



Joana Nogueira Lagarinhos

Desenvolvimento e caracterização de novas formulações para aplicação em bio-shampoos

Mestrado em Química

Departamento de Química

FCTUC

Novembro 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Joana Nogueira Lagarinhos

**DESENVOLVIMENTO E
CARACTERIZAÇÃO DE NOVAS
FORMULAÇÕES PARA APLICAÇÃO EM
BIO-SHAMPOOS**

Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química,

Área de especialização em Química Avançada e Industrial

Doutor Filipe Antunes

Novembro 2016

Universidade de Coimbra

*The most beautiful thing
we can experience is the mysterious.
This is the source of all true
art and science.*

Albert Einstein

Agradecimentos

Chegado o fim desta etapa, de diversas formas, foram várias as pessoas que contribuíram para o meu sucesso ao longo deste percurso. Este espaço é inteiramente dedicado a todos aqueles que contribuíram para que isto fosse possível. A todos eles deixo aqui o meu sincero agradecimento.

Ao Doutor Filipe Antunes, meu orientador de estágio, um agradecimento especial pela oportunidade de realizar este trabalho, pelo voto de confiança depositado, pela amizade e compreensão, por todos os conhecimentos e por todo o apoio e disponibilidade demonstradas.

Ao Doutor Luís Alves, obrigada pela paciência e pela disponibilidade constante em ajudar, por todos os conhecimentos transmitidos e por todo o apoio ao longo deste trabalho.

À Solange Magalhães, pelo incansável apoio, palavras não chegam para agradecer toda a contribuição e ajuda neste trabalho. Mais do que agradecer por toda a ajuda e confiança, tenho que agradecer pelo apoio incondicional e incentivo.

À *Greendet*, Lda., que em parceria com o grupo *Colling*, desenvolveu a ideia que deu origem a este projeto.

Ao grupo *Colling*, que me acolheu e proporcionou todas as condições necessárias para a realização deste trabalho. Em especial à Elodie e à Andreia por toda a partilha de conhecimentos, pela amizade e por tornarem sempre o trabalho de laboratório mais animado.

Às minhas amigas Ângela, Lúzia, Catarina e Nélia pela amizade verdadeira, ajuda e presença constante neste percurso. Sem vocês não teria sido a mesma coisa.

A todos os meus amigos, por estarem sempre comigo nos bons e nos maus momentos, por não me deixarem baixar os braços e por me incentivarem sempre a continuar. Obrigada pela boa disposição, compreensão, paciência e pelas palavras de apreço sempre presentes. Ocupam um lugar importante no meu coração.

Ao Leandro Lourenço, pelo apoio em todos os momentos, por todo o amor, ajuda, e, acima de tudo pela compreensão nos momentos mais difíceis. Pela infinita paciência e sobretudo por teres sido a peça fundamental. Obrigada por tudo e um abraço apertado.

À minha Mãe, ao meu Pai e à minha Irmã, por todos os esforços que fizeram para que eu pudesse chegar até aqui. Simples palavras não chegam para vos agradecer tudo aquilo que fizeram e fazem por mim. Obrigada pelo carinho, pela educação e pelos valores transmitidos que fazem de mim a pessoa que sou hoje.

A Ti Coimbra, com um sentimento de saudade e recordações, dou por mim a sentir que o tempo realmente voou. Levo daqui 6 anos de memórias, as mais belas da minha vida.

Resumo

O interesse despertado pelo consumo de produtos denominados “green” tem crescido exponencialmente e no que diz respeito aos bio-shampoos também não é exceção. Devido à escassez deste tipo de produtos no mercado, existe uma forte necessidade de estudar novos produtos de higiene e limpeza que sejam menos agressivos para o animal e para o meio ambiente, em que a sua formulação é maioritariamente composta por produtos ecológicos. A formulação destes novos produtos (bio-shampoos) implica a ausência de químicos ou agrotóxicos, que sejam amigos do ambiente e uma alternativa sustentável aos shampoos convencionais. Assim, a presente dissertação de mestrado visa o desenvolvimento de uma nova formulação de shampoos de origem natural no grupo de investigação de Coloides, por incorporação de biotensioativos e polímeros, cumprindo a legislação em vigor para os shampoos de origem natural, nomeadamente o regulamento Europeu CE 834/2007 para obtenção da certificação por parte da entidade Ecocert.

Neste trabalho foi efetuado um estudo preliminar da grande diversidade de shampoos, atualmente disponíveis no mercado, para perceber as características do produto no enquadramento do setor comercial. Esta análise prévia baseou-se na caracterização de alguns parâmetros físico-químicos dos produtos, como a determinação de pH, tensão superficial, quantidade de extrato seco, quantidade de água, viscosidade, SEM e DLS. Estes parâmetros foram essenciais para compreender o efeito dos shampoos sobre a superfície/morfologia do pelo de cão. Após este estudo, procedeu-se à elaboração de uma nova formulação de shampoo de origem natural, biodegradável, e mais eficiente, através da otimização dos vários parâmetros mencionados.

Foram elaboradas e ajustadas diferentes formulações de shampoo, seguindo rigidamente as normas da legislação atual, em que os resultados obtidos demonstram que a substituição dos tensioativos sintéticos por tensioativos de origem natural não afeta a eficiência do produto final. Assim, o novo shampoo de origem natural, desenvolvido com propriedades biodegradáveis, não prejudiciais ao animal, amigo do ambiente, eficiente na limpeza/higienização do pelo do cão pode ser uma alternativa bastante competitiva e apelativa para o mercado dos shampoos para canídeos.

Abstract

The interest generated by the consumption of products called "green" has grown exponentially and with regard to bioorganic shampoos also is not an exception. Due to the lack of this products type on the market, there is a strong motivation to study new hygiene and cleaning products which are less harmful to the animal and to the environment, wherein the formulation is widely composed of organic products. The formulation of these new products (bio-shampoo) implies the absence of chemicals or agrochemicals, which are environmentally friendly and sustainable alternative to the conventional shampoos. Thus, this dissertation aims to develop a new formulation of bioorganic shampoos in the Colloids research group, by incorporation of biosurfactants and polymers, complying the current legislation for organic shampoos, namely the European Regulation EC 834/2007 to obtain certification by the Ecocert organization.

In this work was made a preliminary study of a wide range of shampoos currently available in the market to understand the product features in the framework of the commercial area. This preliminary analysis was based on the characterization of some physico-chemical parameters of the products, such as the determination of pH, surface strain, amount of dry extract, amount of water, viscosity, SEM and DLS. These parameters are essential to understand the effect of shampoos on the surface/morphology of the dog hair. After this study, it was preceded to the development of a new bioorganic shampoo formulation, biodegradable, and more efficient by optimizing the various parameters mentioned.

They have been prepared different shampoo formulations, strictly following the rules of the current legislation, in which the obtained results show that the substitution of synthetic surfactants by organic surfactants does not affect the final product efficiency. Thus, the new developed organic shampoo with biodegradable properties, harmfulness to the animal; environmentally friendly, efficient in the cleaning/hygienization hair dog, can be a very competitive and attractive alternative for the market of canid shampoos.

Índice

Abreviaturas	xi
1 Introdução	1
1.1. Shampoo - Abordagem histórica	2
1.2. Química-física dos shampoos e ajuste às propriedades da pele	3
1.3. O shampoo e os seus principais constituintes	5
1.4. Tensioativos	5
1.4.1. Agregação de tensioativos	10
1.4.2. Microemulsões	12
1.4.3. Diagramas de fase	15
1.5. Polímeros	18
1.6. Interação entre tensioativos e polímeros	20
2 Experimental	25
2.1. Materiais	25
2.1.1. Tensioativos	25
2.1.2. Polímeros	26
2.1.3. Pelo animal	26
2.1.4. Bases	27
2.1.5. Sais	27
2.1.6. Ácidos	27
2.2. Métodos de caracterização das amostras	27
2.2.1. Determinação percentual do extrato seco	28
2.2.2. Determinação do volume de espuma	28
2.2.3. Emulsificação	28
2.2.4. Análise da estabilidade	29
2.3. Técnicas complementares de caracterização das amostras	30
2.3.1. Determinação da quantidade de água: Método de Karl Fischer	30
2.3.2. Tensão superficial	31
2.3.3. Reologia	33

2.3.4.	Microscopia Eletrônica de Varrimento acoplada com espectroscopia de raio X.....	34
2.3.5.	Dispersão Dinâmica de Luz.....	36
2.3.6.	Potencial Zeta.....	36
2.3.7.	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada 37	
3	Resultados e Discussão.....	41
3.1.	Shampoos existentes no mercado	41
3.1.1.	Análise de parâmetros físico-químicos	42
3.1.2.	Análise do extrato seco e da quantidade de água.....	43
3.1.3.	Análise da quantidade de espuma.....	44
3.1.4.	Teste de Emulsificação	45
3.1.5.	Análise Reológica	46
3.1.6.	Teste de dispersão dinâmica de luz.....	47
3.1.7.	Análise da morfologia do pelo animal por SEM-EDS.....	48
3.2.	Desenvolvimento de uma formulação sintética	51
3.2.1.	Análise de parâmetros físico-químicos	53
3.2.2.	Análise da quantidade de espuma.....	53
3.2.3.	Teste de Emulsificação	54
3.2.4.	Análise Reológica	55
3.2.5.	Teste de dispersão dinâmica de luz.....	55
3.2.6.	Análise da morfologia do pelo animal por SEM.....	58
3.3.	Estudo reológico dos tensioativos em estudo.....	59
3.4.	Otimização da formulação do shampoo	60
3.4.1.	Análise da quantidade de espuma.....	62
3.4.2.	Teste de dispersão dinâmica de luz.....	63
3.4.3.	Análise da morfologia do pelo animal por SEM.....	63
3.5.	Estudo reológico dos polímeros: Goma xantana e goma jaguar.....	65
3.6.	Otimização da formulação com polímeros.....	67
3.6.1.	Análise da quantidade de espuma.....	68
3.6.2.	Teste de Dispersão dinâmica de luz.....	69
3.6.3.	Análise da morfologia do pelo animal por SEM.....	71
3.7.	Estudo do Amisoft CS-22	72

3.7.1.	Espetros de FTIR-ATR	72
3.7.2.	Potencial Zeta	73
3.7.3.	Análise Reológica	74
3.7.4.	Teste de dispersão dinâmica de luz	75
3.7.5.	Amisoft CS-22 na presença de APG	77
3.8.	Substituição do SLES por Amisoft CS-22	78
3.8.1.	Análise da quantidade de espuma.....	79
3.8.2.	Teste de emulsificação.....	80
3.8.3.	Análise reológica	80
3.8.4.	Teste de dispersão dinâmica de luz	81
3.9.	Formulação final de shampoo de origem natural	83
3.9.1.	Teste emulsificação.....	83
3.9.2.	Testes de dispersão dinâmica de luz	84
3.9.3.	Análise Reológica	85
3.9.4.	Imagens da morfologia do pelo animal por SEM-EDS	86
4	Conclusões.....	95
5	Bibliografia	99
6	Anexos.....	109

Abreviaturas

W/O	Água em óleo do inglês <i>water in oil</i>
APG	Alquil poliglicosídeo do inglês <i>Alkyl polyglycosides</i>
AT	Altura Total
CAC	Concentração de agregação crítica do inglês <i>Critical aggregation concentration</i>
CE	Camada Emulsificada
CMC	Concentração micelar crítica do inglês <i>Critical micelle concentration</i>
CPP	Parâmetro crítico de empacotamento do inglês <i>Critical packing parameter</i>
DLS	Dispersão dinâmica de luz do inglês <i>Dynamic light scattering</i>
ER	Elétrões reto-difundidos do inglês <i>Retro-diffused electron</i>
FTIR-ATR	Espetroscopia de infravermelho com transformada de Fourier de refletância total atenuada do inglês <i>Fourier transform infrared with attenuated total reflectance</i>
IE	Índice de Emulsificação
LD ₅₀	Dose Letal Mediana do inglês <i>Median Lethal Dose</i>
PVC	Policloreto de vinilo do inglês <i>polyvinyl chloride</i>
SLES	Lauril éter sulfato de sódio do inglês <i>Sodium Lauryl Ether Sulphate</i>
O/W	Óleo em água do inglês <i>oil in water</i>
EO	Óxido de etileno do inglês <i>ethylene oxide</i>
SEM-EDS	Microscopia eletrônica de varrimento acoplada com espectroscopia de raio X por dispersão de energia do inglês <i>Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy</i>

Capítulo 1

1 Introdução

Atualmente a constante modernização dos mercados juntamente com a tecnologia obriga a que os mercados se adequem às necessidades da sociedade e a uma mudança essencial no acompanhamento de todos os avanços tecnológicos devido a uma maior exigência do consumidor. Neste sentido, as empresas ajustam-se cada vez mais à necessidade de criar novos produtos e novas marcas que satisfaçam o seu público-alvo.

Os consumidores atuais são extremamente exigentes procurando ter grande informação e conhecimento do produto através de folhetos, revistas, jornais e, principalmente, das tecnologias vigentes, à qual conseguem ter acesso a qualquer tipo de informação.¹ Num período curto de tempo têm acesso a informação sobre a qualidade do produto, marca, postos de venda, preços concorrentes da mesma marca e/ou também de outros produtos idênticos ou similares. As empresas procuram assim desenvolver novos produtos mais atrativos e com características singulares, de forma a despertar a curiosidade de experimentar o produto oferecendo ao cliente algo útil que se ajusta à sua necessidade de consumo.²

Os mercados empresariais têm-se desenvolvido não só para o consumo humano direto mas também para áreas periféricas e bastante abrangentes como é o caso dos produtos para os animais de estimação. A relação entre o Homem e o animal de estimação é muito antiga, e nas últimas décadas este relacionamento tem vindo a aumentar significativamente, levando o Homem a ter cada vez mais cuidados na alimentação animal, vestuário, cuidado estético, cuidados médicos do animal no veterinário, e na importante higienização e essencial limpeza para com o seu animal de estimação.³

Deste modo, o foco do consumo de produtos de higiene e limpeza animal tem vindo a aumentar de forma exponencial e abrangente para diferentes tipos de animal e com este aumento crescem os problemas referentes às matérias-primas, resíduos e a sua eliminação para o meio ambiente. Isto porque a capacidade de um ecossistema absorver e degradar certos materiais é limitada.

Atendendo a todos estes fatores prejudiciais do meio ambiente, existe uma tendência para a substituição dos produtos sintéticos pelos produtos de origem natural com propriedades biodegradáveis. Nos últimos anos, a procura de produtos de origem natural sofreram uma forte expansão a nível mundial, levando a que atualmente a produção deste tipo de produtos seja cada vez maior.⁴

Surge então uma mudança nos hábitos de vida das pessoas, pois cada vez mais procuram produtos de origem natural, ou seja, aqueles que são produzidos de forma totalmente sustentável, desde o cultivo da matéria-prima, do seu fabrico, até à sua comercialização.

No seguimento das alterações dos produtos sintéticos para produtos de origem natural têm-se procurado formular novos materiais biológicos capazes de serem eficientes e sustentáveis nos vários e diversificados setores comerciais de consumo humano e animal. Com efeito, estas boas práticas ambientais têm vindo a ser incentivadas pela União Europeia⁵ e também por outras potências industriais mundiais, sendo responsáveis por uma mudança de comportamento tanto dos consumidores como das empresas.⁶

Na presente dissertação de mestrado será abordada a importância dos produtos ecológicos recorrendo a materiais de origem natural dando ênfase à temática da formulação e uso de shampoos para aplicação na higienização animal.

Salienta-se de seguida uma breve nota história desta grande invenção do século XIX ainda que na altura tivessem sido usados materiais sintéticos.

1.1. Shampoo - Abordagem histórica

A palavra Shampoo estima-se que seja proveniente de um modismo indiano presente na Inglaterra, pois “shampoo” veio do hindu “champo”, que significa “massagear”.⁷ No entanto, antes da sua utilização pelas sociedades, a água foi a primeira substância utilizada pelo Homem com a função de “lavar”, mas desde muito cedo que as civilizações mais antigas perceberam que a água não tinha qualquer efeito para a remoção de algumas sujidades. A água assumiu um importante papel como substância polar usada como solvente idealmente para substâncias também elas polares e que desde há vários anos tem vindo a estar presente em produtos que facilitam e melhoram o processo de limpeza.⁸

Até cerca de 1890, as pessoas lavavam o cabelo com a mesma barra de sabonete que utilizavam para tomar banho e só a partir desta data surgiu na Alemanha uma mistura líquida criada de propósito para lavar o cabelo. Inicialmente, o shampoo era feito dissolvendo sabão em pó em água a ferver e deitando ervas como aromatizantes. A primeira pessoa a fazer esta mistura foi um senhor chamado Keyser Herbert. No entanto, o shampoo só começou a ser produzido industrialmente e em escala no início do século XX. Após a Primeira Guerra Mundial, em 1930, o americano John Greg foi o primeiro a produzir produtos para o cabelo com Shampoos feitos à base de produtos sintéticos criando um para cabelos secos e outro para cabelos oleosos.⁹ O shampoo é o produto cosmético mais utilizado para a limpeza do cabelo através da higienização da fibra capilar e do couro cabeludo, assim como também é exponencialmente usado na limpeza do pelo animal. No caso do shampoo animal, a sua principal função é remover a oleosidade e resíduos acumulados deixando o pelo limpo e num estado/aspecto saudável.

Um shampoo animal é formado por agentes aniónicos sintéticos mas o seu uso recorrente acaba por deixar o pelo animal ressequido, podendo levar à irritação capilar do pelo ou mesmo ocular

do animal. Deste modo, alguns shampoos já incluem agentes anfotéricos ou não iônicos, menos irritantes dermatologicamente. Contudo, existe indubitavelmente a necessidade de estudar a formulação de um novo produto, totalmente inovador, que para além de não ser agressivo para o animal, seja proveniente de matérias-primas de origem natural e tenha reduzido impacto ambiental através da sua biodegradabilidade. Para além disso, deverá ser um produto que potencie um melhor aspeto tanto estético como saudável.

1.2. Química-física dos shampoos e ajuste às propriedades da pele

A pele é o órgão que reveste, praticamente, toda a superfície do corpo, constituindo uma barreira defensiva e reguladora, assegurando as trocas entre o meio interno e o meio externo do organismo de modo controlado. É um órgão vital e complexo, com capacidade de se regenerar completamente, a cada três ou quatro anos.¹⁰ A pele humana difere da pele animal tendo uma constituição fisiológica distinta implicando o ajuste apropriado de produtos/shampoos ecológicos ajustados à sua anatomia animal. No presente estudo será abordado a formulação e uso de bio-shampoos animal, nomeadamente na pele e no pelo do animal doméstico mais popular do mundo: o cão.

A pele do cão é diferente da humana (Figura 1.1), uma vez que é mais fina (a epiderme é composta por 3 a 5 camadas celulares, enquanto que a pele humana é composta por 10 a 15 camadas celulares), apresentam um pH distinto (no caso da pele canina o pH é aproximadamente de 5,5 a 6,5, enquanto que o pH da pele humana é aproximadamente 7)¹¹ e conseqüentemente acabam por sofrer um maior número de infeções.³ A superfície cutânea animal é o habitat natural de microrganismos muito diversificados, que sobrevivem e proliferam na pele sem provocar qualquer sinal de doença, desde que esteja em equilíbrio com o hospedeiro. A pele é constantemente exposta e agredida por uma vasta variedade de microrganismos potencialmente patogénicos provenientes do ambiente, de outros animais, dos próprios donos ou até das próprias excreções.¹²

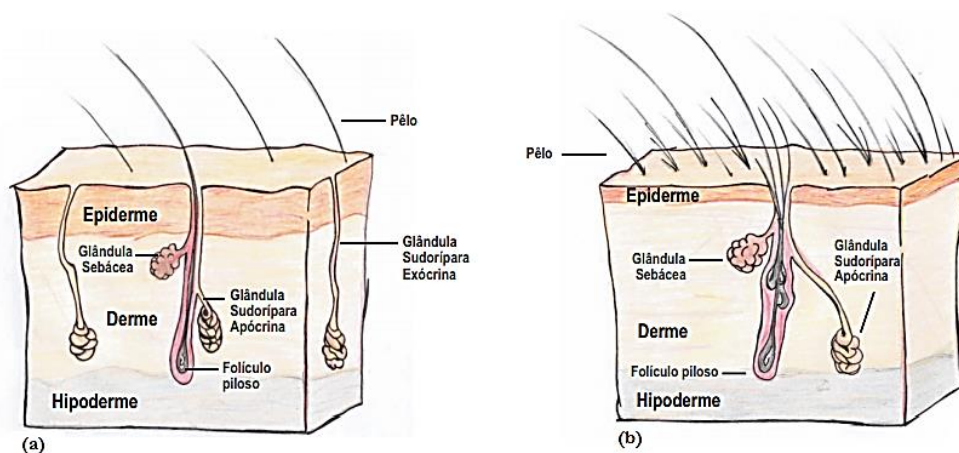


Figura 1.1 Representação de: a) pele humana e b) pele canina.¹³

Para se proteger, a pele possui vários mecanismos de defesa físicos, químicos, imunológicos e microbiológicos, e é constituída por duas camadas: a epiderme e a derme. Em contiguidade, a hipoderme é responsável pela ligação da pele com os tecidos subjacentes. A epiderme é constantemente submetida a diferentes agressões físicas, químicas e microbiológicas, das quais se protege através de diversos mecanismos de defesa: os pelos que a recobrem, as células queratinizadas do estrato córneo, a descamação epitelial, o suor e as glândulas sebáceas.^{3,14}

Os cães praticamente não suam e apresentam uma secreção sebácea muito importante para o equilíbrio da sua pele, o que contribui para o controlo da flora bacteriana e para uma boa hidratação. A pele do cão é maioritariamente provida de pelo, que tem como principal função proteger uma fina camada de pele não só das condições poluentes ambientais, como de outros agentes a que esteja sujeito.¹⁵

O pelo é um filamento flexível e elástico que cresce a partir dos folículos e é constituído pela haste (parte que sobressai da pele) e pela raiz (porção interna). O padrão de crescimento do pelo varia de acordo com a espécie animal, que pode ser influenciado por fatores endógenos e exógenos. O mesmo animal pode apresentar regiões com diferentes velocidades de crescimento do pelo.¹³

O pelo do cão é constituído por queratina (~80%), uma proteína rica em aminoácidos, lípidos (~5%), água (12%) e outros elementos (cálcio, zinco, ferro, cobre, iodo, magnésio e silício) responsáveis por manter a vitalidade do pelo,^{16,17} no entanto este está sujeito ao desgaste quotidiano, devido à sua escovagem regular, produtos de higiene e lavagem inapropriados ou até mesmo pela ação das condições meteorológicas do meio ambiente – sujeito a temperaturas elevadas devido à exposição solar, a chuvas ácidas devido à poluição atmosférica ou mesmo vento essencialmente devido a elevados fluxos de ar.¹⁷ Como tal, será dado ênfase a elaboração de um bio-shampoo que possa minimizar todos estes fatores previamente mencionados para que o pelo animal se mantenha saudável.

1.3. O shampoo e os seus principais constituintes

Uma enorme variedade de detergentes tem vindo a surgir exponencialmente no mercado, desde produtos para a limpeza de roupas, superfícies, produtos de limpeza/higiene pessoal (cabelo, corpo, rosto), assim como também outros produtos para animais domésticos.¹⁸

Cada um destes produtos possui uma constituição específica apropriada aos objetivos de remoção de oleosidade e sujidade, sendo que um detergente ou shampoo apresenta como principal matéria-prima, além de água, os tensoativos. A sua função é compartimentar as impurezas e sujidades que não se dissolvem em água, aprisionando-as e removendo-as. Os tensoativos podem ser de natureza catiónica, aniónica, não-iónica, anfotérica ou zwitteriónica. Estes tensoativos apresentam diferentes propriedades de detergência tendo a capacidade de remover a gordura depositada na raiz e haste do pelo.

Os shampoos, além dos tensoativos, contêm conservantes, aromatizantes e corantes, bem como sequestrantes (fosfatos, fosfonatos, etc., para permitirem efeito quelante para remoção de sais multivalentes que interferem com a eficiência dos tensoativos), eletrólitos (sais monovalentes que permitem alterar as estruturas auto-agregadas dos tensoativos iónicos), opacificantes e estabilizadores de espuma. Estes componentes melhoram o desempenho dos shampoos e o aspeto estético do pelo animal, assegurando a eficiência do produto final e garantindo maior aceitabilidade por parte do consumidor. Nestes produtos também podem ser adicionados à sua formulação determinados compostos com atividade direcionada para tratamentos de problemas específicos, isto é, compostos que são incorporados nas formulações consoante a ação desejada: anti-inflamatória, antisséptica e/ou anticaspa.¹⁹

Para perceber como funciona um shampoo deve-se analisar detalhadamente os principais compostos químicos que o constituem.

1.4. Tensioativos

Os tensoativos são moléculas que possuem atividade detergente diminuindo a tensão superficial da água e com capacidade de auto-agregação para facilitar a remoção da sujidade – princípio da detergência.²⁰ Atualmente é comum usar uma combinação/mistura de vários tensoativos com diferentes propriedades, de modo a diminuir a concentração micelar crítica (CMC) e geometria e, com isso, melhorar o processo de remoção do tipo de sujidade.²¹

Para que um tensoativo seja considerado adequado à formulação de um shampoo, tem que satisfazer certos requisitos: permitir uma distribuição fácil do produto sobre a superfície a aplicar (pelo), facilidade de remoção pela água, não ser irritante para a pele, compatível com os restantes componentes

da formulação; não ser tóxico nem ter um odor muito acentuado; boa detergência, produzir uma quantidade de espuma adequada; baixo custo e fácil acessibilidade.

As moléculas de um tensoativo possuem uma cauda hidrofóbica (apolar) e uma cabeça hidrofílica (polar) como se pode observar na figura 1.2.

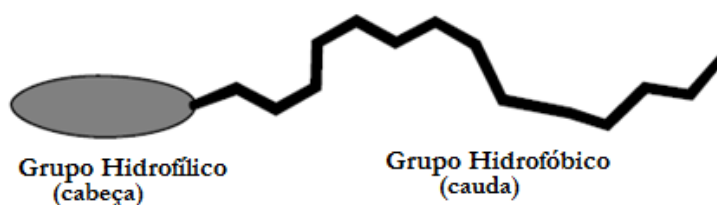


Figura 1.2 Estrutura de um tensoativo: cabeça (polar) e cauda (apolar).²²

A parte apolar é em geral constituída por uma ou mais cadeias de hidrocarbonetos, lineares ou ramificados, possuindo normalmente entre 8 a 18 átomos de carbono. O número de cadeias, comprimento e grau de ramificação, são parâmetros importantes na determinação das propriedades físico-químicas dos tensoativos.^{22,23}

Esta estrutura química apresenta dupla polaridade e interage de modo favorável tanto com moléculas de água como com moléculas não solúveis em água - por exemplo os óleos (Figura 1.3).

Os tensoativos podem ser agrupados em diversas classes, de acordo com a sua função, estrutura e propriedades físico-químicas. De acordo com as características físico-químicas dos tensoativos, estes representam uma classe de compostos bastante versáteis, sendo utilizados como: emulsificantes, agentes de suspensão, dispersão de fases ou inibidores de corrosão em cosméticos, plásticos, indústria petroquímica, extração de metais, entre outras aplicações.²⁴ Os tensoativos têm tendência para adsorver às interfaces (ar-água, óleo-água), às superfícies e em polímeros, produzindo estruturas mais ou menos ordenadas - Figura 1.3.²⁵

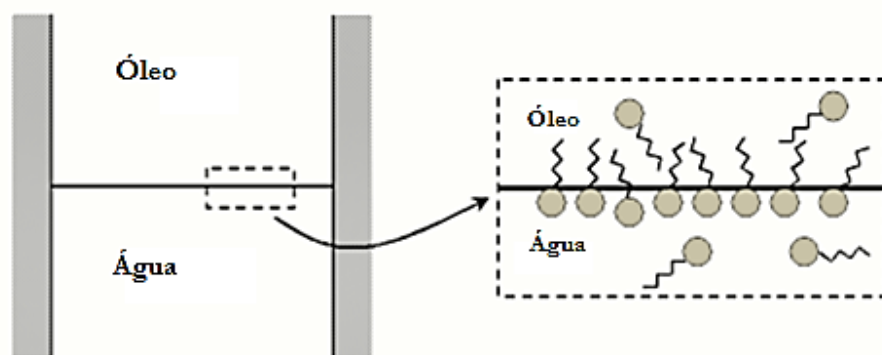


Figura 1.3 Interface óleo-água macroscópica: as moléculas de tensoativo estão em equilíbrio dinâmico.²³

Se classificados segundo a carga do grupo polar, podem ser separados em cinco grupos: aniônicos, catiónicos, não-iônicos, anfotéricos e zwitteriônicos.

Os tensoativos aniônicos fazem parte da classe de tensoativos mais utilizada pela indústria, pois são muito usados nas formulações dos detergentes e são caracterizados por terem uma carga negativa na parte hidrofílica. Esta carga pode ser fornecida por grupos sulfato, sulfonato, carboxilato ou fosfato.²¹

Dentro desta categoria de tensoativos salienta-se o lauril éter sulfato de sódio (SLES), figura 1.4, que mais à frente será alvo de especial atenção na formulação de um novo bio-shampoo nesta dissertação de mestrado. Na sua formulação é importante salientar que para soluções diluídas de tensoativos, estes existem como moléculas individuais em solução mas quando a sua concentração excede um determinado valor, característico para cada tensoativo, denominando-se por concentração micelar crítica (CMC), existem como agregados. Com efeito, as moléculas do tensoativo organizam-se espontaneamente em agregados, que podem ser micelas esféricas ou cilíndricas, vesículas e fases lamelares ou cúbicas, etc.²⁶ O SLES apresenta uma CMC relativamente baixa, elevada solubilidade e um baixo Krafft point (temperatura à qual o tensoativo deixa de ser solúvel em solução aquosa).

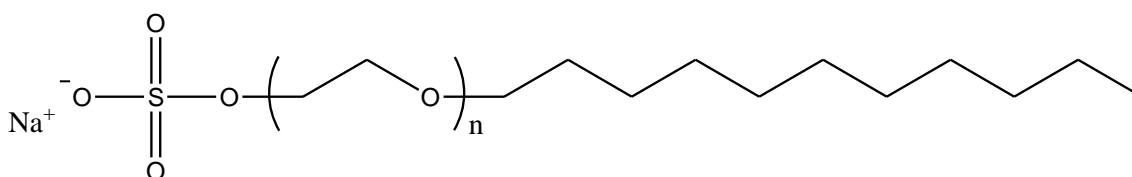


Figura 1.4 Estrutura molecular do Lauril éter sulfato de sódio (SLES).

O SLES é um tensoativo aniônico que possui grupos óxido de etileno (EO) hidrofílicos adjacentes ao grupo sulfato aniônico. O comprimento da cadeia alquílica e a distribuição média do EO são característicos deste tensoativo, uma vez que afeta algumas propriedades físicas, tais como a viscosidade e a solubilidade, assim como as suas funções básicas: humectante, emulsionante, formação de espuma, dispersante e de limpeza em produtos comerciais.²⁷

Outra classe de tensoativos muito comum é a dos tensoativos catiónicos como é o caso do representado na figura 1.5. Estes apresentam carga positiva na parte hidrofílica da molécula que resulta da protonação do átomo de nitrogénio existente na sua estrutura. Os grupos mais comuns neste tipo de tensoativos são os grupos amina e amónio quaternário.²¹

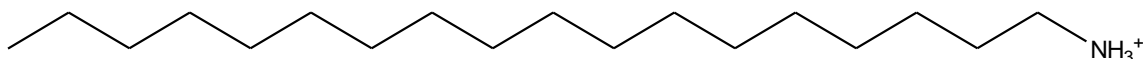


Figura 1.5 Tensioativo catiónico.²²

Na indústria são ainda largamente usados os tensioativos não-iônicos; estes caracterizam-se por não apresentarem qualquer tipo de carga (Figura 1.6). Possuem uma estrutura polar que interage fortemente com a água, através de pontes de hidrogénio, particularmente a baixas temperaturas.²¹

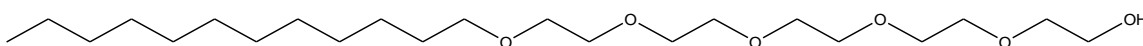


Figura 1.6 Tensioativo não-iônico.²²

As propriedades dos tensioativos à base de EO são fortemente dependentes da temperatura, visto que quando esta aumenta, e contrariamente à maior parte das substâncias, ocorre uma diminuição da solubilidade em solução, levando também a uma diminuição da CMC.

No entanto, existem tensioativos não-iônicos que não são afetados pela temperatura, mantendo a sua solubilidade independentemente da temperatura, como é o caso dos alquil poliglicosídeos (APG), observado na figura 1.7, que também foram tensioativos estudados neste trabalho.

Os APGs são sintetizados pela alquilação de resíduos de glucose de polissacarídeos como o amido e existem num vasto número de possibilidades, devido às diferentes configurações que estas moléculas podem adquirir.⁸ São provenientes de fontes renováveis de matérias-primas, como é o caso do óleo de coco e açúcares. Os APGs possuem uma parte hidrofílica constituída por monómeros de glicose e uma parte hidrofóbica constituída por ácidos gordos derivados dos óleos de coco.

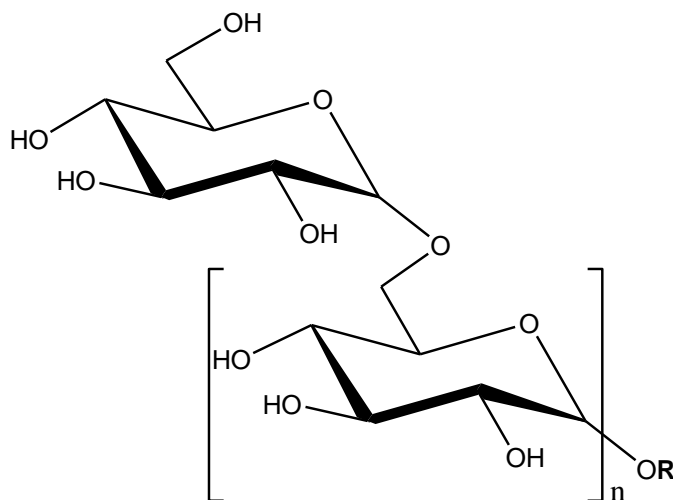


Figura 1.7 Estrutura molecular do APG, sendo “n” o grau de polimerização e R uma cadeia alquílica.²⁸

Fazem parte de uma nova classe de agentes tensioativos utilizados como agentes estabilizantes, espessantes e emulsionantes para produtos de limpeza ou também para produtos alimentares.²⁸ Para além da sua compatibilidade dermatológica, excelente comportamento em interfaces, os APGs apresentam-se como tensioativos de excelente biodegradabilidade²⁹, não tóxicos, amigos do ambiente e com um poder de formação de espuma bastante forte.^{30,31}

Em relação aos tensioativos anfotéricos e zwitteriónicos, são caracterizados por apresentarem uma carga positiva numa parte da molécula e uma carga negativa noutra parte da molécula, com a diferença de que nos primeiros uma das cargas é dependente do pH.^{21,24,32}

A principal característica dos tensioativos anfotéricos centra-se na sua dependência do pH em solução, isto é, em soluções de pH básico, a molécula adquire carga negativa e positiva e comporta-se como um tensioativo não iónico; em soluções de pH ácido a molécula adquire carga positiva e comporta-se como um tensioativo catiónico. Apresentam um ponto isoelétrico, isto é, um pH ao qual apresentam carga nula e neste ponto, apresentam características semelhantes aos tensioativos não-iónicos.²¹

A betaína, também utilizada neste trabalho, é um exemplo de um tensioativo anfotérico (Figura 1.8). A sua carga positiva é constante e encontra-se localizada no átomo de nitrogénio, ao contrário da carga negativa que está presente no grupo carboxilato, podendo portanto variar a carga conforme o pH da solução.⁸

Tem como características ser bastante suave para a pele, apresentando excelentes propriedades dermatológicas, por possuir uma CMC relativamente baixa. É um bom emulsificante e tem capacidade para produzir espuma.³³

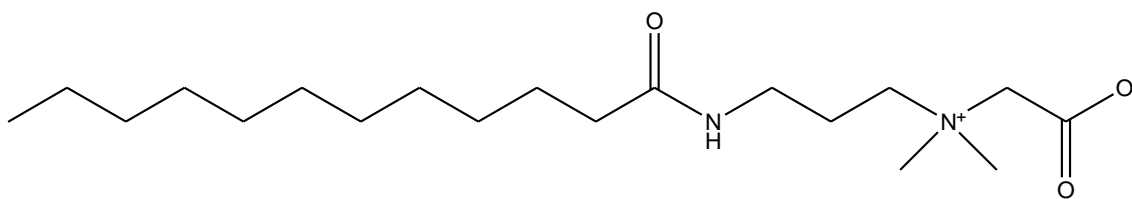


Figura 1.8 Estrutura do tensioativo betaína.

O Amisoft CS-22, (Cocoil glutamato de sódio), representado na figura 1.9, é um tensioativo de origem vegetal e amigo do ambiente (altamente biodegradável) que tem despertado o enorme interesse pela comunidade científica pela sua componente ecológica. É um tensioativo certificado pela Ecocert e pela Cosmos (organismos de controlo e certificação de cosméticos naturais e biológicos), uma vez que na sua constituição não existem organismos geneticamente modificados, parabenos, nanopartículas, corantes nem apresentam um risco para a saúde ou ambiente.

Este tensoativo é aniônico e derivado da fermentação do ácido glutâmico e dos ácidos gordos de coco, sendo visto como um aditivo eficaz para os tensoativos convencionais. É um tensoativo que apresenta um excelente efeito condicionante e hidratante para a pele e para o pelo animal. Tem interessante capacidade de formação de espuma e é hipoalergénico. Devido às suas propriedades, este tensoativo de origem natural foi estudado neste trabalho para o desenvolvimento de um shampoo ecológico para animal, nomeadamente para uso no pelo do cão, na tentativa de encontrar uma alternativa sustentável aos tensoativos comuns.

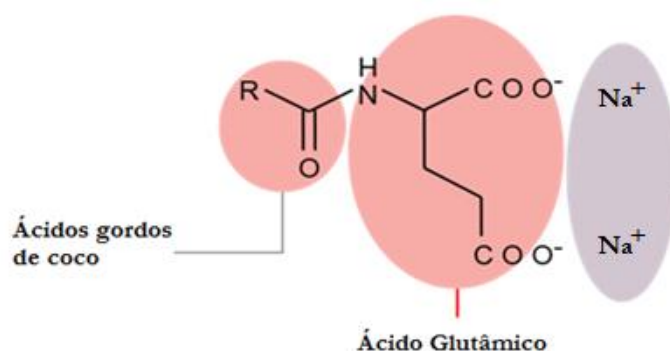


Figura 1.9 Estrutura molecular do Amisoft CS-22.

1.4.1. Agregação de tensoativos

Quando um tensoativo é adicionado a uma solução aquosa, as moléculas organizam-se nas interfaces, de forma a manter a parte hidrofílica em contacto com a água, retirando a parte apolar da solução aquosa. Quando as interfaces estão preenchidas os tensoativos passam a formar estruturas organizadas, podendo formar micelas, vesículas, entre outras, que permitem efetuar a mesma função de proteger os grupos apolares da solução aquosa (Figura 1.10). Em solução, como referido anteriormente na secção 1.4., os tensoativos possuem uma organização individual bastante peculiar, estando a sua disposição em solução dependente da CMC.³⁴

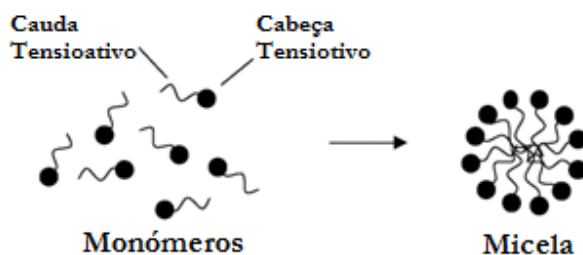


Figura 1.10 Representação da formação de micelas.³⁵

A CMC de um tensoativo pode ser determinada através da variação da tensão superficial em função da concentração de tensoativo. À medida que a concentração de tensoativo aumenta, a tensão superficial da solução diminui como se pode observar na figura 1.11.³⁵

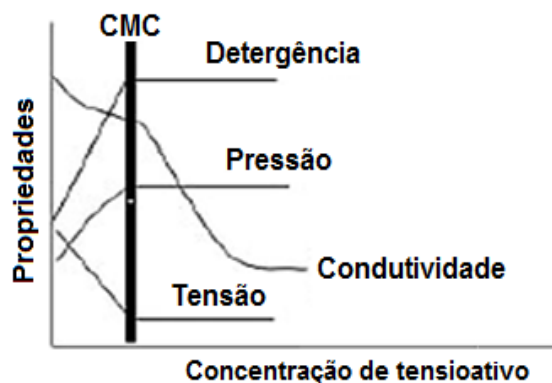


Figura 1.11 Representação de propriedades físico-químicas em função da concentração de tensoativo.⁸

Na figura 1.11, é ainda possível explicar alguns dos comportamentos dos tensoativos como, por exemplo, à medida que a tensão superficial diminui, a par com o aumento da concentração de tensoativo, as propriedades de formação de espuma, normalmente aumentam. A diminuição da tensão superficial é acompanhada pela diminuição da tensão interfacial, proporcionando melhores propriedades tanto de detergência como de emulsão.³⁶

Existem diversos fatores capazes de influenciar os valores de CMC numa solução. A temperatura pode influenciar os valores da CMC no caso dos tensoativos não iónicos, onde o aumento da temperatura tendencialmente leva a uma diminuição dos valores de CMC (principalmente nos tensoativos à base de óxido de etileno). A natureza do tensoativo influencia a CMC, porque com o aumento da cadeia hidrofóbica da molécula faz diminuir a sua CMC, enquanto o grupo hidrofílico tem uma menor influência na variação da CMC, tanto para tensoativos iónicos como não-iónicos. A presença de sais em solução que contenha um tensoativo iónico causa uma blindagem das forças de repulsão eletrostáticas, existentes nos grupos carregados, o que favorece a micelização e consequentemente diminuição da CMC. No caso de tensoativos não-iónicos, a adição de um sal não influencia significativamente o valor da CMC.²²

Os agregados formados por tensoativos podem exibir diferentes formas, dependendo da estrutura molecular do tensoativo utilizado e das condições do meio em que ele se encontra. Para relacionar a estrutura molecular com a forma que os agregados podem assumir, utiliza-se o parâmetro crítico de empacotamento (CPP), que representa a relação entre a área efetiva ocupada pela parte hidrofóbica e hidrofílica do tensoativo. Este parâmetro é determinado pela equação (1.1):

$$CPP = \frac{V}{la_0} \quad (1.1),$$

Em que V é o volume das cadeias hidrofóbicas, l é o comprimento das cadeias e a_0 a área efetiva ocupada pela cabeça polar.²³

Deste modo, quanto maior o valor de CPP, mais significativa é a parte apolar do tensoativo e maior é a sua tendência a formar agregados de baixa curvatura ou curvatura invertida. Assim, para sistemas com $CPP > 1$, poderá favorecer a formação de micelas invertidas, para sistemas com $CPP \sim 1$ favorece-se a formação de estruturas em bicamada e com $CPP < 1/3$ tendem a formar micelas esféricas com curvaturas positivas. A figura 1.12 representa a relação entre os valores de CPP, as geometrias das moléculas de tensoativo e as formas dos agregados formados.

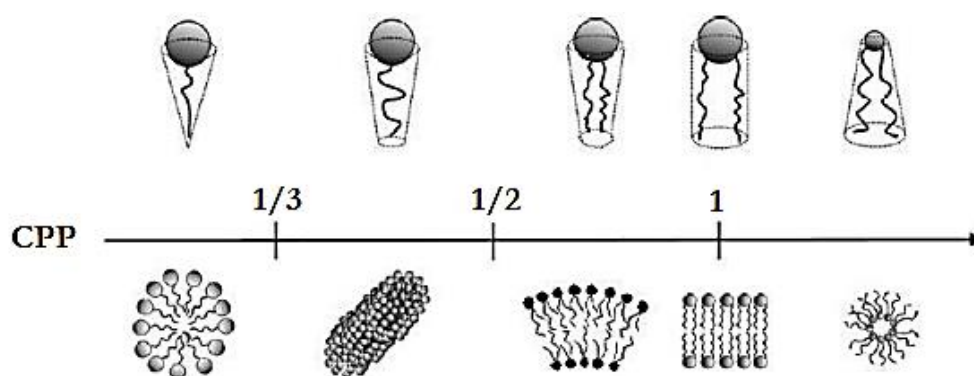


Figura 1.12 Representação das formas de agregados relacionadas com as estruturas das moléculas de tensoativos e dos seus respectivos valores de CPP.³⁷

Assim, a morfologia dos agregados formados está diretamente relacionada com a estrutura molecular do tensoativo utilizado após atingir a CMC. Com o aumento da concentração e em função de outras variáveis: temperatura, concentração de sal, adição de um terceiro componente (co-tensoativo), é favorecida a formação de estruturas agregadas, como soluções micelares, vesiculares e microemulsões.³⁸

1.4.2. Microemulsões

Uma microemulsão é um sistema termodinamicamente estável e isotropicamente translúcido de dois líquidos imiscíveis, normalmente de óleo em água (O/W) ou de água em óleo (W/O), estabilizada por um tensoativo.^{39,40}

Nas microemulsões ricas em óleo, a água apresenta-se sob a forma de gotículas muito pequenas, em que as moléculas anfifílicas nas membranas são orientadas com a parte lipofílica voltada para o óleo e a parte hidrofílica voltada para a água.⁴¹ Esta estrutura é conhecida como microemulsão de água em óleo (W/O) e está representada na figura 1.13.

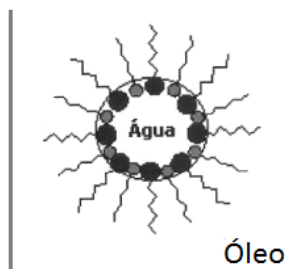


Figura 1.13 Estrutura da microemulsão de água em óleo (W/O).⁴²

Uma estrutura análoga ocorre nas microemulsões de óleo em água (O/W), a cabeça polar do tensoativo está voltada para a fase aquosa e a cauda apolar está virada para o interior hidrofóbico da micela (Figura 1.14).

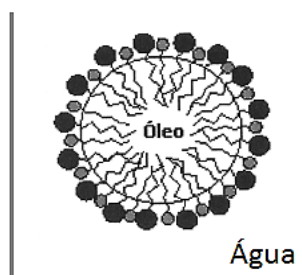


Figura 1.14 Estrutura da microemulsão de óleo em água (O/W).⁴²

As microemulsões apresentam características de estabilidade completamente distintas das emulsões que podem ser consideradas metaestáveis ou cineticamente estáveis, com aparência turva e podendo ocorrer separação de fase.⁴³ O tamanho das partículas das emulsões é também bastante diferente, sendo nas emulsões maiores que 0.1 μm , o que lhes confere a ausência de transparência (Figura 1.15).

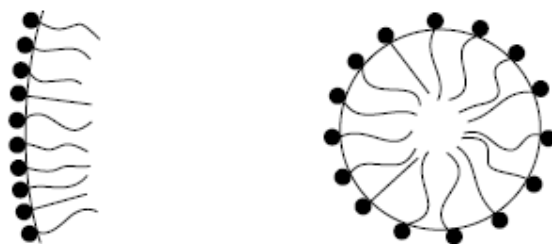


Figura 1.15 Diferença de curvatura entre emulsões e microemulsões.²²

Na ausência de um agente de estabilização, as emulsões não são estáveis e a fase dispersa irá coalescer imediatamente assim que a agitação seja interrompida, separando-se em fase aquosa e oleosa. Na presença de um tensoativo ou sistema de tensoativos adequados, as emulsões podem exibir estabilidade a curto prazo ou a longo prazo. O primeiro comportamento referido mostra estabilidade cinética, que ocorre uma vez que o sistema apresenta uma elevada barreira de energia para a coalescência entre as gotículas de emulsão.⁴⁴ O segundo comportamento mostra estabilidade termodinâmica.^{22,45}

Em 1948, Winsor⁴⁶ propôs um sistema de classificação que define os vários equilíbrios existentes entre a microemulsão e as fases aquosa e oleosa. Deste modo, os sistemas podem ser classificados em quatro tipos: Winsor I, II, III e IV.

O sistema tipo Winsor I corresponde ao equilíbrio da microemulsão O/W com uma fase oleosa em excesso; o sistema tipo Winsor II corresponde ao equilíbrio da microemulsão W/O com uma fase aquosa em excesso; o sistema tipo Winsor III é caracterizado por um sistema trifásico, onde a microemulsão está em equilíbrio com as fases oleosa e aquosa; e o sistema tipo Winsor IV é um sistema monofásico, em escala macroscópica, constituído apenas por microemulsão. Esta classificação pode ser observada na figura 1.16.²²

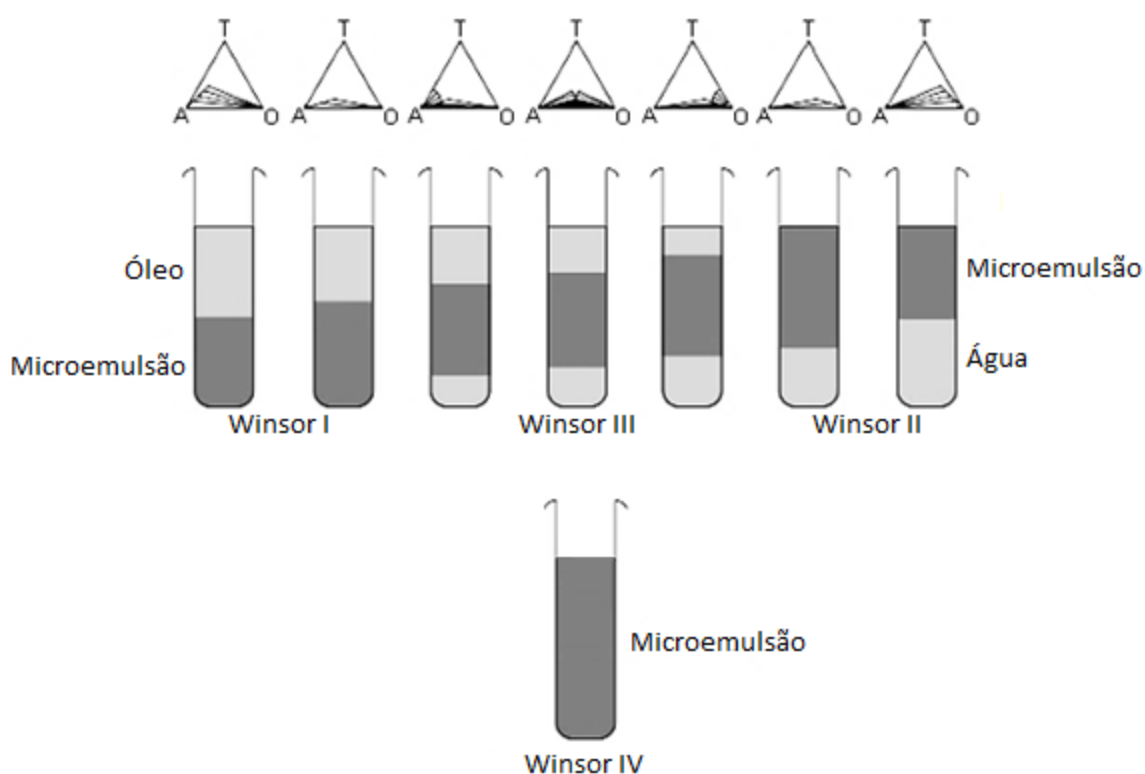


Figura 1.16 Representação da classificação de Winsor: I, II, III e IV.²²

Diferentes parâmetros podem influenciar a estabilidade das microemulsões: tipo de tensioativo, temperatura, salinidade e natureza do composto apolar.⁴⁷

Para obter microemulsões do tipo W/O, deve utilizar-se um tensioativo com características mais hidrofóbicas, enquanto para microemulsões do tipo O/W utiliza-se um tensioativo mais hidrofílico. A influência do aumento da temperatura favorece o aparecimento da fase oleosa e a diminuição da fase aquosa no sistema. A natureza do composto polar também influencia a estabilidade da microemulsão, uma vez que o aumento da cadeia hidrofóbica promove a diminuição da região de microemulsão, devido às interações entre a molécula proveniente do óleo e a cadeia do tensioativo, afetando a curvatura da interface óleo-água⁴⁸, surge assim a necessidade de entender o termo do diagrama de fases para se entender o fenómeno da mistura de fases aquosa/oleosa na presença de tensioativos.

1.4.3. Diagramas de fase

A construção de diagramas de fase referentes a tensioativos é de grande interesse, uma vez que a identificação de todas as fases e dos seus limites fornecem informações importantes no que diz respeito a interações intermoleculares.

Consoante o número de componentes em estudo, e tendo em conta a regra das fases, as representações utilizadas são constituídas por zonas onde coexistem duas ou mais fases simultaneamente. Como a regra das fases indica, tem-se que ter em conta a equação (1.2):

$$F = C - P + 2 \quad (1.2),$$

Em que F é o nº graus de liberdade do sistema, C é o nº de componentes e P é o nº de fases distintas.

No caso mais simples referente a um diagrama binário, a pressão e temperatura constantes, apenas poderão existir zonas de uma fase ou zonas onde coexistam duas fases em equilíbrio.⁴⁹

As microemulsões são representadas através de diagramas ternários e quaternários, dependendo do número de constituintes. O sistema ternário é representado geometricamente, por um triângulo equilátero, em que o topo corresponde aos componentes puros, e cada lado representa possíveis composições de misturas binárias. Este diagrama permite uma fácil localização da zona de microemulsão (representada pela área cinzenta na figura 1.17).

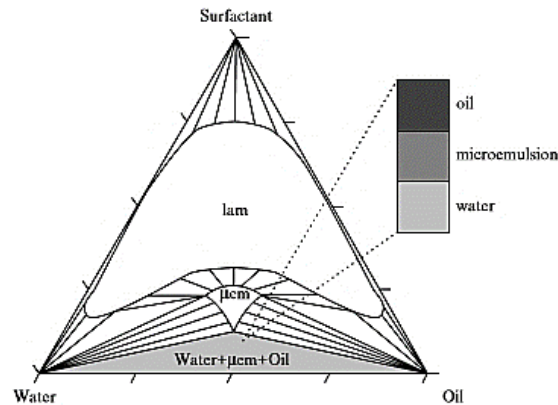


Figura 1.17 Diagrama de fases ternário.²²

A microemulsão é assim um fator fundamental para a estabilidade dos produtos elaborados usando tensoativos e que tem implicações diretas na eficiência do processo de limpeza.

1.4.4. O Processo de limpeza

Existem diversos processos distintos envolvidos no processo de limpeza: *Roll-up*, emulsificação e solubilização.²²

O *Roll-up* é um processo que depende da capacidade de humedecer e está diretamente relacionado com a tensão de interface entre o substrato, óleo e água. A adição de tensoativos diminui a adesão da sujidade à superfície e este efeito é conseguido diminuindo o ângulo de contacto da sujidade na superfície.^{22,26}

A figura 1.18 mostra o processo de *Roll-up*, onde os tensoativos fazem com que a adesão da sujidade à superfície diminua, sendo que este efeito é conseguido pela diminuição entre o ângulo de contacto da sujidade e da superfície. O tensoativo remove o óleo por destacamento como é possível observar na figura 1.18.

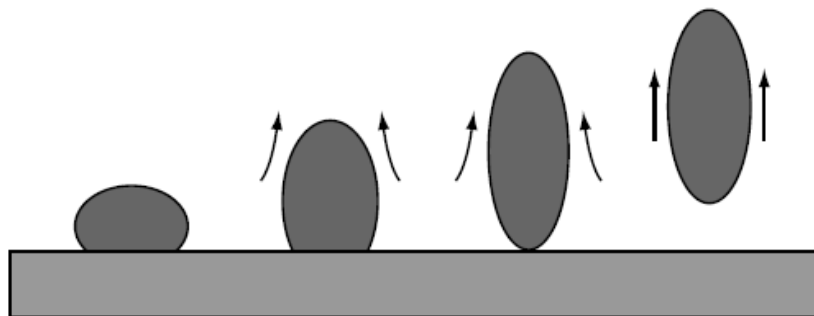


Figura 1.18 Processo de *Roll-up*.²²

O segundo mecanismo, a emulsificação, ocorre com moléculas altamente anfifílicas como é o caso dos tensoativos. Durante a lavagem, o detergente atua como um emulsificante, estabilizando a emulsão entre o óleo e a água e, conseqüentemente, diminuindo a tensão de interface entre estes dois meios. Este processo ocorre quando a tensão de interface entre o óleo e a água é tão baixa que existe emulsificação das sujidades oleosas (Figura 1.19). A formação de emulsões pode evitar a reposição de óleo nos tecidos.³³

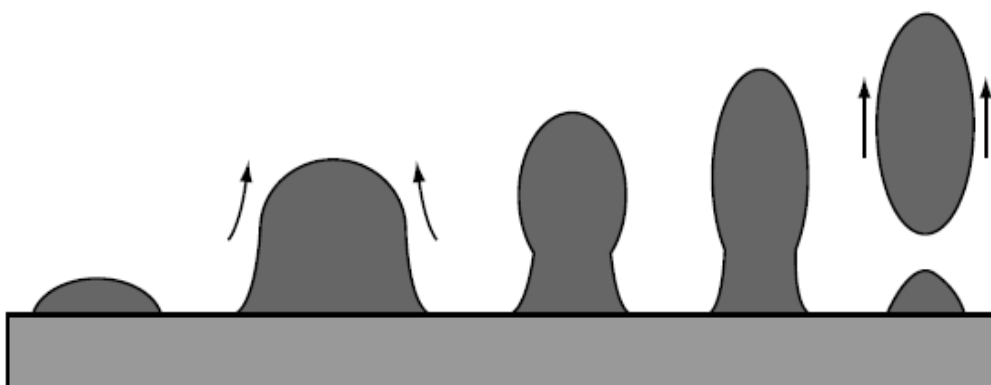


Figura 1.19 Processo de emulsificação.²²

O terceiro processo é o de solubilização (Figura 1.20), em que a parte hidrofóbica dos tensoativos pode ligar-se à sujidade (também hidrofóbica), presentes nos tecidos. A parte hidrofílica das micelas fica em contacto com a solução aquosa de lavagem, fazendo com que a sujidade se desagregue da superfície do tecido.²²

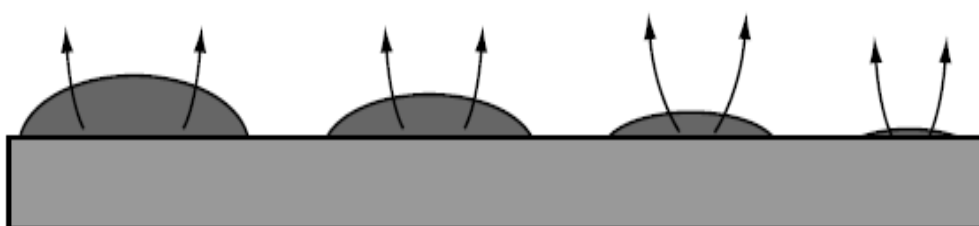


Figura 1.20 Processo de solubilização.²²

Para aumentar a eficácia do processo de limpeza podem utilizar-se polímeros e outros agentes (branqueadores, opacificantes, etc.) que previnam o processo de redeposição, através de estabilização estérica e/ou eletrostática. Estes compostos ajudam a assegurar a estabilidade do produto final, melhorando o desempenho da formulação e também o aspeto estético do produto que assim terá maior aceitabilidade por parte do consumidor.

1.5. Polímeros

Várias formulações de limpeza incluem polímeros que são, por definição, moléculas de elevada massa molecular, constituídos pela repetição de unidades moleculares de baixa massa molecular relativa, designados por monómeros, ligando-se através de ligações covalentes.³⁶

Os polímeros podem ser classificados de diferentes formas como, por exemplo, de acordo com a sua origem (natural ou sintética), composição química (poliésteres, poliamidas, etc.), estrutura (linear, ramificada ou reticulada), tipo de reação de síntese (adição, condensação, etc.) e propriedades físicas (comportamento térmico, cristalinidade, etc.).⁵⁰ No entanto, deve-se ter em conta que esta sistematização é apenas conceptual, existindo na realidade uma interdependência entre composição, estrutura e propriedades dos materiais.

Em relação à sua origem, os polímeros naturais são aqueles que já existem na natureza, como é o caso da celulose, a borracha natural, o amido, as proteínas e os ácidos nucleicos. Os polímeros sintéticos são maioritariamente produzidos através de reações de polimerização de moléculas simples, como é o caso do nylon, teflon e policloreto de vinilo (PVC).⁵¹ Os polímeros sintéticos são obtidos pela união de monómeros à molécula em crescimento, como é observado na figura 1.21, no qual o etileno (monómero) origina o polietileno (polímero sintético).

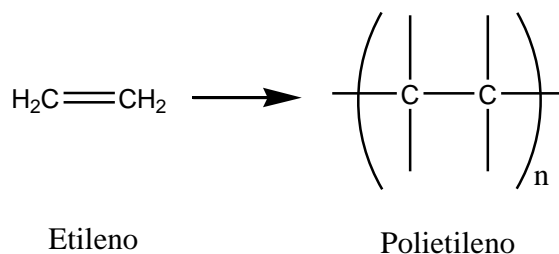


Figura1.21 Formação do polímero sintético: Polietileno.

No que diz respeito à natureza da cadeia, os polímeros podem ter cadeia homogénea ou cadeia heterogénea. Os polímeros de cadeia homogénea são aqueles obtidos através das reações de adição, como é o caso dos homopolímeros, enquanto no caso dos polímeros de cadeia heterogénea resultam das reações de condensação (copolímeros).

Em relação à estrutura final do polímero, este pode ser linear, ramificado ou reticulado, sendo que a sua estrutura molecular irá influenciar as propriedades do polímero.⁵² Os polímeros lineares possuem uma estrutura de cadeia linear (estrutura unidimensional) como, por exemplo, o polietileno, enquanto no caso da borracha sintética a cadeia apresenta ramificações. Nos polímeros reticulados,

existem ligações químicas entre as cadeias dos polímeros formando normalmente polímeros de alto peso molecular.⁵³

Os polímeros são utilizados em diferentes concentrações em solução, dependendo da finalidade que se pretende e a sua utilização é de extrema importância para se conseguir uma boa estabilidade coloidal, emulsificação, floculação e controlo reológico.⁵⁴

A escolha dos polímeros para este trabalho variou consoante as propriedades que iriam ser testadas, nunca desviando o principal objetivo, que era o desenvolvimento de uma nova formulação apenas com materiais de origem natural.

Foi utilizada a goma xantana, representada na figura 1.22, que é um polissacarídeo de elevada massa molecular produzida pela bactéria *Xanthomonas campestris*.⁵⁵ A sua estrutura básica compreende anéis β -glicose e cadeias laterais substituídas α -manose, β -glicose e anéis de β -manose.⁵⁶ A goma xantana apresenta solubilidade em água (quer seja a temperaturas baixas ou elevadas), funciona como espessante (mesmo para soluções com concentrações muito baixas) e é um polissacarídeo aniónico bastante estável ao longo de um intervalo amplo de temperaturas.^{57,58}

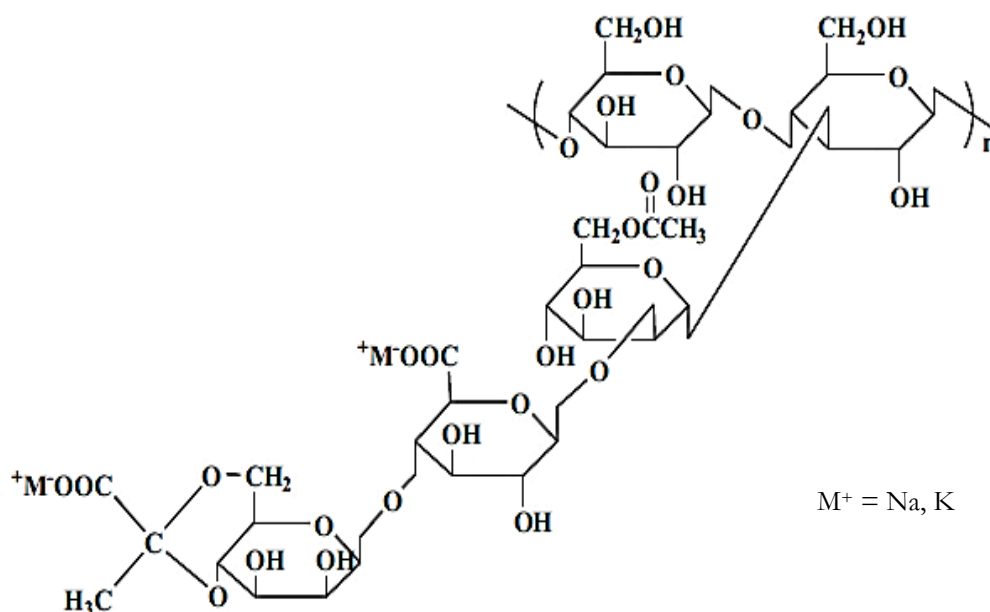


Figura 1.22 Estrutura molecular da goma xantana.⁵⁹

A goma guar (Figura 1.23a), foi outro polímero utilizado, também um polissacarídeo de elevada massa molecular e com uma cadeia polimérica longa proveniente das sementes da planta *Cyamopsis Tetragonolobus*.⁶⁰ A sua estrutura básica é composta por resíduos de β -manose (ligações 1,4) com ramificações laterais aleatórias 1,6-D-galactopiranosose numa razão de 1.0-1.8:1.^{61,62}

A goma guar conjuga propriedades interessantes ecológicas, para além de ser um bom espessante e estabilizante, é um polímero não tóxico e biodegradável.⁶³ O polímero que foi usado neste trabalho foi a goma jaguar (Figura 1.23b), (catiônica) derivada da goma guar que foi sujeita a alterações na estrutura. A goma jaguar deriva da substituição dos grupos hidroxilos, preferencialmente ligados a carbonos secundários.

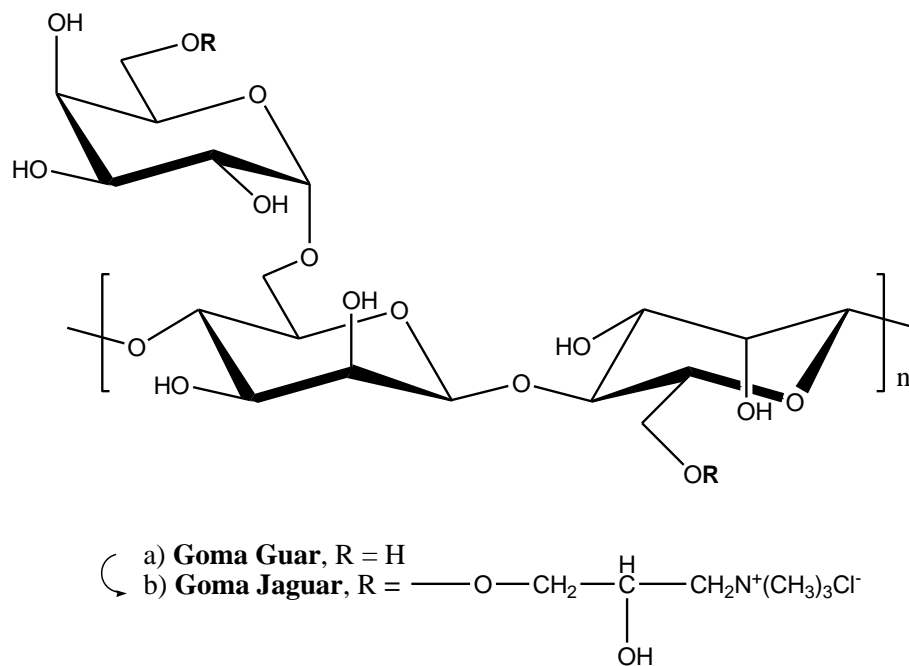


Figura 1.23 Estrutura molecular de: a) goma guar e b) goma jaguar.^{62,64}

A incorporação de tensoativos em soluções poliméricas tem sido largamente aplicada em processos industriais nas mais diversas formulações, com a finalidade de estudar as propriedades físico-químicas em solução, acompanhadas de mecanismos de associação do tensoativo ao polímero, sendo importante o estudo das interações entre estes dois componentes.

1.6. Interação entre tensoativos e polímeros

A interação entre polímeros e tensoativos desempenha um papel de extrema importância para alguns processos químicos, petroquímicos e indústrias farmacêuticas, devido ao seu comportamento e à múltipla aplicação tecnológica.⁶⁵ A extensa gama de aplicações baseia-se na sua adsorção a superfícies diferentes, como é o caso dos processos de limpeza e a estabilização de dispersões. Em sistemas

aquosos, as interações baseiam-se em forças eletrostáticas, dipolares ou hidrofóbicas, sendo importante entender a forma como estas duas entidades moleculares interagem.⁶⁶

Os polímeros são utilizados para controlar as propriedades reológicas das soluções e evitar separações de fase, enquanto os tensoativos são utilizados para alterar a solubilidade e promover a emulsificação.⁶⁷

Existem dois mecanismos responsáveis pela agregação de polímeros e tensoativos em solução: o primeiro ocorre através da formação de uma superfície de adsorção de tensoativos na superfície do polímero, e o segundo mecanismo ocorre devido à formação de micelas na vizinhança da cadeia polimérica (Figura 1.24). Estes mecanismos surgem através de interações hidrofóbicas entre o polímero e o tensoativo e/ou interações electrostáticas, quando o polímero e o tensoativo têm cargas similares ou opostas, podendo ocorrer fenómenos como repulsão ou atração de cargas.⁶⁸ A adição de um tensoativo a uma solução de polímero pode causar um aumento da viscosidade devido à formação de micelas ao longo da cadeia polimérica. Esta formação de micelas, tem início a uma concentração denominada de concentração de agregação crítica (CAC), tipicamente mais baixa do que a CMC.⁴⁵

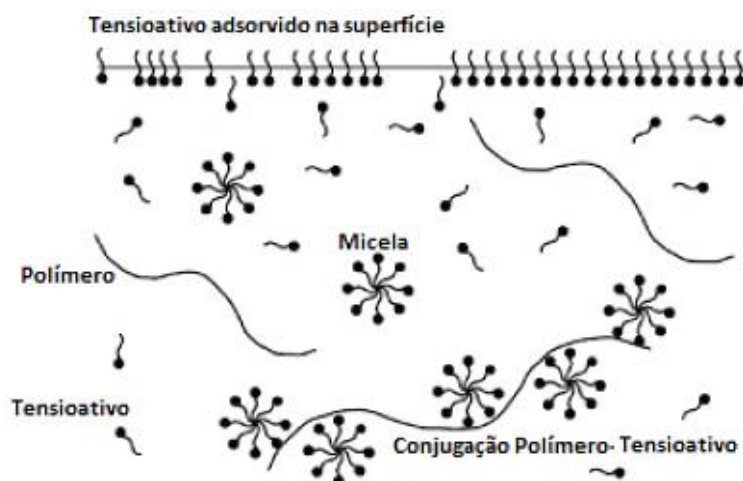


Figura 1.24 Representação das interações do polímero com tensoativos.

Para o caso do polímero ser um polieletrólito contendo grupos carboxílicos, a pH ácido, o polímero adota uma conformação contraída devido à baixa densidade de carga, levando a um aumento da hidrofobicidade, sendo favorecidas as interações hidrofóbicas com o tensoativo. Com o aumento do pH a cadeia do polímero expande-se, devido à elevada densidade de carga, que resulta num aumento das repulsões electrostáticas e num aumento da entropia dos contra iões. Nestas condições, as interações entre o polianião e os tensoativos são maioritariamente de natureza electrostáticas e são favorecidas as interações com tensoativos catiónicos.⁶⁹

O complexo polímero iônico e o tensioativo opostamente carregado adotam uma conformação específica tornando-se normalmente insolúvel em água, dando origem a uma separação de fases. A solubilização pode ser restabelecida com adição de sal.⁷⁰

Podem ser usadas várias técnicas para estudar as interações entre polímeros e tensioativos, como é o caso das técnicas espectroscópicas e físico-químicas. Através da espectroscopia é possível obter informações acerca da estrutura, local e informação quantitativa do tamanho de agregado ou coeficientes de difusão, parâmetros de solubilização, ou parâmetros cinéticos. Os métodos físico-químicos incluem: tensão superficial, estudos reológicos, equilíbrio de fases, calorimetria, cromatografia, e outras técnicas de separação.

Capítulo 2

2 Experimental

2.1. Materiais

Nesta secção será dada uma abordagem dos materiais utilizados nas diferentes formulações, nomeadamente tensioativos comerciais que cumprem os critérios exigidos pela União Europeia, assim como polímeros de elevada biodegradabilidade. O pH destas formulações foi ajustado utilizando bases ou ácidos para um acerto rigoroso a pH neutro, para posterior aplicação no pelo animal.

2.1.1. Tensioativos

A solução comercial de SLES ou Texapon NSO, a 28%, produzido pela companhia BASF GmbH, possui uma baixa toxicidade aguda, LD₅₀ (Dose Letal Mediana - dose necessária de uma dada substância para matar 50% de uma população em teste - normalmente medida em miligramas de composto por quilograma de massa corporal dos indivíduos em teste). No presente caso o valor de LD₅₀ é descrito como superior a 2000 mg/kg,⁷¹ de acordo com o método de classe de toxicidade aguda (OECD 401). Este tensioativo (Figura 1.4) é facilmente biodegradável, cumprindo dois critérios exigidos pela União Europeia: degradabilidade primária superior a 70% e uma degradabilidade secundária superior a 60% (em 28 dias). De acordo com os requisitos, os agentes tensioativos contidos no produto são sensivelmente 90% biodegradáveis.

A solução comercial de APG ou Glucopon 215 UP (Figura 1.7), comercializado a 60%, produzido pela empresa BASF GmbH, apresenta uma toxicidade aguda muito baixa, LD₅₀ > 5000 mg/kg de peso corporal, cumprindo o requisito OECD 401.

O Glucopon 215 UP é um tensioativo biodegradável, pois também respeita os critérios referidos anteriormente. Os agentes tensioativos contidos no produto apresentam uma taxa média de pelo menos 90% de biodegradabilidade de acordo com as prescrições da diretiva sobre detergentes da EU 82/242 (agentes tensioativos não-iónicos) ou da 82/243/EEC (agentes tensioativos aniónicos).

A solução comercial de betaína ou Dehyton® PK 45 (Figura 1.8), a 30%, é um líquido viscoso amarelo, ligeiramente turvo, pH compreendido entre 4.5 a 5.5, apresentando uma quantidade de cloreto de sódio de 5.8-7.3% e uma densidade de 1.05-1.07 g/cm³.

O Amisoft CS-22 (Figura 1.9), produzido pela companhia japonesa Ajinomoto Co., Inc., é um tensioativo de origem natural (definição na secção 1.4) em solução aquosa a 25%, biodegradável proveniente de aminoácidos e ácidos gordos naturais. Este composto é de biodegradação fácil e rápida,

em que todas as substâncias de origem natural contidas no produto atingem nos testes de degradação valores superiores a 60%, num período que ronda os 28 dias. É um tensoativo certificado pela Ecocert e pela Cosmos, entidades de regulação e certificação de cosméticos naturais e biológicos, uma vez que contém no mínimo 95% de todos os ingredientes à base de plantas e no mínimo 10% de todos os ingredientes são provenientes da agricultura biológica.

Os tensoativos usados no alvo de estudo desta dissertação cumprem os critérios de biodegradabilidade seguindo as normas estipuladas para o regulamento (EC) nº 648/2004 relativo aos detergentes.

2.1.2. Polímeros

A goma xantana, produzido pela companhia Acofarma Distribución S. A., é um polímero de aspeto sólido ou pó de partículas finas que apresenta um ligeiro odor característico com um pH de 6-8. De acordo com o Regulamento (CE) nº 1272/2008, este polissacarídeo não é um composto perigoso e segundo a Diretiva 67/548/CEE não está classificado como perigoso.

A goma jaguar, produzido pela companhia Acofarma Distribución S. A., é um sólido ou pó amarelo, com um pH alcalino compreendido entre 8 a 10. Possui uma baixa toxicidade aguda, LD₅₀ (testado via oral no rato) > 5000 mg/kg, de acordo com o método de classe de toxicidade aguda OECD 401. De acordo com o Regulamento (CE) nº 1272/2008, este polímero não é uma substância/mistura perigosa e segundo a Diretiva 67/548/CEE não está classificado como material perigoso.

2.1.3. Pelo animal

O pelo animal usado neste estudo foi recolhido do tronco de um cão (dorso, lombo e peito) de porte médio com pelo de tamanho médio/longo e aspeto ondulado/encaracolado (Figura 2.1). Este foi cortado em diferentes frações com aproximadamente 10 cm de comprimento e 5 g de peso. Uma das amostras do pelo animal serviu de controlo e as restantes amostras foram testadas com os shampoos provenientes das formulações em estudo.

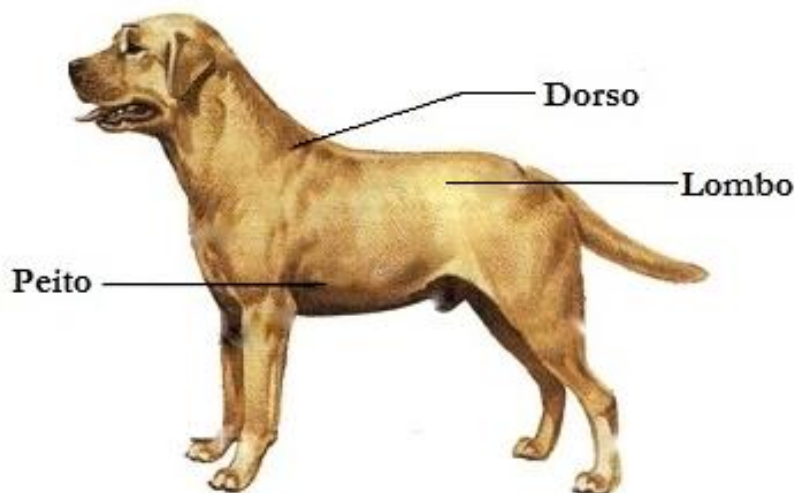


Figura 2.1 Zonas de corte de excertos de pelo da anatomia do cão.

2.1.4. Bases

- Hidróxido de sódio: pureza > 98%, empresa Vencilab, lote: 003106413.

2.1.5. Sais

- Cloreto de Sódio: pureza > 99%, empresa JMGS, lote: 231-598-3.
- Cloreto de Magnésio: pureza > 98%, empresa Sigma-Aldrich, lote: 038K0038.

2.1.6. Ácidos

- Ácido acético: pureza 99-100%, empresa Chem-Lab NV, lote: 20.1140811.100.
- Ácido clorídrico: pureza ~37%, empresa DA Fisher Chemical, lote: 1352676.

2.2. Métodos de caracterização das amostras

Os métodos de caracterização das amostras consistiram na determinação percentual do extrato seco, na determinação da quantidade de espuma e na emulsificação gerada por cada uma das amostras. Foi dado também especial atenção à análise do perfil de estabilidade do produto final.

2.2.1. Determinação percentual do extrato seco

Um dos métodos importantes de caracterização das amostras consiste na sua total desidratação por perda total de água e/ou volatilização dos solventes através de um aquecimento gradual e em condições controladas de laboratório. Desta forma, o método consiste em colocar uma quantidade de amostra num copo, com um peso previamente determinado, efetuando também o registo da massa inicial de amostra. O copo com a amostra é colocado dentro da estufa a uma temperatura de 105 °C para volatilização de água e solventes durante um período de 48 h. O copo com a amostra é retirado da estufa e, após arrefecimento num excicador, volta-se a pesar para determinar a massa final do resíduo seco. O quociente determinado entre a massa de amostra final seca e a massa de amostra inicial, multiplicada por 100, fornece a informação percentual de perda de água/solvente referente ao extrato seco (Equação 2.1).

$$\frac{m(\text{amostra final seca})}{m(\text{amostra inicial})} \times 100 = \text{extrato seco (\%)} \quad (2.1).$$

Com o valor de extrato seco é também possível inferir o valor percentual evaporado e compará-lo com o valor percentual de água obtido pelo método de Karl Fischer.

Importa salientar que para a determinação do extrato seco foi utilizada uma estufa da marca Scientific Series 9000 para todas as formulações.

2.2.2. Determinação do volume de espuma

De modo a analisar a espuma produzida por cada shampoo, foi utilizado o método “cylinder shake”⁷² em que ocorreu a adição de 9 mL de água desmineralizada e 1 mL de detergente numa proveta de 100 mL. A proveta foi fechada e agitou-se durante 20s sendo o volume de espuma produzido medido em mL diretamente na proveta. A determinação do volume de espuma decorreu em triplicado.

2.2.3. Emulsificação

De modo a conseguir classificar os equilíbrios existentes entre as fases oleosa e aquosa, recorreu-se ao método proposto por Winsor (qualitativa) para classificar as emulsões em Winsor I, II, III e IV (ver secção 1.4.2, figura 1.16).⁴⁶ De modo a conseguir determinar de forma quantitativa o índice de emulsificação recorreu-se à equação 2.2:

$$\text{Índice de Emulsificação (\%)} = \frac{\text{Camada Emulsificada (CE)}}{\text{Altura Total (AT)}} \times 100 \quad (2.2)$$

descrita por Cooper e Goldenberg.^{73,74}

Foram adicionados 15 mL de água desmineralizada, 1 mL de detergente e 1 mL de óleo num tubo de ensaio. O tubo de ensaio foi agitado vigorosamente durante 20 s e ficou em repouso.

2.2.4. Análise da estabilidade

Os testes de estabilidade são efetuados de modo a fornecer a informação necessária para a análise do grau de estabilidade de um produto, nas várias condições a que pode estar sujeito, desde a sua produção em fábrica, transporte, armazenamento no mercado e também armazenamento do produto pelo consumidor. A estabilidade de um produto varia com o tempo e em função de fatores que possam acelerar ou retardar alterações nos parâmetros físico-químicos do produto.

Este acompanhamento dos indicadores do trajeto do produto permite orientar/melhorar o processo de desenvolvimento da sua fórmula, no sentido de otimizar a formulação final, estimar o tempo de validade e obter dados para confirmar a sua eficiência. Outros fatores que permitem ainda monitorizar as suas características são as propriedades organolépticas, estabilidade físico-química, segurança do produto. Sempre que haja o desenvolvimento de novas fórmulas ou que ocorram mudanças significativas no processo de fabrico, nomeadamente de matérias-primas, embalagens ou equipamentos é necessário efetuar a realização de novos testes ao produto.

De modo a avaliar a estabilidade de uma fórmula, deve-se ter em consideração as suas propriedades físicas originais: cor, odor e homogeneidade que devem ser conservadas, assim como as características químicas: estrutura química e a percentagem das matérias-primas devem-se manter dentro dos limites especificados. As propriedades do produto devem permanecer inalteradas como inicialmente no processo de fabrico e não devem ocorrer alterações significativas que ponham em risco a segurança da utilização do produto.⁷⁵

Os testes devem ser conduzidos em condições que permitam fornecer informações sobre a estabilidade do produto no menor tempo possível.

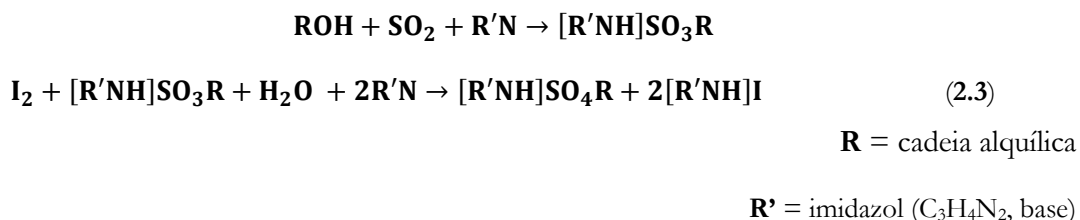
Os testes de estabilidade foram realizados por forma a determinar a variabilidade dos parâmetros de pH e/ou viscosidade colocando a formulação durante 4 semanas na estufa à temperatura de 55° C.

2.3. Técnicas complementares de caracterização das amostras

As técnicas complementares de caracterização das amostras que foram utilizadas neste estudo vão desde a determinação da quantidade de água presente nas amostras pelo método de Karl Fischer, a tensão superficial, a reologia aos diferentes componentes da formulação de forma a entender o seu comportamento reológico, a microscopia eletrónica de varrimento acoplada com espectroscopia de raio X para a caracterização morfológica dos materiais, a dispersão dinâmica de luz de forma a determinar uma estimativa do tamanho médio das partículas presentes em solução, o potencial zeta para a medição da carga electrostática na superfície da nanopartículas e a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com Refletância total atenuada. Com efeito, serão abordados e explicados os princípios de funcionamento de cada uma das técnicas evidenciadas no estudo das amostras em estudo.

2.3.1. Determinação da quantidade de água: Método de Karl Fischer

O método de Karl Fischer é um método analítico que permite a quantificação de água numa larga gama de produtos e baseia-se na reação de oxidação entre o iodo (I_2) e o dióxido de enxofre (SO_2), em meio aquoso - Equação 2.3.^{76,77}



Numa solução aquosa com imidazol e metanol anidros, o dióxido de enxofre reage com o álcool dando origem a um intermediário designado por sal de alquilsulfito. Este intermediário é posteriormente oxidado a sal de alquilsulfato através em presença de iodo, consumindo uma molécula de água durante a reação.⁷⁶

A determinação do ponto final da reação dá-se quando toda a água for totalmente consumida na solução, sendo a estequiometria da reação de equimolar (1:1). Após o consumo da quantidade de água, o excesso de I_2 na solução é determinado por um eléctrodo presente no sistema de estudo que indica ao sistema informático o final da titulação.

O valor de água é calculado com base no volume gasto de solução de Reagente de Titulação de Karl Fisher em função da concentração de I_2 .

Para quantificar a percentagem de água presente em cada shampoo existente no mercado, utilizou-se o equipamento *TitroMatic IS KF* da *Crison* através da titulação de Karl Fischer. Esta determinação foi realizada em triplicado para cada um dos shampoos por forma a ter um resultado coerente e o mais uniforme durante o estudo das amostras.

2.3.2. Tensão superficial

Num meio líquido, as moléculas presentes interagem entre si de várias formas – uma delas é por força de atração ou repulsão elétrica, as quais dependem da distância intermolecular.

No interior do meio líquido, estas interações estão presentes em todas as direções da molécula, mas junto à superfície do líquido o mesmo já não se verifica. Na interface líquido-gás, as moléculas possuem dois hemisférios vizinhos completamente distintos.

As moléculas situadas na parte líquida da interface do sistema possuem distâncias entre as moléculas inferiores às distâncias entre as moléculas situadas na parte gasosa. Por essa razão uma molécula situada na superfície do líquido interage muito mais fortemente com a sua vizinhança líquida.⁷⁸

Quando esta se aproxima da fase gasosa, fica sujeita a uma força atrativa resultante de todas as interações e dirigida para o interior do líquido. As moléculas tendem pois a permanecer no interior do líquido, minimizando deste modo a energia de superfície e levando o líquido a adotar a forma com a menor área superficial possível, para um dado volume – Figura 2.2.^{79,80}

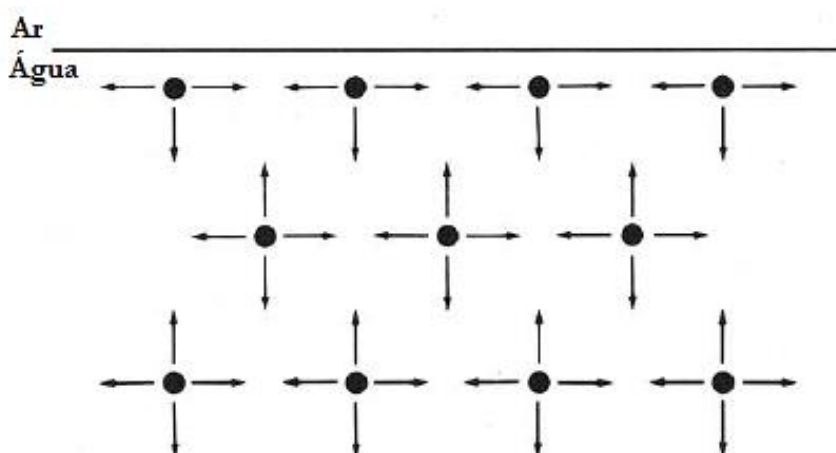


Figura 2.2 Representação das tensões intermoleculares das moléculas de água. Existe diferença entre as tensões junto à superfície e no interior do líquido.⁸⁰

Como um aumento de área superficial do líquido implica trazer moléculas do interior da solução para a superfície, aumentando-se a energia potencial total, isso só pode acontecer com a realização de trabalho. Para cada líquido, há um valor característico do trabalho por unidade de área a que se dá o nome de tensão superficial (γ). Este parâmetro representa assim uma energia superficial por unidade de área.

O valor medido na escala no ponto de desprendimento é a força exercida pela superfície do líquido sobre o anel, ou seja, a tensão superficial aparente (P). A tensão superficial (T) é obtida multiplicando P pelo fator de correção (F) obtido na equação 2.4.

$$T = P \times F \quad (2.4)$$

Quando numa solução possuímos moléculas anfífilas, vamos ter a parte polar da molécula “mergulhada” no líquido e a parte apolar fica no exterior do líquido em contacto com a parte gasosa. Quando a parte apolar da molécula anfífilas é muito maior do que a parte polar, há uma formação de uma monocamada de soluto à superfície do líquido, como se pode observar na figura 2.3.

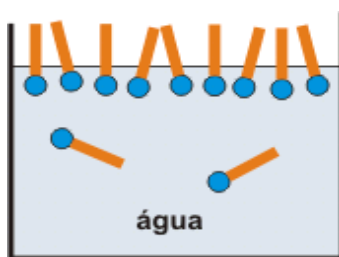


Figura 2.3 Representação da monocamada de soluto à superfície do líquido.

Para concentrações mais elevadas, observa-se separação de fases ou, no caso dos tensoativos, formação de micelas (Figura 2.4).

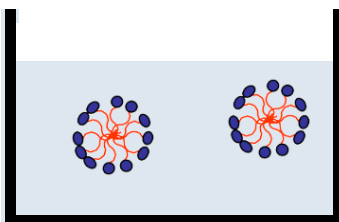


Figura 2.4 Representação da formação das micelas.

Através da representação gráfica do valor da tensão superficial de um líquido em função da concentração de tensoativos adicionados é possível obter o valor da CMC, correspondente ao ponto de inflexão da curva da tensão superficial em função da concentração de tensoativos.

Esta propriedade é medida em Newtons por metro (N/m, unidades do Sistema Internacional). A tensão superficial da água é muito elevada, quando comparada com outros líquidos, tendo um valor de 72 N/m, a 20 °C.³³ É também graças à tensão superficial da água que, em alguns tecidos, tem imensa dificuldade em penetrar e molhar as fibras. Assim, uma das principais funções dos tensoativos é diminuir a tensão superficial da água e diminuir a tensão de interface entre a água de lavagem e as sujidades líquidas, como é o caso dos óleos.³³

A tensão superficial das soluções foi analisada usando um tensiómetro TD1 LAUDA que mede a tensão superficial pelo método do anel de Du Nuoy. Neste método, coloca-se um anel sobre a superfície de um líquido e mede-se a força requerida para separar o anel da superfície. Deve-se assegurar que o anel se molha completamente para obter resultados reproduzíveis e significativos. É um método simples, rápido e de elevada precisão.

2.3.3. Reologia

A reologia é a ciência que estuda o comportamento da matéria quando sujeito a um determinado tipo de deformação.^{22,81} Os testes reológicos dão-nos informação acerca da fluidez do material, pois medem as propriedades reológicas de fluidos complexos em função da velocidade de corte, em função da tensão de cisalhamento ou tensão de corte (do inglês, *shear stress*) ou ainda da frequência da deformação.⁸²

Nos testes rotacionais, a amostra é colocada entre dois pratos paralelos e é-lhe aplicada uma força controlada. Os pratos estão separados por uma altura h , muito inferior às dimensões dos pratos (Figura 2.5). Quando a força F é aplicada, paralelamente ao prato superior (prato móvel), a porção de fluido em contacto com esse prato vai adquirir uma velocidade, enquanto a porção de fluido em contacto com o prato inferior (prato fixo) não se move, existindo portanto um gradiente de velocidades na amostra, como se pode observar na figura 2.5.

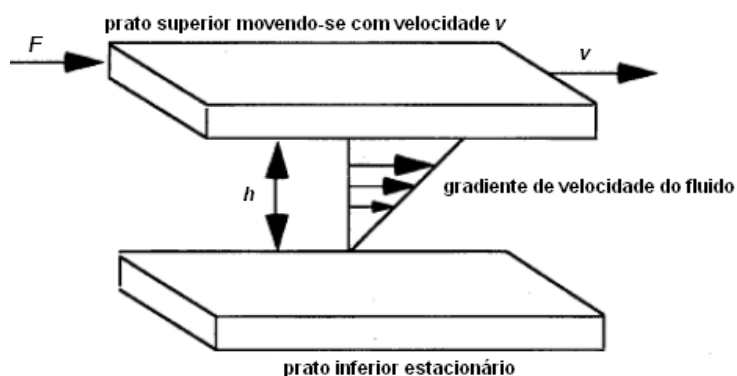


Figura 2.5 Representação do gradiente de velocidades para um sistema de pratos paralelos.⁸¹

Se a altura h for suficientemente pequena podemos considerar que o gradiente de velocidades é constante e o perfil de velocidades é linear.

Se a viscosidade se mantiver constante com o aumento da velocidade de corte estamos na presença de um fluido Newtoniano. Se a viscosidade alterar com a variação da velocidade de corte, estamos na presença de um fluido não-Newtoniano (figura 2.6).

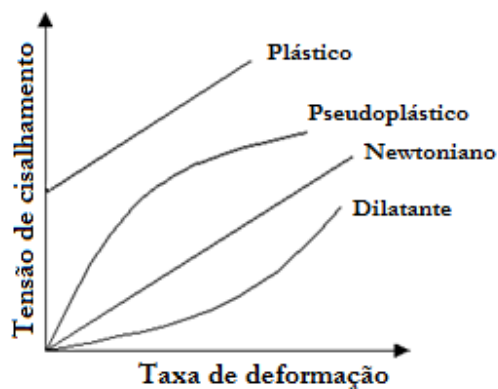


Figura 2.6 Curvas de escoamento de fluidos Newtonianos e não-Newtonianos. Adaptado da referência 83.

Os equipamentos usados para os estudos reológicos foram: o reómetro StressTech da Reologica, usando uma geometria de cone e prato C25 1; e o reómetro Haake Mars da Thermo Scientific, usando uma geometria de cone e prato C35/1.

2.3.4. Microscopia Eletrónica de Varrimento acoplada com espectroscopia de raio X

A microscopia eletrónica de varrimento (do inglês *Scanning Electron Microscopy*, SEM) é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização morfológica de materiais.^{84,85} Quando se encontra associada a um espectrómetro de raios-X por dispersão de energia (EDS), é possível também estimar a composição elementar da superfície das amostras com elevada rapidez. A vantagem da utilização desta técnica deve-se à possibilidade de observação das amostras de dimensões razoáveis, na ordem de alguns centímetros, à qualidade de informação obtida, à possibilidade de observar amostras com superfícies bastante irregulares e topografia complexa. O SEM é um instrumento que possui um grande poder de ampliação e excelente profundidade de campo.⁸⁵

À microscopia eletrónica de varrimento é habitualmente acoplada à microanálise por raios-X por dispersão de energia, possibilitando associar a microanálise química à observação de superfície das amostras com alta resolução (SEM-EDS). O EDS é uma técnica de caracterização que fornece

informação sobre a composição química elementar de uma dada amostra, embora de uma forma não quantitativa, baseada na análise do espectro de emissão local de raios-X com energia característica.

Nesta técnica, um feixe de eletrões finamente focado através de um sistema de lentes eletromagnéticas é acelerado por uma tensão que varia entre 0 e 40 kV. Este feixe transporta quantidade significativas de energia cinética que é dissipada na forma de uma variedade de sinais produzidos pela interação entre os eletrões e a matéria. Estes sinais incluem eletrões secundários (ES que produzem imagens SEM), fotões (raios-X característicos, utilizados para análise elementar e contínua de raios-X), luz visível (catoluminescência), eletrões reto-difundidos (ER que permitem distinguir na amostra em análise, a presença de regiões de átomos leves e pesados), e também calor (Figura 2.7).

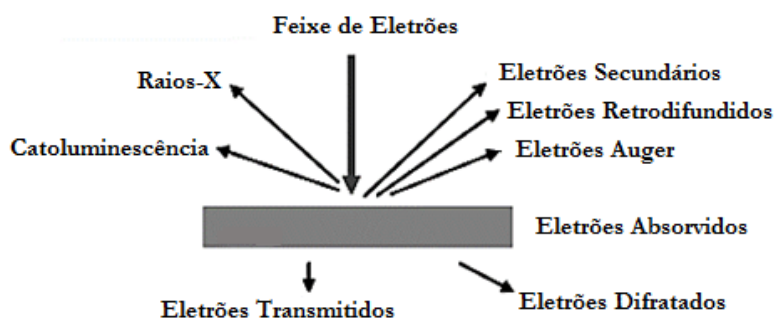


Figura 2.7 Tipos de radiação emitida pela matéria quando submetida a um feixe de eletrões.

Num balão de Erlenmeyer foi preparada uma solução com 1 mL de detergente e 99 mL de H₂O, e a esta solução foi adicionada uma fração de pelo com aproximadamente 10 cm de comprimento. Agitou-se a mistura durante 30 s e esta ficou em repouso durante 5 minutos. Posteriormente retirou-se a fração de pelo e colocou-se noutra balão com 100 mL de água desmineralizada durante 5 minutos. A fração de pelo foi colocada numa caixa de petri fechada a secar durante 72 h para posterior análise por SEM.

As imagens de SEM foram obtidas utilizando dois microscópios Eletrónicos de Varrimento ambiental de alta resolução: Schottky e TESCAN Vega3, com microanálise por raios-X e Análise de Padrões de Difração de Eletrões Retrodifundidos: Quanta 400FEG ESEM/EDAX Genesis X4M.

2.3.5. Dispersão Dinâmica de Luz

A técnica de dispersão dinâmica de Luz (DLS) é um método que mede a variação da intensidade de luz dispersa quando encontra pequenas partículas em suspensão, que apresentam movimento browniano em função do tempo.^{86,87}

Quando um feixe de luz passa através de uma dispersão coloidal, um movimento oscilante de dipolo é induzido nas partículas, irradiando a luz. A intensidade da luz dispersa será relacionada com a direção de polarização da luz incidente, ângulo de dispersão e parâmetros da solução. As partículas dispersas num meio líquido, apresentam movimento Browniano, provocando flutuações de concentração num dado volume da solução em função do tempo.⁸⁸

A velocidade do movimento Browniano é definida através do coeficiente de difusão translacional (D), que relaciona o diâmetro hidrodinâmico pela equação de *Stokes-Einstein* (Equação 2.5).

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta\alpha} \quad (2.5),$$

onde D é o coeficiente de difusão, R a constantes dos gases ideais, T a temperatura absoluta, N_A é a constante de Avogadro, η a viscosidade do meio e α o raio hidrodinâmico da partícula.

Na dispersão dinâmica de luz, a intensidade de dispersão (em curtos intervalos de tempo) como função do tempo, e flutuações nessa intensidade de dispersão são observadas como variações de concentração no volume de dispersão. O tempo que é necessário para que as flutuações na intensidade de luz dispersa aconteçam é a característica mais importante do sinal, uma vez que esse tempo contém informação sobre as propriedades dinâmicas de soluto.⁸⁶ Através desta técnica e com recurso a um programa de correlação matemática adequada é possível determinar o tamanho das partículas presentes em solução de uma forma rápida.

Os testes de DLS foram efetuados usando um equipamento da marca *Malvern*, modelo *Zetasizer Nano Series*, com ângulo de deteção de 173°, laser de He-Ne 4 mW executado a um comprimento de onda de 633 nm e um detetor de foto díodo de avalanche a uma temperatura de 25 °C e 55 °C.

2.3.6. Potencial Zeta

Uma suspensão de nanopartículas finamente dispersas num meio líquido dá origem a uma suspensão coloidal, que em geral, apresenta na sua superfície uma carga elétrica não nula. Quanto maior

for a carga na superfície das partículas, mais intensas serão as forças de repulsão eletrostática entre elas.^{89,90}

O potencial zeta ou potencial eletrocinético, ζ , é uma medida da força de repulsão entre as partículas e representa a diferença de potencial elétrico entre a superfície das partículas em suspensão e o meio em que estão suspensas.⁸⁹

Em meio aquoso, o pH da amostra é um fator que mais pode condicionar o potencial zeta. No caso de uma suspensão com $\zeta < 0$, se adicionar uma solução alcalina, as partículas tendem a adquirir mais cargas negativas, mas se adicionar uma solução ácida à suspensão, as partículas tendem a receber cargas positivas, até um ponto em que a carga superficial das partículas é neutralizada. É o chamado ponto isoelétrico ou *point of zero charge*.⁹¹

Neste trabalho determinou-se o potencial Zeta de suspensões aquosas com um sistema *Zetasizer Nano Series*, da marca *Malvern*, sendo o pH das suspensões ajustado com uma solução aquosa de 0.1 M de HCl e 0.1 M NaOH. O equipamento mede a velocidade das partículas por interferometria laser (He-Ne, 633 nm), à temperatura de 20 °C.

2.3.7. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada

A espectroscopia de infravermelho (IR) é uma técnica amplamente utilizada para o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria, mais precisamente a absorção de energia na zona do infravermelho do espectro eletromagnético e que pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra.^{92,93}

A espectroscopia de infravermelho baseia-se no facto das ligações químicas das substâncias possuírem frequências de vibração específicas, que correspondem a níveis vibracionais da molécula. Estas frequências dependem da forma da superfície da energia potencial da molécula, da geometria molecular e das massas dos átomos.⁹⁴

A combinação da espectroscopia de infravermelho com as teorias de reflexão tem feito inúmeros avanços na análise da superfície. A técnica de FTIR pode ser complementada com o ATR (*Attenuated Total Reflectance*). Geralmente, o ATR permite a análise quantitativa ou qualitativa da amostra sem ser necessário a preparação adicional da mesma, o que faz com que o tempo de análise diminua. Ao contrário da amostragem tradicional de FTIR por transmissão, onde é necessário proceder à preparação da amostra, misturando-a com um sal, em geral KBr, e prensar até que se forme uma pastilha com uma espessura adequada.⁹⁵

No ATR, um feixe de IR incide num cristal (com alto índice de refração) com um determinado ângulo de incidência, atinge a superfície a analisar e ocorre o fenómeno de reflexão total que se propaga ao longo da superfície do cristal até sair da extremidade oposta – Figura 2.8.⁹³

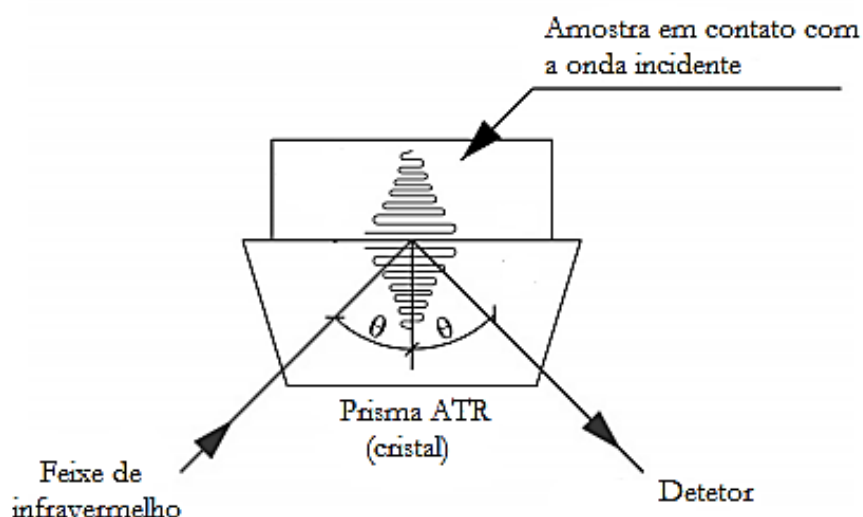


Figura 2.8 Representação do sistema ATR. Adaptado da referência.⁹³

Neste trabalho, as amostras utilizadas para análise por FTIR-ATR foram preparadas utilizando um volume de 5 mL cada. Efetuou-se a acidificação das soluções com ácido HCl (50%, 12 M) e fazendo a análise para pH 4 e pH 2. Posteriormente usou-se NaOH (50%, 12.5 M) para análise a pH 8 e pH 10. As amostras foram liofilizadas durante um período de 24 h.

O equipamento usado para este estudo foi um espectrómetro Thermo Nicolet 380, com o acessório *ATR Platinum Diamond I*, no intervalo 500-4000 cm^{-1} , usando 64 scans por espectro, com uma resolução de 2 cm^{-1} , à temperatura ambiente.

Antes de proceder à análise, o cristal foi limpo com etanol e foi feita uma leitura atmosférica que o *software* utiliza para posteriormente fazer a subtração do impacto dos gases presentes na atmosfera. Após obtenção do espectro da amostra é feita a respetiva correção da linha de base.

Capítulo 3

3 Resultados e Discussão

O estudo principal deste projeto é compreender a constituição dos shampoos para cães no mercado através da análise de diferentes parâmetros (pH, tensão superficial, extrato seco, quantidade de água, emulsificação, viscosidade, DLS e SEM-EDS) e com base nesta análise prévia desenvolver uma nova formulação de shampoo para limpeza do pelo canídeo, utilizando biotensioativos e polímeros.

Atualmente, existem diversos shampoos no mercado para lavagem do pelo do cão, com diferentes propriedades, sendo que a maioria é produzido à base de formulações sintéticas. No entanto, estas formulações sintéticas criam certos problemas ambientais, nomeadamente poluição de águas, e eventualmente para a própria saúde do animal. Com efeito, será dado ênfase à elaboração de formulações de shampoos que contêm compostos de origem natural, com propriedades biodegradáveis e amigas do ambiente. Nesse sentido, é importante entender as propriedades físico-químicas (pH e tensão superficial) dos shampoos atualmente no mercado que podem ser determinadas recorrendo ao uso de diferentes técnicas (determinação da quantidade de água pelo método de Karl Fischer, reologia, DLS e SEM-EDS) para melhor compreensão da sua própria constituição. Com base nos resultados deste estudo preliminar, estes são fundamentais para elaborar novas formulações e determinar a contribuição de cada componente nas formulações, de modo a substituir os constituintes sintéticos por outros de origem natural que não apresentem malefícios para a saúde e para o meio ambiente.

3.1. Shampoos existentes no mercado

Inicialmente foram estudados 7 shampoos diferentes (Figura 3.1) já existentes no mercado, 4 deles com compostos de origem sintética e de diferentes gamas de preço: Shampoo pelo branco – Marca Continente (**S1**); Shampoo anti-comichão – Marca Continente (**S2**); Shampoo pH neutro – Marca Friskies (**S3**); Shampoo antiparasitas – Marca Dixie (**S4**); e 3 shampoos de origem natural, uma vez que a sua formulação é totalmente livre de componentes sintéticos: Shampoo EarthBath (**O1**); Shampoo Organic Oscar (**O2**); Shampoo I love Pet Head (**O3**), para posterior comparação com a formulação que irá ser desenvolvida no laboratório.



Figura 3.1. Shampoos sintéticos para cão: Shampoo pelo branco – Marca Continente (S1); Shampoo anti-comichão – Marca Continente (S2); Shampoo pH neutro – Marca Friskies (S3); Shampoo antiparasitas – Marca Dixie (S4); e shampoos de origem natural: Shampoo EarthBath (O1); Shampoo Organic Oscar (O2); Shampoo I love Pet Head (O3).

3.1.1. Análise de parâmetros físico-químicos

Os valores de pH e a tensão superficial dos 7 shampoos selecionados, sendo parâmetros relevantes a nível do controlo de qualidade e aprovação de produtos, são apresentados na Tabela 3.1:

Tabela 3.1 Análise de alguns componentes físico-químicos.

	Shampoo	pH	Tensão Superficial (mN/m)
S1	Shampoo pelo branco	6,7	45,58 ± 0,0
S2	Shampoo anti-comichão	6,6	45,75 ± 0,1
S3	Shampoo pH neutro	6,8	46,64 ± 0,2
S4	Shampoo antiparasitas	6,7	46,26 ± 0,1
O1	Shampoo EarthBath	6,8	46,09 ± 0,0
O2	Shampoo Organic Oscar	7,7	46,26 ± 0,1
O3	Shampoo I love Pet Head	6,8	47,17 ± 0,1

É possível observar que valores de pH para os shampoos estudados no mercado estão todos muito próximos do valor de pH neutro, valor esperado para este tipo de produtos, uma vez que o pH aconselhado é um valor de pH próximo de 7 para se ajustar ao pH da pele do animal.

Outro parâmetro físico-químico avaliado foi a tensão superficial, realizado à temperatura ambiente (25 °C), em que foi usada uma concentração de 1% de cada um dos shampoos e é possível verificar que a tensão superficial de todos os produtos situa-se no intervalo de 45 a 47 mN/m. A determinação deste parâmetro é importante, visto que quanto mais baixo é o valor da tensão superficial, maior é a facilidade para a remoção da sujidade hidrofóbica presente no pelo animal.

3.1.2. Análise do extrato seco e da quantidade de água

A percentagem de extrato seco de cada shampoo foi determinada e complementada com ensaios em triplicado pelo método de Karl Fisher para quantificar a quantidade média de água existente em cada formulação. Da combinação das duas técnicas foi possível determinar a quantidade de matéria ativa, isto é, a quantidade de matéria que efetivamente é responsável pelo desempenho do produto (Tabela 3.2).

Após análise dos parâmetros mencionados anteriormente para os diferentes shampoos, observa-se que os shampoos sintéticos (**S1** a **S4**) e o shampoo de origem natural **O1** apresentam uma elevada quantidade de água (77,6-97,3%) comparativamente com os shampoos de origem natural **O2** e **O3** (66,5-67,0%), sendo que estes últimos apresentam uma maior quantidade de extrato seco (12,0-29,8%) assim como uma quantidade residual de outros solventes.

Ao partir do valor de extrato seco e do valor percentual da água, obtido pelo método de Karl Fisher, é possível estimar a quantidade de solventes que possam estar presentes em cada uma das amostras de shampoo estudadas.

Tabela 3.2 Tabela comparativa entre a % de shampoo evaporado e %H₂O pelo método de Karl Fisher.

Shampoo	% Extrato seco	% H ₂ O pelo método de K. F.	% Outros solventes
S1	17,7	82,0 ± 1,6	0,4
S2	19,5	77,6 ± 5,0	2,8
S3	12,0	82,4 ± 5,5	5,6
S4	17,9	84,8 ± 0,5	0
O1	3,4	97,3 ± 1,2	0
O2	29,8	67,0 ± 4,8	3,2
O3	12,4	66,5 ± 5,5	21,2

Podemos concluir que as formulações existentes no mercado possuem uma grande percentagem de água na sua formulação. Contudo, fazendo uma comparação entre as formulações sintéticas com as formulações de origem natural analisadas, podemos observar que as formulações sintéticas apresentam uma menor quantidade de água, com a exceção da formulação **O1** que apresenta um aspeto líquido.

3.1.3. Análise da quantidade de espuma

A quantidade de espuma foi avaliada através da adição de 9 mL de água desmineralizada e 1 mL de cada um dos shampoos numa proveta de 100 mL. A proveta foi agitada durante 20 s e o volume, em mL, produzido pela espuma foi medido em triplicado, após terminar o ensaio. Os resultados da quantidade de espuma formada por cada um dos shampoos em análise podem ser observados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Resultados obtidos para o teste de espuma (Volume de espuma medido em mL).

Shampoo	Quantidade de espuma (mL)
S1	62,0 ± 0,8
S2	59,0 ± 1,4
S3	39,0 ± 2,2
S4	29,0 ± 1,6
O1	16,0 ± 2,2
O2	11,0 ± 1,6
O3	34,0 ± 0,8

Os resultados apresentados na Tabela 3.3 permitem verificar a capacidade de formação de espuma de cada um dos shampoos, sendo que esta propriedade corresponde ao volume de espuma medido imediatamente após o início do teste.

Assim, dentro da gama de shampoos sintéticos, verifica-se que os shampoos **S1** e **S2** apresentam valores muito próximos de espuma (59-62 mL). Ainda dentro desta gama de shampoos, o **S4** é o que apresenta uma menor capacidade de formação de espuma (29 mL). Na gama de shampoos de origem natural **O1-O3**, o shampoo que apresenta menor quantidade de formação de espuma é o shampoo **O2** (11 mL), sendo que este apresenta um valor de extrato seco de 29,8%. Com base nestes dados do shampoo **O2** pode-se verificar que possivelmente os tensioativos que estão a ser usados na sua formulação não são potenciadores da formação de espuma, isto é, a espuma formada sofre rápida coalescência.

3.1.4. Teste de Emulsificação

Na análise dos resultados referentes à emulsificação gerada pelos shampoos **S1-S4** e **O1-O3**, verificou-se que todos podem ser classificados em Winsor II (Ver capítulo 1, secção 1.4.2.). O teste foi realizado utilizando 1 mL de detergente, 1 mL de óleo de 15 mL de água desmineralizada e foi determinado o índice de emulsificação (IE) para cada um dos shampoos após 24 h, 48 h e 96 h de repouso, estando os resultados ilustrados e representados graficamente na figura 3.2.

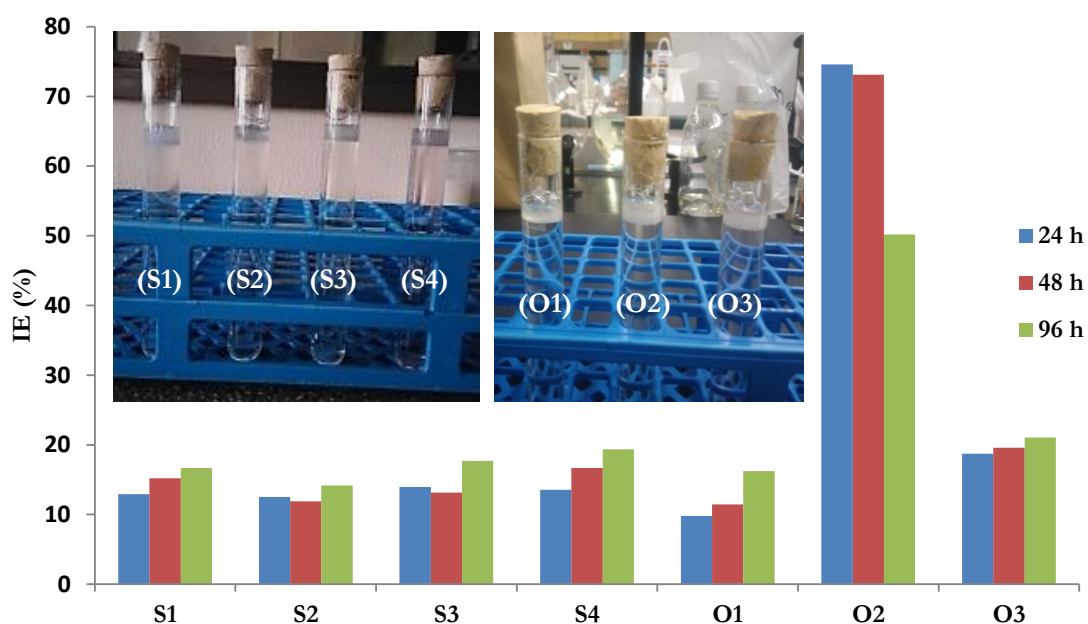


Figura 3.2. Índice de emulsificação (IE) e respetiva ilustração dos diferentes shampoos **S1-S4** e **O1-O3**.

Os resultados observados mostram que o índice de emulsificação obtido para os shampoos sintéticos **S1-S4** é bastante semelhante, notando-se um ligeiro aumento para os shampoos **S3** e **S4** (Figura 3.2), enquanto para os shampoos de origem natural **O1-O3** é notória uma distinção entre eles.

Dos shampoos de origem natural estudados **O1-O3**, o que apresenta um maior poder de emulsificação foi o shampoo **O2**, destacando-se claramente no gráfico da figura 3.2, estando correlacionado com o teor percentual de matéria ativa. Por outro lado, observa-se também a ocorrência de *creaming* da solução, uma vez que a camada emulsificada aumenta ao longo do tempo. Este fenómeno é justificado pela migração da fase dispersa na emulsão; as partículas flutuam para a superfície porque são menos densas que a fase contínua.

3.1.5. Análise Reológica

A análise reológica foi efetuada para entender o comportamento reológico de cada shampoo, quando sujeito a um determinado tipo de deformação, onde a informação obtida das propriedades reológicas permite compreender toda a informação acerca da fluidez do material (ver secção capítulo 1, secção 2.3.3.). Assim, foram realizados testes reológicos para os diferentes shampoos **S1-S4** e **O1-O3**, sendo de esperar que os shampoos possuam uma viscosidade baixa para que permita uma aplicação e espalhamento correto sobre o alvo aplicado. Deste modo, os dados para a viscosidade para os diferentes shampoos são apresentados na figura 3.3.

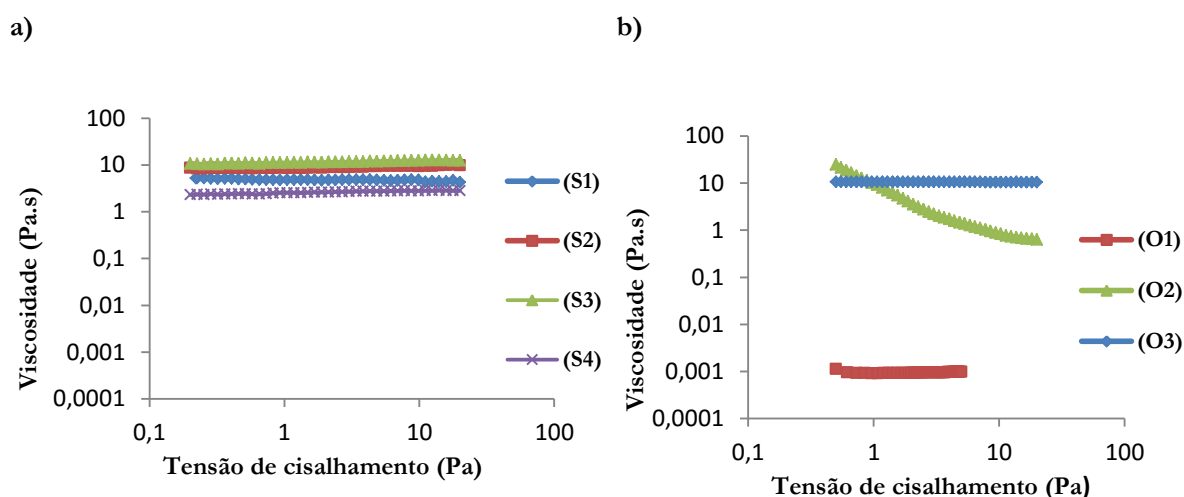


Figura 3.3 Viscosidade em função da tensão de cisalhamento a 20 °C para os shampoos: a) Sintéticos e b) De origem natural

Com base nos gráficos observados, pode-se confirmar que todas as formulações estudadas apresentam um comportamento newtoniano, à exceção do shampoo de origem natural **O2**, que perde viscosidade à medida que se aumenta a tensão de cisalhamento aplicada, sendo um comportamento característico das soluções que possuem polímeros na sua formulação.

As formulações estudadas apresentam genericamente uma viscosidade compreendida entre 1 a 10 Pa.s, ao contrário do shampoo **O1** que se destaca com uma viscosidade 1000 a 10000 vezes mais baixa relativamente aos restantes shampoos estudados, o que era expectável porque este shampoo **O1** apresenta uma grande quantidade de água na sua formulação.

3.1.6. Teste de dispersão dinâmica de luz

A técnica de DLS é uma metodologia que permite medir a variação da intensidade de luz dispersa quando encontra pequenas partículas em suspensão numa amostra, que apresentam movimento browniano em função do tempo.

Os testes de DLS para cada amostra foram realizados à temperatura ambiente de 25 °C, mostrando a intensidade percentual dos agregados função do seu tamanho (numa escala em nm), estando os resultados de DLS para os diferentes shampoos apresentados na figura 3.4.

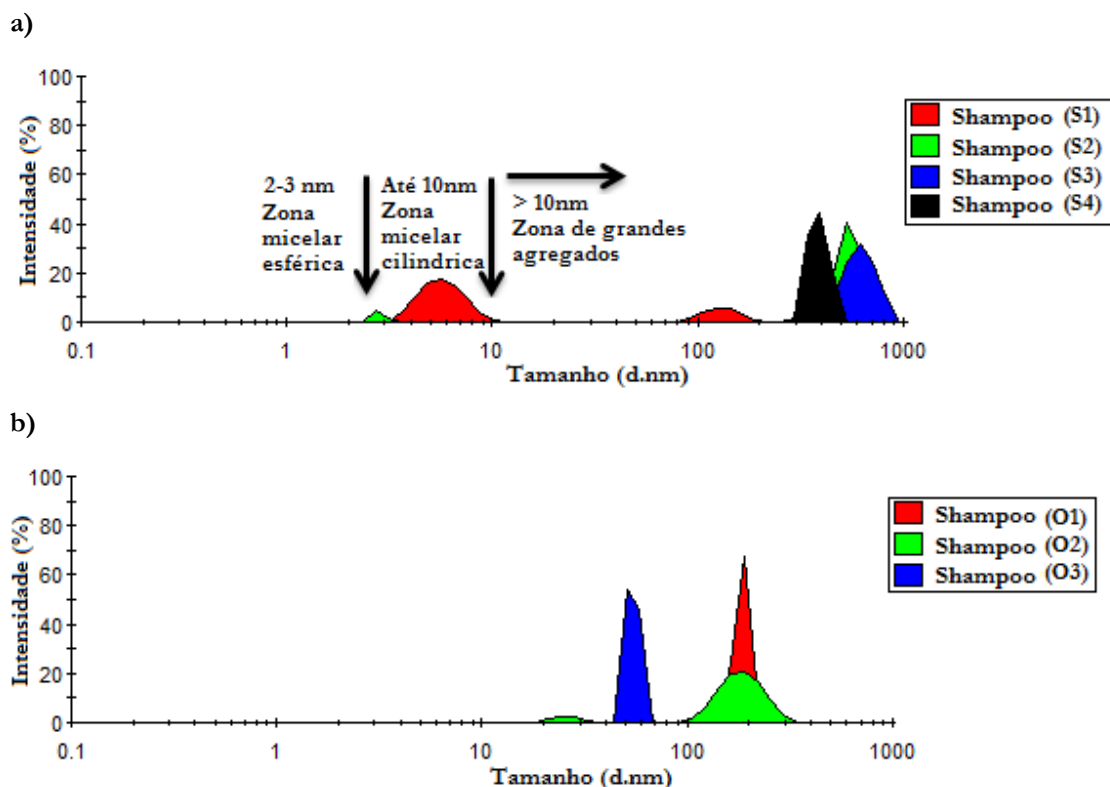


Figura 3.4 Gráficos de DLS dos shampoos: a) Sintéticos S1-S3 e b) De origem natural O1-O3, estudados a 25 °C.

Analisando os resultados obtidos para os diferentes shampoos sintéticos, verifica-se que os shampoos S1 e S2 apresentam dois picos distintos sendo um indicador da presença de micelas respetivamente com 2-3 nm e ~10 nm presentes na sua formulação (Figura 3.4a). Por outro lado, os shampoos S1 e S2 apresentam dois picos na zona de agregados (considerados superiores a 10 nm) a rondar valores de 100 nm (I < 5%) e 1000 nm (I ~40%), respetivamente. No caso dos shampoos S3 e S4 é visível apenas um pico, indicando que a formulação é constituída maioritariamente por agregados de elevada dimensão (500-1000 nm, I ~30-40%) – Figura 3.4a.⁹⁶

Na classe dos shampoos de origem natural **O1-O3**, o shampoo **O1** mostra a existência de um pico único no gráfico de DLS correspondente a agregados micelares superiores a 100 nm ($I = 60\%$), enquanto o shampoo **O3** apresenta maioritariamente agregados micelares mas muito inferiores a 100 nm ($I = 50\%$). Em relação ao shampoo **O2**, este é o único que apresenta dois tamanhos de agregados distintos observados pelos sinais evidenciados no gráfico de DLS, sendo maioritariamente agregados micelares na ordem dos 100 nm ($I = 20\%$).

Os testes de dispersão dinâmica de luz foram utilizados com o intuito de verificar o tamanho dos agregados em solução para os shampoos **S1-S4** e **O1-O3**.

3.1.7. Análise da morfologia do pelo animal por SEM-EDS

A microscopia eletrônica de varrimento (SEM) é uma das técnicas utilizadas para a caracterização morfológica no pelo canídeo antes e após a utilização dos shampoos testados para verificar a eficiência de limpeza assim como a morfologia inicial e final do pelo animal. Após recolha de excertos de pelo de cão e recorrendo às imagens obtidas de SEM, foi possível observar a superfície/morfologia do pelo canídeo através de duas ampliações a 500x e outra a 1000x – Figura 3.5.

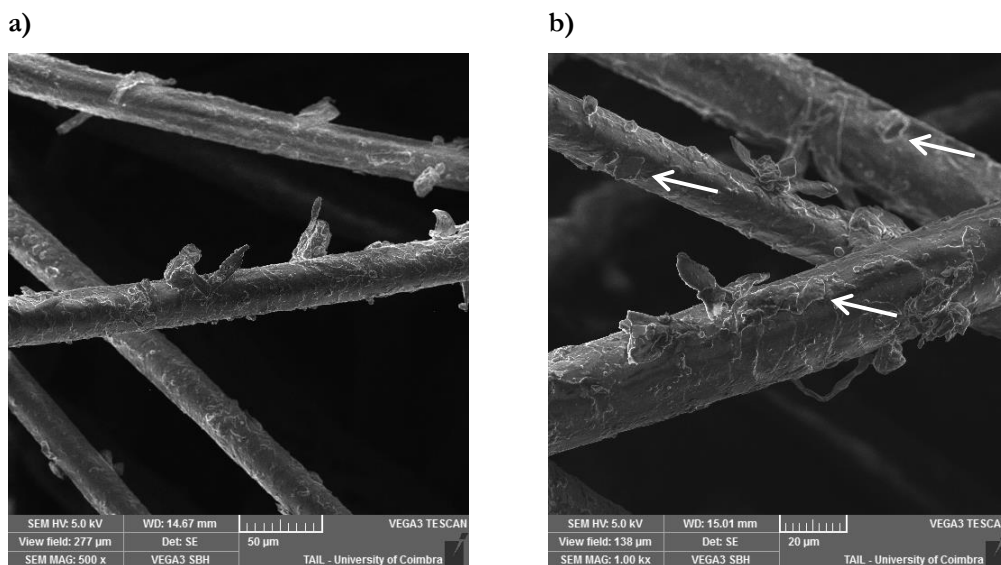


Figura 3.5 Imagens de SEM da superfície do pelo canino, sem aplicação de shampoo ou qualquer tipo de detergente, com ampliações de: a) 500x (50 µm) e b) 1000x (20 µm).

Após a análise do pelo de cão, sem nenhum tratamento prévio, através das imagens de SEM, verificou-se que este apresenta alguns aglomerados na superfície do pelo, como se pode observar na

ampliação a 500x e mais especificamente na ampliação de 1000x. Por forma a analisar a constituição deste tipo de grânulos no pelo animal, foi feita uma análise recorrendo à técnica de SEM-EDS que, associada a um espectrómetro de raios-X, permite estimar a composição elementar da superfície das amostras com elevada rapidez (figura 3.6).

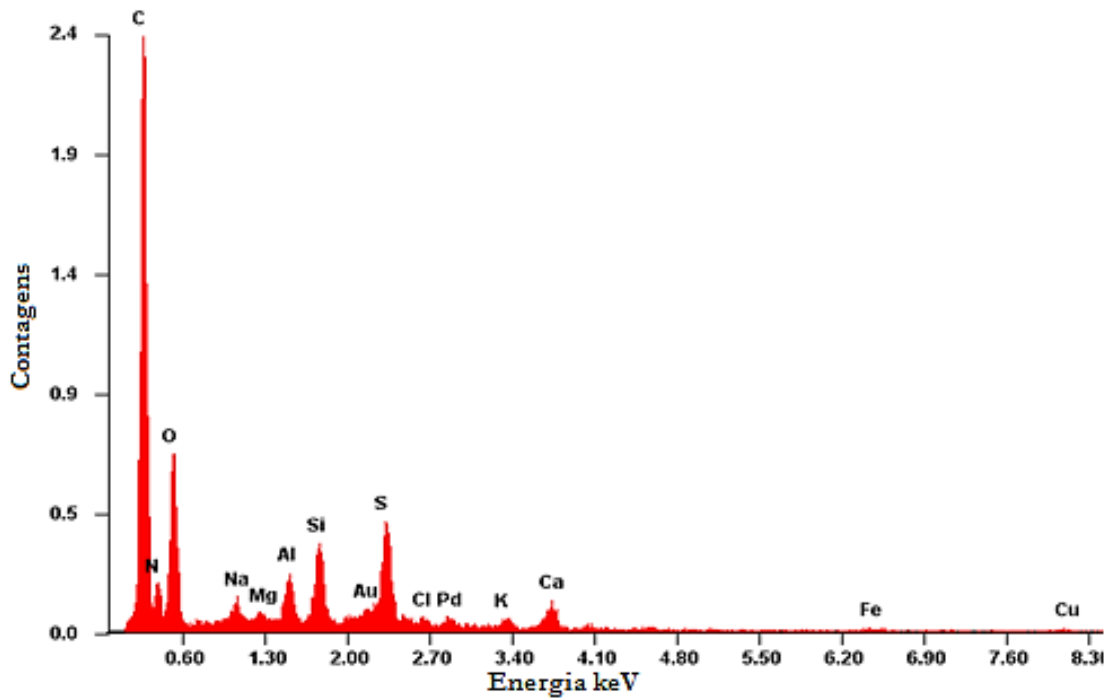


Figura 3.6 Espectro de SEM-EDS do pelo animal.

Pela análise do espectro de EDS é possível verificar a presença dos aminoácidos responsáveis pela produção de queratina, nomeadamente elementos de carbono (C), oxigénio (O), azoto (N) e enxofre (S). Para além disso, a presença de alumínio (Al), silício (Si), cloro (Cl), paládio (Pd) e potássio (K) são elementos indicadores de “sujidade” (aglomerados assinalados na figura 3.5b), presentes na superfície do pelo.

Esta análise foi considerada essencial para visualizar a morfologia (imagens de SEM) e analisar a constituição do pelo (espectro de SEM-EDS), para posteriormente se conseguir distinguir a eficácia da aplicação dos diferentes shampoos em estudo no pelo do cão.

Na figura 3.7 são apresentados os resultados das imagens de SEM referentes a excertos de pelo animal após a lavagem com os 4 shampoos sintéticos **S1-S4**.

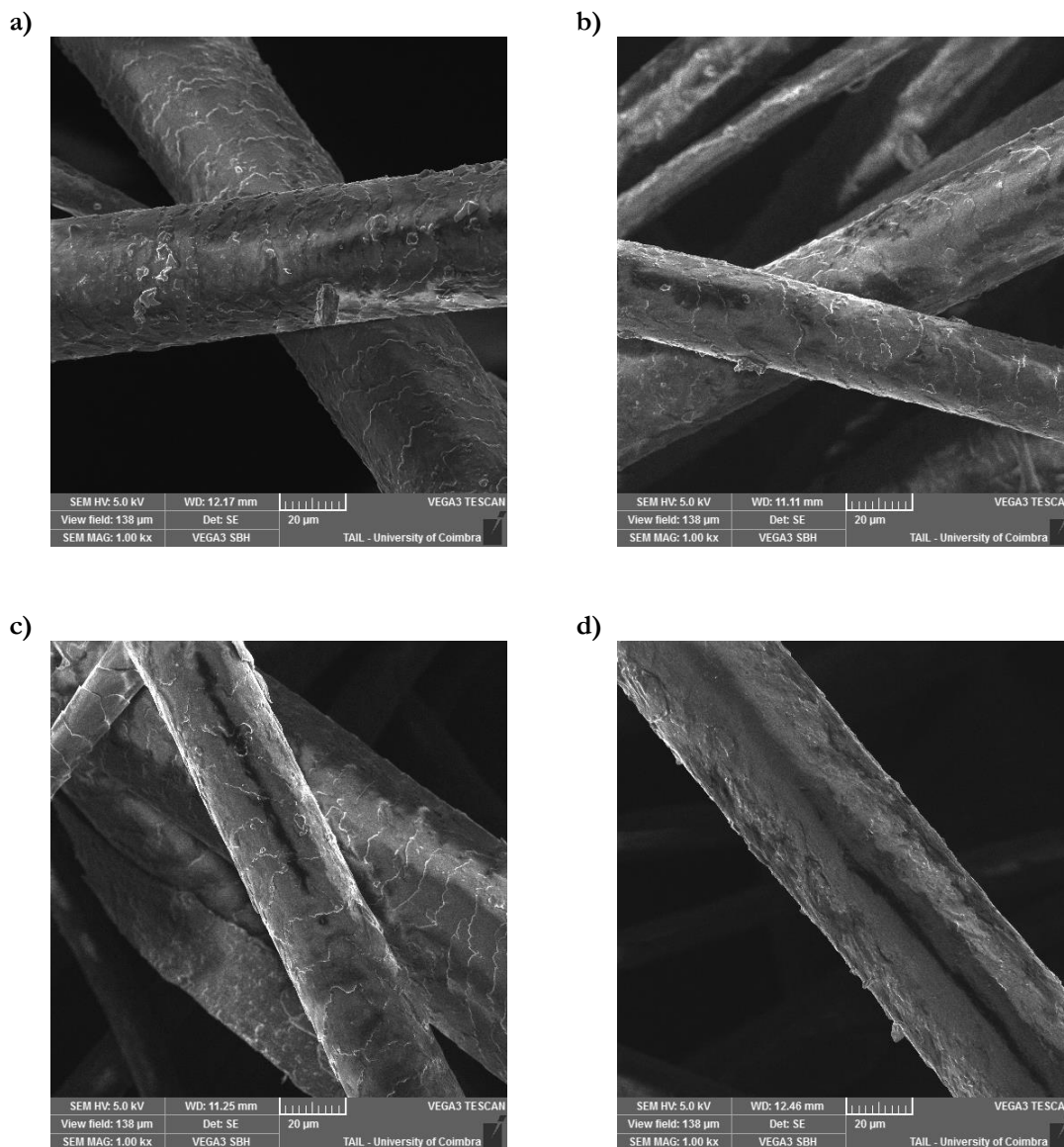


Figura 3.7 Imagens de SEM (ampliação de 1000x, 20 μm) após aplicação dos 4 shampoos sintéticos: a) Shampoo **S1**, b) Shampoo **S2**, c) Shampoo **S3** e d) Shampoo **S4**.

Após a análise dos resultados das imagens de SEM (ampliação de 1000x, 20 μm) para os diferentes shampoos **S1-S4**, verifica-se que os shampoos **S1** e **S2** apresentam aglomerados à superfície do pelo animal (Figuras 3.7a e 3.7b, respetivamente), ao contrário dos restantes shampoos **S3** e **S4** (Figuras 3.7c e 3.7d, respetivamente), indicando que estas formulações não possuem uma capacidade satisfatória de detergentização, isto é, limpeza eficiente da superfície do pelo canídeo.

Através da imagem de SEM obtida para o shampoo **S3**, consegue-se observar que apesar de uma boa capacidade de detergentização, este não deixa a superfície do pelo uniforme (Figura 3.7c), uma vez que se observa um efeito de escamação que não é visível na imagem obtida para o shampoo **S4** (Figura 3.7d).

Na figura 3.8 são apresentados os resultados das imagens de SEM com uma ampliação de 1000x para os shampoos **O1-O3**.

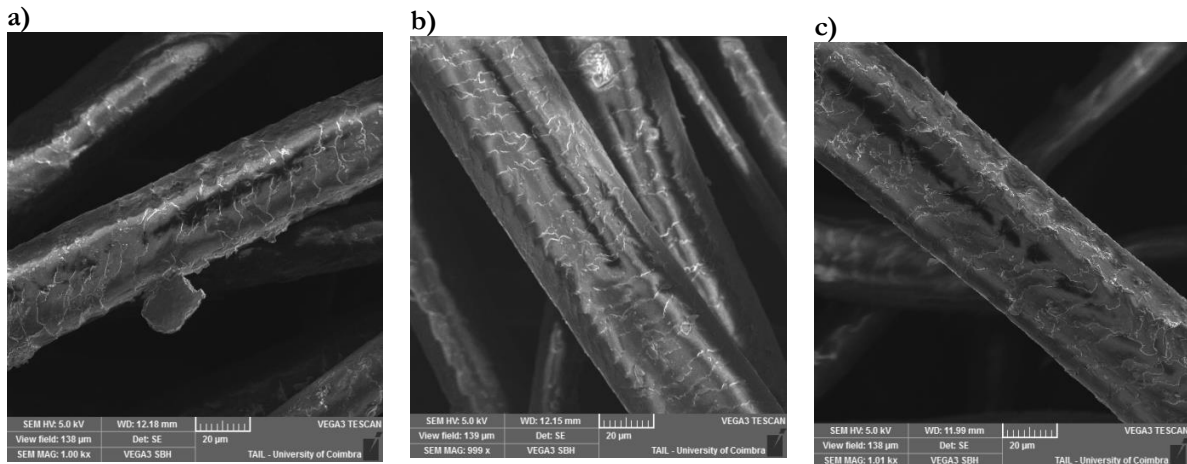


Figura 3.8 Imagens de SEM (ampliação de 1000x, 20 µm) para os 3 shampoos de origem natural **O1-O3**: a) Shampoo **O1**, b) Shampoo **O2** e c) Shampoo **O3**.

Comparando os resultados obtidos para os diferentes shampoos de origem natural **O1-O3**, não se encontram diferenças significativas entre eles. Todos apresentam poucos aglomerados à superfície do pelo e uma escamação regular característica da superfície do pelo (Figuras 3.8a-3.8c), sendo ligeiramente mais acentuada para o shampoo **O1** (Figura 3.8c).

Em suma, após o estudo dos shampoos existentes no mercado **S1-S4** e **O1-O3**, verifica-se que as alternativas das formulações dos shampoos de origem natural **O1-O3** apresentam resultados mais eficientes de limpeza comparativamente aos shampoos sintéticos.

Nesse sentido, numa primeira fase, será dado ênfase ao desenvolvimento de novas formulações sintéticas, por forma a compreender o melhor ajuste das quantidades dos componentes na sua formulação, para posteriormente extrapolar estas variáveis para a formulação com componentes de origem natural.

3.2. Desenvolvimento de uma formulação sintética

No presente trabalho foram estudadas combinações com tensoativos aniônicos, catiónicos e anfotéricos de modo a conseguir obter uma formulação de origem natural com uma elevada capacidade de emulsificação, espuma e detergência.

Como foi já referido na parte introdutória (Cap. 1, Secção 1.4.), os tensoativos com grupos oxietileno tornam-se menos solúveis em solução aquosa com o aumento da temperatura e, conseqüentemente favorece o crescimento de agregados que podem levar a uma separação de fase. De

modo a evitar a formação e o crescimento de agregados, pretende-se adicionar uma mistura de tensioativos não-iônicos, contendo álcoois etoxilados e um sistema não iônico, para que não ocorra um efeito pronunciado de separação de fase, recorrendo ao uso do APG.⁹⁷ Tendo conhecimento que um sistema não-iônico se encontra mais vulnerável a coalescência por não possuir estabilização eletrostática entre agregados, foi adicionado um tensioativo aniônico à solução, o SLES.⁹⁸ Como numa mistura de tensioativos não iônicos e aniônicos, as micelas ou agregados tendem a repelir-se pelo facto de possuírem carga, evita-se que haja coalescência, diminuindo assim a tendência de separação de fase na formulação.

De modo a tornar a formulação mais suave para a pele e pelo animal, a formulação que foi desenvolvida contém betaína de coco, visto que esta possui excelentes propriedades dermatológicas.⁹⁹ Por outro lado, a glicerina é também um componente que foi adicionado à composição do shampoo, visto que se trata de um ingrediente com excelentes propriedades hidratantes para o pelo animal. O conservante (Acticide ®) foi também introduzido na formulação para aumentar a estabilidade da mesma, assim como impedir o desenvolvimento de bactérias, fungos e leveduras.

Foram realizadas diferentes variações relativas aos componentes descritos anteriormente, de modo a analisar o efeito de cada um deles nas novas 4 formulações (F1-F4) de shampoo, assim como a influência da matéria ativa na sua eficiência de limpeza – Tabela 3.4:

Tabela 3.4 Formulações sintéticas F1-F4 desenvolvidas por variação de diferentes componentes.

Componentes	F1 (%)	F2 (%)	F3 (%)	F4 (%)
APG	0,3	0,6	1,2	1,8
Betaína	0,3	0,6	1,2	1,5
SLES	2,8	5,6	7,0	8,4
Glicerina	3,0	4,0	4,5	5,0
Goma Xantana	0,1	0,2	0,3	0,4
Goma Jaguar	0,4	0,3	0,2	0,1
Conservante	0,25	0,5	0,75	1,0
H₂O	92,9	88,2	84,9	81,8
Total	100	100	100	100

3.2.1. Análise de parâmetros físico-químicos

O primeiro passo foi analisar o pH das novas formulações **F1-F4** desenvolvidas no laboratório pelo que foi possível observar que todas formulações apresentavam um pH na ordem dos 5,0 a 5,8.

Uma vez que o intervalo de pH requerido para produtos deste tipo situa-se entre pH 6 a 7, procedeu-se ao acerto de pH das formulações com uma solução aquosa de NaOH (50%, 12,5 M) obtendo-se os valores representados na tabela 3.5.

Tabela 3.5 Análise de componentes físico-químicos para as formulações **F1-F4**.

Formulação	pH	Tensão Superficial (mN/m)
F1	6,9	46,5 ± 0,1
F2	6,8	46,1 ± 0,0
F3	6,7	46,3 ± 0,1
F4	6,8	45,8 ± 0,1

A tensão superficial foi outro parâmetro físico-químico estudado para as 4 formulações **F1-F4**. Este parâmetro foi medido usando uma solução com uma concentração de 1% de cada uma das formulações, sendo possível verificar que a tensão superficial das formulações **F1-F4** está compreendida entre 45 a 46 mN/m, valor semelhante ao obtido para os shampoos estudados **S1-S4** e **O1-O3** (Cap. 3, secção 3.1.1.).

3.2.2. Análise da quantidade de espuma

Através de ensaios de análise volume de espuma gerado pela adição de 1mL de cada uma das formulações e 9 mL de água desmineralizada numa proveta de 100 mL, foi também avaliada a quantidade de espuma produzida (em mL) por cada uma das formulações **F1-F4** e os resultados são apresentados na tabela 3.6.

Tabela 3.6 Resultados obtidos para os testes de avaliação da quantidade de espuma gerada (em mL).

Formulação	Quantidade de espuma (mL)
F1	28,0 ± 0,8
F2	39,0 ± 1,4
F3	53,0 ± 1,6
F4	65,0 ± 0,8

Com base nos resultados adquiridos para as diferentes formulações **F1-F4**, estas possuem uma considerável capacidade para produzir espuma. Com efeito, é de salientar que os resultados obtidos para as formulações **F3** e **F4** são as que mais se destacam, sendo espectável devido a possuírem uma maior concentração de tensoativos.

3.2.3. Teste de Emulsificação

O teste de emulsificação foi realizado para determinar a capacidade de formação de emulsão para as novas formulações desenvolvidas **F1-F4** para os períodos de 24 h, 48 h, e 96 h, determinando-se a intensidade de emulsificação (compreendido entre IE 13-22%) que pode ser observado na figura 3.9.

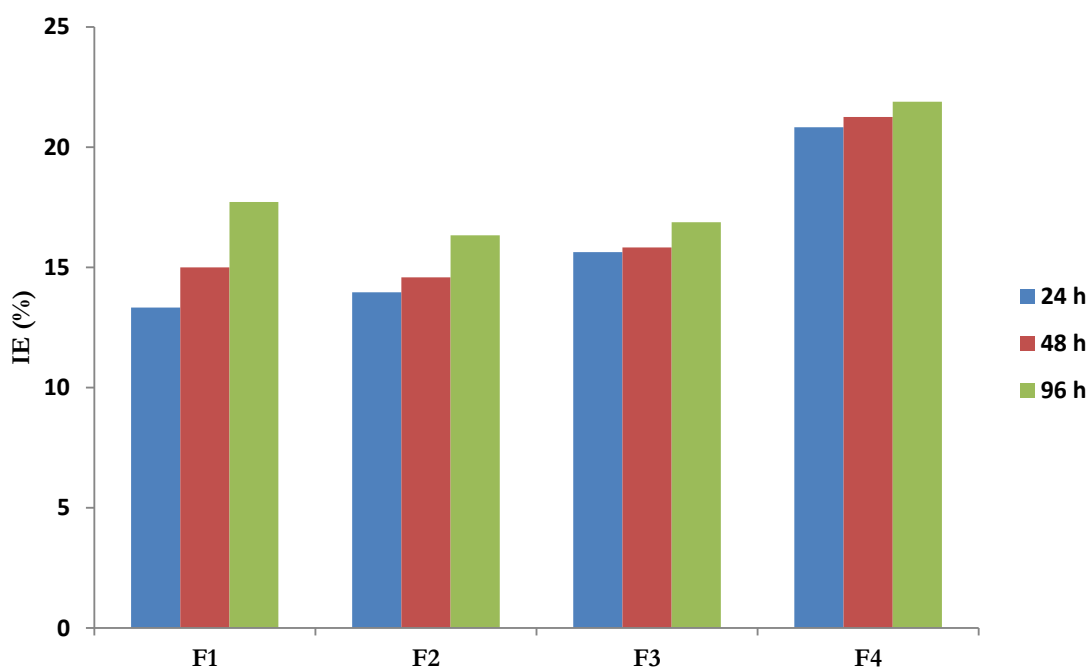


Figura 3.9 Índice de emulsificação (IE) para as formulações **F1-F4**.

Os valores obtidos de IE para as formulações sintéticas **F1-F4** são muito semelhantes aos valores percentuais de IE para os shampoos estudados anteriormente (**S1-S4** e **O1-O3**) compreendidos entre 13-20% (ver cap. 3, secção 3.1.4.). A tendência do IE aumentar à medida que o tempo também aumenta, deve-se eventualmente à ocorrência de *creaming* de gotículas de gordura emulsificada em agregados dispersos em solução que coalescem com o tempo. De salientar, que a formulação **F4** apresenta um poder de emulsificação superior às restantes formulações desenvolvidas **F1-F3**.

3.2.4. Análise Reológica

O comportamento reológico das formulações desenvolvidas **F1-F4**, quando sujeitos a uma deformação por imposição de uma força, foram estudadas e os resultados apresentados na figura 3.10.

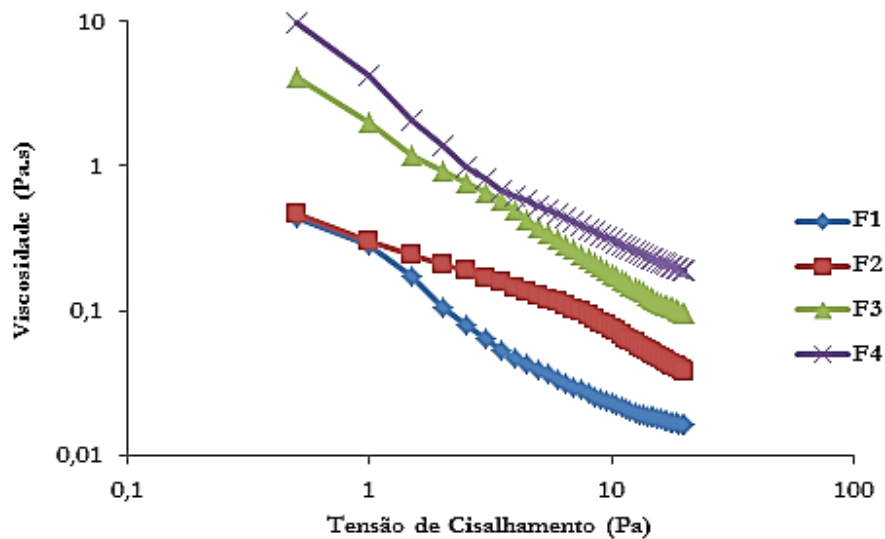


Figura 3.10 Estudo reológico das diferentes formulações F1-F4, a 20 °C.

Da análise da figura 3.10, verifica-se que a formulação **F1** é a que apresenta uma viscosidade mais baixa, contrariamente ao valor mínimo da formulação **F4**. Este comportamento é justificado pela influência do aumento da concentração da goma xantana na formulação **F1** comparativamente para a formulação **F4**, assim como o aumento da concentração de tensoativo em solução.

Das formulações apresentadas, **F3** e **F4** são as que apresentam valores de viscosidade semelhantes às dos shampoos analisados do mercado, seguindo uma metodologia mais adequada para obter uma formulação consistente.

3.2.5. Teste de dispersão dinâmica de luz

Os testes de dispersão dinâmica de luz foram realizados para avaliar o tamanho dos agregados presentes nas novas formulações **F1-F4**, sendo os testes efetuados à temperatura de 25 °C e 55 °C. A variação da temperatura permite verificar o comportamento do tamanho dos agregados em função do aumento da temperatura, para analisar a formação de agregados e também verificar a estabilidade destas formulações.

Na figura 3.11, está representado o gráfico de DLS para a formulação **F1** para $T = 25\text{ °C}$ e $T = 55\text{ °C}$. São observados dois picos para a temperatura de 25 °C, sendo o primeiro pico relativo a agregados

que possuem um diâmetro médio de 2,9 nm e o segundo referente a agregados que possuem um diâmetro médio de 44,7 nm. Quando sujeitamos a formulação **F1** a um aumento de temperatura para $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$, o tamanho das partículas diminui. Com efeito, observa-se no gráfico de DLS um primeiro pico que passa a mostrar agregados com diâmetro médio de 1,1 nm e um segundo pico que salienta agregados de diâmetro médio correspondente a 14,8 nm.

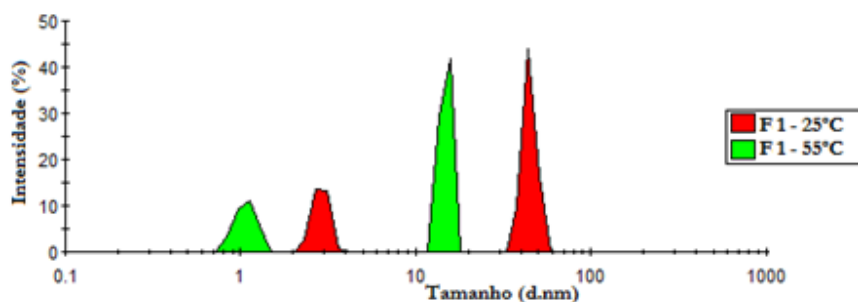


Figura 3.11 Gráficos de DLS da formulação **F1** a 25 °C (área a vermelho) e 55 °C (área a verde).

Em relação à formulação **F2**, mostra um comportamento semelhante à formulação **F1** observando-se também que o aumento da temperatura favorece a diminuição do tamanho do diâmetro médio dos agregados. À temperatura de 25 °C, o primeiro pico apresenta agregados com um diâmetro médio de 4,8 nm, enquanto à temperatura de 55 °C mostra um diâmetro médio inferior de 2,5 nm. Para o segundo pico é observado um diâmetro médio de 82,3 nm à $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto à $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ apresenta um diâmetro médio de 21,5 nm.

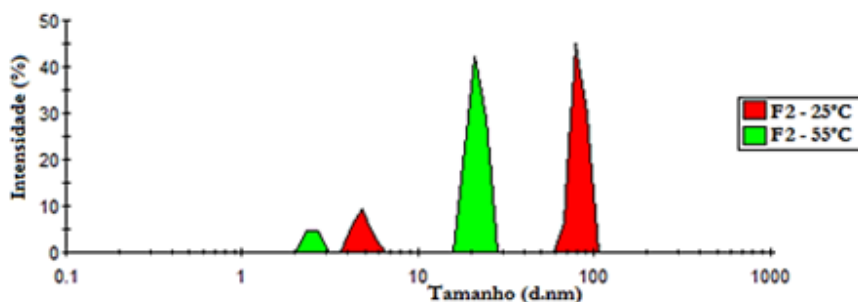


Figura 3.12 Gráficos de DLS da formulação **F2** a 25 °C (área a vermelho) e 55 °C (área a verde).

O aumento do diâmetro médio dos agregados, quando se compara a formulação **F1** com a formulação **F2**, pode eventualmente estar relacionado com o aumento da concentração dos tensoativos presentes na formulação **F2**.

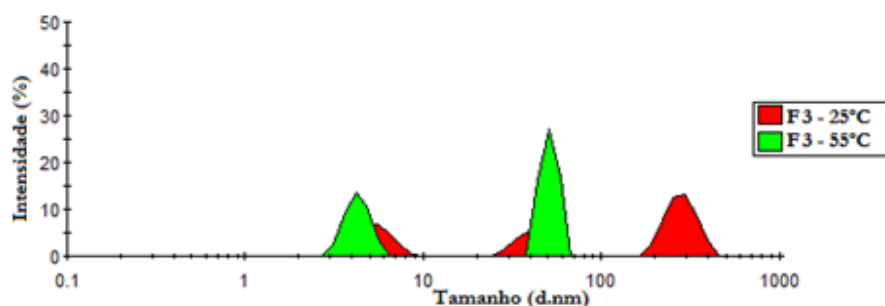


Figura 3.13 Gráficos de DLS da formulação **F3** a 25 °C (área a vermelho) e 55 °C (área a verde).

Da análise da figura 3.13, observa-se que o gráfico de DLS da formulação **F3** à temperatura de 25 °C apresenta picos que possuem diâmetros médios de 5,2 nm, 41,9 nm, e 282,7 nm; e à temperatura de 55 °C mostram diâmetros médios de 3,5 nm e 58,9 nm, respetivamente (Figura 3.13). Verifica-se, novamente, que o aumento do tamanho médio das partículas, comparativamente com as formulações anteriores (**F1** e **F2**), deve-se ao aumento da concentração de tensoativos. Por outro lado, o aumento da temperatura ($T = 55\text{ °C}$) na formulação **F3**, implica que os agregados de maior diâmetro sofram uma reorganização e deem origem a agregados de tamanhos menores observando-se uma maior intensidade percentual dos dois sinais (**F3**, $T = 55\text{ °C}$, área a verde) no gráfico de DLS.

O gráfico de DLS da formulação **F4** medido para as temperaturas de 25 °C e 55 °C está representado na figura 3.14. Com o aumento da temperatura para 55 °C, a amostra **F4** apresenta um comportamento similar ao da amostra anterior **F3**.

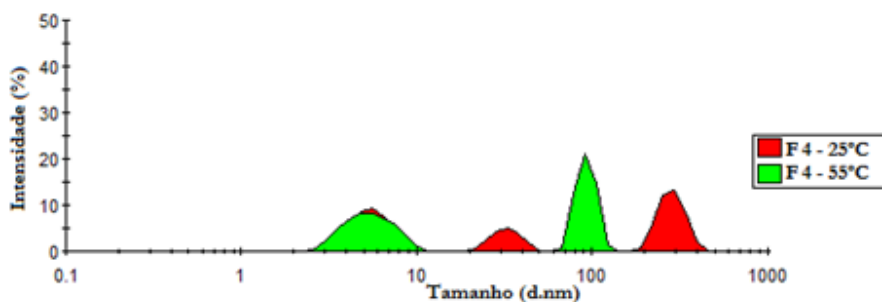


Figura 3.14 Gráficos de DLS da formulação **F4** a 25 °C (área a vermelho) e 55 °C (área a verde).

Com o aumento da temperatura, pode-se prever a estabilidade das formulações desenvolvidas, uma vez que é visível uma diminuição do tamanho das partículas em solução. Este fenómeno não está totalmente esclarecido, mas poderá eventualmente ocorrer devido à facilidade da desagregação de grandes agregados metaestáveis, sendo necessários mais estudos para clarificar este comportamento.

3.2.6. Análise da morfologia do pelo animal por SEM

Analisando as imagens de SEM do pelo de cão tratado com as novas formulações **F1-F4** (Figura 3.15) consegue-se observar claramente o efeito que cada uma das novas formulações sobre a superfície/morfologia do pelo.

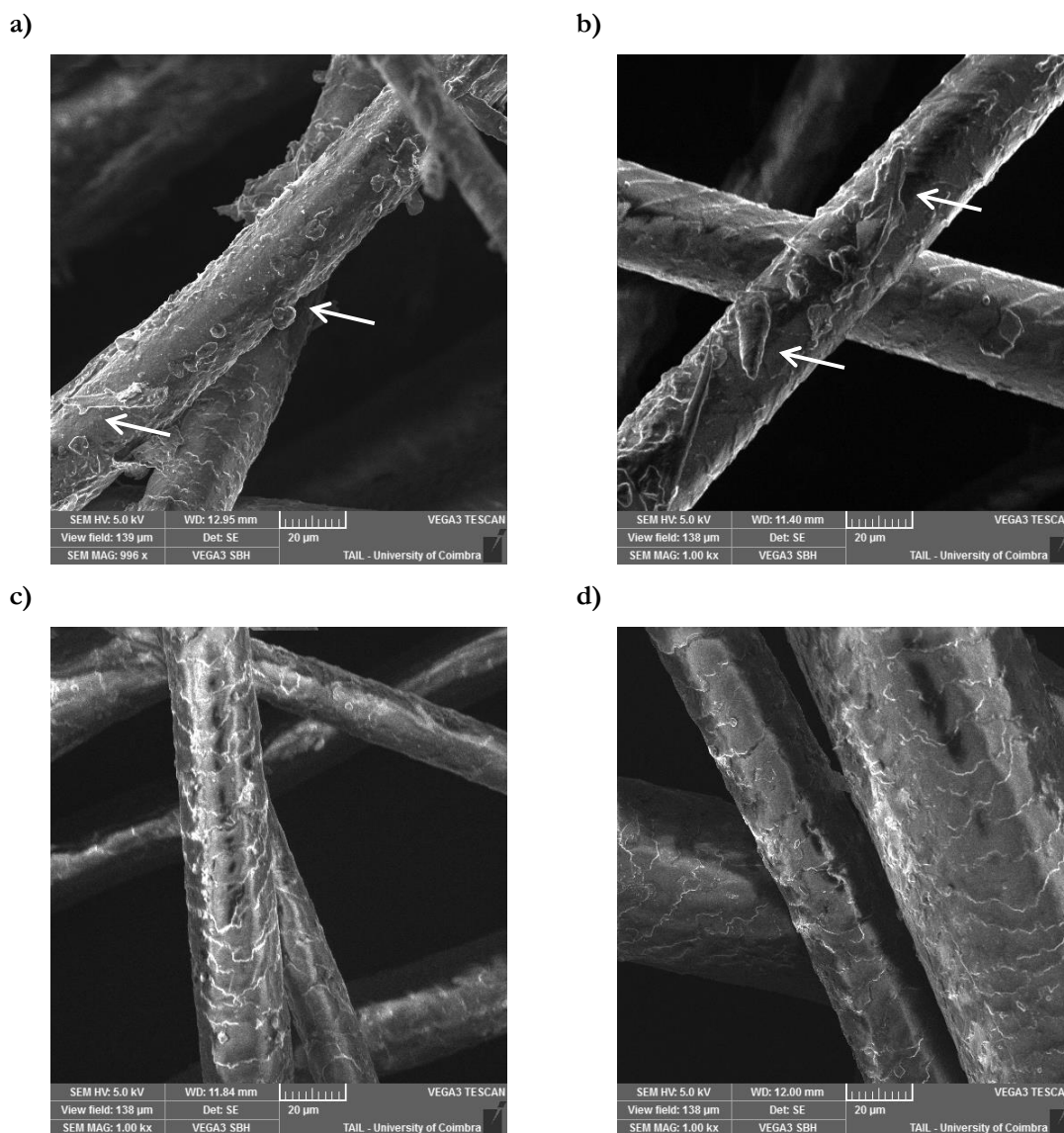


Figura 3.15 Imagens de SEM (ampliação de 1000x, 20 µm) da morfologia do pelo de cão após aplicação das formulações: a) **F1**, b) **F2**, c) **F3** e d) **F4**.

Da análise das imagens de SEM, observa-se que a formulação **F1** e a formulação **F2** têm um efeito totalmente distinto sobre a superfície do pelo comparativamente às formulações **F3** e **F4**.

Os aglomerados sobre a superfície do pelo exibidos claramente nas imagens de SEM das formulações **F1** e **F2** (Figuras 3.15a e 3.15b), levam a concluir que estas formulações não apresentam um elevado poder de detergência, uma vez que ainda são visíveis partículas depositadas na superfície do pelo.

Um comportamento totalmente distinto é apresentado pelas formulações **F3** e **F4**, já que não são observados quaisquer aglomerados sobre a superfície do pelo canino (Figuras 3.15c e 3.15d), notando-se com clareza a eficiência da limpeza das novas formulações na superfície do pelo animal. O sucesso das formulações **F3** e **F4** pode justificar-se pela redução da quantidade de polímero presente na própria formulação de shampoo.

Em suma, com base nos resultados obtidos nos diferentes estudos, pode afirmar-se que as formulações **F3** e **F4** são as que apresentam inequivocamente uma maior eficácia para a finalidade proposta e adicionalmente a morfologia do pelo apresenta-se com o comportamento característico (Figuras 3.15c e 3.15d). No entanto, a formulação **F4** é a que mais se destaca, por apresentar consideravelmente um elevado índice de detergência (que produz a maior quantidade de espuma) e um poder de emulsificação superior às outras formulações estudadas. Através das imagens de SEM do pelo canino (com uma ampliação de 1000x) pode ainda verificar-se que, macroscopicamente, a sujidade é efetivamente removida da superfície do pelo.

3.3. Estudo reológico dos tensoativos em estudo

De forma a otimizar esta formulação, os tensoativos sintéticos (APG, betaína e SLES) usados, foram estudados individualmente, sabendo que a formulação de shampoo deve possuir uma viscosidade adequada e deve preferencialmente apresentar um comportamento newtoniano para facilitar o espalhamento sobre o pelo animal.

A viscosidade para os diferentes tensoativos em análise foi estudada de modo a compreender qual dos tensoativos mais influenciava na viscosidade do produto final. Nesse sentido, foram usadas diferentes concentrações (percentagem de tensoativo em solução) de APG, betaína e SLES, para verificar o comportamento reológico de cada um dos tensoativos (Figura 3.16).

Na figura 3.16 pode-se observar que nas concentrações de tensoativo estudadas, o APG e a betaína são os tensoativos que apresentam um comportamento similar e que menos influenciam na viscosidade, visto que à medida que aumenta a quantidade percentual de ambos os tensoativos em solução, a viscosidade não sofre grandes alterações. No sentido oposto, o tensoativo aniónico (SLES), para as mesmas concentrações em percentagem, apresenta uma viscosidade superior, isto porque este tensoativo apresenta agregados micelares (micelas cilíndricas) de maiores dimensões.¹⁰⁰

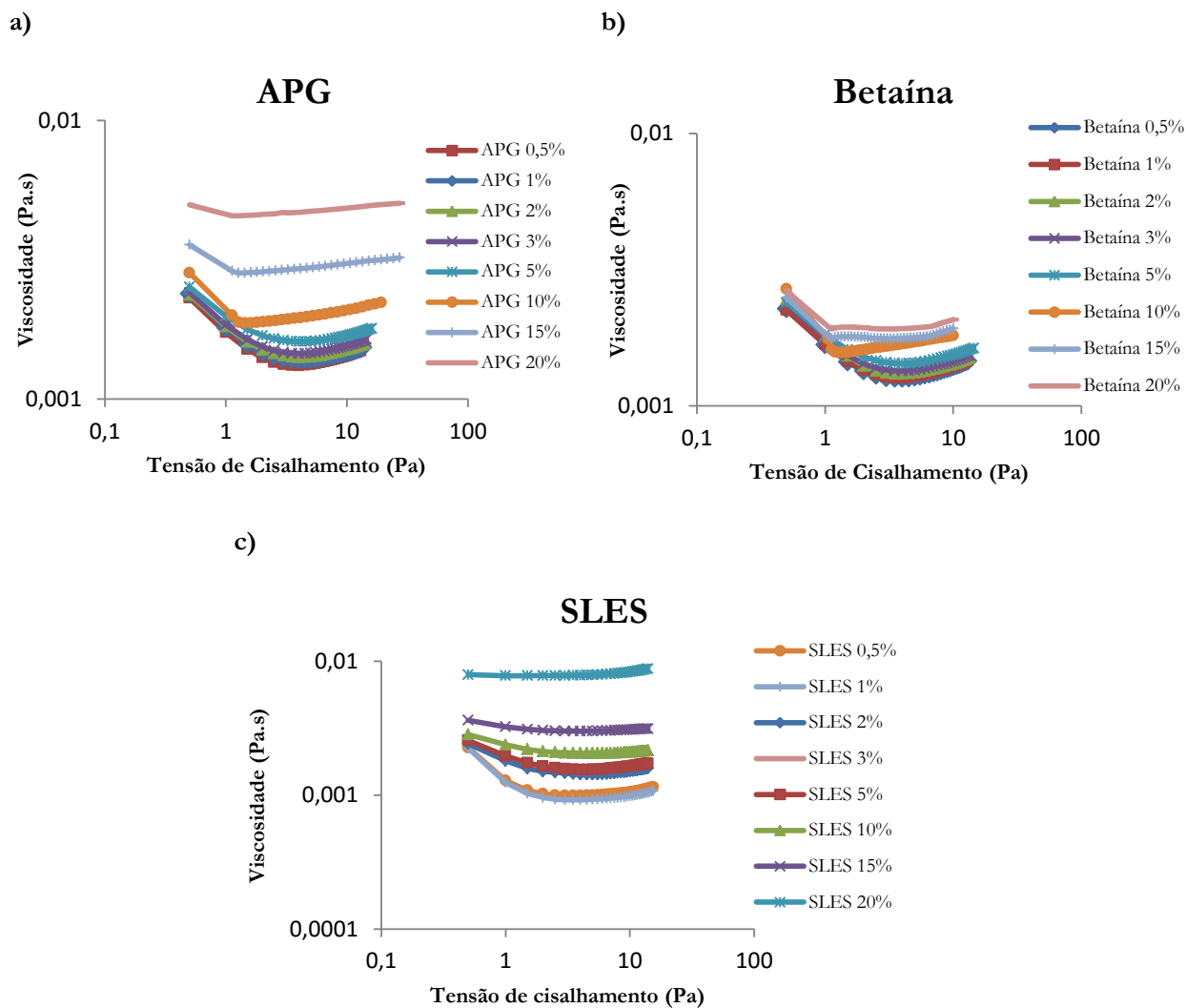


Figura 3.16 Estudo reológico dos tensoativos a 20 °C para: a) APG, b) betaina e c) SLES.

3.4. Otimização da formulação do shampoo

Depois de analisar o comportamento de cada um dos constituintes das formulações **F1-F4**, a formulação **F4** foi otimizada através de variações da quantidade percentual de betaina, APG e SLES.

Numa primeira fase, as formulações **F4** foram elaboradas com base nos ensaios (Tabela 3.7), com a ausência de polímero, mantendo-se constantes as percentagens de conservante (0,5%), glicerina (5%) – Tabela 3.7.

Tabela 3.7 Otimização das quantidades dos componentes da formulação F4.

Formulação	Betaína (%)	APG (%)	SLES (%)	Conservante (%)	Glicerina (%)	H ₂ O (%)	pH
F4-Betaína 5	1,5	1,8	8,4	0,5	5,0	82,8	7,1
F4-Betaína 4	1,2	1,8	8,4	0,5	5,0	83,1	7,1
F4-Betaína 3	0,9	1,8	8,4	0,5	5,0	83,4	7,3
F4-Betaína 2	0,6	1,8	8,4	0,5	5,0	83,7	7,1
F4-Betaína 1	0,3	1,8	8,4	0,5	5,0	84,0	6,8
F4-Betaína 0	0	1,8	8,4	0,5	5,0	84,3	6,7
F4-SLES 30	1,5	1,8	8,4	0,5	5,0	82,8	7,0
F4-SLES 20	1,5	1,8	5,6	0,5	5,0	85,6	6,9
F4-SLES 10	1,5	1,8	2,8	0,5	5,0	88,4	6,9
F4-SLES 0	1,5	1,8	0	0,5	5,0	91,2	6,6
F4-APG 3	1,5	1,8	8,4	0,5	5,0	82,8	6,9
F4-APG 2	1,5	1,2	8,4	0,5	5,0	83,4	7,0
F4-APG 1	1,5	0,6	8,4	0,5	5,0	84,0	6,7
F4-APG 0	1,5	0	8,4	0,5	5,0	84,6	7,1

Com base nestes resultados, verificou-se que as formulações **F4** referentes aos ensaios **F4-Betaína 5**, **F4-SLES 30** e **F4-APG 3** têm igual constituição.

A otimização da formulação **F4** decorreu como demonstrado nos ensaios da tabela anterior, em que quando ocorreu variação de um dos tensioativos, os outros dois mantiveram-se constantes na formulação, de modo a avaliar a influência da variação de cada tensioativo em função de uma percentagem constante dos restantes.

Este processo de otimização permitiu ajustar a composição da mistura de modo a obter adequadas propriedades de detergência, espuma e capacidade de emulsificação para garantir a eficácia do produto. Por outro lado, também serviu para compreender o impacto de cada um dos componentes nas formulações desenvolvidas.

3.4.1. Análise da quantidade de espuma

A quantidade de espuma produzida para cada uma das formulações desenvolvidas foi avaliada com base no procedimento experimental descrito no cap. 2, secção 2.2.2 e os resultados estão presentes na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 Resultados obtidos para os ensaios de avaliação de espuma das formulações **F4**.

Formulação	Quantidade de espuma (mL)
F4-Betaína 5	59,0 ± 0,8
F4-Betaína 4	54,0 ± 0,8
F4-Betaína 3	51,0 ± 0,8
F4-Betaína 2	48,0 ± 1,4
F4-Betaína 1	43,0 ± 1,6
F4-Betaína 0	37,0 ± 2,2
F4-SLES 30	55,0 ± 0,8
F4-SLES 20	42,0 ± 1,4
F4-SLES 10	35,0 ± 0,8
F4-SLES 0	31,0 ± 1,6
F4-APG 3	56,0 ± 1,4
F4-APG 2	45,0 ± 0,8
F4-APG 1	37,0 ± 1,6
F4-APG 0	32,0 ± 2,2

Da análise dos resultados obtidos para os ensaios da **F4** com betaína verifica-se que a maior quantidade de espuma produzida varia em função da maior quantidade de betaína usada em solução. Este resultado seria expectável, uma vez que este tensoativo é conhecido por potenciar a formação de espuma nas formulações.¹⁰¹

Em relação aos resultados obtidos para o conjunto de ensaios das formulações com SLES e APG, observa-se que com a variação das concentrações de tensoativos, a quantidade de espuma formada segue a tendência da betaína, isto é, a quantidade de espuma diminui com a diminuição da quantidade de SLES e APG presentes.

Os ensaios **F4-Betaina 5**, **F4-SLES 30** e **F4-APG 3** têm a mesma constituição, sendo que os resultados obtidos para estes ensaios são coerentes. As formulações constituídas por 1,5% betaína, 1,8% APG e 8,4% SLES são aquelas que mais se destacam, pois apresentam uma elevada capacidade de formação de espuma, o que é expectável uma vez que apresentam maior quantidade de tensoativos.

3.4.2. Teste de dispersão dinâmica de luz

As experiências de DLS foram realizadas de modo a averiguar os tamanhos dos agregados das soluções preparadas anteriormente e os resultados são apresentados na figura 3.17.

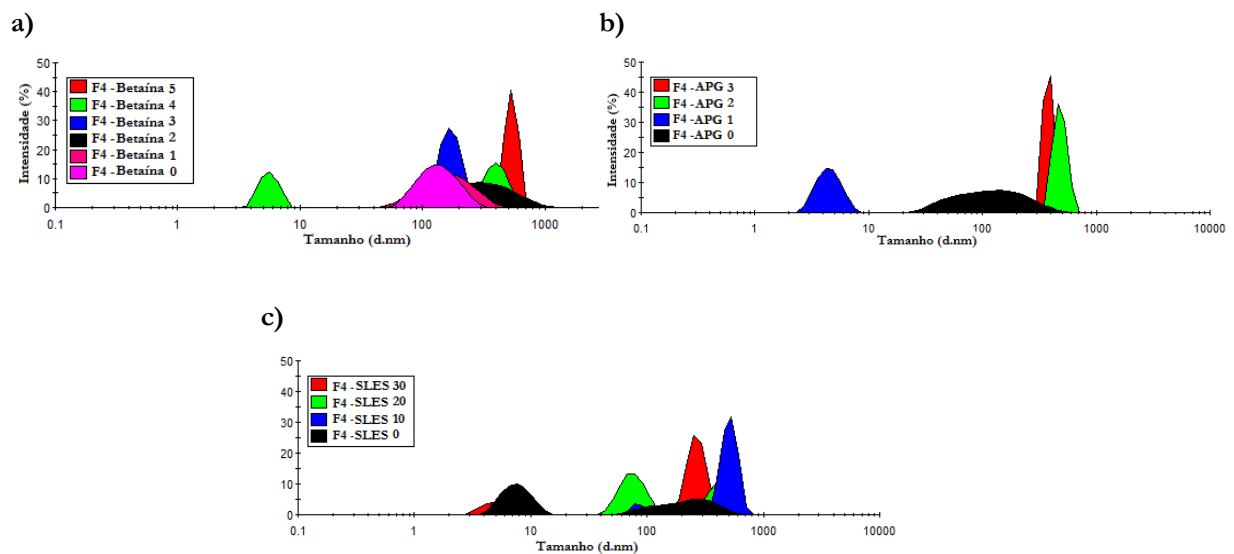


Figura 3.17 Gráficos de DLS das soluções de tensoativos: a) Betaína, b) APG e c) SLES, estudados a 25 °C.

Com base nos resultados obtidos da análise da figura 3.17, observa-se que o aumento da concentração para cada um dos tensoativos proporciona um aumento do tamanho dos agregados em solução.

Os resultados aqui expressos deverão ser, num trabalho futuro, estudados para identificar a natureza dos diferentes agregados, nomeadamente as fases que constituem em cada gama de concentrações.

3.4.3. Análise da morfologia do pelo animal por SEM

Recorrendo às imagens de SEM do pelo canino, após lavagem de excertos de pelo com algumas das formulações elaboradas, foi possível verificar o efeito das formulações escolhidas na superfície do pelo animal (Figura 3.18). Devido ao número elevado de amostras, apenas foi possível analisar os

resultados de 6 dos 14 ensaios das formulações **F4**. Assim, foram analisadas imagens de SEM de pelo lavados com a solução **F4** de concentração máxima e mínima para cada tensoativo, assim como analisado excecionalmente um ponto médio de concentração de tensoativo para o caso da betaína (devido ao maior número de ensaios com este tensoativo).

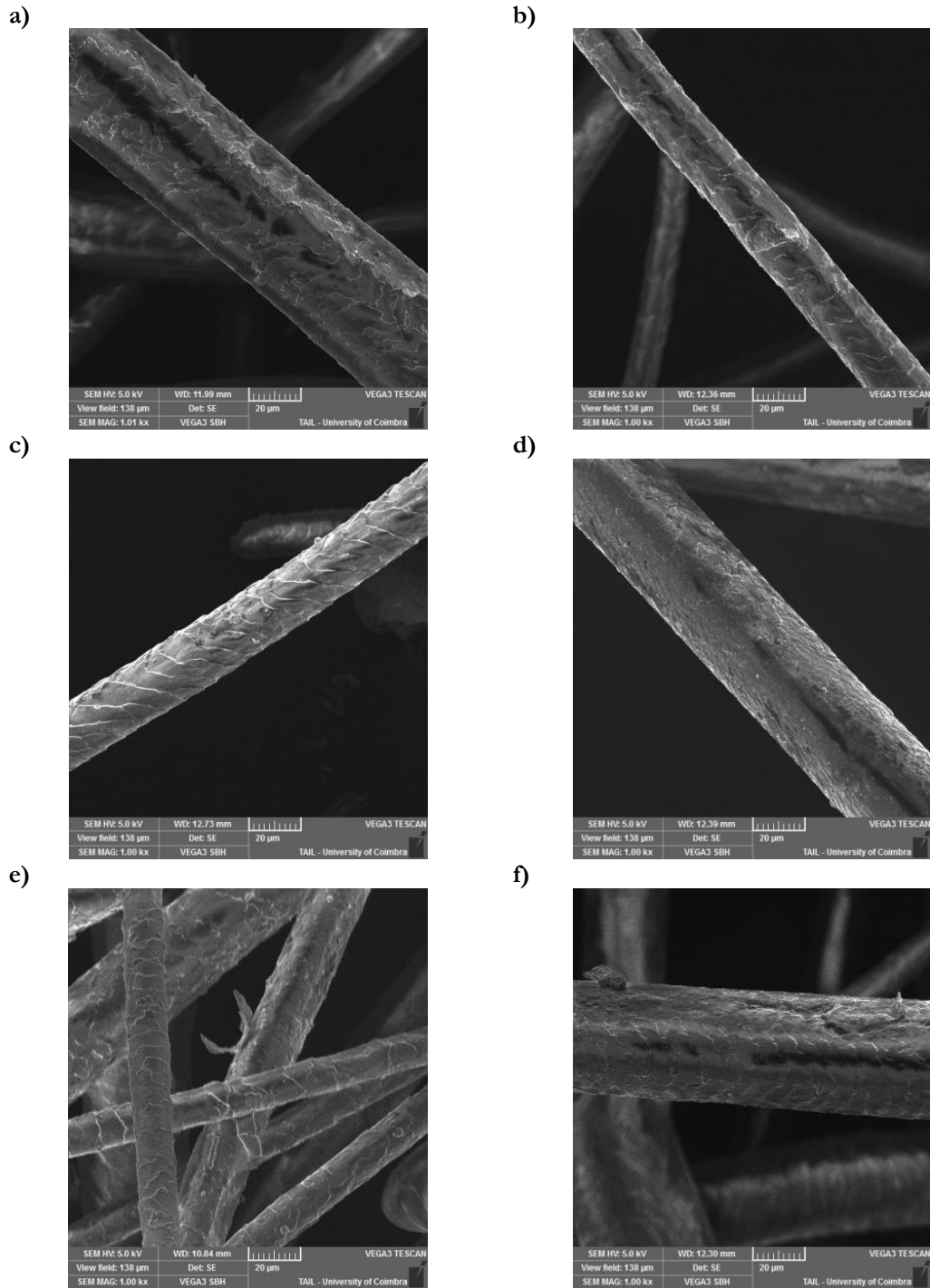


Figura 3.18 Imagens de SEM (ampliação de 1000x, 20 µm) após aplicação das formulações: a) **F4-betaína 5**, b) **F4-betaína 3**, c) **F4-betaína 0**, d) **F4-SLES 30**, e) **F4-SLES 0** e f) **F4-APG 0**.

Nesse sentido, foram adquiridas as imagens de SEM referentes às seguintes amostras: **F4-Betaína 5**, **F4-Betaína 3** e **F4-Betaína 0**; **F4-SLES 30** e **F4-SLES 0** e **F4-APG 0**. As imagens de SEM (ampliação de 1000x) do pelo do cão, após lavagem com as formulações mencionadas anteriormente, são ilustradas na figura 3.18, estando evidenciados os resultados obtidos para as formulações de **F4-Betaína 5** (1,5% de betaína, 1,8% APG e 8,4% SLES), **F4-Betaína 3** (0,6% de betaína, 1,8% de APG e 8,4% SLES), **F4-Betaína 6** (0% de betaína, 1,8% de APG e 8,4% SLES), **F4-SLES 20** (1,5% betaína, 1,8% APG e 8,4% SLES), **F4-SLES 0** (1,5% betaína, 1,8% APG e 0% SLES) e **F4-APG 0** (1,5% betaína, 0% APG e 8,4% SLES).

Dos resultados para a **F4-Betaína 5** (Figura 3.18a) consegue-se observar o bom desempenho desta formulação, comparativamente com as imagens obtidas para **F4-Betaína 3** (Figura 3.18b) e **F4-Betaína 0** (Figura 3.18c), sendo visível que à medida que se diminui a quantidade de betaína presente na formulação, a escamação sobre a superfície do pelo aumenta.

Em relação aos resultados obtidos para o **F4-SLES**, verifica-se que o aumento da concentração de SLES (Figura 3.18d) proporciona maior uniformidade da superfície do pelo, reduzindo a escamação do pelo, quando comparado com a ausência do uso deste tensoativo (Figura 3.18e). No caso do **F4-APG 0** (Figura 3.18f), observa-se uma ligeira escamação sobre a superfície do pelo na ausência de APG, no entanto como apenas foi analisado este ensaio por SEM, o resultado não é muito conclusivo, sendo interessante ver o comportamento dos outros ensaios **F4-APG**.

Após otimização dos resultados, as formulações **F4** que apresentam o melhor resultado para a finalidade do estudo são as que contêm na sua constituição 1,8% de APG, 0,6-1,5% de betaína e 2,8-8,4% de SLES, por apresentarem um elevado poder de detergência, emulsificação e hidratação. No seguimento deste trabalho, será também dado ênfase ao desenvolvimento de outras novas formulações, com base nos resultados obtidos e com a adição dos polímeros. Assim, é importante efetuar um estudo reológico detalhado dos polímeros para os novos testes de formulação.

3.5. Estudo reológico dos polímeros: Goma xantana e goma jaguar

De modo a obter uma superfície de pelo mais uniforme, foram introduzidos polímeros na formulação, polímeros estes com propriedades espessantes e hidratantes, como a: goma xantana – um polissacarídeo com propriedades estabilizantes, espessantes e emulsionantes; e a goma guar modificada cationicamente - um polissacarídeo utilizado como agente hidratante, estabilizante, agente de suspensão, garantindo que outros componentes existentes na solução fiquem adequadamente dispersos.

Estudando o comportamento reológico da goma xantana verifica-se que à medida que se aumenta a concentração de polímero, a viscosidade tende a aumentar (Figura 3.19), sendo esperado este

efeito já que se está a aumentar a quantidade de polímero em solução. Numa solução polimérica a partir de uma dada concentração característica para cada polímero – concentração de entrelaçamento (do inglês *overlap concentration*), verifica-se a formação de uma rede tridimensional, passagem de um regime diluído para um regime semi-diluído, que conseqüentemente gera um aumento acentuado da viscosidade da solução.

Ao analisar a figura 3.19, pode-se observar que o aumento da tensão de cisalhamento proporciona a diminuição da viscosidade, visto que à medida que aumenta a tensão sobre o fluido ocorre a diminuição das interações entre as estruturas poliméricas e a “quebra” da rede tridimensional.

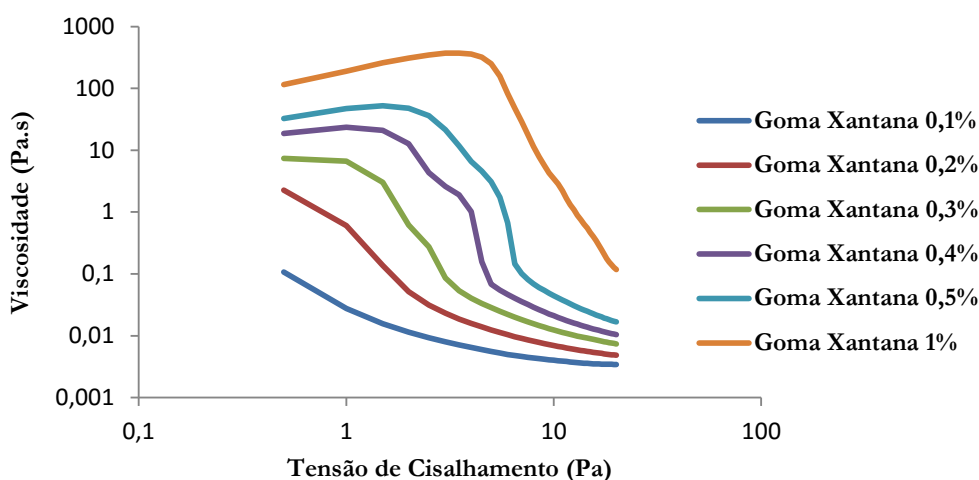


Figura 3.19 Estudo reológico da goma xantana ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) para diferentes variações de quantidade de polímero.

Na figura 3.20, está representado o comportamento reológico da goma jaguar, visivelmente distinto da goma xantana, apresentando uma viscosidade muito superior quando se comparam ambas as concentrações mais elevadas (por exemplo, usando 1% de polímero).

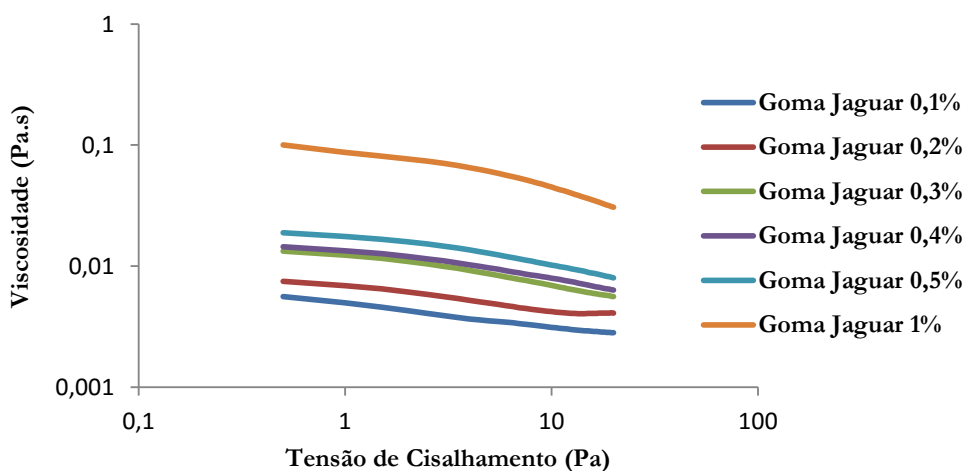


Figura 3.20 Estudo reológico da goma jaguar ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$) para diferentes variações de quantidade de polímero.

Tendo em conta o gráfico da figura 3.20, pode-se concluir que a viscosidade apresentada pela goma jaguar, não é tão influenciada pela tensão aplicada, comparativamente com o que ocorre para a goma xantana. A goma jaguar, não possui uma viscosidade tão elevada na mesma gama de concentrações estudadas devido a dois aspetos principais: massa molecular superior; e também porque é considerada como um polieletrólito, apresentando uma conformação mais estendida do que a goma xantana.

Posteriormente procedeu-se à análise do comportamento reológico da mistura das gomas xantana e jaguar, numa estequiometria de 1:1, representado na figura 3.21:

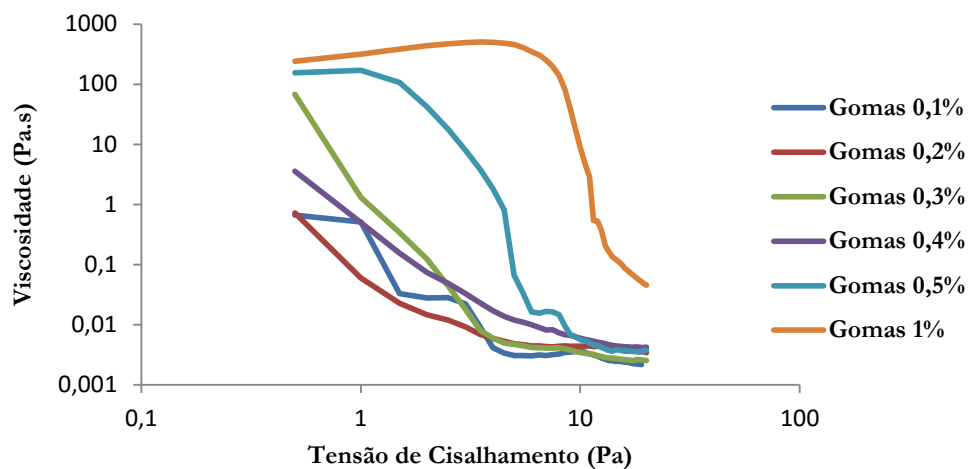


Figura 3.21 Estudo reológico da mistura equimolar das gomas xantana e jaguar a 20 °C.

Da análise da figura 3.21, observa-se um efeito mais acentuado da goma xantana quando comparado com a goma jaguar na mistura, apesar de ambos influenciarem a viscosidade, o que nos leva a concluir que possivelmente a goma jaguar possui um peso molecular mais baixo quando comparado com a goma xantana.⁶¹

Em suma, pela análise do gráfico anterior, verifica-se que com a utilização de ambos os polímeros obtém-se a viscosidade ideal para a finalidade do estudo, em particular para as misturas que apresentam concentrações inferiores a 0,5%.

3.6. Otimização da formulação com polímeros

Após analisar detalhadamente o comportamento dos polímeros estudados anteriormente, procedeu-se à incorporação dos mesmos nas formulações de shampoo incluindo a presença de tensoativos, glicerina e conservante.

De modo a determinar a formulação ideal e com base nos resultados que foram sendo discutidos nos sub-tópicos anteriores, otimizaram-se 5 novas formulações adicionando uma quantidade constante e equimolar de 0,2% para cada polímero (goma xantana e goma jaguar) na sua constituição para avaliar o comportamento das mesmas. As quantidades dos componentes de glicerina (5%), conservante (0,5%) e APG (1,8%) mantiveram-se constantes face às formulações otimizadas na tabela 3.7 (cap. 3, secção 3.4). A variação para estas novas formulações **F5-F9** baseou-se essencialmente nos ajustes das quantidades de tensoativo (betaína, APG ou SLES) – Tabela 3.9.

Tabela 3.9 Otimização das formulações de shampoo **F5-F9** com adição de goma xantana e goma jaguar.

F	Betaína (%)	APG (%)	SLES (%)	Goma Xantana (%)	Goma Jaguar (%)	Glicerina (%)	Conservante (%)	H₂O (%)	pH
F5	0,6	1,8	8,4	0,2	0,2	5,0	0,5	83,3	6,9
F6	0,6	1,8	5,6	0,2	0,2	5,0	0,5	86,1	7,1
F7	1,5	1,8	2,8	0,2	0,2	5,0	0,5	88,0	7,1
F8	1,5	1,8	5,6	0,2	0,2	5,0	0,5	85,2	7,0
F9	1,5	1,8	8,4	0,2	0,2	5,0	0,5	82,4	7,0

3.6.1. Análise da quantidade de espuma

Tal como feito para todas as formulações anteriores, foi realizado o teste de espuma para as 5 formulações **F5-F9** que está descrito na tabela 3.10:

Tabela 3.10 Resultados obtidos para os testes de avaliação de espuma das formulações **F5-F9**.

Formulações	Quantidade de espuma (mL)
F5	33,0 ± 0,8
F6	44,0 ± 2,9
F7	51,0 ± 1,6
F8	57,0 ± 1,1
F9	64,0 ± 0,8

Os resultados determinados evidenciam que a formulação **F9** é a formulação que apresenta maior quantidade de espuma produzida, seguida da **F8** e logo a seguir a **F7**. A formulação **F5** é a que apresenta a menor quantidade de espuma produzida devido ao menor teor de betaína (0,6%) nesta formulação. Assim, a quantidade de espuma gerada é proporcional à quantidade de betaína usada na formulação.

3.6.2. Teste de Dispersão dinâmica de luz

Os testes de DLS foram realizados para as 5 formulações **F5-F9** e os resultados dos tamanhos do diâmetro médio dos agregados formados são apresentados nas imagens das figuras 3.22-3.26.

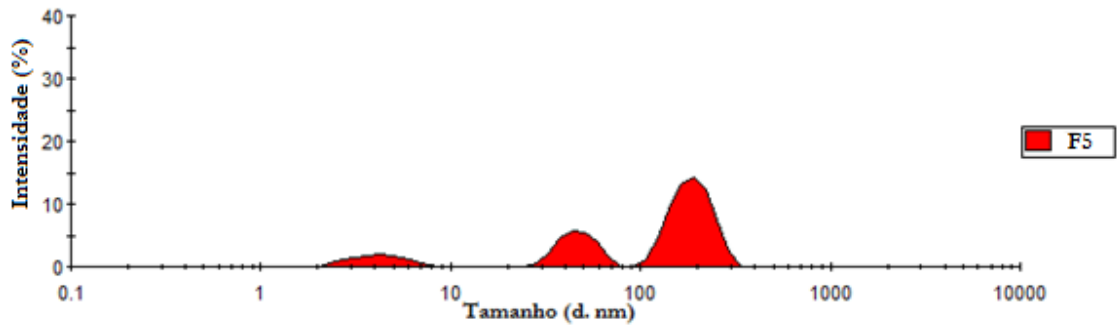


Figura 3.22 Gráfico de DLS da formulação **F5** a 25 °C.

Na figura 3.22 é apresentado o gráfico de DLS para a formulação **F5** e verifica-se a presença de 3 tamanhos de agregados presentes em solução. O primeiro pico representa partículas com baixa dimensão de diâmetro médio de 4,2 nm, correspondente a micelas esféricas; o segundo pico corresponde a agregados de diâmetro médio de 46,9 nm, provavelmente correspondente a micelas cilíndricas; e o terceiro pico diz respeito a agregados maiores com uma dimensão de diâmetro médio de 188,7 nm.

A figura 3.23 apresenta o gráfico de DLS para a formulação **F6** que exibe um comportamento similar à formulação **F5** e também apresenta 3 picos na sua constituição, referente a diferentes tamanhos de agregados (4,0 nm, 19,4 nm e 121,7 nm). É possível observar que ocorre uma diminuição da dimensão dos agregados maiores da formulação **F6** relativamente aos da formulação **F5**. Tal facto estará relacionado com a redução do teor de SLES de 8,4% para 5,6%.

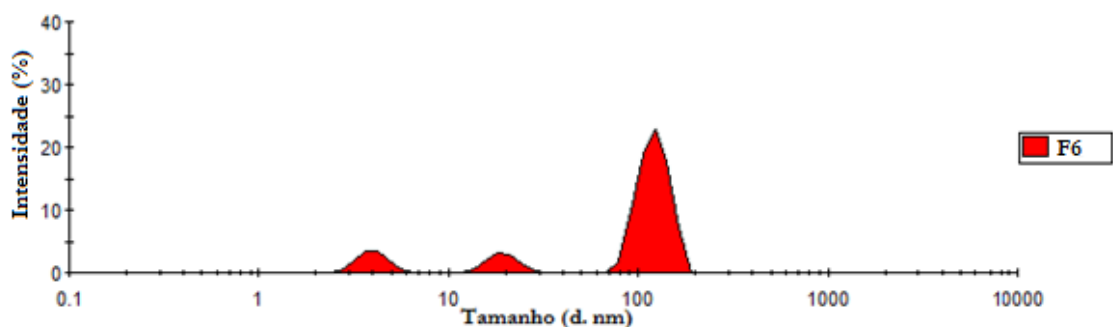


Figura 3.23 Gráfico de DLS da formulação **F6** a 25 °C.

Na figura 3.24 é apresentado o gráfico de DLS para a formulação **F7**. Este gráfico, à semelhança dos anteriores, evidencia 3 picos com diâmetros médios de partículas de 4,4 nm, 13,8 nm e 317,7 nm, respetivamente.

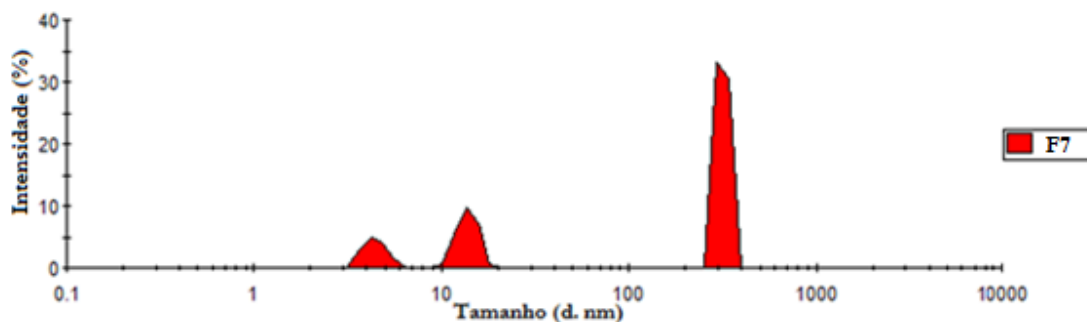


Figura 3.24 Gráfico de DLS da formulação **F7** a 25 °C.

Em relação ao gráfico da formulação **F8** (Figura 3.25), observa-se que a intensidade do terceiro pico de **F8** reduziu para metade comparativamente à **F7**.

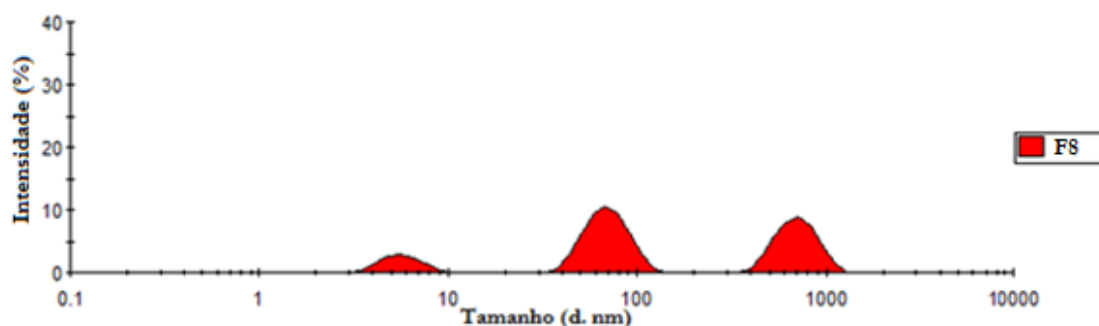


Figura 3.25 Gráfico de DLS da formulação **F8** a 25 °C.

As micelas apresentadas para esta formulação possuem no primeiro pico um diâmetro médio de 5,6 nm, no segundo pico um valor de 70,2 nm e no terceiro pico uma dimensão de 713,4 nm.

Em relação à formulação **F9** esta diferença da anterior **F8** pelo facto de ter sido aumentado o teor de SLES de 5,6% para 8,4%.

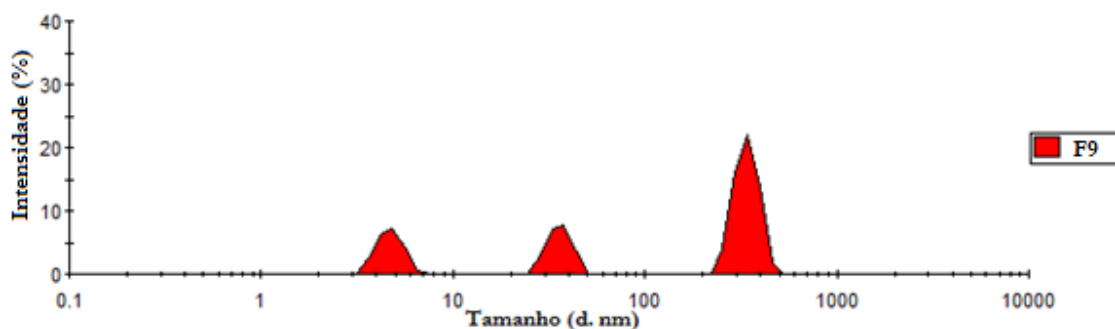


Figura 3.26 Gráfico de DLS da formulação **F9** a 25 °C.

Esta formulação, à semelhança das anteriores, também apresenta 3 tamanhos distintos de micelas, sendo que os agregados mais pequenos apresentam um diâmetro médio de 4,7 nm, as micelas intermédias apresentam um diâmetro médio de 35,8 nm e os agregados de maior dimensão de 339,3 nm.

Através dos resultados provenientes dos gráficos de DLS verifica-se que as formulações com maior teor de SLES são as que apresentam agregados com tamanhos maiores

3.6.3. Análise da morfologia do pelo animal por SEM

Através das imagens obtidas pela técnica de SEM foi possível averiguar o efeito de cada uma das formulações **F5-F9** na superfície do pelo (Figura 3.27).

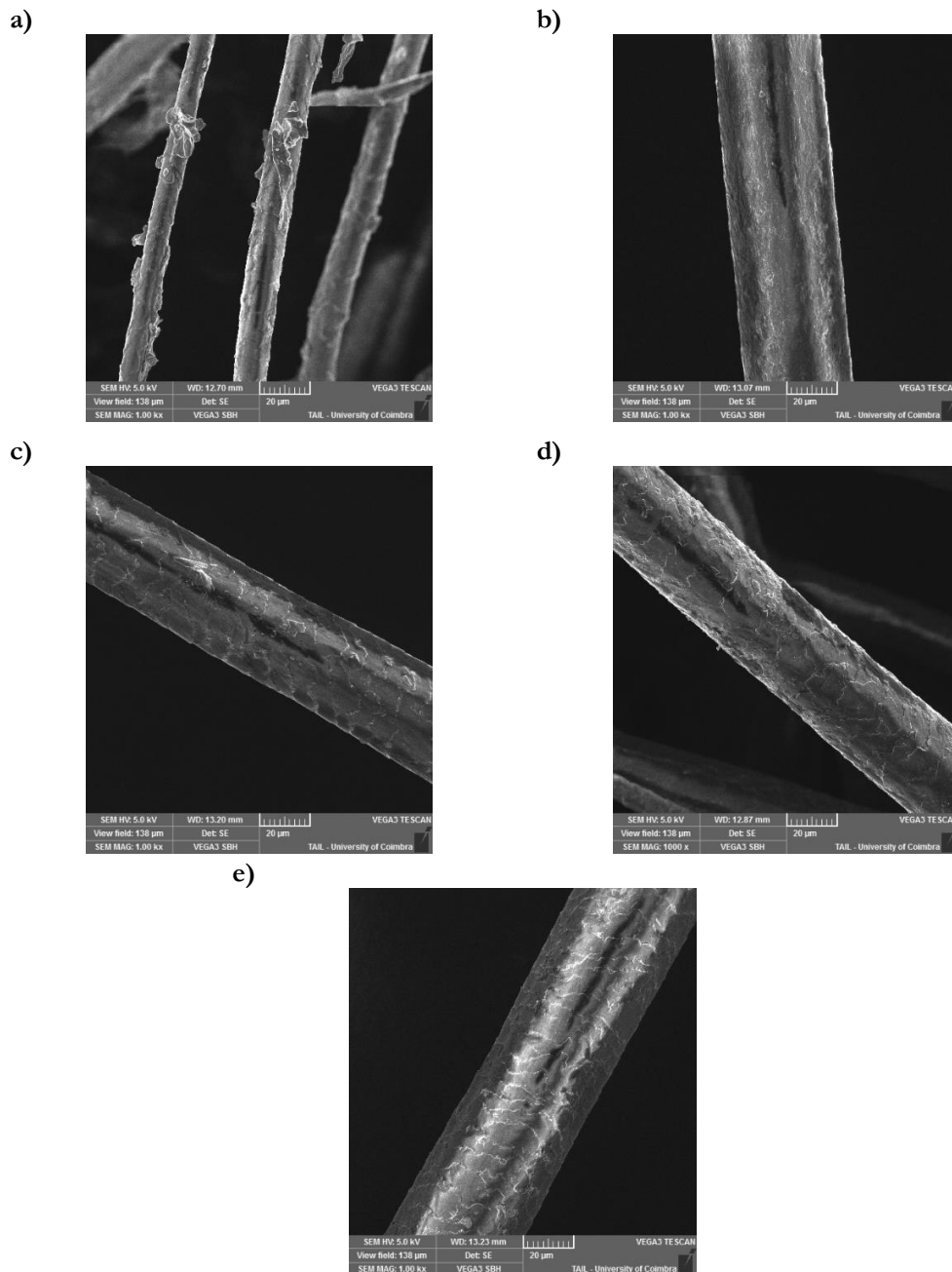


Figura 3.27 Imagens de SEM (ampliação de 1000x, 20 µm) da morfologia do pelo de cão após aplicação das formulações: a) **F5**, b) **F6**, c) **F7**, d) **F8** e e) **F9**.

Da análise das imagens de SEM do pelo de cão, após aplicação de cada uma das diferentes formulações **F5-F9**, a **F5** é a que apresenta um efeito bastante distinto sobre a superfície do pelo comparativamente às outras formulações (Figura 3.27a). Nesta imagem é visível aglomerados na superfície do pelo, pressupondo que a conjugação do teor de cada um dos constituintes da formulação não é eficiente para a limpeza de pelo animal.

Observando os resultados das imagens de SEM para as restantes formulações **F6-F9**, verifica-se que estas cumprem inequivocamente a função de limpeza na superfície do pelo, sendo verificada a remoção de sujidade da morfologia do pelo (Figuras 3.27b-3.27e). Dentro destas formulações, salienta-se ainda a formulação **F9**, constituída por 1,5% de betaína, 0,9% de APG e 8,4% de SLES, apresenta maior capacidade de produção de espuma, excelente capacidade emulsificante, sendo este resultado corroborado pelas imagens de SEM (Figura 3.27e).

3.7. Estudo do Amisoft CS-22

Depois de todos os parâmetros otimizados da formulação anterior, procedeu-se à alteração do SLES pelo Amisoft CS-22 e foram realizados todos os estudos necessários para estudar o potencial deste tensoativo de origem natural enquanto substituto do SLES. Nas próximas páginas são apresentados os estudos realizados.

3.7.1. Espetros de FTIR-ATR

A técnica de FTIR-ATR é amplamente utilizada para o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria, permitindo identificar e investigar a composição de uma amostra como é o caso do tensoativo aniónico Amisoft CS-22. Foram recolhidas 5 amostras com um volume de 5 mL cada, estas foram preparadas efetuando a acidificação com ácido HCl (50%, 12 M) e fazendo a análise para pH 4 e pH 2. Posteriormente usou-se NaOH (50%, 12.5 M) para análise a pH 8 e pH 10. As amostras foram liofilizadas durante 24 h e o espetro de FTIR-ATR para os diferentes valores de pH está representado na figura 3.28.

Na Figura 3.28 é possível observar que o tensoativo Amisoft CS-22 apresenta dois espetros distintos de FTIR-ATR com base na variação do pH da solução para ácida e/ou alcalina.

Com o aumento do valor de pH (alcalino), a banda presente nos 3250-3400 cm^{-1} (Figura 3.28, grupo funcional designado por *b*), referente à amina secundária presente na estrutura do tensoativo, sofre uma diminuição da intensidade de absorvância e ligeiro desvio do número de onda, que poderá estar associado a uma provável desprotonação a pH alcalino (pH 8 e pH 10). O pico característico do grupo

carbonílico situa-se a 1705-1725 cm^{-1} (Figura 3.28, grupo funcional designado por *a*) e, com o aumento de pH alcalino, este mantém-se constante no mesmo intervalo de número de onda como seria de esperar.

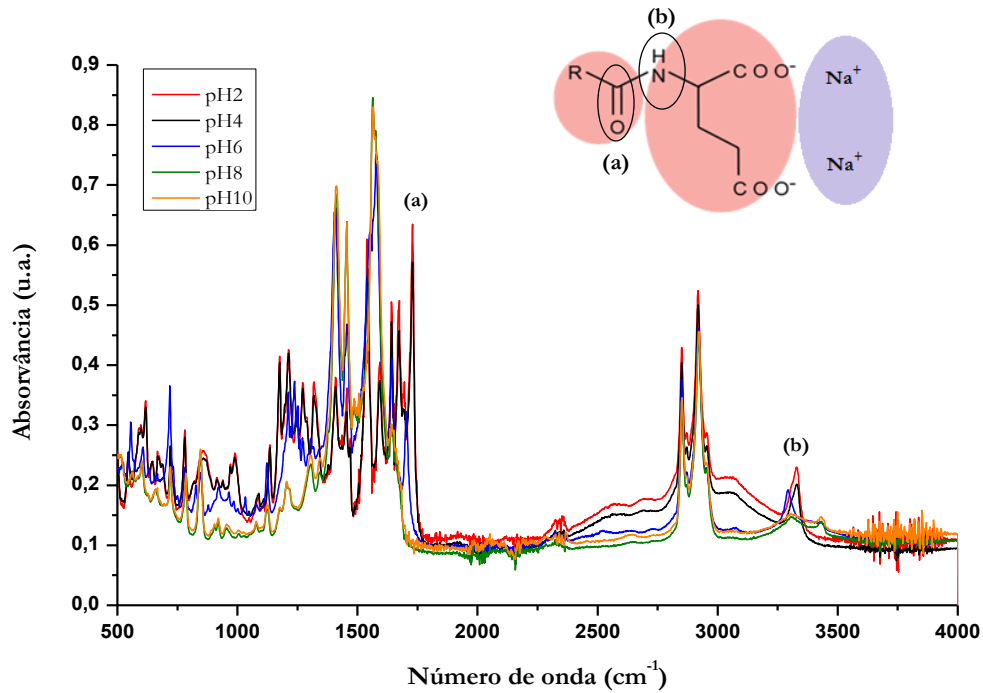


Figura 3.28 Espectros de FTIR-ATR do Amisoft CS-22 com variação de pH.

Para valores baixos de pH (ácido), a banda inicial da amina a 3250-3400 cm^{-1} a pH 6 (linha azul) sofre um desvio de banda quando se atinge valores de pH 2 (linha vermelha) e/ou pH 4 (linha preta) – Figura 3.28. Este desvio poderá estar associado a uma possível protonação do grupo amina. Por outro lado, é visível na figura 3.28 que a banda inicial a 1705-1725 cm^{-1} do grupo carbonilo, a pH 6 (linha azul), sofre um desdobramento de banda quando ocorre uma alteração de acidez para pH 2-4 (linha vermelha e preta, respetivamente). Este comportamento pode estar associado à protonação do grupo carbonilo.

3.7.2. Potencial Zeta

Foi realizado o estudo do potencial zeta para o tensoativo Amisoft CS-22 para avaliar o seu comportamento a diferentes valores de pH. Assim, é apresentado na figura 3.29 os dados do estudo do potencial zeta em função do aumento dos valores de pH compreendidos entre pH 2 e pH 10.

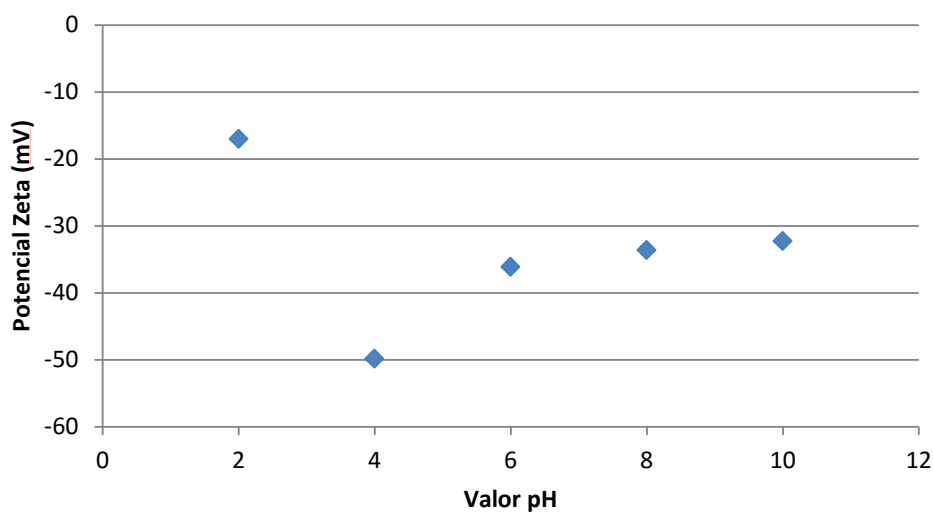


Figura 3.29 Gráfico de potencial zeta em função do pH para o tensoativo aniônico Amisoft CS-22.

A partir do valor de pH, com um $pK_a > 4.75$,¹⁰² os grupos carboxílicos estão mais desprotonados e daí existir um aumento da carga negativa, acontecendo o mesmo a partir do pH 6 em que a amina está desprotonada. O valor obtido de potencial zeta para pH 4 estará associado a diferentes graus de protonação dos grupos funcionais constituintes do Amisoft CS-22 ou mesmo derivado à formação de NaCl quando é adicionado o ácido clorídrico.

3.7.3. Análise Reológica

O comportamento reológico do tensoativo de origem natural foi estudado a diferentes valores de pH como observado na figura 3.30.

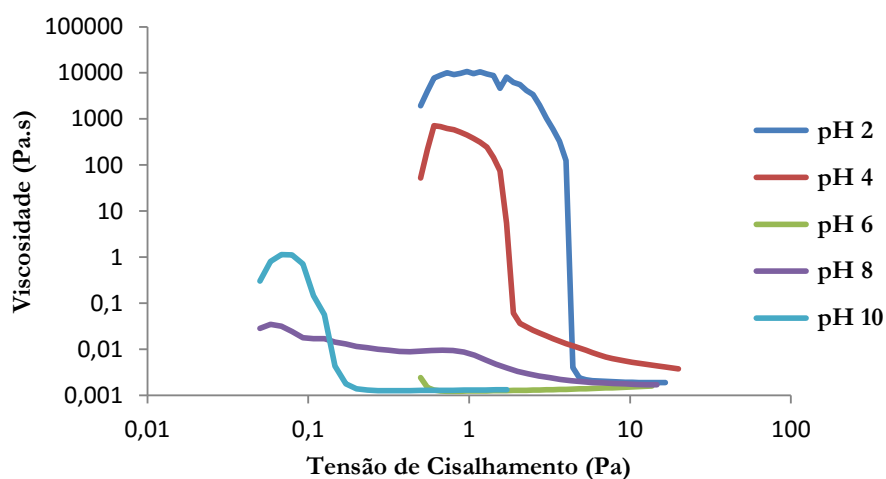


Figura 3.30 Viscosidade da solução de Amisoft CS-22 (7,5%) a diferentes valores de pH ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Ao observar a figura 3.30, verifica-se que a viscosidade da solução de tensoativo é influenciada pela variação de pH. Para os valores de pH 2 e pH 4, estas soluções acidificadas apresentam uma viscosidade elevada comparativamente ao que acontece para os valores de pH 6 e pH 10 das soluções alcalinas. Estas soluções alcalinas apresentam uma viscosidade mais baixa em função do aumento da tensão de cisalhamento, devido à organização das moléculas de tensoativo.

3.7.4. Teste de dispersão dinâmica de luz

Recorrendo ao teste de dispersão dinâmica de luz, o tamanho das partículas foi determinado para as soluções a diferentes pH e os resultados são apresentados nas figuras 3.31-3.33. Apenas são apresentados os gráficos de DLS para valores de pH 6 e pH 8, uma vez que as soluções de pH 2 e pH 4 não permitiram a leitura no aparelho, devido à turbidez das mesmas que não possibilitavam a dispersão da luz.

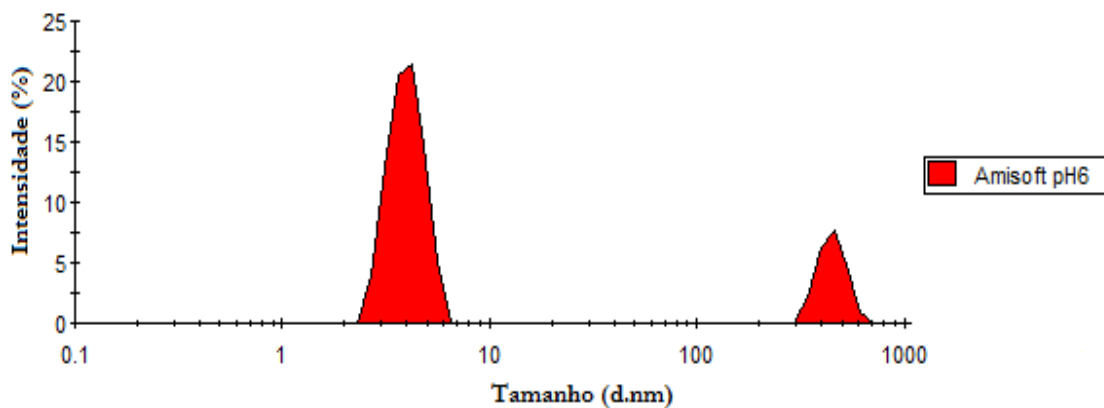


Figura 3.31 Gráfico de DLS do Amisoft CS-22 a pH 6 ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Na figura 3.31 está representado o gráfico de DLS da solução de tensoativo a pH 6 e pode observar-se que esta apresenta dois picos distintos: o primeiro com diâmetro médio de 4,0 nm e o segundo pico referentes a agregados com diâmetro médio de 451,0 nm.

Com o aumento da basicidade da solução para pH 8 (figura 3.32), o primeiro pico passou a apresentar micelas com diâmetro médio menor (3,0 nm), enquanto os agregados de tamanho superior sofreram uma diminuição do diâmetro médio (227,7 nm). Por outro lado, ocorreu a formação de um novo tipo de agregados com um diâmetro médio de 14,83 nm.

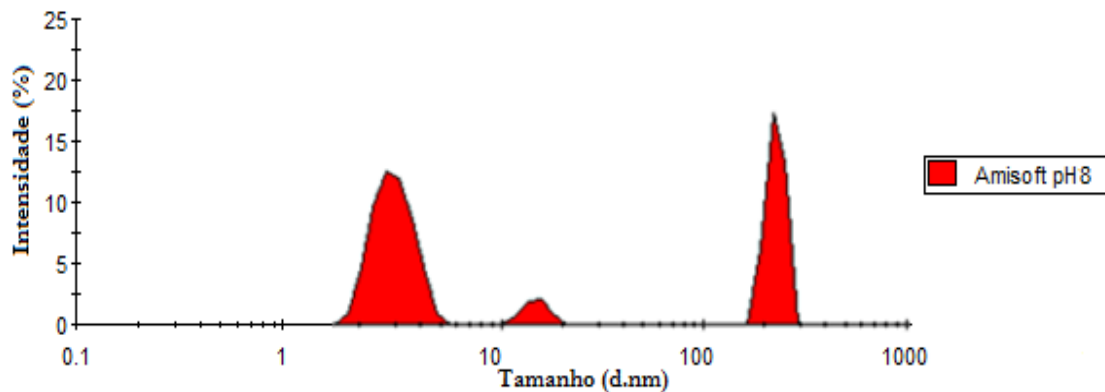


Figura 3.32 Gráfico de DLS do Amisoft CS-22 a pH 8 (T = 25 °C).

Na figura 3.33, está representado o gráfico de DLS para pH 10 e verifica-se novamente a presença de agregados de tamanhos diferentes. As micelas de tamanho menor mantêm-se com um diâmetro médio semelhante aos das de pH 8 (3,0 nm), enquanto os restante agregados apresentam uma dimensão maior (51,1 nm e 341,1 nm, respectivamente) relativamente ao tamanho das de pH 8.

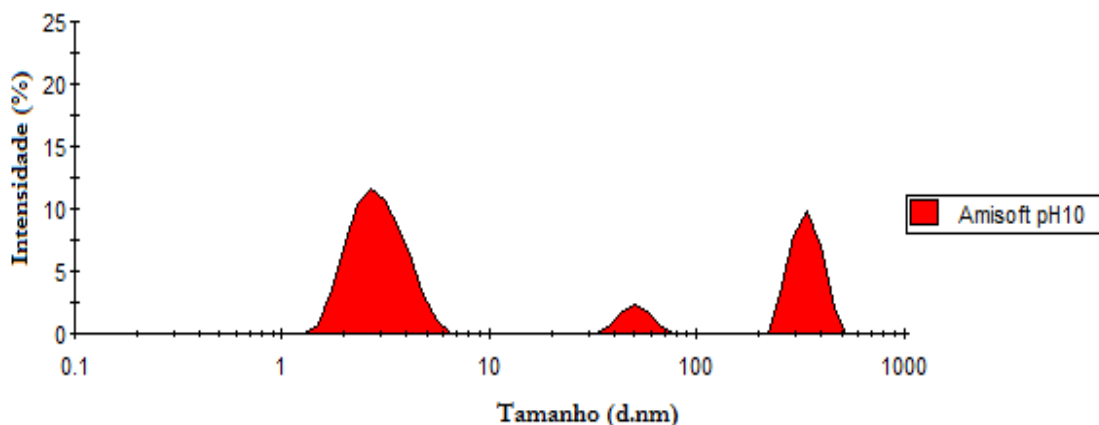


Figura 3.33 Gráfico de DLS do Amisoft CS-22 a pH 10 (T = 25 °C).

Em suma, os resultados dos testes de DLS das amostras de Amisoft CS-22, variando os valores de pH, mostram que o aumento do valor de pH (maior alcalinidade da solução) ocorre a formação de agregados de maior dimensão (51,1-341,1 nm).

Foi ainda determinada a CMC do Amisoft CS-22 (Anexo A) a diferentes valores de pH e a CAC em goma xantana e em goma jaguar (Anexo B) deste tensoativo. Neste estudo, seria de esperar que o valor da tensão superficial estabilizasse a uma determinada concentração, o que não acontece, sendo necessário, realizar ensaios adicionais de modo a entender e compreender o comportamento deste tensoativo.

3.7.5. Amisoft CS-22 na presença de APG

O comportamento do Amisoft CS-22 foi estudado na presença de APG, um tensoativo anteriormente otimizado. Este estudo realizou-se de modo a estudar a influência deste tensoativo no comportamento do Amisoft CS-22.

3.7.5.1. Potencial Zeta

A análise começou através da realização do potencial zeta da mistura do APG e do Amisoft em função da variação de pH e os resultados são apresentados na figura 3.34.

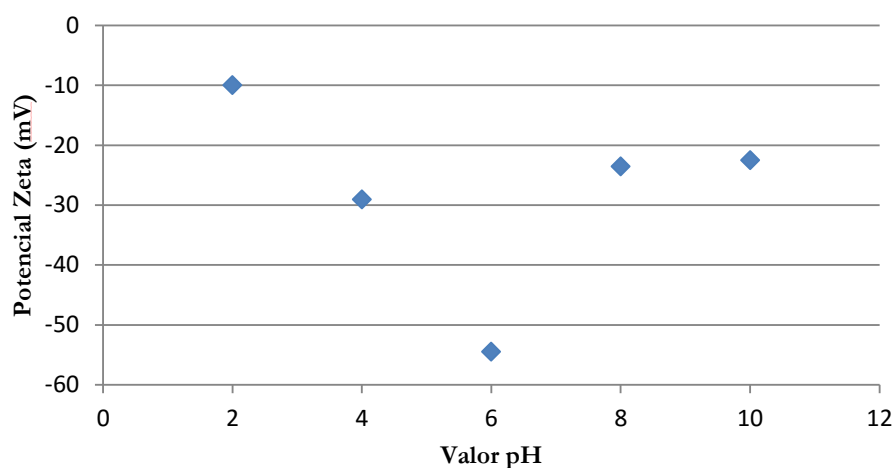


Figura 3.34 Potencial zeta da solução de Amisoft CS-22 (7,5%) e APG (1,8%) para diferentes valores de pH ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Como referido anteriormente, a pH 10, os grupos $\text{R-COO}^-\text{Na}^+$ do Amisoft CS-22 presentes na mistura mantêm-se estáveis, e os grupos amina sofrem desprotonação para valores de pH > 6 , daí ocorrer o aumento da carga superficial (negativa) dos agregados em solução (Figura 3.34). Ao aumentar o pH da solução, diminui a carga superficial dos agregados devido à maior quantidade de iões de sódio na camada difusa.

3.7.5.2. Análise Reológica

A análise do comportamento reológico da mistura de Amisoft CS-22 (7,5%) com APG (1,8%) com variação da gama de pH permite verificar a variação da viscosidade das soluções (Figura 3.35).

Da observação do gráfico apresentado na figura 3.35, verifica-se que apesar da adição do tensoativo APG à solução de Amisoft CS-22, o comportamento reológico mantêm-se semelhante ao

comportamento da solução de Amisoft CS-22 sem adição de tensoativo (Figura 3.35), exceto a pH 2 em que a mistura se mantém com uma viscosidade elevada. Para valores baixos de pH da solução (ácida) existe um aumento abrupto da viscosidade da formulação. A partir do pH 6, ao contrário do gráfico de reologia com o Amisoft CS-22 isolado, a viscosidade não apresenta variações com o aumento de pH.

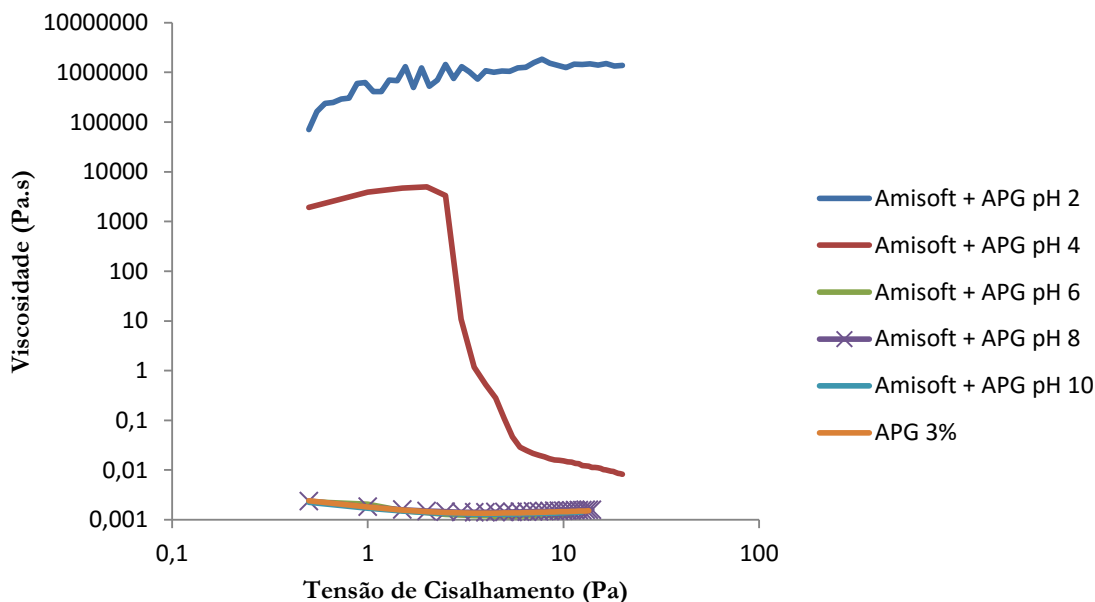


Figura 3.35 Viscosidade da solução de Amisoft CS-22 (7,5%) e APG (1,8%) para os diferentes valores de pH ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Por outro lado, também se verifica que a mistura de Amisoft CS-22 com APG proporciona uma viscosidade menor e constante em solução para as diferentes variações de pH em função da tensão de cisalhamento aplicada.

Assim as soluções que apresentam maior estabilidade são aquelas cujo pH está compreendido entre pH 6 e pH 10 pois evidenciam uma baixa viscosidade e constante ao longo da tensão de cisalhamento (Figura 3.35). Assim, o Amisoft CS-22 pode ser uma vantagem para aplicação na formulação de shampoo **F9** substituindo o tensoativo sintético SLES pelo tensoativo de origem natural Amisoft CS-22.

3.8. Substituição do SLES por Amisoft CS-22

Com base no resultado obtido previamente da otimização da formulação **F9** procedeu-se à substituição do tensoativo sintético SLES pelo tensoativo de origem natural, o Amisoft CS-22. Foram elaboradas 4 novas formulações em laboratório, mantendo todos os parâmetros ajustados para a

formulação **F9** (Tabela 3.9), exceto o tensoativo SLES que foi substituído pelo Amisoft CS-22. Este último foi estudado na formulação variando as suas concentrações nas formulações (Tabela 3.11).

Tabela 3.11 Variação do teor de Amisoft CS-22 para as diferentes formulações de origem natural **F10-F13**.

F	Betaína (%)	APG (%)	Amisoft CS-22 (%)	Goma Xantana (%)	Goma Jaguar (%)	Conservante (%)	Glicerina (%)	H₂O (%)	pH
F10	1,5	1,8	0	0,2	0,2	0,5	5,0	90,8	6,8
F11	1,5	1,8	2,5	0,2	0,2	0,5	5,0	88,3	7,0
F12	1,5	1,8	5,0	0,2	0,2	0,5	5,0	85,8	6,9
F13	1,5	1,8	7,5	0,2	0,2	0,5	5,0	83,3	6,9

Os parâmetros físico-químicos foram analisados e o pH ajustado para valores próximos de pH neutro, com adição de pequenas porções de NaOH.

3.8.1. Análise da quantidade de espuma

Avaliou-se a quantidade de espuma formada para cada uma das formulações e os resultados estão presentes na Tabela 3.12. Analisando a tabela, a formulação **F13** é a que produz uma maior quantidade de espuma (69,0 mL) comparativamente à formulação **F10** (35,0 mL), devido ao maior teor de Amisoft CS-22 (30%). Comparando a quantidade de espuma produzida pela formulação **F13** (Tabela 3.12) e pela formulação **F9** (Tabela 3.6), a formulação **F13** apresenta uma maior capacidade de produzir espuma pelo que se pode concluir que o Amisoft CS-22 potencia a formação de espuma.

Tabela 3.12. Resultados obtidos para o teste de espuma das formulações **F10-F13** (em mL).

Formulação	Quantidade de espuma (mL)
F10	35,0 ± 0,8
F11	40,0 ± 1,6
F12	52,0 ± 2,2
F13	69,0 ± 1,6

3.8.2. Teste de emulsificação

O teste de emulsificação para as novas formulações de origem natural **F10-F13** foi realizado à semelhança do que aconteceu para as formulações sintéticas **F5-F9**, sendo que as formulações **F10-F13** formam emulsões características de Winsor II (ver cap. 1, secção 1.4.2.). Posteriormente, determinou-se o índice de emulsificação para cada uma das novas formulações com Amisoft CS-22 (Figura 3.36).

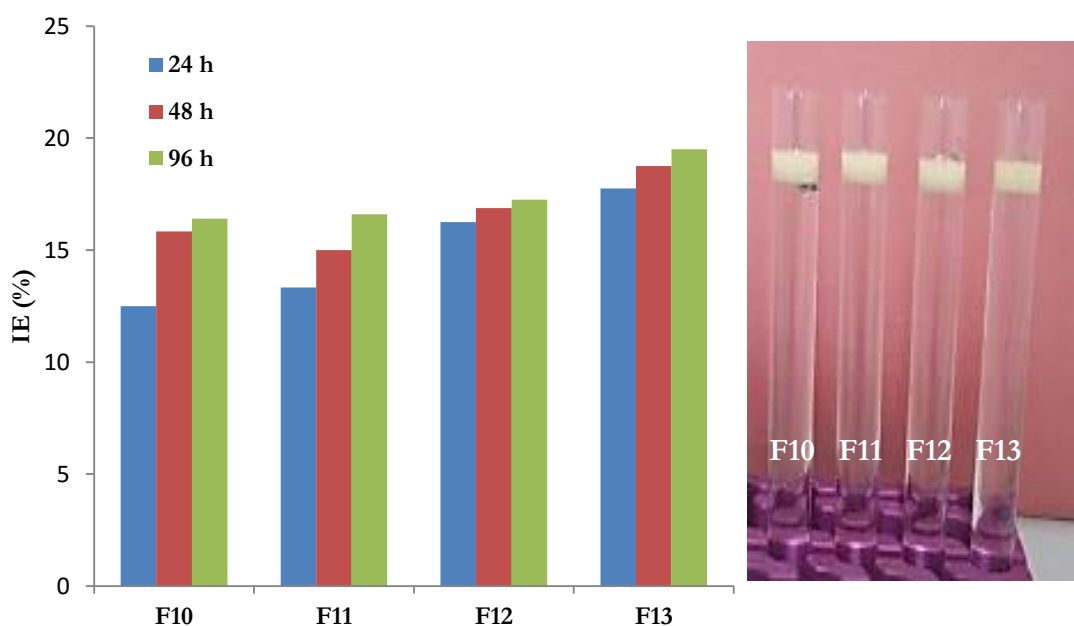


Figura 3.36 Índice de emulsificação (IE) e ilustração das formulações de origem natural **F10-F13**.

Os resultados obtidos para as formulações de origem natural **F10-F13** são muito semelhantes comparativamente aos valores do IE para as formulações sintéticas **F5-F9** para um período de repouso de 24 h. A tendência da percentagem do IE é aumentar em função do número de horas de repouso das formulações, como verificado para $t = 48$ h e $t = 96$ h. De salientar, a formulação **F13** exibe um poder de emulsificação superior às outras formulações **F10-F12**, uma vez que apresenta maior quantidade de matéria ativa.

3.8.3. Análise reológica

Foram realizados estudos reológicos para as novas formulações de origem natural **F10-F13**, de modo a observar a viscosidade das formulações em função da tensão de cisalhamento (Figura 3.37).

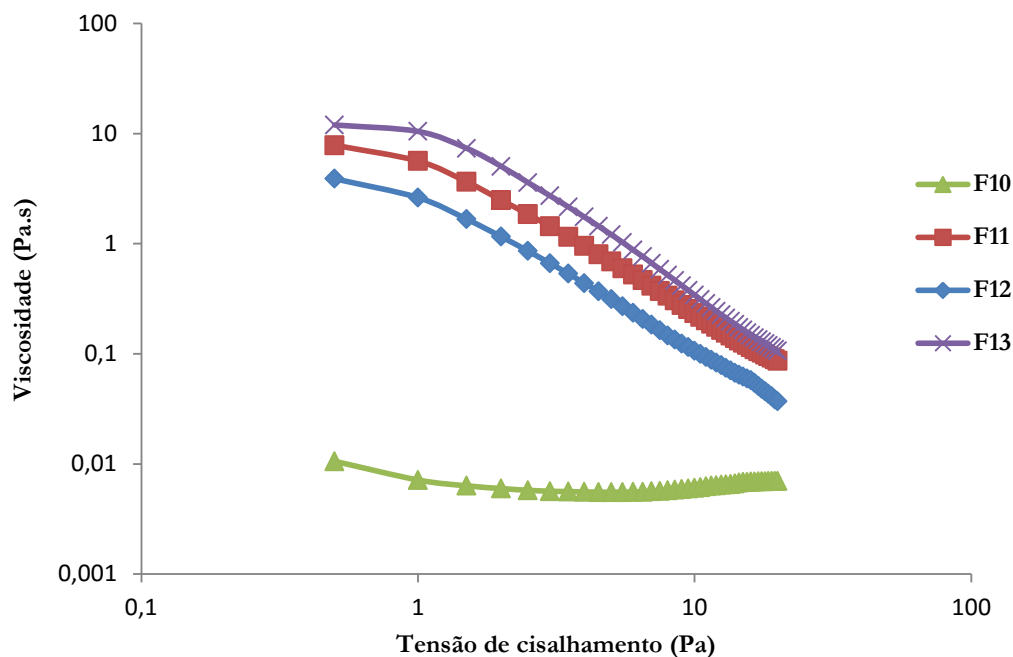


Figura 3.37 Viscosidade das formulações **F10-F13** ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$).

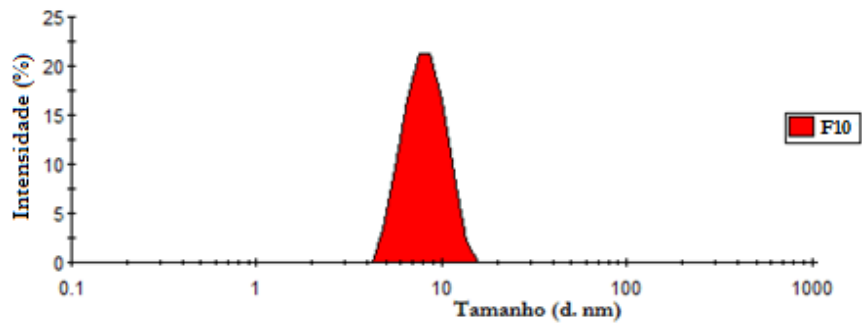
À semelhança do comportamento observado na figura 3.10, a formulação que apresenta maior viscosidade é aquela que tem na sua constituição maior concentração de Amisoft CS-22 (Formulação **F13**). Em relação à formulação **F10**, apresenta valores de viscosidade mais baixos pois não possui Amisoft CS-22 na sua constituição e, conseqüentemente, não potencia o aumento da viscosidade na formulação.

3.8.4. Teste de dispersão dinâmica de luz

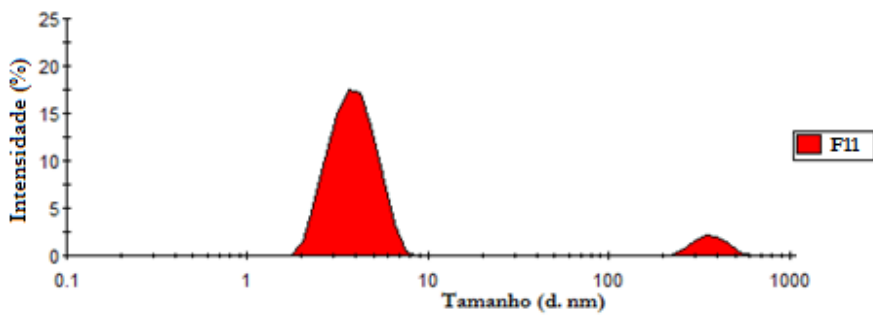
Os estudos de DLS foram determinados para conhecer a dimensão dos agregados nas 4 formulações **F10-F13** (Figuras 3.38a-3.38d).

Na figura 3.38d está representado o gráfico de DLS para a formulação **F13**, que difere das restantes formulações **F10-F12** pela presença de maior teor de Amisoft CS-22 (30%). Verifica-se a presença de dois tamanhos de partículas referentes a agregados de diâmetro médio de 3,9 nm e 538,7 nm. As restantes formulações **F11** (tamanho de agregados: 4,3 nm e 302,8 nm, Figura 3.38b) e **F12** (tamanho de agregados: 3,9 nm e 367,1 nm, Figura 3.38c) apresentam comportamentos similares à **F13**, com exceção dos agregados de maior dimensão. Assim, verifica-se que a redução gradual do teor de Amisoft CS-22 nas formulações está relacionado com a diminuição da dimensão dos agregados de maior dimensão, mantendo-se constantes as dimensões dos agregados de menor dimensão (Figuras 3.38b-3.38d).

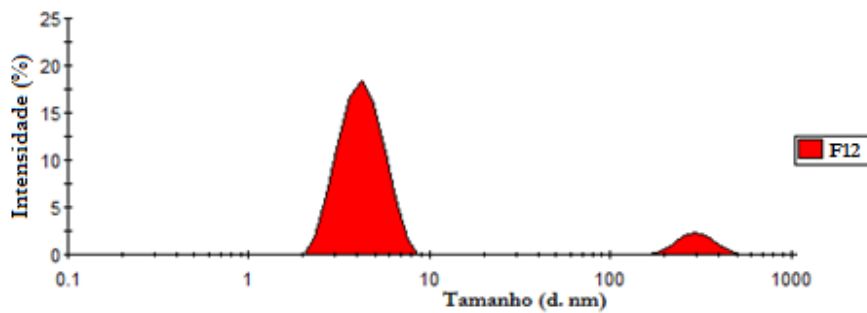
a)



b)



c)



d)

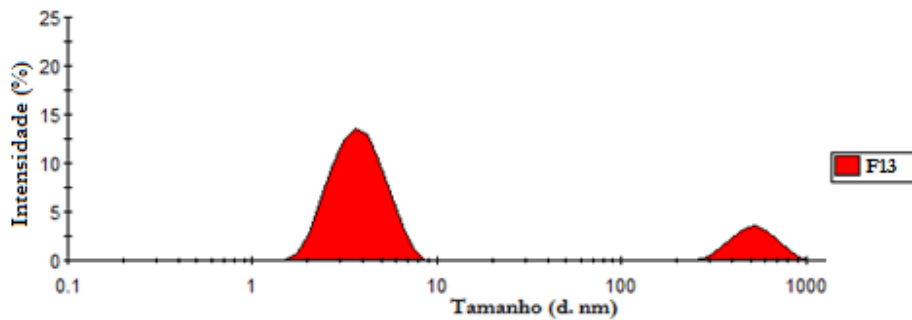


Figura 3.38 Gráfico de DLS das formulações (T = 25 °C): a) F10, b) F11, c) F12, e d) F13.

O gráfico de DLS da formulação **F10** está representado na figura 3.38a), apresentando um único pico com diâmetro médio de partículas correspondente a 8,3 nm. A razão pela qual só é apresentado este

pico no gráfico, deve-se à ausência de Amisoft CS-22 na formulação inviabilizando a formação de outros agregados micelares.

3.9. Formulação final de shampoo de origem natural

Com base no processo de otimização das formulações, conseguiu-se desenvolver uma formulação de origem natural otimizada para possível aplicação no mercado de shampoos para cão. Assim, a formulação final desenvolvida apresenta a constituição descrita na Tabela 3.13.

Tabela 3.13. Constituição da formulação otimizada **F13**.

Formulação	Betaína (%)	APG (%)	Amisoft CS-22 (%)	Goma Xantana (%)	Goma Jaguar (%)	Conservante (%)	Glicerina (%)	H ₂ O (%)
F13	1,5	1,8	7,5	0,2	0,2	0,5	5,0	83,3

O pH da formulação **F13** foi ajustado com uma solução de NaOH (50%, 12.5 M) e obteve-se um pH de 7,03 na formulação final. Outro parâmetro físico-químico analisado foi a tensão superficial da formulação **F13**, efetuando um número de ensaios de 10 repetições, em que o valor médio determinado foi de 45,6 mN/m. A quantidade de espuma produzida pela nova formulação também foi avaliada e o valor médio obtido situou-se nos 66 mL, sendo um valor bastante favorável para a formulação.

3.9.1. Teste emulsificação

O teste de emulsificação para a formulação **F13** foi classificada segundo o método de Winsor, tendo sido obtido a classificação de Winsor II. Determinou-se o índice de emulsificação que pode ser observado no figura 3.39:

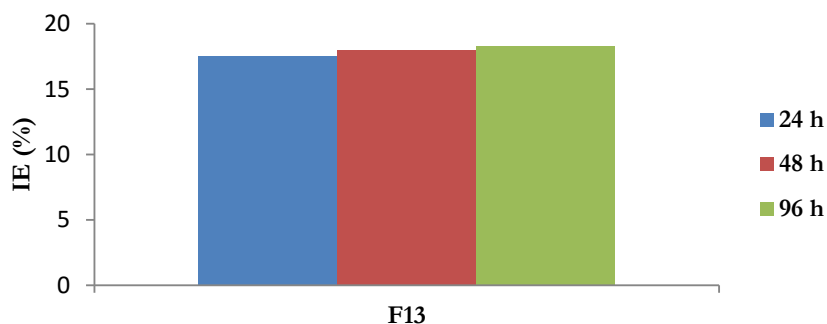


Figura 3.39 Índice de emulsificação (IE) para a formulação **F13**.

À semelhança de resultados anteriores, o índice de emulsificação da formulação final tem tendência a aumentar ao longo do tempo. Este aumento de IE é justificado pela ocorrência de *creaming* na formulação **F13**, uma vez que há migração da fase dispersa da emulsão ao longo do tempo.

3.9.2. Testes de dispersão dinâmica de luz

Os testes de dispersão dinâmica de luz foram realizados às temperaturas de 25 °C e 55 °C para analisar o tamanho de agregados formados presentes na formulação final **F13**, sendo estes dados representados na figura 3.40.

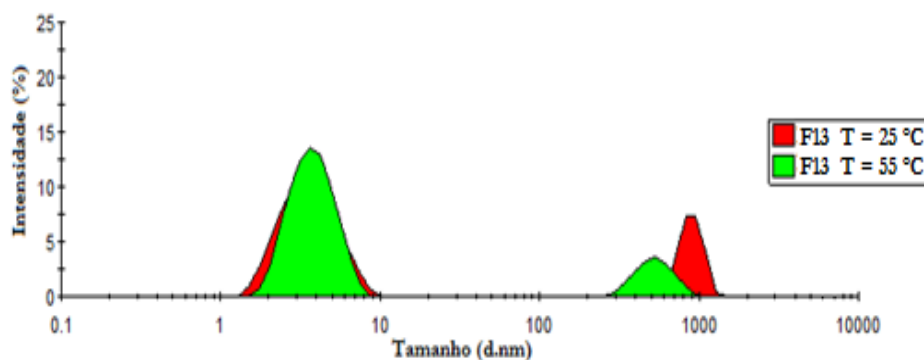


Figura 3.40 Gráfico de DLS da formulação **F13** para T = 25 °C (área a vermelho) e T = 55 °C (área a verde).

Pela observação do gráfico, a formulação desenvolvida **F13** apresenta dois picos às temperaturas de 25 °C e a 55 °C. Apesar do aumento da temperatura (variação de 30 °C), o primeiro pico correspondente a micelas esféricas, mantém-se com diâmetro médio de partículas praticamente inalterável; enquanto o segundo pico, com o aumento da temperatura, mostra que os agregados diminuem de tamanho, formando agregados mais pequenos quando a temperatura é de 25 °C.

Para corroborar que a formulação **F13** é estável em função do tempo (Figuras 3.41a) e 3.41b), a amostra desta formulação foi armazenada numa estufa e sujeita à temperatura de 55 °C durante 4 semanas (672 h) – Figura 3.41b. Após este período, a amostra foi centrifugada durante 5 minutos a 3500 rpm e observou-se que a formulação não continha qualquer precipitado, mantendo as suas propriedades organoléticas (cor e cheiro) intactas.

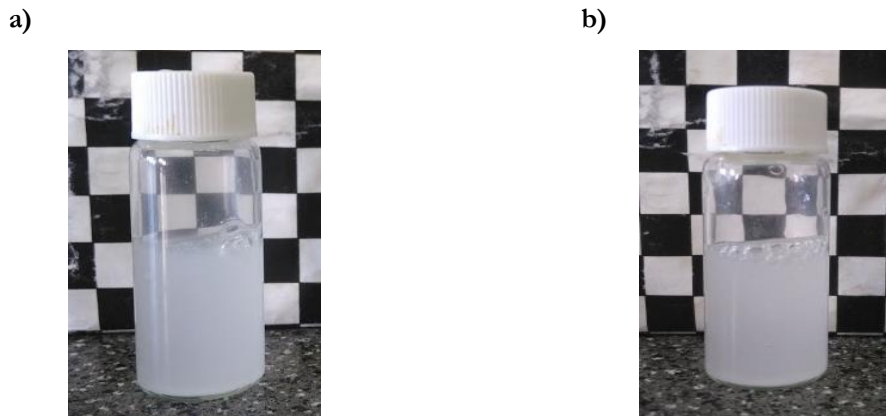


Figura 3.41. Análise da estabilidade da formulação final **F13** para temperatura de: a) 25 °C (t = 0 h) e b) 55 °C (t = 672 h).

3.9.3. Análise Reológica

Posteriormente, de modo a analisar a viscosidade da formulação final procedeu-se à sua análise reológica a 20 °C, como se pode observar na figura 3.42.

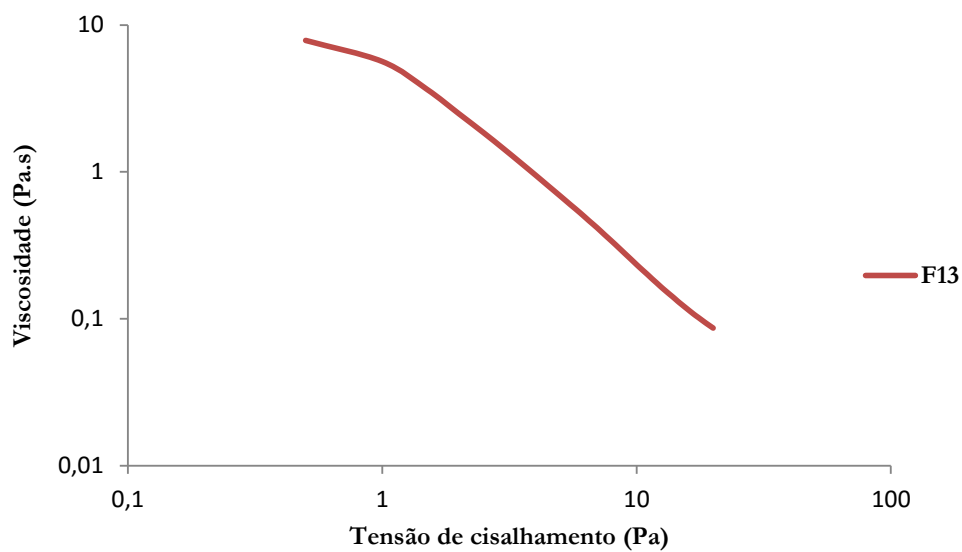


Figura 3.42 Viscosidade da formulação **F13** (T = 20 °C).

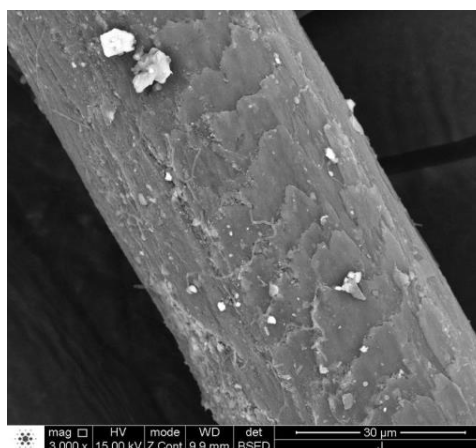
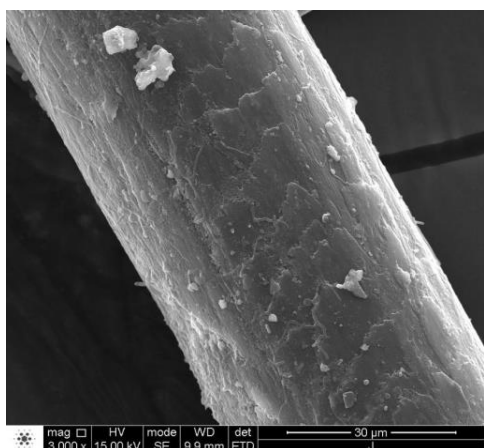
Observando a figura 3.42 pode-se concluir que a formulação **F13** apresenta uma viscosidade compreendida entre 1 a 10 Pa.s, sendo um valor característico para os shampoos do mercado. Pode-se afirmar que a formulação final **F13** apresenta uma viscosidade adequada por forma a permitir o espalhamento do shampoo sobre a superfície do pelo.

3.9.4. Imagens da morfologia do pelo animal por SEM-EDS

Para comprovar a eficácia da formulação **F13**, constituída apenas por materiais de origem natural, aplicou-se a formulação em triplicado a diferentes excertos de pelo de cão (**F13-A**, **F13-B** e **F13-C**) em que a lavagem se procedeu de igual forma às descritas anteriormente.

Na figura 3.43 são apresentados os resultados das imagens de SEM referente aos excertos de pelo **F13-A** (análise em duplicado), antes e depois da aplicação da formulação (Figuras 3.43a e 3.43b, respetivamente).

a)



b)

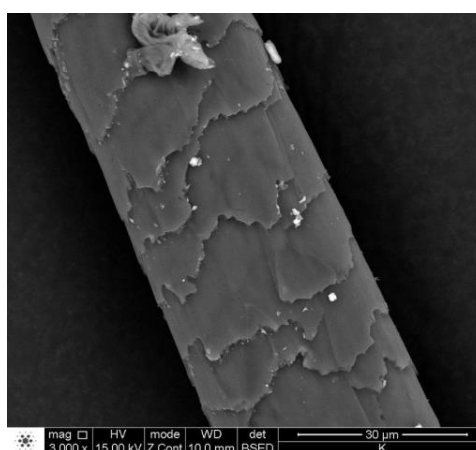
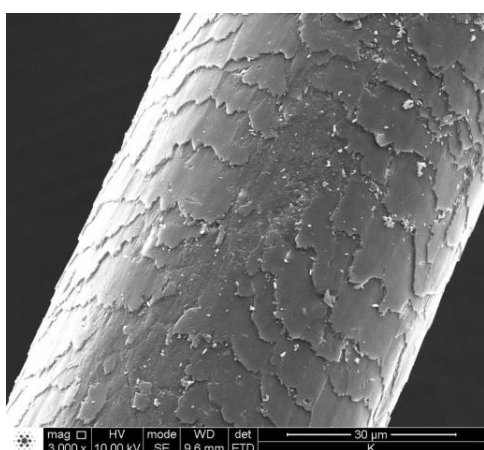


Figura 3.43 Imagens de SEM (ampliação de 3000x) do pelo da análise (em duplicado) **F13-A**: a) antes e b) após aplicação da formulação **F13**.

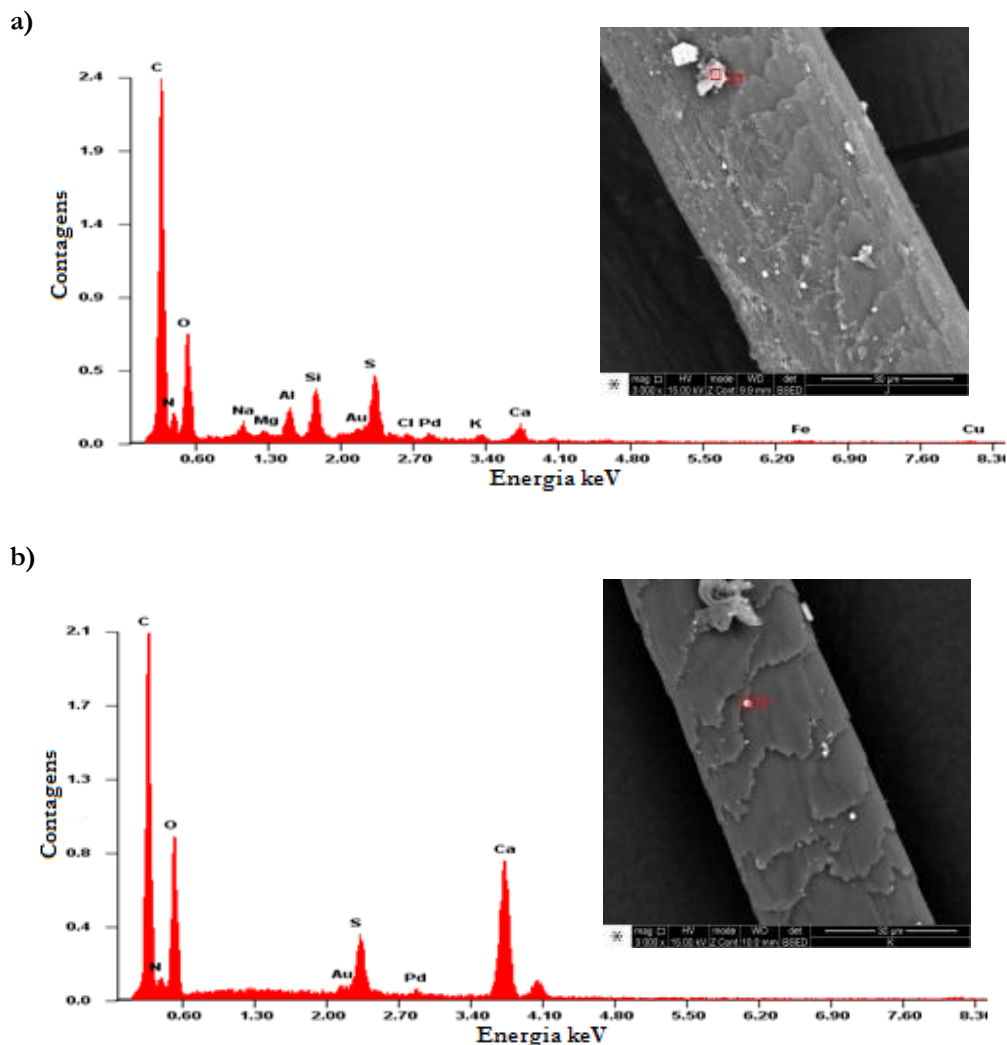
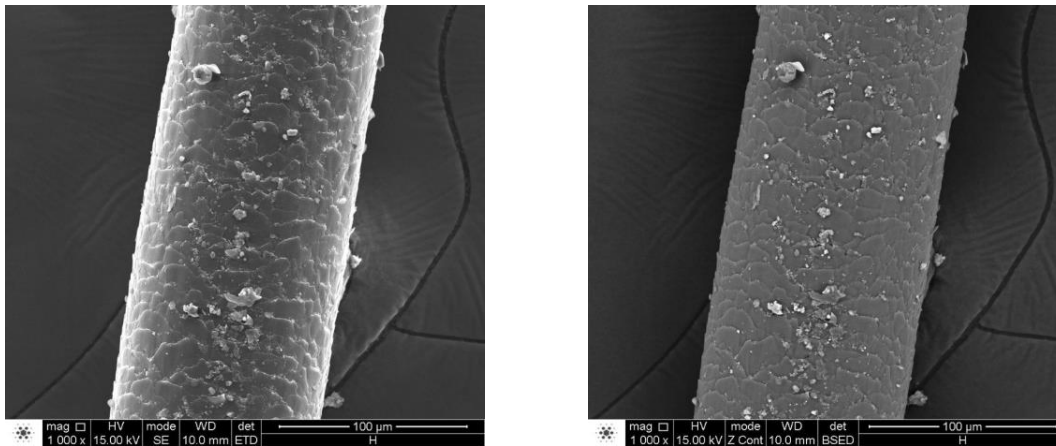


Figura 3.44 Espectros de EDS e imagens de SEM do excerto de pelo **F13-A**: a) antes e b) após aplicação da formulação **F13**.

Com base na análise dos resultados das imagens de SEM (Figura 3.43), verifica-se que, macroscopicamente, a sujidade é efetivamente removida da superfície do pelo. Complementarmente a esta análise, é visível através dos espectros de EDS (Figura 3.44) que, após a lavagem do pelo com a formulação, os elementos químicos referentes à sujidade (alumínio, silício, cloro e potássio) desapareceram da superfície do pelo.

O mesmo procedimento foi aplicado para o excerto de pelo de cão **F13-B** e os resultados são apresentados na figura 3.45, antes e após a aplicação da formulação **F13**.

a)



b)

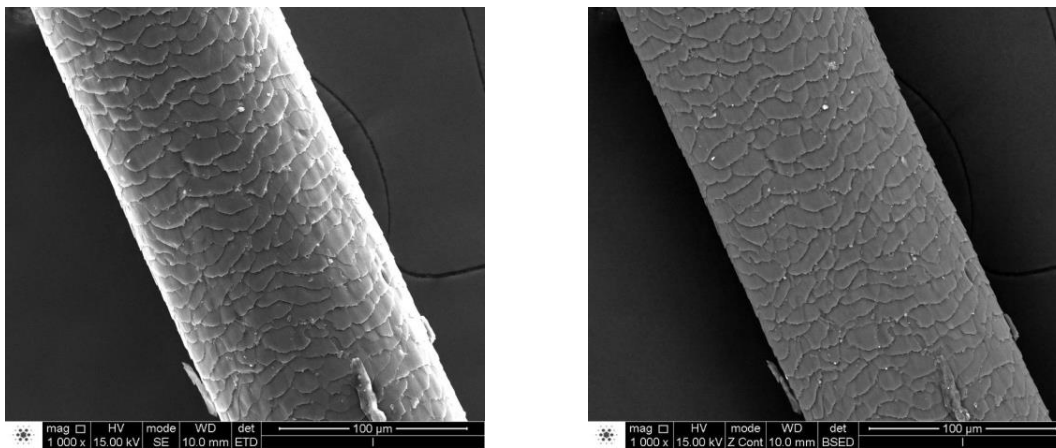
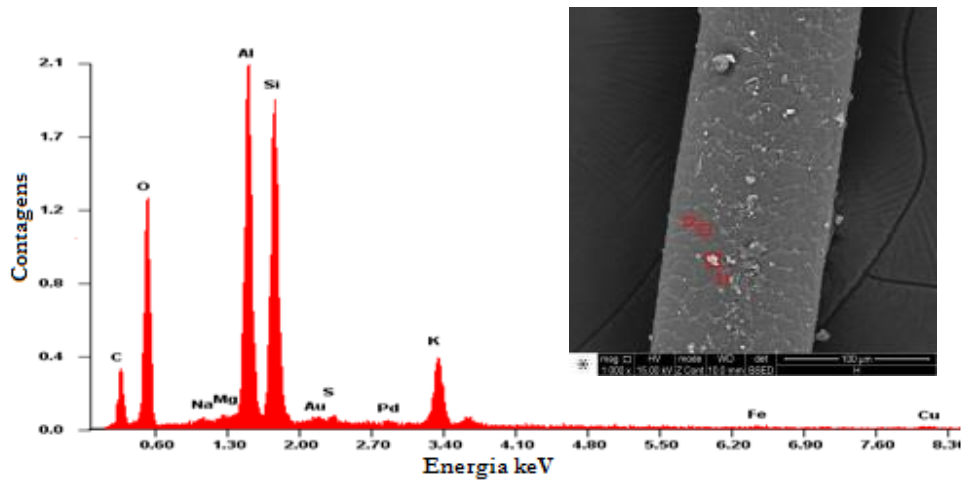


Figura 3.45 Imagens de SEM (ampliação de 1000x) do pelo da análise (em duplicado) **F13-B**: a) antes e b) após aplicação da formulação **F13**.

Através das imagens de SEM da figura 3.45 é visível com clareza a eficácia da formulação **F13**, uma vez que deixam de aparecer os aglomerados de sujeira (Figura 3.45b) sobre a superfície do pelo canino através da comparação com as imagens de SEM antes da aplicação da formulação **F13** (Figura 3.45a). Por outro lado, através da análise dos espectros de EDS (Figura 3.46), verifica-se que o excerto de pelo **F13-B** tinha um elevado grau de sujeira, sendo notório através das elevadas quantidades de alumínio, silício e potássio (Figura 3.46a). Após a aplicação da formulação **F13**, estes metais deixam de estar presentes na superfície do pelo (Figura 3.46b). Com efeito, os espectros de EDS corroboram com os dados adquiridos para as imagens de SEM.

a)



b)

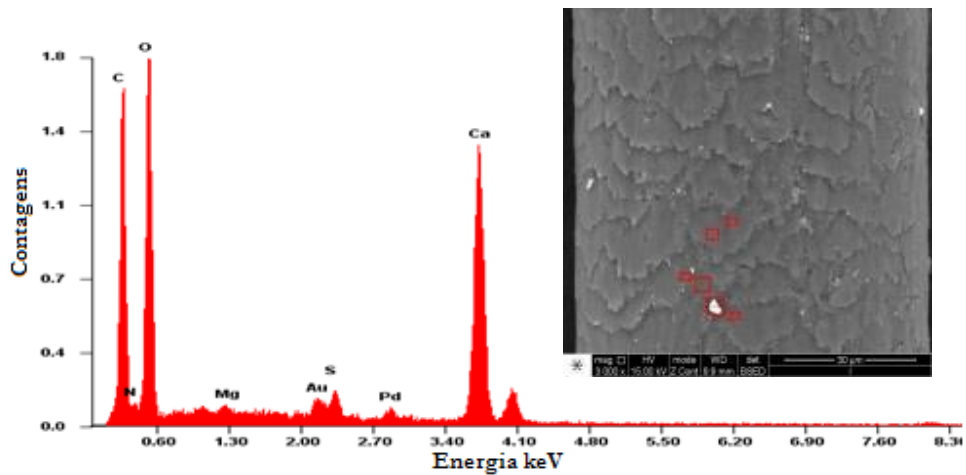


Figura 3.46 Espectros de EDS e imagens de SEM do excerto de pelo **F13-B**: a) antes e b) após aplicação da formulação **F13**.

Na figura 3.47 estão representados os resultados em duplicado das imagens de SEM para o ensaio **F13-C** no pelo canino. Os excertos de pelo de cão usados nesta experiência (em duplicado), antes da aplicação da própria formulação **F13**, não apresentavam tanta sujidade (como no caso das experiências anteriores **F13-A** e **F13-B**) como se pode verificar pelas imagens de SEM (Figura 3.47a) e espectro de EDS (Figura 3.48a). No entanto, apesar dos vestígios de sujidade, estes foram removidos completamente e confirmados pelos resultados obtidos para as imagens de SEM (Figura 3.47b) e espectro de EDS (Figura 3.48b).

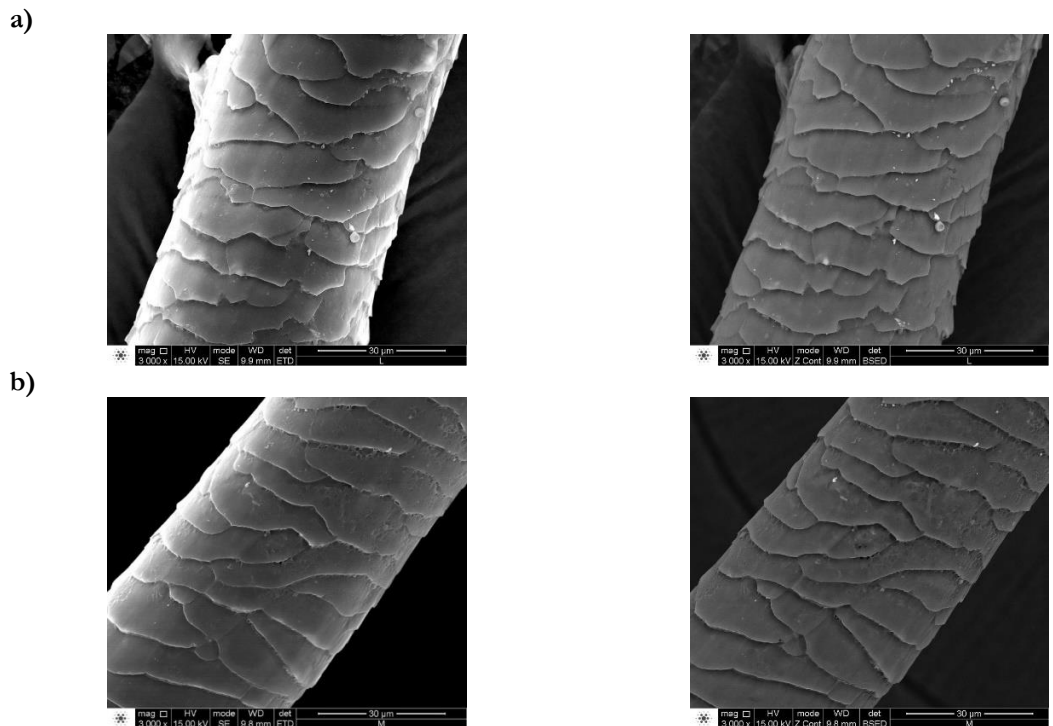


Figura 3.47 Imagens de SEM (ampliação de 3000x) do pelo da análise (em duplicado) **F13-C**: a) antes e b) após aplicação da formulação **F13**.

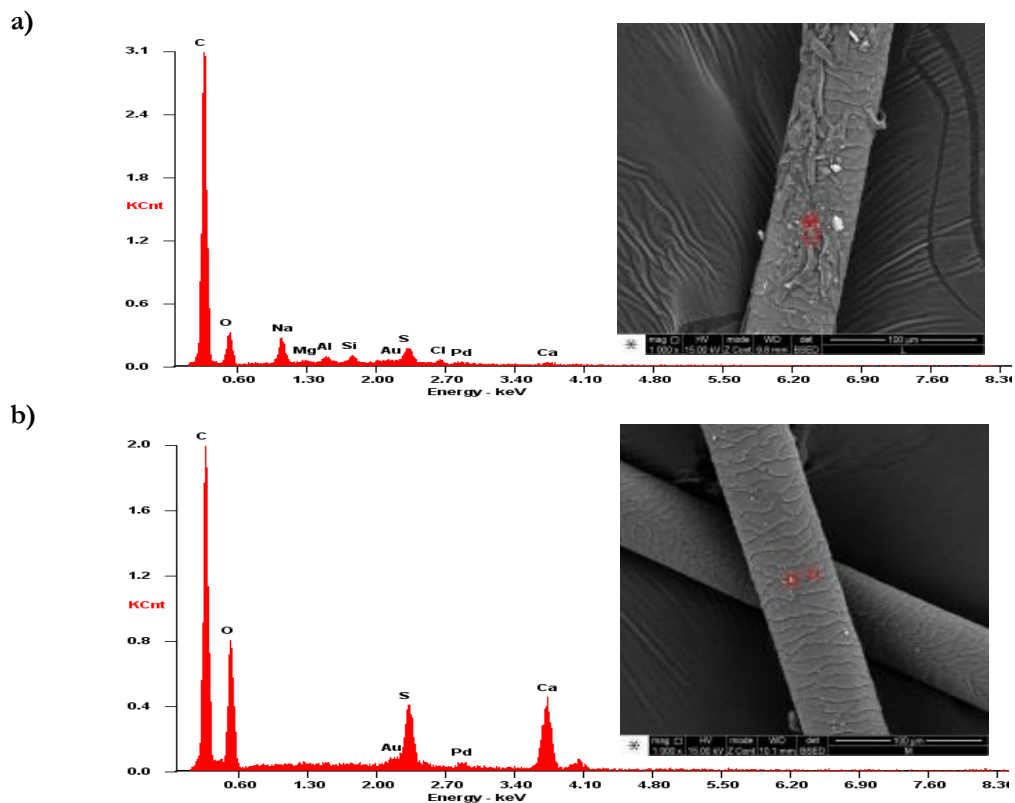


Figura 3.48 Espectros de EDS e imagens de SEM do excerto de pelo **F13-C**: a) antes e b) após aplicação da formulação **F13**.

Observa-se que a formulação final **F13**, para além de limpar o pelo canino, ainda mantém regulares os índices de produção de queratina (proteína que ajuda no crescimento e vitalidade do pelo), após a aplicação da formulação (Figuras 3.46b, 3.47b e 3.48b), comprovando assim a eficácia da formulação de origem natural neste estudo. Esta formulação **F13** desenvolvida e otimizada para pelo de cão, como um shampoo de origem natural, será alvo de uma possível aplicação no mercado para os produtos de higiene de caninos.

Capítulo 4

4 Conclusões

O trabalho proposto para esta dissertação permitiu dar resposta ao principal objetivo de encontrar uma formulação otimizada para shampoo totalmente ecológico, biodegradável e eficiente para aplicação na limpeza do pelo de cão, mantendo as suas propriedades dermatológicas saudáveis.

Neste estudo de formulações de shampoo foi importante compreender previamente a constituição dos diferentes componentes das formulações no mercado, assim como os seus parâmetros físico-químicos, de forma a adquirir dados para a elaboração de um shampoo de origem natural com propriedades mais vantajosas aos produtos já existentes neste setor comercial.

Foram desenvolvidas, inicialmente, formulações sintéticas **F1-F4**, com componentes minuciosamente escolhidos e ajustados para as propriedades pretendidas do produto com base nos resultados obtidos para as formulações dos shampoos no mercado. Assim, foram utilizados três diferentes tensoativos com propriedades conhecidas de detergência: betaína, APG, e SLES; assim como dois polímeros: goma xantana e goma guar. Nas formulações sintéticas verificou-se que a betaína e o APG são os tensoativos que menos influenciam a viscosidade na formulação, mas são tensoativos potenciadores de espuma, enquanto o SLES é um tensoativo que auxilia na diminuição de viscosidade e aumento de solubilidade. Por outro lado, as formulações (**F5-F9**) complementadas com os polímeros goma xantana e goma guar (cationicamente modificada) são essenciais nestes produtos, devido à capacidade espessante do primeiro polímero e às propriedades dermatológicas e de estabilidade do segundo polímero que confere à mistura. Estas formulações otimizadas **F5-F9** apresentaram um elevado teor de detergência e limpeza dos excertos de pelo de cão.

O estudo das características reológicas, capacidade emulsificante e lavagem constituem requisitos importantes para tornar as formulações desenvolvidas eficientes, sendo necessário utilizar uma mistura criteriosa de tensoativos e polímeros. Por outro lado, a técnica de SEM permitiu confirmar o efeito das formulações desenvolvidas sobre a superfície do pelo de cão, verificando-se a remoção da sujidade.

Foram desenvolvidas novas formulações de origem natural **F10-F13**, com base numa extrapolação do teor dos componentes das formulações sintéticas **F5-F9**, sendo efetuada uma substituição do tensoativo aniónico de origem sintética, SLES, pelo Amisoft CS-22 (tensoativo de origem natural derivado do óleo de coco). A escolha do tensoativo Amisoft CS-22 deveu-se ao interesse de criar uma formulação ecológica e com excelentes capacidades hidratantes para o pelo canino. Para tal, foi essencial proceder à caracterização inicial do Amisoft CS-22 através da técnica de FTIR-ATR para identificar e confirmar a presença dos grupos funcionais na sua estrutura, visto que é

fundamental compreender o comportamento deste tensioativo em solução para diferentes valores de pH.

A eficácia das formulações de origem natural **F10-F13**, com a presença de Amisoft CS-22, foi comprovada através da análise da quantidade de espuma gerada, pois verificou-se que este tensioativo (em simbiose com a betaína e o APG) produz mais espuma que as formulações com o tensioativo sintético SLES (**F5-F9**). O mesmo se observou para o caso do teste de emulsificação, apresentando um índice de emulsificação superior para as novas formulações de origem natural **F10-F13**. Com base nos resultados das formulações de origem natural **F10-F13**, chegou-se à melhor formulação designada por **F13** constituída por: 1,5% betaína, 1,8% APG, 7,5% Amisoft CS-22, 0,2% goma xantana, 0,2% goma jaguar, 0,5% conservante e 5% glicerina.

Ao avaliar a estabilidade da formulação final **F13** verifica-se que após um período de 4 semanas (672 h) à temperatura de 55 °C, a formulação de origem natural não continha qualquer precipitado mantendo-se constantes as suas propriedades organolépticas.

A eficiência da nova formulação **F13**, após aplicação em excertos de pelo de cão, evidenciou uma completa limpeza da morfologia do pelo canino. Complementarmente, observou-se através dos espetros de EDS que a formulação, para além de limpar eficazmente a superfície do pelo, ainda auxilia na estabilidade dos índices de produção de queratina. Tal facto é confirmado pela intensidade dos sinais dos elementos de carbono, oxigénio, azoto e enxofre que se mantêm constantes nos espetros de EDS.

No futuro, pretende-se a incorporação de agentes com atividade específica na formulação, uma vez que ajudam e auxiliam os tensioativos no processo de limpeza, como acontece nos shampoos utilizados para combater os parasitas, sendo uma alternativa como trabalho futuro para melhorar ainda mais o processo de limpeza.

Bibliografia

5 Bibliografia

- 1 Al Badi, K. and S. A. Khan, Formulation, evaluation and comparison of the herbal shampoo with the commercial shampoos, *Journal of Basic and Applied Sciences*, 3, 301-305, **2014**.
- 2 Clemons, E. K., How information changes consumer behavior and how consumer behavior determines corporate strategy, *Journal of management information systems*, 25, 13-40, **2008**.
- 3 Wisselink, M. A., J. Declercq, and T. Willemse, *Skin, hair, and nails*, in *Medical History and Physical Examination in Companion Animals (Second Edition)*, W. B. Saunders: Edinburgh, 123-131, **2008**.
- 4 Willer, H., M. Yussefi, and N. Sorensen, *The world of organic agriculture: statistics and emerging trends 2008*, Earthscan, **2010**.
- 5 Commission, E., *EU project hunts for natural substitutes to synthetics*, 2014(IP/14/990).
- 6 Brosekhan, A., C. Velayutham, and M. Phil, Consumer buying behaviour—a literature review, *Journal of Business and Social Sciences*, 8-16, **2010**.
- 7 Schwarcz, J., *Secrets of Shampoo*, The Washington Post. p. H01, **1998**.
- 8 Broze, G., *Handbook of Detergents: Properties, Parte 1*, CRC Press, Taylor & Francis, **1999**.
- 9 Sherrow, V., *Encyclopedia of hair: a cultural history*, Greenwood Publishing Group, **2006**.
- 10 Prista, L. N., M. F. G. Bahia, and E. Vilar, *Dermofarmácia e cosmética*, Associação Nacional de Farmácias, Porto, **1995**.
- 11 Scott, D., W. Miller, and C. Griffin, *Skin immune system and allergic skin diseases*, Muller and Kirk's small animal dermatology, 6, 543-666, **2001**.
- 12 Gough, A. and A. Thomas, *Breed Predispositions to Disease in Dogs and Cats*, 2nd edition, Wiley-Blackwell, **2011**.
- 13 Scott, D., W. Miller, and C. Griffin, *Skin immune system and allergic skin diseases*, Muller and Kirk's: Dermatologia de pequenos animais. Philadelphia, WB Saunders, 543-666, **2001**.
- 14 Junqueira, L. C. U. and J. Carneiro, *Histologia básica*, 11^a edição, Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 124-128, **2004**.
- 15 Ettinger, S. J. and E. C. Feldman, *Textbook of veterinary internal medicine*, 6th edition, Elsevier Health Sciences., St. Louis, **2009**.
- 16 Flieger, J., M. Huber, and R. Kocjan, Examination of the Elemental Composition of Hair in Cholelithiasis, Kidney Stone, Hypertension and Diabetes by Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectrometry SEM/EDS, *Journal of Analytical and Bioanalytical Techniques*, 5, 1, **2014**.
- 17 Bhushan, B., *Biophysics of Human Hair: Structural, Nanomechanical, and Nanotribological Studies*, 1st edition, Springer Science & Business Media, 1-19, **2010**.

- 18 Lochhead, R. Y., *Shampoo and conditioner science*, Practical Modern Hair Science, Trefor Evans and R. Randall Wickett, Allured books, **2012**.
- 19 Noudeh, G. D., Sharififar, F., Khazaeli, P., Mohajeri, E., and Jahanbakhsh, J., Formulation of herbal conditioner shampoo by using extract of fenugreek seeds and evaluation of its physicochemical parameters, *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 5, 2420-2427, **2011**.
- 20 Jakobi, G. and A. Löhr, *Detergents and textile washing: principles and practice*, Willey-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **1987**.
- 21 Bajpai, D. and V. Tyagi, Laundry detergents: an overview, *Journal of oleo science*, 56, 327-340, **2007**.
- 22 Holmber, K., Jonsson, B., Kronberg, B., and Lindman, B., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions*, 2nd edition, J. Wiley & Sons, New York, **2003**.
- 23 Evans, D. F. and H. Wennerstrom, *The Colloidal domain, Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*, 2nd edition, Wiley-Vch, New York, **1999**.
- 24 Dantas, T. C., Moura, E. F., Júnior, H. S., Neto, A. D., and Gurgel, A., Micellization and adsorption thermodynamics of novel ionic surfactants at fluid interface, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 207, 243-252, **2002**.
- 25 Fendler, J. H., *Membrane mimetic chemistry: characterizations and applications of micelles, microemulsions, monolayers, bilayers, vesicles, host-guest systems, and polyions*, Wiley & Sons, New York, **1982**.
- 26 Ribeiro, A. A. and Dennis, E. A., *Nonionic surfactants*, Schick, M. J., New York, **1987**.
- 27 Im, S. H. and J. J. Ryoo, Characterization of sodium laureth sulfate by reversed-phase liquid chromatography with evaporative light scattering detection and ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Journal of Chromatography A*, 1216, 2339-2344, **2009**.
- 28 Han, F., Guo, Y., Gu, H., Li, F., Hu, B., and Yang, L., Application of alkyl polyglycoside surfactant in ultrasonic-assisted extraction followed by macroporous resin enrichment for the separation of vitexin-2-O-rhamnoside and vitexin from *Crataegus pinnatifida* leaves, *Journal of Chromatography B*, **2016**.
- 29 Ware, A., J. Waghmare, and S. Momin, Alkylpolyglycoside: Carbohydrate based surfactant, *Journal of dispersion science and technology*, 28, 437-444, **2007**.
- 30 Yin, D.-Y. and X.-R. Zhang, Evaluation and research on performance of a blend surfactant system of alkyl polyglycoside in carbonate reservoir, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 111, 153-158, **2013**.
- 31 Yanmei, L., Jinliang, T., Jiao, S., and Wenyi, C., Removing polysaccharides-and saccharides-related coloring impurities in alkyl polyglycosides by bleaching with the H₂O₂/TAED/NaHCO₃ system, *Carbohydrate Polymers*, 112, 416-421, **2014**.
- 32 Yangxin, Y., Z. Jin, and A. E. Bayly, Development of surfactants and builders in detergent formulations, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **16**, 517-527, **2008**.
- 33 Smulders, E., Rybinski, W., Sung, E., Rähse, W., Steber, J., Wiebel, F. and Nordskog, A., *Laundry detergents*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2007**.

- 34 Kim, H.-U. and K.-H. Lim, A model on the temperature dependence of critical micelle concentration, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 235, 121-128, **2004**.
- 35 Rangel-Yagui, C. O., A. Pessoa Jr, and L. C. Tavares, Micellar solubilization of drugs, *Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 8, 147-163, **2005**.
- 36 Horie, K., Barón, M., Fox, R. B., He, J., Hess, M. and Kahovec, J., Definitions of terms relating to reactions of polymers and to functional polymeric materials (IUPAC Recommendations 2003), *Pure and Applied Chemistry*, 76, 889-906, **2004**.
- 37 Ryhänen, S., *Biophysical Studies on Cationic Liposomes: Implications for Self-assembly and Mechanism of Lipofection*, **2006**.
- 38 Zdziennicka, A., Szymczyk, K., Krawczyk, J., and Jańczuk, B., Critical micelle concentration of some surfactants and thermodynamic parameters of their micellization, *Fluid Phase Equilibria*, 322, 126-134, **2012**.
- 39 Danielsson, I. and B. Lindman, The definition of microemulsion, *Colloids and Surfaces*, 3, 391-392, **1981**.
- 40 Chatzidaki, M. D., Arik, N., Monteil, J., Papadimitriou, V., Leal-Calderon, F., and Xenakis, A., Microemulsion versus emulsion as effective carrier of hydroxytyrosol, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 137, 146-151, **2016**.
- 41 McClements, D. J., Nanoemulsions versus microemulsions: terminology, differences, and similarities, *Soft matter*, 8, 1719-1729, **2012**.
- 42 de Oliveira, A. G., M. V., Correa, M. A., Cera, L. F. R., and Formariz, T. P., Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos, *Química nova*, 27, 131-138, **2004**.
- 43 Kwak, J. C., *Polymer-surfactant systems.*, Vol. 77, CRC Press, Boca Raton, Florida, **1998**.
- 44 Wasan, D. T., Ginn, M. E., and Shah, D. O., *Surfactants in Chemical/Process Engineering (Surfactant Science)*, in *Surfactant Science (Book 28)*, 1st edition, CRC Press, **1998**.
- 45 Piculell, L., B. Lindman, and G. Karlstrom, Phase behavior of polymer-surfactant systems, *Surfactant science series*, 77, 65-141, **1998**.
- 46 Winsor, P., Hydrotrophy, solubilisation and related emulsification processes, *Transactions of the Faraday Society*, 44, 376-398, **1948**.
- 47 Binks, B., P. Fletcher, and L. Tian, Influence of nanoparticle addition to Winsor surfactant microemulsion systems, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 363, 8-15, **2010**.
- 48 Neto, E. L. D. B., *Extraction liquide-liquide à deux phases aqueuses: systèmes phénol tensio-actifs polyéthoxylés*, Toulouse, **1999**.
- 49 Koningsveld, R., W. H. Stockmayer, and E. Nies, *Polymer phase diagrams: a textbook*, Oxford University Press, USA, **2001**.

- 50 de Melo, J. S; Moreno, M. J; Burrows, Hugh D; Gil, M. H., *Química de Polímeros*, 1ª edição, Imprensa da Universidade de Coimbra, Coimbra, **2004**.
- 51 Teraoka, I., *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*, Wiley & Sons, New York, **2002**.
- 52 Bajaj, P., M. Goyal, and R. B. Chavan, Synthesis and rheology of methacrylic acid-ethyl acrylate crosslinked polymers, *Polymer Gels and Networks*, 3, 221-239, **1995**.
- 53 Treloar, L. R. G., *Introduction to polymer science*, Wykeham Publications, London, **1970**.
- 54 Kwak, J. C. T., *Polymer-Surfactant Systems*, Taylor & Francis, New York, **1998**.
- 55 Rodd, A., D. Dunstan, and D. Boger, Characterisation of xanthan gum solutions using dynamic light scattering and rheology, *Carbohydrate polymers*, 42,159-174, **2000**.
- 56 Sun, C. and S. Gunasekaran, Effects of protein concentration and oil-phase volume fraction on the stability and rheology of menhaden oil-in-water emulsions stabilized by whey protein isolate with xanthan gum, *Food Hydrocolloids*, 23, 165-174, **2009**.
- 57 Brunchi, C.-E., S. Morariu, and M. Bercea, Intrinsic viscosity and conformational parameters of xanthan in aqueous solutions: Salt addition effect, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 122, 512-519, **2014**.
- 58 Xu, L., Xu, G., Liu, T., Chen, Y., and Gong, H., The comparison of rheological properties of aqueous welan gum and xanthan gum solutions, *Carbohydrate polymers*, 92, 516-522, **2013**.
- 59 Mukherjee, I., D. Sarkar, and S. P. Moulik, Interaction of gums (guar, carboxymethylhydroxypropyl guar, diutan, and xanthan) with surfactants (DTAB, CTAB, and TX-100) in aqueous medium, *Langmuir*, 26, 17906-17912, **2010**.
- 60 Saurabh, C. K., Gupta, S., Bahadur, J., Mazumder, S., Variyar, P. S., and Sharma, A., Mechanical and barrier properties of guar gum based nano-composite films, *Carbohydrate polymers*, 124, 77-84, **2015**.
- 61 Cunha, P. L., Castro, R. R., Rocha, F. A., de Paula, R. C., and Feitosa, J. P., Low viscosity hydrogel of guar gum: Preparation and physicochemical characterization, *International journal of biological macromolecules*, 37, 99-104, **2005**.
- 62 Wang, S., He, L., Guo, J., Zhao, J., and Tang, H., Intrinsic viscosity and rheological properties of natural and substituted guar gums in seawater, *International journal of biological macromolecules*, 76, 262-268, **2015**.
- 63 Hayati, I. N., C. W. Ching, and M. Z. H. Rozaini, Flow properties of o/w emulsions as affected by xanthan gum, guar gum and carboxymethyl cellulose interactions studied by a mixture regression modelling, *Food Hydrocolloids*, 53, 199-208, **2016**.
- 64 Dunlop, D. S. and V. E. Leyba, *Anti-dandruff and conditioning shampoos containing certain cationic polymers*, Patent no. US6649155 B1, **2003**.
- 65 Guzmán, E., Llamas, S., Maestro, A., Fernández-Peña, L., Akanno, A., Miller, R. and Rubio, R. G., Polymer-surfactant systems in bulk and at fluid interfaces, *Advances in colloid and interface science*, **2015**.

- 66 Note, C., J. Koetz, and S. Kosmella, Influence of hydrophobically modified polyelectrolytes on CTAB-based w/o microemulsions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 288, 158-164, **2006**.
- 67 Jain, A., Y. Ran, and S. H. Yalkowsky, Effect of pH-sodium lauryl sulfate combination on solubilization of PG-300995 (an anti-HIV agent): a technical note, *AAPS PharmSciTech*, 5, 65-67, **2004**.
- 68 Penfold, J., R. Thomas, and D. Taylor, Polyelectrolyte/surfactant mixtures at the air–solution interface, *Current opinion in colloid and interface science*, 11, 337-344, **2006**.
- 69 Barreiro-Iglesias, R., C. Alvarez-Lorenzo, and A. Concheiro, Poly (acrylic acid) microgels (carbopol® 934)/surfactant interactions in aqueous media: Part I: Nonionic surfactants, *International journal of pharmaceutics*, 258, 165-177, **2003**.
- 70 Antunes, F. E., B. Lindman, and M. G. Miguel, Mixed systems of hydrophobically modified polyelectrolytes: controlling rheology by charge and hydrophobe stoichiometry and interaction strength, *Langmuir*, 21, 10188-10196, **2005**.
- 71 Randhawa, M. A., Calculation of LD50 values from the method of Miller and Tainter, 1944, *Journal of Ayub Medical College Abbottabad*, 21, 184-5, **2009**.
- 72 Klein, K., Formulators Forum-Evaluating Shampoo Foam, *Cosmetics and Toiletries*, 119, 32-35, **2004**.
- 73 Cooper, D. G. and B. G. Goldenberg, Surface-active agents from two *Bacillus* species, *Applied and environmental microbiology*, 53, 224-229, **1987**.
- 74 Barros, F. F. C., C. P. d. Quadros, and G. M. Pastore, *Propriedades emulsificantes e estabilidade do biossurfactante produzido por Bacillus subtilis em manipueira*, Food Science and Technology (Campinas), 2008.
- 75 COMISSÃO, D. C. E., *Diretiva 67/548/CEE relativa a classificação, embalagem e etiqueta de resíduos perigosos*, **2001**.
- 76 Scholz, E., *Karl Fischer titration: determination of water*, Springer Science & Business Media, **2012**.
- 77 Ruiz, R. P., *Karl Fischer Titration*, Current Protocols in Food Analytical Chemistry, **2001**.
- 78 Li, M., Rharbi, Y., Huang, X., and Winnik, M. A., Small variations in the composition and properties of Triton X-100, *Journal of colloid and interface science*, 230, 135-139, **2000**.
- 79 Janczuk, B., Bruque, J. M., Gonzalez-Martin, M. L., and Dorado-Calasanz, C., The adsorption of Triton X-100 at the air-aqueous solution interface, *Langmuir*, 11, 4515-4518, **1995**.
- 80 Staff, J. C. E., The chemistry of cleaning, *Journal of Chemical Education*, 56, 610, **1979**.
- 81 Motyka, A. L., An introduction to rheology with an emphasis on application to dispersions, *Journal of chemical education*, 73, 374-380, **1996**.
- 82 Holmber, K., Jonsson, B., Kronberg, B., and Lindman, B., *Surface chemistry of surfactants and polymers*, J. Wiley & Sons, New York, **2014**.

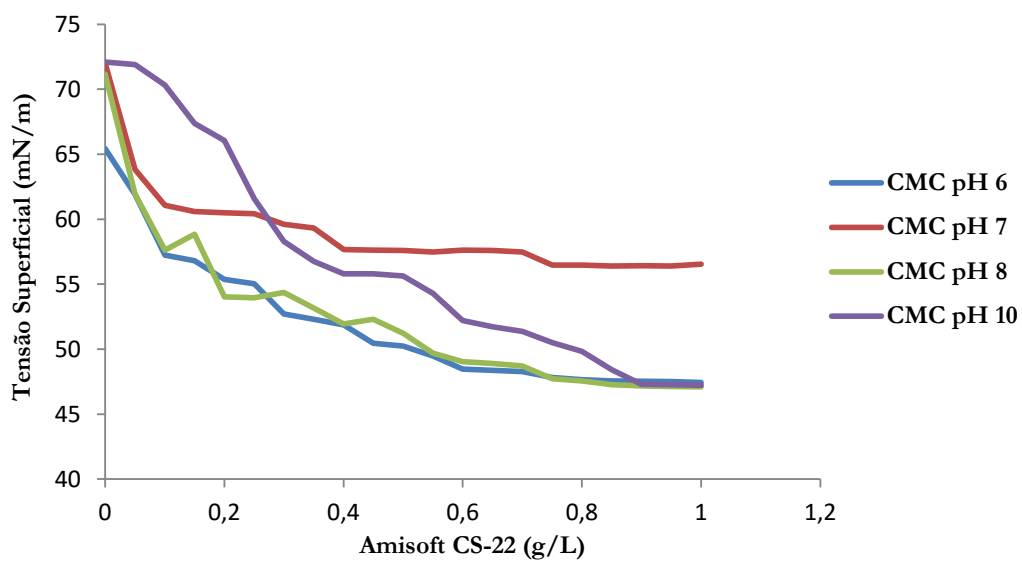
- 83 Anusavice, K. J., *Phillips materiais dentários*, 12^a edição, Elsevier, Brasil, **2013**.
- 84 Egerton, R., *Physical principles of electron microscopy: an introduction to TEM, SEM, and AEM*, Springer Science & Business Media, New York, **2006**.
- 85 Goldstein, J., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Romig Jr, A. D., Lyman, C. E., and Lifshin, E., *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists*, Springer Science & Business Media, New York, **2012**.
- 86 Hallett, F. R., Particle size analysis by dynamic light scattering, *Food research international*, 27, 195-198, **1994**.
- 87 de Kanter, M., Meyer-Kirschner, J., Viell, J., Mitsos, A., Kather, M., Pich, A., and Janzen, C., Enabling the measurement of particle sizes in stirred colloidal suspensions by embedding dynamic light scattering into an automated probe head, *Measurement*, 80, 92-98, **2016**.
- 88 Murdock, R. C., Braydich-Stolle, L., Schrand, A. M., Schlager, J. J., and Hussain, S. M., Characterization of nanomaterial dispersion in solution prior to in vitro exposure using dynamic light scattering technique, *Toxicological sciences*, 101, 239-253, **2008**.
- 89 Hunter, R. J., *Zeta potential in colloid science: principles and applications*, Vol. 2, Academic press, **2013**.
- 90 Sennett, P. and J. Olivier, Colloidal dispersions, electrokinetic effects, and the concept of zeta potential, *Industrial and Engineering Chemistry*, 57, 32-50, **1965**.
- 91 Umh, H. N. and Y. Kim, Sensitivity of nanoparticles' stability at the point of zero charge (PZC), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 3175-3178, **2014**.
- 92 Malakauskaite-Petruleviciene, M., M., Stankeviciute, Z., Niaura, G., Garskaite, E., Beganskiene, A., and Kareiva, A., Characterization of sol-gel processing of calcium phosphate thin films on silicon substrate by FTIR spectroscopy, *Vibrational Spectroscopy*, 85, 16-21, **2016**.
- 93 Urbaniak-Domagala, W., The use of the spectrometric technique FTIR-ATR to examine the polymers surface, Chapter 3, *In Advanced aspects of spectroscopy*, InTech, **2012**.
- 94 Skoog, D. A. and D. M. West, *Fundamentals of analytical chemistry*, in *Fundamentals of analytical chemistry*, 3rd edition, Holt, Rinehart and Winston, New York, **1971**.
- 95 Perkins, W., Fourier transform infrared spectroscopy. Part III. Applications, *Journal of Chemical Education*, 64, A296, **1987**.
- 96 Wang, Z., Y. Liu, and Z. Zhang, *Handbook of nanophase and nanostructured materials*, 1st edition, Springer US, **2002**.
- 97 Wang, Z.-N., Li, G. Z., Zhang, G. Y., Diao, Z. Y., Chen, L. S., and Wang, Z. W., Molecular interaction in binary surfactant mixtures containing alkyl polyglycoside, *Journal of colloid and interface science*, 290, 598-602, **2005**.
- 98 Khleifat, K. M., Biodegradation of sodium lauryl ether sulfate (SLES) by two different bacterial consortia, *Current microbiology*, 53, 444-448, **2006**.

- 99 Wang, P. G. and W. Zhou, Rapid determination of cocamidopropyl betaine impurities in cosmetic products by core-shell hydrophilic interaction liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1461, 78-83, **2016**.
- 100 Cox, M. F., Effect of alkyl carbon chain length and ethylene oxide content on the performance of linear alcohol ether sulfates, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 66, 1637-1646, **1989**.
- 101 Hu, S.-S., Zhang, L., Xu, Z. C., Gong, Q. T., Jin, Z. Q., Luo, L., and Zhao, S, Wettability alteration by novel betaines at polymer–aqueous solution interfaces, *Applied Surface Science*, 355, 868-877, **2015**.
- 102 Klein, D. R., *Organic Chemistry*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York, **2013**.

Anexos

6 Anexos

A) Concentração micelar crítica do Amisoft CS-22 a diferentes valores de pH.



B) Concentração de agregação crítica do Amisoft CS-22 em goma xantana e em goma jaguar.

