UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Faculdade de Ciências Farmacêuticas

Departamento de Tecnologia

Bioquímico - Farmacêutica

**PREPARAÇÃO E INCORPORAÇÃO DE UM
DERIVADO DE CERA DE
CARNAÚBA EM EMULSÕES**

MARIA ELIZETTE DINI

**Dissertação para obtenção do
grau de MESTRE em Tecnologia
Química - Farmacêutica**

Orientador:

Prof. Dr. BRUNO CARLOS DE A. CUNHA

SÃO PAULO

1977

A meus pais

A meu orientador

A meus amigos

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Bruno Carlos de Almeida Cunha, pela orientação, dedicação e estímulo que dispensou desde bolsas de Iniciação Científica até o presente trabalho.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelas bolsas que me concedeu as quais me permitiram concluir esta tese.

A Raquel Pinheiro Vissoto e Elizabeth de Souza Nascimento, pelo trabalho de revisão do texto.

A Maria Cecilia Simões Carmim pela revisão das referências bibliográficas.

Ao pessoal da disciplina de Tecnologia de Cosméticos.

A todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	Pág.
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Sob o ponto de vista da Cosmetologia	1
1.2 Formação de cera de carnaúba	2
1.3 Composição da cera de carnaúba	4
1.4 Tipos de cera de carnaúba	6
1.5 Processos de purificação	6
1.6 Dados relativos à exportação da cera de carnaúba (2,3,4)	8
1.6.1 Total de exportação	8
1.6.2 Principais importadores	8
1.6.2.1 Em 1974 (2)	8
1.6.2.2 Em 1975 (3)	8
1.6.2.3 Em 1976 (4)	9
1.6.2.4 Em janeiro de 1977 (5)	9
1.6.3 Principais estados brasileiros produ- tores de cera de carnaúba (em ordem decrecente)(6)	9
1.7 Plano geral do trabalho	10
2. MATERIAIS E MÉTODOS	13
2.1 Equipamentos	13
2.2 Materiais	13
2.3 Fracionamento sequencial	14

	Pág.
2.4 Determinação dos índices analíticos	15
2.4.1 Índice de Iodo (12)	15
2.4.2 pH	15
2.4.3 Índice de acidez (13)	16
2.4.4 Densidade (13)	16
2.4.5 Índice de saponificação (12)	16
2.4.6 Ponto de fusão (14)	17
2.5 Cromatografia (21)	17
2.5.1 Em coluna	17
2.5.2 Em placa	18
2.6 Saponificação da cera de carnaúba	18
2.6.1 Ensaio preliminar de saponificação	20
2.6.2 Condições de saponificação	20
2.7 Obtenção do Insaponificado	
2.7.1 Modificação sugerida para a obtenção do insaponificado na fase de purifi- cação	21
2.8 Separação do Insaponificado	22
2.8.1 Utilização do cloreto de sódio na tentativa de separar o insaponificado	22
2.8.2 Variação do pH no insaponificado	22
2.8.3 Adição de parafina e álcool cetílico	23
2.9 Separação da parafina (19)	23
2.10 Sistema Teste das Emulsões	24

	Pág.
2.11 Utilização do "carnol" em leite de beleza	25
2.11.1 Fórmula do leite de beleza (loção O/A)	25
2.11.2 Técnica de preparação	25
2.12 Utilização do "carnol" em creme para as mãos	26
2.12.1 Fórmula do creme para as mãos (creme tipo O/A)	26
2.12.2 Técnica de preparação	26
2.13 Teste com o painel	26
 3. RESULTADOS	 28
 4. DISCUSSÃO	 74
 5. CONCLUSÕES	 90
 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 95

1. INTRODUÇÃO

A cera de carnaúba é um produto típico de regiões áridas, principalmente do nordeste brasileiro, seu único produtor mundial. Apresenta uma série de propriedades que a tornam de grande valor, entre as quais, destacam-se: sua compatibilidade com outras raças, às quais é adicionada para elevar o ponto de fusão; sua capacidade de fixação de solventes; seu brilho; resistência e dureza da película formada, peculiaridades estas que até o momento não foram satisfeitas por nenhum outro produto natural ou sintético.

1.1 SOB O PONTO DE VISTA DA COSMETOLOGIA

Desse ponto de vista, a cera de carnaúba é utilizada principalmente na formulação de batons, servindo à vários propósitos: utilizada como uma substância destinada a aumentar o ponto de fusão da massa do mesmo; à uniformização do produto, devido a sua compatibilidade com os óleos e ceras usadas na formulação; dando-lhe brilho e repelência à água. A utilização mais geral da cera de carnaúba e seus derivados em formas cosméticas outras que não batons, tem sido sugerida na literatura especializada. A cera de carnaúba, devido às suas propriedades altamente desejáveis, é amplamente utilizada, em produtos para uso cosmético, tais como: cremes e loções para as mãos, tanto para uso doméstico como industrial, creme de limpeza, produtos para fixação do cabelo; enfim, produtos destinados à proteção

quando se quer aliar à resistência do filme depositado, o brilho e a tenacidade características da cera de carnaúba. Entretanto, um dos problemas que tem surgido e que tem impedido a sua utilização mais ampla é a dificuldade de se obter no comércio produtos de boas características para seu emprego em cosméticos e constância de fornecimento adequado.

A possibilidade de se estudar derivados da cera de carnaúba, dos quais se possa controlar as propriedades desejáveis em produtos cosméticos, e a uniformidade da qualidade do produto, poderá abrir novos mercados para esta matéria prima. Convém assinalar aqui, que em virtude das dificuldades mencionadas, tem-se procurado fazer a substituição da cera de carnaúba por outros produtos, tanto naturais, como é o caso de cera de retamo como de produtos sintéticos.

1.2 FORMAÇÃO DE CERA DE CARNAÚBA

As plantas que produzem a maior quantidade de ceras são as plantas de clima tropical. A cera de carnaúba é produzida pela Copernicia cerifera Martius, nativa da Paraíba, Rio Grande do Norte, Ceará, Piauí e Maranhão.

As ceras das plantas de regiões tropicais contêm normalmente uma proporção apreciável de hidrocarbonetos na sua composição, como é o caso da cera de candelilla obtida da Euphorbia cerifera Alcocer, nativa do México (que é também utilizada como substituta da cera de carnaúba).

Nas plantas das regiões áridas, os glicerídios dos óleos e gorduras que se acumulam através de um processo redutivo e de carboxilação, se transformam em outras entidades químicas, principalmente álcoois de elevado peso molecular, hidrocarbonetos e ácidos graxos superiores. Estes processos são o resultado de alterações metabólicas que ocorrem diariamente conforme a presença ou ausência de luz, calor, umidade, etc. Os processos naturais envolvem carboxilação, redução, hidrólise, oxidação, descarboxilação, e reações fotoquímicas entre hidrocarbonetos e ácidos hidroxilados, com a formação de ésteres superiores com um número par de átomos de carbono.

Tradicionalmente, em relação às plantas ceríferas, o mecanismo de acumulação de "ceras" é exemplificado do seguinte modo: a hidrólise e descarboxilação da tripalmitina e álcool palmítico forneceriam ácido melíssico, pentadecano e glicerol. Na ausência de luz, o glicerol formado teria uma tendência a reter umidade, mas devido às condições ambientais ele provavelmente seria encaminhado para as raízes da planta, favorecendo a formação de mais ácidos graxos, reduzindo a proporção de óleos e gorduras a um mínimo e aumentando a proporção de cera depositada nas partes expostas da planta.

O álcool cetílico, também presente com a tripalmitina, absorveria o CO_2 resultante da hidrólise desta, fornecendo o ácido hidroximargárico. Este interveria na reação fotoquímica com o pentadecano originando o palmitato de cetila, que sendo descarboxilado fornece o hentriacontano, um hidrocarboneto com 31 átomos de carbono.

1.3 COMPOSIÇÃO DA CERA DE CARNAÚBA

A cera de carnaúba contém álcoois superiores de cadeia não ramificada com número par de átomos de carbono, de C_{24} a C_{34} , com predominância dos álcoois superiores (15), sendo o dotriacontanol e o triacontanol os principais constituintes do insaponificável (17).

Os álcoois superiores constituem aproximadamente 53,5% da cera de carnaúba (17), sendo a composição aproximada do insaponificável a seguinte: álcoois com menos de C_{24} = 1%; C_{24} a C_{26} = 4%; C_{26} a C_{28} = 5%; C_{30} = 14%; C_{32} = 51% e C_{34} = 22%. A proporção de dióis presente é variável podendo atingir de 6 a 7% dos álcoois da cera, que são constituídos das seguintes proporções aproximadas de dióis: menos de C_{22} = 3%; C_{22} = 12%; C_{24} = 23%; C_{26} = 9%; C_{28} = 14% e acima de C_{28} = 39%. A proporção de dióis na cera de carnaúba é importante, pois são materiais de alto ponto de fusão. Assim o 1,22-docosanediol tem o ponto de fusão entre 105,6 e 105,7; o 1,24-tetracosanediol 108,5; o 1,26-hexacosanediol 110,5 e o 1,28-octacosanediol 112,3°C.

BUNGER e KUMMEROW (8) experimentaram 4 processos diferentes de saponificação da cera de carnaúba, ou seja os métodos de: a) Zweig e Taub; b) Koonce e Brown; c) Chibnall et al; d) Koonce e Brown modificado.

Estes pesquisadores verificaram que o teor de ácidos hidrolisado variava de 40 a 45%, conforme o método de saponificação utilizado. Estes resultados foram confirmados pelos trabalhos de MURRAY e SCHOENFELD (17), que encon-

traram um teor de ácidos graxos de 43,4% na cera de carnaúba amarela nº 1.

Os ácidos graxos da cera de carnaúba tem um número de átomos de carbono inferior aos álcoois, exceto para aqueles que se encontram sob a forma de lactonas. O número de átomos de carbono dos ácidos graxos que se encontram esterificados na cera com os álcoois superiores, varia entre C_{18} e C_{30} . Isto foi verificado por MURRAY e SCHOENFELD (16) que fracionaram os ésteres metílicos dos ácidos graxos normais pelo método simplificado de destilação de Weitkamp. A porcentagem destes ácidos normais foi a seguinte: C_{18} = 3%; C_{20} = 11,5%; C_{22} = 9%; C_{24} = 30%; C_{26} = 12%; C_{28} = 16,5% e C_{30} = 7%. A proporção dos ácidos graxos normais para os ácidos graxos totais da carnaúba é de 38%, ou seja aproximadamente 17% do peso de cera de carnaúba, o que corresponderia a 36,5% de ésteres de n-ácidos graxos (calculado em lignocerato de miricila).

A grande diferença entre o índice de saponificação dos ésteres (ácidos metilados) e o índice de saponificação depois da acetilação, é indicativa da presença de uma quantidade considerável de ésteres hidroxilados. Estes foram separados dos n-ésteres por adsorção em alumina, e e-luidos com éter de petróleo.

7 w-hidroxiácidos foram isolados e identificados, a partir da cera de carnaúba, e são os seguintes: 18-hidroxi-decanóico, 20-hidroxi-eicosanóico, 22-hidroxi-docosanoico, 24-hidroxi-tetracosanoico, 26-hidroxi-hexacosanoico, 28-hidroxi-octacosanoico e 30-hidroxi-triacontanoico. É possível

que a presença destes ômega-hidroxi ésteres seja responsável por várias das propriedades físicas peculiares da cera de carnaúba.

A fração solúvel em álcool, que corresponde aproximadamente a 6% da cera de carnaúba é constituída principalmente de resinas, mas contém uma pequena proporção (cerca de 3%) de ácidos graxos livres.

Os hidroxiácidos da cera de carnaúba podem ser saturados ou não, sendo que os saturados são provavelmente os ômega-hidroxilados, capazes de formar etolidios (ácido-álcoois), e que os não saturados formam os constituintes resinosos, responsáveis pelo índice de iodo relativamente alto (de 7 a 14).

1.4 TIPOS DE CERA DE CARNAÚBA

Os tipos de cera de carnaúba, mais comumente oferecidos no mercado exterior são catalogados nas seguintes categorias: Amarela nº 1; Amarela nº 2; do norte nº 3; arenosa; do norte refinada nº 3 e gordurosa.

1.5 PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO

MURRAY e SCHOENFELD (17) propuseram um processo de purificação e saponificação da cera de carnaúba, que consiste essencialmente em saponificá-la com potassa alcoólica (5% KOH em etanol 97%) em presença de éter de petróleo, por 24 horas, seguido de tratamento com água e separação da fração etérea à quente.

Em trabalhos preliminares no laboratório de tecnologia de cosméticos da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo, tivemos a oportunidade de obter uma fração aparentemente insaponificável da cera de carnaúba, por tratamento com NaOH-alcoólico (ca. 20%), 1 hora sob agitação constante. A fração assim obtida, após resfriamento e separação da parte sólida, correspondeu aproximadamente a 45% da cera de carnaúba (cinza, arenosa) inicial. Esta parte "insaponificável" demonstrou, em experiências preliminares, ao ser adicionada a determinadas formulações cosméticas, ser dotada de propriedades altamente desejáveis tais como: elevação do ponto de fusão; endurecimento dos cremes (dando a estes um caráter tixotrópico de grande valia em produtos cosméticos); espessamento e aumento de tixotropia em loções com baixo teor de fase oleosa interna; e quando utilizada em formulações destinada à proteção das mãos, ótimas características de repelência à água.

Em virtude das propriedades de espessamento, elevação de ponto de fusão e repelência à água, seria interessante estudar-se o aproveitamento desta fração na estabilização de formas cosméticas emulsionadas, uma vez que o seu uso para produtos com finalidades humanas pode ser justificado pela inclusão normal de cera de carnaúba em produtos destinados aos lábios e mesmo área dos olhos, que são, cosmeticamente falando duas áreas mais críticas.

1.6 DADOS RELATIVOS À EXPORTAÇÃO DA CERA DE CARNAÚBA (2,3,4)

1.6.1 Total de exportação

Ano	Total(kg)	Preço Médio por kg	Dólares	Cruzeiros
1974	8.705.197	2.985	25.203.164	163.846.759
1975	7.320.114	2.054	14.964.719	119.583.020
1976	9.222.906	1.898	17.509.407	179.345.339

1.6.2 Principais importadores1.6.2.1 Em 1974 (2)

Países	Total (kg)	Dólares	Cruzeiros
Alemanha Ocidental	777.346	2.102.334	13.544.621
Estados Unidos	3.415.108	10.833.950	70.532.705
México	653.520	1.686.435	10.633.617
Países Baixos	548.130	1.810.894	11.638.253
Reino Unido	534.252	1.617.580	10.652.276

1.6.2.2 Em 1975 (3)

Países	Total (kg)	Dólares	Cruzeiros
Alemanha Ocidental	780.003	1.460.794	11.578.663
Estados Unidos	2.581.484	5.303.792	42.048.591
México	624.630	1.475.530	12.117.296
Países Baixos	421.870	846.393	6.789.404
Reino Unido	465.530	863.985	6.893.674

1.6.2.3 Em 1976 (4)

Países	Total (kg)	Dólares	Cruzeiros
Alemanha Ocidental	985.086	1.726.267	17.638.835
Estados Unidos	3.053.889	6.003.705	61.163.836
Itália	969.695	1.923.855	19.207.851
Japão	776.790	1.690.176	17.679.055
Reino Unido	556.647	957.921	9.988.939

1.6.2.4 Em janeiro de 1977 (5)

Países	Total (kg)	Dólares	Cruzeiros
Alemanha Ocidental	74.529	132.954	564.164
Estados Unidos	120.670	258.558	3.041.859
Itália	79.975	143.691	1.690.482
México	37.100	66.936	787.800
Países Baixos	54.990	108.718	1.279.034

1.6.3 Principais estados brasileiros produtores de cera de carnaúba (em ordem decrescente) (6)

Ceará, Piauí e Rio Grande do Norte.

1.7 PLANO GERAL DO TRABALHO

Foi proposto no laboratório de tecnologia de cosméticos da Universidade de São Paulo (10) um derivado de cera de carnaúba que demonstrou, em testes subsequentes, possuir excelentes propriedades estabilizantes de emulsão (11). Foram determinados os índices analíticos deste derivado, que foi denominado "carnol".

1.7.1 Para melhor padronização e caracterização fez-se cromatografia em placa e coluna do "carnol", cera de carnaúba tipo flor, cera de carnaúba tipo arenosa e parafina, esta última por ser adulterante comum das ceras de carnaúba de qualidade inferior (20).

As melhores condições para cromatografar estes materiais, foram obtidas com métodos cromatográficos específicos para as ceras em estudo (21), sendo necessário uma prévia separação por coluna. Obteve-se melhor revelação com solução alcoólica de 2, 7 di cloro fluoresceína e exposição a vapores de iodo. A cera de carnaúba flor apresentou maior número de frações que a cera arenosa e "carnol". Constatou-se no "carnol" a presença de uma fração com $R_f = 0,3$ que provavelmente corresponde aos álcoois graxos. A parafina mostrou ser impureza comum às várias ceras.

Na análise cromatográfica do "carnol", este mostrou ser composto de três frações diferentes, sendo duas frações com R_f muito próximos.

1.7.2 Como sabemos, é característico para cada substância apresentar um ponto de fusão definido. Através desta característica física tentamos separar as frações prováveis que compõem as amostras em estudo. As frações assim obtidas foram caracterizadas por cromatografia e por seus índices analíticos.

1.7.3 Utilizou-se nova amostra de cera de carnaúba arenosa, de procedência diversa a fim de obter o derivado em estudo.

1.7.4 Cloreto de sódio, alteração de pH, adição de parafina e álcool graxo de cadeia longa foram empregados na tentativa de separação do "carnol" das ceras que apresentaram alto índice de saponificação.

As ceras com alto índice de saponificação não permitiram separação do insaponificado, mas a adição de parafina a estas ceras facilitou a separação do mesmo; portanto acrescentou-se teores de parafina de 20 a 90% às ceras. Os produtos insaponificados assim obtidos foram cromatografados em camada delgada e tiveram os seguintes índices determinados: ponto de fusão, pH, densidade, índice de iodo, índice de acidez, índice de saponificação. Os insaponificados (adicionados de parafina), que apresentaram melhores características químicas organolépticas e analíticas, foram testados no sistema emulsificante padrão e comparados com os resultados anteriormente obtidos para o "carnol" e o branco.

1.7.5 Das ceras originais flor e arenosa II fez-se um ensaio prévio, saponificando-as com hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, borax e uréia, a fim de verificar seus comportamentos frente a estes agentes saponificantes. Inicialmente propos-se dois níveis de saponificação baseados nos índices de saponificação das ceras. Após saponificação destas ceras com borax, verificou-se, através do ponto de fusão dos insaponificados obtidos que os níveis propostos não promoveram a saponificação do material. Portanto, procedeu-se um ensaio prévio com quantidades variáveis de agente saponificante, para estabelecer níveis práticos mais convenientes. A seguir fez-se a otimização do tempo, temperatura e quantidade de agente saponificante.

1.7.6 O insaponificado obtido da cera arenosa, adicionado de 57% de parafina, foi introduzido em fórmulas de leite de beleza e creme para as mãos. Estes produtos foram testados por um painel, afim de se verificar o efeito da adição do "carnol" sobre as características do produto.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 EQUIPAMENTOS

- Agitador de hélice J.K. tipo RM 14.
- pH Metter Metrohn Herisau E-520.
- Estufa com temperatura regulável.
- Placas cromatográficas 20x20.
- Cuba cromatográfica para placa 20x20.
- Aparelho adaptado neste laboratório (9).

2.2 MATERIAIS

- Cera de carnaúba tipo arenosa I (primeira amostra).
- Cera de carnaúba tipo arenosa II (segunda amostra)
- Cera de carnaúba tipo flor.
- Parafina sólida.
- "Carnol".
- Agentes saponificantes: hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, borax e uréia.
- Emulsão padrão: óleo mineral, água, Tween 85*, Span 80*.
- Fórmula do leite de beleza: óleo mineral, ácido esteárico, trietanolamina, monoestearato de glicerila, lauril sulfato de sódio, lanolina, preservativo, água e "carnol".

* Atlas Chem. Co.

- Fórmula do creme para as mãos, ácido esteárico, borax, hidróxido de potássio, glicerol, preservativo, água e "carnol".
- Cromatografia: óxido de alumínio ácido (adsorvente para coluna) óxido de alumínio (adsorvente para placa). Eluentes: n heptano, ácido acético glacial, propanol e éter.

2.3 FRACIONAMENTO SEQUENCIAL

Tarar e identificar bequers de 200 ml assim como os papéis de filtros. Tomar cerca de 10 gramas de cada amostra, colocar no papel de filtro e este sobre o bequer. Deixar o conjunto em estufa por 20 a 24 horas. Submeter as amostras a diferentes temperaturas, variando esta, no máximo, de 10 em 10°C. Sendo interessante manter esta variação de temperatura quando possível de 5 em 5°C. Submetendo as amostras desde a temperatura de fusão até a temperatura que não altere sua estrutura. Após ter deixado a amostra na estufa até completo equilíbrio (10 a 12 horas) retirar a amostra. Pesar o bequer com o filtrado obtido, o papel de filtro com o resíduo. Calcular o rendimento. Submeter o filtrado a temperaturas decrescentes para a separação das diferentes frações. Dos resíduos obtidos calcular o rendimento e proceder à cromatografia e identificação dos índices analíticos.

2.4 DETERMINAÇÃO DOS ÍNDICES ANALÍTICOS

2.4.1 Índice de Iodo (12)

Pesar exatamente, de 800 mg a 1 grama de gordura sólida. Transferir quantitativamente para um erlenmayer com tampa esmerilhada, de 250 ml de capacidade, dissolver em 100 ml de clorofórmio R e adicionar 25 ml de iodeto de bromo SR, medidos cuidadosamente numa bureta. Tampar perfeitamente o frasco, e deixar a mistura em contacto por 30 minutos protegida contra a luz. Adicionar então na ordem descrita, 30 ml de iodeto de potássio SR e 100 ml de água titulando o iodo liberado com tiossulfato de sódio 0,1 N e agitando perfeitamente após cada adição de tiossulfato. Quando a cor se tornar amarelo-pálido, adicionar 1 ml de goma de amido I e continuar a titulação com tiossulfato de sódio 0,1 N até desaparecimento da cor azul. Fazer ao mesmo tempo, um ensaio em branco, titulando de acordo com as especificações acima. A diferença entre o número de centímetros cúbicos de tiossulfato de sódio 0,1 N gasto no ensaio com o óleo, multiplicado por 1,269 e dividido pelo peso em gramas da tomada de ensaio, é o índice de iodo.

2.4.2 pH

Colocar em um bequer de 100 ml, 2 gramas de cera com 50 ml de água destilada. Aquecer à ebulição por 5 minutos sob agitação, esfriar, filtrar e medir o pH da água assim obtida.

2.4.3 Índice de Acidez (13)

Aquecer cerca de 3 gramas, exatamente pesadas, em um frasco erlenmayer de 250 ml, com 25 ml de álcool absoluto neutralizado SR, até fusão, agitando; juntar 0,5 ml de fenolftaleína SI e dosar, ainda quente, com hidróxido de sódio alcoólico, 0,5 N SV até coloração róseo permanente. O volume consumido de hidróxido de sódio vezes 56,1 e o título do álcali dividido pela tomada de ensaio, é o índice de acidez da cera.

2.4.4 Densidade (13)

Fundir a cera à temperatura mais baixa possível e fazê-la gotejar sobre uma placa de vidro fria; deixar os glóbulos assim obtidos ao ar e à temperatura ambiente durante 24 horas. Fazer uma mistura de 4 volumes de álcool R e 6 volumes de água e deixá-la em repouso até voltar à temperatura ambiente, umedecendo os glóbulos da cera acima obtidos com água e deitando-os na mistura hidro-alcoólica com uma pinça. Juntar então a esta mistura, gota a gota, álcool ou água destilada até que os glóbulos de cera passem a flutuar na superfície do líquido, mantido este à temperatura de 25°C, determinando então a densidade da mistura, que apresentará a densidade da cera.

2.4.5 Índice de Saponificação (12)

Colocar de 1,5 a 2,0 gramas da amostra, exatamente pesadas, num frasco de 200 a 250 ml de capacidade, e adicionar exatamente 25 ml de hidróxido de potássio alcoó-

lico 0,5 N. Adaptar no gargalo do frasco, por meio de uma rolha perfurada, um condensador constituído de um tubo de vidro de 70 a 80 mm de diâmetro e aquecer o frasco em banho-maria por 30 minutos, agitando o conteúdo por rotação frequente. Adicionar então 1 ml de fenolftaleína I e titular o excesso de hidróxido de potássio com ácido clorídrico 0,5N. Fazer ao mesmo tempo um ensaio em branco, usando exatamente a mesma quantidade de hidróxido de potássio alcoólico. A diferença entre o número de centímetros cúbicos de ácido clorídrico gastos no ensaio do branco e aquele gasto no ensaio com cera, multiplicado por 28.05 e dividido pelo peso em gramas da tomada de ensaio, é o índice de saponificação.

2.4.6 Ponto de fusão (14)

Fundir a cera em um bequer pequeno, colocar um capilar no ^{bequer} bequer, deixar a cera fundida penetrar no capilar e esfriar. Prender o capilar junto a um termômetro, de modo que a cera do capilar fique na altura do bulbo do termômetro. Preparar um banho de óleo, colocar neste um agitador magnético e introduzir o termômetro com o capilar no centro do ^{bequer} bequer, aquecendo o óleo vagarosamente e verificar o ponto de fusão da cera.

2.5 CROMATOGRAFIA (21)

2.5.1 Em coluna

Adsorvente óxido de alumínio ácido grau 1, 75 gramas impregnado com o solvente de menor polaridade, em excesso, para evitar formação de bolha de ar. **Eluentes**

usados: n Heptano 25 ml, n Heptano mais 4% de éter 50 ml, n Heptano mais 4% de propanol 100 ml, n Heptano mais 4% de ácido acético glacial 125 ml. Recolher frações de 20 em 20 ml, concentrar à metade do volume, e submetê-las à cromatografia em placa.

2.5.2 Em placa

Fase fixa: Óxido de alumínio G 1:1 (60 gramas de Óxido de alumínio G dispersos em 60 ml de água para o preparo de cinco placas analíticas de 300 μ).

Fases móveis: n Heptano, n Heptano 4% éter, n Heptano 4% de propanol, n Heptano 4% de ácido acético glacial.

Revelador: solução alcoólica a 0,02% de 2,7 di cloro fluoresceína e exposição a vapores de iodo.

2.6 SAPONIFICAÇÃO DA CERA DE CARNAÚBA

Inicialmente fundir a cera e adicionar água fervente; agitar e resfriar deixando-a em repouso por uma noite. Desprezar a fração aquosa, fundir novamente 200 gramas de cera e acrescentar 1 litro de álcool à quente, acrescentando a seguir o agente saponificante em solução alcoólica agitando e aquecendo à refluxo por tempo e temperatura conforme planejamento abaixo indicado. Deixar em repouso por uma noite. Acrescentar 600 ml de água quente, agitar e deixar esfriar separando a camada superior não saponificada denominada "carnol".

Os agentes saponificantes serão: hidróxi
do de potássio, hidróxido de sódio, borax e uréia (18).

Planejamento Geral das Experiências de Saponificação

Tempo (h)	Agente Saponificante			
	Nível A		Nível B	
	t= 85	t= 70	t= 70	t= 85
1	(1)	(2)	(3)	(4)
2	(5)	(6)	(7)	(8)

() números que identificam as experiências
t = temperatura °C.

Agente Saponificante	Nível	
	A(%)	B(%)
NaOH	5	2
KOH	7	3
Borax	35	15
Uréia	10	5

Assim para o hidróxido de sódio, teremos:

Exp.nº	Conc. NaOH(%)	Temperatura(°C)	Tempo (h)
1	5	85	1
2	5	70	1
3	2	70	1
4	2	85	1
5	5	85	2
6	5	70	2
7	2	70	2
8	2	85	2

O mesmo critério será utilizado para os diferentes agentes saponificantes.

2.6.1 Ensaio preliminar de saponificação

Com a finalidade de otimizar os teores de agente saponificante, procedeu-se a ensaios preliminares de saponificação baseados na técnica de índice de saponificação proposta anteriormente, usando álcool isento de aldeído. Os teores utilizados de agente saponificante foram: o hidróxido de sódio - 15, 25 e 30%, para o hidróxido de potássio - 3,7, 10, 20, 30 e 40% e para a uréia - 5, 10, 15, 20 e 25%.

2.6.2 Condições de saponificação

As quantidades de agente saponificante foram baseadas nos ensaios preliminares das ceras e verificação dos pontos de fusão. Foram usados dois níveis de agente saponificante. Com esses teores de agente saponificante submeteu-se as ceras à temperaturas e tempos diferentes, conforme esquema abaixo.

Tempo (h)	Nível A		Nível B	
	Temperatura (°C)		Temperatura (°C)	
	70	80	70	80
1	(1)	(2)	(3)	(4)
2	(5)	(6)	(7)	(8)

() números que identificam as experiências

A cera arenosa foi acrescida de 57% de parafina e a cera flor de 45% para favorecer a separação do insaponificado.

2.7 OBTENÇÃO DO INSAPONIFICADO

Adicionar água fervendo à cera de carnaúba fundida. Agitar e resfriar. Deixar em repouso por uma noite. Desprezar a fração aquosa. Fundir novamente 200 gramas de cera e acrescentar a seguir 50 gramas de hidróxido de sódio em solução alcoólica. Agitar, aquecendo em refluxo por 2 horas, a uma temperatura de aproximadamente 85°C. Deixar em repouso por uma noite. Acrescentar 600 ml de água e deixar esfriar. Separar a camada superior não saponificada.

2.7.1 Modificação sugerida para a obtenção do insaponificado na fase de purificação

Fundir a cera em um ^{becker} béquer. Após fusão completa, que geralmente atinge uma temperatura superior a 100°C, permitindo durante este tempo a eliminação do ar incorporado, adicionar água quente 80-100°C, homogeneizar e deixar em repouso por 12 horas.

2.8 SEPARAÇÃO DO INSAPONIFICADO

2.8.1 Utilização do cloreto de sódio na tentativa de separar o insaponificado

Acertar pH 7-8 com HCl/álcool (10%), e deixar em repouso para verificar se ocorre separação do insaponificado. Caso não separe, dividir a amostra em 10 partes e acrescentar cloreto de sódio nas seguintes temperaturas:

<u>Amostra nº</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Cloreto de sódio (g)</u>
1	ambiente	zero
2	0-5	zero
3	80-100	zero
4	ambiente	5
5	0-5	5
6	80-100	5
7	ambiente	20
8	0-5	20
9	80-100	20

2.8.2 Variação do pH no insaponificado

Das ceras previamente saponificadas, conforme técnica descrita, pesar cinco porções de 30 gramas de cada amostra. Acertar o pH para 3, 4, 5, 6 e 7 com ácido clorídrico 0,5 N. Fundir (cinco minutos à ebulição), deixar esfriar e separar a parte sólida. Secar e pesar. Anotar o rendimento. Separar cada amostra em três partes iguais.

Fundir, acrescentar hidróxido de sódio 0,5 N até pH entre 7-8, 8-9 e 9-10. Anotar a quantidade de ácido clorídrico e hidróxido de sódio gastos. Deixar em repouso para observar a estabilidade.

2.8.3 Adição de parafina e álcool cetílico

Fundir a cera juntamente com a parafina ou álcool cetílico e agitar a mistura com agitador de hélice durante aproximadamente 30 minutos a fim de que haja perfeita homogeneização da parafina ou álcool cetílico com as ceras, antes de submetê-las à saponificação.

2.9 SEPARAÇÃO DA PARAFINA (19)

Pesar cerca de 10 gramas da mistura (cera com parafina). Adicionar 100 ml de éter de petróleo P.F. 60°C. Colocar em banho-maria a refluxo por 10 minutos. Retirar, deixar esfriar a temperatura ambiente e filtrar obtendo-se o resíduo 1. Fazer filtrações sucessivas à temperatura ambiente até obter um filtrado isento de componentes solúveis da cera. Do filtrado, recuperar o solvente, obter o resíduo 2, secar e pesar. Dividir o resíduo 2 em duas partes e determinar o seu ponto de fusão. Na outra proceder à saponificação com hidróxido de sódio a 10% (solução alcoólica) em banho-maria durante 30 minutos, obtém-se o resíduo 3. Tomar o resíduo 3 saponificado, extrair com éter de petróleo e filtrar. Evaporar o filtrado e secar, obtendo-se um resíduo branco (resíduo 4). Determinar o ponto de fusão.

2.10 SISTEMA TESTE DAS EMULSÕES

Óleo mineral	47,5 g
Água destilada	47,5 g
Tensioativos	5,0 g
Tipo de agitação	10 ml/30"
Tipo de adição	0-A
Tempo de armazenamento	7 dias
Temperatura de armazenamento	ambiente
Temperatura de emulsificação	80°C
Temperatura de resfriamento	30°C
EHL*	5,6,7,8,9,10 e 11
Adição de estabilizante	1, 2 e 3 g
Volume de emulsão	100 ml

Os tensioativos utilizados foram Tween 85** adicionado à água, e Span 80** adicionado ao óleo nas seguintes proporções, em função do EHL:

<u>EHL</u>	<u>Tween 85</u>	<u>Span 80</u>
5	2,0	18,0
6	4,8	15,2
7	8,0	12,0
8	10,8	9,2
9	14,0	6,0
10	17,0	3,0
11	20,0	-

* EHL - Equilíbrio Hidrofílico Lipofílico.

** Atlas Chem. Co.

2.11 UTILIZAÇÃO DO "CARNOL" EM LEITE DE BELEZA

2.11.1 Fórmula do leite de beleza (loção O/A)

	<u>Padrão</u>	<u>Teste</u>
Óleo mineral	2,0*	2,0
Ácido esteárico	0,8	0,8
Trietanolamina	0,4	0,4
Monoestearato de glicerila	2,0	2,0
Lauril sulfato de sódio	0,1	0,1
Lanolina	0,4	0,4
Preservativo	0,2	0,2
Água	95,0	95,0
"Carnol"	-	3,0

* = peso em gramas

2.11.2 Técnica de preparação

Adicionar à água trietanolamina, lauril sulfato de sódio e aquecer a 85°C. O restante é pesado e acrescido à fase oleosa, também aquecida a 85°C. Adicionar à fase oleosa à aquosa sob agitação. Homogeneizar.

2.12 UTILIZAÇÃO DO "CARNOL" EM CREME PARA AS MÃOS

2.12.1 Fórmula do creme para as mãos (creme tipo O/A)

	<u>Padrão</u>	<u>Teste</u>
Ácido esteárico	15,3*	15,3
Borax	0,1	0,1
Hidróxido de potássio	0,8	0,8
Preservativo	0,2	0,2
Água	75,0	75,0
"Carnol"	-	3,0

* peso em gramas

2.12.2 Técnica de preparação

Adiciona-se à fase aquosa o borax, hidróxido de potássio e glicerol. Aquecer ambas as fases a 80-85°C e adicionar a fase oleosa à aquosa.

2.13 TESTE COM O PAINEL

Preparou-se o leite de beleza, o creme para as mãos padrão e distribuiu-se aos componentes do painel juntamente com as instruções de uso. Solicitou-se a enumeração das características dos produtos. A partir de uma análise das características mencionadas nesta fase preliminar, preparou-se um questionário que foi entregue juntamente com as amostras. Fez-se também uma ficha de caracterização dos componentes do painel onde constavam: idade, raça, nível de escolaridade e outros dados quando necessários.

Foram entregues sequencialmente a cada componente do painel seis amostras, três do teste e três do padrão.

Cada amostra ficou em mãos de cada membro do painel por aproximadamente sete dias, sendo então substituída pela seguinte, juntamente com o questionário. Cada teste foi feito em separado.

3. RESULTADOS

3.1 Preliminarmente procurou-se fazer um estudo comparativo entre "carnol", cera de carnaúba tipo flor e cera de carnaúba tipo arenosa. Em virtude da complexidade da composição da cera e da possibilidade de existência de substâncias estranhas na cera arenosa, foi feito um fracionamento sequencial baseado nas diferenças de ponto de fusão das várias frações componentes da cera flor, arenosa e "carnol" que se encontram nas Tabelas 1 e 2.

A partir da Tabela 2 foi preparada a Figura 1. Observa-se nela que a partir de 68-70°C toda a cera flor já se solidificou ao passo que a cera arenosa, só se solidifica totalmente quando a temperatura atinge 60 - 62°C. Já com o "carnol" a solidificação total só ocorre a 52-55°C.

3.2 Em vista destas diferenças procedeu-se à cromatografia em camada delgada para verificar se estas diferentes frações apresentariam mobilidade cromatográfica diferenciada.

Os resultados da cromatografia em diferentes fases móveis são apresentadas nas Tabelas 3 e 4.

Colocou-se na placa três toques de uma solução a 0,5% das frações em éter de petróleo P.F. 30-60°C obtendo-se bons resultados, isto é, manchas nítidas sem cau

TABELA 1

Fracionamento sequencial baseado nos pontos de fusão

Intervalo de tem- peratu- ra (°C)	CERA DE CARNAÚBA								"CARNOL"			
	FLOR				ARENOSA							
	amos tra (g)	filtra do (g)	resíduo (g) (%)		amos tra (g)	filtra do (g)	resíduo (g) (%)		amos tra (g)	filtra do (g)	resíduo (g) (%)	
97-95	10,0	8,0	1,9 19,0		10,0	8,3	1,8 18,0		10,0	8,0	1,9 18,0	
84-80	7,9	6,0	1,8 22,8		7,9	6,0	1,8 22,8		7,4	5,9	1,5 20,3	
70-68	5,7	0	5,8 100		6,0	4,1	1,7 41,5		5,9	4,0	1,6 27,1	
62-60	0	0	0 0		4,0	0	3,7 92,5		4,0	1,3	2,2 55,0	
55-52	0	0	0 0		0	0	0 0		1,3	0	1,3 100	

TABELA 2

Porcentagem acumulativa do resíduo em função da tomada de ensaio

Tempera- tura (°C)	CERA FLOR		CERA ARENOSA		"CARNOL"	
	resíduo (%)	acumu- lativa (%)	resíduo (%)	acumu- lativa (%)	resíduo (%)	acumu- lativa (%)
97-95	19,0	19,0	18,0	18,0	18,0	18,0
84-80	18,2	37,2	18,5	36,5	16,6	34,6
70-68	-	100	26,4	62,9	17,7	52,3
60-62	-	-	34,3	97,2	26,2	76,5
55-52	-	-	-	-	23,5	100

FIGURA 1

TABELA 3

Cromatografia em placa, fase móvel n Heptano e ácido acético glacial

Amostra	Fração	Temperatura de Fraciona- mento (°C)	Rf
"Carnol"	Resíduo	60-62	0,0-0,3-1,0
"Carnol"	Filtrado	60-62	0,0-0,3-1,0
"Carnol"	Resíduo	68-70	0,0-0,3-1,0
"Carnol"	Filtrado	68-70	0,0-0,3-1,0
"Carnol"	Íntegro	-	0,0-0,3-1,0

TABELA 4

Cromatografia em placa, fase móvel n Heptano e propanol a 4%

Amostra	Fração	Temperatura de Fraciona- mento (°C)	Rf
"Carnol"	Filtrado	68-70	0,0-0,25-1,0
"Carnol"	Resíduo	68-70	0,0-0,25-1,0
"Carnol"	Resíduo	60-62	0,0-0,25-1,0
"Carnol"	Filtrado	60-62	0,0-0,25-1,0
"Carnol"	Íntegro	-	0,0-0,25-1,0

das. À medida que aumenta o número de toques (a concentração na mancha) começam a aparecer as caudas.

As manchas com aproximadamente 1,0 cm de comprimento com um diâmetro de 0,5 cm, afinam-se nas extremidades. Mostram, sob luz ultra-violeta dois pontos próximos com coloração mais intensa, significando que a mancha sob luz solar deve ser mistura de duas substâncias diferentes com Rf próximos.

3.3 Em virtude da diferença de comportamento do "carnol" em relação à temperatura de solidificação de seus componentes, quando comparado com a cera arenosa e flor, a fração que passou a 68-70°C foi colocada em estufa a 60°C e submetida à filtração. O resíduo (fração 1) e o filtrado (fração 2) tiveram seus índices analíticos determinados (Tabela 5). Além disto foram experimentados em sistemas emulsionados em EHL entre 5 e 11 (Tabela 6).

Como de acordo com o apresentado na Tabela 6 os melhores resultados foram obtidos com a fração 1. Utilizamos esta fração em emulsões com EHL 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11 conforme mostra a Tabela 7.

TABELA 5

Caracterização analítica das frações obtidas em relação ao
"carnol"

Índice	Fração 1	Fração 2	"Carnol"
Iodo	0,75	1,66	1,45
Acidez	0,94	0,89	0,93
Saponificação	4,71	2,73	3,42
Densidade	0,9257	0,9177	0,9284
pH	6,0	6,0	6,2
Ponto de fusão	63°C	60°C	63°C

TABELA 6

Utilização das frações do "carnol" em emulsão

Amostra	EHL			
	5*	7	9	11
Branco	25	15	0	20
"Carnol"	0	0	0	5
Fração 1	0	0	0	6
Fração 2	14	8	0	12

* Volume de água separado em ml

TABELA 7

Comparação do Branco, "Carnol" e Fração 1 no sistema emulsionado proposto

EHL	Branco	"Carnol"	Fração 1
5	15	0	0
6	10	0	0
7	18	0	0
8	1	0	0
9	0	0	0
10	0	0	0
11	21	6	1

3.4 Saponificou-se 400 gramas de cera arenosa II conforme técnica anteriormente descrita, isto é, utilizando-se água à quente e agitação. Verificou-se que não houve separação da cera na parte superior, formando-se uma massa homogênea que absorveu toda água. Através de repetições sucessivas desta técnica, verificou-se que quanto maior a agitação do sistema maior era a incorporação de água pela cera. Submeteu-se a cera arenosa I (primeira amostra) ao mesmo tratamento (maior agitação) verificando-se igual filia à água. A cera de carnaúba arenosa II (segunda amostra) apresentou em relação à arenosa I uma maior filia pela água. A cera tipo flor, mesmo com agitação excessiva, não incorporou água. Outro fator importante foi o modo de adição da água

à cera. Adicionando-se à cera fundida água em ebulição há maior facilidade de incorporação de água pela cera. No caso de se juntar água à cera, aquecendo-se as duas até total fusão da última e com menor agitação, haverá menor absorção de água pela cera. Após a purificação prévia da cera arenosa II, procedeu-se à saponificação, não se obtendo o insaponificado separado mas sim uma pasta homogênea e amarelada.

3.5 Procedeu-se então à caracterização dos índices analíticos das duas amostras de cera conforme Tabela 8.

Constatada a diferença entre os índices analíticos das duas amostras de cera arenosa, foram tentados vários processos para a separação do insaponificado obtido com a cera arenosa II.

3.6 Tentou-se a separação do insaponificado adicionando-se de 15 a 20% de cloreto de sódio às seguintes temperaturas: ambiente, 0-5°C e 80-100°C.

Não havendo separação do insaponificado, procedeu-se da seguinte maneira: adicionou-se de 5 a 30 gramas a mais de cloreto de sódio e 100 ml de água. Aqueceu-se a ebulição por aproximadamente 3 minutos e deixou-se as amostras expostas às temperaturas indicadas na Tabela 9.

Separou-se água em todos os bequers. Na parte superior destes, em alguns casos, formou-se uma massa. Em outros, pequenas partículas se aglomeraram na superfície.

Não se conseguiu, portanto separação do insaponificado com características semelhantes ao "carnol".

As Tabelas 10, 11, 12 e 13 mostram dados relativos à separação de parafina das ceras em estudo.

TABELA 8

Índices analíticos das diferentes amostras de cera arenosa

Índice	Amostra I	Amostra II*
Saponificação	17,06	80,67
Acidez	1,99	18,33
Iodo	4,23	15,23
Densidade	0,959	0,974
Ponto de fusão	80°C	84°C

* Média de três experiências.

TABELA 9

Peso de cloreto de sódio adicionado ao saponificado total

Experiência nº	NaCl (g)	Amostra de cera
1	2	flor
2	2	arenosa
3	5	flor
4	5	arenosa
5	10	flor
6	10	arenosa
7	15	flor
8	15	arenosa
9	20	arenosa
10	25	flor
11	30	arenosa

TABELA 10
Separação da parafina

Amostra cera tipo	T.E. (g)	R-1 (g)	R-2 (g)	T.E.p/Sapon. (g)	R-3 (g)	R-4 (g)
Arenosa I	10	5,9*	4,1	0,1299	1,5508	0,0776
Arenosa I	10	9,8	0,3	0,0642	1,5425	0,0052
Flor	10	8,8	0,8	0,0921	1,4206	0,0340
"Carnol"	10	4,1	6,4	0,1031	1,4717	0,0506
Parafina	10	0,0	9,5	0,2014	1,8150	0,0891

* Média de três experiências T.E. = Tomada de ensaio

R = Resíduo

T.E. p/Sapon. = Tomada de ensaio para saponificação

TABELA 11
Porcentagem de amostra extraída com éter de petróleo
antes da saponificação

Amostra	% de fração solúvel em éter de petróleo
Arenosa I	41
Arenosa II	3
Flor	8
"Carnol"	64
Parafina	95

TABELA 12

Porcentagem da amostra extraída com éter de petróleo
após saponificação

Amostra	Porcentagem
Arenosa I	59,8
Arenosa II	80,9
Flor	41,6
"Carnol"	45,2
Parafina	49,1

TABELA 13

Ponto de fusão °C dos resíduos

Amostra	R-1	R-2	R-3
Arenosa I	75*	58	56
Arenosa II	84	64	56
Flor	81	57	56
"Carnol"	69	55	57
Parafina	-	49	49

R= Resíduo. O número à direita identifica o tipo de resíduo conforme descrito em MATERIAIS E MÉTODOS.

*= Média de três experiências.

Através das Tabelas anteriores, verificou-se ser a porcentagem de material insaponificado um dos responsáveis pela separação do insaponificado. Como na cera, encontramos tanto parafina como álcoois graxos superiores como componentes do insaponificado. Estes foram adicionados às ceras em estudos a fim de correlacionar os insaponificados obtidos com o "carnol" como nos mostra a Tabela 14.

Fez-se tentativas com variação de pH do saponificado a fim de separar o insaponificado (Tabela 15). Após acertar o pH adicionou-se água até o peso total de 50 gramas. Obteve-se os seguintes resultados para:

1. Cera Flor

a) pH inicial 3 acertou-se para:

pH 7-8 houve aglomeração de pequenas partículas na parte superior, aspecto leitoso e estável.

pH 8-9 aspecto leitoso e estável.

pH 9-10 aspecto leitoso, aparentemente mais viscoso que o anterior.

b) pH inicial 4 acertou-se para:

pH 7-8 líquido branco e estável.

pH 8-9 líquido branco mais escuro que em pH 8-9 e instável.

pH 9-10 líquido branco, mais escuro que em pH 8-9 e instável.

Saponificação da cera arenosa e flor, adicionadas de porcentagens variadas de parafina e álcool cetílico

Exp.nº	T.E.	%A II	%F	%P	%AC	%Ins.	P.F.	Obs.nº
1	100	62	-	38	-	120	65	1
2	100	62	-	-	38	-	60	2
3	100	.-	67	33	-	104	63	3
4	100	-	67	-	33	165	63	4
5	35	14	-	86	-	83	53	5
6	40	-	20	80	-	89	63	6
7	40	45	-	55	-	102	62	7
8	40	-	45	55	-	55	58	8
9	100	-	20	80	-	80	57	9
10	100	-	15	85	-	80	54	10
11	100	-	10	90	-	100	-	11
12	100	-	5	95	-	98	54	12
13	100	20	-	80	-	82	53	13
14	100	15	-	85	-	80	53	14
15	100	10	-	90	-	85	54	15
16	100	5	-	95	-	85	53	16

T.E.= Tomada de ensaio

AII= Cera arenosa amostra II

F = Cera flor

P = Parafina

Ac = Álcool cetílico

Inst.= Insaponificado

P.F. = Ponto de fusão do insaponificado °C.

Obs. nº = Observação número:

1. Sólido marrom claro, pouco resistente em relação ao "carnol" anterior.
2. Não separou fração alguma.
3. Sólido amarelo claro, quebradiço.
4. Idem ao anterior.
5. Sólido marrom claro, consistência semelhante ao "carnol".
6. Sólido amarelo claro, consistência semelhante ao "carnol".
7. Sólido amarelo claro, menos consistente que o "carnol".
8. Sólido amarelo esbranquiçado, consistência semelhante ao "carnol".
9. Sólido branco, consistência semelhante à parafina.
10. Sólido branco, ligeiramente amarelado, consistência semelhante à parafina.
11. Sólido branco, consistência semelhante à parafina.
12. Sólido branco, ligeiramente amarelado, consistência semelhante a parafina.
14. Idem ao anterior.
15. Sólido branco, consistência semelhante à parafina.
16. Idem ao anterior.

TABELA 15

Separação de insaponificado por variação de pH

pH	CERA FLOR		CERA ARENOSA	
	ml HCl adicionado	Rendimento (g)	ml HCl adicionado	Rendimento (g)
3	77	5,4	78	2,6
4	75	2,0	73	(4)
5	71	(1)	70	(5)
6	67	(2)	66	(6)
7	60	(3)	56	(7)

(1) = pequenos grânulos, dispersos em água, líquido, estável.

(2) = aspecto homogêneo, líquido, pouco viscoso, estável.

(3) = aspecto mais homogêneo e mais viscoso em relação ao anterior, estável.

(4) = pequenos grânulos, homogêneo, disperso em água, estável.

(5) = aspecto pouco homogêneo, estável.

(6) = aspecto pouco granuloso, homogêneo, estável.

(7) = pequenos grânulos, estável e mais viscoso em relação a 4,5 e 6.

c) pH inicial 6 acertou-se para:

pH 7-8 líquido cor bege, estável.

pH 8-9 líquido cor bege, mais escuro que em
pH 7-8 e estável.

pH 9-10 líquido cor bege, mais escuro que
em pH 8-9 e estável.

d) pH inicial 7 acertou-se para:

pH 7-8 líquido cor bege, estável.

pH 8-9 líquido cor bege, mais escuro e mais
viscoso que em pH 7-8 e estável.

pH 9-10 líquido cor bege, mais escuro e
mais viscoso que em pH 8-9, estável.

2. Cera Arenosa

a) pH inicial 3 acertou-se para:

pH 7-8 líquido cor bege, estável.

pH 8-9 líquido cor bege, mais escuro e mais
viscoso que em pH 7-8 e estável.

pH 9-10 líquido cor bege, mais escuro e mais
viscoso que em pH 8-9 e estável.

b) pH inicial 4 acertou-se para:

pH 7-8 líquido marrom claro, estável.

pH 8-9 idem ao anterior porém mais escuro,
viscoso e estável.

c) pH inicial 5 acertou-se para:

pH 7-8 idem ao anterior porém mais escuro.

pH 8-9 idem ao anterior porém mais escuro.

pH 9-10 idem ao anterior porém mais escuro.

d) pH inicial 6 acertou-se para:

pH 7-8 líquido marrom claro, pouco estável.

pH 8-9 idem ao anterior.

pH 9-10 idem ao anterior.

e) pH inicial 7 acertou-se para:

pH 7-8 líquido marrom claro, pouco estável, com deposição de sólido no fundo do bēquer.

pH 8-9 idem ao anterior.

pH 9-10 idem ao anterior.

A fim de se caracterizar a porcentagem de parafina que deve ser adicionada às ceras flor e arenosa, para facilitar a separação do insaponificado e verificar qual deles apresenta-se mais semelhante ao "carnol", apresentamos estes dados nas Tabelas 16 e 17.

A cera flor, adicionada de 20 e 30% de parafina, não apresentou separação do material insaponificado, assim como a cera arenosa adicionada de 55% de parafina.

TABELA 16

Índices analíticos dos insaponificados de cera de carnaúba
com porcentagens variáveis de parafina

amostra	%parafina	pH	PF	IA	II	IS	Densidade	Rendimento	Rf
F	40	6,9	63	0	3,71	0	0,932	52,0	0,2-0,35-0,9
F	45	7,1	70	0	4,80	0	0,935	56,0	0,2-0,35-0,9
F	50	7,6	68	0	3,75	0	0,933	41,0	0,3-0,58-0,96
F	55	7,2	66	0	2,91	0	0,928	32,0	0,2-0,35-0,9
F	60	7,3	62	0	4,97	0	0,932	56,8	0,3-0,58-0,96
F	70	7,4	60	0	3,23	0	0,928	64,5	0,3-0,58-0,96
F	80	7,4	61	0	1,72	0	0,947	78,5	0,3-0,58-0,96
F	85	7,2	61	0	1,45	0	0,922	81,5	0,3-0,60-0,98
F	90	6,9	59	0	1,13	0	0,928	86,5	0,32-0,6-0,98
A	50	-	-	-	-	-	-	-	-
A	55	6,9	73	0	2,57	0	0,946	29,0	0,2-0,35-0,9
A	60	6,9	61	0	2,41	0	0,932	45,5	0,42-0,69-0,98
A	70	7,0	65	0	1,65	0	0,928	56,0	0,38-0,65-0,96
A	80	7,6	61	0	1,74	0	0,925	73,5	0,45-0,7-0,98
A	85	6,8	61	0	1,30	0	0,917	67,0	0,33-0,63-0,95
A	90	7,1	60	0	1,36	0	0,915	87,5	0,33-0,63-0,95
A	-	5,6	83	14	13,45	79,5	0,971	-	0,1-0,2-0,45- 0,68-0,7-0,8- 0,9-0,98
F	-	5,9	80	12	11,83	61,5	0,977	-	0,1-0,2-0,3- 0,6-0,8-0,98
C	-	6,7	64	0	2,26	0	0,951	-	0,2-0,33-0,6- 0,98
P	-	5,9	59	0	0,52	0	0,951	-	0,98
PS	-	6,7	58	0	0,48	0	0,925	98,5	0,98

Tomada de ensaio= 100gramas(total). PF.= ponto de fusão

IA= Índice de acidez. II= Índice de iodo.

IS= Índice de saponificação. A= Cera arenosa remessa II

F= Cera flor. C= "Carnol" P= Parafina. PS= parafina saponificada

A porcentagem de NaOH variou conforme a quantidade de cera usada segundo a técnica já indicada.

Descrição dos insaponificados indicados na Tabela 16.

Sendo:

F = Insaponificado obtido a partir da cera flor.

A = Insaponificado obtido a partir da cera arenosa II.

O número à direita da letra significa a porcentagem de parafina adicionada.

F 40 = Cor amarelo esbranquiçado, consistência semelhante ao "carnol".

F 45 = Cor bege, consistência cerosa.

F 50, F 60 e F 70 = Cor amarelo claro, consistência semelhante ao "carnol".

F 80 = Cor branca amarelada, consistência semelhante à parafina.

F 90 = Cor branca ligeiramente amarelada, consistência semelhante à parafina.

A 55 = Cor marrom claro, consistência semelhante ao "carnol".

A 60 = Cor marrom claro, consistência semelhante ao "carnol".

A 70 = Cor amarelo claro, consistência semelhante ao "carnol".

A 70 = Cor bege, consistência semelhante ao "carnol".

A 85 e A 90 - Cor branca ligeiramente amarelada, consistência semelhante à parafina.

PS = Parafina saponificada, cor amarelo claro, consistência semelhante à parafina.

pela Tabela 16 verificou-se que a cera flor, adicionada de 45% de parafina e a cera arenosa, acrescida de 55%, foram as que apresentaram índice de iodo e ponto de fusão mais altos, indicando que estas amostras apresentam maior quantidade de material extraído da cera original.

A cera arenosa com 55% de parafina está no limite de separação do insaponificado. Para maior segurança no processo utilizou-se, em um sistema emulsionado padrão, cera arenosa adicionada de 57% de parafina.

Após saponificação pela técnica já descrita e com níveis de agente saponificante (Tabela 18), obtve-se os rendimentos que constam da Tabela 19.

3.7 Usou-se 3% dos insaponificados obtidos, em sistema emulsionado. As experiências foram feitas em triplicata (Tabelas 20 e 21), para se verificar a estabilização do sistema. Na Tabela 22 encontram-se os resultados obtidos de emulsões não adicionadas de material insaponificado das ceras em estudo, em relação à instabilidade do sistema.

TABELA 17

Variação da quantidade de insaponificado em função da
porcentagem de parafina (insaponificado/% parafina)

% P	Insaponificado/% de parafina		
	AII	F	P
50	-	82	-
60	92	95	-
70	80	93	-
80	93	99	-
85	79	96	-
90	98	97	-
100	-	-	99

AII = cera arenosa amostra II

P = Parafina

F = Cera flor

TABELA 18

Quantidade de saponificante usado

Amostra (10,0g)	I.S. (mg/g)	Agente Saponificante			
		NaOH	KOH	Borax	Uréia
Cera flor	78	54	78	223	42
Cera arenosa II	80	55	80	229	43

I.S. = Índice de saponificação médio

TABELA 19

Rendimento dos Insaponificados

Cera	Parafina (%)	Tomada de ensaio(g)	Rendimento (%)
Flor	45	200	59
Flor	45	300	26
Flor	45	300	40
Arenosa	57	300	33
Arenosa	57	600	42

TABELA 20

Emulsões adicionadas de F 45 como agente estabilizante

EHL	Experiências nº									Média
	1			2			3			
	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	
5	0 ^S	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	10	5	4	0	0	0	2,1
7	2	2	2	7	7	8	18	18	18	8,3
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	0,5 [*]	0,5 [*]	0,5 [*]	14 [*]	12 [*]	8 [*]	20 [*]	20 [*]	20 [*]	10,6 [*]
10	0	0	0	1 [*]	2 [*]	1 [*]	5 [*]	5 [*]	5 [*]	2,1 [*]
11	13 [*]	13 [*]	13 [*]	6 [*]	2 [*]	3 [*]	7 [*]	5 [*]	6 [*]	7,6 [*]

F45= Cera flor adicionada de 45% de parafina.

S = Volume de água separado em ml.

* = Separação intermediária.

TABELA 21

Emulsões adicionadas de cera arenosa contendo 57% de parafina
como agente estabilizante

EHL	Experiências nº									Média
	1			2			3			
	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	
5	0 ^S	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	0	0	0	12	20	18	0	0	0	3,5
8	0	0	0	20	20	17	3 [*]	3 [*]	3 [*]	7,3
9	15 [*]	13 [*]	14 [*]	0,5	0	0	0	0	0	4,7
10	5 [*]	5 [*]	5 [*]	20 [*]	17 [*]	17 [*]	18	18	12	11,3
11	5	5	5	5	13 [*]	4	23	24	24	12,0

S Volume de água separado em ml

* Separação intermediária

TABELA 22

Emulsões não adicionadas de agente estabilizante

EHL	Experiências nº															Média
	1			2			3			4			5			
	1A	1B	1C	2A	2B	2C	3A	3B	3C	4A	4B	4C	5A	5B	5C	
5	24	24	24	28	27	27	25	24	25	30	29	29	25	24	24	24,2
6	18	18	18	30	30	30	24	25	25	24	25	25	25	24	24	22,6
7	7	7	7	7	7	7	3	3	3	7	7	7	9	7	7	6,3
8	0	0	0	3	3	3	0	0	0	3	2	2	0	0	0	1,1
9	0	0	0	0	0	0	0	1	0,5	0	0	0	0,5	0,5	0	0,2
10	5*	5*	5*	10*	10*	10*	11*	13*	12*	0	0	0	12*	13*	11*	7,8*
11	30	30	30	26	26	26	30*	30*	30*	19	20	20	15	14	15	24,1

S = Volume de água separado em ml.

* = Separação intermediária.

3.8 Análise de Variância. Os resultados apresentados nas Tabelas 20, 21 e 22 foram submetidos à análise de variância. Foi usado o método proposto por BROOKS et al. (7). A Figura 2 apresenta exemplo típico do tratamento dos dados segundo o método utilizado, onde:

n = número de observações por grupo (A, B e C)

k = número de grupos (1, 2 e 3)

T = total para cada grupo

G = total geral

G^2/kn (FC) = fator de correção

$\Sigma x^2 - FC$ = soma total de grupos

$1/n \Sigma T^2 - FC$ = soma dos quadrados entre grupos

5-6 = erro da soma dos quadrados pela substituição

$n\sigma^2 = 1/k - 1(1/n \Sigma T^2 - FC)$ = quadrado médio entre grupos

$\sigma^2 = 1/k(n-1) (\Sigma x^2 - 1/n \Sigma T^2)$ = quadrado do erro médio

Os resultados mais significativos obtidos destes dados constam da Tabela 24 e do Gráfico 1.

Na Tabela 25, para fins comparativos com a anterior, temos dados relativos do "carnol" e branco e o Gráfico II referente à Tabela 25.

FIGURA 2

Matriz usada para determinação de significância de variabilidade

Amostra =

	1	2	Total
A			
B			
C			
Total			

$$K = 2$$

$$n = 3$$

$$G =$$

$$T =$$

$$F C = \frac{G}{K n}$$

$$\Sigma x^2 = F C =$$

$$\frac{1}{n} \Sigma T^2 - F C =$$

Fonte de Variação	Grau de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado Médio
Grupo	$K = 1$	$\frac{1}{n} \Sigma T^2 - F C$	$\frac{1}{n} \Sigma T^2 - F C / K - 1$
Erro experimental	$K (n - 1)$	$\Sigma x^2 = \Sigma \frac{1}{n} \Sigma T^2$	$\Sigma x^2 = \frac{1}{n} \Sigma T^2 / K (n - 1)$

$$F = \frac{\frac{1}{n} \Sigma T^2 - F C / K - 1}{\Sigma x^2 - \frac{1}{n} \Sigma T^2 / K (n - 1)}$$

TABELA 23

Média dos resultados mais significativos apresentados no
item anterior

EHL	F 45	A 57	Branco
5	0*	0*	25,9 ^s
6	0	0	24,4
7	4,7	0	6,3
8	0	1,5	1,1
9	15,7	0	0,2
10	0,7	16,0	7,8
11	4,8	15,5	24,1

* = Volume de água separado em ml, média de 2 experiências.

s = Volume de água separado em ml, média de cinco experiências.

F 45 = Cera flor adicionada de 45% de parafina.

A 57 = Cera arenosa II adicionada de 57% de parafina.

TABELA 24

Resultados obtidos para o "carnol" e o branco em
experiências anteriores

EHL	"Carnol "	Branco
5	0	20
6	0	24
7	4	14
8	0	15
9	0	2
10	0	10
11	10	24

GRÁFICO I

MÉDIA DOS RESULTADOS MAIS SIGNIFICATIVOS
DA TABELA 25.

GRÁFICO II

RESULTADOS OBTIDOS PARA O "CARNOL" E O BRANCO
EM EXPERIÊNCIAS ANTERIORES

3.9 Procedeu-se à otimização do agente saponificante a ser utilizado. Os níveis inicialmente propostos foram baseados nos índices de saponificação das ceras em estudo, sendo o nível menor baseado em um índice de saponificação e o maior o dobro da quantidade acima. A correlação destes índices com os diferentes agentes saponificantes são apresentados na Tabela 18.

Através da saponificação conforme indicado na Tabela 18, obteve-se os seguintes aspectos para os insaponificados:

1. Para a cera arenosa II

a) Com uréia - Formou-se um líquido viscoso de cor esverdeada e um precipitado preto também esverdeado, massa sólida cerosa, cujo rendimento foi de 10,0 gramas.

b) Com borax - Formou-se um líquido bege pouco mais viscoso que o formado pela uréia e um precipitado marrom escuro de aspecto arenoso, cujo rendimento foi de 13,0 gramas.

c) Com hidróxido de potássio - Formou-se uma massa homogênea de cor bege escuro e mais consistente que a obtida com hidróxido de sódio.

d) Com hidróxido de sódio - Formou-se uma massa homogênea, cor bege claro e de consistência bastante macia.

2. Para a cera flor

a) Com uréia - Formou-se um líquido esbranquiçado e viscoso e um precipitado também esbranquiçado, cujo rendimento foi de 12 gramas.

b) Com borax - Formou-se um líquido viscoso de cor rosa, com boa quantidade sólido em pequenos grãos e uma parte sólida de cor rosa que ficou depositada no fundo do bequer, cujo rendimento foi de 5,0 gramas.

c) Com hidróxido de potássio e sódio. Apresentaram após saponificação uma massa homogênea, mais clara que a obtida pela cera arenosa, mas com as mesmas características da obtida na arenosa.

Padronizamos usar a cera flor acrescida de 45% de parafina e a arenosa com 57%; estes mesmos teores serão mantidos padrões para a otimização dos agentes saponificantes.

Inicialmente saponificou-se as ceras em estudo com borax nos níveis descritos e baseados nos índices de saponificação das ceras em estudo; estes resultados estão apresentados na Tabela 25.

TABELA 25

Condições de saponificação e características do insaponificado obtidas com borax

Amostra	%borax	Saponificação Tempo (h)	Tempe- ratura °C	pH Saponif.	bege	Rendi- mento (g)	PF* °C	Consistência
A	35	2	80	8	bege	61	82	parte ceracea, parte granulosa
F	35	2	80	8	bege	52	78	idem
F	15	2	80	7-8	bege escuro	56	81	idem
A	15	2	80	7-8	marrom escuro	63	82	idem
F	35	2	70	7-8	areia	86	81	grânulos
A	35	2	70	7-8	marrom café	85	82	parte ceracea, parte granulosa
F	15	2	70	7-8	bege escuro	71	81	idem
A	15	2	70	7-8	marrom café	87	82	idem
F	35	1	80	7-8	marrom escuro	82	80	idem
A	35	1	80	7-8	marrom café	77	80	idem
F	15	1	80	7-8	marrom claro	87	80	idem
A	15	1	80	7-8	marrom café	85	80	idem
F	35	1	70	7-8	bege	85	81	granulosa
A	35	1	70	7-8	marrom café	85	81	parte ceracea, parte granulosa
F	15	1	70	7-8	marrom	73	81	idem
A	15	1	70	7-8	marrom	80	81	idem

* Média de três experiências.

Os resultados do ponto de fusão da Tabela 25 se mostraram próximos ao da cera íntegra. Como o insaponificado obtido não apresentou semelhança alguma com o anteriormente obtido com outros agentes saponificantes, verificou serem estes níveis estabelecidos não convenientes. Consequentemente os níveis para os outros agentes saponificantes serão estabelecidos por ensaios prévios como mostram as Tabelas 26 e 27.

TABELA 26

Análise prévia da saponificação com hidróxido de potássio

% KOH	P.F. (°C)	
3	71-74	71-74
7	72-75	72-73
10	70	69
20	69	69
30	72	73
40	71	68

P.F. = ponto de fusão

TABELA 27

Porcentagem de uréia usada e ponto de fusão °C do insaponificado obtido com cera de carnaúba arenosa sendo a tomada de ensaio de 100 gramas

% uréia	Ponto de fusão (°C)			Rendimento (g)
0	78	79	80	-
5	79	79	81	9,2
10	79	79	80	9,0
15	80	80	80	9,6
20	79	79	79	9,5
25	79	80	80	9,5

A Tabela 28 apresenta dados obtidos pelo ensaio prévio com uréia.

Com os resultados obtidos verificou-se uma similaridade dos pontos de fusão, da amostra original e dos insaponificados, mostrando que não ocorrera saponificação. Para nos certificarmos desta conclusão fez-se novamente o mesmo ensaio e sujeitou-se novamente o insaponificado anterior obtido do tratamento com 25% de uréia 25 (2x) à nova saponificação. (Tabela 29).

TABELA 28

Porcentagem de uréia usada e ponto de fusão do
insaponificado obtido com a cera arenosa

T.E.(g)	% uréia	Ponto de fusão (°C)			Rendimento(g)
10	5	80	80	80	8,0
10	10	79	80	80	8,5
10	15	80	81	80	7,5
10	20	80	80	80	8,5
10	25	79	80	81	8,5
8	25(2x)	81	81	81	6,0

T.E. = Tomada de ensaio

TABELA 29

Ponto de fusão das ceras acrescidas de parafina usadas
para a saponificação e ceras originais

Cera	% Parafina	Ponto de fusão (°C)		
Arenosa	57	80	79	80
Flor	45	78	78	78
Arenosa	-	83	84	84
Flor	-	80	80	80
"Carnol"	-	64 ⁽¹⁾		
Parafina	-	59 ⁽¹⁾		

(1) Dados obtidos em trabalhos anteriores.

As características dos insaponificados, obtidos nos níveis estabelecidos pela análise prévia com os outros agentes saponificantes propostos, constam das Tabelas 30 e 31.

3.10 A fim de se testar o produto em sistemas cosméticos emulsionados, propôs-se a utilização deste em emulsão fluída leite de beleza e emulsão sólida creme para as mãos.

Os produtos adicionados de "carnol" foram testados por um painel com aproximadamente trinta pessoas. Forneceu-se a cada componente seis amostras de acordo com programação individual previamente estabelecida.

Os dados sobre os componentes do painel e a distribuição das amostras em teste e padrão constam das Tabelas 32 e 33.

O teste aplicado foi do tipo cego, onde os componentes do painel não tinham conhecimento de quantas amostras estavam sendo testadas e se havia ou não repetição das amostras. Para evitar comparação entre as amostras entregues só se entregava uma amostra nova após o recolhimento do restante da anterior juntamente com o questionário preenchido.

O questionário a ser oferecido ao panel foi proposto através do próprio painel. Inicialmente ofereceu-se uma das amostras e pediu-se que os componentes a usasse e marcassem em uma folha cinco itens a respeito de

TABELA 30

Condições de saponificação com hidróxido de potássio e
característica do insaponificado obtido

Nº	Amo- stra	Saponificado			Cor	Insaponificado			Consis- tência
		%KOH	Tempo (h)	Tempera- tura °C		Rendi- mento (g)	PF* (°C)		
1	A	20	2	80	amarelo claro	—	51,5	72	cerosa
2	F	20	2	80	amarelo es- branq. **		41,0	72	cerosa
3	A	10	2	80	amarelo claro		53,0	74	cerosa
4	F	10	2	80	amarelo claro		45,0	73	cerosa
5	A	20	2	70	amarelo claro		30,5	73	cerosa
6	F	20	2	70	amarelo esbranq.		30,0	73	cerosa
7	A	10	2	70	amarelo claro		41,5	74	cerosa
8	F	10	2	70	amarelo claro		53,5	75	cerosa
9	A	20	1	80	amarelo claro		35,0	75	cerosa
10	F	20	1	80	amarelo esbranq.		37,5	73	cerosa
11	A	10	1	80	bege		39,0	73	cerosa
12	F	10	1	80	amarelo esbranq.		46,0	73	cerosa
13	A	20	1	70	amarelo esbranq.		30,5	73	cerosa
14	F	20	1	70	amarelo esbranq.		31,5	73	cerosa
15	A	10	1	70	bege		43,5	74	cerosa
16	F	10	1	70	amarelo claro		38,5	73	cerosa
* média de 3 experiências					** amarelo esbranquiado				

TABELA 31

Condições de saponificação com hidróxido de sódio e características do insaponificado obtido

Nº	Amostra	Saponificado			Insaponificado			
		%NaOH	Tempo (h)	Temperatura °C	Cor	Rendimento (g)	PF* (°C)	Consistência
1	A	35	2	80	marrom claro	76	86 ^s	sólido friável
2	F	35	2	80	amarelo claro	33	73	cerosa
3	A	25	2	80	marrom claro	58	89 ^s	sólido friável
4	F	25	2	80	amarelo claro	42	74	cerosa
5	A	35	2	70	marrom claro	78	88 ^s	sólido friável
6	F	35	2	70	bege	33	73	cerosa
7	A	25	2	70	-	-	-	-
8	F	25	2	70	amarelo claro	42	73	cerosa
9	A	35	1	80	marrom claro	87	86 ^s	sólido friável
10	F	35	1	80	bege	35	73	cerosa
11	A	25	1	80	amarelo claro	42	74	cerosa
12	F	25	1	80	amarelo esbranq.	38	73	cerosa
13	A	35	1	70	amarelo claro	40	72	cerosa
14	F	35	1	70	amarelo claro	40	73	cerosa
15	A	25	1	70	marrom	39	75	cerosa
16	F	25	1	70	amarelo claro	38	73	cerosa

* Média de três experiências s ponto de fusão não muito nítido

TABELA 32

Característica dos componentes do painel para o leite de
beleza e sequência das amostragens

Comp. Nº	Amostras 1 2 3 4 5 6						Idade	Cor	Grau Instr.	Uso Cosm.	Prob. Pele	Tipo de pele
1	T	P	T	P	T	P	26	Br	Su	Sim	Sim	Oleosa
2	P	P	T	T	T	P	40	Br	Su	Sim	Não	Seca
3	P	P	P	T	T	T	28	Br	Su	Sim	Não	Mista
4	P	P	T	T	P	T	51	Br	Su	Não	Não	Seca
5	P	P	T	P	T	T	34	Pt.	Pr	Não	Não	Oleosa
6	P	T	P	T	P	T	27	Br	Su	Sim	Não	Mista
7	P	T	P	P	T	T	30	Br	Su	Sim	Não	Oleosa
8	T	P	T	T	P	P	26	Br	Su	Sim	Sim	Oleosa
9	P	T	T	P	T	P	22	Br	Sec	Sim	Não	Seca
10	T	T	P	P	T	P	26	Br	Su	Não	Não	Normal
11	P	T	T	P	P	T	32	Br	Su	Não	Não	Mista
12	T	T	P	T	P	T	28	Br	Su	Sim	Não	Mista
13	T	T	P	P	P	T	25	Br	Su	Não	Não	Normal
14	T	P	T	P	P	T	23	Pt	Pr	Sim	Não	Normal
15	T	P	T	T	T	P	34	Br	Su	Sim	Não	Oleosa
16	T	P	P	P	T	T	37	Br	Sec	Sim	Não	Oleosa
17	T	P	P	T	P	T	25	Pt	Sec	Não	Não	Seca
18	P	T	T	T	P	P	25	Br	Su	Sim	Não	Oleosa
19	T	T	T	P	P	P	37	Br	Sec	Não	Não	Seca
20	P	P	T	T	P	T	25	Br	Pr	Não	Não	Oleosa
21	P	T	P	T	P	T	29	Br	Pr	Sim	Não	Normal
22	P	P	P	T	T	T	55	Br	Sec	Sim	Não	Normal
23	T	P	P	T	T	P	31	Br	Su	Sim	Sim	Oleosa
24	P	P	T	P	T	T	30	Br	Su	Sim	Não	Oleosa
25	P	T	P	P	T	T	30	Br	Su	Sim	Não	Seca
26	P	T	P	T	T	P	22	Br	Sec	Sim	Não	Oleosa
27	T	P	P	T	P	T	25	Br	Su	Não	Não	Seca

T= Teste P= Padrão Br= Branca Pt= Preta P= Padrão
Su= Superior Pr= Primário Sec= Secundário

Caracterização do painel para o creme para as mãos

Comp. Nº	1	2	3	4	5	6	Idade	Grau Instr.	Raça
1	T	P	T	P	T	P	34	Pr	Preta
2	P	P	P	T	T	T	51	Su	Branca
3	P	P	T	T	T	P	40	Su	Branca
4	P	P	T	T	P	T	26	Su	Branca
5	P	P	T	P	T	T	35	Sec	Amarela
6	P	T	P	T	T	P	28	Su	Branca
7	P	T	P	T	P	T	26	Su	Amarela
8	P	T	P	P	T	T	27	Sec	Branca
9	T	P	P	T	T	P	56	Pr	Branca
10	T	P	P	T	P	T	34	Su	Branca
11	T	P	P	P	T	T	26	Su	Branca
12	T	T	T	P	P	P	32	Su	Branca
13	P	T	T	T	P	P	23	Pr	Preta
14	T	P	T	T	P	P	22	Pr	Branca
15	T	T	P	T	P	P	22	Sec	Preta
16	P	T	T	P	T	P	26	Su	Branca
17	T	P	T	T	T	P	26	Su	Branca
18	T	T	P	P	T	P	29	Su	Branca
19	P	T	T	P	P	T	27	Su	Branca
20	T	P	T	P	P	T	36	Pr	Preta
21	P	P	P	T	T	T	22	Sec	Branca
22	P	P	T	T	T	P	44	Su	Branca
23	P	P	T	T	P	T	31	Su	Branca
24	P	P	T	P	T	T	25	Pr	Branca
25	P	T	P	T	T	P	30	Su	Branca
26	P	T	P	T	P	T	21	Sec	Branca
27	P	T	P	P	T	T	33	Sec	Preta
28	T	P	P	T	T	P	22	Sec	Branca
29	T	P	P	T	P	T	26	Sec	Branca
30	P	T	P	T	P	T	26	Sec	Branca
31	T	T	P	P	P	T	27	Su	Branca

T= Teste

P= Padrão

Pr= Primário

Sec= Secundário

Su= Superior

características importantes para o tipo de produto em questão. A partir destas informações elaborou-se os questionários, os quais constam das Figuras 3 e 4 e das Tabelas 34, 35 e 36 juntamente com as respostas obtidas. É importante ressaltar que os testes de leite de beleza e creme para as mãos não foram feitos concomitantemente.

Formulário distribuído com as amostras de leite de beleza

Marque com um X em cada item a alternativa que mais lhe convier

Característica do Produto	SIM	Não	Um pouco
Espalha bem			
Amacia e suavisa a pele			
Deixa a pele aveludada			
Deixa a pele áspera			
É refrescante			
É fácil de aplicar			
Mantém a umidade natural da pele			
É bem absorvido pela pele			
É penetrante			
Remove bem a maquilagem			
É hidratante			
Deixa a pele normal			
Deixa a pele seca			
Deixa a pele oleosa			
Clareia a pele			
É irritante à pele			
Deixa a pele vermelha			
Arde			
Coça			
Irrita os olhos			
Descama a pele			
Provoca aparecimento de cravos e espinhas			
Consistência	duro	Limpeza	superficial
	mole		profunda
	boa		
Quantas vezes usou o produto	1-3		
	3-6		
	6-9		
	+ 9		
NOME		Bloco =	B=

FIGURA 4

Formulário distribuído com as amostras de creme para as mãos

Laboratório de Tecnologia de Cosméticos - Dept. Farmácia USP
CREME PARA AS MÃOS

1. Aspecto do creme - ressecado () oleoso () cremoso ()
2. Espalha - bem () mal ()
3. Consistência - boa () ruim ()
4. Penetração ou absorção - boa () ruim ()
5. Ação lubrificante - boa () ruim ()
6. Deixa a mão - macia () não altera () áspera ()
7. Deixa a mão - normal () seca () oleosa ()
8. Deixa a mão úmida - não () sim ()
9. "Enrola" ao ser aplicado - não () sim ()
10. É hidratante - sim () não ()
11. Protege as mãos - sim () não ()
12. Arde - não () sim ()
13. Coça - não () sim ()
14. Avermelha - não () sim ()
15. Irrita - não () sim ()

Faça uma avaliação do creme recebido atribuindo uma nota de 1 a 5, de acordo com o seguinte critério, em comparação com os cremes de mãos usuais do mercado.

Nota	Aspecto	Funcionalidade
1	muito pior	muito pior
2	pior	inferior
3	igual	igual
4	melhor	melhor
5	muito melhor	muito melhor

ASPECTO

FUNCIONALIDADE

Caso voce tenha um comentário extra a fazer, faça-o no espaço abaixo:

Observações:

NOME: BLOCO

TABELA 34

Porcentagem de respostas obtidas com o painel do leite
de beleza

Ítem das Características do Produto	Padrão			Teste		
	S	N	UP	S	N	UP
Espalha bem	91	5	4	96	2	2
Amacia e suavisa a pele	44	8	48	52	6	42
Deixa a pele aveludada	11	52	36	22	35	43
Deixa a pele áspera	11	82	27	5	83	12
É refrescante	45	27	27	51	20	29
É fácil de aplicar	89	7	4	84	10	6
Mantém a umidade natural da pele	59	16	25	63	7	29
É bem absorvido pela pele	71	6	24	66	4	16
É penetrante	50	9	40	46	8	46
Remove bem a manquilagem	55	7	37	50	13	38
É hidratante	54	2	27	59	18	22
Deixa a pele normal	71	17	11	67	17	15
Deixa a pele seca	45	51	4	11	82	6
Deixa a pele oleosa	43	40	15	19	71	10
Clareia a pele	46	35	19	15	67	17
É irritante à pele	29	63	7	13	86	2
Deixa a pele vermelha	25	73	2	0	100	0
Arde	30	64	6	6	94	0
Coça	28	68	4	4	94	2
Irrita os olhos	25	68	7	2	94	4
Descama a pele	22	66	9	2	92	6
Provoca aparecimento de cravos e espinhas	4	92	4	7	89	4
Consistência	duro	Teste = 0 Padrão = 0		Limpeza	Superficial	Teste=78 Padrão=22
	mole	Teste = 82 Padrão = 82			Profunda	Teste=22 Padrão=16
	boa	Teste = 18 Padrão = 18				
S= Sim	N= Não	UP= Um pouco				

TABELA 35

Porcentagem de respostas obtidas pelo painel para o teste de
creme para as mãos com e sem "carnol"

Ítems	Opção	Padrão	Teste
1. Aspecto do creme	ressecado	8,99	11,49
	oleoso	6,74	6,90
	cremoso	77,53	79,31
2. Espalha	bem	91,01	83,91
	mal	5,61	13,79
3. Consistência	boa	94,38	89,66
	ruim	4,49	6,90
4. Penetração ou absorção	boa	83,15	72,41
	ruim	11,24	25,29
5. Ação lubrificante	boa	64,04	56,32
	ruim	31,46	35,63
6. Deixa a mão	macia	42,70	37,93
	não altera	37,08	39,08
	áspera	14,41	16,09
7. Deixa a mão	normal	66,29	56,32
	seca	20,22	27,59
	oleosa	7,87	6,90
8. Deixa a mão úmida	Sim	79,78	71,26
	Não	17,98	26,44
9. Enrola ao ser aplicado	Não	61,80	40,23
	Sim	34,83	58,62
10. É hidratante	Sim	56,18	57,47
	Não	31,46	36,78
11. Protege as mãos	Sim	64,05	71,26
	Não	22,47	29,89
12. Arde	Não	97,75	97,70
	Sim	1,12	3,30
13. Coça	Não	97,75	96,55
	Sim	1,12	3,45
14. Avermelha	Não	97,75	96,55
	Sim	1,12	3,45
15. Irrita	Não	97,75	97,70
	Sim	1,12	2,30

TABELA 36

Média das notas gerais obtidas pelo painel

	Padrão	Teste
Aspecto	3,3	3,2
Funcionalidade	3,0	2,8

4. DISCUSSÃO

4.1 O fracionamento sequencial (Tabela 1) mostrou ser o "carnol" composto de duas frações diferentes: uma fração que se funde entre 60-62°C e outra que permanece sólida a esta temperatura.

Fez-se cromatografia em placa (Tabelas 3 e 4) das diferentes frações, obtendo-se como já se esperava Rf que provavelmente correspondem aos álcoois graxos e parafina. Através do exame destas placas sob luz ultra-violeta, verificou-se que as manchas cujos Rf foram 0,24 e 0,30 apresentam-se como dois pontos de maior concentração; sob luz solar apresentam-se como um só ponto. Este fato nos leva a pensar na probabilidade da separação dos diferentes álcoois graxos destas frações em estudo. Pela análise dos índices analíticos (Tabela 5) verificou-se que se tratam de frações diferentes; a fração 1 apresentou um índice de iodo bem mais baixo em relação ao "carnol" e a fração 2 um índice de iodo um pouco mais alto. A fração 1 é portanto, mais resistente à rancificação do que o "carnol" e a fração 2. Os índices de acidez e saponificação são coerentes entre si, pois encontramos maior índice de acidez e saponificação para a fração 1 e menor índice para a fração 2 em relação ao "carnol".

Através da separação em água das emulsões adicionadas da fração 1 verificou-se ser esta fração melhor estabilizante que o "carnol".

4.2 Não foi possível a obtenção de "carnol" a partir da nova amostra de cera de carnaúba. Na purificação inicial a cera absorveu toda água utilizada. Esta incorporação de água aumenta quando há maior agitação e quando a cera e a água são levadas à fusão separadamente. Isto explica-se, pois ao fundirmos a cera separadamente da água, esta atinge uma temperatura bem mais alta. Quando esta cera é adicionada de água, a agitação favorece o cisalhamento das partículas. Ocorre um aumento da superfície de contacto, existindo grande probabilidade de se formar uma emulsão, ao passo que se adicionarmos a cera à água e as fundirmos juntas, o teor energético do sistema será menor. Submetendo-se o sistema a baixa agitação, a probabilidade de formar emulsão é menor.

O fato de não se ter conseguido a separação do "carnol" a partir desta nova amostra de cera, pode ser explicado através da análise comparativa de seus índices analíticos em relação a amostra anterior (amostra 1). Esta nova amostra de cera (amostra 2) apresenta índices analíticos (Tabela 8) semelhantes aos obtidos com a cera flor, da qual também não é possível extrair o insaponificado. A discrepância dos índices de saponificação da cera arenosa I, bem mais rica em material insaponificável, justificaria a maior facilidade para se proceder à extração do insaponificado. A cera arenosa I deve ser rica em álcoois graxos de cadeia longa ou impurificada com grande quantidade de parafina.

4.3 Em virtude da possível presença de parafina na cera de carnaúba tipo arenosa, procedeu-se à extração da parafina nas várias amostras de cera para verificar, comparativamente, a porcentagem de parafina existente em cada amostra.

Através da primeira extração com éter de petróleo, (R_2 Tabela 10) verificou-se que a determinação do teor de insaponificado existente nas amostras apresenta um erro de pelo menos 5%, pois a extração da parafina pura apresentou um erro de 5%. É possível que as determinações com as ceras apresentam um erro maior, devido provavelmente à dificuldade de extração da parafina nestas ceras. Na Tabela 10 pelo resultado obtido em R_2 e R_4 verificamos que as ceras que apresentam maior teor de parafina, são, em ordem crescente: C, A, I, F e A II. Mostrando que a nova amostra de cera arenosa apresenta baixo teor de parafina, verifica-se também pela análise da Tabela 12 que a quantidade de R_4 , último resíduo extraído com éter de petróleo, não é significativo, pois o padrão de parafina apresentou igual porcentagem de extração dos anteriores, isto é, 49%, mostrando assim que esta extração não é satisfatória.

A Tabela 13 mostra que os pontos de fusão de R_2 são bem próximos ao de R_4 sugerindo que R_2 e R_4 se tratam da mesma substância.

Apesar da pouca precisão do método, a Tabela 11 nos mostra que A II apresenta um teor de 38% de insaponificável a menos que A I (cera de onde se extraíu inici-

almente o "carnol") e 33% menos que a cera flor.

4.4 Os prováveis insaponificados da cera em estudo devem ser a parafina e os álcoois graxos. A fim de termos uma idéia de qual é o maior responsável pela separação do insaponificado e baseando-se no teor de parafina encontrado para as ceras em estudo, adicionamos à cera, parafina e álcool cetílico, procedendo-se à técnica normal de saponificação. Verificou-se (Tabela 14) que o aumento de teor de álcool cetílico nas ceras em estudo não favoreceu a separação do insaponificado. Consequentemente, é provável que a parafina tenha sido, na realidade, utilizada na separação da cera arenosa I. O teor de parafina mais eficaz ao ser adicionado varia entre 80 e 95%, onde se obtém consistência do insaponificado mais semelhante ao "carnol". Nas experiências feitas, adicionando-se parafina nestas porcentagens, os resultados de rendimento e ponto de fusão mostram que houve apenas separação da parafina no insaponificado. Pode-se pensar que os álcoois graxos apresentam-se nesta cera em pequena quantidade. Como a tomada de ensaio destas ceras foi muito pequena, a porcentagem de álcool graxo extraído pela parafina não alterou suas características, tanto na cor como no ponto de fusão. Com adição de 85% de parafina, tanto a cera flor quanto a arenosa apresentaram coloração ligeiramente amarelada. Tal fato indica que provavelmente esta porcentagem de parafina permite maior extração do insaponificado das ceras em estudo.

A cera em estudo, após saponificação, apresenta grande capacidade de retenção de água, fator este considerado bastante importante para matéria-prima em uso cosmético. Estas ceras, saponificadas, podem ser utilizadas diretamente em produtos cosméticos.

4.5 A simples adição de cloreto de sódio ao sistema, submetendo-o à variações de temperaturas como: ambiente, geladeira ($\pm 5^{\circ}\text{C}$) e aquecimento a $80-100^{\circ}\text{C}$ não favoreceu à separação da água. Verificamos que o cloreto de sódio quebra a emulsão formada, permitindo-nos uma separação inicial do insaponificado das ceras com alto índice de saponificação.

4.6 A Tabela 16, onde temos as médias dos índices obtidos, pode nos dar uma melhor correlação entre os índices analíticos e as amostras em estudo.

Com relação ao pH verificamos que este variou de 5,6 a 7,6; os insaponificados que mostram pH alto foram os menos adicionados de parafina e proporcionalmente mais adicionados de agente saponificante, indicando que o aumento de pH é devido à oclusão de agente saponificante na cera durante o resfriamento da mesma. O controle do pH do insaponificado pode ser feito pela variação da quantidade de saponificante, ou após a separação do "carnol" por extração do excesso de alcalinidade com água à quente. Deve-se obter desta forma uma cera de pH por volta de 5,9, aquele apresentado pela parafina não saponificada, cera arenosa e cera flor.

Através do ponto de fusão verifica-se nitidamente um aumento destes nas ceras menos adicionadas de parafina, sendo este dado indicativo de que houve uma maior extração de álcoois graxos do "carnol", pois estes são os que apresentam um alto ponto de fusão.

Índice de iodo - Mostra também a mesma tendência em relação aos outros, isto é, maior para as ceras que apresentam menor porcentagem de parafina. Apesar de positivos, estes índices são bastante baixos, indicando boa resistência à rancificação.

Os índices de saponificação para o insaponificado são nulos mostrando que o material foi completamente saponificado.

Com relação à densidade das ceras, estas não apresentam variações significativas com relação ao material insaponificado testado, pois estes variaram de 0,915 a 0,946, sendo que a cera arenosa e flor mostraram uma densidade por volta de 0,977.

O rendimento dos insaponificados aumenta à medida que se aumenta a porcentagem de parafina. Entretanto se analisarmos a porcentagem de rendimento em função da porcentagem de parafina utilizada, verificamos, como mostra a Tabela 17, que este rendimento é praticamente constante em todos os casos.

Pela análise cromatográfica verificou serem os insaponificados compostos de três frações, de modo semelhante ao que ocorre com o "carnol". O Rf destas fra-

ções estão por volta de 0,30, 0,60 e 0,95, sendo que o Rf 0,95 caracteriza a parafina. A cera flor e arenosa apresentam um número bem maior de frações.

Através dos Rf obtidos podemos afirmar que houve extração do material insaponificado das ceras em todas as amostras adicionadas de parafina. As variações de Rf obtidas por volta de 0,30, 0,60 e 0,95 são explicadas, pois não foi possível correr todas as amostras em uma só placa cromatográfica, levando isto a incorrer em erro de placa para placa devido a variação nas condições de ativação da mesma, saturação da cuba, etc.

A descrição do insaponificado, onde a saponificação da parafina pura apresenta coloração idêntica à do "carnol", e leva-nos a concluir que a coloração amarela não é indicativa da extração do insaponificado da cera pela parafina mas sim devido à reação de coloração que ocorre quando se adiciona álcool com radicais aldeídicos e hidróxido de sódio. Portanto é necessário eliminar-se os aldeídos do álcool para se proceder à saponificação.

Procurou-se obter o material insaponificado, a partir da cera flor e arenosa com porcentagem crescentes de parafina para no final selecionar a porcentagem desta mais indicada na extração do material insaponificado, em função dos índices analíticos obtidos.

Dos insaponificados obtidos com as diferentes porcentagens de parafina adicionada, verificou-se, pelo índice de iodo e ponto de fusão, que a cera flor acresci

da de 45% de parafina (F 45) e a cera arenosa acrescida de 57% de parafina (A 55) foram as que apresentaram respectivamente maior índice de iodo e ponto de fusão mais elevado, características estas das ceras que deram origem ao insaponificado. Os outros índices determinados são apresentados com finalidade apenas informativa, pois não proporcionam dados que influenciem na seleção do nível de parafina a ser adicionado.

A cromatografia em camada delgada mostrou que os insaponificados obtidos apresentam fração equivalentes às do "carnol" anteriormente obtidos.

Pelos motivos acima citados, serão utilizadas a cera flor com 45% de parafina e a cera arenosa com 57% de parafina no sistema emulsionado padrão, para verificar seu comportamento em relação ao "carnol" como agente estabilizante. A cera arenosa será testada acrescida de 57% de parafina pois 55% é o limiar de separação e poderíamos ter problemas no processo de extração do insaponificado. Portanto para minimizar a margem de erro padroniza-se a adição de 57% de parafina.

4.7 Os testes feitos com o sistema emulsionado padrão, acrescido de 3% de agente estabilizante (F 45 e A 57), foram feitos em triplicata a fim de submetermos os dados obtidos a um tratamento estatístico, sendo as emulsões acrescidas de agente estabilizante feitas em três séries e o branco em cinco séries.

A análise estatística revelou que não há variação significativa entre os valores obtidos com amostras de uma mesma série de testes, sendo significativa a variação de valores de um teste para outro. Esta variação pode ser devida a condições não controladas como: temperatura de armazenamento (ambiente), quantidade de agitação, utilização de partidas diferentes do agente estabilizante e variação na pesagem do sistema emulsificante nas diferentes séries e EHL.

Pela Tabela 21 verifica-se que na experiência 3, nos EHL 8 e 9, obteve-se uma separação intermediária da emulsão, bastante significativa mas que não foi levada em consideração. Estes resultados não foram considerados devido à variação das condições ambientais no laboratório, durante os sete dias de armazenamento a temperatura ambiente, pois esta variou de cerca de 15 a 35°C, condições estas que não foram comuns às outras séries.

O gráfico I apresenta a média dos resultados mais significativos para a cera flor com 45% de parafina, cera arenosa com 57% de parafina e o branco. Demonstra que em EHL extremos nos intervalos considerados 6 a 7 e em EHL 11, os insaponificados promovem estabilização do sistema, o que não ocorre em valores intermediários de EHL (8 a 11).

O gráfico II mostra resultados anteriores para que se possa estabelecer uma relação entre a ação estabilizante promovida pelo "carnol", F 45 a A 57.

4.8 Saponificação da cera com os diferentes agentes saponificantes

4.8.1 Com borax

Os níveis de borax foram baseados nos índices de saponificação das ceras flor e arenosa. Pela Tabela 25 verificamos que se obteve um rendimento de insaponificado a 70°C maior que a 80°C. Não houve variação em relação ao tempo de saponificação de 1 ou 2 horas e nível de saponificante, em relação ao ponto de fusão obtido. Os pontos de fusão para o insaponificado obtido com 2 horas de saponificação variaram de 78 a 85°C e para uma hora de saponificação de 80 a 81°C. Os pontos de fusão obtidos para os insaponificados sugerem saponificação incompleta do material pois o ponto de fusão da cera original é da ordem de 80-82°C.

4.8.2 Os níveis de agente saponificante propostos foram baseados no índice de saponificação das ceras. Observou-se entretanto que os insaponificados obtidos com 2 e 5% de hidróxido de sódio não apresentavam características semelhantes ao "carnol" anteriormente obtido. Consequentemente, novas tentativas foram feitas comparando-se o produto obtido com 25%, conforme proposto (20) e 15%. Baseado nos resultados destas experiências os níveis dos outros agentes saponificantes foram reestudados, através de ensaios preliminares de saponificação conforme técnica descrita. Através desta, escolheu-se os níveis de agente saponificante que nos proporcionou obter insaponificados com características mais próximas ao do "carnol" anteriormente obtido.

Os teores utilizados de agente saponificantes foram para o hidróxido de sódio 25 e 35%, hidróxido de potássio 10 e 20% e uréia.

4.8.3 Saponificação com hidróxido de sódio

Para a cera arenosa - Pelo estudo da Tabela 31, comparando-se os pontos de fusão relativo aos itens nº 1,3,5,7,9,11,13 e 15 com os pontos de fusão apresentados na Tabela 29, verifica-se que os que apresentaram ponto de fusão acima do da cera arenosa original não permitiram uma identificação nítida desta constante física. Coincidentemente, foram aquelas preparações que apresentaram também maior rendimento em insaponificado com características macroscópicas diferentes das apresentadas pelos outros insaponificados, quer no que diz respeito à consistência (sólido quebradiço), como à cor (marron claro). Isto ocorreu com os insaponificados da cera arenosa obtidos pela ação do hidróxido de sódio por duas horas ou, a 80°C por 1 hora, com 35% do saponificante. Os outros insaponificados obtidos com 1 hora de saponificação apresentaram características semelhantes aos derivados obtidos a partir da cera flor. Pelas características dos derivados com ponto de fusão mais elevado deve-se restringir, no caso de utilização do hidróxido de sódio como agente saponificante, às condições mais suaves de tratamento, de preferência 25% de hidróxido de sódio por 1 hora a 70 ou 80°C ou 35% de hidróxido de sódio 1 hora a 70°C.

Para a cera flor - No tratamento da ce
ra flor com hidróxido de sódio todos os insaponificados obti
dos apresentaram o mesmo ponto de fusão, sendo que os trata-
mentos por 2 horas a 80°C foram os que apresentaram maiores
rendimentos, o que parece indicar que esses níveis são essen
ciais para se conseguir saponificação das ceras em estudo e
quebra das emulsões formadas e estabilizadas pelo saponifi
cante.

A comparação dos resultados discutidos
em 4.8.3 reforça este ponto de vista uma vez que os redimen-
tos em insaponificado com ponto de fusão entre 72 e 75°C
foram inferiores à quantidade de parafina adicionada às ce-
ras originais, com exceção dos derivados da cera flor resul-
tantes do tratamento com 25 ou 35% de hidróxido de sódio a
80°C por 2 horas. Isto indica claramente que, nos outros ca-
sos, parte da parafina deve ter permanecido na fração que
continha o saponificado. Esta fração apresentou aspecto de
emulsão típica e espessa.

4.8.4 Saponificação com hidróxido de potássio

Para cera arenosa - Aqui, contra-
riamente ao que ocorreu quando se utilizou o hidróxido de sô-
dio, todos os insaponificáveis apresentaram ponto de fusão,
consistência e cor semelhantes, conforme se pode constatar pe-
lo estudo da Tabela 30. O ponto de fusão obtido, como seria
de se esperar, é intermediário entre os da cera original e
da parafina. A diferença dos resultados com hidróxido de

potássio e com hidróxido de sódio pode ser atribuída às características do saponificado obtido, que dificultaria a separação do insaponificado. Isto se torna mais provável ao se verificar que na saponificação da cera arenosa os rendimentos de insaponificados foram sempre inferiores às quantidades de parafina adicionadas à cera original.

Para a cera flor - Neste caso, no que diz respeito às características dos derivados insaponificados: ponto de fusão (71,5 - 74,5), cor (amarelo claro) e consistência (cerosa), a semelhança é bastante grande com os obtidos sob a ação do hidróxido de sódio. Quanto aos rendimentos, apenas os tratamentos com 10% de hidróxido de potássio por 1 hora a 80°C ou 2 horas a 70°C e possivelmente a 80°C, são superiores às quantidades de parafina presentes no início da saponificação.

Isto é indicativo de que 20% de hidróxido de potássio favorece a formação de saponificado, que dificulta a separação da fração insaponificada. Recomendar-se-ia pois a utilização de KOH a 10% a 80°C por 1 hora.

4.8.5 Uréia

No estudo das Tabelas 27 e 28 verificou-se que praticamente não houve alteração do ponto de fusão ao se comparar o saponificado com o da cera original e que, ainda mais praticamente não ocorreu separação da fração não saponificada. Consequentemente não se prosseguiu com os estudos subsequentes de saponificação.

4.9 Uso do "carnol" em produtos emul- sionados

4.9.1 Para o leite de beleza acrescido de "carnol"

Um dos primeiros problemas que ocorreu ao se preparar os dois produtos foi o T (teste com "carnol") que apresentava maior viscosidade que o produto P (padrão sem "carnol"). Consequentemente forneceu-se pares de amostras para os membros do painel, sendo que o leite T seria identificado com certa facilidade e poderia haver influência de fatores psicológicos no teste. Em virtude disto optou-se por um teste cego, em que o recipiente não sabia se estava recebendo T ou P. Para se impedir a possibilidade de comparação direta entre amostras, a seguinte só era entregue após a devolução do restante da anterior. Com a distribuição programada individualmente, a possibilidade de comparação entre amostras simultâneas entre os componentes do painel se tornava difícil. Os componentes não sabiam se todos recebiam o mesmo produto ou quantos produtos estavam sendo testados.

Pode-se constatar que não houve diferença física notável entre T e P pelo exame das respostas ao item 23 da Tabela 34, quando T e P foram julgados pelo painel como apresentando consistência semelhantes.

As diferenças mais notáveis entre os produtos T e P foram observadas no item 3 em relação à sensação de aveludamento da pele, sendo que o número de respostas positivas a favor de T foi o dobro da obtida por P.

Dos ítems 16 a 22, que estariam correlacionados mais diretamente à suavidade do produto, nota-se uma superioridade de T em relação a P.

Interessante ainda é a observação dos ítems 12, 13 e 14, enquanto que no ítem 12 as porcentagens de respostas positivas para T e P são praticamente idênticas. Os ítems 13 e 14 indicam que T provoca, significativamente, menor variação indesejada no aspecto da pele. Em outras palavras, as respostas a cada um destes ítems indicam que T apresenta menor tendência a tornar a pele excessivamente seca ou oleosa do que o P.

Mesmo não havendo grande diferença entre a atuação dos dois produtos às outras propriedades avaliadas, a contribuição à estabilidade do produto, a maior inocuidade do produto T além da melhor sensação residual, indicam que o "carnol" realmente contribuiu para a melhoria do leite de beleza empregado como sistema teste abrindo a possibilidade de um emprego em produto cosmético.

4.9.2 Creme para as mãos

No painel para o creme para as mãos o teor de "carnol" usado foi o mesmo empregado no caso do leite de beleza, o qual anteriormente havia demonstrado ser o ideal no que se diz respeito à estabilização de emulsões fluídas.

Ao se examinar a Tabela 35, verifica-se que embora o aspecto do creme contendo "carnol" tenha sido comparável ao creme padrão, o mesmo se notando com respeito

ã sua inocuidade (ítems 1,10,12,13,14 e 15), as características de aplicação e sensação residual foram desfavoravelmente afetadas pela adição de "carnol" (ítems 2 a 9). Isto pode ser atribuído talvez ao maior teor de ceras no creme com "carnol", uma vez que o que se fez foi acrescentar à formulação padrão 3% de "carnol". Este ponto de vista parece ser reforçado pelas respostas ao ítem 11 que indicam um possível aumento da ação protetora do creme, que reflete a sua capacidade de repelência à água. Provavelmente o mais indicado seria reduzir o teor de ácido esteárico em níveis comparáveis à sobrecarga graxa causada pela adição do "carnol". Isto poderia trazer como consequência uma maior facilidade de aplicação, evanescência e sensação residual menos pronunciada, com uma ação protetora intermediária entre os dois cremes testados.

5. CONCLUSÕES

- 5.1 A cera flor e arenosa II não permitiram separação de suas frações por cristalização fracionada.
- 5.2 A partir do "carnol", obteve-se duas frações, por fracionamento sequencial à temperatura de 60-62°C. Fração 1 com ponto de fusão superior a 62°C, fração 2 com ponto de fusão inferior a 62°C.
- 5.3 Os métodos cromatográficos empregados não apresentaram sensibilidade suficiente para caracterização das frações do "carnol".
- 5.4 Os índices analíticos da fração 1 e da fração 2 em relação ao "carnol" mostram ser estas frações diferentes entre si.
- 5.5 A fração 1 mostrou ser melhor estabilizante de emulsão que a fração 2 e o "carnol".
- 5.6 Para a primeira purificação da cera arenosa em água, deve-se evitar fundir a cera a uma temperatura superior a 100°C e adicionar a cera à água com pouca agitação(homogeneização) a fim de evitar a formação de emulsão.
- 5.7 Os índices analíticos da cera arenosa II mostram-se semelhantes aos da cera flor, da qual não nos foi possível separar o "carnol".

- 5.8 A utilização de cloreto de sódio mostrou ser eficaz na quebra de emulsões, quando se tem alto teor de água.
- 5.9 Através da separação da parafina nas diversas ceras, verificou-se que a cera arenosa II apresenta 38% a menos de insaponificado em relação a cera arenosa I, sendo que a flor apresenta 33%.
- 5.10 O método de separação da parafina mostrou-se ineficaz, pois, mesmo para a parafina, este permite uma recuperação de apenas 49%.
- 5.11 Verificou-se que a adição de parafina é responsável pela separação do insaponificado.
- 5.12 O melhor pH para se separar o insaponificado é: para a cera arenosa II pH = 3 e para a cera flor pH = 4.
- 5.13 A cor e a viscosidade do insaponificado aumentam com o pH do precipitado e neutralização; de um modo geral, a estabilidade da suspensão acompanha a viscosidade.
- 5.14 Os índices analíticos determinados mostram que a extração do insaponificado foi mais eficiente nas ceras adicionadas de teores mais baixos de parafina, ou seja, cera arenosas com 60% e cera flor com 50% de parafina.
- 5.15 A análise cromatográfica mostra que a adição de parafina promove a extração do material saponificável das ceras.

- 5.16 A coloração amarelada obtida nos insaponificados é devida a uma reação de coloração entre os radicais aldeídicos existentes no "carnol" e o saponificante, e não significativa da extração de material saponificado da cera.
- 5.17 As porcentagens de adição de parafina que apresentaram melhores características físicas (ponto de fusão e índice de iodo) foram para a cera flor 45% e para a cera arenosa 57%.
- 5.18 Pela análise estatística dos resultados obtidos com as emulsões adicionadas ou não de agente estabilizante, verificou-se que a variação dos valores entre as amostras de uma mesma série não é significativa, havendo entretanto variações significativas nos valores inter-séries.
- 5.19 Foi constatada a ação estabilizante dos derivados de cera flor acrescida de 45% de parafina e da cera arenosa acrescida de 57% de parafina em EHL baixos, como 5, 6 e 7 e EHL alto como 11. Este fato demonstra a semelhança de ação deste agente estabilizante com o "carnol" obtido da cera arenosa I, sem adição de parafina.
- 5.20 O nível de borax previsto (15 e 35%) através dos índices de saponificação não foi suficiente para saponificar as ceras em estudo.

- 5.21 Pelas características dos derivados da cera arenosa, no caso de utilização de hidróxido de sódio como agente saponificante, as condições mais suaves de tratamento (25% de hidróxido de sódio por uma hora a 70 ou 80°C, ou 35%, 1 hora a 70°C) devem ser preferencialmente utilizadas.
- 5.22 Os rendimentos e pontos de fusão dos insaponificados obtidos a partir da cera flor com hidróxido de sódio, indicam que parte da parafina deve ter permanecido na fração saponificada.
- 5.23 Para a cera flor adicionada de 45% de parafina, as melhores condições de saponificação com hidróxido de sódio para obtenção do "carnol", foram: 25% de agente saponificante por uma hora a 70 ou 80°C.
- 5.24 As frações insaponificadas das ceras (arenosa e flor) com hidróxido de potássio apresentam pontos de fusão semelhantes e aspecto macroscópico mais próximos ao do "carnol".
- 5.25 10 ou 20% de hidróxido de potássio por 2 horas são necessários para a obtenção de "carnol" a partir da cera arenosa acrescida de 57% de parafina.
- 5.26 10% de hidróxido de potássio por 2 horas a 70°C foram as melhores condições para a obtenção de "carnol" a partir da cera flor acrescida de 45% de parafina.

- 5.27 Dentro das condições utilizadas, não foi possível obter "carnol" a partir de qualquer das ceras de carnaúba (arenosa e flor) quando se usou uréia como agente alcalinizante.
- 5.28 Os resultados obtidos por teste cego para o leite de beleza foram bastante satisfatórios, indicando que a adição de "carnol" ao sistema em estudo tornou o produto mais suave e com melhores características de sensação residual.
- 5.29 A adição de "carnol" ao creme para as mãos não afetou a estabilidade, consistência, aspecto ou inocuidade do creme.
- 5.30 Se bem que as características de aplicação e sensação residual do creme para as mãos tenha sido algo prejudicado pela adição de 3% de "carnol" à fórmula básica, a análise dos resultados do teste cego, por painel representativo do mercado potencial, leva a crer que ocorreu um aumento na ação protetora do creme.
- 5.31 Ficou demonstrado a viabilidade da adição de "carnol" à preparação para as mãos, com a finalidade de aumentar a ação protetora deste produto.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AKERMAN, D. Batons: contribuição ao estudo de formulação em cosmético. São Paulo, 1972: p. 9-10 |Tese - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo|.
2. BANCO DO BRASIL. Carteira de Comércio Exterior (CACEX) - Brasil: comércio exterior. Exportação. Rio de Janeiro. 1974. v.2 p. 449-450.
3. BANCO DO BRASIL. Carteira de Comércio Exterior (CACEX) - Brasil: comércio exterior. Exportação. Rio de Janeiro, 1975. v.2 p. 498.
4. BANCO DO BRASIL. Carteira de Comércio Exterior (CACEX) - Brasil: comércio exterior. Exportação. Rio de Janeiro, 1976. v.2 p. 92-93 |Listagem preliminar|.
5. BANCO DO BRASIL. Carteira de Comércio Exterior (CACEX) - Brasil: comércio exterior. Exportação. Rio de Janeiro, 1977. v.2 p.35.
6. BANCO DO BRASIL. Carteira de Comércio Exterior (CACEX) - Exportadores brasileiros por estados. Rio de Janeiro, 1975. v.2 p.17, 86-87.
7. BROOKES, C.J.; BETTELEY, I.G.; LOXTON, S.N. Mathematics and statistics. London, John Wiley, 1966. p.316-345.

8. BUNGER, W.B. & KUMMEROW, F.A. Comparison of several methods for the separation of unsaponifiable material from carnauba and sorghum grain waxes. J. Amer. Oil chem. Soc., Chicago, 28:121-123, 1951.
9. CUNHA, B.C. de A. Estudo de uma taxa de perda térmica em sistema polifásico. Rev. Farm. Bioquim. Univ. S. Paulo, 13:25-40, 1975.
10. CUNHA, B.C. de A.; AKERMAN, D.; KANAYAMA, T.; IONEDA, T.; DINI, M.E. Lapices labiales desarrollo de una formulación. Amer. Cosmet. Perfum. Ed. Ibero Lat. Amer., Santiago, (nov):73-79, 1972.
11. CUNHA, B.C. de A. & DINI, M.E. Carnol como estabilizante de sistema emulsionado I. Rev. Farm. Bioquim. Univ. S. Paulo, 13:41-46, 1975.
12. FARMACOPÉIA dos Estados Unidos do Brasil. 2^a ed. São Paulo, Gráfica Siqueira, 1959. p. 933.
13. FARMACOPÉIA dos Estados Unidos do Brasil. 2^a ed. São Paulo, Gráfica Siqueira, 1959. p. 206.
14. FARMACOPÉIA dos Estados Unidos do Brasil. 2^a ed. São Paulo, Gráfica Siqueira, 1959. p. 391.
15. KOONCE, S.D. & BROWN, J.B. Study of the alcohols of carnauba wax. Oil and Soap, Chicago, 21:231-234, 1944.
16. MURRAY, K.E. & SCHOENFELD, R.J. The diols of carnauba wax. J. Aust. Chem., Melbourne, 8:432-436, 1955.

17. MURRAY, K.E. & SCHOENFELD, R.J. Studies of waxes III the alchooes of carnauba wax. J. Amer. Oil chem. Soc., Chi
cago, 28:461-466, 1951.
18. MEHTA, A. & MURTHY, B.N. Refining of waxes by fraction
with urea. Grasa y Aceite, Seville, 10: 177-179, 1959.
19. MOURA, L.L. Ceras e resinas vegetais. Bol. Inst. Óleos,
Rio de Janeiro, (16): 173-176, 1956.
20. WART, A.H. The chemistry and technology of wax. New
York, Reinhold, 1960. p. 156-174.
21. WINDENHAF, N. Analysis of plant waxes by means of croma-
tography and X-ray diffraction. J. Amer. Oil chem.Soc.,
Chicago, 36:297-300, 1959.