UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
Programa de Pós-Graduação em Fármaco e Medicamentos
Área de Produção e Controle Farmacêuticos

Desenvolvimento e avaliação da estabilidade física e físico-
química de máscaras faciais argilosas

Vivian Zague

Dissertação para obtenção do grau de
MESTRE

Orientadora:
Profa. Dra. Maria Valéria Robles Velasco

São Paulo
2007

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS
Programa de Pós-Graduação em Fármaco e Medicamentos
Área de Produção e Controle Farmacêuticos

Desenvolvimento e avaliação da estabilidade física e físico-
química de máscaras faciais argilosas

Vivian Zague

Dissertação para obtenção do grau de
MESTRE

Orientadora:
Profa. Dra. Maria Valéria Robles Velasco

São Paulo
2007

DEDALUS - Acervo - CQ

30100012724

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Z18d Zague, Vivian
Desenvolvimento e avaliação da estabilidade física e físico-química de máscaras faciais argilosas / Vivian Zague. -- São Paulo, 2007.
160p.

Dissertação (mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo. Departamento de Farmácia.
Orientador: Velasco, Maria Valéria Robles

I. Cosméticos : Tecnologia I. T. II. Velasco, Maria Valéria Robles, orientador.

668.55 CDD

Vivian Zague

Desenvolvimento e avaliação da estabilidade física e físico-química
de máscaras faciais argilosas

Comissão Julgadora
da
Dissertação para obtenção do grau de Mestre

Profa. Dra. Maria Valéria Robles Velasco
orientadora/presidente

Profa. Dra. Cristina Helena dos Reis Serra
1º. examinador

Profa. Dra. Elisabete Pereira dos Santos
2º. examinador

São Paulo, 18 de Maio de 2007.

DEDICATÓRIA

À Deus, nosso Senhor, pela presença integral em minha vida, permitindo que este trabalho fosse desenvolvido com serenidade, dedicação e sabedoria. "Sinas de maravilhas eu tenho em Ti. Jesus a minha vida entrego a Ti; e não há nada igual ao Senhor".

Aos meus pais, Umbelina e Faber, que com muito amor, paciência e orientação participam de cada etapa de minha vida, me apoiando sempre, sem medir esforços para que eu realize meus sonhos. Vocês serão sempre meu apoio, meu orgulho, minha inspiração e meu exemplo de vida. Amo vocês!

À minha irmã e grande amiga Aline, que com seu jeito todo especial e meigo, sempre me incentivou a buscar meus sonhos e ideais, estando comigo em cada conquista e dificuldades. Você é meu exemplo. Amo você minha menina!

Ao meu amor, Dori, que com amor, carinho, conforto, compreensão, companheirismo e muita paciência me apoiou e sempre me incentivou para alcançar meus objetivos.

Às minhas amigas Myrella e Thais, que hoje estão ao lado de Nosso Deus Pai, intercedendo junto a Ele pela minha proteção e torcendo e vibrando de camarote por mais esta conquista em minha vida. Amo Vocês. "A distância nunca separa dois corações que se importam". Assim foi, é e será para sempre!

Aos meus avós, José Cândido (Zequita), Ida e Sebastião que com muita sabedoria me ensinaram e embutiram os valores que hoje tenho em minha vida. Hoje também estão na casa do Senhor, vibrando comigo por mais esta conquista. Obrigada por fazerem parte de minha vida!

Em especial, a minha avó Lázara Júlia (Ziquinha), que com sua simplicidade, transmite todo seu amor e ensinamentos em cada momento que passamos juntas. É a mulher mais sábia que conheci em toda minha vida! Obrigada vovó pelo amor, carinho e colo durante todos estes anos!

Todos vocês foram de fundamental importância para alcançar mais esta conquista!

AGRADECIMENTO ESPECIAL

À minha orientadora, Profa. Dra. Maria Valéria Robles Velasco, agradeço pela confiança e carinho com que me orientou, pela amizade, paciência, dedicação e ensinamentos fundamentais para meu desenvolvimento.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora de Iniciação Científica e grande amiga, *Profa. Dra. Gislaine Ricci Leonardi*, que despertou em mim o interesse pela pesquisa e o amor pela Cosmetologia, esta área que tanto nos encanta.

Aos amigos, *Michele, Tércio, Gislaine, Juliano e Patrícia*, pelo carinho, amizade e companheirismo durante o desenvolvimento deste trabalho. Obrigada por fazerem parte de minha vida.

À *Clau* (Claudinéia Aparecida Sales de Oliveira Pinto) pelo carinho, paciência, sugestões e conselhos durante estes anos.

Aos colegas do laboratório de Farmacotécnica, *Rafael, Livia, André, Carol, Fernanda Fialho, Luciana Scotti, Evelyn, George, Vanessa, Marcelo, Rogério, Carla, Denise, Letícia, Yang, Camila, Alessandra, Fernanda Konishi, Fernanda Udo, Carlos, Daniela e Nathalia*, por participarem de minha trajetória, pelo carinho e pelos momentos de descontração que passamos juntos.

Aos estagiários *Deborah de Oliveira Nishikawa* (Debinha) e *Diego de Almeida Silva*, pela imensa colaboração em meu trabalho e pela amizade que conquistamos.

Às professoras *Telma Mary Kaneko* e *Maria Regina Alcântara* pela atenciosa e enriquecedora participação no Exame de Qualificação.

Ao *Prof. Dr. Roberto Guardani* (Engenharia. Química) pela atenção e colaboração nas análises de distribuição do tamanho de partículas.

Ao *Prof. Dr. Samuel Toffoli* (Engenharia de Materiais) pelos esclarecimentos e estimulantes diálogos iniciais.

Ao *Prof. Dr. Paulo Giannini* (Geociências) pela especial atenção e fundamental colaboração nas análises de Difração de Raios-X e Fluorescência de Raios-X.

Ao Prof. Dr. Humberto Gomes Ferraz (Farmácia) pela atenção e colaboração nas análises de Calorimetria Diferencial Exploratória.

À Profa. Dra. Maria Elena Santos Taqueda (Engenharia Química) pela atenção e colaboração nas análises estatísticas.

Ao Prof. Dr. Yoshio Kawano (Química) pelo carinho e ensinamentos.

À amiga Viviane Moura Leite, pela amizade e colaboração neste trabalho.

À empresa Ipiranga Química, por disponibilizar o desenvolvimento das formulações em seu Laboratório de Aplicação de Produtos Cosméticos, sob a supervisão da Gestora de Aplicação de Cosméticos, Viviane Moura Leite.

Aos professores da Faculdade de Ciências de Saúde da Universidade Metodista de Piracicaba, pelo apoio e colaboração no desenvolvimento deste trabalho e pela disponibilidade do equipamento reômetro.

Aos técnicos, Flavio Machado de Souza Carvalho e Paulo Mori, dos Laboratórios de Difração de Raios-X e Fluorescência de Raios-X do Instituto de Geociências/USP, pela ajuda e atenção na realização de diversas análises.

À Secretaria do Departamento de Farmácia, em especial à Elisabete Claro de Souza Paiva e Suzy Ramos, pela paciência e atenção.

À Secretaria de Pós-Graduação, em especial ao Jorge Alves Lima e à Elaine Midori Ychico pela atenção e paciência.

A todos os funcionários da Faculdade de Ciências Farmacêuticas que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho e, em especial, minha amiga e conselheira, Doralice.

Às minhas amigas *Ana Cláudia, Marcela, Tânia, Danielli e Juliana Guirao* pela amizade e apoio nos momentos importantes de minha vida.

Às minhas irmãzinhas, *Mayra e Tatiê*, que por dividirem comigo todo sofrimento no momento mais difícil de minha vida, me ajudaram a finalizar este trabalho e agora compartilham comigo esta alegria.

Aos amigos do departamento de Pesquisa e Desenvolvimento da empresa Gelita South América, *Denise Reis, Cáthia Reis, Mariana Milliatti, Cristhiane Assenhaimer, Daniella Serrano, Mary Vivian e Vagner Sena*, pela participação na fase final desta conquista.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), pela Bolsa de Mestrado concedida.

Durante a escavação de um sítio de um templo romano em Londres, arqueólogos britânicos encontraram, surpreendentemente, um pote lacrado e extremamente bem conservado, de uma marca inusitada dos cuidados de beleza da civilização que dominou a Europa na Antiguidade.

No interior da embalagem, o material revelou uma substância cremosa, de tonalidade pastel, que romanticamente ainda retinha as marcas dos dedos da pessoa que a usou pela última vez, há dois mil anos. O creme, que segundo os pesquisadores, apresentou cheiro de enxofre e queijo, é provavelmente o mais antigo cosmético preservado intacto até nossos dias¹.

Apixonante... é desta maneira que consigo descrever o desenvolver de uma pesquisa científica...

A escolha de um tema de pesquisa não se dá ao acaso e nem de forma simples. Essa escolha é única, resultado do esforço de olhar de outro modo o que parecia familiar e evidente. Apesar de não ser um processo propriamente espontâneo, a curiosidade, o interesse e a dedicação fazem com que a pesquisa se desenvolva livre e espontaneamente. O encanto pela pesquisa e pela Cosmetologia foi suficiente para chegarmos a uma proposta investigativa.

Vivian Zague

¹ Evershed, R.P.; Berstan, R.; Grew, F.; Copley, M.S.; Charmant, A.J.H.; Barham, E.; Mottram, H.R.; Brown, G. Archaeology: Formulation of a Roman cosmetic. *Nature*. v. 432, n. 7013, p. 35-36, 2004.

ZAGUE, V. Desenvolvimento e avaliação da estabilidade física e físico-química de máscaras faciais argilosas. São Paulo. 2007. 160 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo.

RESUMO: Com a tecnologia altamente especializada na produção de insumos, a utilização de recursos naturais em produtos cosméticos tem sido crescente. Recentemente, a Cosmetologia retoma o interesse pelas máscaras faciais baseadas na diversidade de matérias-primas argilosas. Embora muitas propriedades de dispersões argilosas tenham sido estudadas, existem poucos estudos científicos relacionados aos aspectos de estabilidade físico-química de formulações baseadas em argilas. Esta pesquisa teve como objetivo o desenvolvimento de máscaras faciais argilosas, avaliando seu perfil de estabilidade física e físico-química. Inicialmente, a composição química e mineralógica, tamanho de partículas, propriedades térmicas, índice de intumescimento e valor de pH das matérias-primas argilosas foram determinados. Também foram avaliadas as propriedades reológicas de dispersões argilosas contendo 1,0; 3,0 e 5,0% p/p de silicato de alumínio e magnésio (SAM) associado ou não com 0,5; 1,0 e 5,0% p/p de goma xantana ou hidroxipropilgumar. A influência das variáveis de preparo (temperatura, velocidade e tempo de agitação) na viscosidade aparente da pré-formulação, armazenada a $22,0 \pm 2,0$ °C durante 28 dias, foi avaliada por meio do planejamento estatístico fatorial 2^3 . Foram desenvolvidas nove formulações em veículo aquoso gelificado, variando o tipo e a concentração de gomas e de umectantes; e cinco em veículo emulsionado por partículas sólidas associadas ou não a um tensoativo não iônico, contendo proporções variadas de fase oleosa. As formulações foram submetidas à Avaliação Preliminar de Estabilidade e aos Testes de Estabilidade Acelerada e Normal. Homogeneidade, cor e odor, valor de pH e parâmetros reológicos foram determinados em cada dia de análise durante os testes de estabilidade. Formulações em veículo aquoso contendo 5,0% p/p de SAM associado a 0,5% p/p de goma xantana ou 5,0% de hidroxipropilgumar contendo a mistura de glicerina e propilenoglicol (4,0% p/p de cada componente) foram estáveis em todas as condições estudadas. Além disto, a formulação emulsionada contendo 5,0% de SAM como emulsificante primário e 4,0% de fase oleosa também permaneceu estável em todas as condições avaliadas. O armazenamento a $5,0 \pm 0,5$ °C é recomendado para as formulações de máscaras faciais baseadas em materiais argilosos.

Palavras-chave: Cosméticos. Máscaras Faciais. Argila. Estabilidade física. Reologia

ZAGUE, V. Development and physical and physicochemical stability assay of clay facial masks. São Paulo. 2007. 160 p. Dissertation (Master) – School of Pharmaceutical Sciences, University of São Paulo.

ABSTRACT: Due to highly specialized technology in supplies production, the use of natural compounds has been growing. Recently, Cosmetology retakes the interest in facial masks based on diversity of clay raw-materials. Although most of properties of clay dispersions have been studied, specific aspects concerning physicochemical stability of clay mask products remain unclear. This work aimed at developing and investigating the physicochemical stability of clay facial masks. Firstly, clay raw-materials were evaluated according to chemical and mineralogical composition, particle size distribution, thermal properties, swelling index and pH value. Rheological properties of clay dispersions, containing 1.0, 3.0 and 5.0% w/w of aluminum and magnesium silicate (AMS) associated or not with 0.5, 1.0 and 5.0% of xanthan gum or hydroxypropyl guar, was also determined. A factorial experimental design 2^3 was used to evaluate the influence of mixing conditions (temperature, rotation and time) on apparent viscosity of pre-formulation stored at 22.0 ± 2.0 °C for 28 days. It was developed nine formulations in aqueous vehicle, differentiated by type and concentration of gums and humectants; and five formulations in emulsified vehicle by solids particles associated or not with a non-ionic surfactant and containing different oil phase proportions. Formulations were subjected to Preliminary, Accelerated and Normal Stability Assays. Homogeneity, color and odor, pH value and rheological parameters were determined in each day of analysis during stability assays. Aqueous formulations containing 5.0% w/w of AMS associated to 0.5% w/w of xanthan gum or 5.0% w/w of hydroxypropyl guar and glycerin and propylene glycol (4.0% w/w each one) were stable at all studied conditions. Moreover, the emulsified formulation added by 5.0% w/w AMS as primary emulsifying and 4.0% of oil phase kept stable at all conditions. The storage at 5.0 ± 0.5 °C is recommended for physical stability of clay-based formulations.

Key-words: Cosmetics. Facial Masks. Clay. Physical Stability. Rheology.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação esquemática da disposição dos átomos organizados nas unidades estruturais do reticulado cristalino dos argilominerais..... 36
- Figura 2.** Representação esquemática das lâminas dos argilominerais formando o retículo cristalino e o espaço basal entre elas. 37
- Figura 3.** Modelo esquemático das lâminas de argilominerais em dispersão aquosa carregadas negativamente nas faces e positivamente nas bordas. O excesso de carga negativa é compensado pela presença de íons Na^+ (VANDERBILT, 1999) 38
- Figura 4.** Modos de associação das lâminas de esmectita em suspensão aquosa. (a) dispersão; (b) face-face; (c) borda-face; (d) borda-borda) (LUCKHAM e ROSSI).40
- Figura 5.** Mecanismo de intumescimento da esmectita em suspensão aquosa. (a) Adsorção de água entre as lâminas aumentando o espaço basal entre estas; (b) Afastamento das lâminas até alcançar um equilíbrio de separação. 41
- Figura 6.** Pontes interpartículas formadas por polímeros presentes nas dispersões de esmectitas, causando floculação das partículas.....44
- Figura 7.** Representação esquemática da floculação por depleção causada por polímeros presentes nas dispersões de esmectita..... 44
- Figura 8.** Representação esquemática da técnica de preparo das dispersões aquosas contendo diferentes concentrações de SAM associado ou não a goma xantana e hidroxipropilguar..... 62
- Figura 9.** Representação esquemática do gráfico obtido no estudo do comportamento tixotrópico e do grau de recuperação das formulações-teste no TEN 70

Figura 10. Composição mineralógica das matérias-primas argilosas obtida por difração de Raios-X.....	73
Figura 11. Distribuição do tamanho de partículas das argilas por difração a laser. (a) verde; (b) rosa; (c) caulim; (d) SAM.....	77
Figura 12. Perfil das propriedades térmicas das argilas rosa, caulim, SAM e verde empregando a Calorimetria Diferencial Exploratória.	79
Figura 13. Influência dos tipos de gomas na viscosidade aparente mínima de dispersões contendo diferentes concentrações de SAM.	85
Figura 14. Influência dos tipos de gomas na tensão limite das dispersões contendo diferentes concentrações de SAM.	86
Figura 15. Interação entre o tipo e a concentração das gomas adicionadas na viscosidade aparente mínima das dispersões aquosas de SAM.	88
Figura 16. Interação entre o tipo e a concentração das gomas adicionadas na tensão limite das dispersões aquosas de SAM.	89
Figura 17. Influência da concentração das gomas na viscosidade aparente mínima das dispersões contendo diferentes concentrações de SAM.	92
Figura 18. Valores médios de viscosidade aparente mínima obtidos durante o armazenamento da pré-formulação a $22 \pm 2,0$ °C.	95
Figura 19. Valores de coeficientes obtidos pelo modelo de análise fatorial em cada dia de análise durante o armazenamento da pré-formulação a $22 \pm 2,0$ °C.	97
Figura 20. Valores de p obtidos pelo modelo de análise fatorial em cada dia de análise durante o armazenamento da pré-formulação a $22 \pm 2,0$ °C.	97

Figura 21. Aspecto das formulações P (a), G (b), e B (c) no 7º dia de armazenamento a $45 \pm 0,5$ °C no TEA.	104
Figura 22. Aspecto visual das formulações, armazenadas nos ciclos de temperatura ($-10 \pm 0,5$ °C/24 h e $45 \pm 0,5$ °C/24 h).	106
Figura 23. Variação da viscosidade aparente mínima (expressa como razão relativa da viscosidade inicial) das formulações em veículo aquoso, mantidas a $5 \pm 0,5$; $22 \pm 2,0$ e $45 \pm 0,5$ °C (a, b e c, respectivamente), durante o TEA.	108
..	
Figura 24. Efeito da interação entre as formulações em veículo aquoso gelificado e as temperaturas de armazenamento do TEA no teor de água.	112
..	
Figura 25. Efeito da interação entre as formulações em veículo aquoso e o tempo de armazenamento do TEA no teor de água.	115
Figura 26. Efeito da interação entre as temperaturas e o tempo de armazenamento do TEA no teor de água.	117
Figura 27. Variação da viscosidade aparente mínima (expressa como razão relativa da viscosidade inicial) das formulações em veículos emulsionados a $5 \pm 0,5$; $22 \pm 2,0$ e $45 \pm 0,5$ °C (a, b e c, respectivamente) durante o TEA.	122
Figura 28. Curva da tensão em função da taxa de cisalhamento da formulação F2 durante o TEN. (a) $5,0 \pm 0,5$ °C; (b) $22,0 \pm 2,0$ °C; (d) $37,0 \pm 0,5$ °C.	127
Figura 29. Curva de tensão em função da taxa de cisalhamento da formulação F3 durante o TEN. (a) $5,0 \pm 0,5$ °C; (b) $22,0 \pm 2,0$ °C; (d) $37,0 \pm 0,5$ °C.	128
Figura 30. Curva de tensão em função da taxa de cisalhamento da formulação F4 durante o TEN. (a) $5,0 \pm 0,5$ °C; (b) $22,0 \pm 2,0$ °C; (d) $37,0 \pm 0,5$ °C.	129
Figura 31. Ajuste matemático da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento pelo modelo de Casson, das formulações F1, F2 e F3 no $t_{inicial}$	132

Figura 32. Variação da viscosidade aparente mínima (expressa como razão relativa do valor inicial), em função do tempo de armazenamento durante o TEN. (a) F2; (b) F3 e (c) F4. 134

Figura 33. Variação da tensão limite (expressa como razão relativa do valor inicial), em função do tempo de armazenamento durante o TEN. (a) F2; (b) F3 e (c) F4. 135

Figura 34. Tixotropia e recuperação da formulação F2 durante o TEN. (a) $5,0 \pm 0,5$ °C; (b) $22,0 \pm 2,0$ °C; (c) $37,0 \pm 0,5$ °C. 137

Figura 35. Tixotropia e recuperação da formulação F3 durante o TEN. (a) $5,0 \pm 0,5$ °C; (b) $22,0 \pm 2,0$ °C; (c) $37,0 \pm 0,5$ °C. 138

Figura 36. Tixotropia e recuperação da formulação F4 durante o TEN. (a) $5,0 \pm 0,5$ °C; (b) $22,0 \pm 2,0$ °C; (c) $37,0 \pm 0,5$ °C. 139

Figura 37. Taxa de recuperação em função do tempo de cisalhamento a $2s^{-1}$ da formulação F2 durante o TEN. (a) $5,0 \pm 0,5$ °C; (b) $22,0 \pm 2,0$ °C; (d) $37,0 \pm 0,5$ °C. 141

Figura 38. Taxa de recuperação em função do tempo de cisalhamento a $2s^{-1}$ da formulação F3 durante o TEN. (a) $5,0 \pm 0,5$ °C; (b) $22,0 \pm 2,0$ °C; (d) $37,0 \pm 0,5$ °C. 142

Figura 39. Taxa de recuperação em função do tempo de cisalhamento a $2s^{-1}$ da formulação F4 durante o TEN. (a) $5,0 \pm 0,5$ °C; (b) $22,0 \pm 2,0$ °C; (d) $37,0 \pm 0,5$ °C. 143

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Nomes químicos e comerciais das matérias-primas agrupadas por categoria funcional.	56
Tabela 2. Composição quali e quantitativa (% p/p) da pré-formulação.	57
Tabela 3. Composição quali e quantitativa (% p/p), das formulações-teste em veículo aquoso gelificado.	58
Tabela 4. Composição quali e quantitativa (% p/p), das formulações-teste em veículo emulsionado do tipo O/A.	59
Tabela 5. Níveis codificados dos ensaios realizados de acordo com planejamento fatorial do tipo fatorial 2^3	64
Tabela 6. Níveis codificados e valores reais das variáveis de entrada do planejamento fatorial do tipo 2^3	64
Tabela 7. Composição química das matérias-primas argilosas obtida por fluorescência de Raios-X. Valores expressos em % para elementos menores (<0,1) e maiores (>0,1) e em ppm (<1000) para os traços de elementos.	74
Tabela 8. Tamanho médio das partículas das matérias-primas argilosas obtidos por difração a laser.	76
Tabela 9. Valores médios de pH e de volume de intumescimento (mL) $\pm$ desvio padrão para cada argila.	80
Tabela 10. Valores médios $\pm$ desvio padrão da viscosidade aparente mínima e da tensão limite obtidos nas dispersões de diferentes concentrações de SAM contendo ou não diferentes concentrações de gomas xantana e hidroxipropilguar.	83

Tabela 11. Influência da concentração de SAM e da adição de polímeros na viscosidade mínima de dispersões aquosas (Three-way ANOVA, nível de confiança igual a 95%).	84
Tabela 12. Influência da concentração de SAM e da adição de polímeros na tensão limite das dispersões aquosas (Three-way ANOVA, nível de confiança igual a 95%).	84
Tabela 13. Valores médios de viscosidade mínima obtido na interação a concentração de SAM e tipos de gomas (teste de Tukey, $p < 0,05$, grupos homogêneos).	85
Tabela 14. Interação entre os fatores concentração de SAM e tipos de gomas nos valores de tensão limite (teste de Tukey, $p < 0,05$, grupos homogêneos).	86
Tabela 15. Valores médios de viscosidade aparente mínima das dispersões contendo diferentes concentrações dos dois tipos de gomas (teste de Tukey, $p < 0,05$, grupos homogêneos).	87
Tabela 16. Valores médios de tensão limite das dispersões contendo diferentes concentrações de dois tipos de gomas (teste de Tukey, $p < 0,05$, grupos homogêneos).	88
Tabela 17. Valores médios de viscosidade aparente mínima das dispersões contendo diferentes concentrações de SAM, e adicionada ou não de diferentes concentrações de goma xantana e hidropropilgumar (teste de Tukey, $p < 0,05$, grupos homogêneos).	91
Tabela 18. Valores dos coeficientes e de p obtidos na análise de modelos fatoriais em cada dia de análise durante o armazenamento da pré-formulação.	94
Tabela 19. Características organolépticas (homogeneidade no aspecto, cor e odor), valor de pH e os resultados dos testes de centrifugação, após 24 horas do preparo das formulações em veículo aquoso gelificado.	99

Tabela 20. Características organolépticas (homogeneidade no aspecto, cor e odor), valor de pH e resultados dos testes de centrifugação e estresse térmico das formulações-teste, após 24 horas do preparo das formulações em veículo emulsionado. 100

Tabela 21. Coloração das formulações em veículo aquoso gelificado durante o armazenamento em diferentes temperaturas do TEA. 102

Tabela 22. Odor das formulações em veículo aquoso gelificado durante o armazenamento em diferentes temperaturas do TEA. 102

Tabela 23. Aspecto (homogeneidade) das formulações em veículo aquoso gelificado durante o armazenamento em diferentes temperaturas do TEA.103

Tabela 24. Valores médios de pH das formulações em veículo aquoso gelificado durante o armazenamento em diferentes temperaturas do TEA. 103

Tabela 25. Características organolépticas das formulações em veículo aquoso gelificado submetidas aos ciclos de temperatura. 105

Tabela 26. Valores médios da razão viscosidade aparente mínima obtida em relação aquela do t_{inicial} das formulações em veículo aquoso, durante o TEA. 107

Tabela 27. Análise estatística (Three-Way ANOVA com interação) dos dados obtidos de teor de água das formulações submetidas a diferentes temperaturas e tempo de armazenamento no TEA. 110

Tabela 28. Média do teor de água (%) decorrente da interação entre as diferentes formulações e as temperaturas de armazenamento do TEA (teste de Tukey, $p < 0,05$, grupos homogêneos). 111

Tabela 29. Média do teor de água decorrente da interação entre as diferentes formulações e o tempo de armazenamento no teor de água das formulações do TEA (teste de Tukey, $p < 0,05$, grupos homogêneos). 114

Tabela 30. Média do teor de água (%) decorrente da interação entre as diferentes temperaturas e o tempo de armazenamento no teor de água das formulações do TEA (teste de Tukey, $p < 0,05$, grupos homogêneos).	116
Tabela 31. Coloração das formulações em veículo emulsionado durante o armazenamento em diferentes temperaturas durante o TEA.	118
Tabela 32. Odor das formulações em veículo emulsionado durante o armazenamento em diferentes temperaturas do TEA.	118
Tabela 33. Aspecto (homogeneidade) das formulações em veículo emulsionado durante o armazenamento em diferentes temperaturas do TEA.	118
Tabela 34. Valores médios de pH das formulações em veículo emulsionado durante o armazenamento em diferentes temperaturas do TEA.	119
Tabela 35. Características organolépticas das formulações em veículos emulsionados submetidas aos ciclos de temperatura durante o TEA.	120
Tabela 36. Valores médios da razão viscosidade aparente mínima obtida em relação aquela do $t_{inicial}$ das formulações em veículo emulsionado, durante o TEA.....	121
Tabela 37. Características organolépticas (cor, odor e aspecto) apresentadas pelas formulações F2, F3 e F4 nos dias de análise do TEN em diferentes temperaturas.	125
Tabela 38. Valores médios de pH das formulações F2, F3 e F4 nos dias de análise do TEN em diferentes temperaturas.	125
Tabela 39. Valores médios de área de histerese das formulações F2, F3 e F4 nos dias de análise do TEN em diferentes temperaturas.	130

Tabela 40. Parâmetros obtidos pelo ajuste dos reogramas ao modelo de Casson de cada formulação no t_{inicial}	132
---	-----

Tabela 41. Variação dos parâmetros reológicos (viscosidade aparente mínima e tensão limite), expressos como razão relativa das características iniciais, das formulações F2, F3 e F4, após 6 meses de armazenamento durante o TEN.....	133
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FF	Face to Face (interação face-face)
EF	Edge to Face (interação borda-face)
EF	Edge to Edge (interação (borda- borda)
SAM	Silicato de Alumínio e Magnésio
G	glicerina
P	propilenoglicol
B	butilenoglicol
G/B	combinação de glicerina e butilenoglicol
P/B	combinação de propilenoglicol e butilenoglicol
q.s.p.	quantidade suficiente para
p/p	peso/peso
p/v	peso/volume
O/A	emulsão óleo em água
DSC	Differential scanning calorimetry (Calorimetria Diferencial Exploratória)
Int	intumescimento
Vi	volume inicial
Vf	volume final
APE	Avaliação Preliminar de Estabilidade
TEA	Teste de Estabilidade Acelerada
TEN	Teste de Estabilidade Normal

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	25
2. REVISÃO DA LITERATURA	27
2.1 Máscaras Faciais.....	27
2.1.1 Histórico	27
2.1.2 Concepção Atual.....	27
2.1.3 Máscaras faciais argilosas	31
2.2 Estrutura dos argilominerais	35
2.3 Propriedades das dispersões de argila.....	38
2.3.1 Associação das partículas de argila em meio aquoso	39
2.3.2 Propriedade de intumescimento (hidratação) das argilas	40
2.3.3 Mecanismos de formação de géis de argilas	42
2.4 Estabilidade de produtos cosméticos	44
2.4.1 Estudo do comportamento reológico.....	47
3. OBJETIVOS	53
4. MATERIAL E MÉTODOS	54
4.1 Material.....	54
4.1.1 Equipamentos	54
4.1.2 Reagentes.....	55
4.1.3 Matérias-Primas.....	55
4.1.4 Pré-formulação	57
4.1.5 Formulações-teste	57
4.1.6 Materiais de acondicionamento (embalagens primárias).....	59
4.2 Métodos	59
4.2.1 Caracterização das matérias-primas argilosas	59

4.2.1.1 Composição química e mineralógica	59
4.2.1.2 Distribuição do tamanho de partícula	60
4.2.1.3 Propriedades térmicas.....	61
4.2.1.4 Índice de intumescimento	61
4.2.1.5 Valores de pH	61
4.2.1.6 Viscosidade mínima e tensão limite.....	62
4.2.2 Influência das variáveis de preparo	63
4.2.3 Técnica de preparo das formulações.....	65
4.2.3.1 Formulações em veículo aquoso gelificado.....	65
4.2.3.2 Formulações em veículo emulsionado	65
4.2.4 Avaliação da Estabilidade das formulações.....	65
4.2.4.1 Avaliação Preliminar da Estabilidade.....	65
4.2.4.2 Teste de Estabilidade Acelerada (TEA).....	66
4.2.4.3 Teste de Estabilidade Normal (Exploratória)	68
4.2.5 Ensaio para a avaliação dos parâmetros físico-químicos dos Testes Estabilidade Acelerada e Normal.....	68
4.2.5.1 Características organolépticas.....	68
4.2.5.2 Valor de pH.....	69
4.2.5.3 Teor de água	69
4.2.5.4 Comportamento reológico	69
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1 Caracterização das matérias-primas argilosas.....	72
5.1.1 Composição química e mineralógica	72
5.1.2 Distribuição do tamanho de partícula.....	76
5.1.3 Propriedades térmicas	78

5.1.4 Índice de Intumescimento e valor de pH	80
5.1.5 Viscosidade aparente mínima e tensão limite	81
5.2 Influência das variáveis de preparo	93
5.3 Avaliação Preliminar da Estabilidade.....	98
5.3.1 Formulações-teste em veículo aquoso gelificado	98
5.3.2 Formulações em veículos emulsionados	100
5.4 Teste de Estabilidade Acelerada (TEA).....	101
5.4.1 Formulações-teste em veículo aquoso gelificado	101
5.4.2 Formulações-teste em veículo emulsionado	117
5.5 Testes de Estabilidade Normal (TEN)	124
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	146
7. CONCLUSÕES	148
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	149

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE – O AUTOR

1. Introdução

1. INTRODUÇÃO

Máscaras faciais são produtos cosméticos destinados à aplicação na face em camada espessa e por período de tempo determinado. Os efeitos destas preparações na pele são diversos e dependentes dos componentes da formulação, mas apresentam como propósitos principais a limpeza e o rejuvenescimento da pele. São utilizadas como parte do tratamento estético, seguidas da tonificação, hidratação, dentre outras (MARTINE *et al.* 1995; PEYREFITTE *et al.*, 1996; KHANNA e GUPTA, 2002; ZAGUE, 2004).

As formulações cosméticas, em geral, devem ser seguras, eficazes, com características sensoriais agradáveis e estáveis física, química e microbiologicamente (SORIANO, *et al.*, 2001; LEONARDI, 2004). As máscaras faciais devem apresentar, além destes critérios, algumas características, como: efeito tensor e eficiente poder de adsorção de sujidades e oleosidade, quando destinadas à limpeza facial; facilidade de aplicação e de remoção; secagem e endurecimento em tempo reduzido; valor de pH compatível com o tipo de pele a que se destina e não sensibilizante e/ou irritante à pele normal (WILKINSON e MOORE, 1982; BEZERRA e REBELLO, 1996; BABY, *et al.*, 2004b).

As matérias-primas empregadas nestas preparações são diversas e incluem: ceras, látex, resinas polivinílicas, hidrocolóides e materiais derivados da terra, como as argilas bentonita e caulim, dentre outros (WILKINSON e MOORE, 1982). As argilas, além de utilizadas nos produtos cosméticos como emulsificantes, gelificantes e agentes de consistência, devido suas características coloidais, vêm sendo empregadas como componentes ativos das máscaras faciais, em função da capacidade elevada de adsorção de substâncias oleosas, toxinas, dentre outras; sendo, portanto recomendadas para limpeza facial e, também, no cuidado da pele acneica (CARA *et al.*, 2000a,b; CARRETERO, 2002).

As máscaras faciais que apresentam elevado conteúdo de material argiloso dispersos em um veículo são classificadas como pastas e denominadas de máscaras faciais argilosas (WILKINSON e MOORE, 1982; GAFFNEY, 1992).

Existem poucos estudos científicos quanto aos aspectos de estabilidade física e físico-química destas preparações, uma vez que fatores como, tamanho e formato das partículas, temperatura, valor de pH, velocidade e tempo de agitação e os demais componentes da formulação podem influenciar nas características de dispersão (hidratação) das matérias-primas argilosas e, conseqüentemente, no prazo de validade do produto (PUSH e KARNLAND, 1996; VISERAS, *et al.*, 1999; LAGALY e ZIESMER, 2003).

O estudo de estabilidade física e físico-química de produtos cosméticos, incluindo a avaliação do comportamento reológico, além de ser responsabilidade das empresas perante a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), assume papel fundamental, pois permitem compreender a natureza físico-química da preparação, controlar a qualidade das matérias-primas e do produto acabado e prever a estabilidade no decorrer de seu período de validade, (BRASIL, 2004; LEONARDI, 2004; TRADOS, 2004).

2. Revisão da Literatura

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Máscaras Faciais

2.1.1 Histórico

As máscaras faciais são consideradas preparações cosméticas muito utilizadas, desde a antiguidade, como parte do tratamento de beleza, seguidas pela tonificação e hidratação da pele. Os egípcios e os gregos empregavam aplicações de máscara de argila para a limpeza da pele e, no início da Era Cristã, existem registros na literatura do uso de similares a estas preparações que eram preparados com lã bruta impregnada de substâncias como mel, ovos e pó de chifre de bovinos. Por meio do conhecimento científico atual, pode-se atribuir às estas substâncias ação hidratante, tensora e esfoliante, respectivamente. Entretanto, acredita-se que foi Popea, esposa de Nero, que desvendou o uso cosmético da máscara facial para conservar a delicadeza da pele contra a ação agressiva do sol (deNAVARRE, 1975; MARTINE *et al.*, 1995).

No decorrer da História, o uso de máscaras faciais foi abolido até a Renascença Italiana, época em que as mulheres aplicavam o “liccio”, máscara à base de sais de mercúrio, destinada a clarear a pele. Diferentes preparações empíricas foram empregadas até o século XIX, quando surgiram as primeiras máscaras faciais em sua concepção atual, com finalidades específicas como limpeza, hidratação, emoliência, revitalizadora e anti-radicais livres, dentre outros, relacionadas aos componentes da preparação (deNAVARRE, 1975; MARTINE *et al.*, 1995).

2.1.2 Concepção Atual

As máscaras faciais são definidas como produtos cosméticos destinados à aplicação na face, em camada espessa, por período de tempo determinado, podendo variar de 10 a 30 minutos, dependendo da composição química e das

ações pretendidas, sendo geralmente aplicadas 1 a 2 vezes por semana (deNAVARRE, 1975; WILKINSON e MOORE, 1982; GAFFNEY, 1992). O interesse cosmético no desenvolvimento de máscaras faciais é atribuído ao efeito de limpeza, à ação tensora e à elevação da circulação no local de aplicação, além de promover ação estimulante, suavizante e rejuvenescedora à pele (KHANNA e GUPTA, 2002).

Khanna e Gupta (2002) avaliaram os benefícios do tratamento de beleza consistindo, inicialmente, em massagens com creme, prosseguindo com a aplicação de vapor e finalizando com a aplicação de máscara facial argilosa. Segundo os autores, das 142 mulheres que participaram do estudo, 84 registraram sensação de refrescância e de rejuvenescimento, 76 mencionaram a manutenção da elasticidade da pele e 71, sensação de aquecimento local e a contração da pele, após o procedimento.

Chen e Heh (2000) estudaram os efeitos da aplicação de máscaras faciais contendo 2% (p/v) de quitosanas na hidratação da pele, por meio de capacitância elétrica, e observaram elevação neste parâmetro, com aumento da capacitância elétrica em torno de 60 e 35%, logo e 60 minutos da aplicação da máscara, respectivamente.

Segundo a legislação brasileira (BRASIL, 1977), máscaras faciais são enquadradas na categoria de produtos cosméticos “destinadas a limpar, amaciar, estimular ou refrescar a pele, constituídas essencialmente de substâncias coloidais ou argilosas que, aplicadas sobre o rosto, devem sofrer endurecimento para posterior remoção”. A Resolução n.79 de 28 de Agosto de 2000 (BRASIL, 2000) também estabelece que as máscaras faciais destinadas à esfoliação física devem ser classificadas como cosméticos com *grau de risco 1*, enquanto que as destinadas à esfoliação química são consideradas como produtos cosméticos de *grau de risco 2*.

Diversas matérias-primas são empregadas nestas preparações, como: ceras (parafina), látex, sulfato de cálcio (gesso), resinas polivinílicas (álcool polivinílico), hidrocolóides (gelatina, colágeno, quitosana, gomas) e materiais derivados da terra, como as argilas caulim e bentonita (WILKINSON e MOORE, 1982). Além destas, substâncias umectantes, tensoativos, conservantes, antioxidantes, corantes e

aromatizantes também são utilizados a fim de estabilizar as preparações e torná-las agradáveis ao uso. Parâmetros como aspecto, cor e odor (características organolépticas), tamanho da partícula (granulometria), viscosidade, carga microbiana, toxicidade, reatividade física e química podem ser empregados na seleção das matérias-primas utilizadas nas formulações (GAFFNEY, 1992).

Na literatura científica as máscaras faciais são classificadas segundo diferentes parâmetros dependentes e complementares, pois um mesmo tipo de formulação pode ser enquadrado de várias formas, de acordo com as características físicas, forma de aplicação e de remoção, perfil reológico e ações cosméticas que exercem sobre a pele (WILKINSON e MOORE, 1982; BONADEO, 1982; GAFFNEY, 1992; MARTINE, *et al.*, 1995).

As características físicas destas preparações estão relacionadas com a forma farmacêutica, podendo ser emulsão, gel, pasta, líquida e pós. As máscaras em emulsão e gel são baseadas principalmente em hidrocolóides e resinas polivinílicas com finalidade de formação de filme (película). As máscaras argilosas apresentam-se como pasta ou como pó, dispensadas em *saches*, preparadas no momento da aplicação após sua dispersão em água (uso extemporâneo). A forma líquida é constituída de uma solução de substâncias ativas, como extratos vegetais, óleos essenciais e vitaminas, que é impregnada em um suporte à base de celulose, por exemplo, e posteriormente aplicada sobre a face (WILKINSON e MOORE, 1982; BONADEO, 1982).

Outra classificação envolve a forma de aplicação, podendo ser a frio, a quente ou com auto-aquecimento. Como exemplos de aplicação a frio, enquadram-se as máscaras faciais argilosas, enquanto que aquelas baseadas em ceras (parafina) são aplicadas a quente, pois necessitam ser fundidas antes da aplicação. Como exemplo de máscara auto-aquecível, são citadas na literatura as preparações com sulfato de cálcio, que aplicadas a frio promovem aquecimento da face (PEYREFITTE, *et al.*, 1992; MARTINE, *et al.*, 1995).

Em relação à forma de remoção, as máscaras podem ser do tipo *wash-type*, retirada com a água; *peel-off*, com remoção da película formada e *tissue-type*, sendo o excesso do produto removido com papel toalha ou esponja umedecida e posterior

lavagem com água. Dentre os vários exemplos, as máscaras baseadas em colágeno são classificadas como *wash-type* e as argilosas como *tissue-type*, enquanto que as preparações baseadas em agentes formadores de filme, como as resinas polivinílicas, são consideradas como *peel-off* (MARTINE, *et al.* 1995).

A classificação que engloba o perfil reológico relaciona-se com a viscosidade da preparação, podendo ser elevada ou reduzida. Dessa forma, as pastas e, portanto, as máscaras contendo argilas apresentam viscosidade elevada, enquanto que aquelas sob a forma de solução, gel e emulsão apresentam viscosidade reduzida (GAFFNEY, 1992). Em geral, as máscaras faciais devem ser pseudoplásticas e tixotrópicas, ou seja, ocorre a redução da viscosidade aparente com o aumento da força de aplicação, retornando ao valor inicial quando esta força deixa de agir e permanecem no local de aplicação sem escorrer da face até sua secagem e endurecimento. Chen e Chen (2003) estudaram os efeitos de um tipo de mucilagem obtida de algas verdes nas propriedades reológicas das máscaras faciais e observaram que, em todas as concentrações estudadas (0,5-2,0%), as formulações apresentaram comportamento pseudoplástico.

As ações que as máscaras faciais exercem na pele, além da limpeza, do efeito tensor e do aquecimento (aumento da circulação local), estão relacionadas às substâncias ativas presentes no produto. Neste contexto, podem ser classificadas como adstringente, hidratante, nutritiva, queratolítica e antienvelhecimento cutâneo (PEYREFITTE, *et al.*, 1992). É importante salientar que, na escolha das substâncias ativas incorporadas à preparação, o período de tempo reduzido que a máscara permanece em contato com a pele deve ser considerado na eficácia cosmética, pois a substância ativa deverá ser liberada da preparação e penetrar na pele durante o período de aplicação.

Independente da classificação, as máscaras faciais devem apresentar características em comum, como: efeito tensor perceptível, poder de adsorção da sujidade e da oleosidade, facilidade de aplicação e de remoção, secagem e endurecimento em intervalo de tempo reduzido, valor de pH compatível com a pele e não ser sensibilizante e/ou irritante à pele normal (deNAVARRE, 1975; BONADEO, 1982; WILKINSON e MOORE, 1982; GAFFNEY, 1992; MARTINE, *et al.*, 1995).

Atualmente, as máscaras faciais argilosas têm recebido destaque no mercado cosmético e são consideradas como produtos de uma nova tendência da área cosmética, denominada de *spas at home*, ou seja, conceito de estâncias termais em casa. Preparações que antes eram de uso exclusivo em clínicas de estética e estâncias termais, passaram a ter uso disseminado na população, sendo destinados à venda em supermercados e lojas cosméticas especializadas. Com este enfoque, tem sido crescente o desenvolvimento de novas matérias-primas argilosas com desempenhos diferenciados das existentes no mercado, a fim de preencher as exigências de segurança e estabilidade física, química e microbiológica do produto final. Isto inclui a seleção de materiais terrosos com propriedades químicas, coloidais e reológicas adequadas; processo de lavagem com água, a fim de elevar a pureza destes materiais; controle do teor de metais pesados (arsênio e chumbo); granulometria e carga microbiana padronizada para uso em formulações cosméticas (ZAGUE, *et al.*, 2005). Além disto, as indústrias cosméticas têm lançado máscaras faciais argilosas com propriedades e desempenho que associam a praticidade do uso doméstico, a benefícios específicos e a sensação de bem-estar das estâncias termais. Conseqüentemente, são necessários estudos científicos aprofundados envolvendo a eficácia, a segurança e, em particular, a estabilidade físico-química destas preparações com intuito de garantir as características de qualidade durante seu prazo de validade e a aceitação do produto pelo consumidor.

2.1.3 Máscaras faciais argilosas

As máscaras faciais contendo matérias-primas argilosas são denominadas de máscara facial argilosa, *clay pack* (pacote de argila) ou *mud pack* (pacote de lama), sendo aplicadas na face a frio, em camada de 1 a 2 mm de espessura e removidas como máscaras *tissue-type*. O efeito principal decorre do endurecimento e da contração do produto, após evaporação da água da preparação, causando sensação de adstringência, de esfoliação física e de tensão mecânica (WILKINSON e MOORE, 1982; GAFFNEY, 1992; MARTINE *et al.*, 1995).

Estas preparações contêm proporção elevada (acima de 20%) de partículas sólidas dispersas em veículo aquoso (gel) ou emulsionado (creme), resultando em

um produto termodinamicamente instável cuja estabilidade física está intimamente relacionada com as propriedades reológicas da dispersão (GAFFNEY, 1992).

As argilas correspondem à fração inorgânica dos solos com tamanho coloidal (inferior a 2 μm) e são compostas basicamente por minerais inorgânicos denominados argilominerais, como a caulinita e a esmectita, embora a sepiolita e a hectorita também sejam utilizadas em formulações cosméticas. As esmectitas são geralmente denominadas de bentonita, entretanto esta denominação refere-se à argila que contém esmectita como mineral predominante; assim como o caulim contém, predominantemente, a caulinita (SANTOS, 1975; VAN OLPHEN, 1977; KONTA, 1995; LUCKHAM e ROSSI, 1999; IBORRA, *et al.*, 2006).

Dentre as principais propriedades das argilas na Cosmetologia e na Medicina Estética, destacam-se: capacidade elevada de adsorção de sujidades, da oleosidade e de toxinas; características plástica e reológica adequadas às preparações e o tamanho de partícula reduzido (CARA *et al.*, 2000ab; CARRETERO, 2002). A literatura científica tem atribuído a estes minerais a adsorção de substâncias e de líquido da superfície da pele, como suor, sebo e microrganismos, promovendo uma esfoliação física tênue e a remoção das células superficiais (CARRETERO, 2002). As argilas têm sido empregadas também como carreadores de substâncias ativas em diversas aplicações tópicas (CERRI *et al.*, 2004).

Além disto, as partículas argilosas possuem propriedades emulsificantes por serem adsorvidas na interface água-óleo, aumentando a magnitude da barreira estérica, ou seja, da energia requerida para deslocar as partículas longe da região de contato óleo-óleo. Portanto, contribuem para a estabilidade de emulsões óleo em água (O/A) por formar, adicionalmente, uma rede tridimensional na fase aquosa que eleva a viscosidade do sistema e previne a coalescência das gotas oleosas (YAN, *et al.*, 1991; LAGALY, *et al.*, 1999a,b; CORCORRAN, *et al.*, 2005). Este fato foi observado por Lagaly e colaboradores (1999b) que utilizaram argilas bentonitas como estabilizadores coloidais de emulsões O/A em combinação com coemulsificantes não-iônicos, obtendo emulsões estáveis pelo acúmulo de partículas na interface óleo-água e aumento pronunciado da viscosidade da fase aquosa promovido pelas argilas, retardando a coalescência das gotas oleosas pelo período mínimo de um ano.

As indústrias de matérias-primas cosméticas também produzem argilas com diferentes cores (verde, vermelha, branca e preta) e com atributos cosméticos diferenciados, como a argila verde, recomendada para a pele oleosa e a vermelha, destinada à pele seca. Entretanto, não existem na literatura científica trabalhos que correlacionem a coloração das argilas com os efeitos diferenciados na pele, sendo a cor destas decorrente de certos minerais presentes, como óxidos de ferro do tipo hematita, que fornece a cor vermelha e a goetita, o marrom amarelado. A presença e a proporção destes minerais nas argilas originam matérias-primas de tonalidades diferentes -e podem influenciar, de maneira pronunciada, na estabilidade físico-química da preparação (ALLO e MURRAY, 2004).

A concentração de sólidos presentes nas máscaras faciais varia com o tipo de matéria-prima argilosa e a escolha do veículo. A composição mineralógica, o formato da partícula (laminar ou fibroso) e a granulometria são os fatores principais que controlam as propriedades físico-químicas da argila utilizada e, também, do produto final (VISERAS, *et al.*, 2001; BESQ, *et al.*, 2003; AGUZZI, *et al.*, 2005). Assim, no desenvolvimento destas preparações, o conhecimento destas características é de fundamental importância na escolha dos demais componentes da formulação e da técnica de preparo, a fim de garantir a estabilidade físico-química do produto (AGUZZI, *et al.*, 2005).

No preparo deste tipo de máscara facial a dispersão da argila em água (hidratação) é considerada uma etapa crítica, pois envolve diferentes estágios incluindo a incorporação, a umectação do pó e a fragmentação de aglomerados e de defloculados. A estabilidade desta dispersão pode ser afetada por interações entre as partículas argilosas e destas com o líquido. A temperatura, o valor de pH, a velocidade e o tempo de agitação e os demais componentes da formulação também influenciam na hidratação das argilas e, conseqüentemente, na estabilidade do produto (VISERAS, *et al.*, 1999b). Portanto, é importante a escolha adequada de hidrocolóides, que estabilizem a dispersão das partículas sólidas, e de umectantes, que evitem a desidratação da preparação, a fim de garantir a estabilidade física do produto final e facilitar a aplicação e a remoção da máscara da pele (WILKINSON e MOORE, 1982; GAFFNEY, 1992).

A adição de umectantes, tensoativos, antioxidantes, conservantes e outros aditivos e/ou substâncias ativas durante a técnica de preparo, devem ser incorporados após completa hidratação das argilas, a fim de não interferir na homogeneidade da preparação (VANDERBILT, 1999). LIU e colaboradores (2004) investigaram a influência de 3% polietilenoglicol (PEG), com massa molar igual a 600, na hidratação (intumescimento) de argilas bentonitas e observaram que o maior intumescimento correspondeu a 60% na presença de PEG em relação ao valor obtido em solução aquosa pura. Os autores descreveram que o PEG pode ser adsorvido na superfície das emectitas, impedindo o equilíbrio de intumescimento.

As propriedades reológicas e a estabilidade de dispersões de argila em meio aquoso, em diversas aplicações práticas, têm sido extensivamente estudadas (VAN OLPHEN, 1977; LUCKHAM e ROSSI, 1999; MISSANA e ADELL, 2000; AMORÓS, *et al.*, 2002; CASTELLETTO, *et al.*, 2003; MPOFU *et al.*, 2003; YAGHI, 2003; BREMMELL e ADDAI-MENSAH, 2005). Segundo Viseras e colaboradores (1999) as características reológicas destas dispersões podem ser afetadas por fatores hidrodinâmicos ou não. As interações entre o meio dispersante e as partículas são comumente referidas como efeitos hidrodinâmicos, determinados pela proporção, formato e distribuição do tamanho das partículas e pela reologia do meio dispersante. A segunda categoria refere-se aos efeitos não-hidrodinâmicos, incluindo as propriedades coloidais de dispersões nas quais as forças de atração entre as partículas sólidas são intensas e formam uma rede rígida.

Permien e Lagaly (1994a,b, 1995) explicaram os efeitos de diversas substâncias nas características reológicas de dispersões de esmectitas com base nas interações entre as partículas. Viseras e colaboradores (1999b) avaliaram o efeito da velocidade e do tempo de agitação, da concentração de partículas e de mudanças nos valores de pH na reologia de dispersões de sepiolita e de esmectitas. Os autores avaliaram também a estabilidade física do gel formado e explicaram os resultados reológicos com base nas interações entre as partículas e destas com o meio dispersante.

Entretanto, a estabilidade físico-química, envolvendo o comportamento reológico de formulações cosméticas baseadas em matérias-primas argilosas não tem sido registrada na literatura científica. O conhecimento das propriedades de

dispersões de argilas e o estudo da estabilidade físico-química das máscaras faciais argilosas são “pontos-chaves” para compreender como a variação da temperatura de armazenamento afeta suas características físico-químicas (valor de pH, consistência, cor, odor e textura), estabelecendo as melhores condições de estocagem e quais matérias-primas possuem maior predisposição para manter as características iniciais do produto durante seu prazo de validade.

2.2 Estrutura dos argilominerais

Duas unidades estruturais estão envolvidas na estrutura reticulada da maioria dos argilominerais, conforme descrito a seguir e representadas na **Figura 1**:

- (a) folha octaédrica. Consiste em átomos de oxigênios “empacotados” nos quais átomos de alumínio (Al^{+3}), ferro (Fe^{+2}) ou magnésio (Mg^{+2}) estão inseridos na coordenação octaédrica, estando eqüidistantes de seis oxigênios ou hidroxilas;
- (b) folha tetraédrica. Constituída por tetraedros de sílica, estando um átomo de silício (Si^{+4}) eqüidistante de quatro átomos de oxigênio.

As folhas tetraédricas e octaédricas são mantidas em conjunto por átomos de oxigênio, compartilhados pelos átomos de silício e de alumínio (ferro ou magnésio) nas suas folhas (SANTOS, 1975a; LUCKHAM e ROSSI, 1999; MURRAY, 2000; LAGALY e ZIESMER, 2003).

Figura 1. Representação esquemática da disposição dos átomos organizados nas unidades estruturais do reticulado cristalino dos argilominerais.

A combinação de uma folha octaédrica e uma ou duas tetraédricas é denominada camada unitária ou lâmina (**Figura 1**). As lâminas estão empilhadas paralelamente uma sobre a outra e unidas face-face para formar o retículo cristalino e a distância entre o plano de uma lâmina e o plano da próxima é denominado espaço basal, como representado na **Figura 2**. As folhas constituintes da lâmina estão unidas por ligações covalentes tornando-a muito estável, enquanto que as lâminas constituintes do retículo cristalino estão unidas por forças de *van der Waals*. Portanto, em função destas últimas, o arranjo pode se desestruturar ao longo das superfícies basais das lâminas, formando flocos de partículas finos (LUCKHAM e ROSSI, 1999).

Figura 2. Representação esquemática das lâminas dos argilominerais formando o retículo cristalino e o espaço basal entre elas.

Os argilominerais podem ser divididos em duas classes gerais decorrentes da estrutura cristalina da lâmina: (a) silicatos em lâminas ou laminares (filossilicatos); (b) silicatos com reticulados de estrutura fibrosa. A maioria dos argilominerais, incluindo a esmectita e a caulinita, tem estrutura laminar existindo subdivisões em função de propriedades estruturais, como, por exemplo, a possibilidade das lâminas expandirem-se pela introdução de moléculas polares, aumentando a distância laminar do argilomineral. Podem ser divididos em dois grupos: dimórficos (1:1) e trimórficos (2:1). A nomenclatura 1:1 e 2:1 refere-se ao número de folhas tetraédricas e octaédricas, respectivamente, que entram na constituição da lâmina do reticulado cristalino do argilomineral. A caulinita é o principal representante do grupo dimórfico, enquanto que a esmectita representa o grupo trimórfico (SANTOS, 1975; KONTA, 1995; LUCKHAM e ROSSI, 1999).

A maioria dos argilominerais possui carga negativa permanente nas faces e carga pH-dependente nas bordas que, em solução ácida e neutra, se torna positiva, podendo se tornar negativa com a elevação do valor de pH (SANTOS, 1975; MISSANA e ADELL, 2000). A carga negativa permanente nas faces é devido à substituição de certos cátions dentro da estrutura cristalina. Na folha tetraédrica, átomos de Si^{+4} podem ser substituídos por cátions trivalentes, como Al^{+3} ou Fe^{+3} , enquanto que os átomos de Al^{+3} nas folhas octaédricas podem ser substituídos por cátions divalentes, como Mg^{+2} ou Fe^{+2} . Como resultado, deficiência de carga pode ocorrer e a superfície da partícula passa a ser carregada negativamente, que é

compensada pela adsorção de cátions interlamelares, como Na^+ , nas faces de cada uma das lâminas do argilomineral, como representado na **Figura 3**. Em suspensão aquosa, estes íons podem ser substituídos e solvatados, sem provocar modificações na estrutura cristalina (SANTOS, 1975; LUCKHAM E ROSSI, 1999; MISSANA E ADELL, 2000; MARTIN, *et al.*, 2002; LAGALY e ZIESMER, 2003; TOMBÁCZ e SZEKERES, 2004).

Figura 3. Modelo esquemático das lâminas de argilominerais em dispersão aquosa carregadas negativamente nas faces e positivamente nas bordas. O excesso de carga negativa é compensado pela presença de íons Na^+ (VANDERBILT, 1999).

O elevado potencial repulsivo na superfície das lâminas contribui para aumentar o espaço entre elas ocorrendo a penetração de água no espaço basal. Assim, alguns argilominerais, em especial as esmectitas, possuem um retículo cristalino expansivo, onde todas as superfícies da lamina estão disponíveis para a hidratação. A superfície entre as lâminas e a hidratação catiônica entre as unidades estruturais da esmectita é propriedade única deste argilomineral (VAN OLPHEN, 1975; LUCKHAM e ROSSI, 1999; M'BODJ, *et al.*, 2004).

2.3 Propriedades das dispersões de argila

Em função da dimensão reduzida, área de superfície elevada e carga elétrica das partículas, as argilas são facilmente suspensas quando em contato com água,

formando dispersões coloidais (SANTOS, 1975; LAGALY e ZIESMER, 2003). Os argilominerais são distinguidos de outros materiais coloidais pelo formato de partícula irregular, ampla distribuição do tamanho das partículas, flexibilidade das camadas, carga elétrica variada (cargas permanentes nas faces e carga pH-dependentes nas bordas), capacidade de troca catiônica e modos diferentes de associação em meio aquoso (LAGALY e ZIESMER, 2003).

Na maioria das preparações cosméticas, inclusive nas máscaras faciais argilosas, a propriedade de hidratação e de gelificação das argilas, necessária para manter a estabilidade da preparação, decorre da formação de um sistema floculado em função das diferentes possibilidades de associação das partículas.

2.3.1 Associação das partículas de argila em meio aquoso

Como mencionado anteriormente, em dispersão aquosa as lâminas estão ionizadas apresentando cargas negativas nas faces e positivas nas bordas, sendo que a carga superficial é compensada por cátions, como sódio (Na^+) (**Figura 3**). As principais interações entre as partículas são do tipo eletrostático (MARTIN, *et al.*, 2002).

Quando ocorre floculação da dispersão de argila, três modos diferentes de associação de partícula podem ocorrer, como demonstrados na **Figura 4**: (a) face-face (*face to face* -FF); (b) borda-face (*edge to face* - EF); (c) borda- borda (*edge to edge* -EE). Estas associações podem ou não ocorrer simultaneamente ou na mesma extensão, quando a dispersão de argila está floculada. (LUCKHAM e ROSSI, 1999; BENNA, *et al.*, 1999; M'BODJ, *et al.*, 2004).

Figura 4. Modos de associação das lâminas de esmectita em suspensão aquosa. (a) dispersão; (b) face-face; (c) borda-face; (d) borda-borda) (LUCKHAM e ROSSI, 1999).

A associação FF refere-se ao colapso das duplas camadas difusas e a formação de agregados de lâminas paralelas afastadas entre si, no máximo 20 Å umas das outras. A agregação diminui a força do gel, pois reduz o número de unidades disponíveis para construir a estrutura do gel e a superfície disponível para a interação entre as partículas. Ao contrário, as associações EF e EE, são responsáveis pela formação de uma estrutura contínua nas dispersões de argila originando um gel de estrutura rígida. Portanto, a associação FF conduz a flocos espessos e maiores enquanto que as associações EF e EE geram uma estrutura tridimensional e volumosa, conhecida como “casa de cartas” (LUCKHAM e ROSSI, 1999).

2.3.2 Propriedade de intumescimento (hidratação) das argilas

A capacidade de intumescimento das argilas tem sido muito estudada em várias aplicações tecnológicas (SANTOS, 1975; VAN OLPHEN, 1977; LUCKHAM e ROSSI, 1999; MARTIN, *et al.*, 2002; LAGALY e ZIESMER, 2003; TOMBÁ CZ e SZEKERE, 2004).

Devido à presença de cátions inorgânicos no espaço basal, quando a argila é dispersa em água ocorre a captura desta na região entre as lâminas, por meio da solvatação. Portanto, o intumescimento envolve o afastamento das lâminas do argilomineral até atingir o equilíbrio de separação, sob determinada pressão (**Figura 5**) (LUCKHAM e ROSSI, 1999; GRAYEFF, 2004).

Figura 5. Mecanismo de intumescimento da esmectita em suspensão aquosa. (a) Adsorção de água entre as lâminas aumentando o espaço basal entre estas; (b) Afastamento das lâminas até alcançar um equilíbrio de separação.

O grau de intumescimento pode ser limitado por vários fatores, como: presença de argilominerais não expansivos, como ilita, na composição mineralógica da argila; adição de eletrólitos que suprimem a dupla camada elétrica, aumentando a interação entre as partículas; e a presença de substâncias hidrofílicas que competem com as argilas pela água (MPOFU, *et al.*, 2003).

O aumento do espaço entre as lâminas, depende dos cátions localizados no espaço basal. Se forem monovalentes e fortemente hidratados (Na^+ , Li^+), a repulsão é mais intensa e o grau de separação das lâminas é maior. Dependendo da extensão do aumento do espaço basal entre duas lâminas, dois tipos de mecanismos podem ser distinguidos, o intumescimento cristalino e o osmótico. O primeiro resulta da adsorção de camadas monomoleculares de água nas superfícies da lâmina (superfície externa e interlamelar). A primeira camada de água é mantida

na superfície da rede hexagonal de átomos de oxigênio por ligações de hidrogênio. A esmectita, por exemplo, é capaz de intercalar várias camadas de água e aumentar o espaço basal de 10 a 20 Å. O intumescimento nesta região é devido, principalmente, à hidratação dos cátions interlamelares que provavelmente ocupam posições entre duas camadas de silicato opostas. As lâminas saturadas com cátions polivalentes não expandem além de uma separação de 10 Å, porque o efeito repulsivo da hidratação do íon é compensado por atração eletrostática entre as lâminas de silicato e o cátion (LUCKHAM e ROSSI, 1999; GRAYEFF, 2004).

Entretanto, argilas contendo cátions monovalentes podem também incorporar mais água por meio do intumescimento osmótico. O espaço interlamelar pode elevar abruptamente para 30-40 Å e continuar aumentando com a presença do conteúdo aquoso. Este intumescimento surge de uma força osmótica repulsiva devido à interação entre as lâminas, limitadas apenas a alguma extensão pelas forças de *van der Waals* (LUCKHAM e ROSSI, 1999; GRAYEFF, 2004).

2.3.3 Mecanismos de formação de géis de argilas

O mecanismo e a natureza do processo de formação do gel nas dispersões de argila têm sido muito discutidos em bases reológicas. Van Olphen (1977) postulou a existência da estrutura de “casa de cartas”, oriunda de associações EF, justificando a gelificação da argila em valores baixos de pH e de concentração de eletrólitos. Entretanto, Luckham e Rossi (1999), resumindo a influência destas variáveis na estrutura das dispersões de esmectita, concluíram que em valores de pH e concentração de sais reduzidos, as interações EE e EF entre as partículas também podem ser formadas. Desta forma, dois mecanismos para a formação de géis de argila estão propostos na literatura: (a) atração eletrostática entre as faces das lâminas carregadas negativamente e as bordas carregadas positivamente (EF). Neste caso, as partículas agregam-se para formar uma rede conectada que se estende por todo material (“casa de cartas”); (b) repulsão da dupla camada eletrostática difusa (FF e EE). A formação do gel ocorre por falta de volume livre, pois cada partícula torna-se incapaz de se mover visto que todo espaço em volta

está ocupado por outra partícula (VAN OLPHEN, 1977; BENNA, *et al.*, 1999; MARTIN, *et al.*, 2002; M'BODJ, *et al.*, 2004).

Entretanto, alguns autores afirmam que estes mecanismos de gelificação têm sido estudados no pH natural da argila e, portanto os dois propostos podem ocorrer, dependendo, por exemplo, do valor de pH e também da concentração de argila. Se esta última for elevada em meio aquoso, a floculação origina uma estrutura gelificada contínua ao invés de flocos individuais, sendo formada lentamente com o avanço do tempo, uma vez que as partículas orientam-se para posições de energia livre mínima sob influência do movimento Browniano. A concentração de argila presente no sistema e o valor de pH são fatores decisivos na extensão do tempo requerido para um gel atingir força máxima (LUCKHAM e ROSSI, 1999; BENNA, *et al.*, 1999; LAGALY e ZIESMER, 2003).

As interações que ocorrem entre as partículas dos argilominerais em dispersão podem ser modificadas pela presença de polímeros, comumente empregados nas formulações cosméticas, com intuito de manter a dispersão floculada, e conseqüentemente, as características físicas da preparação.

As interações dos polímeros com as argilas têm sido relatadas em vários estudos (LEVY *et al.*, 1995; BESRA, *et al.*, 2002; TARCHITZKY e CHEN, 2002; LABILLE, *et al.*, 2005; WANG, *et al.*, 2005; ZHANG, *et al.*, 2005) indicando que quando um polímero em solução é adicionado à dispersão de argila, ocorre a adsorção deste na argila. Esta interação depende das dimensões e da flexibilidade das moléculas do polímero, relacionadas à extensão da cadeia que, por sua vez, dependem da estrutura química molecular, de repulsões entre os grupos carregados da cadeia polimérica, densidade de carga do polímero e a força iônica do meio. As interações que ocorrem durante a adsorção são resultantes da competição entre as forças de *van der Waals*, pontes de hidrogênio e forças eletrostáticas atrativas ou repulsivas. O polímero adsorvido na superfície pode conduzir à estabilização ou à floculação da dispersão. No primeiro caso, ocorre a repulsão de macromoléculas na superfície das partículas, processo denominado de estabilização estérica. No segundo, a floculação pode ocorrer devido à formação de pontes interpartículas ou à depleção de água presente no espaço basal, ambos de interesse particular nas máscaras faciais argilosas.

As pontes interpartículas formam-se quando polímeros com massa molar elevada estão presentes em proporções reduzidas. Os dois extremos da cadeia polimérica podem ser adsorvidos em lâminas de argilas distintas, aproximando-as e promovendo a floculação, como representado na **Figura 6**. Na floculação por depleção, o polímero não é adsorvido, mas permanece livre na solução gerando um gradiente de concentração e, portanto, pressão osmótica. O solvente presente entre as lâminas de argila tende a se difundir para reduzir o gradiente de concentração, promovendo a aproximação das partículas (**Figura 7**) (M'BODJ, *et al.*, 2004; LUCKHAM e ROSSI, 1999).

Figura 6. Pontes interpartículas formadas por polímeros presentes nas dispersões de esmectitas, causando floculação das partículas.

Figura 7. Representação esquemática da floculação por depleção causada por polímeros presentes nas dispersões de esmectita.

2.4 Estabilidade de produtos cosméticos

Por se apresentarem sob a forma farmacêutica do tipo pasta, na qual a estabilidade depende intimamente das características físicas, químicas e mineralógicas das partículas presentes, as máscaras faciais argilosas podem ser fisicamente afetadas por variações de temperatura, umidade e vibrações mecânicas.

Portanto, dentre os inúmeros critérios que os produtos cosméticos devem satisfazer a fim de garantir a qualidade e a aceitação pelo consumidor, a estabilidade física em longo prazo (2 a 3 anos), sob várias condições de armazenamento (temperatura e umidade) e estresse mecânico (vibrações durante o transporte), merece destaque quando se trata deste tipo de preparação (KLEIN, 1999; TRADOS, 2004).

Os testes de estabilidade estão integrados na etapa de desenvolvimento das formulações e podem aprovar ou excluir o produto das suas fases posteriores. Contribuem para a escolha dos componentes da formulação, do material de acondicionamento e de embalagem, das técnicas de preparação, da forma farmacêutica e também para estabelecer as melhores condições de armazenamento e fornecer informações estimadas do prazo de validade (SINGH, 1999a, BABY *et al.*, 2004a; MUEHLBACH, *et al.*, 2006).

Os estudos de estabilidade física de longa duração, realizados em condições ambiente, são imprescindíveis para a obtenção de um prazo de validade real da preparação. Entretanto, o crescente avanço no lançamento de novos produtos cosméticos revela a necessidade de realizar ensaios de estabilidade em período de tempo reduzido, resultando em informações que possam estimar o perfil de estabilidade do produto durante todo o prazo de validade (D'LEÓN, 2001; TRADOS, 2004; MASMOUDI, *et al.*, 2005). Desta forma, os estudos acelerados podem prever um valor para o período de vida útil por acelerar as alterações, em condições maximizadas de estresse, que poderiam acontecer no decorrer do prazo de validade do produto (ZANIN, *et al.*, 2001; TRADOS, 2004). Portanto, é possível obter o maior número de informações a respeito da formulação desenvolvida em período de tempo reduzido, permitindo que formulações não-satisfatórias sejam eliminadas nas etapas iniciais do estudo e reduzindo o tempo de lançamento de um produto no mercado.

A avaliação da estabilidade acelerada gera resultados que são analisados comparativamente com uma preparação de referência que pode ser um produto de mercado ou uma amostra da preparação analisada, armazenado em condições de alteração reduzida (temperatura ambiente ou refrigerador), ou seja, que conhecidamente preserve as características físicas que serão avaliadas (BABY, *et al.*, 2004a, BRASIL, 2004). Além disto, diferentes materiais de acondicionamento

(plástico, vidro e metal) e tipos de embalagem (frascos de boca larga e bisnagas), podem ser utilizados nesta etapa, a fim de identificar os que melhor preservem as características do produto durante o armazenamento (BRASIL, 2004; SANTORO, *et al.*, 2005). É importante enfatizar que qualquer extrapolação para a condição normal de armazenamento deve ser realizada com cuidado, certificando-se sua validade. Portanto, é imprescindível realizar o ensaio de amostras de um lote concomitantemente, em condição normal de armazenamento para confirmar, posteriormente, a validade destas hipóteses (AULTON, 2005).

Entre os métodos mais empregados para os ensaios de estabilidade física acelerada, e de particular interesse no desenvolvimento de máscaras faciais argilosas, destacam-se o envelhecimento térmico (mudanças extremas de temperaturas) e o estresse mecânico (aplicação de forças centrífugas elevadas) (SORIANO, 2001; BRASIL, 2004; BABY, *et al.*, 2004a). A influencia da temperatura deve ser verificada uma vez que pode alterar a velocidade de hidratação das argilas, modificando as características físicas da preparação, como a viscosidade aparente. O estresse mecânico, gerado pela centrifugação, visa prever instabilidade do sistema frente à sedimentação das partículas, com conseqüente separação de fases, pois se trata de um tipo de preparação que apresenta concentração elevada de partículas dispersas.

Os ensaios de envelhecimento térmico geralmente são realizados em várias temperaturas, selecionadas de acordo com o tipo de produto e que não ocasionem a deterioração do mesmo. A duração do ensaio é dependente da temperatura de armazenamento, ou seja, quanto mais extremo for o valor de temperatura na qual o produto estará exposto, menor a duração do estudo, variando de uma semana até três meses. As temperaturas mais utilizadas são -10, -5, 37, 40, 45 e 50 °C (D'LEÓN, 2001; BRASIL, 2004).

D'LEÓN (2001) afirmou que somente os parâmetros físicos indicadores de estabilidade de um determinado produto, ou seja, que avalie sua integridade, deveriam ser efetuados. O autor também sugeriu que, para as formulações semi-sólidas, deveriam ser avaliadas as propriedades organolépticas (cor, odor, aspecto, sensação de tato), físico-químicas (valor de pH), reológicas (viscosidade aparente e tipo de fluxo) e alteração de massa.

Apesar da escassez de informações na literatura científica, estes testes são rotineiramente empregados em indústrias cosméticas, mas são de uso limitado e o formulador depara-se com o desafio de determinar o prazo de validade em período de tempo elevado. Recentemente, têm sido realizadas medidas reológicas para prever a estabilidade física de produtos cosméticos (MILLER, *et al.*, 1999; SORIANO, *et al.*, 2001; TRADOS, 2004). O principal objetivo é relacionar a estabilidade de longo prazo com as medidas reológicas que são realizadas nas primeiras semanas de armazenamento. Analisando-se as variações dos parâmetros reológicos obtidos em função do tempo é possível averiguar as mudanças contínuas ou descontínuas durante o processo de envelhecimento. Segundo o comportamento obtido, em curto período de tempo (horas ou dias), pode-se prever a evolução do sistema com projeções de tendência demonstrada para tempos mais longos, como meses ou anos (MILLER, *et al.*, 1999; TRADOS, 2004).

2.4.1 Estudo do comportamento reológico

A avaliação do comportamento reológico visa obter informações sobre as propriedades de escoamento e de deformação dos materiais e tem sido assunto de importância crescente na área cosmética, em particular nos produtos baseados em argilas (MARTIN *et al.*, 1993; SCHELLER e ROMANOWSKI, 1994).

Nos estudos de reologia existem os sistemas denominados Newtonianos e não-Newtonianos. Nos sistemas Newtonianos, o material (por exemplo, água, glicerina e óleo mineral) não sofre deformação quando se aplica uma força, ou seja, apresenta valor de viscosidade constante e independente da taxa de cisalhamento. Entretanto, as formulações que possuem partículas assimétricas, como a maioria dos produtos cosméticos e farmacêuticos, apresenta fluxo não-Newtoniano (MARTIN, 1993). A classificação de um material não-Newtoniano, em particular, pode ser reconhecida dependendo do tipo de comportamento e sua dependência em relação ao tempo. Se um material for submetido a uma taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ crescente e a tensão de cisalhamento (τ) for registrada, obtém-se um gráfico de $\dot{\gamma}$ em função de τ , freqüentemente denominado de curva de fluxo ou reograma.

Os materiais que apresentam fluxo não-newtoniano independente do tempo podem ser representados por três tipos de curvas de fluxo: pseudoplástica, plástica e dilatante. Para as formulações cosméticas, o fluxo pseudoplástico é o mais comum e desejável. Esses materiais têm sua viscosidade aparente diminuída gradualmente, à medida que aumenta a taxa de cisalhamento, e, portanto sua viscosidade não pode ser expressa por um único valor, pois é dependente da taxa de cisalhamento aplicada (MARTIN, 1993; ALMEIDA e BAHIA, 2003; LEONARDI, 2004). Entretanto, algumas formulações, como a maioria das preparações baseadas em argilas, podem apresentar uma estrutura rígida o suficiente para resistir a determinadas tensões de cisalhamento até atingir a tensão de deformação inicial (*yield stress*), também denominada tensão limite ou ponto de cedência (τ_0) (MARTIN, 2002). Caso a tensão limite seja ultrapassada ao elevar a taxa de cisalhamento, a estrutura pode se desintegrar e o sistema começar a fluir, sendo denominado plástico. O fluxo plástico é exibido por dispersões concentradas, particularmente, se a fase contínua apresentar viscosidade elevada ou se as partículas estiverem floculadas. O tipo de fluxo oposto ao pseudoplástico é descrito pela curva na qual a viscosidade aumenta com a elevação da taxa de cisalhamento, sendo denominado fluxo dilatante. Esse tipo de comportamento é menos comum que o fluxo pseudoplástico e plástico, mas pode ser exibido por dispersões defloculadas que contém concentração elevada ($\approx 50\%$) de partículas pequenas (AULTON, 2005a).

Alguns materiais apresentam diminuição da viscosidade em função do tempo, sob condições de taxa de cisalhamento constante e, ao cessar a força aplicada, precisam de certo tempo para retornar ao valor de viscosidade inicial. Estes materiais apresentam comportamento não-Newtoniano dependente do tempo e são denominados tixotrópicos (BARNES, 1994; MARTIN, 2002). A característica comum a todos esses materiais é que, se forem submetidos a uma taxa de cisalhamento gradualmente crescente, seguida, de modo imediato, por uma taxa decrescente até zero, a curva descendente estará deslocada em relação à ascendente, e o reograma apresentará uma área de histerese. No caso de materiais plásticos e pseudoplásticos, a curva descendente estará deslocada para a direita da curva ascendente, ao passo que para substâncias dilatantes é observado o oposto. A presença da área de histerese indica que ocorreu uma ruptura na estrutura, podendo ser usada como índice do grau de ruptura (AULTON, 2005a).

Alguns parâmetros de interesse especial no comportamento de máscaras faciais argilosas, como viscosidade aparente, índice de fluxo, tensão de deformação inicial e área de histerese, podem ser determinados com o estudo reológico, por meio de modelos matemáticos adequados. Viscosidade é uma expressão de resistência do fluido ao fluxo: quanto maior esta variável, maior a resistência do sistema (ALMEIDA e BAHIA, 2003). A viscosidade aparente pode ser obtida pela tangente em cada ponto do reograma, a partir de valores crescentes da taxa de cisalhamento (MARTIN *et al.*, 1993; SORIANO *et al.*, 2001; ALMEIDA e BAHIA, 2003). O índice de fluxo, por sua vez, revela se o material possui comportamento Newtoniano, pseudoplástico ou dilatante, caso seja respectivamente igual, inferior ou superior a 1,0 (BARNES, 1994). A presença da tensão limte é indicativa de estabilidade física da formulação, pois quanto maior o valor desta variável maior será a velocidade de cisalhamento necessária para desestabilizar o sistema. Além disto, a escolha do método instrumental também é de fundamental importância, para que a determinação e avaliação das propriedades reológicas de um sistema sejam bem correlacionadas (MARTIN *et al.*, 1993).

Vários trabalhos têm sido publicados na literatura científica empregando estudos de comportamento reológico como metodologia para a análise de estabilidade física de preparações farmacêuticas e cosméticas (GALLEGOS e FRANCO, 1999; MILLER, *et al.*, 1999; SORIANO, *et al.*, 2001; CONTRERAS e SÁNCHEZ, 2002; GASPAR e MAIA-CAMPOS, 2003; LIPPACHER, *et al.*, 2004; BAIS, *et al.*, 2005; BINKS, *et al.*, 2005). Anchisi e colaboradores (2001) investigaram a influência da adição de extratos vegetais nos parâmetros reológicos de formulações cosméticas emulsionadas por diferentes concentrações de uma base comercial composta por poliacrilamida, isoparafina e laureth-7. Os autores observaram que as formulações contendo 7 e 5% da base apresentaram valores de viscosidade aparente superiores às aquelas contendo 2,5 e 1,5%. Entretanto, a adição de extratos vegetais provocou a diminuição em torno de 20% do valor de viscosidade inicial em todas as preparações estudadas quando comparadas com aquelas sem adição dos extratos, que se mantiveram estáveis pelo período de dois meses. CORRÊA e colaboradores (2005) avaliaram o comportamento reológico de diferentes géis hidrofilicos armazenados a 25 e 40 °C, durante 28 dias e verificaram que a temperatura e o tempo de armazenamento não influenciaram na estabilidade

física (viscosidade aparente) de todas as preparações e que o gel preparado com ácido poliacrílico apresentou a maior pseudoplasticidade enquanto que os constituídos de ácidos carboxivinílicos apresentaram maior tixotropia.

Špiclin e colaboradores (2003) avaliaram, por meio de caracterização reológica, a influência de agentes espessantes na viscosidade de microemulsões O/A e A/O e na liberação de fosfato de ascorbila sódico incorporado nestas preparações. Para obtenção de microemulsões líquidas com viscosidades apropriadas para aplicação tópica, sílica coloidal a 4,0% foi escolhida como espessante para as preparações A/O e 0,5% de goma xantana para o do tipo O/A. Os autores observaram que a presença da goma xantana diminuiu a liberação da substância ativa, quando comparado com a formulação não espessada, devido ao aumento da viscosidade da fase aquosa. O contrário foi observado na formulação A/O, na qual a sílica coloidal elevou a liberação do ativo em relação à formulação sem o agente espessante, pela modificação das características físico-químicas da fase externa, elevando a difusão da substância ativa através da fase oleosa.

Com o objetivo de avaliar a estabilidade de uma emulsão fotoprotetora acondicionada em diferentes tipos de materiais de acondicionamento (frascos de vidro e de plástico e bisnagas plásticas e metálicas), Santoro e colaboradores (2005) armazenaram amostras da preparação a 10, 25, 35 e 45 °C durante 90 dias, avaliando sua estabilidade química e física, por cromatografia líquida de alto desempenho e por medidas reológicas, respectivamente. Os autores concluíram que o tipo de material e a temperatura de armazenamento não alteraram de maneira significativa a estabilidade física e química da emulsão, apresentando o mesmo comportamento reológico (pseudoplástico e tixotrópico) durante todo o período estudado.

Os efeitos de eletrólitos, tensoativos e polímeros nas propriedades reológicas das dispersões argilosas têm sido estudados por inúmeros pesquisadores (CIULLO, 1981; KRETZER, *et al.*, 1998; LUCKHAM e ROSSI, 1999; KUENTZ e RÖTHLISBERGER, 2003; POZZO e WALKER, 2004; IŞCI *et al.*, 2004; M'BODJ, *et al.*, 2004). Ciullo (1981) investigou a influência do silicato de alumínio de magnésio e da goma xantana, empregando velocidade de cisalhamento controlada no estudo da reologia, enquanto que Luckham e Rossi (1999) descreveram as propriedades

reológicas de esmectitas na presença de tensoativos e polímeros e relataram os aspectos gerais da adsorção destes aditivos na argila estudada. Işci e colaboradores (2004) avaliaram as mudanças no comportamento reológico de dispersões aquosas contendo 2% de esmectitas e hectoritas, pela adição de álcool polivinílico na concentração de 0,1-1,0 g/l. Os autores observaram que as propriedades de fluxo, incluindo a viscosidade aparente, foram alteradas com o tipo de argilomineral e com o aumento da concentração do polímero e atribuíram estas modificações às interações entre a argila e o polímero.

Kretser e colaboradores (1998) investigaram a relação entre a concentração de eletrólitos e a tixotropia em dispersões de esmectitas, a fim de compreender os mecanismos estruturais que resultam na tixotropia das dispersões de argila. Os autores explicaram as alterações do comportamento reológico obtidas em todas as concentrações de eletrólitos sem recorrer ao modelo tradicional de interação EF. A tixotropia observada em baixa concentração de eletrólitos (0,05-0,1 M) foi explicada pela combinação da floculação aleatória e efeitos de orientação das partículas. Em concentrações mais elevadas (<0,2 M), a interação FF reduziu o número de interações de unidades de fluxo, diminuindo os valores dos parâmetros reológicos e o grau de tixotropia. Kuentz e Röthlisberger (2003) analisaram, durante a centrifugação, a cinética de separação de amostras contendo silicato de alumínio e magnésio e goma xantana em valores de pH ácidos ao neutro e correlacionaram os resultados com parâmetros obtidos de estudos reológicos.

As propriedades reológicas de produtos cosméticos tendem a ser especialmente complexas, em virtude da variedade das matérias-primas utilizadas nas formulações, o que torna o estudo reológico uma ferramenta importante na predição das propriedades e da qualidade da preparação, permitindo o aprimoramento das formulações durante o desenvolvimento. Além disto, podem auxiliar no entendimento da natureza físico-química de uma formulação, detectando sinais de instabilidade, sendo utilizado no controle de qualidade do produto e até contribuir na previsão de seu prazo de validade (BARRY, 1993; SORIANO *et al.*, 2001; TRADOS, 2004). Desta forma, é muito importante correlacionar o comportamento reológico com a composição e a estabilidade de máscaras faciais argilosas, pois se trata de um sistema onde as interações partícula-partícula e

partícula-solvente influenciam a estabilidade física deste tipo de preparação. Estas interações podem ser afetadas drasticamente pelas condições de armazenamento e também pela adição de aditivos na formulação.

3. Objetivos

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Desenvolver formulações cosméticas de máscaras faciais argilosas em veículos aquosos (gel) e emulsionados (creme), avaliando a influência do tipo e da proporção das matérias-primas, das variáveis do processo e das condições de armazenamento durante o estudo de estabilidade físico-química.

3.2. Objetivos específicos

- i. Caracterizar as matérias-primas argilosas quanto à composição química e mineralógica, distribuição do tamanho de partículas, propriedades térmicas, índice de intumescimento e valor de pH;
- ii. Avaliar a influência da adição de polímeros nas propriedades reológicas de dispersões aquosas contendo diferentes concentrações de silicato de alumínio e magnésio;
- iii. Determinar as condições adequadas da técnica de preparo (processo), para obter variações mínimas nas propriedades reológicas das formulações-teste, durante os estudos de estabilidade;
- iv. Avaliar a influência do tipo e da concentração de umectantes nas formulações-teste em veículo aquoso gelificado, durante os estudos de estabilidade.

4. Material e Métodos

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

4.1.1 Equipamentos

- i. Agitador mecânico com hélice do tipo centrífuga (713D, Fisatom);
- ii. Agitador magnético com aquecimento (761, Fisatom) ;
- iii. Analisador de umidade por infravermelho (IV 2002, Gehaka);
- iv. Balança analítica (BL210S, Sartorius);
- v. Balança semi-analítica (TP4KD, Ohaus);
- vi. Banho-maria digital com temperatura regulável de ambiente a 100 °C (500D, Nova Ética Ltda);
- vii. Centrífuga (Excelsa Baby II 206/BL, Fanem);
- viii. Calorímetro Diferencial Exploratório (DSC 2920, TA Instruments) acoplado ao *software TA Analysis*;
- ix. Difratorômetro de Raios-X (Bruker AXS D5000, Siemens) acoplado ao *software Diffrac Plus* versão 7.1 e ao banco de dados *Powder Diffraction File*;
- x. Difratorômetro a laser (Mastersizer X, Malvern Instruments) acoplado ao *software Mastersizer X* versão 2.17;
- xi. Espectrômetro de fluorescência de Raios-X (PW2400 XRF, Philips)
- xii. Estufa com circulação de ar e temperatura regulável de ambiente (+15 °C) a 60 °C (410-4ND, Nova Ética);
- xiii. Freezer (Slim 200; Cònsul);
- xiv. Peagâmetro (8417; Hanna);
- xv. Refrigerador (Ecoplus 370, Bosch) ;
- xvi. Reômetro digital do tipo cone e placa (DVII+, Brookfield), acoplado ao *Software Wingather* versão 2.3;
- xvii. Termômetro com gradação de 0 a 100 °C;

4.1.2. Reagentes

- i. Ácido cítrico PA (Merck)

4.1.3. Matérias-Primas

As matérias-primas foram selecionadas de acordo com as especificações técnicas adequadas, fornecidas pelo fabricante, em relação à granulometria, carga microbiana, cor e odor e com grau de pureza farmacêutico (**Tabela 1**).

Tabela 1. Nomes químicos e comerciais das matérias-primas agrupadas por categoria funcional.

Categoria/Função	Nome químico	INCI*	Nome comercial
Argilas	Caulim	Kaolin	Kaolin
	Silicato de alumínio e magnésio (SAM)	Magnesium aluminum silicate	Veegum® Ultra
	Caulim	Kaolin	Argila rosa
	Ilita	Illite	Argila verde
Umeclantes	Propilenoglicol	Propylene glycol	Propilenoglicol
	Butilenoglicol	1,3 Butylene glycol	Butilenoglicol
	Glicerina	Glycerin	Glicerina
	Ciclometicone	Cyclomethicone	DC® 245 fluid
Emolientes	Benzoato de alquila	C-12-C15 Alkyl benzoate	Lincol® BAS
Emulsificante	Monooleato de sorbitano 20 OE	Polysorbate 80	Tween® 80
Potencializador de sensorial	Nylon-12	Nylon-12	Nylon 12 ME330®
Espessantes hidrofilicos	Goma xantana	Xantham Gum	Rhodicare® S
	Hidroxiopropilguar	Hydroxypropyl guar	Jaguar® HP105
Conservantes	Fenoxietanol, metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, butilparabeno	Phenoxyethanol, methylparaben, ethylparaben, propylparaben, butylparaben	Chemynol®
Antioxidantes	Butilhidroxitolueno	Butylhydroxitoluen	Butilhidroxitolueno (BHT)
	Ácido etilenodiaminotetracético dissódico	Disodium EDTA	Dissolvine®Na2
Veículo	Água destilada	Distilled water	Água destilada

Legenda: * International Nomenclature for Cosmetic Ingredients (EUROPE, 2006)

4.1.4 Pré-formulação

A composição quali e quantitativa da pré-formulação são apresentadas na **Tabela 2**.

Tabela 2. Composição quali e quantitativa (% p/p) da pré-formulação.

Componentes	% (p/p)
Silicato de alumínio (e) magnésio (SAM)	5,0
Goma xantana	0,5
Glicerina	4,0
Propilenoglicol	4,0
Argila rosa	30,0
Conservantes*	0,5
Água destilada q.s.p.	100,0

Legenda: * Fenoxietanol (e) metilparabeno (e) etilparabeno (e) butilparabeno (e) propilparabeno (e) isobutilparabeno; - = item não adicionado

A pré-formulação apresentou-se sob a forma farmacêutica pasta em veículo aquoso gelificado, contendo o silicato de alumínio e magnésio (SAM) e a goma xantana como agentes gelificantes e a argila rosa como sólidos dispersos em concentração igual a 30,0 % (p/p).

4.1.5 Formulações-teste

Foram desenvolvidas oito formulações de máscara facial argilosa em veículo aquoso gelificado, diferenciadas pela presença ou não de dois tipos de gomas (xantana e hidroxipropilguar) e diferentes associações de umectantes. A **Tabela 3** apresenta a composição quali e quantitativa das formulações-teste desenvolvidas em veículo aquoso gelificado.

A denominação F1 refere-se à formulação contendo apenas o SAM como agente gelificante. Nas formulações F2 e F3 este componente está associado à

goma xantana e hidroxipropilgumar, respectivamente. A fim de avaliar a influência de diferentes umectantes e associações, a formulação F2 contendo a associação de umectante glicerina e propilenoglicol, passou a ser designada com as iniciais dos demais umectantes e suas respectivas associações, conforme apresentado na **Tabela 3**.

Tabela 3. Composição quali e quantitativa (% p/p), das formulações-teste em veículo aquoso gelificado.

Componentes	% (p/p)							
	F1	F2	F3	G	P	B	G/B	P/B
Silicato de alumínio (e) magnésio (SAM)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Goma xantana	-	0,5	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Goma hidroxipropilgumar	-	-	5	-	-	-	-	-
Glicerina	4,0	4,0	4,0	8,0	-	-	4,0	4,0
Propilenoglicol	4,0	4,0	4,0	-	8,0	-	4,0	-
Butilenoglicol	-	-	-	-	-	8,0	-	4,0
Argila rosa	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Conservantes *	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Nylon-12	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Água destilada q.s.p.	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Legenda: Fenoxietanol, metilparabeno, etilparabeno, propilparabeno, butilparabeno; - item não adicionado; G = glicerina; P = propilenoglicol; B = butilenoglicol; G/B = associação de glicerina e butilenoglicol; P/B = associação de propilenoglicol e butilenoglicol.

Adicionalmente, foram desenvolvidas cinco formulações em veículo emulsionado do tipo O/A, contendo o SAM como emulsificante primário associado ou não com tensoativo não-iônico (monooleato de sorbitano 20 OE) e diferentes proporções de fase oleosa.

A composição quali e quantitativa das formulações-teste desenvolvidas em veículos emulsionados do tipo O/A estão demonstradas na **Tabela 4**.

Tabela 4. Composição quali e quantitativa (% p/p), das formulações-teste em veículo emulsionado do tipo O/A.

Componentes	% (p/p)				
	F4	F5	F6	F7	F8
Silicato de alumínio e magnésio (SAM)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Goma xantana	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Glicerina	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Propilenoglicol	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
EDTA	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Conservantes *	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Monooleato de sorbitano 20 OE	-	-	-	2,0	2,0
Ciclometicone	2,0	4,0	6,0	4,0	6,0
Benzoato de alquila	2,0	4,0	6,0	4,0	6,0
BHT	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Argila rosa	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Água destilada q.s.p	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Legenda: * Fenoxietanol (e) metilparabeno (e) etilparabeno (e) butilparabeno (e) propilparabeno (e) isobutilparabeno; - = item não adicionado.

4.1.6 Materiais de acondicionamento (embalagens primárias)

- i. Bisnagas brancas opacas de polietileno com tampa do tipo flip-top, capacidade para 30 g;
- ii. Potes de boca larga brancos opacos de polietileno com tampa do tipo rosca e batoque, capacidade para 50 g.

4.2. Métodos

4.2.1 Caracterização das matérias-primas argilosas

4.2.1.1 Composição química e mineralógica

A composição mineralógica qualitativa foi determinada pelo método do Laboratório de Difração de Raios-X do Departamento de Mineralogia e Geotectônica

do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IG-USP). As amostras originais foram prensadas em um porta-amostra de PVC e os difratogramas obtidos em Difratorômetro de Raios-X, com 40 Kw de tensão e 40 μ A de corrente, radiação Cu-K α , sob ângulo 2 θ no intervalo de 3° a 65°; passo de 5° (2 θ) e tempo igual a 1 s/passos. A identificação mineralógica foi realizada pela comparação ao banco de dados do programa *DiffraX Plus versão 7.1*.

A análise química dos elementos principais foi realizada pelo Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X, operando com um tubo Rh a 3K e seguindo a metodologia empregada por Mori e colaboradores (1999) do Laboratório de Fluorescência de Raios-X do Departamento de Mineralogia e Geotectônica do IG-USP. Aproximadamente 2 g de cada amostra foram adicionadas em cadinho de platina com aproximadamente 10 g de agente fundente (mistura de tri e tetraborato de lítio). Posteriormente, o material fundido foi adicionado em um molde para formar o disco de vidro e depositado no equipamento para realização das análises. As determinações foram obtidas em porcentagem para elementos menores (abaixo de 0,1%) e maiores (acima de 0,1%) e em ppm para os traços de elementos (abaixo de 1000 ppm).

4.2.1.2 Distribuição do tamanho de partícula

A distribuição do tamanho de partículas das argilas foi realizada por meio de Difratorômetro a laser, usando uma fonte de laser de He-Ne, detector com 31 anéis concêntricos e lente de Fourier de 300 mm (GUARDANI, *et al.*, 2002; HERZOG, *et al.*, 2004). As argilas foram depositadas no compartimento de amostra, contendo água destilada, até atingir o sinal de intensidade ótimo especificado no *software* do equipamento. Os resultados foram obtidos como porcentagem (%) da distribuição do volume de partículas e também como diâmetro médio D[4,3]; diâmetro do volume mediano D[v,0,5] e diâmetro médio da área de superfície D[3,2].

4.2.1.3 Propriedades térmicas

As propriedades térmicas das amostras de argila foram determinadas por meio da Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), na faixa de 30 a 450 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio inerte (fluxo de 50 mL/min), sendo cada amostra de argila (3 a 6 mg) analisada em cadinhos herméticos de alumínio (PRALHAD e RAJENDRAKUMAR, 2004).

4.2.1.4 Índice de intumescimento

Para obter o índice de intumescimento, exatamente cerca de 2,0 g de cada amostra (verde, rosa, caulim e SAM) foram adicionados lentamente em proveta graduada de 100,0 mL contendo 100,0 mL de água destilada, determinando-se o volume inicial (Vi). Após 24 h de repouso, obteve-se o volume final (Vf) ocupado pela massa de argila intumescida (BESQ, *et al.*, 2003; VENIALE, *et al.*, 2004). Portanto, o índice de intumescimento (Int) foi calculado a partir a **Equação 1**:

$$\text{Int} = \text{Vf} - \text{Vi} \quad (\text{Equação 1})$$

onde:

Int = índice de intumescimento;

Vf = volume final (mL) ocupado pela massa de argila intumescida após 24 h de repouso;

Vi = volume inicial (mL) ocupado por 2,0 g da amostra.

Este ensaio foi realizado em triplicata.

4.2.1.5 Valores de pH

As medidas do valor de pH das amostras (triplicata) foram obtidas, em pHmetro, pela dispersão de cada argila em água destilada neutralizada com solução de NaOH 0,1N a 4,0% (p/p) e filtração em papel de filtro qualitativo, a $22,0 \pm 2,0$ °C (USP, 2004).

4.2.1.6 Viscosidade mínima e tensão limite

A influência da adição de 0,5; 1,0 e 5,0% (p/p) (p/p) das gomas xantana e hidroxipropilgumar nas propriedades reológicas das dispersões aquosas contendo 1,0; 3,0 e 5,0% (p/p) (p/p) de SAM foi avaliada. A **Figura 8** representa a técnica de preparo das dispersões empregadas nesta etapa da pesquisa.

Figura 8. Representação esquemática da técnica de preparo das dispersões aquosas contendo diferentes concentrações de SAM associado ou não a goma xantana e hidroxipropilgumar.

Nas dispersões contendo SAM e goma xantana, estes dois componentes foram misturados e adicionados lentamente em água destilada a $75,0 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ com agitação mecânica contínua a 1500 rpm por 10 min. Nas dispersões contendo a goma hidroxipropilgumar, esta foi hidratada separadamente (conforme esquema apresentado na **Figura 11**) em quantidade suficiente de água destilada e posteriormente adicionada à dispersão de SAM, preparada da mesma maneira descrita. Foram preparadas aleatoriamente três amostras de cada dispersão totalizando 63 amostras.

As medidas reológicas foram obtidas após 24 horas do preparo, para garantir completa hidratação das argilas (JEFFERSON & ROGERS, 1998; VISERAS, *et al.*, 1999b; KUENTZ & RÖTHLISBERGER, 2003). Foi empregado reômetro digital acoplado ao cone CP52, à temperatura de $22,0 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Exatamente cerca de 0,5 g de cada amostra foi submetida a 2 s^{-1} (pré-cisalhamento) durante 30 s, a fim de

desfazer qualquer estrutura interna que poderia ter sido originada, e mantida em repouso por 300 s, possibilitando a formação de uma estrutura interna reprodutível e controlada e eliminando os efeitos de preparação da amostra (AMORÓS, *et al.*, 2002).

As propriedades reológicas foram determinadas por 12 valores seqüenciais de elevação e redução da taxa de cisalhamento, na faixa de 20 a 120 s⁻¹, mantendo-se por 30 s em cada valor. Os valores de viscosidade aparente mínima foram obtidos na taxa de cisalhamento mais elevada (120 s⁻¹), enquanto que os valores de tensão limite obtidos pelo modelo matemático de Casson calculado pelo *software* do equipamento segunda a **Equação 2**:

$$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + \eta\gamma^{1/2} \quad (\text{Equação 2})$$

onde:

τ = tensão de cisalhamento (Dinas/cm²);

τ_0 = tensão de escoamento (Dinas/cm²);

η = viscosidade de Casson (Dinas/cm²s) e γ é a taxa de cisalhamento (s⁻¹).

Os resultados foram analisados estatisticamente por análise de variância com interação, tendo como fontes de variação a concentração de SAM, os tipos de gomas e a concentração das gomas (*three-way* ANOVA), seguidas do teste de comparação de médias de Tukey quando a interação foi significativa.

4.2.2 Influência das variáveis de preparo

Para avaliar a influência das variáveis de preparo (temperatura, velocidade e tempo de agitação) sobre as propriedades reológicas (viscosidade aparente mínima) da pré-formulação (**Tabela 2**), durante 28 dias de armazenamento à temperatura ambiente (22,0 ± 2,0 °C), foi utilizado um planejamento fatorial do tipo 2³, totalizando 8 ensaios experimentais, conforme apresentado na **Tabela 5**. Os valores codificados e reais das variáveis de entrada empregados no planejamento encontram-se na **Tabela 6**.

Tabela 5. Níveis codificados dos ensaios realizados de acordo com planejamento fatorial do tipo fatorial 2^3 .

Ensaio	Variáveis de entrada (fontes de variação)		
	Temperatura	tempo de agitação	velocidade de agitação
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

Tabela 6. Níveis codificados e valores reais das variáveis de entrada do planejamento fatorial do tipo 2^3 .

Variáveis de entrada (fontes de variação)	Níveis codificados	
	Nível 1	Nível 2
	-1	+1
Temperatura ($\pm 2^\circ\text{C}$)	22	75
velocidade de agitação (rpm)	1500	4500
tempo de agitação (min)	10	30

Para cada ensaio foram preparadas 2 amostras de aproximadamente 50 g da pré-formulação. O SAM e a goma xantana foram misturados e adicionados lentamente na água destilada segundo a técnica estipulada para cada ensaio experimental descrito na **Tabela 5**. Os demais componentes da pré-formulação foram misturados e adicionados posteriormente à dispersão, mantendo-se a agitação mecânica a 1500 rpm até o término da adição dos componentes. O valor de pH das formulações foi ajustado para 6,0-7,0 com auxílio da solução de ácido cítrico a 50% (p/v).

As medidas reológicas foram obtidas da mesma maneira citada no item 4.2.1.6.

A regressão dos dados experimentais foi realizada utilizando o programa STATISTICA™ versão 7.0.

4.2.3 Técnica de preparo das formulações

4.2.3.1 Formulações em veículo aquoso gelificado

A dispersão do SAM e das gomas xantana e hidroxipropilguar seguiu a ordem de adição descrita no item 4.2.1.6 e a técnica selecionada no item 4.2.2, ou seja, à temperatura de $75,0 \pm 0,5$ °C com agitação mecânica contínua a 1500 rpm durante 10 min. O nylon-12 e a argila rosa foram misturados, umedecidos com a mistura de conservantes e umectantes e adicionados posteriormente à dispersão de SAM e goma preparada anteriormente. A agitação mecânica a 1500 rpm foi realizada após adição de cada componente, e mantida até o término do preparo. O valor de pH das formulações foi ajustado para 6,0 – 7,0 com solução de ácido cítrico a 50% (p/v).

4.2.3.2 Formulações em veículo emulsionado

As formulações-teste em veículos emulsionados foram preparadas com a mesma técnica citada no item 4.2.3.1. No entanto, o EDTA foi solubilizado nos umectantes, e a fase oleosa (tensoativos, emolientes e BHT) foi adicionada antes da adição da mistura de argila rosa e nylon-12.

4.2.4 Avaliação da Estabilidade das formulações

4.2.4.1 Avaliação Preliminar da Estabilidade

Foram pesados cerca de 5 g das formulações-teste que se mantiveram homogêneas macroscopicamente, após 24 horas do preparo. As amostras foram submetidas, em triplicata, as seguintes condições experimentais (BABY *et al.*, 2004a; BRASIL, 2004; TRADOS, 2004; ZAGUE, *et al.*, 2007):

(a) Centrifugação: ciclos de 1000, 2500 e 3500 rpm, durante 15 minutos em cada velocidade à temperatura ambiente ($22,0 \pm 2,0$ °C);

(b) Banho termostatzado: elevação gradativa e controlada da temperatura de 40-80 °C com taxa de elevação de 10 °C/ 30 minutos. Somente as formulações emulsionadas (**Tabela 4**) foram submetidas ao banho termostatzado, a fim de verificar sinais macroscópicos de floculação ou coalescência da fase oleosa.

Após o ensaio, as formulações foram classificadas, de acordo com a homogeneidade, como: modificada (M), com separação de fases; e normal (N), sem separação de fases (ZAGUE, *et al.*, 2007).

Como critério adotado para a aprovação ou rejeição das amostras na Avaliação Preliminar de Estabilidade, apenas as formulações que não apresentaram separação de fases, ou seja, classificadas como normais (N) após a centrifugação e o estresse térmico, foram consideradas aptas ao Teste de Estabilidade Acelerada.

4.2.4.2 Teste de Estabilidade Acelerada (TEA)

O TEA é orientativo na previsão da estabilidade do produto em condições drásticas de armazenamento (temperaturas elevadas), sendo realizado em um período de tempo reduzido (BABY, *et al.*, 2004a; BRASIL, 2004).

Após o período de repouso (24 h após o preparo), aproximadamente 30 g das formulações-teste selecionadas na Avaliação Preliminar foram acondicionadas em frascos de boca larga de polietileno branco com capacidade para 50 g e submetidas, em duplicata, às seguintes condições de armazenamento (ZAGUE, *et al.*, 2007; BRASIL, 2004):

(a) $22,0 \pm 2,0$ °C (ambiente ao abrigo da luz);

(b) $45,0 \pm 0,5$ °C (estufa);

(c) $-10,0 \pm 0,5$ °C/24 h (*freezer*) e $45,0 \pm 0,5$ °C/24 h (estufa) alternadas a cada 24 h durante 12 dias (6 ciclos);

(d) $5,0 \pm 0,5$ °C (refrigerador).

Todas as amostras foram analisadas após atingirem a temperatura ambiente (22 ± 2 °C) nos tempos 1, 3, 7, 14 e 28 dias, exceto as submetidas aos ciclos de temperatura, as quais foram analisadas no 1º, 6º e 12º dias. Os resultados obtidos em cada dia de análise foram avaliados comparativamente ao 1º dia de análise (t_{inicial}), considerado como referência.

Os parâmetros físicos e físico-químicos avaliados nos dias pré-estabelecidos foram: características organolépticas (homogeneidade no aspecto, cor e odor), valor de pH e de viscosidade aparente e teor de água (descritos no item 4.2.5). As formulações submetidas aos ciclos de temperatura foram avaliadas somente quanto às características organolépticas

Os critérios adotados para a aprovação ou rejeição das amostras avaliadas pelo Teste de Estabilidade Acelerada foram: (a) aspecto: homogeneidade (sem separação de fases) nas condições de armazenamento, exceto nos ciclos de temperatura em que leves modificações foram aceitas; (b) cor e odor: manutenção das características iniciais (t_{inicial}) em todas as condições de armazenamento; (c) valor de pH: não foram admitidas variações maiores que $\pm 10\%$, comparadas com o valor inicial (t_{inicial}) em todas as condições de armazenamento; (d) teor de água: não foram admitidas variações superiores a $\pm 10\%$, comparadas com o valor inicial (t_{inicial}) em todas as condições de armazenamento; (e) viscosidade aparente mínima: foram aprovadas as amostras com elevação gradativa da viscosidade, desde que não comprometessem a percepção visual e reprovadas aquelas com redução acentuada deste parâmetro (BRASIL, 2004).

As formulações consideradas aprovadas no TEA foram submetidas ao Teste de Estabilidade Normal.

4.2.4.3 Teste de Estabilidade Normal (Exploratória)

O TEN envolve condições de armazenamento menos extremas que os testes anteriores e possui duração de 3 a 6 meses (BRASIL, 2004, TRADOS, 2004).

As formulações-teste selecionadas no TEA foram novamente preparadas, mantendo-se 24 h de repouso, e aproximadamente 20 g de cada formulação foram acondicionadas em bisnagas de polietileno brancas opacas com capacidade para 30 g. Posteriormente, foram submetidas (em triplicata) às seguintes temperaturas de armazenamento, pelo período de seis meses:

- a) $5,0 \pm 0,5$ °C (refrigerador);
- b) $37,0 \pm 0,5$ °C (estufa);
- (c) $22,0 \pm 2,0$ °C (ambiente ao abrigo da luz).

As análises foram realizadas nos tempos: 1, 7, 15, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 dias, correspondentes a intervalos de 7 dias (1º mês) e 30 dias (2º - 6º mês). Os parâmetros analisados envolveram as características organolépticas (homogeneidade no aspecto, cor e odor), valor de pH e o comportamento reológico (descritos no item 4.2.5).

As amostras foram observadas após atingirem a temperatura ambiente ($22,0 \pm 2,0$ °C), considerando o 1º dia de análise (t_{inicial}) como referência.

4.2.5 Ensaios para a avaliação dos parâmetros físico-químicos dos Testes de Estabilidade Acelerada e Normal

4.2.5.1 Características organolépticas

Foram avaliados o aspecto (homogeneidade), a cor e o odor comparativamente às análises efetuadas após 24 h do preparo das formulações-teste e as amostras mantidas à temperatura de $5,0 \pm 0,5$ °C (amostra referência).

4.2.5.2 Valor de pH

As medidas do valor de pH das amostras foram realizadas em peagâmetro a $22,0 \pm 2,0$ °C, após da diluição (1:9) das amostras em água destilada neutralizada com solução de NaOH 0,1N e filtração em papel de filtro qualitativo (ANCHISI, *et al.*, 2001).

4.2.5.3 Teor de água

O teor de água das formulações foi medido pelo método gravimétrico, em balança analítica, avaliando a perda de massa (g) das formulações. Exatamente cerca de 2,0 g de cada amostra (massa inicial) foram submetidas a 100 °C por 15 min no analisador de umidade por infravermelho. As amostras foram retiradas do analisador, após atingirem temperatura ambiente, e pesadas em balança analítica. O teor de água (em porcentagem) presente em cada amostra foi calculado a partir da diferença entre a massa inicial e a massa final das amostras. Para análise estatística dos resultados foi aplicada análise de variância com interação (*three-way* ANOVA).

4.2.5.4 Comportamento reológico

As análises foram determinadas a $22,0 \pm 0,5$ °C em reômetro digital acoplado ao cone CP52 com exatamente cerca de 0,5 g de amostra, utilizando taxas de cisalhamento progressivamente maiores (2, 4, 6, 8, 10, 12 s⁻¹) para obter a curva ascendente; e progressivamente menores (12, 10, 8, 6, 4, 2 s⁻¹) para obter a curva descendente do reograma. As amostras foram mantidas durante 30 s em cada taxa e após este tempo, os dados foram coletados.

A integração numérica das curvas dos reogramas (valores de taxa de cisalhamento (s⁻¹) no eixo das abscissas, com os valores de tensão de cisalhamento (D/cm²) no eixo das ordenadas) foi realizada no *Software Microcal Origin* e a área sob a curva foi calculada a fim de se obter a área de histerese. A curva ascendente do reograma foi ajustada matematicamente pelo *Software Wingather*® versão 2.3 por

meio do modelo de Casson (**Equação 2**), obtendo-se o parâmetro reológico de tensão limite. O valor de viscosidade aparente (centiPoise -cP) foi obtido na taxa de cisalhamento igual a 12 s^{-1} da curva de tensão em função da taxa de cisalhamento. As variações deste parâmetro, durante o armazenamento, foram expressas como a razão da viscosidade inicial (t_{inicial}) das amostras.

As medidas também foram efetuadas utilizando taxa de cisalhamento constante obtendo os valores de viscosidade em função do tempo, a fim de verificar comportamento tixotrópico e o grau de recuperação das formulações. Exatamente cerca de 0,5 g de cada amostra foi submetida a taxas de cisalhamento reduzida (2 s^{-1}), elevada (200 s^{-1}) e reduzida novamente (2 s^{-1}), durante 3 min nas duas primeiras etapas e durante 5 minutos na última etapa, coletando-se os valores de viscosidade aparente a cada 15 s. O grau de recuperação (em porcentagem) foi calculado como a razão do último valor de viscosidade coletado na primeira etapa e os valores de viscosidade coletados em cada tempo da última etapa (**Figura 9**). Um gráfico da taxa de recuperação (%) em função do tempo de cisalhamento foi obtido em cada condição de armazenamento do TEN.

Figura 9. Representação esquemática do gráfico obtido no estudo do comportamento tixotrópico e do grau de recuperação das formulações-teste no TEN.

5. Resultados e Discussão

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As argilas têm sido muito empregadas na composição de produtos cosméticos e de medicamentos, como excipiente e também como substâncias ativas. No entanto, existe ambigüidade no significado exato dos termos argila e argilomineral no campo farmacêutico. Algumas vezes, estes termos são considerados sinônimos, como por exemplo, a caulinita (argilomineral) é usada em substituição do caulim (argila) ou esmectita e montmorilonita (argilominerais) ao invés de bentonita (argila). É importante ressaltar que o termo argila corresponde a fração inorgânica do solo com partículas menores que 2 μm , constituída essencialmente por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais. Estes envolvem os silicatos de Al, Fe ou Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (filossilicatos), constituídas por folhas contínuas de tetraedros SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e bivalentes (LUCKHAM e ROSSI, 1999).

A justificativa para esta ambigüidade envolve as terminologias diferentes empregadas pelos mineralogistas, químicos e farmacêuticos. A classificação mineralógica não coincide com a denominação aceita na área farmacêutica ou com a terminologia da área química. O termo bentonita, mineralogicamente, corresponde a argila que contém principalmente argilominerais do grupo da esmectita. Do ponto de vista farmacêutico e em base nas monografias farmacopéicas específicas, “bentonita” é um silicato de alumínio hidratado (denominação química), coloidal e natural. No entanto, “bentonita purificada” corresponde ao argilomineral montmorilonita (pertencente ao grupo das esmectitas) obtido, porém, por remoção de partículas com tamanho superior a 2 μm e componentes não intumescentes (USP, 2004), excluindo outros minerais do grupo das esmectitas. Por outro lado, o termo químico “silicato de alumínio e magnésio” é empregado no ramo farmacêutico, correspondendo a mistura de montmorilonita e saponita, mas permite a inclusão de outros minerais, como é o caso de produtos compostos por paligorsquita, comercializados sob esta denominação (KIBBE, 2001). Outros materiais similares tais como “aluminossilicato de magnésio”, “aluminometasilicato de magnésio” e “silicato de magnésio” são definidos como silicatos sintetizados ou misturas de Al,

Mg e óxidos de Si, mesmo apresentando composição similar às esmectitas naturais (IBORRA, *et al.*, 2006).

Por este motivo, as argilas verde, rosa e caulim utilizadas neste trabalho, foram referidas pelos respectivos nomes comerciais, uma vez que a nomenclatura química empregada para matérias-primas cosméticas¹ ou é a mesma para os correspondentes nomes comerciais, ou não corresponde à composição mineralógica, conforme apresentado no item 5.1.1. No entanto, a denominação “silicato de alumínio e magnésio” (SAM) foi empregada para referenciar a argila Veegum® (nome comercial), por ser comumente empregada na área farmacêutica e cosmética.

5.1 Caracterização das matérias-primas argilosas

5.1.1 Composição química e mineralógica

As composições mineralógica e química das argilas estão demonstradas na **Figura 10 e Tabela 7**, respectivamente.

¹ INCI: International Nomenclature for Cosmetic Ingredients

Figura 10. Composição mineralógica das matérias-primas argilosas obtida por difração de Raios-X.

Legenda: k = caolinita; qz = quartzo; ca = calcita; m = grupo das micas; mu = mulita; s = grupo das esmectitas.

Tabela 7. Composição química das matérias-primas argilosas obtida por fluorescência de Raios-X. Valores expressos em % para elementos menores (<0,1) e maiores (>0,1) e em ppm (<1000) para os traços de elementos.

Composição química	%/ ppm			
	SAM	Verde	Rosa	Caulim
SiO ₂	67,05	50,80	48,63	49,76
Al ₂ O ₃	14,91	14,51	30,86	40,76
MnO	0,03	0,06	0,01	0,03
MgO	2,50	2,39	0,17	0,04
CaO	0,93	9,46	0,75	0,13
Na ₂ O	1,59	0,02	<0,02	<0,02
K ₂ O	1,31	3,97	1,80	1,30
TiO ₂	2,43	0,78	0,20	0,53
P ₂ O ₅	0,02	0,13	0,25	0,06
Fe ₂ O ₃	1,85	5,73	6,89	1,30
Loi	6,90	12,05	9,85	4,73
Na ₂ O/CaO	1,21	0,01	<0,03	<0,15

Legenda: Loi = perda ao fogo; SAM = silicato de alumínio e magnésio

As argilas são constituídas essencialmente por argilominerais, mas podem apresentar minerais secundários, como quartzo e calcita, oriundos de sua composição natural ou de processos de industrialização, tornando-se materiais residuais (BESQ, *et al.*, 2003). Podemos observar no difratograma da argila verde (**Figura 10**) picos acentuados referentes à calcita e ao quartzo e picos muito reduzidos referente aos argilominerais do grupo das micas e caulinita, sendo, portanto, constituída essencialmente por minerais secundários do tipo quartzo. A presença de calcita eleva o valor de pH da dispersão desta argila em água para valores em torno de 9,0 (item 5.1.4), sendo necessária a neutralização para incorporação em formulações destinadas ao uso tópico, uma vez que a pele apresenta valor de pH fisiológico ligeiramente ácido (5,5 – 6,5) (RIPPKE, *et al.*, 2002). Com a reação de neutralização, a calcita é eliminada (liberando gás carbônico) restando o mineral quartzo e óxidos de ferro como componentes principais de sua composição. A argila verde é designada por meio da nomenclatura internacional para produtos cosméticos como ilita (um argilomineral pertencente ao

grupo das micas) não coincidindo com sua composição mineralógica. No difratograma da argila caulim (**Figura 10**), observa-se picos característicos da caulinita, mas também de materiais residuais, como mulita e quartzo. Apesar de ser argilas comerciais e, portanto, submetidas a processos de purificação, as argilas caulim e verde apresentaram materiais residuais. A presença destes minerais pode interferir negativamente nas propriedades tecnológicas das argilas e, consequentemente, na estabilidade das preparações (BESQ, *et al.*, 2003).

O contrário foi constatado para a argila rosa, composta principalmente por caulinita, como demonstrada em seu difratograma na **Figura 10**. Esta composição correspondeu a sua nomenclatura para produtos cosméticos e, por este motivo, foi empregada na composição das formulações de máscaras faciais desenvolvidas neste estudo.

Os principais picos da argila SAM, presentes no difratograma (**Figura 10**) são característicos dos argilominerais do grupo das esmectitas. Esta argila é muito empregada em formulações cosméticas devido às propriedades reológicas peculiares das esmectitas, seu principal componente. A argila SAM é designada quimicamente, no campo farmacêutico, como “silicato de alumínio e magnésio”, correspondendo a mistura de montmorilonita e saponita (argilominerais pertencentes ao grupo das esmectitas) e foi empregada neste estudo como agente gelificante, suspensor e emulsionante nas formulações.

Os dados químicos, apresentados na **Tabela 7**, indicaram conteúdo elevado de CaO (9,46%) na argila verde devido à presença do mineral calcita em sua composição mineralógica. As esmectitas presentes na argila SAM podem ser consideradas do tipo Na-Mg, uma vez que a análise química desta argila apresentou 2,5% de MgO e conteúdo maior de Na₂O, em relação ao CaO ($\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO} = 1,21$) (**Tabela 7**). A razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ é um parâmetro importante para avaliar a natureza dos argilominerais do grupo das esmectitas, uma vez que razões elevadas de $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ (entre 1 e 3) indicam a presença de esmectita intumescente, enquanto valor reduzido (inferior a 1) é típico de argilominerais não intumescentes do tipo 2:1 (CARA, *et al.*, 2000). Portanto, o valor igual a 1,21 referente à razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$ justifica o emprego do SAM como agente gelificante e espessante de formulações cosméticas. As argilas verde e rosa apresentaram conteúdo elevado de Fe₂O₃ no

intervalo de 5,0 a 7,0%, devido a presença de óxidos de ferro do tipo hematita e goetita que fornecem a coloração relativa a cada uma delas (COSTA, *et al.*, 2004).

5.1.2 Distribuição do tamanho de partícula

Os valores de diâmetro médio de partículas das matérias-primas argilosas e a distribuição (%) do volume das partículas estão apresentados na **Tabela 8** e na **Figura 11**, respectivamente .

Tabela 8. Tamanho médio das partículas das matérias-primas argilosas obtidos por difração a laser.

Diâmetro (µm)	Argila			
	Verde	Rosa	Caulim	SAM
D[4,3]	4,80	2,25	11,91	1,48
D[v,0,5]	1,00	0,99	5,52	1,11
D[3,2]	1,01	1,05	1,63	1,08

Legenda: D[4,3] = diâmetro médio; D[v,0,5] = diâmetro do volume mediano; D[3,2] = diâmetro médio da área de superfície.

Figura 11. Volume de distribuição do tamanho de partículas (barras) e volume de distribuição acumulado (linha tracejada) das argilas por difração a laser. (a) verde; (b) rosa; (c) caulim; (d) SAM.

Segundo Besq e colaboradores (2003), as frações inorgânicas constituintes do solo podem ser classificadas de acordo com o tamanho das partículas em areia, silte e argila (partículas maiores que 50 μm , entre 50 e 2 μm e menores que 2 μm , respectivamente). Conforme apresentado na **Tabela 8**, as argilas verde e caulim apresentaram diâmetros médio de partículas elevados (4,8 e 11,91, respectivamente), indicando a presença de minerais secundários, principalmente quartzo (JOVIĆ, *et al.*, 2001). A presença destes minerais pode interferir nas propriedades da dispersão desta argila em água e, conseqüentemente, na estabilidade das máscaras faciais no decorrer do tempo de armazenamento. No entanto, podem ser consideradas como argilas uma vez que apresentaram mais que 50,0% de partículas com distribuição do volume inferior a 2 μm , conforme demonstrado pela linha tracejada da **Figura 14 a e c**. O diâmetro médio das partículas das argilas rosa e SAM foram reduzidos (2,25 e 1,48; respectivamente) sugerindo a presença reduzida de minerais secundários e a predominância de argilominerais, conforme observado na **Figura 14 b e d**. A distribuição do tamanho de partículas pode ser empregada como indicador para o desenvolvimento de formulações mais estáveis, principalmente na área farmacêutica e cosmética que prezam a qualidade das preparações.

5.1.3 Propriedades térmicas

Os resultados obtidos pela Calorimetria Diferencial Exploratória estão representados na **Figura 12**.

Figura 12. Perfil das propriedades térmicas das argilas rosa, caulim, SAM e verde empregando a Calorimetria Diferencial Exploratória.

A maioria dos argilominerais tem propriedades térmicas muito características associadas com a perda de hidroxilas constituintes das folhas octaédricas em valores de temperatura acima de 350 °C. Os estudos de análise térmica em temperaturas acima de 400 °C têm sido realizados com objetivo de complementar a identificação dos minerais presentes em diferentes argilas (COSTA, *et al.*, 2004). Entretanto, o perfil de DSC neste estudo foi empregado com intuito de avaliar a desidratação das argilas, que ocorre na faixa de temperatura entre 50-200 °C, interferindo nas propriedades de intumescimento das argilas em estudo.

Podemos observar na **Figura 12**, que a argila SAM apresentou um pico endotérmico acentuado a 125,11 °C, indicando evaporação de água dos espaços basais do retículo cristalino expansivo do argilomineral esmectita. Segundo Costa *et al.* (2004), a maior parte da massa perdida (aproximadamente 18%) durante o aquecimento das esmectitas ocorre na faixa de 50 a 200 °C, e se deve à

desidratação das superfícies internas ou externas das partículas (50 a 110 °C) e a evaporação de água de solvatação dos cátions compensadores presentes nos espaços basais (110 a 200 °C). A presença de água nos espaços basais requer um valor de temperatura acima de 100 °C para que o evento de desidratação ocorra, como foi observado na argila SAM (**Figura 12**), permitindo que as lâminas da esmectita se separem umas das outras, quando dispersas em meio aquoso, e se reorganizam sob a forma de rede tridimensional, elevando a viscosidade do sistema (COSTA *et al.*, 2004).

Como as argilas caulim e rosa são constituídas principalmente por caulinita, apresentaram perfis de DSC semelhantes (**Figura 12**), com picos endotérmicos reduzidos a 76,57 (caulim) e 60,87 (rosa), indicando a desidratação da superfície externa do retículo cristalino não expansivo da caulinita. Os picos endotérmicos observados nas temperaturas mais elevadas 279,16 °C (caulim) e 276,30 °C (rosa) correspondem ao início de desidroxilação das folhas constituintes deste retículo. A argila verde constituída por quartzo e calcita apresentou um pico endotérmico a 96,93 °C provavelmente referente à saída de água de solvatação dos íons cálcio presente no mineral calcita.

5.1.4 Índice de Intumescimento e valor de pH

Os valores médios de pH e do volume de intumescimento $\pm$ desvio padrão obtidos para cada argila estão especificados na **Tabela 9**.

Tabela 9. Valores médios de pH e de volume de intumescimento (mL) $\pm$ desvio padrão para cada argila.

	Argilas			
	Verde	Rosa	Caulim	SAM
Volume de intumescimento (mL) *	0,7 $\pm$ 0,1	2,5 $\pm$ 0,1	0,0 $\pm$ 0,0	43,5 $\pm$ 0,5
pH *	8,7 $\pm$ 0,1	7,2 $\pm$ 0,1	7,0 $\pm$ 0,0	6,5 $\pm$ 0,5

Legenda: * valores correspondentes à média da triplicata; SAM = silicato de alumínio e magnésio.

Conforme apresentado na **Tabela 9**, as argilas apresentaram valores de pH próximo ao neutro, exceto para a argila verde que foi em torno de 9,0, devido a presença de carbonato de cálcio (calcita) em sua composição, como comentado no item 5.1.1:

A presença do argilomineral esmectita na argila SAM, como apresentado no item 5.1.1, justifica o elevado índice de intumescimento apresentado na **Tabela 9**. As esmectitas são os principais argilominerais empregados como espessantes de formulações farmacêuticas e cosméticas pela capacidade elevada de intumescimento em água. As esmectitas possuem retículo cristalino expansivo, ocorrendo hidratação nas superfícies internas (espaços basais) e externas de suas lâminas quando dispersas em água (VISERAS, et al., 1999b). O contrário pode ser observado nas demais argilas que, por serem constituídas por argilominerais não expansivos, como caulinita no caulim, e minerais secundários, como quartzo na argila verde, não apresentaram índice de intumescimento elevado.

O intumescimento igual a 2,5 ml apresentado pela argila rosa, pode ser explicado pela presença de caulinita que, mesmo não possuindo reticulado cristalino expansivo, apresenta hidratação nas superfícies externas de suas lâminas, ocorrendo intumescimento reduzido em água (SANTOS, 1975; CONCEIÇÃO, et al., 2003). A presença de partículas maiores (fração silte) referentes aos materiais residuais da argila caulim não permitiu que esta argila apresentasse o mesmo intumescimento que a rosa, mesmo sendo constituída pela caulinita.

5.1.5. Viscosidade aparente mínima e tensão limite

Os parâmetros reológicos de dispersões coloidais é um dos indicadores mais sensíveis para a determinação de interações entre as partículas, podendo ser drasticamente afetados pela concentração de sólidos e adição de polímeros (AMORÓS, et al., 2002; IŞCI, et al., 2004). Por este motivo, foi avaliada a influência da concentração de SAM e da adição de diferentes concentrações de goma xantana e hidroxipropilgumar na viscosidade aparente mínima e na tensão limite de dispersões aquosas. A diferença da técnica de preparo entre as gomas, descrita no item 4.2.1.6,

foi baseada na sugestão do fabricante do SAM, em função da natureza iônica destas gomas, sendo aniônica para a goma xantana e não-iônica para a hidroxipropilgumar, facilitando o processo de dispersão (VANDERBILT, 1999).

As amostras apresentaram valor de tensão limite e foram consistentes com o modelo de fluxo de Casson (**Equação 2**). A decisão do modelo matemático mais adequado foi tomada com base no ajuste de confiança (%) calculado pelo *software* do equipamento.

A média dos valores obtidos de viscosidade aparente mínima e de tensão limite nas dispersões, contendo diferentes concentrações de SAM adicionadas ou não de goma xantana e hidroxipropilgumar, estão apresentados na **Tabela 10**, enquanto que nas **Tabelas 11 e 12** temos os resultados da análise estatística dos valores destes parâmetros.

Tabela 10. Valores médios $\pm$ desvio padrão da viscosidade aparente mínima e da tensão limite obtidos nas dispersões de diferentes concentrações de SAM contendo ou não diferentes concentrações de gomas xantana e hidroxiopropilgumar.

SAM (% p/p)	Tipos de gomas (% p/p)							
	Xantana				Hidroxiopropilgumar			
	0,0	0,5	1,0	5,0	0,0	0,5	1,0	5,0
	Viscosidade mínima (cP)							
1,0	365,3 ± 2,7	892,9 ± 1,7	1374,6 ± 1,5	1794,6 ± 3,1	365,3 ± 2,7	496,1 ± 3,2	981,9 ± 3,1	1804,6 ± 1,6
3,0	833,8 ± 2,8	1165,1 ± 3,7	1495,9 ± 3,2	1934,9 ± 2,3	833,8 ± 2,8	1055,7 ± 3,6	1109,3 ± 2,9	2095,3 ± 2,0
5,0	1765,1 ± 1,9	3127,4 ± 2,3	2996,6 ± 2,8	2883,8 ± 1,9	1765,1 ± 1,9	1974,5 ± 3,0	2284,2 ± 3,7	2993,2 ± 2,4
	Tensão limite (dinas/cm²)							
1,0	244,0 ± 2,0	274,2 ± 2,9	277,8 ± 1,6	294,1 ± 3,7	244,0 ± 2,0	256,3 ± 2,9	277,1 ± 2,9	287,1 ± 2,5
3,0	264,4 ± 2,6	294,0 ± 2,5	235,8 ± 4,8	214,2 ± 2,7	264,4 ± 2,6	287,2 ± 2,0	303,0 ± 2,4	323,0 ± 3,0
5,0	384,6 ± 3,5	472,6 ± 2,3	366,2 ± 3,3	339,3 ± 2,1	384,6 ± 3,5	390,2 ± 1,4	425,2 ± 3,3	496,8 ± 1,6

Tabela 11. Influência da concentração de SAM e da adição de polímeros na viscosidade mínima de dispersões aquosas (*Three-way* ANOVA, nível de confiança igual a 95%)

Fontes de variação	SQ	GL	MDQ	F	p
SAM (% p/p) (A)	28637376	2	14318688	1293,42	0,000000*
Tipos de goma (B)	1030318	1	1030318	93,07	0,000000*
Gomas (% p/p) (C)	14972602	3	4990867	450,83	0,000000*
AB	395871	2	197936	17,88	0,000001*
AC	1124101	6	187350	16,92	0,000000*
BC	1497522	3	499174	45,09	0,000000*
Erro	597803	54	11070		

Legenda: * valores significativos ($p < 0,05$); SQ = soma de quadrados; GL = graus de liberdade; MDQ = média de desvios quadráticos.

Tabela 12. Influência da concentração de SAM e da adição de polímeros na tensão limite das dispersões aquosas (*Three-way* ANOVA, nível de confiança igual a 95%)

Fontes de variação	SQ	GL	MDQ	F	p
SAM (% p/p) (A)	260207	2	130103	249,91	0,000000*
Tipos de goma (B)	1545	1	1545	2,97	0,090687
Gomas (% p/p) (C)	19086	3	6362	12,22	0,000003*
AB	5454	2	2727	5,24	0,008334*
AC	5475	6	913	1,75	0,126545
BC	18632	3	6211	11,93	0,000004*
Erro	28112	54	521		

Legenda: * valores significativos ($p < 0,05$); SQ = soma de quadrados; GL = graus de liberdade; MDQ = média de desvios quadráticos.

Pela análise estatística dos resultados apresentados na **Tabela 11**, verificou-se que a interação entre todos os fatores de variação (AB, AC e BC) influenciou significativamente na viscosidade aparente das dispersões aquosas, pois apresentaram valores de $p < 0,05$. No entanto, nos valores de tensão limite (**Tabela 12**), ocorreu interação significativa ($p < 0,05$) entre os fatores AB (concentração de SAM e o tipo de goma) e BC (tipo e concentração de goma). Uma vez que o efeito

da interação entre os fatores de variação é estatisticamente significativo, mesmo existindo influência significativa dos fatores isolados, estes últimos não são relevantes e, por isso, somente as interações serão discutidas a seguir.

Nas **Tabelas 13 e 14** e nas **Figuras 13 e 14** estão demonstrados os resultados do efeito da interação entre os fatores concentração de SAM e tipos de goma (AB) na viscosidade aparente das dispersões e na tensão limite, respectivamente.

Tabela 13. Valores médios de viscosidade mínima obtido na interação da concentração de SAM e tipos de gomas (teste de Tukey, $p < 0,05$; grupos homogêneos).

SAM (% p/p)	Tipos de goma	Viscosidade mínima (cP)
1,0	Hidroxipropilguar	911,974 ^a
1,0	Xantana	1106,797 ^b
3,0	Hidroxipropilguar	1273,461 ^c
3,0	Xantana	1357,414 ^c
5,0	Hidroxipropilguar	2254,257 ^d
5,0	Xantana	2693,226 ^e

Legenda: Letras iguais indicam diferença estatisticamente não significativa entre as médias ($p > 0,05$)

Figura 13. Influência dos tipos de gomas na viscosidade aparente mínima de dispersões contendo diferentes concentrações de SAM.

Tabela 14. Interação entre os fatores concentração de SAM e tipos de gomas nos valores de tensão limite (teste de Tukey, $p < 0,05$, grupos homogêneos).

SAM (% p/p)	Tipos de goma	Tensão limite (dinas/cm ²)
1,0	hidroxipropilguar	266,1250 ^a
1,0	xantana	272,5250 ^{a,b}
3,0	xantana	293,7750 ^b
3,0	hidroxipropilguar	294,4250 ^b
5,0	xantana	390,6500 ^c
5,0	hidroxipropilguar	424,1917 ^d

Legenda: Letras iguais indicam diferença estatisticamente não significativa entre as médias ($p > 0,05$)

Figura 14. Influência dos tipos de gomas na tensão limite das dispersões contendo diferentes concentrações de SAM.

Conforme os dados apresentados na **Tabela 13** e na **Figura 13**, a adição da goma xantana promoveu valores de viscosidade significativamente superiores ($p < 0,05$) àqueles conferidos pela hidroxipropilguar, nas concentrações de 1,0 e 5,0% (p/p) de SAM. Nestas concentrações, provavelmente a ionicidade da goma xantana possibilitou a formação de flocos maiores em relação a hidroxipropilguar (não iônica), ocasionando elevação da viscosidade das dispersões.

Podemos observar na **Tabela 14** e na **Figura 14** que a presença das duas gomas aumentou a tensão limite das dispersões contendo 5,0% (p/p) de SAM, no

entanto a hidroxipropilgumar conferiu valores de tensão significativamente maiores ($p < 0,05$) que a goma xantana nestas dispersões. Neste caso, a ionicidade da goma xantana, pode ter originado flocos maiores, mas como microdomínios nas dispersões que elevaram a viscosidade aparente e, por não estarem distribuídos uniformemente, não elevaram o valor de tensão limite. No entanto, a hidroxipropilgumar, devido à natureza não iônica, pode ter formado flocos menores, porém distribuídos homogeneamente por toda extensão do sistema, elevando o valor de tensão limite.

O efeito da interação BC (tipo e a concentração das gomas) nos valores de viscosidade aparente e de tensão limite também foi significativo ($p < 0,05$) e está apresentado nas **Tabelas 15 e 16** e representado nas **Figuras 15 e 16**, respectivamente.

Tabela 15. Valores médios de viscosidade aparente mínima das dispersões contendo diferentes concentrações dos dois tipos de gomas (teste de Tukey, $p < 0,05$, grupos homogêneos).

Tipos de goma	Concentração de goma (% p/p)	Viscosidade mínima (cP)
Xantana	0,0	987,968 ^a
Hidroxipropilgumar	0,0	988,054 ^a
Hidroxipropilgumar	0,5	1175,420 ^b
Hidroxipropilgumar	1,0	1458,479 ^c
Xantana	0,5	1728,429 ^d
Xantana	1,0	1955,688 ^e
Xantana	5,0	2204,412 ^f
Hidroxipropilgumar	5,0	2297,722 ^f

Legenda: Letras iguais indicam diferença estatisticamente não significativa entre as médias ($p > 0,05$).

Figura 15. Interação entre o tipo e a concentração das gomas adicionadas na viscosidade aparente mínima das dispersões aquosas de SAM.

Tabela 16. Valores médios de tensão limite das dispersões contendo diferentes concentrações de dois tipos de gomas (teste de Tukey, $p < 0,05$, grupos homogêneos).

Tipos de goma	Concentração de goma (% p/p)	Tensão limite (dinas/cm ²)
Hidroxipropilgumar	0,0	297,6556 ^a
Xantana	0,0	297,6556 ^a
Hidroxipropilgumar	0,5	311,2222 ^{a,b}
Xantana	1,0	315,4667 ^{a,b,c}
Xantana	5,0	315,8667 ^{a,b,c}
Hidroxipropilgumar	1,0	335,1333 ^{b,c,d}
Xantana	0,5	346,9444 ^{c,d}
Hidroxipropilgumar	5,0	368,9778 ^d

Legenda: Letras iguais indicam diferença estatisticamente não significativa entre as médias ($p > 0,05$).

Figura 16. Interação entre o tipo e a concentração das gomas adicionadas na tensão limite das dispersões aquosas de SAM.

A interação entre o tipo e a concentração das gomas (BC) indicou que a adição das gomas xantana e hidroxipropilgumar, bem como o aumento de suas concentrações, elevou a viscosidade das dispersões contendo somente o SAM como agente gelificante, ou seja, zero por cento de gomas (**Figura 15**). A adição de 0,5 e 1,0% (p/p) de goma xantana conferiu viscosidade mais elevada que a hidroxipropilgumar nas mesmas concentrações. No entanto, a adição de 5,0% (p/p) de ambas as gomas conferiram a mesma viscosidade ao sistema ($p > 0,05$) (**Tabela 15**).

Os valores de tensão limite também foram influenciados pela interação entre os tipos e as concentrações das gomas. Conforme os dados apresentados na **Tabela 16** e representados na **Figura 16**, a adição da menor concentração de goma xantana (0,5% p/p) aumentou significativamente ($p < 0,05$) o valor de tensão limite das dispersões, enquanto que para os demais valores de concentração não ocorreu elevação deste parâmetro ($p > 0,05$). O contrário foi obtido com a goma hidroxipropilgumar que elevou significativamente ($p < 0,05$) os valores de tensão na concentração mais elevada (5,0% (p/p). Além disto, a menor concentração de goma xantana (0,5% p/p) promoveu valores de tensão limite estatisticamente igual ($p > 0,05$) a concentração mais elevada de hidroxipropilgumar (5,0% p/p).

A adsorção da goma xantana na superfície das esmectitas ocorre por forças de van der Waals e ligações de hidrogênio, sendo formadas entre o hidrogênio e a hidroxila da esmectita e dos grupos d-glucorônico, d-manose e piruvato da molécula da goma xantana (M'BODJ, *et al.*, 2004). A tensão limite aumentou com a adição da goma xantana, sugerindo sua adsorção na superfície da argila e a interconexão com várias partículas, formando sistema floculado por ponte interpartícula. Este fenômeno ocorre quando o polímero se estende distante da superfície da partícula a uma distância na qual a repulsão elétrica atua. Entretanto, M'bodj e colaboradores (2004) sugeriram que a goma xantana não forma ponte interpartícula, devido sua conformação estrutural helicoidal dupla que lhe confere caráter rígido. Segundo os autores, esta goma é adsorvida de modo plano à superfície e interconecta-se, no máximo a duas partículas de argila. Assim, devido sua ionicidade (aniônica), pode ocorrer elevação das cargas negativas na superfície da partícula, aumentando o nível de repulsão entre elas. O aumento das repulsões numa concentração relativamente alta reforça ($> 0,5$ % p/p) o número de contatos entre as partículas e, conseqüentemente, a viscosidade aparente aumenta, conforme foi observado na **Figura 15**. No entanto, ocorrência desta repulsão possibilita a formação de agregados do tipo FF que reduzem a força de gel (LUCKHAM e ROSSI, 1999), justificando a diminuição dos valores de tensão limite com o aumento da concentração de goma xantana (**Figura 16**).

A goma hidroxipropilguar é um polímero hidrofílico não iônico que não interage eletrostaticamente com as partículas das esmectitas (MILLER, 2003). Em alguns pontos, a argila é adsorvida na superfície das partículas por meio de pontes de hidrogênio, enquanto outra parte da molécula estende-se distante da superfície, podendo formar as pontes interpartículas. Desta maneira, a formação de um sistema floculado pode elevar a viscosidade aparente, bem como a tensão limite. Adicionalmente, Işci e colaboradores (2004) sugeriram a possibilidade das moléculas do polímero se introduzir nos espaços basais dos argilominerais com retículo cristalino expansivo, como as esmectitas. A introdução deste polímero nos espaços basais possibilitaria que as lâminas da esmectita se afastassem uma das outras, e depois se rearranjassem numa rede tridimensional, elevando os valores dos parâmetros reológicos estudados. Por não apresentarem ionicidade,

concentrações mais elevadas da goma hidroxipropilgumar conferiram valores maiores de tensão limite, em relação às concentrações mais elevadas de goma xantana.

A **Tabela 17** e a **Figura 17** apresentam a influência da interação AC (concentração de SAM e concentração das gomas) na viscosidade aparente das dispersões aquosas. Esta interação não foi significativa na tensão limite ($p > 0,05$) (**Tabela 13**).

Tabela 17. Valores médios de viscosidade aparente mínima das dispersões contendo diferentes concentrações de SAM, e adicionada ou não de diferentes concentrações de goma xantana e hidropropilgumar (teste de Tukey, $p < 0,05$, grupos homogêneos).

SAM (% p/p)	Gomas (% p/p)	Viscosidade mínima (cP)
1,0	0,0	365,263 ^a
1,0	0,5	694,460 ^b
3,0	0,0	833,697 ^b
3,0	0,5	1110,372 ^c
1,0	1,0	1178,217 ^c
3,0	1,0	1302,602 ^c
5,0	0,0	1765,073 ^d
1,0	5,0	1799,603 ^d
3,0	5,0	2015,080 ^e
5,0	0,5	2550,942 ^f
5,0	1,0	2640,432 ^f
5,0	5,0	2938,518 ^g

Legenda: Letras iguais indicam diferença estatisticamente não significativa entre as médias ($p > 0,05$).

Figura 17. Influência da concentração das gomas na viscosidade aparente mínima das dispersões contendo diferentes concentrações de SAM.

De acordo com a **Tabela 17** e **Figura 17**, aumentando a concentração de SAM foram obtidos valores elevados de viscosidade aparente mínima. Estes resultados podem ser explicados pela capacidade das partículas de esmectita (principal argilomineral da argila SAM) de formar uma estrutura de gel, mesmo em concentrações de sólidos reduzidas. Em virtude das interações entre as forças de repulsão e de atração, seu comportamento reológico é dependente da taxa de cisalhamento (VISERAS, *et al.*, 1999b). É conhecido que em taxas de cisalhamento reduzidas, as partículas de esmectitas permanecem influenciadas por essas forças e, como consequência, sua viscosidade é relativamente elevada em todas as concentrações. Contudo, o aumento na taxa de cisalhamento, conduz ao alinhamento de suas partículas na direção do fluxo e a viscosidade se torna dependente da concentração de sólidos (VISERAS, *et al.*, 1999). Por este motivo, o parâmetro reológico estudado nesta etapa, foi a viscosidade aparente mínima, obtida na maior taxa de cisalhamento da curva de fluxo.

Era esperado que os parâmetros reológicos, principalmente a viscosidade aparente mínima, das dispersões contendo o SAM fosse influenciada pelo aumento da concentração de sólidos. O gel de esmectita é formado por uma rede tridimensional interconectada devido a flexibilidade e a grande extensão lateral de

suas folhas. Quando a concentração de argila aumenta, o número de partículas por unidade de volume aumenta e isto eleva o número de interações interpartículas, promovendo maior viscosidade aparente (M'BODJ, *et al.*, 2004).

Embora a adição das gomas elevasse os valores de viscosidade aparente das diferentes dispersões de SAM, o aumento na concentração das gomas aumentou significativamente ($p < 0,05$) os valores de viscosidade somente nas dispersões contendo 1,0% (p/p) de SAM (**Tabela 17 e Figura 17**). A elevação da concentração das gomas de 0,5 para 1,0% (p/p) não influenciou na viscosidade aparente das dispersões contendo 3,0% e 5,0% (p/p) de SAM ($p > 0,05$). Além disto, a concentração de 1,0% (p/p) das gomas não ocasionou aumento significativo ($p > 0,05$) da viscosidade, quando a concentração de SAM aumentou de 1,0 para 3,0% (p/p). A adição de 5,0% (p/p) das gomas ocasionou elevação significativa em todas as dispersões de SAM, conferindo às dispersões com 1,0% (p/p) de SAM viscosidade equivalente aquelas contendo apenas 5,0% (p/p) de SAM sem adição das gomas.

A fim de manter a concentração elevada da argila rosa em suspensão nas máscaras faciais, evitando a sedimentação na preparação, foi apropriado a escolha de valores de viscosidade e de tensão limite elevados nas dispersões. Portanto, no desenvolvimento das formulações em estudo foi empregada a concentração de 5,0% (p/p) de SAM, associado ou não, com 0,5% (p/p) de goma xantana ou 5,0% (p/p) de hidroxipropilgumar.

5.2 Influência das variáveis de preparo

A pré-formulação foi desenvolvida para identificar os principais fatores da técnica de preparo que poderiam alterar sua estabilidade física durante armazenamento à temperatura ambiente ($22,0 \pm 2,0$ °C), encontrando a combinação dos fatores controláveis que levariam à melhor estabilidade e, conseqüentemente, a padronização da técnica de preparo das formulações-teste.

Para a maioria das argilas, a quantidade de energia (térmica ou mecânica) utilizada durante sua hidratação influencia diretamente na velocidade do processo

(CIULLO, 1981; VISERAS, *et al.*, 1999b). Nesta etapa do trabalho avaliaram-se os principais fatores (controláveis) que poderiam alterar o processo de hidratação, a fim de encontrar a combinação dos níveis deste fatores que levariam à redução do tempo e de energia necessários para atingir a viscosidade final da preparação, 24 horas após o preparo. Portanto, a técnica de preparação das formulações nesta pesquisa foi rigorosamente controlada a fim de alcançar resultados reprodutíveis.

Os efeitos dos fatores estudados (coeficientes) e a significância (valor de p) na resposta experimental (viscosidade aparente mínima) como fornecido pela análise de modelos fatoriais, estão demonstrados na **Tabela 18**.

Tabela 18. Valores dos coeficientes e de p obtidos na análise de modelos fatoriais em cada dia de análise durante o armazenamento da pré-formulação.

Fontes de variação	tempo (dias)				
	1	3	7	14	28
Valores dos coeficientes					
Temperatura (A)	446,407	129,450	4,848	5,256	4,183
tempo de agitação (B)	113,264	-33,510	11,211	10,400	8,390
velocidade de agitação (C)	192,676	71,280	10,388	10,565	7,739
AB	-84,280	46,453	3,012	4,656	2,524
AC	-115,467	-30,898	31,364	26,621	26,188
BC	2,864	-13,468	2,077	3,815	0,345
Valores de p					
Temperatura (A)	0,000000*	0,000000*	0,458250	0,383457	0,498221
tempo de agitação (B)	0,000040*	0,000000*	0,109226	0,105538	0,192523
velocidade de agitação (C)	0,000001*	0,000000*	0,133518	0,100956	0,225721
AB	0,000313*	0,000000*	0,641276	0,437680	0,679896
AC	0,000035*	0,000000*	0,001000*	0,001603*	0,002163*
BC	0,842796	0,000000*	0,747090	0,522183	0,954772

Legenda: * valores de $p < 0,05$ correspondem a efeitos significativos com nível de confiança de 95%; coeficientes com sinal positivo significam que a resposta experimental aumentou quando a fonte de variação aumentou.

A análise estatística dos resultados indicou significância ($p < 0,05$) de todos os fatores isolados (temperatura, tempo e velocidade de agitação) na resposta experimental obtida, após 24 h do preparo (t_1). No entanto, a interação entre estes fatores foi significativa somente entre a temperatura e tempo de agitação (AB) e a temperatura e velocidade de agitação (AC). Estes resultados eram esperados uma vez que o fator temperatura tem sido citado na literatura como importante no processo de hidratação das argilas (VISERAS, *et al.*, 1999b). Desejava-se aperfeiçoar a técnica de preparo a fim de alcançar a viscosidade aparente final da preparação, após 24 h do preparo.

Na **Figura 18** estão representados os valores de viscosidade aparente mínima obtidos em cada ensaio experimental em função do tempo de armazenamento a $22,0 \pm 2,0$ °C.

Figura 18. Valores médios da viscosidade aparente mínima obtidos durante o armazenamento da pré-formulação a $22,0 \pm 2,0$ °C.

Legenda: Sequência dos três números = Temperatura (°C)/ tempo de agitação (min)/ velocidade de agitação (rpm).

Podemos observar na **Figura 18** os valores médios de viscosidades obtidos em função do tempo de armazenamento. Os ensaios realizados com o nível mais elevado de temperatura (75 °C) ocasionaram valores de viscosidade elevados da preparação no primeiro dia após o preparo e manteve a viscosidade durante todo tempo estudado. No entanto, a viscosidade elevou significativamente ($p < 0,05$) do primeiro ao sétimo dia de armazenamento nas formulações preparadas em temperatura ambiente.

As partículas de esmectita (constituente do SAM) quando dispersas em água, se apresentam como “lâminas” carregadas positivamente nas extremidades e negativamente nas faces. As extremidades são atraídas às faces resultando em uma estrutura coesa que promove elevação imediata da viscosidade do sistema. As lâminas que permaneceram livres necessitam de um intervalo de tempo maior para encontrar um lado disponível na estrutura, elevando progressivamente a viscosidade (LAGALY & ZIESMER, 2003; KUENTZ & RÖTHLISBERGER, 2003), como observado nas amostras preparadas à temperatura ambiente. Segundo Viseras e colaboradores (2001), a temperatura e velocidade de agitação elevadas aceleram o processo de hidratação das argilas, propiciando a acomodação mais rápida das lâminas livres na estrutura, justificando a elevação da viscosidade aparente das amostras preparadas nestas condições, após 24 h do preparo, e a manutenção deste parâmetro durante o período estudado.

Nas **Figuras 19 e 20** estão representados os valores dos coeficientes e e p obtidos pela análise de modelos fatoriais, em cada dia de armazenamento a $22,0 \pm 2,0$ °C.

Figura 19. Valores de coeficientes obtidos pelo modelo de análise fatorial em cada dia de análise durante o armazenamento da pré-formulação a $22,0 \pm 2,0$ °C.

Figura 20. Valores de p obtidos pelo modelo de análise fatorial em cada dia de análise durante o armazenamento da pré-formulação a $22,0 \pm 2,0$ °C.

Analisando os resultados apresentados na **Tabela 18** e na **Figura 19**, o fator temperatura apresentou o maior valor de coeficiente no t1, indicando que o aumento da temperatura (75 °C) durante o preparo, elevou o valor de viscosidade aparente. O coeficiente (positivo ou negativo) expressa o quanto uma variável observada está

“carregada ou saturada” em um fator, ou seja, quanto maior for o valor de coeficiente de um fator, mais a variável se identifica com o respectivo fator.

Os níveis elevados de tempo (30 min) e de velocidade de agitação (4500 rpm) também foram críticos para se obter valores mais altos de viscosidade, após 24 h do preparo (valores de coeficientes altos). A interação AB e AC apresentaram valores de coeficientes negativos indicando que com o aumento de um dos fatores é possível reduzir o outro fator, para obter valores maiores de viscosidade aparente no $t_{inicial}$. Portanto, as formulações-teste foram preparadas neste estudo a 75 °C com velocidade de agitação igual a 1500 rpm e tempo de agitação igual a 10 min, representando as melhores condições para aperfeiçoar o preparo e não influenciar na estabilidade física das preparações.

5.3. Avaliação Preliminar da Estabilidade

5.3.1. Formulações-teste em veículo aquoso gelificado

As nove formulações desenvolvidas em veículo aquoso gelificado permaneceram macroscopicamente homogêneas, após 24 h do preparo e foram submetidas à Avaliação Preliminar da Estabilidade.

As características organolépticas, valor de pH e os resultados dos testes de centrifugação das formulações-teste após o período de repouso de 24 h, estão apresentados na **Tabela 19**.

Tabela 19. Características organolépticas (homogeneidade no aspecto, cor e odor), valor de pH e os resultados dos testes de centrifugação, após 24 horas do preparo das formulações em veículo aquoso gelificado.

Variáveis analisadas/ Condições					
Formulações	Aspecto	Cor	Odor	pH**	Centrifugação
F1	HM	V	CT	6,9	M
F2	HM	V	CT	6,8	N
F3	HM	V	CT	6,9	N
G	HM	V	CT	6,7	N
P	HM	V	CT	6,5	N
B	HM	V	CT	6,8	N
G/B	HM	V	CT	6,5	N
P/B	HM	V	CT	6,6	N

Legenda: * formulações não aprovadas; HM = homogêneo; V= vermelha; CT = característico de terra; ** valores médios da triplicata; N = normal (sem separação de fases); M = modificado (com separação de fases).

A formulação F1 apresentou separação de fases após a centrifugação, pois o SAM foi empregado como o único agente gelificante e, na concentração empregada (5,0% p/p), não produziu viscosidade adequada para manter os demais sólidos argilosos (30,0% de argila rosa) dispersos após aplicação de força centrífuga. No entanto, o SAM é reconhecido pela elevada capacidade de hidratação, proporcionando características reológicas (comportamento tixotrópico e pseudoplástico e valores de viscosidade aparente e de tensão limite elevados em concentrações reduzidas) muito interessantes às formulações cosméticas (CIULLO, 1981; VISERAS, *et al.*, 2001), como pode ser observado no item 5.1.5. Entretanto, esta matéria-prima nas formulações não conseguiu manter a integridade do sistema, ou seja, a dispersão dos demais sólidos argilosos no veículo líquido, após a centrifugação.

Espessantes orgânicos como polímeros e gomas não iônicos ou aniônicos contribuem para a estabilidade da argila na presença de eletrólitos, tensoativos e outros componentes solúveis em água, bem como para a estabilidade da formulação evitando a separação de fases (sedimentação) após a centrifugação, por elevar a viscosidade do sistema (KUENTZ & RÖTHLISBERGER, 2003). Esta contribuição foi

constatada neste trabalho nas formulações F2, F3, G, P, B, G/B, P/B (**Tabela 19**) que apresentaram características normais (homogeneidade) após a centrifugação e, portanto, foram submetidas ao Teste de Estabilidade Acelerada (TEA).

5.3.2. Formulações em veículos emulsionados

Cinco formulações-teste (**Tabela 4**) foram desenvolvidas em veículo emulsionado e somente três apresentaram-se macroscopicamente homogêneas após 24 h do preparo e, portanto, foram submetidas à Avaliação Preliminar de Estabilidade.

As características organolépticas, pH e os resultados dos testes de centrifugação e estresse térmico das formulações após o período de repouso de 24 h, estão apresentados na **Tabela 20**.

Tabela 20. Características organolépticas (homogeneidade no aspecto, cor e odor), valor de pH e resultados dos testes de centrifugação e estresse térmico das formulações-teste, após 24 horas do preparo das formulações em veículo emulsionado.

Formulações	Variáveis analisadas/Condições					
	Aspecto	Cor	Odor	pH	Centrifugação	Estresse térmico
F4	HM	V	CT	6,2	N	N
F5*	HT	V	CT	6,5	n.a	n.a
F6*	HT	V	CT	6,3	n.a	n.a
F7	HM	V	CT	6,2	N	N
F8	HM	V	CT	6,5	N	N

Legenda: * formulações não aprovadas; HM = homogêneo; HT = heterogêneo; V = vermelha; CT = característico de terra; ** valores médios da triplicata 3 análises; N = normal; n.a = não analisado.

As formulações F5 e F6, após 24 horas de repouso, apresentaram-se instáveis com a presença de gotículas na superfície, indicando separação de fases e, portanto, não foram submetidas à centrifugação e ao estresse térmico, como

demonstrado na **Tabela 20**. O SAM foi empregado nas formulações F4, F5 e F6 como emulsificante primário e manteve a estabilidade física da formulação F4 após a centrifugação e o estresse térmico, mas não promoveu a estabilidade quando a proporção de fase oleosa foi superior a 4% p/p (formulações F5 e F6), ocasionando separação de fases após 24 horas do preparo.

As partículas argilosas constituem importante classe de agentes emulsificantes de preparações O/A por serem adsorvidas na interface água-óleo, elevando a magnitude da barreira estérica. Argilas contendo argilominerais com retículo cristalino expansivo (capacidade de intumescimento em água), como o SAM, contribuem para estabilidade da emulsão por formar, adicionalmente, uma rede tridimensional na fase aquosa, elevando a viscosidade e prevenindo a coalescência das gotas oleosas (LAGALY, *et al.*, 1999a,b; AVEYARD, *et al.*, 2003). No entanto, a estabilidade físico-química deste tipo de preparação tem influência direta do tamanho e da concentração de partículas, que foram padrozinados neste estudo (partículas menores que 2 μm na concentração de 5,0% (p/p) p/p), e da proporção de fase oleosa, variável nas formulações estudadas.

A presença do tensoativo não-iônico (monooleato de sorbitano etoxilado) nas formulações F7 e F8 auxiliou o processo de emulsificação da fase oleosa nas proporções mais elevadas (8,0 e 12,0%), mantendo as amostras homogêneas após 24h do preparo e com maior estabilidade.

As formulações F4, F7 e F8 apresentaram-se estáveis após a centrifugação e estresse térmico e, portanto, foram submetidas ao TEA.

5.4. Teste de Estabilidade Acelerada (TEA)

5.4.1. Formulações-teste em veículo aquoso gelificado

A cor, o odor, o aspecto e os valores de pH das formulações em veículos aquosos, submetidas a diversas condições de armazenamento durante o TEA, estão demonstrados nas **Tabelas 21, 22, 23 e 24**, respectivamente.

Tabela 21. Coloração das formulações em veículo aquoso gelificado durante o armazenamento em diferentes temperaturas do TEA.

FORM	t _{inicial}	Cor											
		22,0 ± 2,0 °C				5,0 ± 0,5 °C				45,0 ± 0,5 °C			
		tempo (dias)											
		3	7	14	28	3	7	14	28	3	7	14	28
F2	V	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
F3	V	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
G	V	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
P	V	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
B	V	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
G/B	V	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
P/B	V	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N

Legenda: FORM = formulações; t_{inicial} = 1° dia de análise; V = vermelha; N = normal (sem alteração da característica inicial).

Tabela 22. Odor das formulações em veículo aquoso gelificado durante o armazenamento em diferentes temperaturas do TEA.

FORM	t _{Inicial}	Odor											
		22,0 ± 2,0 °C				5,0 ± 0,5 °C				45,0 ± 0,5 °C			
		tempo (dias)											
		3	7	14	28	3	7	14	28	3	7	14	28
F2	CT	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
F3	CT	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
G	CT	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
P	CT	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
B	CT	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
G/B	CT	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
P/B	CT	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N

Legenda: FORM = formulações; t_{inicial} = 1° dia de análise; CT = característico de terra; N = normal (sem alteração da característica inicial).

Tabela 23. Aspecto (homogeneidade) das formulações em veículo aquoso gelificado durante o armazenamento em diferentes temperaturas do TEA.

FORM	t _{inicial}	Aspecto (homogeneidade)											
		22,0 ± 2,0 °C				5,0 ± 0,5 °C				45,0 ± 0,5 °C			
		tempo (dias)											
		3	7	14	28	3	7	14	28	3	7	14	28
F2	HM	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
F3	HM	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
G	HM	N	M	M	M	N	N	N	N	M	M	M	M
P	HM	N	M	M	M	N	N	N	N	M	M	M	M
B	HM	N	M	M	M	N	N	N	N	M	M	M	M
G/B	HM	N	N	M	M	N	N	N	N	N	N	M	M
P/B	HM	N	N	M	M	N	N	N	N	N	N	M	M

Legenda: FORM = formulações; t_{inicial} = 1° dia de análise; V = vermelha; N = normal (sem alteração da característica inicial); M = modificada (alteração da característica inicial).

Tabela 24. Valores médios de pH das formulações em veículo aquoso gelificado durante o armazenamento em diferentes temperaturas do TEA.

FORM	t _{inicial}	Valores de pH											
		22,0 ± 2,0 °C				5,0 ± 0,5 °C				45,0 ± 0,5 °C			
		tempo (dias)											
		3	7	14	28	3	7	14	28	3	7	14	28
F2	6,9	7,1	6,9	6,6	6,8	7,0	6,9	7,0	6,9	6,9	7,0	7,1	6,7
F3	6,8	6,6	6,8	6,7	6,7	6,9	6,8	6,9	6,6	6,7	6,8	6,8	6,6
G	6,8	6,9	6,8	6,9	6,9	6,7	6,6	6,8	6,7	6,6	6,6	6,6	6,7
P	6,8	6,6	6,8	7,1	6,9	7,0	7,1	6,9	6,9	6,7	7,1	7,1	7,0
B	6,7	6,9	7,0	7,1	6,7	6,8	6,9	7,1	7,0	6,8	6,9	6,9	6,8
G/B	6,9	6,9	6,7	6,7	6,9	6,8	6,7	6,9	6,8	6,7	6,7	6,7	6,9
P/B	6,8	6,8	6,8	6,9	6,7	6,8	6,8	6,7	6,8	6,7	6,8	6,8	6,7

Legenda: t_{inicial} = 1° dia de análise.

Conforme apresentado na **Tabela 24**, as formulações não apresentaram variação superior a $\pm 10,0$ % do valor de pH inicial (ZAGUE, *et al.*, 2007). Ocorreu manutenção da cor (**Tabela 21**) e do odor (**Tabela 22**) em relação ao t_{inicial} , em todas as condições de armazenamento. A manutenção destes parâmetros indicou a

estabilidade dos componentes da formulação, sem ocorrer incompatibilidades perceptíveis na avaliação físico-química.

As formulações F2 e F3 apresentam em sua composição a associação de propilenoglicol e glicerina (4,0 % p/p de cada componente) e se mantiveram homogêneas macroscopicamente, em todas as temperaturas de armazenamento durante o TEA, conforme indicado na **Tabela 23**. O contrário foi observado nas demais formulações que apresentaram modificações no aspecto quando armazenadas a $22 \pm 2,0$ e $45 \pm 0,5$ °C (**Tabela 23**). Estas variações estão relacionadas com a influência do tipo e da concentração do umectante presente nestas amostras frente à temperatura e o tempo de armazenamento, uma vez que apresentaram ressecamento e o aparecimento de rachaduras. Os umectantes empregados neste estudo enquadram-se na categoria dos glicóis, sendo diferenciados pelo tamanho da cadeia carbônica e pelo número de grupos OH correspondentes à função álcool (2 grupos funcionais na cadeia do propilenoglicol e do butilenoglicol e 3 na glicerina). A associação destes umectantes permitiu a redução da concentração de cada um, elevando a retenção de água nas preparações, provavelmente devido às estas diferenças estruturais.

Na **Figura 21** está representado o aspecto observado nas formulações P (a), G (b), e B (c), no 7º dia de armazenamento a 45 °C durante o TEA.

Figura 21. Aspecto das formulações P (a), G (b), e B (c) no 7º dia de armazenamento a $45 \pm 0,5$ °C no TEA. Ressecamento intenso (1) devido à evaporação da água presente na composição da amostra e, também, a presença de água na superfície (2), proveniente da evaporação/condensação da água presente na amostra.

As formulações contendo 8,0% p/p dos umectantes isolados (G, P e B) apresentaram modificação no aspecto no 7º dia à temperatura ambiente e no 3º dia a $45 \pm 0,5$ °C (**Tabela 23**). As formulações contendo as demais associações (G/B e P/B) tiveram ressecamento no 14º dia em ambas as temperaturas. Na temperatura de $5 \pm 0,5$ °C ocorreu a manutenção do aspecto (homogeneidade) de todas as formulações, como observado na **Tabela 23**.

As amostras também foram submetidas aos ciclos de temperatura durante o TEA e avaliadas quanto às características organolépticas. Na **Tabela 25** estão apresentadas as características organolépticas das amostras submetidas aos ciclos de temperatura, enquanto que na **Figura 22** está representado o aspecto destas amostras.

Tabela 25. Características organolépticas das formulações em veículo aquoso gelificado submetidas aos ciclos de temperatura.

FORM	Características organolépticas								
	t _{inicial}	Cor		t _{inicial}	Odor		t _{inicial}	Aspecto	
		tempo (dias)			tempo (dias)			tempo (dias)	
		6	12		6	12		6	12
F2	V	N	N	CT	N	N	HM	M	M
F3	V	N	N	CT	N	N	HM	M	M
G	V	N	N	CT	N	N	HM	M	M
P	V	N	N	CT	N	N	HM	M	M
B	V	N	N	CT	N	N	HM	M	M
G/B	V	N	N	CT	N	N	HM	M	M
P/B	V	N	N	CT	N	N	HM	M	M

Legenda: FORM = formulações; t_{inicial} = 1º dia de análise; V = vermelha; N = normal (sem alteração da característica inicial); M = modificada (alteração da característica inicial).

Figura 22. Aspecto das formulações, armazenadas nos ciclos de temperatura ($-10 \pm 0,5$ °C/24 h e $45 \pm 0,5$ °C/24 h). Modificação do aspecto, com formação de agregados (precipitação de aglomerados) (1) e separação de fases (2).

As amostras submetidas aos ciclos de temperatura ($-10 \pm 0,5$ °C/24 h e $45 \pm 0,5$ °C/24 h) não tiveram alteração da cor e do odor, no entanto apresentaram modificação do aspecto com formação de agregados (**Tabela 25** e **Figura 22**). Durante o armazenamento na condição de ciclo, a temperatura de $-10 \pm 0,5$ °C pode provocar o congelamento da água presente na formulação, diminuindo a hidratação das argilas e polímeros, promovendo a formação dos aglomerados de partículas e eventual separação de fases (sedimentação). Este evento não foi reversível quando as amostras foram submetidas ao calor, ocorrendo modificação no aspecto das formulações.

A **Tabela 26** apresenta os valores de viscosidade aparente mínima (expressa a razão relativa da viscosidade aparente obtida em relação a viscosidade inicial) das formulações em veículos aquosos, mantidas em diferentes temperaturas durante 28 dias durante o TEA. A variação deste parâmetro, em função do tempo de armazenamento nas diferentes temperaturas, está representada na **Figura 23**

Tabela 26. Valores médios da razão viscosidade aparente mínima obtida em relação aquela do t_{inicial} das formulações em veículo aquoso, durante o TEA.

FORM	Razão da viscosidade aparente mínima (cP)												
	t _{inicial}	22,0 ± 2,0 °C				5,0 ± 0,5 °C				45,0 ± 0,5 °C			
		tempo (dias)											
		3	7	14	28	3	7	14	28	3	7	14	28
F2	3587,92	1,03	1,10	1,15	1,16	1,00	1,01	0,99	0,99	1,05	1,13	1,21	1,24
F3	3409,36	1,03	1,09	1,12	1,13	1,00	1,01	0,97	0,96	1,04	1,11	1,18	1,21
G	3528,34	1,09	1,19	1,71	2,11	1,01	1,01	1,00	1,00	1,06	1,69	1,76	2,26
P	3263,08	1,05	1,15	1,66	2,05	1,00	1,01	1,00	1,00	1,06	1,74	1,81	2,33
B	3528,34	1,10	1,11	1,59	1,97	0,95	0,97	0,96	0,96	1,20	1,31	1,37	1,76
G/B	3462,27	1,04	1,13	1,54	1,60	1,01	1,02	1,00	0,99	1,02	1,55	1,60	1,78
P/B	3142,39	1,16	1,31	1,79	1,86	1,03	1,05	1,02	1,00	1,14	1,85	2,26	2,35

Legenda: FORM = formulações; t_{inicial} = 1º dia de análise.

Figura 23. Variação da viscosidade aparente mínima (expressa como razão relativa da viscosidade inicial) das formulações em veículo aquoso, mantidas a $5 \pm 0,5$; $22 \pm 2,0$ e $45 \pm 0,5^\circ\text{C}$ (a, b e c, respectivamente), durante o TEA.

As formulações mantidas a $5 \pm 0,5$ °C tiveram variação mínima da razão dos valores de viscosidade aparente em relação ao valor inicial (t_{inicial}), conforme observado na **Figura 23a**. Entretanto, nas temperaturas de $22 \pm 2,0$ e $45 \pm 0,5$ °C (**Figuras 23 b e c**, respectivamente) esta variação apresentou valores elevados em todas as formulações, exceto nas formulações F2 e F3 contendo a associação de propilenoglicol e glicerina, não apresentando variação de viscosidade durante os 28 dias de armazenamento.

As amostras das formulações contendo os umectantes isolados (G, P e B) bem como a associação entre o butilenoglicol com a glicerina (G/B) e com o propilenoglicol (P/B), armazenadas a $45 \pm 0,5$ °C, apresentaram elevação da viscosidade a partir do 7º dia, perceptível visualmente em função do ressecamento discutido anteriormente. A temperatura elevada promoveu à evaporação de água, ocasionando a elevação dos valores de viscosidade aparente mínima. Este fato indicou que a quantidade, ou mesmo o tipo de umectante empregado, não foi suficiente para a retenção da água nestas formulações na temperatura e durante o intervalo de tempo estudado.

As alterações no aspecto e na viscosidade aparente podem ser explicadas pelos resultados obtidos no parâmetro teor de água, também analisado. A determinação do teor de água durante o armazenamento é particularmente importante para as formulações desenvolvidas neste estudo, uma vez que se apresentam sob a forma de pasta, com tendência ao ressecamento elevado, principalmente em veículo aquoso gelificado. Este parâmetro foi avaliado em cada dia de análise nas temperaturas de armazenamento a $5 \pm 0,5$; $22 \pm 2,0$ e $45 \pm 0,5$ °C do TEA para todas as formulações, exceto a F3 que apresentava a mesma associação de umectantes que a F2, diferindo apenas em relação ao tipo de goma.

A **Tabela 27** apresenta a análise estatística dos dados obtidos de teor de água das formulações, submetidas a diferentes temperaturas e tempo de armazenamento no TEA.

Tabela 27. Análise estatística (*Three-Way* ANOVA com interação) dos dados obtidos de teor de água das formulações submetidas a diferentes temperaturas e tempo de armazenamento no TEA.

Fontes de variação	SQ	GL	MDQ	F	p
Formulação (A)	0,21794	5	0,04359	252,1	0,00*
Temperatura (°C) (B)	0,42281	2	0,21140	1222,9	0,00*
tempo (dias) (C)	0,30650	4	0,07662	443,3	0,00*
AB	0,06177	10	0,00618	35,7	0,00*
AC	0,05700	20	0,00285	16,5	0,00*
BC	0,18189	8	0,02274	131,5	0,00*
Erro	0,03803	220	0,00017		

Legenda: * valores significativos ($p < 0,05$); SQ = soma de quadrados; GL = graus de liberdade; MDQ = média de desvios quadráticos.

Pela análise estatística (**Tabela 27**) podemos observar que os fatores isolados (A, B e C) e a interação entre estes fatores (AB, AC e BC) influenciaram significativamente na resposta experimental (teor de água), pois apresentaram valores de $p < 0,05$. A influência da interação AB (formulação e temperatura de armazenamento) no teor de água das formulações em veículos aquosos está demonstrada na **Tabela 28** e representada na **Figura 24**.

Tabela 28. Média do teor de água (%) decorrente da interação entre as diferentes formulações e as temperaturas de armazenamento do TEA (teste de Tukey, $p < 0,05$, grupos homogêneos).

Formulação	Temperatura (°C)	Teor de água (%)
B	45,0 ± 0,5	0,431553 ^a
P	45,0 ± 0,5	0,431553 ^a
G	45,0 ± 0,5	0,431553 ^a
P	22,0 ± 2,0	0,475327 ^b
G/B	45,0 ± 0,5	0,497120 ^c
P/B	45,0 ± 0,5	0,506700 ^c
B	22,0 ± 2,0	0,507513 ^c
G/B	22,0 ± 2,0	0,507593 ^c
G	22,0 ± 2,0	0,509367 ^c
P/B	22,0 ± 2,0	0,531507 ^d
F2	45,0 ± 0,5	0,539033 ^{d,e}
B	5,0 ± 0,5	0,548920 ^{e,f}
P	5,0 ± 0,5	0,556547 ^{f,g}
P/B	5,0 ± 0,5	0,565213 ^{f,g,h}
G	5,0 ± 0,5	0,571133 ^{g,h}
G/B	5,0 ± 0,5	0,577053 ^h
F2	22,0 ± 2,0	0,577433 ^h
F2	5,0 ± 0,5	0,599807 ⁱ

Legenda: Letras iguais em cima das médias representam médias estatisticamente não significativas ($p > 0,05$ – Teste de comparação de médias de Tukey).

Figura 24. Efeito da interação entre as formulações em veículo aquoso gelificado e as temperaturas de armazenamento do TEA no teor de água.

Podemos observar na **Figura 24** que a formulação F2 apresentou o maior conteúdo de água em todas as temperaturas de armazenamento, em relação às demais. Este resultado justifica a manutenção da viscosidade aparente e do aspecto durante o tempo de armazenamento de 28 dias em todas as condições de armazenamento, conforme discutido anteriormente. Além disto, todas as formulações apresentaram maior conteúdo de água quando mantidas a $5,0 \pm 0,5$ °C, sugerindo a recomendação de armazenamento destas formulações em refrigerador. A diminuição do teor de água com a elevação da temperatura foi uma tendência observada em todas as formulações, no entanto a F2, contendo a associação dos umectantes propilenoglicol e glicerina, apresentou teor de água superior às demais mesmo a $45 \pm 0,5$ °C (**Tabela 28**), indicando ser esta associação adequada entre estes componentes para retenção de água nas formulações em temperaturas elevadas. A associação entre propilenoglicol e butilenoglicol (formulação P/B) também apresentou teor de água superior às demais formulações, no entanto não diferiu estatisticamente ($p > 0,05$) da formulação G/B quando armazenadas a $45 \pm 0,5$ °C. As formulações F2 e P/B apresentaram teor de água elevado, quando comparadas às formulações contendo 8,0% dos umectantes isolados (G, P e B) nas

temperaturas de $22,0 \pm 2,0$ e $45,0 \pm 0,5$ °C, indicando mais uma vez a vantagem de associação entre os umectantes em relação à eficácia dos mesmos isolados na manutenção do teor de água e consequentemente na viscosidade e no aspecto.

O efeito da interação entre as diferentes formulações e o tempo de armazenamento no teor de água das amostras submetidas ao TEA está demonstrado na **Tabela 29** e na **Figura 25**.

Tabela 29. Média do teor de água decorrente da interação entre as diferentes formulações e o tempo de armazenamento no teor de água das formulações do TEA (teste de Tukey, $p < 0,05$, grupos homogêneos).

Formulação	tempo (dias)	Teor de água (%)
P	28	0,426411 ^a
B	28	0,438278 ^{a,b}
G	28	0,444311 ^{a,b}
P	14	0,452733 ^{b,c}
B	14	0,470633 ^{c,d}
P	7	0,472244 ^{c,d}
G/B	28	0,473700 ^{c,d}
G	14	0,480400 ^{d,e}
B	7	0,492678 ^{d,e,f}
G/B	14	0,498300 ^{e,f,g}
P/B	28	0,502100 ^{e,f,g,h}
G	7	0,504378 ^{f,g,h}
B	3	0,513044 ^{f,g,h,i}
P	3	0,518956 ^{g,h,i}
P/B	14	0,522411 ^{h,i}
G	3	0,524544 ^{h,i}
G/B	7	0,532333 ^{i,j}
P/B	7	0,535900 ^{i,j,k}
P/B	3	0,548589 ^{j,k,l}
G/B	3	0,549978 ^{j,k,l}
F2	28	0,558489 ^{k,l,m}
F2	7	0,562944 ^{l,m,n}
P/B	1	0,563367 ^{l,m,n}
B	1	0,565344 ^{l,m,n}
G	1	0,566456 ^{l,m,n}
P	1	0,568700 ^{l,m,n,o}
F2	14	0,573222 ^{m,n,o}
F2	3	0,574867 ^{m,n,o}
G/B	1	0,581967 ^{n,o}
F2	1	0,590933 ^o

Legenda: Letras iguais em cima das médias representam médias estatisticamente não significativas ($p > 0,05$ – Teste de comparação de médias de Tukey).

Figura 25. Efeito da interação entre as formulações em veículo aquoso e o tempo de armazenamento do TEA no teor de água.

Conforme observado na **Figura 25**, a formulação F2 manteve seu teor de água constante durante o período de tempo estudado, enquanto que a formulação P/B apresentou diminuição gradativa da resposta experimental. As demais preparações apresentaram tendência à diminuição acentuada do conteúdo de água durante o tempo de armazenamento estudado. Estes resultados também sugerem que a associação da glicerina e do propilenoglicol é adequada para a manutenção do teor de água e, conseqüentemente, do aspecto e da viscosidade aparente, durante o período de armazenamento de 28 dias.

A influência da interação entre as temperaturas e os dias de armazenamento do TEA no teor de água das formulações está apresentada na **Tabela 30** e na **Figura 26**.

Tabela 30. Média do teor de água (%) decorrente da interação entre as diferentes temperaturas e o tempo de armazenamento no teor de água das formulações do TEA (teste de Tukey, $p < 0,05$, grupos homogêneos).

Temperatura (°C)	tempo (dias)	Teor de água (%)
45,0 ± 0,5	28	0,400200 ^a
45,0 ± 0,5	14	0,432817 ^b
22,0 ± 2,0	28	0,451183 ^c
45,0 ± 0,5	7	0,458850 ^c
22,0 ± 2,0	14	0,491894 ^d
45,0 ± 0,5	3	0,499000 ^d
22,0 ± 2,0	7	0,526094 ^e
22,0 ± 2,0	3	0,548839 ^f
5,0 ± 0,5	7	0,565294 ^g
5,0 ± 0,5	3	0,567150 ^g
5,0 ± 0,5	28	0,570261 ^g
5,0 ± 0,5	1	0,572050 ^g
22,0 ± 2,0	1	0,572606 ^g
45,0 ± 0,5	1	0,573728 ^g
5,0 ± 0,5	14	0,574139 ^g

Legenda: Letras iguais em cima das médias representam médias estatisticamente não significativas ($p > 0,05$ – Teste de comparação de médias de Tukey).

Figura 26. Efeito da interação entre as temperaturas e o tempo de armazenamento do TEA no teor de água.

A interação observada na **Figura 26** indicou a diminuição do teor de água das formulações com o decorrer do tempo de armazenamento do TEA nas temperaturas de $22,0 \pm 2,0$ e $45 \pm 0,5$ °C. Em todos os dias de análise as amostras armazenadas a $5 \pm 0,5$ °C apresentaram teor de água superior ($p < 0,05$) às aquelas armazenadas a $22,0 \pm 2,0$ °C; e estas apresentaram teor de água mais elevado ($p < 0,05$) que quando armazenadas a $45 \pm 0,5$ °C (**Tabela 30**).

Pelo exposto, as formulações F2 e F3, por conterem em sua composição a associação entre propilenoglicol e glicerina (4,0 % p/p de cada umectante) apresentaram todos os parâmetros avaliados dentro dos critérios de aprovação e, portanto, foram submetidas ao Teste de Estabilidade Normal (TEN).

5.4.2. Formulações-teste em veículo emulsionado

A cor, o odor, o aspecto e os valores de pH das formulações em veículos aquosos, submetidas a diversas condições de armazenamento durante o TEA, estão apresentados nas **Tabelas 31, 32, 33 e 34**, respectivamente.

Tabela 31. Coloração das formulações em veículo emulsionado durante o armazenamento em diferentes temperaturas durante o TEA.

FORM	t _{inicial}	Cor											
		22,0 ± 2,0 °C				5,0 ± 0,5 °C				45,0 ± 0,5 °C			
		tempo (dias)											
		3	7	14	28	3	7	14	28	3	7	14	28
F4	V	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
F7	V	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
F8	V	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N

Legenda: FORM = formulações; t_{inicial} = 1º dia de análise; V = vermelha; N = normal (sem alteração da característica inicial).

Tabela 32. Odor das formulações em veículo emulsionado durante o armazenamento em diferentes temperaturas do TEA.

FORM	t _{inicial}	Odor											
		22,0 ± 2,0 °C				5,0 ± 0,5 °C				45,0 ± 0,5 °C			
		tempo (dias)											
		3	7	14	28	3	7	14	28	3	7	14	28
F4	CT	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
F7	CT	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
F8	CT	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N

Legenda: FORM = formulações; t_{inicial} = 1º dia de análise; V = vermelha; N = normal (sem alteração da característica inicial).

Tabela 33. Aspecto (homogeneidade) das formulações em veículo emulsionado durante o armazenamento em diferentes temperaturas do TEA.

FORM	t _{inicial}	Aspecto (homogeneidade)											
		22,0 ± 2,0 °C				5,0 ± 0,5 °C				45,0 ± 0,5 °C			
		tempo (dias)											
		3	7	14	28	3	7	14	28	3	7	14	28
F4	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
F7	N	N	N	N	M	N	N	N	N	N	N	N	M
F8	N	N	N	N	M	N	N	N	N	N	N	M	M

Legenda: FORM = formulações; t_{inicial} = 1º dia de análise; V = vermelha; N = normal (sem alteração da característica inicial); M = modificada (alteração da característica inicial).

Tabela 34. Valores médios de pH das formulações em veículo emulsionado durante o armazenamento em diferentes temperaturas do TEA.

FORM	Valor de pH												
	t _{inicial}	22,0 ± 2,0 °C				5,0 ± 0,5 °C				45,0 ± 0,5 °C			
		tempo (dias)											
		3	7	14	28	3	7	14	28	3	7	14	28
F4	6,7	6,9	7,0	7,1	6,7	6,8	6,9	7,1	7,0	6,8	6,9	6,9	6,8
F7	6,8	6,6	6,8	7,1	6,9	7,0	7,1	6,9	6,9	6,7	7,1	7,1	7,0
F8	6,9	7,1	6,9	6,6	6,8	7,0	6,9	7,0	6,9	6,9	7,0	7,1	6,7

Legenda: FORM = formulações; t_{inicial} = 1º dia de análise.

Conforme os resultados apresentados na **Tabela 34**, as formulações não apresentaram variação superior a 10,0 % do valor de pH em relação ao valor inicial durante todo o tempo e em todas as condições de armazenamento. Também a cor (**Tabela 31**) e o odor (**Tabela 32**) permaneceram inalterados em todas as condições e tempo de armazenamento. No entanto, as amostras F7 e F8 apresentaram modificações no aspecto (cremeação) (**Tabelas 33**) no 28º dia a 22,0 ± 2,0 °C e a partir do 14º dia a 45 ± 0,5 °C. Estas variações podem estar relacionadas com a presença do tensoativo não-iônico monooleato de sorbitano etoxilado e com a proporção de fase oleosa, que serão discutidas posteriormente.

Na **Tabela 35** estão apresentadas as características organolépticas das amostras em veículo emulsionado submetidas aos ciclos de temperatura.

Tabela 35. Características organolépticas das formulações em veículos emulsionados submetidas aos ciclos de temperatura durante o TEA.

FORM	t _{inicial}	Características organolépticas						Aspecto		
		Cor		t _{inicial}	Odor		t _{inicial}			
		tempo (dias)			tempo (dias)			tempo (dias)		
		6	12		6	12			6	12
		F4	V		N	N			CT	N
F7	V	N	N	CT	N	N	HM	M	M	
F8	V	N	N	CT	N	N	HM	M	M	

Legenda: Legenda: FORM = formulações; t_{inicial} = 1º dia de análise; V = vermelho; CT = característico de terra, HM= homogêneo; N = normal (sem alteração da característica inicial); M = modificada (alteração da característica inicial).

Podemos observar na **Tabela 35** que as amostras submetidas aos ciclos de temperatura não tiveram alteração da cor e do odor. No entanto, apresentaram modificação do aspecto com formação de agregados, comportamento semelhante ao apresentado pelas formulações em veículo aquoso gelificado. Apesar da formação de agregados, não foi observado cremeação, indicando que a fase oleosa se manteve emulsionada pelas partículas argilosas associadas ou não ao tensoativo.

A **Tabela 36** apresenta os valores de viscosidade aparente mínima (expressa como razão relativa da viscosidade inicial) das formulações em veículo emulsionado obtidos em cada dia de análise, durante o armazenamento nas diferentes temperaturas do TEA. As variações dos valores de viscosidade aparente mínima das amostras em função do tempo de armazenamento a $5 \pm 0,5$, $22 \pm 2,0$ e $45 \pm 0,5$ °C estão representadas pelas **Figuras 27a, b e c**, respectivamente.

Tabela 36. Valores médios da razão viscosidade aparente mínima obtida em relação aquela do t_{inicial} das formulações em veículo emulsionado, durante o TEA.

FORM	Razão da viscosidade aparente mínima (cP)												
	t _{inicial}	22,0 ± 2,0 °C				5.0 ± 0.5 °C				45.0 ± 0.5 °C			
		tempo (dias)											
		3	7	14	28	3	7	14	28	3	7	14	28
F4	5196,28	1,00	0,97	0,97	0,97	1,00	1,01	1,01	1,01	0,98	1,01	1,00	1,01
F7	4142,39	1,01	1,01	1,00	1,00	0,98	1,00	0,99	0,98	1,01	1,01	0,98	0,98
F8	5462,27	1,00	0,92	0,86	0,86	0,99	0,94	0,92	0,92	0,98	0,65	0,66	0,59

Legenda: FORM = formulações; t_{inicial} = 1º dia de análise

Figura 27. Variação da viscosidade aparente mínima (expressa como razão relativa da viscosidade inicial) das formulações em veículos emulsionados a $5 \pm 0,5$, $22 \pm 2,0$ e $45 \pm 0,5$ °C (a, b e c, respectivamente) durante o TEA.

Sistemas emulsionados são obtidos pela dispersão de líquidos imiscíveis entre si, sob a forma de gotículas, com auxílio de tensoativos, polímeros ou partículas sólidas (TRADOS, 2006). Estas substâncias atuam por meio de diferentes mecanismos de estabilização de emulsões O/A. Resumidamente, os tensoativos diminuem a tensão interfacial entre a água e o óleo permitindo a mistura entre estes dois líquidos imiscíveis e a formação da emulsão. Os polímeros (gelificantes orgânicos), além de elevarem a viscosidade da fase externa aquosa, formam a rede polimérica em torno das partículas oleosas retardando ao processo de coalescência (KRAJISNIK e MILIC, 2003; TRADOS, 2006). A emulsificação por partículas sólidas ocorre pela deposição das partículas na interface óleo-água, formando uma barreira mecânica que impede a aproximação das gotículas oleosas, favorecendo a estabilidade do sistema. Além disto, podem formar uma rede tridimensional na fase aquosa, elevando a viscosidade e prevenindo a coalescência das gotas oleosas (AVEYARD, *et al.*, 2003), como citado anteriormente no item 5.2.2.

A presença simultânea destes componentes na fase contínua da emulsão deveria aumentar a estabilidade deste sistema. No entanto, nas formulações F7 e F8 contendo 8,0 e 12,0% p/p de fase oleosa, respectivamente, e compostas pelo SAM, goma xantana e monooleato de sorbitano etoxilado, não ocorreu efeito sinérgico entre estes componentes na sua estabilização. As amostras tiveram variações do valor de viscosidade quando mantidas a $22,0 \pm 2,0$ e a $45 \pm 0,5$ °C com diminuição acentuada da viscosidade no 14º dia a $22,0 \pm 2,0$ °C e no 7º dia a $45 \pm 0,5$ °C, indicando a floculação das gotículas oleosas e a instabilidade do sistema, conforme demonstrado na **Tabela 36** e na **Figura 27 b e c**. Nesta fase da pesquisa, esperava-se a diminuição gradativa, porém reduzida, da viscosidade aparente destas preparações uma vez que emolientes com espalhabilidade elevada, como o benzoato de alquila C12-C15 e o ciclometicone, tendem a reduzir a viscosidade da emulsão durante o armazenamento a temperatura ambiente. Estes emolientes são comumente empregados em máscaras faciais argilosas, por conferirem toque seco e não oleoso à preparação e não serem comedogênicos, pois estas formulações são destinadas principalmente aos cuidados da pele oleosa e/ou com tendência à formação de acne.

O comportamento contrário foi observado nas amostras mantidas a $5 \pm 0,5$ °C que não apresentaram modificações na viscosidade aparente mínima (**Figura 27a**), sugerindo a recomendação de armazenamento nesta temperatura. Além disto, a formulação F4, contendo 4,0% (p/p) de fase oleosa e os mesmos componentes que as anteriores, menos o tensoativo, não apresentou variação acentuada dos valores de viscosidade quando armazenada em todas as temperaturas, durante o período de tempo estudado (**Figura 27**). Assim, podemos sugerir a ocorrência de incompatibilidades ou interações entre o SAM e a goma xantana na presença do tensoativo, desestabilizando as amostras.

Segundo Bais e colaboradores (2005), quando gelificantes e tensoativos estão associados em um mesmo sistema, podem ocorrer incompatibilidades, adsorção preferencial de um componente em relação ao outro na interface, ou a formação de complexos gelificante-tensoativo, prejudicando a estabilidade do sistema e induzindo a separação de fases. Os autores também relataram que a formação destes complexos, depende da carga iônica e da concentração de cada componente. Geralmente, tensoativos não iônicos, como monooleato de sorbitano etoxilado, possuem interações fracas com componentes aniônicos (argilas e polímeros), favorecendo a migração de todas as suas moléculas para interface óleo-água, aumentando a estabilidade da emulsão em função da fraca interação com a rede polimérica. No entanto, se estas interações ocorrerem, as moléculas do tensoativo podem ocupar a fase contínua da emulsão, ocasionando sua ausência na interface, reduzindo a força da barreira estérica e prejudicando a estabilidade da preparação (BAIS, *et al.*, 2005). Desta forma, poderia afetar a viscosidade da fase contínua, influenciando nas propriedades reológicas do sistema. Além disto, a rede polimérica formada na fase aquosa poderia retardar a difusão do tensoativo para a interface principalmente em temperaturas elevadas que favorece a movimentação das moléculas e as possíveis interações.

5.5. Testes de Estabilidade Normal (TEN)

Duas (2) formulações em veículo aquoso (F2 e F3) e uma (1) em veículo emulsionado (F4) foram aprovadas no TEA e, portanto, submetidas ao TEN.

Na **Tabela 37** estão apresentadas as características organolépticas (cor, odor e aspecto) e na **Tabela 38** os valores médios de pH das formulações F2, F3 e F4 durante o TEN, em diferentes valores de temperaturas.

Tabela 37. Características organolépticas (cor, odor e aspecto) apresentadas pelas formulações F2, F3 e F4 nos dias de análise do TEN em diferentes temperaturas.

Tempo (dias)	Características organolépticas								
	F2			F3			F4		
	Temperatura (± 0,5/ 2,0 °C)								
	5,0	22,0	37,0	5,0	22,0	37,0	5,0	22,0	37,0
inicial	N	N	N	N	N	N	N	N	N
7	N	N	N	N	N	N	N	N	N
15	N	N	N	N	N	N	N	N	N
30	N	N	N	N	N	N	N	N	N
60	N	N	N	N	N	N	N	N	N
90	N	N	N	N	N	N	N	N	N
120	N	N	N	N	N	N	N	N	N
150	N	N	N	N	N	N	N	N	N
180	N	N	N	N	N	N	N	N	N

Legenda: N = normal (sem alteração da característica inicial)

Tabela 38. Valores médios de pH das formulações F2, F3 e F4 nos dias de análise do TEN em diferentes temperaturas.

Tempo (dias)		Valor de pH								
		F2			F3			F4		
		Temperatura (± 0,5/ 2,0 °C)								
		5,0	22,0	37,0	5,0	22,0	37,0	5,0	22,0	37,0
inicial		6,9			6,8			6,7		
7	6,9	6,9	7,0	6,8	6,9	6,8	6,8	6,9	6,6	
15	6,6	6,7	7,1	6,7	7,0	6,8	6,9	7,0	6,6	
30	6,8	6,6	6,7	6,7	7,1	6,6	6,9	6,8	6,7	
60	7,0	6,8	6,7	6,9	6,9	6,9	6,7	7,1	6,7	
90	6,9	6,7	6,7	6,8	6,9	6,9	6,6	6,9	6,7	
120	7,0	6,6	6,9	6,9	6,7	6,7	6,8	7,0	6,9	
150	6,9	6,9	6,8	6,6	6,8	6,6	6,7	7,1	6,9	
180	6,9	7,1	6,9	6,7	6,6	6,8	6,6	6,9	7,0	

Podemos observar na **Tabela 37** que as formulações não apresentaram modificações nas características organolépticas durante os 6 meses de armazenamento nas temperaturas estudadas durante o TEN. Além disto, os valores de pH não tiveram variação superior a 10% (máximo de 6%), indicando a manutenção destes parâmetros durante todo o período estudado.

A curva ascendente dos reogramas das formulações F2, F3 e F4, durante o TEN, pode ser observado nas **Figuras 28, 29 e 30**, respectivamente. Os valores médios da área de histerese obtidos em cada formulação durante o TEN estão apresentados na **Tabela 39**.

Figura 28. Curva da tensão em função da taxa de cisalhamento da formulação F2 durante o TEN. (a) $5,0 \pm 0,5$ °C; (b) $22,0 \pm 2,0$ °C; (c) $37,0 \pm 0,5$ °C.

Figura 29. Curva de tensão em função da taxa de cisalhamento da formulação F3 durante o TEN. (a) $5,0 \pm 0,5$ °C; (b) $22,0 \pm 2,0$ °C; (c) $37,0 \pm 0,5$ °C.

Figura 30. Curva de tensão em função da taxa de cisalhamento da formulação F4 durante o TEN. (a) 5,0 ± 0,5 °C; (b) 22,0 ± 2,0 °C; (c) 37,0 ± 0,5 °C.

Tabela 39. Valores médios de área de histerese das formulações F2, F3 e F4 nos dias de análise do TEN em diferentes temperaturas.

tempo (dias)	Área de histerese (dina/cm ² .s)								
	F2			F3			F4		
	Temperatura (± 0,5/ 2,0 °C)								
	5,0	22,0	37,0	5,0	22,0	37,0	5,0	22,0	37,0
inicial		176,36			351,88			975,76	
7	175,74	175,27	174,42	351,99	352,44	350,97	975,43	974,57	977,58
15	174,96	175,19	173,19	351,47	351,92	350,03	975,50	975,45	977,75
30	174,88	174,56	173,02	350,30	350,19	359,97	975,45	975,25	977,87
60	174,71	174,34	172,43	350,30	349,81	349,63	975,95	975,88	978,86
90	173,13	173,45	172,10	349,51	348,63	348,49	976,29	976,08	979,45
120	171,31	169,92	168,30	349,22	348,58	346,85	976,70	976,10	980,60
150	171,25	166,68	165,64	348,78	348,70	341,61	976,87	976,23	980,32
180	170,59	164,26	160,79	348,09	346,93	340,51	976,92	976,63	981,98

A sobreposição das curvas da formulação F4, quando armazenadas a $5 \pm 0,5$ e $22,0 \pm 2,0$ °C (**Figura 30a e b**), indicou excelente estabilidade física da preparação nestas condições. A $37 \pm 0,5$ °C apresentou deslocamento inferior das curvas ascendentes em relação ao t_{inicial} , a partir do 7º dia e sucessivamente a (**Figura 30c**). Os reogramas das formulações F2 e F3 obtidos a $5 \pm 0,5$ °C (**Figuras 28 e 29a**) também foram muito similares ao reograma obtido no t_{inicial} de cada formulação, indicando estabilidade física durante o período de 6 meses nesta temperatura. Entretanto, estas formulações, quando armazenadas a $22,0 \pm 2,0$ e $37 \pm 0,5$ °C (**Figuras 28 e 29b e c**), apresentaram deslocamento superior das curvas ascendentes, de maneira discreta e progressiva.

Estes deslocamentos podem ser justificados pelas alterações dos valores de área de histerese, apresentados na **Tabela 39**. Segundo Trados (2004), os valores de área de histerese podem ser empregados para avaliar qualitativamente o estado de floculação de sistemas gelificados e emulsionados e, mudanças destes valores, podem indicar a força desta floculação. Sistemas floculados fortemente, em geral, apresentam valores reduzidos de área de histerese em relação aos sistemas floculados fracamente. Nesta pesquisa, os valores de área de histerese inicial (t_{inicial})

das formulações F2 e F3 (176,36 e 351,88 dinas/cm².s, respectivamente) foram inferiores ao valor da formulação F4 (975,76 dinas/cm².s) por se apresentarem como sistemas estruturalmente diferentes, gel e emulsão. Além disto, os valores de área de histerese das formulações F2 e F3 (**Tabela 39**) foram diminuindo ao longo do período estudado em todas as temperaturas, indicando elevação da floculação destas formulações e, portanto, estabilidade física, uma vez que a floculação é desejada para a manutenção da estrutura do gel. Ao contrário, a formulação F4 apresentou elevação discreta nos valores de área de histerese (**Tabela 39**) durante o TEN, indicando a presença de um sistema pouco floculado e, portanto, estável por ser tratar de um sistema emulsionado no qual não se deseja a ocorrência de floculação.

Durante o TEN o valor de tensão limite foi empregado como um dos parâmetros reológicos indicativos de estabilidade física das formulações. Existem várias maneiras de determinar a tensão limite, variando de acordo com o método e com o equipamento utilizado. Para medidas indiretas e comparativas, a extrapolação da tensão de cisalhamento a taxa de cisalhamento igual a zero, a tensão limite é freqüentemente avaliada pelo ajuste dos dados experimentais com um modelo matemático (TRADOS, 2004). No presente estudo, o modelo de Casson foi empregado. A decisão do modelo mais adequado foi tomada com base no ajuste de confiança calculado pelo software do equipamento e no parâmetro estatístico coeficiente de determinação (R^2).

Na **Tabela 40** estão apresentados os valores dos parâmetros do modelo de Casson e de R^2 para cada formulação no t_{inicial} e representados graficamente pela curva da **Figura 31**, onde estão plotados os pontos experimentais médios com suas respectivas curvas de ajuste em eixos $x^{0,5}$ versus $y^{0,5}$.

Tabela 40. Parâmetros obtidos pelo ajuste dos reogramas ao modelo de Casson de cada formulação no t_{inicial} .

Parâmetros	Formulação		
	F2	F3	F4
τ_0	226,96	209,14	280,30
η	0,9908	4,7755	4,4439
R^2	0,9740	0,9648	0,9621

Legenda: τ_0 = tensão limite; η = viscosidade de Casson; R^2 = coeficiente de determinação

Figura 31. Ajuste matemático da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento pelo modelo de Casson, das formulações F1, F2 e F3 no t_{inicial} .

O parâmetro R^2 mede a proporção da variação total da média explicada pela regressão, definido como razão entre a soma quadrática total e, por isso, quanto menor o valor de (R^2) maior a distância dos pontos experimentais ao modelo ajustado. Portanto, o modelo de Casson foi o que melhor se ajustou com valores elevados de R^2 (mais próximos de 1), como apresentados na **Tabela 40**. De acordo com o modelo de Casson, a raiz quadrada da tensão de cisalhamento ($\tau^{0,5}$) em função da raiz quadrado da taxa de cisalhamento ($\gamma^{0,5}$) segue uma relação linear e o

intercepto no eixo da tensão é a raiz quadrada da tensão limite (YAN, *et al.*, 1991), como representado pela **Figura 31**.

A **Tabela 41** e as **Figuras 32 e 33** indicam a variação dos parâmetros reológicos (viscosidade aparente e tensão limite, respectivamente), das formulações F2, F3 e F4, após 6 meses de armazenamento a 5, 22 e 37 °C.

Tabela 41. Variação dos parâmetros reológicos (viscosidade aparente mínima e tensão limite), expressos como razão relativa das características iniciais, das formulações F2, F3 e F4, após 6 meses de armazenamento durante o TEN.

Variação dos parâmetros reológicos										
		F2			F3			F4		
tempo (dias)		Temperatura (± 0,5/ 2,0 °C)								
		5,0	22,0	37,0	5,0	22,0	37,0	5,0	22,0	37,0
η t _{inicial} (cP)		3582,92			5952,77			5131,70		
7		1,00	1,01	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
15		1,00	1,01	1,00	1,00	1,01	1,00	1,00	1,00	1,01
30		1,01	1,01	1,01	0,99	1,00	1,01	0,98	1,00	1,00
60		0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,01	0,99	1,00	0,98
90		1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	1,01	0,99	1,00	0,99
120		0,98	1,01	1,02	0,99	1,01	1,02	1,00	0,99	0,99
150		0,98	1,02	1,03	0,99	1,01	1,02	1,00	0,99	0,98
180		0,97	1,03	1,03	1,00	1,01	1,02	0,99	1,00	0,98
τ ₀ t _{inicial} (dinas/cm ²)		226,96			209,14			280,30		
7		1,00	1,00	1,00	1,00	1,01	1,01	1,00	1,00	1,00
15		1,01	1,00	1,00	1,01	1,01	1,01	1,00	1,00	1,00
30		1,00	1,00	1,00	1,01	1,01	1,01	1,00	0,99	1,00
60		1,00	1,01	1,00	1,01	1,01	1,01	1,00	0,99	1,00
90		1,00	1,00	1,00	1,00	1,01	1,01	1,00	0,99	1,00
120		1,00	1,01	1,00	1,01	1,01	1,02	1,00	0,99	0,99
150		1,00	1,01	1,00	1,00	1,01	1,02	1,00	0,99	1,00
180		1,01	1,01	0,99	1,00	1,02	1,03	1,00	0,98	0,99

Legenda: η = viscosidade aparente; τ_0 = tensão limite; t_{inicial} = 1º dia de análise

Figura 32. Variação da viscosidade aparente mínima (expressa como razão relativa do valor inicial), em função do tempo de armazenamento durante o TEN. (a) F2; (b) F3 e (c) F4.

Figura 33. Variação da tensão limite (expressa como razão relativa do valor inicial), em função do tempo de armazenamento durante o TEN. (a) F2; (b) F3 e (c) F4.

As formulações F2 e F3, formuladas em veículo aquoso gelificado, por apresentarem maior tendência ao ressecamento, tiveram variação discreta da viscosidade aparente (**Figura 32**) e da tensão limite (**Figura 33**) a partir do 5º mês quando armazenadas a $37 \pm 0,5$ °C, e do 6º mês a $22,0 \pm 2,0$ °C. Além de estas variações serem muito reduzidas, não modificaram o aspecto das preparações e, portanto, foram consideradas estáveis durante todo o período estudado.

A formulação F4 desenvolvida em veículo emulsionado por partículas sólidas, sem a presença do tensoativo, não apresentou variação dos parâmetros estudados durante os seis meses de estudo, sendo, portanto estável no período de armazenamento. Além disto, apresentou o maior o valor de tensão limite (280,30 dinas/cm²), indicando que maior a taxa de cisalhamento necessária para desestabilizar o sistema e, conseqüentemente maior a estabilidade física da preparação durante o armazenamento.

A fim de identificar a presença de tixotropia e a recuperação das formulações durante o TEN, estas foram submetidas à taxas de cisalhamento constante durante determinado período de tempo, conforme descrito no item 4.2.4.4. O comportamento tixotrópico e a recuperação das formulações F2, F3 e F4 estão representados pelas **Figuras 34, 35 e 36**, respectivamente.

Figura 34. Tixotropia e recuperação da formulação F2 durante o TEN. (a) $5,0 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $22,0 \pm 2,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $37,0 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 35. Tixotropia e recuperação da formulação F3 durante o TEN. (a) $5,0 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $22,0 \pm 2,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $37,0 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 36. Tixotropia e recuperação da formulação F4 durante o TEN.

(a) $5,0 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $22,0 \pm 2,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $37,0 \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Pela análise das **Figuras 34, 35 e 36**, podemos observar que as formulações apresentaram comportamento tixotrópico, pois apresentaram diminuição dos valores de viscosidade no decorrer no tempo em taxa de cisalhamento constante (2 s^{-1}), atingindo um valor constante após o período de tempo igual a 100 s de cisalhamento.

A tixotropia é o fenômeno da diminuição da viscosidade aparente com o tempo de cisalhamento, à uma taxa de cisalhamento constante (TRADOS, 2004). Como na pseudoplasticidade, a diminuição da viscosidade aparente com o tempo é também devida à quebra de uma estrutura organizada no sistema. Quando o sistema está fracamente floculado, ao aplicar uma força de cisalhamento a estrutura se rompe, e ao retirar esta força a estrutura reconstrói-se em parte, no período de tempo inferior a um sistema intensamente floculado (TRADOS, 2004). Portanto, foi estudado o grau de recuperação das formulações a fim de identificar possíveis alterações no sistema durante o armazenamento e durante o uso destas preparações.

A taxa de recuperação da viscosidade aparente das formulações F2, F3 e F4 nos dias de análise do TEN em diferentes temperaturas está representada nas **Figuras 37, 38 e 39**.

Figura 37. Taxa de recuperação em função do tempo de cisalhamento a $2s^{-1}$ da formulação F2 durante o TEN. (a) $5,0 \pm 0,5$ °C; (b) $22,0 \pm 2,0$ °C; (c) $37,0 \pm 0,5$ °C.

Figura 38. Taxa de recuperação em função do tempo de cisalhamento a $2s^{-1}$ da formulação F3 durante o TEN. (a) $5,0 \pm 0,5$ °C; (b) $22,0 \pm 2,0$ °C; (c) $37,0 \pm 0,5$ °C.

Figura 39. Taxa de recuperação em função do tempo de cisalhamento a $2s^{-1}$ da formulação F4 durante o TEN. (a) $5,0 \pm 0,5$ °C; (b) $22,0 \pm 2,0$ °C; (c) $37,0 \pm 0,5$ °C.

Observando as **Figuras 37, 38 e 39**, verifica-se que as formulações não recuperaram completamente o valor da viscosidade inicial, após a interrupção da taxa de cisalhamento durante o período de recuperação avaliado (5 min). A recuperação em mais de 70% ocorreu no tempo de 5 min em todas as formulações. No entanto, as amostras apresentaram diminuição da taxa de recuperação a partir do terceiro mês de armazenamento tanto à temperatura ambiente ($22,0 \pm 2,0$ °C) quanto a $37 \pm 0,5$ °C. Este fato pode estar relacionado com a formação de estruturas desorganizadas durante o decorrer do tempo nestas temperaturas, originando sistemas floculados com pouca capacidade de recuperação após serem submetidos a taxas de cisalhamento elevadas (CREZAER, 2003). Segundo Masmoudi *et al.* (2001) a taxa de cisalhamento igual a 200 s^{-1} , utilizada neste pesquisa, pode reproduzir a espalhabilidade da formulação na pele, ou seja, a força de aplicação. Portanto, esta força não está relacionada com o armazenamento, uma vez que durante este as amostras permanecem em repouso. Além disto, a possível formação destas estruturas não modificou os valores de tensão limite, não afetando a estabilidade das preparações.

A formulação de produtos farmacêuticos e cosméticos deve ter em perspectiva o desenvolvimento de produtos com as características reológicas desejáveis, em função da sua estabilidade física e de sua aplicação específica. Para as máscaras faciais argilosas, o comportamento reológico é um fator crítico a fim de manter o conteúdo elevado de partículas dispersas no sistema durante todo o período de armazenamento e a emulsificação das gotículas oleosas, quando em veículo emulsionado. Além disto, o comportamento reológico deste tipo de produto deve facilitar o acondicionamento, a remoção da embalagem final e a aplicação na face, de tal modo que deve reduzir sua viscosidade para facilitar a remoção da bisnaga, por exemplo, a espalhabilidade na pele e, em seguida, deve recuperar a sua viscosidade rapidamente de forma a manter-se sobre a face sem escorrer. O comportamento plástico (pois apresentaram tensão limite) e tixotrópico das formulações F2, F3 e F4 atingiram as características reológicas desejadas para este tipo de produto. Em repouso, estas preparações mantiveram sua viscosidade elevada, garantindo a estabilidade física, e após serem submetidas a uma tensão suficiente para produzir escoamento, tiveram redução da viscosidade inicial, facilitando a remoção da bisnaga e a espalhabilidade sobre a pele. Além disto, após

5 min da interrupção da força de cisalhamento, equivalente a força de aplicação (200 s^{-1}), recuperaram em torno de 70% do valor de viscosidade inicial, permitindo a permanência do produto na face sem escorrer.

6. Considerações Finais

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

- i. Todas as formulações analisadas, 9 em veículo aquoso gelificado e 5 em veículo emulsionado, foram constituídas pela argila silicato de alumínio (SAM) e magnésio e pela argila rosa que apresentaram características adequadas em relação aos parâmetros avaliados (composição mineralógica e química, distribuição do tamanho de partículas, propriedades térmicas, índice de intumescimento, valor de pH e parâmetros reológicos).
- ii. Na condição de temperatura de 75 °C, agitação mecânica contínua de 1500 rpm e o tempo de agitação de 10 min foram as mais adequadas no preparo das formulações, sendo padronizadas neste experimento e favorecendo o alcance do valor de viscosidade final das preparações após 24 h do preparo, sem modificação deste parâmetro durante o período de armazenamento a $22,0 \pm 2,0$ °C.
- iii. A concentração de 5,0% (p/p) SAM em dispersões aquosas favoreceu a elevação dos parâmetros reológicos (viscosidade aparente e tensão de deformação inicial) e foi empregada no desenvolvimento das formulações estudadas. No entanto, não foi suficiente para manter a concentração de 30,0% (p/p) de argila rosa em suspensão nas formulações em veículo gelificado, ocasionando separação de fases após a centrifugação na Avaliação Preliminar de Estabilidade (APE).
- iv. A adição de 0,5% (p/p) de goma xantana e 5,0% (p/p) de hidroxipropilgumar elevou os valores de viscosidade aparente e de tensão de deformação inicial das dispersões aquosas, e manteve a suspensão das partículas de argila rosa nas formulações em veículo gelificado após a centrifugação na APE.
- v. A combinação dos umectantes, glicerina e propilenoglicol (4,0% p/p cada um) favoreceu a estabilidade das formulações em veículo gelificado durante o Teste de Estabilidade Acelerada (TEA), mantendo o aspecto e os valores de viscosidade aparente durante o período de 28 dias a $5 \pm 0,5$, $22 \pm 2,0$ e $45 \pm 0,5$ °C.

- vi.** As demais formulações desenvolvidas em veículo gelificado contendo os umectantes isolados (glicerina, propilenoglicol e butilenoglicol) bem como as demais combinações, apresentaram modificações do aspecto (ressecamento) e elevação dos valores de viscosidade aparente mínima durante o TEA a $22 \pm 2,0$ e $45 \pm 0,5$ °C, não sendo consideradas adequadas.
- vii.** As formulações em veículo emulsionado, contendo 5,0% (p/p) de SAM como emulsionante primário e 4,0% (p/p) de fase oleosa (ciclometicone e benzoato de alquila 1:1) foram estáveis durante a APE e o TEA. No entanto, não ocorreu estabilização em proporções elevadas de fase oleosa (8,0 e 12,0% p/p) ocasionando separação de fases, após 24 h do preparo das formulações, durante a APE.
- viii.** A adição de 2,0% de monooleato de sorbitano etoxilado auxiliou o processo de emulsificação das proporções elevadas de fase oleosa, mantendo as amostras homogêneas na APE; porém as mesmas apresentaram modificação do aspecto (cremeação) e diminuição dos valores de viscosidade aparente durante o TEA, sendo consideradas inadequadas.
- ix.** As formulações em veículo gelificado, contendo 5,0% (p/p) de SAM e 0,5% (p/p) de goma xantana ou 5,0% (p/p) de hidroxipropilguar e a associação dos umectantes glicerina e propilenoglicol, foram estáveis durante o período de 6 meses do TEN em todas as condições.
- x.** A formulação em veículo emulsionado contendo 5,0% (p/p) de SAM como emulsionante primário e 4,0% (p/p) de fase oleosa (ciclometidone e benzoato de alquila); e a associação dos mesmos umectantes (glicerina e propilenoglicol) foi estável durante o TEN.

7. Conclusões

7. CONCLUSÕES

- i. A técnica de preparo das formulações recomendada envolveu as condições de temperatura de 75 °C, agitação mecânica contínua de 1500, por o período de tempo de 10 min.
- ii. As formulações em veículo aquoso gelificado de melhor desempenho e estabilidade física e físico-química nas condições de $5,0 \pm 0,5$, $22,0 \pm 2,0$ e $37,0 \pm 0,5$ °C durante o período de 6 meses, foram as constituídas por 5,0% (p/p) de SAM associado a 0,5% (p/p) de goma xantana ou 5,0% (p/p) de hidroxipropilguar e pela combinação dos umectantes glicerina e propilenoglicol na concentração de 4,0% cada.
- iii. As formulações desenvolvidas em veículo emulsionado constituídas por 5,0% (p/p) de SAM como emulsionante primário e 4,0% de fase oleosa (ciclometicone e benzoato de alquila 1:1) foram estáveis nas condições de $5,0 \pm 0,5$, $22,0 \pm 2,0$ e $37,0 \pm 0,5$ °C durante o período de 6 meses.
- iv. A temperatura de armazenamento de $5,0 \pm 0,5$ °C é recomendada para manutenção da estabilidade física das preparações durante seu armazenamento.

8. Referências Bibliográficas

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS¹

AGUZZI, C.; VISERAS, C.; CEREZO, P.; ROSSI, S.; FERRARI, F.; LÓPEZ-GALINDO, A.; CARAMELLA, C. Influence of dispersion conditions of two pharmaceutical grade clays on their interaction with some tetracyclines. **Applied Clay Science**. v. 30, n.2, p. 79-86, 2005.

ALCANTARA, M.R.; VANIN, J.A. Rheological properties of lyotropic liquid crystals. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.97, n.2, p.151-156, 1995.

ALMEIDA, I.P.; BAHIA, M.F. Reologia: Interesse e aplicações na área cosmético-farmacêutica. **Cosmetics and Toiletries** (ed. em Português). v.15, n.3, p.96-100, 2003.

ALUPEI, I.C.; POPA, M.; HAMCERENCU, M.; ABADIE, M.J.M. Superabsorbant hydrogels based on xanthan and poly(vinyl alcohol) 1. The study of the swelling properties. **European Polymer Journal**. v. 38, n. 11, p. 2313-2320, 2002.

ALLO, W.A; MURRAY, H.H. Mineralogy, chemistry and potential applications of a white bentonite in San Juan province, Argentina. **Applied Clay Science**. v 25, n. 3-4, p.237-243, 2004.

AMORÓS, J.L.; SANZ, V.; GOZALBO, A.; BELTRÁN, V. Viscosity of concentrated clay suspensions: effect of solids volume fraction, shear stress, and deflocculant content. **British Ceramic Transactions**. v. 101, n.5, p. 185-193, 2002.

ANCHISI, C.; MACCIONI, A.M.; SINICO, C.; VALENTI, D. Stability studies of new cosmetic formulations with vegetable extracts as functional agents. **Il Farmaco**. v. 56, n.5-7, p. 427-431, 2001.

AULTON, M.E. Reologia. In: _____. **Delineamento de formas farmacêuticas**. 2.ed. Porto Alegre: Artmed, 2005a. p. 56-73.

AULTON, M.E. Sistemas Dispersos. In: _____. **Delineamento de formas farmacêuticas**. 2.ed. Porto Alegre: Artmed, 2005b. p. 84-111.

AVEYARD, R.; BINKS, B.P.; CLINT, J.H. Emulsions stabilized solely by colloidal particles. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 100 -102, p. 503-546, 2003.

¹ As referências bibliográficas estão de acordo com a norma NBR6023/2002 preconizada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

BABY, A.R.; MACIEL, C.P.M.; ZAGUE, V.; KANEKO, T.M.; CONSIGLIERI, V.O.; VELASCO, M.V.R. Estabilidade de produtos de aplicação tópica: ensaios aplicados aos produtos cosméticos e dermatológicos emulsionados. **International Journal of Pharmaceutical Compounding** (ed. Brasileira). v. 6, n. 3, p. 130 – 139, 2004a.

BABY, A.R.; ZAGUE, V.; MACIEL, C.P.M.; KANEKO, T.M.; CONSIGLIERI, V.O.; VELASCO, M.V.R. Development of cosmetic mask formulations. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**. v. 40, n. 1, p.159-161, 2004b.

BAIS, D.; TREVISAN, A.; LAPASIN, R.; PARTAL, P.; GALLEGOS, C. Rheological characterization of polysacharide-surfactant matrices for cosmetic O/W emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 290, n. 2, p. 546-556, 2005.

BARNES, H.A. Rheology of emulsions – a review. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 91, p. 89-95, 1994.

BARRY, B.W. **Dermatological formulations**. New York : M. Dekker, 1993, cap.7, p.351-396.

BENNA, M.; KBIR-ARIGUIB, N.; MAGNIN, A; BERGAYA, F. Effect of pH on Rheological Properties of Purified Sodium Bentonite Suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 218, n. 2, p. 442-455, 1999.

BESQ, A.; MALFOY, C.; PANTET, A.; MONNET, P.; RIGHI, D. Physicochemical characterisation and flow properties of some bentonite muds. **Applied Clay Science**. v. 23, n.5-6, p. 275– 286, 2003.

BESRA, L.; SENGUPTA, D.K.; ROY, S.K.; AY, P. Flocculation and dewatering of kaolin suspensions in the presence of polyacrylamide and surfactants. **International Journal of Mineral Processing**. v. 66, n.1-4, p. 203-232, 2002.

BEZERRA, S.V.; REBELLO, T. **Guia de produtos cosméticos**. São Paulo: SENAC, 1996. p.43-44.

BINKS, B.P.; CLINT, J.H.; WHITBY, C.P. Rheological behavior of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic bentonites particles. **Langmuir**. v. 21, n.12, p.5307-5316, 2005.

BONADEO, I. **Cosmética: Ciência y Tecnología**. Madri: Editorial Ciência, 1982. p. 87 – 89.

BRASIL, Decreto n. 79.094, de 5 de Janeiro de 1977. Regulamenta a Lei nº 6.360 de 23 de setembro de 1976, que submete a sistema de vigilância sanitária os medicamentos, insumos farmacêuticos, drogas, correlatos, cosméticos, produtos de higiene, saneantes e outros. **Diário Oficial da União**, Brasília, 05 jan. 1977. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em: 26 jan. 2004.

BRASIL, Lei n, 6,360 de 23 de Setembro de 1976, Dispõe sobre a vigilância sanitária a que ficam sujeitos os medicamentos, as drogas, os insumos farmacêuticos e correlatos, cosméticos, saneantes e outros produtos, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**. Brasília, 24 set, 1976. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em: 26 jan, 2004.

BRASIL, Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Séries Temáticas: Qualidade 1. **Guia de estabilidade de produtos cosméticos**. Brasília, 2004, v.1, 45p.

BRASIL, Resolução n,79 de 28 de Agosto de 2000, A Agência Nacional de Vigilância Sanitária estabelece a definição e classificação de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes e outros, aprova normas de rotulagem de produtos, atualiza lista de conservantes, corantes, filtros UV permitidos e lista restritiva e lista de substâncias de uso proibido, **Diário Oficial da União**, Brasília, 31 ago, 2000. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em: 26 jan, 2004

BREMMELL, H.E.; ADDAI-MENSAH, J. Interfacial-chemistry mediated behavior of colloidal talc dispersions. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 283, n.2, p. 385-391, 2005.

CARA, S.; CARCANGIU, G.; PADALINO, G.; PALOMBA, M.; TAMANINI, M. The bentonites in pelotherapy: chemical, mineralogical and technological properties of materials from Sardinia deposits (Italy). **Applied Clay Science**, v. 16, n.1-2, p.117–124, 2000a.

CARA, S.; CARCANGIU, G.; PADALINO, G.; PALOMBA, M.; TAMANINI, M. The bentonites in pelotherapy: thermal properties of clay pastes from Sardinia (Italy). **Applied Clay Science**, v. 16, n.1-2, p. 125– 132, 2000b.

CARRETERO, M.I. Clay minerals and their beneficial effects upon human health: A review. **Applied Clay Science**, v. 21, n.3-4, p. 155 - 163, 2002.

CASTELLETTO, V.; ANSARI, I.A.; HAMLEY, I.W. Influence of added clay particles on the structure and rheology of a hexagonal phase formed by an amphiphilic block copolymer in aqueous solution. **Macromolecules**. v. 36, n. 5, p. 1694-1700, 2003.

CERRI, G.; de' GENNARO, M.; BONFERONI, M.C.; CARAMELLA, C. Zeolites in biomedical application: Zn-exchanged clinoptilolite-rich rock as active carrier for antibiotics in anti-acne topical therapy. **Applied Clay Science**. v.27, n.3-4, p.141-150, 2004.

CHANG, S.H.; RYAN, M.E.; GUPTA, R.K. The effect of pH, ionic strength, and temperature on the rheology and stability of aqueous clay suspensions. **Rheologica Acta**. v.32, n.3, p. 263-269, 1993.

CHEN, R.H.; HEH, R.S. Film-formation time, skin hydration effects and physicochemical properties of moisture masks containing different water-soluble chitosans. **Journal of Cosmetic Science**. v. 51, n. 1, p. 1-13, 2000.

CHEN, R.H.; CHEN, W.Y. Skin hydration effects, film formation time, and physicochemical properties of a moisture mask containing *Monostroma nitidium* water-soluble mucilage. **Journal of Cosmetic Science**. v. 54, n. 1, p. 9-20, 2003.

CIULLO, P.A. Rheological properties of magnesium aluminum silicate/xanthan gum dispersions. **Journal of Cosmetic Science**. v. 32, p. 275-285, 1981.

CONCEIÇÃO, S.I.; VELHO, J.L.; FERREIRA, J.M.F. Influence of deagglomeration and carboxymethyl cellulose binders on rheological behaviour of kaolin suspensions. **Applied Clay Science**. v. 23, n.5-6, p. 257-264, 2003.

CONTRERAS, M.D.; SÁNCHEZ, R. Application of a factorial design to the study of specific parameters of a Carbopol ETD 2020 gel. Part I. Viscoelastic parameters. **International Journal of Pharmaceutics**. v. 234, n.1-2, p. 139-147, 2002.

CORCORRAN, S.; LOCHHEAD, R.Y.; McKAY, T. Emulsões estabilizadas por partícula: Uma rápida análise. **Cosmetics and Toiletries** (ed. em Português). v.17, n.1, p. 74-77, 2005.

CORRÊA, N.M.; JÚNIOR, F.B.C.; IGNÁCIO, R.F.; LEONARDI, G.R. Avaliação do comportamento reológico de diferentes géis hidrofílicos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**. v. 41, n. 1, p. 73-78, 2005.

COSTA, A.C.S.; BIGHAM, J.M.; TORMENA, C.A.; PINTRO, J.C. Clay mineralogy and cation exchange capacity of Brazilian soils from water contents determined by thermal analysis. **Thermochimica Acta**. v. 413, n.1-2, p. 73-79, 2004.

deNAVERRE, M. Face Masks. In: DeNAVERRE, M. **The chemistry and manufacture of cosmetics**. 2.ed. Orlando: Continental Press, 1975. v.3. p.421-441.

D'LEÓN, L.F.P. Estudos de estabilidade de produtos cosméticos. **Cosmetics and Toiletries** (ed. em Português). v.13, n.4, p. 54-64, 2001.

EUROPE, 2006. Commission Directive 2006/65/EC of 19 July 2006 amending Decision 96/335/EC establishing an inventory and a common nomenclature of ingredients employed in cosmetic products.

GAFFNEY, M.D. Beauty masks. In: BALSAM, M.S. (Ed.), GERSHON, S.D., RIEGER, M.M., SAGARIN (Ed.), E., STRIANSE, S.J. **Cosmetics, Science and Technology**. 2 ed. Flórida: Krieger Publishing Company, 1992. v. 1, p.307 – 315.

GALLEGOS, C.; FRANCO, J.M. Rheology of food, cosmetics and pharmaceuticals. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**. v. 4, n. 4, p. 288-293, 1999.

GASPAR, L.R.; MAIA CAMPOS, P.M.B.G. Rheological behavior and the SPF of sunscreens. **International Journal of Pharmaceutics**. v. 250, n.1, p. 35- 44, 2003.

GRAYEFF, S.G. Elementary swelling and gelling theories. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 107, n.1, p. 61-73, 2004.

GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C.A.O.; ONIMARU, R.S. Use of neural networks in the analysis of particle size distribution by laser diffraction: tests with different particle systems. **Powder Technology**. v. 126, n.1, p. 42-50, 2002.

HERZOG, B.; KATZENSTEIN, A.; QUASS, K.; STEHLIN, A.; LUTHER, H. Physical properties of organic particulate UV-absorbers used in sunscreens I. Determination of particle size with fiber-optic quasi-elastic light scattering (FOQELS), disc centrifugation, and laser diffractometry. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 271, n.1, p.136–144, 2004.

IBORRA, C.V.; CULTRONE, G.; CEREZO, P.; AGUZZI, C.; BASCHINI, M.T.; VALLÉS, J.; LÓPEZ-GALINDO, A. Characterisation of northern Patagonian bentonites for pharmaceutical uses. **Applied Clay Science**. v. 31, n. 3-4, p. 272-281, 2006.

İŞCI, S.; GÜNİSTER, E.; ICE, Ö.I.; GÜNGÖR, N. The modification of rheologic properties of clays with PVA effect. **Materials Letters**. v.58, n.12-13, p. 1975-1978, 2004.

JEFFERSON, I.; ROGERS, C.D.F. Liquid limit and the temperature sensitivity of clays. **Engineering Geology**. v. 49, n.2, p. 95-109, 1998.

KHANNA, N.; GUPTA, S.D. Rejuvenating facial massage – a bane or boon? **International Journal of Dermatology**. v. 41, n.7, p. 407-410, 2002.

KIBBE, A.H. **Handbook of Pharmaceutical Excipients**. 3. ed. American Pharmaceutical Washington: Association and Pharmaceutical Press, 2001.

KONTA, J. Clay and man: Clay raw materials in the service of man. **Applied Clay Science**. v.10, n.4, p. 275-335, 1995.

KRAJISNIK D.; MILIC, J. Polymer-stabilized emulsion systems: structural characteristics and physical stability evaluation. **Drug Development And Industrial Pharmacy**. v.29, n.6, p.701-11, 2003.

KRETZER, R. D.; SACALES, P. J.; BOGER, D. V. Surface chemistry-rheology inter-relationships in clay suspensions. **Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 137, n.1-3, p. 307-318, 1998.

KUENTZ, M.; RÖTHLISBERGER, D. Rapid assessment of sedimentation stability in dispersions using near infrared transmission measurements during centrifugation and oscillatory rheology. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**. v.56, n.3, p. 355-361, 2003.

LABILLE, J.; THOMAS, F.; MILAS, M.; VANHAVERBEKE, C. Flocculation of colloidal clay by bacterial polysaccharides: effect of macromolecule charge and structure. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 284, n.1, p.149–156, 2005.

LAGALY, C., REESE, M., ABEND, S. Smectites as colloidal stabilizers of emulsions II. Rheological properties of smectite-laden emulsions. **Applied Clay Science**. v.14, n.5-6, p.279–298, 1999a.

LAGALY, G.; REESE, M.; ABEND, S. Smectites as colloidal stabilizers of emulsions I. Preparation and properties of emulsions with smectites and nonionic surfactants. **Applied Clay Science**. v. 14, n. 1-3, p. 83–103, 1999b.

LAGALY, G.; ZIESMER, S. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. **Advances in Colloid and Interface Science**. v.100-102, p.105-128, 2003.

LEONARDI, G.R. **Cosmetologia Aplicada**. São Paulo: Medfarma, 2004, 234p.

LEVY, N.; GARTI, N.; MAGDASSI, S. Flocculation of bentonite suspensions with cationic guar. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 97, n.2, p. 91-99, 1995.

LIPPACHER, A.; MÜLLER, R.H.; MÄDER, K. Liquid and semisolid SLNTM dispersions for topical application: rheological characterization. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**. v. 58, n.3, p. 561-567, 2004.

LIU, S.; MO, X.; ZHANG, C.; SUN, D.; MU, C. Swelling inhibition by polyglycols in montmorillonite dispersions. **Journal of Dispersion Science and Technology**. v.25, n.1, p.63-66, 2004.

LUCKHAM, P.F.; ROSSI, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 82, n.1-3, p. 43-92, 1999.

M'BODJ, O.; ARIGUIB, N.K.; AYADI, M.T.; MAGNINI, A. Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xanthan. **Journal of Colloid and Interfaces Science**. v. 273, n.2, p. 675-684, 2004.

MARQUARDT, D.; SUCKER, H. Oil-in-water-emulsion gels: determination and mathematical treatment of flow properties **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**. v. 46, n.1, p. 115–124, 1998.

MARTIN, A. **Physical Pharmacy**. 4.ed. Philadelphia: Lea & Febiger, 1993, cap.17, p. 453-476.

MARTIN, C.; PIGNON, F.; PIAU, J. M.; MAGNIN, A.; LINDNER, P.; CABANE, B. Dissociation of thixotropic clay gels. **Physical Review E**. v.66, n. 021401, p. 1-11, 2002.

MARTINE, M.C.; CHIVOT, M., PEYREFITTE, G. **Cosmetologia**, Barcelona: Masson, 1995, p. 81-85.

MASMOUDI, H.; LE DR'EAU, Y.; PICCERELLE, P.; KISTERA, J. The evaluation of cosmetic and pharmaceutical emulsions aging process using classical techniques and a new method: FTIR. **International Journal of Pharmaceutics**. v. 289, n.1-2, p. 117–131, 2005.

MILLER, D.; WIENER, E. M.; TUROWSKI, A.; THUNIG, C.; HOFFMANN, H. O/W emulsions for cosmetic products estabilized by alkyl phosphates – rheology and storage testes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.152, n.1-2, p. 155-160, 1999.

MISSANA, T.; ADELL, A. On the applicability of DLVO theory to the prediction of clay colloids stability. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.230, n.1, p.150-156, 2000.

MORI, P.E.; REEVES, S.; CORREIA, C.T.; HAUKKA, M. Development of a fused glass disc XRF facility and comparison with the pressed powder pellet technique at Instituto de Geociências, Sao Paulo University. **Revista Brasileira de Geociências**. v.29, n.3, p. 441-446, 1999.

MPOFU, P.; ADDAI-MENSAH, J.; RALSTON, J. Investigation of the effect of polymer structure type on flocculation, rheology and dewatering behavior of kaolinite dispersions. **International Journal of Mineral Processing**. v. 71, n.1-4, p. 247–268, 2003.

MUEHLBACH, M.; BRUMMER, R.; EGGERS, R. Study on the transferability of the time temperature superposition principle to emulsions. **International Journal of Cosmetic Science**. v. 28, n.2, p. 109-116, 2006.

MURRAY, H.H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. **Applied Clay Science**. v. 17, n.5-7, p.207–221, 2000.

NISSENBAUM, A.; RULLKÖTTER, J.; YECHIELI, Y. Are the curative properties of “black mud” from the Dead Sea due to the presence of bitumen (asphalt) or other types of organic matter? **Environmental Geochemistry and Health**. v. 24, n.3, p. 327-335, 2002.

PEKER, S., YAPAR, S., BEŞÜN, N. Adsorption behavior of a cationic surfactant on montmorillonite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v.104, n. 2-3, p. 249- 257, 1995.

PERMIEN, T., LAGALY, G. The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds: I. Flow behavior of sodium-bentonite in water-alcohol. **Clay Minerals**. v. 29, n.5, p. 751-760, 1994a.

PERMIEN, T., LAGALY, G. The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds: II. Flow behavior of wyoming bentonite in water-alcohol. **Clay Minerals**. v. 29, p. 761-766, 1994b.

PERMIEN, T., LAGALY, G. The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds: V. Bentonite and montmorillonite and surfactants. Flow behavior of sodium-bentonite in water-alcohol. **Clays and Clay Minerals**. v. 43, n.2, p. 229-236, 1995.

PEYREFITTE, G.; MARTINE, MC.; CHIVOT, M. **Cosmetologia e Biologia Geral**. São Paulo: Andrei, 1998. p.113-118. 1996.

POZZO, D.C.; WALKER, L.M. Reversible shear gelation of polymer-clay dispersions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 204, n. 1-3, p. 187-198, 2004.

PUSH, R.; KARNLAND, O. Physico/chemical stability of smectite clays. **Engineering Geology**. v. 41, n.1-4, p. 73-85, 1996.

RIPPKE, F.; SCHREINER, V.; SCHWANITZ, H.J. The acidic milieu of the horny layer: new findings on the physiology and pathophysiology of skin pH. **American Journal of Clinical Dermatology**. v. 3, n.4, p.261-272, 2002.

SANTORO, M.I.R.M.; OLIVEIRA, D.A.G.C.E.; THUNIG, C.; KEDOR-HACKMANN, E.R.M.; SINGH, A.K. The effect of packaging materials on the stability of sunscreen emulsions. **International Journal of Pharmaceutics**. v.297, n.1-2, p. 197-203, 2005.

SANTOS, P.S. Classificação, nomenclatura e identificação dos argilominerais. In: _____. **Tecnologia das argilas aplicada às argilas brasileiras**. São Paulo: Edgard Blucher, 1975a. cap. 4, p. 46-49.

SANTOS, P.S. Propriedades coloidais do sistema argila+água. In: _____. **Tecnologia das argilas aplicada às argilas brasileiras**. São Paulo: Edgard Blucher, 1975b. cap. 7, p. 92-113.

SIMONTON, T.C.; KOMARNENI, S.; ROY, R. Gelling properties of sepiolite versus montmorillonite. **Applied Clay Science**. v.3, n.2, p.165-176, 1988.

SORIANO, M.M.J.; CONTRERAS, M.J.F.; FLORES, E.S. Development of a cream from a self-emulsifying base and moisturizing actives. **II Farmaco**. v. 56, n.5-7, p.513-522, 2001.

ŠPLICIN, P.; HOMAR, M.; ZUPANČIČ-VALANT, A.; GAŠPERLIN, M. Sodium ascorbyl phosphate in topical microemulsions. **International Journal of Pharmaceutics**. v.256, n. 1-2, p.65-73, 2003.

TARCHITZKY, J.; CHEN, Y. Polysaccharides and pH effects on sodiummontmorillonite: flocculation, dispersion, and rheological properties. **Soil Science**. v.167, n.12, p.791-801, 2002.

TOMBÁ CZ, E.; SZEKERES, M. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. **Applied Clay Science**. v. 27, n.1-2, p. 75-94, 2004.

TOMBÁ CZ, E.; SZEKERES, M. Surface charge heterogeneity of kolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. **Applied Clay Science**. v.34, n.1-4, p. 105-124, 2006.

TRADOS, T. Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**. v.108 – 109, p. 227–258, 2004.

TADROS, T. Principles of emulsion stabilization with special reference to polymeric surfactants. **Journal of Cosmetic Science**. v.57, n.2, p.153-169, 2006.

UNITED States Pharmacopeia. 27.ed. Rockville: United States Pharmacopeial Convention, 1999. p.2826

UNITED States Pharmacopeia. 27.ed. Rockville: United States Pharmacopeial Convention, 1999. p. 2827-2828

UNITED States Pharmacopeia. 27.ed. Rockville: United States Pharmacopeial Convention, 1999. p. 2887-2888.

VAN OLPHEN, H. Dispersion and Flocculation. In: _____. **Introduction to clay colloid chemistry**. 2.ed. New York: John Wiley, 1977. cap. 3, p. 203-223.

VEEGUM in Facial Masks. **Vanderbilt Report**. n. 915, 1995 [catálogo], 12p.

VEEGUM/VAN GEL. **Vanderbilt Report**. 1999 [catálogo], 6p.

VENIALE, F.; BARBERIS, E.; CARCANGIU, G.; MORANDI, N.; SETTI, M.; TAMANINI, M.; TESSIER, D. Formulation of muds for pelotherapy: effects of “maturation” by different mineral waters. **Applied Clay Science**. v.25, n.3-4, p.135– 148, 2004.

VISERAS, C.; A. LOPEZ-GALINDO. Pharmaceutical applications of some spanish clays (sepiolite, palygorskite, bentonite): some preformulation studies. **Applied Clay Science**. v.14, n.1-3, p. 69-82, 1999a.

VISERAS, C.; MEETEN, G.H.; LOPEZ-GALINDO, A. Pharmaceutical grade phyllosilicate dispersions: the influence of shear history on floc structure. **International Journal of Pharmaceutics**. v. 182, n.1, p. 7-20, 1999b.

VISERAS, C.; CERREZO, P.; MEETEN, G.H.; LOPEZ-GALINDO, A. One-dimensional filtration of pharmaceutical grade phyllosilicate dispersions. **International Journal of Pharmaceutics**. v 217, n.1-2, p. 201-213, 2001.

VRECA, P.; DOLENEC, T. Geochemical estimation of copper contamination in the healing mud from Makirina Bay, central Adriatic. **Environment International**, v.31, n.1, p. 53-61, 2005.

WAGENER, R., REISINGER, T. J.G. A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites. **Polymer**. v.44, n.24, p. 7513–7518, 2003.

WANG, J.; SOMASUNDARAN, P.; NAGARAJ, D.R. Adsorption mechanism of guar gum at solid–liquid interfaces. **Minerals Engineering**. v. 18, n. 1, p. 77-81, 2005.

WASAN, D.T.; NIKOLOV, A.D.; AIMETTI, F. Texture and stability of emulsions and suspensions: role of oscillatory structural forces. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 108 –109, p.187–195, 2004.

WILKINSON, J.B., MOORE, R.J. Face Packs and masks. In: WILKINSON, J.B., MOORE, R.J, eds. **Harry's Cosmeticology**. 7.ed. London: Longman Group, 1982, cap.17, p.276-284.

YAGHI, B. Rheology of oil-in-water emulsions containing fine particles. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v.40, n.3-4, p. 103-110, 2003.

YAN, Y., PAL, R., MASLIYAH, J. Rheology of Oil in Water Emulsions with Added Kaolinite Clay. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v.30, p.1931-1936, 1991.

ZAGUE, V. Limpeza Facial. **Jornal Tribuna Liberal**, Sumaré, 17 out. 2004. Coluna Saúde e Beleza, p. 09.

ZAGUE, V. ; SILVA, D. A. ; BABY, A. R. ; VELASCO, M. V. R. . Arcillas: Naturaleza en las máscaras faciales. **Global Cosmetic Industry Latinoamérica**, América Latina, v. 4, n. 3, p. 36-39, 2005.

ZAGUE, V.; SILVA, D. A.; BABY, A.R.; VELASCO, M. V. R. Clay facial masks: physicochemical stability at different storage temperatures. **Journal of Cosmetic Science**. v. 58, n.1, p. 45-51, 2007.

ZANIN, S.M.W.; MIGUEL, M.D.; CHIMELLI, M.; DALMAZ, A.C. Parâmetros físicos no estudo da estabilidade das emulsões. **Revista Visão Acadêmica**. v. 2, n. 2, p. 47-58, 2001.

ZHANG, L.M., JAHNS, C., HSIAO, B.S., CHU, B. Synchrotron SAXS/WAXD and rheological studies of clay suspensions in silicone fluid. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.266, n.2, p.339–345, 2003.

ZHANG, L.M.; ZHOU, J.F., HUI, P.S. Thickening, shear thinning and thixotropic behavior of a new polysaccharide-based polyampholyte in aqueous solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 259, n.1-3, p. 189-195, 2005.