homogeneização e resfriamento até o sistema emulsionar.

Análise macroscópica

Realizada após 24 horas do preparo das amostras, durante e depois de todas as avaliações, observou-se as

características organolépticas e a homogeneidade das formulações.

Programa geral de amostragem

As amostras, tanto do creme base aniônico como do creme base não-iônico foram preparadas da seguinte maneira:

Início – 24 horas após a respectiva fabricação com o Teste de Centrifugação, dando seqüência aos demais Testes de Estabilidade.

Amostragem para o teste de centrifugação

Em tubo de ensaio específico para centrífuga (Bio Eng BE 4000 Brushless) foram adicionados cinco gramas (5 g) de cada amostra, pesados em balança semi-analítica (Bio Precisa JÁ 3003 N) e submetidos a um ciclo de 3000 rpm durante 30 minutos à temperatura ambiente.

Amostragem para o teste de estabilidade preliminar

As amostras foram acondicionadas em placas de Petry transparentes, com tampa. A quantidade de produto colocado foi de trinta gramas (30 g) de cada amostras para cada teste⁴. Com duração de 12 dias, as amostras foram submetidas a condições extremas de estresse, visando acelerar o surgimento de possíveis sinais de instabilidade do meio. As amostras foram submetidas a aquecimento em estufa (Biopar – Mod S-80BA nº 391) a temperatura de $50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, resfriamento em freezer (Dako Duo Cap. 450 L., Turbo Frio) a temperatura de $-5^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, completando assim os ciclos de 24 horas alternados de resfriamento e aquecimento provocando um choque térmico na emulsão, durante 12 dias. As leituras foram realizadas antes do início do teste e no final do 6º ciclo (12 dias)⁴.

A determinação do pH (potencial hidrogeniônico) foi realizada em peagâmetro (Gehaka – Mod 2000) inserindo o eletrodo diretamente nas emulsões.

Amostragem para o teste de estabilidade acelerada

As amostras foram acondicionadas em placas de Petry transparentes, com tampa, onde trinta gramas (30 g) das emulsões consideradas estáveis pelos testes preliminares foram submetidas a condições variáveis de temperaturas, utilizando uma amostra de cada emulsão para cada teste⁴.

As formulações foram submetidas a aquecimento em estufa elétrica (Biopar – Mod S-80BA nº 391) a temperatura de $50^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$., a resfriamento em freezer (Dako Duo Cap. 450 L., Turbo Frio) a temperatura de $-5^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$., a temperatura ambiente e em ambiente com luz solar direta, por 90 dias consecutivos.

As leituras das amostras foram realizadas antes do início do teste (24 horas após o preparo das formulações), no 7º, 15º, 30º, 60º e 90º dias. Os parâmetros avaliados foram as características organolépticas e valor de pH.

Análise dos resultados

Os resultados dos Testes de Estabilidade Preliminar e Acelerados foram submetidos à análise visual (aspecto e aparência do produto), olfativa e de espalhabilidade para os parâmetros organolépticos.

Na avaliação do aspecto, primeiramente foram definidas quais as características desejáveis para o produto. Dentre as características organolépticas as qualidades desejáveis foram: homogeneidade, brilho, macio, fino, opacidade. Dentre os defeitos aceitáveis e os defeitos sérios incluem: para homogeneidade, o defeito sério é o produto se apresentar heterogêneo; para o brilho, o defeito aceitável é pouco brilho e o defeito sério é opaco; para a qualidade macio, o defeito sério é fibroso; para a qualidade fino, o defeito sério é grosso, para a opacidade, o defeito aceitável é translúcido ou perolado e o defeito sério é opalescente. Como defeito sério em qualquer produto é inaceitável as bolhas de ar (SAMPALIO, 1999). No final de cada ciclo dos Testes efetuou-se a leitura do pH.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As duas bases cremosas, a aniônica e a não-iônica, decorridas às 24 horas após o preparo, foram submetidas aos testes propostos.

Ambas as emulsões se apresentaram estáveis, ou seja, não apresentaram precipitação, nem separação de fases e não ocorreu a formação de *caking*, visto que o teste de centrifugação possibilita observar rapidamente a separação de fases da dispersão, podendo dessa forma, prever se o produto irá separar em função do tempo. É uma ferramenta que permite avaliar, em curto espaço de tempo, possíveis instabilidades físico-químicas das formulações (MORAIS, 2006).

Na seqüência, as amostragens utilizadas para a realização dos testes, que levaram a confecção das seguintes tabelas:

Análise da estabilidade preliminar

Creme Lanette e Creme Polawax | Duração do teste: 12 dias, 6 ciclos de 24 horas

Tabela 1. Embalagem de vidro: estufa – freezer

Características	LANETTE	POLAWAX
Homogeneidade	Homogênea	Homogênea
Brilho	Brilhante	Opaco
Macio	Fibrosa	Macio
Fino	Grossa	Fino
Opacidade	Perolado	Perolado

A aparência do macio, fino e opacidade de acordo com as qualidades desejáveis e pré-estabelecidas para os produtos somente foram atendidas na emulsão Polawax. A aparência sem brilho dessa emulsão, se deve ao fato de que a emulsão sofreu uma desidratação durante o teste proposto. Isso ocorreu devido a escolha do agente umectante da formulação. Neste caso seria necessária a troca deste agente por outro mais estável. Visto que uma das funções do agente umectante é manter a emulsão hidratada.

Análise da estabilidade acelerada

Creme Lanette e Creme Polawax | Duração do teste: 90 dias ininterruptos

Tabela 2. Embalagem de vidro: exposição solar por 90 dias

Características	LANETTE	POLAWAX
Homogeneidade	Homogênea	Homogênea
Brilho	Brilhosa	Brilhosa
Macio	Macia	Macia
Fino	Fina	Fina
Opacidade	Perolado	Perolado

Quanto à exposição direta à luz solar, não foi observado qualquer variação, estando dentro dos parâmetros analisados conforme descreve a tabela 2.

Exceto no que diz respeito a análise realizada sobre o parâmetro físico – odor. Apresentando característica rançosa, devido ao processo de oxidação dos componentes oleosos.

Tabela 3. Embalagem de vidro: estufa por 90 dias

Características	LANETTE	POLAWAX
Homogeneidade	Homogênea	Homogênea
Brilho	Opaco	Opaco
Macio	Fibroso	Fibroso
Fino	Grosso	Grosso
Opacidade	Opalescente	Opalescente

As duas emulsões apresentaram alterações na maioria das suas características após o período de 90 dias em estufa a 50°C, devido a desidratação sofrida pela alta temperatura e pelo longo tempo a ela submetida. Exceto a homogeneidade dessas formulações não alterou.

Tabela 4. Embalagem de vidro: freezer por 90 dias

Características	LANETTE	POLAWAX
Homogeneidade	Homogênea	Homogênea
Brilho	Brilhosa	Brilhosa
Macio	Macia	Macia
Fino	Fina	Fina
Opacidade	Perolado	Perolado

A Cera Lanette e a Cera Polawax não alteraram as suas características, mantendo-se dentro do pré-estabelecido no Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos – ANVISA.

Análise dos parâmetros físicos

Cera Lanette e Cera Polawax | Observação: Após todos os testes

Tabela 5. Embalagem de vidro – Aspecto: homogeneidade

Classificação	LANETTE PRELIMINAR	LANETTE ACELERADO	POLAWAX PRELIMINAR	POLAWAX ACELERADO
Normal, sem alteração	X	X	X	X
Levemente separada				
Levemente precipitada				
Levemente turva				
Separada				
Precipitada				
Turva				

As duas formulações apresentaram aspectos de homogeneidade em todos os testes aplicáveis.

Tabela 6. Embalagem de vidro – Aspecto: cor

CLASSIFICAÇÃO	LANETTE PRELIMINAR	LANETTE ACELERADO	POLAWAX PRELIMINAR	POLAWAX ACELERADO
Normal, sem alteração	X	X	X	X
Levemente modificada				
Modificada				
Intensamente Modificada				

As duas formulações apresentaram aspectos de cor dentro do padrão aceitável, em todos os testes aplicáveis.

Análise dos parâmetros químicos

Cera Lanette e Cera Polawax

Parâmetros químicos: características – pH

Observação: Períodos pré-estabelecidos, durante todos os testes

CLASSIFICAÇÃO	LANETTE	POLAWAX
Após a elaboração	6,30	6,45
24 h – Início dos Testes	6,30	6,45
Teste Preliminar – 12º dia	6,00	6,20
Teste Acelerado – 7º dia	6,23	6,14
Teste Acelerado – 15º dia	6,18	6,05
Teste Acelerado – 30º dia	6,10	5,90
Teste Acelerado – 60º dia	5,85	5,72
Teste Acelerado – 90º dia	5,75	5,60

O pH das duas emulsões durante todo o processo de teste diminuiu gradativamente, mas mantiveram-se dentro do pH fisiológico da pele (5,5 a 6,5). É evidente que se adicionado algum aditivo especial, faz-se necessário a correção desse pH.

Da observação dos resultados obtidos nas tabelas, concluímos que as alterações ocorreram nos Testes de Estabilidade de Longo Prazo, sendo que as modificações mais profundas ocorreram no período em que ficaram na estufa a 50°. Onde, o brilho característico teve sensível diminuição, desvirtuando-se do produto inicial e padrão. O macio e o fino característico foram perdidos, aparecendo como que um aspecto fibroso e grosso que alterou completamente as características de espalhabilidade. Também a opacidade, característica deste tipo de formulação foi alterada para um aspecto opalescente atípico.

CONCLUSÕES

Atualmente, as metodologias empregadas para o estudo de estabilidade são planejadas de maneira que permitam fornecer informações adequadas para a tomada de decisões conveniente para o produto desenvolvido, no menor tempo possível e com mínimo de investimento (ZANIN, et al., 2001).

O comportamento dos produtos, frente a alta temperatura foi muito significativo, mostrando que cada vez mais esses testes de estabilidade de produtos farmacêuticos ou cosméticos, sejam aprimorados e otimizados para garantia de uso ao consumidor. Com isso os formuladores devem ser cautelosos também na avaliação dos resultados que julgam ser seguro, eficaz, de qualidade e duradouros.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem o apoio do Centro Universitário Diocesano do Sudoeste do Paraná – UNICS, pela autorização de livre acesso aos laboratórios, bem como as matérias-primas disponíveis para a formulação dessas emulsões.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEN JUNIOR, L. V. Manipulando emulsões. *Int. J. Pharm. Compounding*, v.6, n.3, p.168 -170, 172 -174,176, 2004.
- BRASÍLIA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos. Brasília: 2004. v. 1, 52 p.
- BATISTUZZO, J.A.O.; ITAYA, M.; ETO, Y. Formulário médico farmacêutico, 2º edição, São Paulo, p. 350-351, 2004.
- D'LEON, L.F. P. Estudo de estabilidade de produtos cosméticos. *Cosmetics & Toiletries*, São Paulo, v. 13, n. 4, p. 54 – 62, jul/ago. 2001.
- MORAIS, G. G.: Desenvolvimento e avaliação da estabilidade de emulsões O/A com cristais líquidos acrescidos de xantina para tratamento de hidrolipodistrofia ginóide (celulite). São Paulo, 2006, 181p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- PINHO, J.J.R.G.; STORPIRTIS S. Formação e estabilidade física das emulsões. *Cosmetics & Toiletries*, São Paulo, v. 10, n. 6, p. 44, 46, 50, 52, 54, 1998.
- RIBEIRO, H.M. Teoria de estabilidade de emulsões cosméticas. *Cosmetics & Toiletries*, São Paulo, v. 14, n. 4, p. 88 – 90, 92, 2006.
- SAMPAIO, A.C. Curso avançado de cremes e loções cremosas. Consulcom, São Paulo, 1999.
- SCHUELLER, R.; ROMANOWSKI, P. Emulsões. *Cosmetics & Toiletries*, São Paulo, v. 12, n. 3, p. 71 – 74, 2000.
- SILVA, E. C. Desenvolvimento de emulsões cosméticas utilizando o óleo de pequi. São Paulo, 1994. 112p. (Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências Farmacêuticas. Universidade de São Paulo).
- SILVA, E. C., SOARES, I.C. Tecnologia de emulsões. *Cosmetics & Toiletries*, São Paulo, v. 8, n. 5, p. 37 – 46, 1996.
- ZANIN, S.M.W.; MIGUEL, M.D.; CHIMELLI, M.; DALMAZ, A.C. Parâmetros físicos no estudo da estabilidade das emulsões. *Revista Visão Acadêmica*, Curitiba, v.2, n.2, p. 47-58, 2001.