

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Faculdade de Ciências Farmacêuticas
Campus de Araraquara

**RELAÇÃO ENTRE A COMPOSIÇÃO DE CONDICIONADORES CAPILARES E A
FORMAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS**

GISELE CORCINO DE SOUZA

Araraquara

2015

RELAÇÃO ENTRE A COMPOSIÇÃO DE CONDICIONADORES CAPILARES E A FORMAÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS

GISELE CORCINO DE SOUZA

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Graduação
em Farmácia-Bioquímica da
Faculdade de Ciências Farmacêuticas
de Araraquara, da Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita
Filho” para obtenção do grau de
Farmacêutica-Bioquímica.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Antonio Corrêa
Departamento de Fármacos e Medicamentos
Laboratório de Cosmetologia

Araraquara

2015

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais Francisco e Fátima, ao meu irmão Rodrigo, à cunhada Andréia e ao afilhado Kauan.

“Suba o primeiro degrau com fé. Não é necessário que você veja toda a escada. Apenas dê o primeiro passo.”

Martin Luther King

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por todas as bênçãos alcançadas em minha vida, por não me deixar desistir e permitir crescer, em meio a tantas dificuldades encontradas nestes anos da vida acadêmica.

Aos meus pais, irmão, sobrinho e cunhada, por serem meus alicerces e estarem presentes em todas as etapas por mim vivenciadas, incentivando meus sonhos, ensinando, dispendendo muito carinho, atenção, amor, união e companheirismo.

Ao meu querido orientador Prof. Dr. Marcos Antonio Corrêa, pela amizade, orientação, paciência, confiança, incentivo e por servir de inspiração a cada ensinamento compartilhado em aulas, laboratório e experiências de vida.

À Prof^a. Dr^a Vera pelos ensinamentos, conhecimento, experiências e incentivos, e a todos os amigos do Laboratório de Cosmetologia: Bruna Chiari, Carol Magnani, Ilza e Gabi, pela amizade, troca de experiências e ensinamentos compartilhados.

À Farmácia Escola pelo apoio financeiro às pesquisas, aos funcionários e estagiários, especialmente Cristiane e Silmara que sempre acreditaram e confiaram em meu trabalho quando nem eu mesma acreditava; pelas palavras amigas, paciência e carinho que sempre demonstram por mim.

À minha psicóloga e amiga Andréia C. Bulzonni por me acolher, auxiliar e extrair o melhor do meu desenvolvimento pessoal e profissional.

À República Malaguetas, por todas as memórias e momentos de conversas, “divãs”, união e pela família que formamos nestes anos de convivência diária.

Às entidades e membros da All Pharma Júnior e FEJESP que tive a oportunidade de participar e agregar valor à minha formação pessoal e profissional. Aos amigos: Amanda, Carol de Paula, Hugo, Marianna, Nathi Juan e Fabíola, nos momentos decisivos de MEJ e graduação.

À turma 81 noturno, pela amizade, união e companheirismo, aos amigos Alessandra, Alfredo, Bárbara, Camila, Carol Véspoli e Carol Giordano, Dani P, Evelin, Helena, Paty, Tathiê e Yara e tantos outros colegas de várias turmas e cursos da UNESP Araraquara, também contribuintes para a realização deste sonho em momentos especiais deixando as melhores memórias unespianas.

Aos amigos do grupo de dança “Pé do Í”, especialmente, Larissa, Paulo e Flávia, pelas conversas, desabafos e momentos divertidos a que o grupo nos proporcionou.

Aos amigos e familiares que me apoiaram no sonho de obter formação em ensino público superior e entenderam os momentos de ausência e distanciamentos devido à dedicação aos estudos.

Aos professores que contribuíram de forma especial em momentos importantes da graduação, Adélia, Aureluce, Aristeu, Mara e Thais B.

Aos professores Aristeu, Leila Chiavacci e Marlus Chorilli, aos mestrandos Bruno Fonseca e Marina Abuçafy e Nina que auxiliaram na realização e interpretações dos experimentos necessários.

Aos funcionários da Graduação da Faculdade de Ciências Farmacêuticas, especialmente ao Alexandre, pela pró-atividade e dedicação, que refletem em seu excelente trabalho, sempre preocupado em nos orientar e auxiliar da melhor forma possível em relação às burocracias administrativas.

Aos funcionários da Biblioteca da Faculdade de Ciências Farmacêuticas, em especial a Ana Cristina, pela amizade, dedicação às suas atribuições e pelo auxílio durante toda a graduação.

“A vontade de retribuir vem naturalmente e um pequeno gesto acaba se multiplicando. Quando se planta cuidado, colhe-se gratidão.”

Charles Chaplin

Lista de Figuras

Figura 1: Crescimento médio no setor de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos nos últimos 19 anos.....	14
Figura 2: Ranking brasileiro em relação ao mercado mundial do setor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos em 2014.....	15
Figura 3: (a) Madeixa de cabelo virgem lavado com shampoo de limpeza, penteado ainda molhado, visualizado em micrografia eletrônica de varredura. (b) Madeixa de cabelo virgem tratado com condicionador 2 em 1, penteado ainda molhado, visualizado em micrografia eletrônica de varredura (REICH, 2009).....	17
Figura 4: Fotomicrografia representativa de comportamento isotrópico (Creme para as mãos base).....	26
Figura 5: Fotomicrografia representativa de comportamentos anisotrópicos das formulações contendo valores fixos de SPDA.....	29
Figura 6 - Caracterização de sistemas líquidos cristalinos por SAXS das formulações de condicionadores capilares.....	31
Figura 7: Análise do perfil da textura das formulações do Grupo 1 e Creme Base (CR)	33
Figura 8: Fotomicrografia representativa de comportamentos anisotrópicos das formulações contendo valores fixos de cloreto de cetrimônio.....	34
Figura 9: Caracterização de sistemas líquidos cristalinos por SAXS das formulações de condicionadores capilares (Grupo 2).....	35
Figura 10: Análise do Perfil de Textura das Formulações F7, F8, F9 e Controle (Grupo 2)...	36
Figura 11: Fotomicrografia representativa de comportamentos anisotrópicos das formulações contendo valores fixos de cloreto de behentrimônio (Grupo 3).....	37
Figura 12: Caracterização de sistemas líquidos cristalinos por SAXS das formulações de condicionadores capilares (Grupo 3).....	38

Figura 13: Análise do Perfil de Textura das Formulações F10, F11 e Controle (Grupo 3)	39
Figura 14: Fotomicrografia representativa de comportamentos anisotrópicos das formulações contendo ceras autoemulsionáveis catiônicas (Grupo 4).....	41
Figura 15: Caracterização de sistemas líquidos cristalinos por SAXS das formulações de condicionadores capilares (Grupo 4).....	41
Figura 16: Análise do Perfil de Textura das Formulações F13, F14 e Controle (Grupo 4)	42

Lista de Tabelas

Tabela 1: Componentes e funções dos condicionadores capilares propostos	22
Tabela 2: Composição creme para as mãos.....	26
Tabela 3: Composição das formulações F1 a F6 de condicionadores capilares (Grupo 1).....	27
Tabela 4: Composição das formulações F7 a F9 de condicionadores capilares (Grupo 2).....	34
Tabela 5: Composição das formulações F10 a F12 de condicionadores capilares (Grupo 3)..	37
Tabela 6 Composição das formulações F13 e F14 de condicionadores capilares (Grupo 4)...	40

Lista de abreviaturas e siglas

®: Marca registrada

ABIHPEC: Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos.

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

IV: Infravermelho

LNLS: Laboratório Nacional de Luz Sincrotron

MLP: Microscopia de luz polarizada

MS: Ministério da Saúde

O/A: Óleo disperso em água

q.s.p.: quantidade suficiente para completar ou atingir algum requisito

“Quats”: Amônio quaternário

RDC: Resolução da Diretoria Colegiada

SAXS: Espalhamento de raios-X a baixo ângulo

TPA: Análise do Perfil de Textura

UV: Ultravioleta

Sumário

1. INTRODUÇÃO	12
1.2. Regulação.....	12
1.3. Definição.....	13
1.4. Panorama setorial.....	14
1.5. Condicionadores capilares	16
1.6. Cristais líquidos	19
2. OBJETIVO.....	21
3. MATERIAL E MÉTODOS	21
3.2. Material.....	21
3.3. Métodos	22
3.3.1. Desenvolvimento de formulações	22
3.3.2. Microscopia de luz polarizada (MLP).....	23
3.3.3. SAXS – Espalhamento de raios-X a baixo ângulo	23
3.3.4. TPA – Análise do perfil de textura.....	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.2. Grupo 1 – SPDA e ácido láctico.....	27
4.2.1. Desenvolvimento de formulações	27
4.2.2. Microscopia de Luz Polarizada (MLP)	28
4.2.3. Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS).....	30
4.2.4. Análise de Perfil de Textura (TPA).....	31
4.3. Grupo 2 – Cetrimonium chloride.....	33
4.3.1. Desenvolvimento de formulações	33
4.3.2. Microscopia de Luz Polarizada (MLP)	34
4.3.3. Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS).....	35
4.3.4. Análise de Perfil de Textura (TPA).....	35
4.4. Grupo 3 – Behentrimonium chloride	36
4.4.1. Desenvolvimento de formulações	36
4.4.2. Microscopia de Luz Polarizada	37
4.4.3. Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS).....	37

4.4.4.	Análise de Perfil de Textura (TPA).....	38
4.5.	Grupo 4 – Ceras auto emulsionantes	39
4.5.1.	Desenvolvimento de formulações	39
4.5.2.	Microscopia de Luz Polarizada (MLP)	40
4.5.3.	Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo	41
4.5.4.	Análise de Perfil de Textura	42
5.	CONCLUSÃO	43
6.	REFERÊNCIAS	44

Resumo

O Brasil é o terceiro maior consumidor de cosméticos no mundo, representando a segunda colocação em produtos de higiene capilar. Tal colocação está relacionada aos nossos padrões de cuidados estéticos capilares, que muitas vezes, provocam agressões físicas e químicas, deixando os cabelos danificados e quebradiços. Os condicionadores capilares tornam-se uma ferramenta interessante, devido aos inúmeros benefícios protetores oferecidos às superfícies dos fios. A presença de tensoativos catiônicos e álcoois graxos de cadeia longa, unidos à temperatura de fusão dos materiais, velocidade de agitação imposta e resfriamento adequado do produto, podem ser os responsáveis pela formação de cristais líquidos. Tais estruturas conferem estabilidade, viscosidade, melhorias na aparência estética e sensorial do produto e, devido a estas qualidades estão ganhando espaço no mercado cosmético. Assim, o objetivo do trabalho foi desenvolver e formular condicionadores capilares variando-se as concentrações e/ou os tensoativos catiônicos e álcoois graxos, visando obter estruturas líquido-cristalinas associadas aos condicionadores, através da técnica de microscopia de luz polarizada (MLP), caracterização das estruturas pela técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) e análise do perfil de textura (TPA) das formulações. Foram manipuladas 14 emulsões O/A, variando-se os álcoois graxos de cadeia longa (16 a 18C) e ceras auto emulsionantes catiônicas. Os resultados da MLP foram, em sua maioria, positivos para a presença de estruturas na forma de “cruz de malta”. A técnica de SAXS confirmou os sistemas sugeridos pela MLP caracterizando a estrutura líquida cristalina do tipo lamelar. A TPA inferiu que a alta estabilidade física apresentada por estas emulsões, e seu particular desempenho no deslizamento dos cabelos, pode estar relacionada à presença de tal organização estrutural nas formulações condicionadoras capilares analisadas. Assim, observou-se que os sistemas líquidos cristalinos são formados a partir da técnica de preparo e estrutura adequadas aos condicionadores capilares.

1. INTRODUÇÃO

A palavra Cosmético é proveniente do grego, derivada das palavras *kosmos*, referindo-se ao mundo como harmonia e organização e *kosmein* relacionada à organização, enfeite ou adorno. Os cosméticos caracterizam-se por serem preparações incapazes de alterar ou modificar propriedades e funções normais da pele, e integrando esta categoria de produtos acaba por promover ao usuário, maior observação do próprio corpo, consentindo carinho a sua pele, e sem qualquer constrangimento, contato mais íntimo consigo mesmo, gerando atenção e dedicação à estética corporal. Esta dedicação pode gerar benefícios psicologicamente positivos aos adeptos do segmento cosmético (CORRÊA, 2012).

Entretanto, na atualidade, tais preparações que não perderam de modo algum este apelo de certa forma lúdico, necessitam de um enquadramento mais científico e como tal, buscam ter sua eficácia compreendida e comprovada.

1.2. Regulação

O órgão responsável pelo cumprimento da legislação cosmética no Brasil é o Ministério da Saúde (MS), que visa obter qualidade e segurança de produtos destinados à aplicação humana. O MS exerce sua atividade reguladora sobre o setor Cosmético através da ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, órgão criado pela Lei nº 9.782, de 26 de janeiro 1999, e responsável por regulamentar e permitir a comercialização de produtos de higiene pessoal, cosméticos, perfumes e preparações para uso infantil, com a apresentação de registro ou notificação, além de fiscalizar e estabelecer normas aos fabricantes desde o processo de produção até o consumo final (BRASIL, 1999).

1.3. Definição

A Resolução da Diretoria Colegiada - RDC N°211, de 14 de julho de 2005 da ANVISA, estabelece a definição e a classificação de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes no Anexo I como: “Preparações constituídas por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano, pele, sistema capilar, unhas, lábios, órgãos genitais externos, dentes e membranas mucosas da cavidade oral, com o objetivo exclusivo ou principal de limpá-los, perfumá-los, alterar sua aparência e ou corrigir odores corporais e ou protegê-los ou mantê-los em bom estado” (BRASIL, 2005).

Os produtos do Anexo I foram definidos e classificados em categorias que abrangem a probabilidade de ocorrência de efeitos indesejados devido ao uso inadequado do produto, formulação, finalidade de uso, áreas do corpo a serem destinadas a administração e os cuidados a serem observados durante a sua utilização, baseados na RDC N°211, de 14 de julho de 2005 e agrupados no Anexo II da resolução:

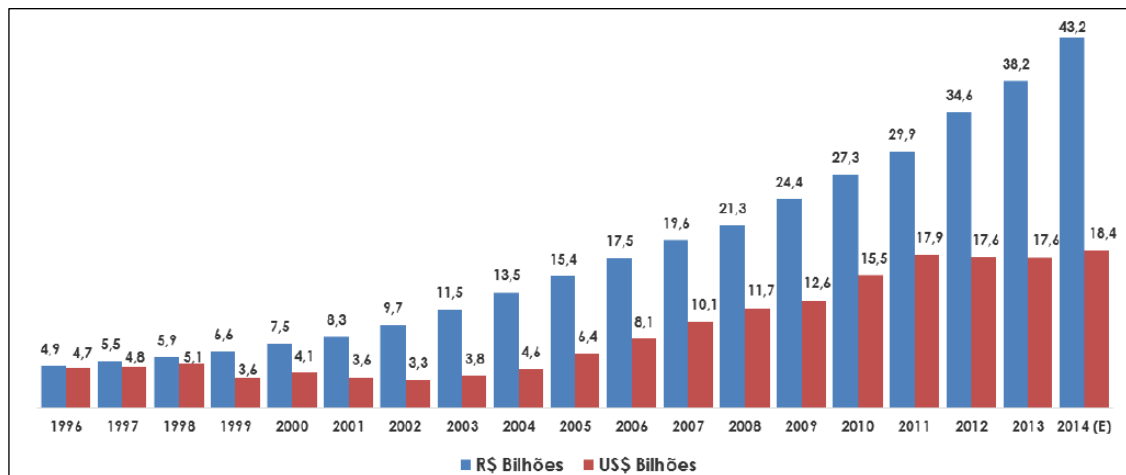
- Grau 1: são produtos caracterizados por possuírem propriedades básicas ou elementares, onde a comprovação e informações detalhadas quanto ao uso e restrições não sejam estritamente necessárias (BRASIL, 2005). Esta classificação é considerada de risco mínimo e deste fazem parte os seguintes produtos: sabões, xampus, **condicionadores capilares**, cremes de barbear, loções após-barba, escovas dentais, fios dentais, pós, cremes de beleza, loções de beleza, óleos, make-up, batom, lápis para lábios e delineadores, produtos para os olhos e perfumes (CORRÊA, 2012).
- Grau 2: produtos que necessitam indicações específicas, sendo exigidas comprovação da eficácia e/ou segurança, informações, cuidados e restrições de uso dentre as características básicas ou elementares (BRASIL, 2005). A classificação para este grau é considerada como risco potencial e os produtos assim classificados são: xampus anticaspa, cremes dentais anticárie e antiplaca, desodorantes íntimos femininos,

desodorante de axilas, esfoliantes químicos para a pele, protetores para os lábios com proteção solar, certos produtos para área dos olhos, filtros UV, loções bronzeadoras, tinturas para cabelos, descolorantes, clareadores, produtos para ondulação permanente, produtos para crescimento de cabelos, depiladores, removedores de cutículas, removedores químicos de manchas de nicotina, endurecedores de unhas, repelentes de insetos e todos os produtos para uso infantil (CORRÊA, 2012).

1.4. Panorama setorial

O panorama apresentado pela Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos – ABIHPEC, em 2015 mostra crescimento médio deflacionado composto, próximo a 10% nos últimos 19 anos (Figura 1), com faturamento líquido de imposto sobre vendas, de R\$4,9bilhões em 1996 para R\$43,2 bilhões em 2014 (E) (ABIHPEC, 2015).

Figura 1: Crescimento médio no setor de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos nos últimos 19 anos.



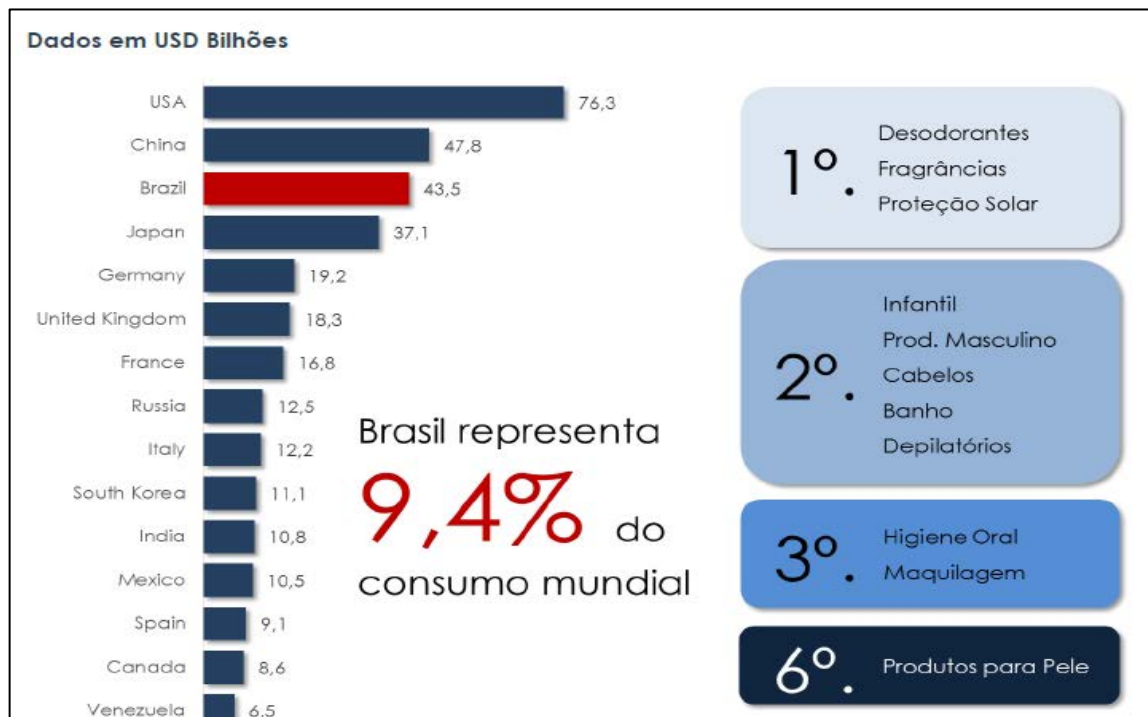
Fonte: Panorama setorial. ABIHPEC, 2015.

Diversos são os fatores que podem estar atribuídos ao crescimento relacionado ao Panorama setorial, como: acesso das classes D e E aos produtos do setor, consumo da classe C em produtos de maior valor agregado, inserção crescente da mulher brasileira ao mercado de trabalho, à utilização de tecnologia de ponta e consequente aumento da produtividade,

reduzindo crescimentos em relação aos preços da economia em geral, lançamentos constantes de produtos que atendem as exigências do mercado, aumento da expectativa de vida proporcionando maior atenção em conservação estética (ABIHPEC, 2015).

Em relação ao mercado mundial de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos o Brasil ocupa a terceira posição, segundo dados do Euromonitor de 2014, ou seja, o Brasil representa 9,4% do consumo mundial de cosméticos, justificando o crescimento do setor nos últimos anos. É o primeiro em perfumaria, desodorantes e proteção solar; segundo em produtos infantis, masculinos, capilares, banho e depilatórios; terceiro em produtos para higiene oral e maquiagem (ABIHPEC, 2015).

Figura 2: Ranking brasileiro em relação ao mercado mundial do setor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos em 2014.



Fonte: Panorama setorial. ABIHPEC, 2015.

O aumento do faturamento no setor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos relacionado à potência mundial do Brasil neste segmento, justifica o investimento em pesquisas e desenvolvimentos de novos produtos e tendências na área. Por ser o segundo

maior consumidor em condicionadores capilares, torna-se relevante o estudo na área, visando alcançar melhorias nos produtos e o topo no consumo deste segmento cosmético no país.

1.5. Condicionadores capilares

Os condicionadores capilares possuem inúmeras reivindicações benéficas, a mais conhecida é a de proteção dos elementos estruturais dos cabelos, especialmente das cutículas. Estes atributos estão relacionados geralmente à deposição de agentes condicionantes que lubrificam as fibras capilares, reduzindo o atrito superficial e as forças de penteabilidade nos cabelos (REICH, 2009).

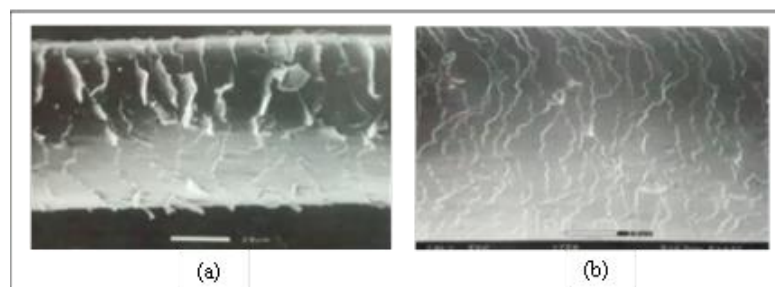
Outro benefício com o uso dos condicionadores catiônicos é a redução ou prevenção do efeito *fly away*, responsável por deixar os cabelos arrepiados e levantados. Além de facilitar a penteabilidade, o uso dos condicionadores permite tornar os cabelos mais maleáveis, melhora a capacidade de alinhamento das fibras, efeito este, que resulta, no conjunto das fibras capilares, numa melhora do aspecto “brilho”, mesmo que o “brilho” não seja aumentado nas fibras individualmente (REICH, 2009).

Além desses fatores já citados, outro aspecto relevante a ser considerado e que posicionam os condicionadores capilares no topo da lista de produtos indispensáveis, está na necessidade em tratar os cabelos danificados ou enfraquecidos devido aos tratamentos químicos, como descoloramento, tinturas, permanentes, xampus, escovação e exposição severa ao sol (CORRÊA, 2012).

A Figura 3 (a) mostra uma micrografia eletrônica de varredura de uma fibra de cabelo virgem lavado com shampoo de limpeza e penteado, ainda molhado e a Figura 3 (b), uma fibra de cabelo virgem tratado com condicionador 2 em 1, submetidas às mesmas condições do experimento anterior. Segundo Reich (2009), a comparação demonstrada na Figura 3

ratifica a importância do uso de condicionadores capilares, mostrando a restauração da cutícula capilar.

Figura 3: (a) Madeixa de cabelo virgem lavado com shampoo de limpeza, penteado ainda molhado, visualizado em micrografia eletrônica de varredura. (b) Madeixa de cabelo virgem tratado com condicionador 2 em 1, penteado ainda molhado, visualizado em micrografia eletrônica de varredura (REICH, 2009).



Fonte: REICH, 2009.

Os condicionadores capilares são compostos basicamente por tensoativos catiônicos combinados com álcoois graxos de cadeia longa ou outros componentes lipídicos. A queratina presente nos cabelos possui grande número de aminoácidos, com grande destaque para o aminoácido cistina, e possui baixo ponto isoelétrico, em torno de 3,67. Como os xampus e a própria água de enxague apresentam valores de pH superiores ao apresentado pelo ponto isoelétrico da queratina, após a higienização capilar tem-se o predomínio das cargas negativas na estrutura capilar (ROBBINS, 2002).

Em tal situação, muitas cargas iguais e no caso, negativas, criam uma situação de intensa repulsão entre elas e resultando no chamado efeito fly away. Em outras palavras pode-se dizer que a superfície capilar carrega carga líquida negativa, em pH próximo da neutralidade (CORRÊA, 2012).

Os surfactantes aniônicos presente nos xampus apresentam uma tendência natural a se ligar aos cabelos que dificultam sua remoção durante o enxague e podem desta forma,

colaborar na manutenção de cargas negativas sobre a superfície capilar. Já os condicionadores apresentam tendência a aderir-se aos cabelos através de ligações de Van der Waals devido à presença de tensoativo catiônico em sua composição (ROBBINS, 2002). Os tensoativos catiônicos carregam em sua parte hidrofílica a carga positiva, possibilitando a neutralização dos sítios negativos presente nos fios (LEONARDI, 2009).

Os tensoativos catiônicos utilizados rotineiramente em preparações condicionadoras são conhecidos como amônios quaternários ou “quats,” que devido às suas propriedades de eficácia, versatilidade, disponibilidade, baixo custo, e em detrimento a sua baixa biodegradabilidade, permanecem como materiais que caracterizam os condicionadores capilar presente no mercado desde o desenvolvimento dos primeiros condicionadores capilar até os dias de hoje (REICH, 2009).

Um tensoativo empregado na higienização capilar para ter atividade detergente considerada ótima, deve situar o tamanho da cadeia carbônica entre 12 e 14 carbonos. Entretanto, no caso dos “quats”, o condicionamento está associado às cadeias carbônicas variáveis de 16 a 18 carbonos e, mais recentemente, 22 carbonos, conhecidos como grupamento behenyl, com poder de lubrificação maior que os anteriores. Estas matérias-primas necessitam ser utilizadas com cautela, dentro da concentração máxima aplicável, para evitar consequências relacionadas à toxicidade (CORRÊA, 2012).

No caso dos condicionadores a capacidade de lubrificação pode e deve ser intensificada pela inclusão de materiais graxos diversos que em meio aquoso, resultam em uma emulsão. Tal situação promove particular controle sobre a aplicação e enxague que permite ao usuário remover com facilidade o excesso dos constituintes gordurosos. Vale ressaltar que o material graxo referência para a criação destes sistemas emulsionados são os álcoois graxos de cadeia

longa como o álcool cetílico, o álcool estearílico ou a mistura deles e correspondente ao álcool cetoestearílico (CORRÊA, 2012).

A importância assumida por estes álcoois encontra respaldo não somente pelos excelentes resultados que apresentam em relação a sua capacidade lubrificante para o fio de cabelo, mas também, pelo fato de quando presentes em um sistema do tipo emulsão, apresentarem capacidade espessante suficiente para caracterizar as preparações condicionadoras com a denominação de cremes condicionadores (CORRÊA, 2012).

1.6. Cristais líquidos

Cristais líquidos são estados intermediários de matéria ou mesofases, entre líquido isotrópico e um cristal sólido (FIGUEIREDO et. al., 2005).

Estas estruturas apresentam propriedades físicas que variam com a direção, ou seja, possuem características anisotrópicas, em propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, similares aos sólidos cristalinos anisotrópicos e propriedades mecânicas análogas aos líquidos, caracterizando sua fluidez. As transições de fases ocorrem devido à quebra na ordem de posição e/ou orientação das moléculas, aumentando ou diminuindo o grau de liberdade entre elas (BECHTOLD, 2005).

Os cristais líquidos podem ser classificados em liotrópicos e termotrópicos. Os termotrópicos sofrem influência da temperatura e possuem baixa estabilidade (CHORILLI, 2009). Os liotrópicos são cristais obtidos a partir da adição de hidrocarbonetos graxos, podendo ser um tensoativo, e um solvente, como por exemplo, água (HYDE, 2001).

Quando em condições adequadas, as combinações de surfactantes catiônicos e álcoois graxos podem formar mesofases lamelares de cristais líquidos e redes de gel, podendo aumentar a viscosidade e, ao mesmo tempo, conferir estabilidade nas emulsões. Resultado da diminuição da repulsão entre os grupos de cabeça catiônica quando álcoois de cadeias longas

são interpostas, a formação destas estruturas estendidas entre “quats”, álcoois cetílico e estearílicos, juntamente com o baixo custo das matérias primas, estabilidade e compatibilidade com ingredientes cosméticos, são razões importantes pelas quais estes álcoois são tão presentes em formulações de condicionamento (REICH, 2009).

Cristais líquidos liotrópicos podem apresentar mesofases, dentre elas, as mais importantes e comumente observadas são as fases cubica, lamelar e hexagonal (MORAIS, 2006).

Compostos de cadeia graxa longa geralmente são sólidos à temperatura ambiente, sendo necessário aquecimento para incorporá-lo em um produto. Devem-se tomar os devidos cuidados na manipulação dessas formulações de modo a controlar-se a velocidade de resfriamento. O resfriamento rápido e brusco pode interferir na formação dos cristais (REICH, 2009).

A presença de cristais líquidos em produtos cosméticos apresenta vantagens funcionais, como estabilização de emulsões, liberação controlada de ativos, incorporação de ativos sensíveis como as vitaminas, óleos vegetais e antioxidantes, em matrizes líquido-cristalinas ou em formulações que as contenham, uma vez que as presenças de tais estruturas podem proteger as substâncias ativas sensíveis à degradação térmica, além de aumentar a hidratação cutânea por retenção de água no estrato córneo (MORAES, 2006).

Considerando-se os benefícios e fundamentalmente as particularidades de desempenho que os cremes condicionadores oferecem aos cabelos, considera-se interessante avaliar a possível formação de sistemas líquidos cristalinos neste tipo de preparação.

2. OBJETIVO

O objetivo do trabalho foi desenvolver formulações de condicionadores capilares variando-se as concentrações e/ou os tensoativos catiônicos e as concentrações de álcoois graxos, visando obter estruturas líquido-cristalinas associadas aos condicionadores.

A presença das possíveis estruturas líquidas cristalinas foi avaliada através da microscopia de luz polarizada (MLP), e as que se mostraram positiva, foram posteriormente caracterizadas pela análise de SAXS. Além disso, foram realizadas análises do perfil de textura das formulações, verificando a influência destes cristais no aspecto estrutural e visual dos condicionadores capilares obtidos.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.2. Material

As matérias-primas utilizadas e suas respectivas funções podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1: Componentes e funções dos condicionadores capilares propostos

Componentes		
Inci name	Matérias-primas	Função
Cetearyl alcohol	Álcool cetosteárico	Agente de consistência
Stearyl alcohol	Álcool estearílico	Agente de consistência
Cetyl alcohol	Álcool cetílico	Agente de consistência
Cetyl stearate	Monoestearato de glicerila	Agente de consistência
Behetrimonium chloride, cetearyl alcohol and <i>Astrocaryum sp</i>	Hidragloss® Quat 22	Cera autoemulsionante catiônica
Behetrimonium methosulfate and cetearyl alcohol	Incroquat™ Behenyl TMS®	Cera autoemulsionante catiônica
Stearamidopropyl dimethylamine	SPDA	Agente de condicionamento
Cetrimonium chloride	Cloreto de cetrimônio	Tensoativo catiônico
Behenyl trimethyl ammonium chloride	Cloreto de berrenil trimetil amônio	Tensoativo catiônico
Sodium Cetearyl Sulfate	Cetil estearil sulfato de sódio	Tensoativo emulsionante
Latic acid	Ácido láctico	Neutralizador ou agente de protonação para o SPDA
Dimethicone	Dimeticone	Emoliente e protetor
Glycerin	Glicerina	Umectante
Propylene glycol	Propilenoglicol	Umectante
BHT	BHT	Antioxidante
Phenoxyethanol, methylparaben, ethylparaben, propylparaben and butylparaben	Chemynol	Conservante antimicrobiano
EDTA Na ₂	EDTA Na ₂	Conservante sequestrante
Citric acid sol. 30%	Solução de ácido cítrico a 30%	Corretor de pH
Water	Água	Solvente

Fonte: próprio autor, 2015.

3.3. Métodos

3.3.1. Desenvolvimento de formulações

Foram desenvolvidas no Laboratório de Cosmetologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas da UNESP - Campus Araraquara, 14 propostas de formulações (emulsões) de condicionadores capilares, além da manipulação do creme base para as mãos controle.

Os componentes das formulações foram pesados em balanças semi-analíticas (Gehaka, BG 2000) de acordo com as concentrações definidas para cada formulação. As emulsões O/A foram preparadas por mistura direta, por procedimentos padronizados, com fase oleosa na faixa de 70 a 75°C, seguida da adição da fase aquosa, também aquecida, na mesma faixa de temperatura com auxílio de um “banho-maria”, seguido de vigorosa agitação manual até completa homogeneização e resfriamento (25°C) da emulsão (PRISTA, 1996; MAGNANI, 2011).

Nas formulações que não continham ácido láctico, houve adição de ácido cítrico até atingir pH 4, após o resfriamento da emulsão sob agitação vigorosa.

Apenas as formulações que continham *SPDA*, introduzido na fase aquosa, receberam a adição de ácido láctico nesta mesma fase após aquecimento (70-80°C), em suas devidas proporções de concentrações, de acordo com as formulações propostas. Nas fases aquosas de todas as formulações foram adicionados conservantes Chemynol® e EDTA Na₂, glicerina como umectante e como solvente, água q.s.p.100%.

3.3.2. Microscopia de luz polarizada (MLP)

Alíquotas pequenas de amostras das preparações obtidas foram colocadas em lâminas de vidro, cobertas por lamínulas e submetidas a análises em microscópio de luz polarizada (Leica Leitz DM RXE), acoplado ao capturador de imagens (Moticam 2000). Para todas as amostras foram utilizadas lentes de aumento de 20 e 40 vezes.

3.3.3. SAXS – Espalhamento de raios-X a baixo ângulo

Uma intensa radiação eletromagnética produzida por elétrons de alta energia em acelerador de partículas é denominada *Sincrotron*, e abrange ampla faixa do espectro eletromagnético, como raios-X, luz UV e IV, além da luz visível, sensível ao olho humano (KLEIN, 2007).

A irradiação de uma amostra proporciona o espalhamento de suas partículas a baixos ângulos, devido à heterogeneidade na densidade eletrônica das estruturas do sistema. A intensidade espalhada $I(q)$ é proporcional aos fatores de forma $P(q)$ e de estrutura $S(q)$ da partícula, onde q é o vetor de espalhamento (URBAN, 2004; KLEIN, 20007).

O vetor de espalhamento q deve apresentar pico máximo na intensidade espalhadora $I(q)$. Uma vez observado o aparecimento dos picos, as posições nos eixos revelam a frequência da estrutura (URBAN, 2004). Esta técnica permite caracterizar materiais que possuem distância entre objetos espalhadores além do limite de trabalho da difração de raios-X (KLEIN, 2007).

Os valores de espalhamento do vetor q , correspondentes aos picos que identificam características de periodicidade de fase hexagonal, são $q_1:q_2:q_3:q_4 = 1:1,73:2:2,64$. Os valores de q correspondentes aos picos correlacionados a $q_1:q_2:q_3 = 1:2:3$ exibem comportamento de cristais líquidos lamelares (ZHANG, 2008), enquanto que para os cristais líquidos de fase cúbica os valores correlacionados ao vetor q , no que tange à periodicidade dos picos são $1,41:1,73:2,82:3$ (YARIV, 2010).

A análise de SAXS é uma técnica confirmatória para a presença de estruturas líquido-cristalinas, através de dados coletados na estação de medidas do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), na Estação D11A, situada em Campinas-SP. A linha SAXS (espalhamento de raios-X a baixo ângulo) é equipada com um monocromador do tipo Si (111), com comprimento de onda de $1,608 \text{ \AA}$, duas câmaras de ionização, um detector vertical localizado cerca de 800nm da amostra e um analisador multicanal para registrar a intensidade do espalhamento $I(q)$, em função do módulo de espalhamento (q) (RISSI, 2013). As amostras foram entregues a equipe de pesquisadores do Laboratório de Físico-Química do campus de Ciências Farmacêuticas da UNESP de Araraquara, para realização dos testes em Campinas.

3.3.4. TPA – Análise do perfil de textura

A análise do perfil de textura (*Texture profile analysis* – TPA) proporciona algumas características mecânicas de formulações semissólidas, através do analisador de textura TAXTplus.

Para realização do TPA, foram utilizadas 7 gramas de cada formulação, pesadas em balança semi-analítica, em tubos de centrifugas cônicos de 50mL e submetidas à centrifugação a 4000rpm por 15 minutos, com intuito de tornar a superfície lisa.

Os sistemas foram deixados em repouso por 6 horas para garantir que não haveria separação de fases. Assim, os tubos foram colocados em sondas analíticas (10 mm) do analisador de textura TAXTplus, programado para comprimir a amostra na velocidade de 0,5 mm.s⁻¹ até a profundidade pré-definida de 10mm e retornar à superfície na mesma velocidade. Após 5 segundos, iniciou-se a segunda compressão nas mesmas condições descrita. Todas as análises foram realizadas em triplicata, à temperatura de 25°C.

Como as formulações apresentavam, diante dos experimentos anteriores, as mesmas características líquido cristalinas, viu-se a necessidade de implementar um controle a fim de comparar ainda mais os resultados obtidos pela análise de TPA. Com isso, uma formulação de creme para as mãos base, isenta da formação de sistema líquido cristalino e de alta viscosidade como controle (CR), também foi submetida a análise, sob os mesmos parâmetros e metodologias.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As formulações foram estruturadas basicamente por diferentes tensoativos catiônicos, combinados com álcoois graxos de cadeias longas ou outros componentes lipídicos, além de conservantes, umectante, solvente e estabilizadores de pH.

As formulações foram divididas em 4 grupos (SPDA e ácido láctico), relacionando-se as semelhanças e divergências, de acordo com as matérias-primas presentes bem como suas concentrações a serem comparadas com os ensaios realizados.

O creme para as mãos base (Tabela 2) foi manipulado como controle, por apresentar uma estrutura física, química e estrutural completamente discrepante às anteriormente mencionadas, visto pelo seu aspecto viscoso e opaco.

Tabela 2: Composição creme para as mãos

Composição	%
Cetyl stearate	2,00
Cetearyl alcohol	6,00
Dimethicone	3,00
BHT	0,05
Propylene glycol	3,00
Phenoxyethanol, methylparaben, ethylparaben, propylparaben and butylparaben	0,70
Sodium Cetearyl Sulfate	0,70
EDTA Na2	0,10
Water	q.s.p.100

Fonte: próprio autor, 2015.

Em análise à MLP a amostra apresentou características anisotrópicas, podendo ser observado campo escuro (Figura 4)

Figura 4: Fotomicrografia representativa de comportamento isotrópico (Creme para as mãos base)



Fonte: próprio autor, 2015.

Assim, torna possível a comparação entre as formulações que possam apresentar os sistemas líquidos cristalinos.

4.2. Grupo 1 – SPDA e ácido láctico

4.2.1. Desenvolvimento de formulações

O primeiro grupo de condicionadores relaciona as formulações F1 a F6, compostas de concentrações semelhantes do stearamidopropyl diethylamine (SPDA), variações na concentração do agente de protonação/neutralizador (ácido láctico), variando-se também os agentes de consistência (Tabela 3).

Tabela 3: Composição das formulações F1 a F6 de condicionadores capilares (Grupo 1)

Componentes	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Cetearyl alcohol	5	5	-	-	-	-
Stearyl alcohol	-	-	5	5	-	-
Cetyl alcohol	-	-	-	-	5	5
SPDA*	3	3	3	3	3	3
Lactic acid	0,6	1,5	0,6	1,5	0,6	1,5
Glycerin	3	3	3	3	3	3
Chemynol ⁴	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
EDTA Na	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Water	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100	qsp 100

*SPDA: Stearamidopropyl diethylamine

Fonte: próprio autor, 2015.

As formulações F1 e F2 (Tabela 3) comparam variações entre as concentrações do agente de protonação para o SPDA, nas mesmas concentrações do agente de consistência cetearyl alcohol, proveniente de uma mistura 16-18 átomos de carbono (aproximadamente 30% de álcool cetílico e 70% de álcool cetosteárilico).

As formulações F3 e F4 (Tabela 2) comparam as diferentes concentrações do agente de protonação para o SPDA, na mesma concentração do insumo stearyl alcohol contendo 18 carbonos em sua estrutura química.

As formulações F5 e F6 (Tabela 3) apresentam variações nas concentrações do agente de protonação do SPDA e mantém a concentração do agente de consistência cetearyl alcohol, que em relação às formulações F3 e F4, possui menor cadeia carbônica, 16 carbonos, permitindo observar alterações que possa ocorrer devido ao tamanho da estrutura presente nas emulsões condicionadoras.

O SPDA, presente neste primeiro grupo de formulações (Tabela 3), apresenta, devido a sua parcial neutralização com ácido láctico, a capacidade de produzir um tensoativo catiônico durante o preparo do condicionador, responsável pela estabilização do sistema e capacidade condicionadora capilar. Os demais componentes das fórmulas são: umectante, sistema de conservação microbiológica e água.

O SPDA necessita ser neutralizado por um ácido orgânico ou mineral de força ácida suficiente para neutralizar a amina livre. O ácido preferencialmente utilizado é o ácido láctico, uma vez que a neutralização produz uma composição extremamente estável. Nas formulações contendo SPDA e neutralização com ácido láctico, não foi necessário ajuste de pH, uma vez que ao final a formulação apresentou pH 5,5, característica de condicionador capilar (ELLIS, 2002).

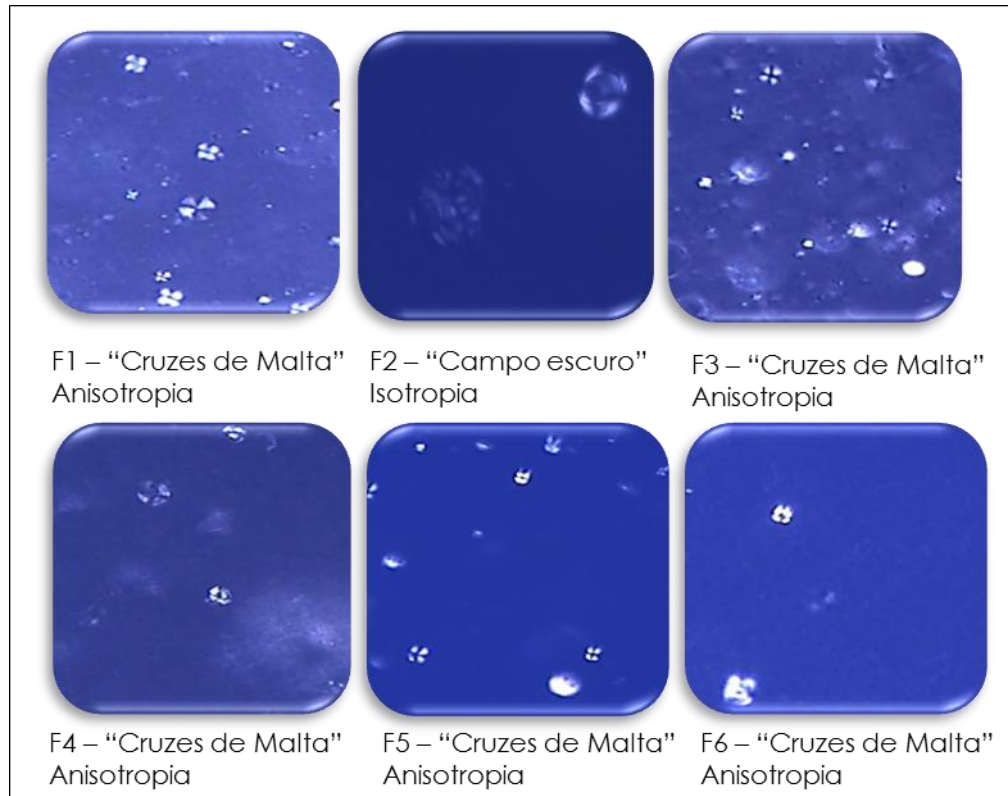
Assim, a diferenciação entre as formulações F1 a F6 (Tabela 3), está nas concentrações de ácido láctico capaz de neutralizar o SPDA. Objetiva-se com isto, poder avaliar não somente a possibilidade de tais preparações formarem estruturas líquido-cristalinas, mas também, poder determinar se a neutralização completa do SPDA consegue produzir e manter a formação das estruturas buscadas.

4.2.2. Microscopia de Luz Polarizada (MLP)

Após a obtenção dos condicionadores capilares, todas as formulações foram submetidos às análises em microscopia de luz polarizada, para verificação da presença da estrutura líquida

cristalina nas amostras. A Figura 5 representa microfotografias das formulações que apresentam valores fixos de SPDA, variando-se os álcoois graxos e a concentração do neutralizador ácido.

Figura 5: Fotomicrografia representativa de comportamentos anisotrópicos das formulações contendo valores fixos de SPDA.



Fonte: próprio autor, 2015.

De acordo com a fotomicrografia representativa (Figura 5), apenas a amostra F2 apresenta comportamento isotrópico, representada como “campo escuro”. As demais formulações apresentaram comportamento anisotrópico, sugerindo a presença de cristais líquidos do tipo lamelar, representados pela presença das estruturas em “cruz de malta”.

Foi observado também que as formulações que continham ácido láctico como neutralizador de pH nas concentrações 0,6% (F1, F3 e F5) apresentaram maior quantidade visual de estruturas anisotrópicas do tipo lamelares, devido ao aparecimento das “cruzes de malta” em maior incidência, quando comparadas às de concentração 1,5% (F4 e F6), sugerindo que o aumento da concentração do ácido láctico e portanto, aumentando a

quantidade de tensoativo catiônico produzido, possa ter interferido negativamente na formação das estruturas líquidas cristalinas.

O uso da microscopia de luz polarizada auxilia como técnica inicial, simples e rápida para identificação de arranjos líquidos cristalinos, classificando-os em anisotrópicos ou isotrópicos. As estruturas anisotrópicas são capazes de desviar o plano de luz incidente, que acontece em arranjos lamelares e hexagonais, e se não houver desvio de luz, é caracterizado como arranjo cúbico. Após a avaliação da MLP, pode-se avançar para a técnica de espalhamento de Raios-X a baixo ângulo (SAXS) que fará a confirmação mais detalhada da classificação estrutural (CHORILLI, 2009).

4.2.3. Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)

Para confirmação dos resultados obtidos pela MLP, as medidas de SAXS foram realizadas nas amostras de condicionadores capilares.

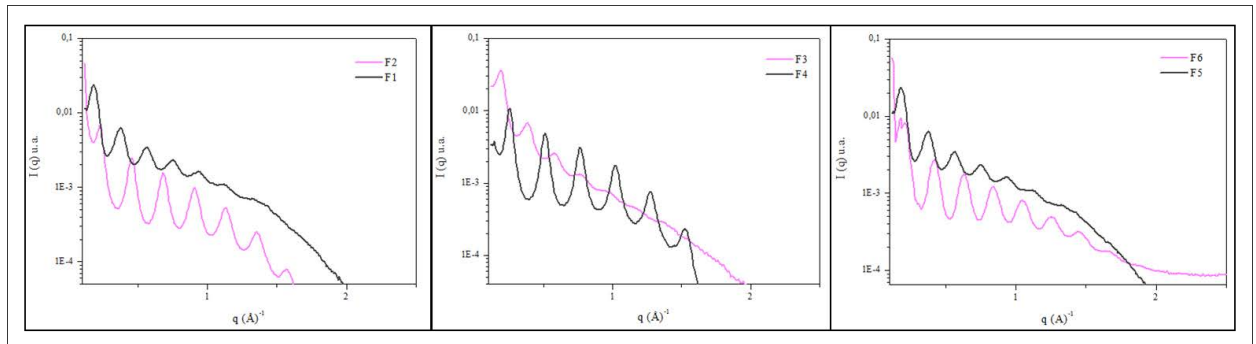
Os sistemas foram caracterizados com base na posição dos picos (q_1, q_2, q_3, \dots), calculando-se a razão entre as posições obtidas (q), em função da posição do primeiro pico (q_1). Assim é possível classificar os sistemas líquidos cristalinos em hexagonais, cúbicos e lamelares (OYAFUZO, 2012).

Comparando-se as formulações F1 e F2 que utilizavam o álcool graxo cetosteárilico, mas que diferiam na concentração do neutralizador, ácido láctico, observou-se que, embora a formulação F2 tenha exibido comportamento isotrópico na MLP, a caracterização por SAXS (Figura 6) apresentou picos definidos, indicando o começo de uma organização do sistema localizado em uma região de transição de fases.

As formulações F1 a F6 (Figura 6) confirmam o aparecimento da estrutura líquida cristalina do tipo lamelar, através da posição dos picos máximos definidos, de acordo com distância entre os objetos espalhadores, tornando possível, através da posição do vetor de

espalhamento ($q_{\text{máx}}$) o emprego da relação $d=2\pi/q_{\text{máx}}$, onde a correlação entre as distâncias dos objetos espalhadores foi: $d_1/d_2=2$ e $d_3/d_1=3$; revelando a uma periodicidade equivalente ao arranjo líquido cristalino da fase lamelar (Figura 6).

Figura 6 - Caracterização de sistemas líquidos cristalinos por SAXS das formulações de condicionadores capilares.



Fonte: próprio autor, 2015.

Portanto, nas formulações F1 e F2 que diferiam apenas nas concentrações do neutralizador, houve a presença de sistemas líquidos cristalinos.

As comparações entre as formulações F3 e F4, que utilizaram SPDA em concentrações equivalente, álcool estearílico (C18) como álcool graxo e F5 e F6, compostas pelo álcool graxo cetílico (C16), onde todas diferenciavam na concentração do neutralizador ácido láctico, confirmaram na técnica de SAXS, a presença das estruturas líquidas cristalinas sugeridas na MLP.

4.2.4. Análise de Perfil de Textura (TPA)

Em formulações de uso tópico alguns parâmetros são essenciais para a aceitabilidade do produto final, além da eficácia do mesmo. Estas atribuições incluem propriedades mecânicas que podem ser analisadas quanto à facilidade de remoção do produto a partir da embalagem a ser acondicionado, a espalhabilidade no local desejado, a adesividade, a viscosidade e a absorção. No entanto, estes produtos de administração tópica serão submetidos a forças de

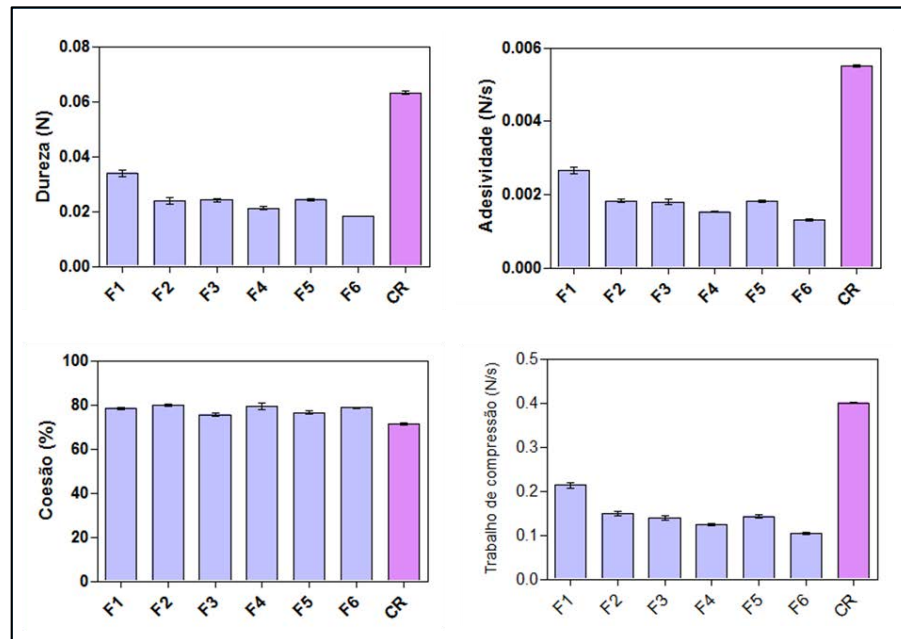
cisalhamento, em forças oscilatórias ao longo do uso, tornando-se importante a demonstração destas forças no produto proposto (JONES, 1997).

A análise de textura emprega várias técnicas para medição quantitativa nas propriedades de um determinado material. O instrumento utilizado para análise simula a ação de um dedo humano em contato com a superfície sondado às propriedades mecânicas do produto, sendo avaliados parâmetros como dureza (N), compressibilidade (N/s.), adesividade (N/s) e coesão (%).

A adesividade assegura a retenção no local da aplicação, avaliando a facilidade de aplicação da formulação, simulando a ejeção do produto da embalagem e sua espalhabilidade nos cabelos. A coesividade analisa a força das ligações internas que definem a força existente entre as moléculas relacionada à recuperação estrutural da formulação para uma seguinte aplicação. A compressibilidade relaciona a força por unidade de tempo necessárias para comprimir ou deformar o produto. A dureza representa a força necessária para provocar uma determinada deformação, demonstra o trabalho necessário para vencer as forças atrativas entre a superfície e a amostra (TAMBURIC, 1995).

A análise do perfil de textura representada na Figura 7 compara a dureza (N), adesividade (N/s), coesão (%) e o trabalho de compressão nas formulações do Grupo 1 e Creme Base (CR). Neste ensaio, pode ser observado que as formulações que apresentaram a formação de sistemas líquidos cristalinos obtiveram menor dureza, adesividade e compressibilidade, quando comparadas à formulação controle, uma vez que as estruturas lamelares possuem estruturação menos rígida. Quanto menos rígido o sistema, maior é a força necessária para comprimi-lo.

Figura 7: Análise do perfil da textura das formulações do Grupo 1 e Creme Base (CR)



Fonte: próprio autor, 2015.

Todas as formulações que continham cristais líquidos do tipo lamelar apresentaram coesividade próxima a 80%, maiores que a do controle, demonstrando que são altamente coesas, sendo difícil a quebra destas interações (Figura 7). Entre as formulações contendo cristais líquidos do tipo lamelar, caracterizadas pelo SAXS, as que obtiveram maiores valores para análise do perfil de textura foram F1, F3 e F5, que continham na fórmula 0,6% do neutralizador ácido láctico.

4.3. Grupo 2 – Cetrimonium chloride

4.3.1. Desenvolvimento de formulações

As formulações F7, F8 e F9 (Tabela 4) foram reunidas no Grupo 2, visando comparar a constituição dos álcoois graxos, em que foram empregadas respectivamente o álcool cetoestearílico (16-18C), o álcool estearílico (18C) e o álcool cetílico (16C). O tensoativo catiônico selecionado para estas fórmulas foi o, o cloreto de cetrimônio, principal quaternário de amônio empregado pelo mercado cosmético. A concentração deste material permaneceu

fixa. Ainda foram acrescentadas às formulações, os conservantes, o umectante, o ácido cítrico como corretivo para o pH e a água purificada, como pode ser visto na Tabela 4.

Tabela 4: Composição das formulações F7 a F9 de condicionadores capilares (Grupo 2)

Componentes	F7	F8	F9
Cetearyl alcohol	5	-	-
Stearyl alcohol	-	5	-
Cetyl alcohol	-	-	5
Cetrimonium chloride	2,5	2,5	2,5
Glycerin	3	3	3
Chemynol ⁴	0,35	0,35	0,35
EDTA Na	0,05	0,05	0,05
Citric acid	q.s.pH 4,0	q.s.pH 4,0	q.s.pH 4,0
Water	q.s.p.100	q.s.p.100	q.s.p.100

Fonte: próprio autor, 2015.

4.3.2. Microscopia de Luz Polarizada (MLP)

A Figura 8 representa micrografias das formulações que apresentam valores fixos de cloreto de cetrimônio, variando-se apenas os álcoois graxos.

Figura 8: Fotomicrografia representativa de comportamentos anisotrópicos das formulações contendo valores fixos de cloreto de cetrimônio.



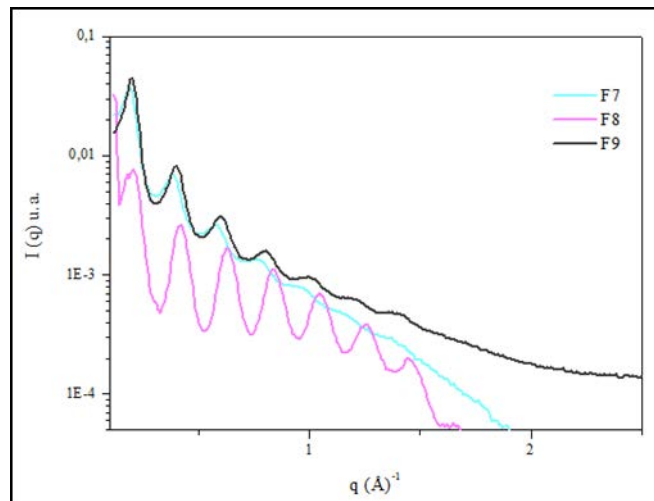
Fonte: próprio autor, 2015.

As micrografias da Figura 8 representam o aparecimento de anisotropia em “cruz de malta” em todas as formulações (F7, F8 e F9), sendo, visualmente, mais abundantes nas formulações F7 e F9.

4.3.3. Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)

As formulações F7, F8 e F9 (Grupo 2) que diferiam apenas no tamanho da cadeia graxa ao variar os álcoois graxos, tiveram na técnica de SAXS (Figura 9) a confirmação da presença de sistemas líquidos cristalinos lamelares, caracterizados pela presença nos picos definidos, indicando o começo de uma organização do sistema localizado em uma região de transição de fases.

Figura 9: Caracterização de sistemas líquidos cristalinos por SAXS das formulações de condicionadores capilares (Grupo 2)



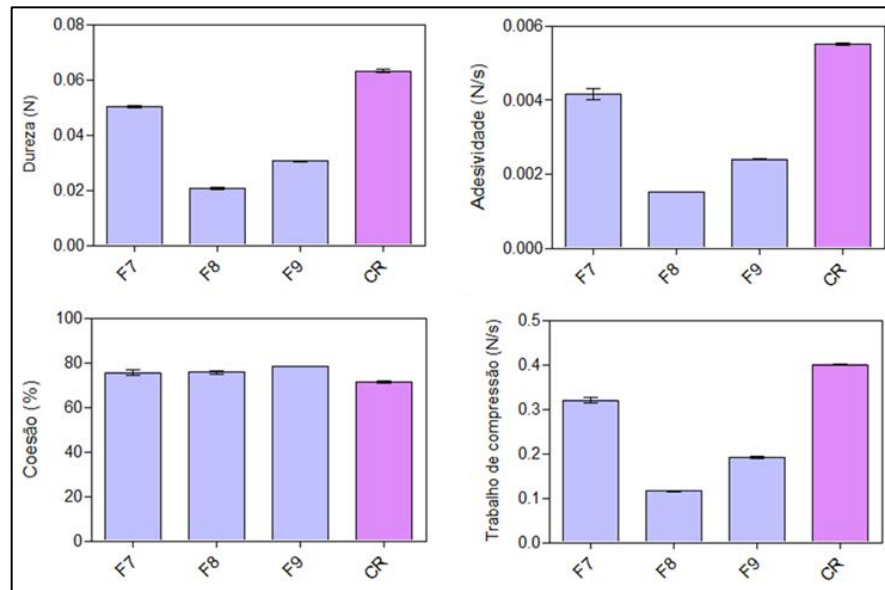
Fonte: próprio autor, 2015.

Portanto, para todas as formulações do Grupo 2, houve a formação da estrutura líquida cristalina.

4.3.4. Análise de Perfil de Textura (TPA)

A análise de perfil de textura representada pela Figura 10 compara as formulações F7, F8, F9 (Grupo 2) e CR, nos parâmetros dureza (N), adesividade (N/s), trabalho de compressão (N/s) e coesão (%).

Comparativamente à formulação CR, as formulações que se mostraram positivas para presença de estruturas líquidas cristalinas do tipo lamelar obtiveram menores valores de dureza e adesividade, por apresentarem estruturação menos rígida.

Figura 10: Análise do Perfil de Textura das Formulações F7, F8, F9 e Controle (Grupo 2)

Fonte: próprio autor, 2015.

A coesividade (%) demonstrou valores próximos a 80%, sugerindo que a formulação é altamente coesa, tornando difícil a quebra destas interações. Entre as formulações contendo cristais líquidos do tipo lamelar, a que obteve maior valor para análise do perfil de textura foi a F7, que apresentava álcool cetosteárilico em sua estrutura condicionadora.

4.4. Grupo 3 – Behentrimonium chloride

4.4.1. Desenvolvimento de formulações

As formulações F10, F11 e F12 (Tabela 5) contendo diferentes álcoois graxos, porém agora, em relação ao tensoativo catiônico, cloreto de behentrimônio, adicionado em concentração fixa, teve formulações preparadas a fim de comparar os resultados de acordo com os testes realizados. Todas as preparações receberam a adição de conservantes, umectante, água (q.s.p.) e ácido cítrico como corretor de pH com valores na faixa de 3 a 4.

Tabela 5: Composição das formulações F10 a F12 de condicionadores capilares (Grupo 3)

Componentes	F10	F11	F12
Cetearyl alcohol	5	-	-
Stearyl alcohol	-	5	-
Cetyl alcohol	-	-	5
Behentrimonium chloride	1,25	1,25	1,25
Glycerin	3	3	3
Chemynol ⁴	0,35	0,35	0,35
EDTA Na	0,05	0,05	0,05
Citric acid	q.s.pH 4,0	q.s.pH 4,0	q.s.pH 4,0
Water	q.s.p.100	q.s.p.100	q.s.p.100

Fonte: próprio autor, 2015.

4.4.2. Microscopia de Luz Polarizada

A Figura 11 representa micrografias das formulações que apresentam valores fixos de cloreto de beheniltrimetilamônio, variando apenas os álcoois graxos de acordo com as cadeias carbônicas.

Figura 11: Fotomicrografia representativa de comportamentos anisotrópicos das formulações contendo valores fixos de cloreto de beheniltrimônio (Grupo 3)



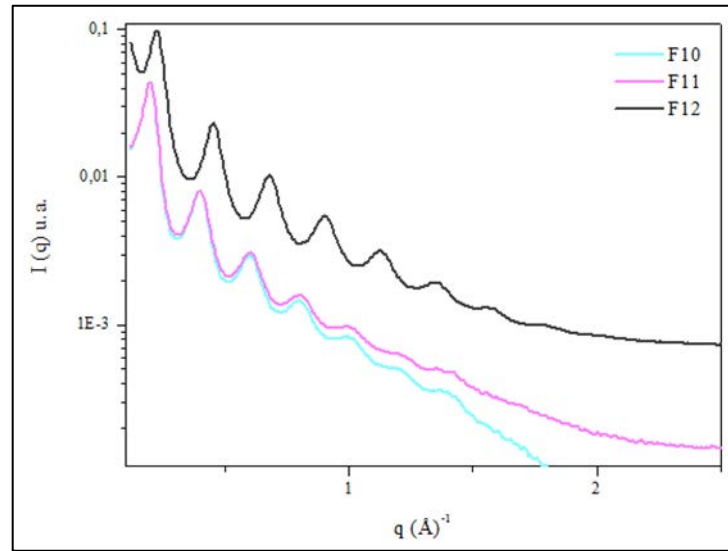
A amostra apresentou comportamento positivo para todas as formulações. Na MLP é possível visualizar a presença de estruturas que sugerem a formação de sistemas lamelares.

4.4.3. Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)

As formulações F10, F11 e F12, que diferenciavam os álcoois graxos em sua cadeia carbônica, mas que continham o tensoativo catiônico beheniltrimetilamônio em concentrações fixas. A caracterização realizada, através da posição dos picos máximos definidos, de acordo com distância entre os objetos espalhadores, tornou possível, através da posição do vetor de

espalhamento ($q_{\text{máx}}$), o emprego da relação $d=2\pi/q_{\text{máx}}$, obtendo a correlação entre as distâncias dos objetos espalhadores $d_1/d_2=2$ e $d_3/d_1=3$, revelando uma periodicidade equivalente ao arranjo líquido cristalino da fase lamelar (Figura 12)

Figura 12: Caracterização de sistemas líquidos cristalinos por SAXS das formulações de condicionadores capilares (Grupo 3)

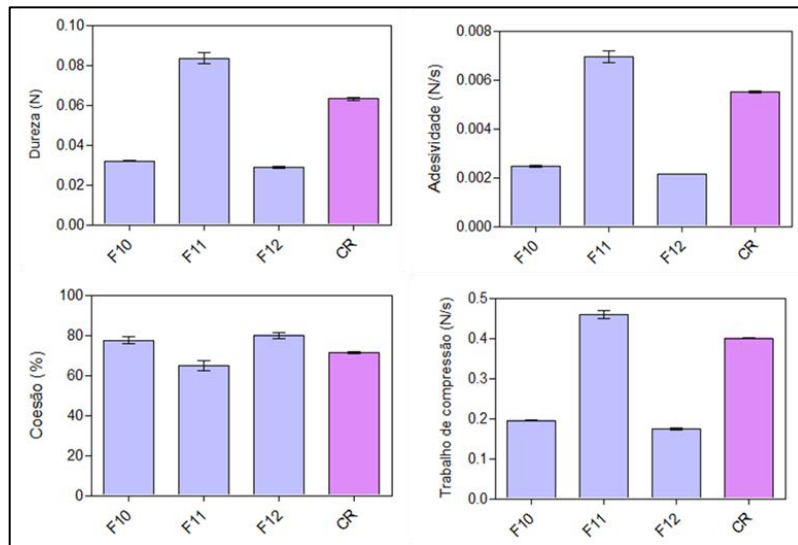


Fonte: próprio autor, 2015.

4.4.4. Análise de Perfil de Textura (TPA)

A análise de perfil de textura representada pela Figura 13 compara as formulações F10, F11, F12 e CR, nos parâmetros dureza (N), adesividade (N/s), trabalho de compressão (N/s) e coesão (%).

Figura 13: Análise do Perfil de Textura das Formulações F10, F11 e Controle (Grupo 3)



Fonte: próprio autor, 2015.

Avaliando a TPA, foi observado que a formulação F11 difere das demais relacionadas à presença de sistemas líquidos cristalinos e da formulação controle. Esta formulação possui altos valores para dureza, adesividade e compressão, sugerindo uma estruturação mais rígida.

A coesividade, frente às demais formulações, apresentou-se em menores valores, mostrando-se mais susceptível à quebra de interações. Tal comportamento, pode estar atrelado à combinação da cadeia graxa longa (18C – stearyl alcohol) com a cadeia longa do tensoativo catiônico (22C – behenyl trimethyl ammonium).

4.5. Grupo 4 – Ceras auto emulsionantes

4.5.1. Desenvolvimento de formulações

A formulação F13 (Tabela 6) formulada com cera autoemulsionante catiônica, composta por cloreto de berreniltrimetilamônio, álcool cetosteárilico e *Astrocaryum sp* que justifica sua presença devido à composição diferenciada em ácidos graxos láurico (C12) e mirístico (C14), são capazes de auxiliar nas características sensoriais e de hidratação do produto final

(CHEMYUNION, 2015). Acrescentou-se à formulação umectante, conservantes, água e ácido cítrico.

Tabela 6 Composição das formulações F13 e F14 de condicionadores capilares (Grupo 4)

Componentes	F13	F14
Hidragloss® Quat C22	5	-
Incroquat™ Behenyl TMS	-	5
Glycerin	3	3
Chemynol	0,35	0,35
EDTA Na	0,05	0,05
Citric acid q.s.pH 4,0	Sim	Sim

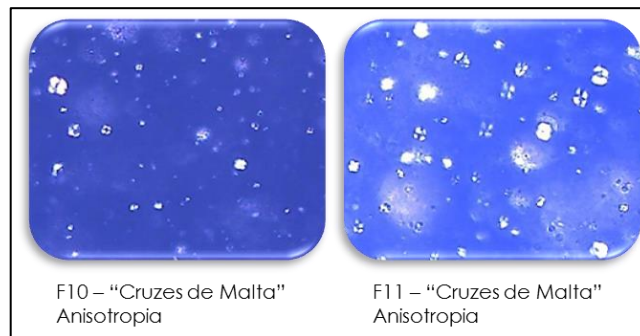
Fonte: próprio autor, 2015.

A formulação F14 (Tabela 6) é uma cera autoemulsionante catiônica composta por álcool cetosteárilico e pelo tensoativo catiônico metossulfato de behentrimônio. Esta formulação teve o acréscimo de umectante, conservantes, água e ácido cítrico.

4.5.2. Microscopia de Luz Polarizada (MLP)

O uso da microscopia de luz polarizada auxilia como técnica inicial, simples e rápida para identificação de arranjos líquidos cristalinos, classificando-os em anisotrópicos ou isotrópicos. As estruturas anisotrópicas são capazes de desviar o plano de luz incidente, que acontece em arranjos lamelares e hexagonais, e se não houver desvio de luz, é caracterizado como arranjo cúbico. Após a avaliação da MLP, pode-se avançar para a técnica de espalhamento de Raios-X a baixo ângulo (SAXS) que fará a confirmação mais detalhada da classificação estrutural (CHORILLI, 2009).

Figura 14: Fotomicrografia representativa de comportamentos anisotrópicos das formulações contendo ceras autoemulsionáveis catiônicas (Grupo 4)



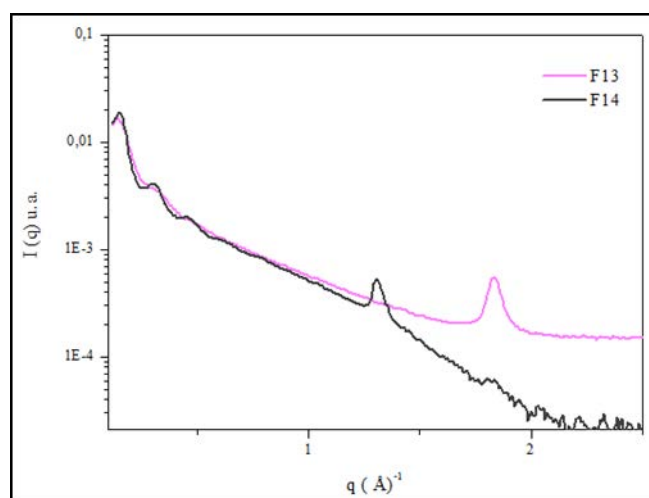
Fonte: próprio autor, 2015.

A representação da fotomicrografia das formulações F13 e F14 foram positivas para o aparecimento de estruturas anisotrópicas, em forma de “cruz de Malta” (Figura 14).

4.5.3. Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo

A formulação F13, composta por uma cera autoemulsionável de derivação de behenil, apresentou na MLP, aparência anisotrópica com a presença das “cruzes de malta” na estrutura, em grandes proporções. Entretanto, na técnica confirmatória de SAXS, a relação $d=2\pi/q_{\text{máx}}$ não pode ser empregada porque não houve o aparecimento de periodicidade entre os picos característico das estruturas até então estudadas (Figura 15).

Figura 15: Caracterização de sistemas líquidos cristalinos por SAXS das formulações de condicionadores capilares (Grupo 4)



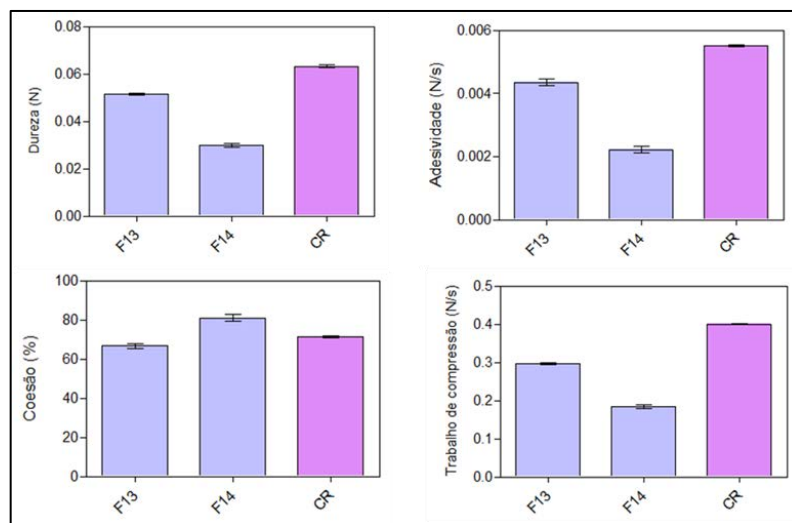
Fonte: próprio autor, 2015.

A formulação F14, também composta de cera autoemulsionável catiônica, quando submetida à técnica de SAXS mostrou-se positiva para a presença de sistemas líquidos cristalinos, devido à presença dos picos característicos de estruturas lamelares (Figura 15)

4.5.4. Análise de Perfil de Textura

Comparando-se as formulações F13, F14 e CR em relação à dureza, adesividade, coesão e trabalho de compressão, observamos que a formulação de estrutura líquida cristalina (F14) apresentou menores valores em relação à F13, não quantificada para presença de cristais líquidos segundo SAXS. Tal fato, está relacionado à estruturação menos rígida característica do tipo de sistema lamelar. Quanto menos rígido, maior a força necessária para compressão.

Figura 16: Análise do Perfil de Textura das Formulações F13, F14 e Controle (Grupo 4)



Fonte: próprio autor, 2015.

A coesividade das formulações F14 e F15, onde os cristais líquidos lamelares estão presentes, apresentaram-se mais elevadas comparativamente à formulação controle (CR), demonstrando serem altamente coesas, ou seja, a quebra destas interações é altamente dificultada.

5. CONCLUSÃO

As formulações do Grupo 1, contendo SPDA e ácido láctico, quando extrapolaram os limites de concentração do protonador foram observados redução quantitativa na MLP para o aparecimento das estruturas de “cruz de malta”, quando comparadas às formulações que continham baixas concentrações do protonador. Portanto, a alta concentração do ácido láctico pode influenciar na formação dos cristais.

O aumento das cadeias carbônicas no álcool graxo de cadeia longa combinado ao tensoativo behenil, também de cadeia longa, pode influenciar no perfil de textura da formulação.

A presença das possíveis estruturas líquidas cristalinas avaliadas pela MLP foram posteriormente caracterizadas pela análise de SAXS. Análises do perfil de textura das formulações, a fim de verificar a influência destes cristais no aspecto estrutural e visual dos condicionadores capilares obtidos, foram realizadas, demonstrando que as formulações contendo cristais apresentavam maior dureza, adesividade e compressibilidade quando comparadas a uma estruturação discrepante, como a controle. Com isso, o cristal tipo lamelar oferece estruturação menos rígida e a coesividade alta demonstra que a quebra destas interações são dificultadas.

Portanto, o desenvolvimento e manipulação dos condicionadores capilares com variação das concentrações e/ou os tensoativos catiônicos e as concentrações de álcoois graxos, obteve resultados positivos para a presença de sistemas líquidos cristalinos do tipo lamelar em aproximadamente 93% das estruturas.

6. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE HIGIENE PESSOAL, PERFUMARIA E COSMÉTICOS - ABIHPEC. **Panorama do Setor**. Disponível em: <<https://www.abihpec.org.br/2015/04/panorama-do-setor-2015/>>. Acesso em: 04 set. de 2015.

BECHTOLD, I. H. Cristais líquidos: um sistema complexo de simples aplicação. **Rev. Bras. Ens. Fís.**, v. 27, n. 3, p. 333-342, 2005.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada. RDC Nº211, de 14 de Julho de 2005, Definição e Classificação de Produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes conforme anexos I e II. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 de Julho de 2005. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/dfa9b6804aee482bb7a1bfa337abae9d/Resolu%C3%A7%C3%A3o+RDC+n%C2%BA+211,+de+14+de+julho+de+2005.pdf?MOD=AJPERE>>. Acesso em: 02 set. de 2015.

BRASIL. Ministério da Saúde. Lei nº 9.782, de 26 de Janeiro de 1999. Define o Sistema Nacional de Vigilância Sanitária, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 27 de Janeiro de 1999. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9782.htm>

CHEN, N.; BHUSHAN, B. Atomic force microscopy studies of conditioner thickness distribution and binding interactions on the hair surface. **Journal of microscopy**, v. 221, n. 3, p. 203-215, 2006.

CHORILLI, M. PRESTES, P. S.; RIGON, R. B.; LEONARDI, G. R.; CHIAVACCI, L. A.; SCARPA, M. V. Desenvolvimento de sistemas líquido - cristalinos de co-polímero glicol e poliéter funcional siloxano. **Quim Nova**, v. 32, p. 1036-1040, 2009.

CORREA, M. A. **Cosmetologia ciência e técnica**. 1ªed. São Paulo: Medfarma, 2012: .

CHEMYUNION. Material técnico. **Hidragloss® Quat C22**. Disponível em: <<http://www.chemyunion.com.br/ing/produto.aspx?M=1&F=2&S=61&C=0&ProdutoID=40204>> Acesso em: 23 set. de 2015.

ELLIS, Frances et al. **Hair treatment compositions**. U.S. Patent n. 6,432,420, 13 ago. 2002.

FIGUEIREDO NETO, A. M., SALINAS, S. R. The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: phase transitions and structural properties. New York: **Oxford University Press**, 2005.

HYDE, S. T. Identification of lyotropic liquid crystalline mesophases. In: HOLMBERG, K. **Handbook of applied surface and colloid chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 2001, cap. 16, p. 299-332, 2001.

JONES, David S.; WOOLFSON, A. David; BROWN, Andrew F. Textural, viscoelastic and mucoadhesive properties of pharmaceutical gels composed of cellulose polymers. **International journal of pharmaceutics**, v. 151, n. 2, p. 223-233, 1997.

KLEIN, Traudi. **Desenvolvimento de sistemas nanoestruturados estabilizados com álcool cetílico etoxilado e propoxilado contendo fluconazol potencialmente ativo contra esporotricose**. 2007. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista.

LEONARDI, Gislaine Ricci. **Cosmetologia aplicada**. São Paulo: Medfarma, 2004.

LUZ, Gabriela Marielli. **Desenvolvimento de sistemas nanoestruturados estabilizados com álcool cetílico etoxilado e propoxilado para administração cutânea**. 2011. Tese de Conclusão de Curso. Universidade Estadual Paulista.

MAGNANI, C. **Desenvolvimento e estabilidade de formulações semissólidas contendo extratos de soja (*Glycine max (L) Merr*)**. 2011. Tese de Conclusão de Curso. Universidade Estadual Paulista.

MORAIS, Gilsane Garcia. **Desenvolvimento e avaliação da estabilidade de emulsões O/A com cristais líquidos acrescidas de xantina para tratamento da hidrolipodistrofia ginóide (celulite)**. 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

OYAFUSO, Márcia Helena. **Desenvolvimento e caracterização de sistemas micro e nanoestruturados para a administração cutânea de acetato de dexametasona**. 2012. 87 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista.

PRISTA, L.N., ALVES, A.C. **Técnica farmacêutica e farmácia galênica**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, v.2-3, 1996.

REICH, C.; SU, D.; KOZUBAL, C.; Lu, Z. Hair conditioners. In: Barel, O. A.; Paye, M.; Maichbach, H.I. **Handbook of Cosmetic Science and Tchnology**. New York: Informa healthcare, 2009. p. 687-703.

RISSI, N. C. **Correlação entre estrutura e propriedades de sistemas líquidos cristalinos para liberação prolongada de fármacos**. 2013. 125f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista.

ROBBINS, C. R. **Chemical and Physical Behavior of Human Hair**. 3^aed. New York: Springer-Verlag, 1994:343.

TAMBURIC, S.; CRAIG, D. Q. M. **An investigation into the rheological, dielectric and mucoadhesive properties of poly (acrylic acid) gel systems**, Journal of Controlled Release, v. 37, p. 59-68, 1995.

URBAN, M. C. C. **Desenvolvimento de Sistemas de Liberação Micro e Nanoestruturados para Administração Cutânea do Acetato de Dexametasona**. Araraquara, 2004. 136p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista.

YARIV, D.; EFRAT, R.; LIBSTER, D.; ASERIN, A.; GARTI, N. In vitro permeation of diclofenac salts from lyotropic liquid crystalline systems. **Colloid. Surface B**, v. 78, p. 185–192, 2010.

ZHANG, J.; DONG, B.; ZHENG, L.; LI, N.; LI, X. Lyotropic liquid crystalline phases formed in ternary mixtures of 1-cetyl-3-methylimidazolium bromide/*p*-xylene/water: A SAXS, POM, and rheology study. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 321, p. 159–165, 2008.

Dados Finais

Araraquara, de janeiro de 2015.

Gisele Corcino de Souza

De acordo,

Prof. Dr. Marcos Antonio Corrêa