

Determinação do equilíbrio hidrófilo-lipófilo requerido para o desenvolvimento de emulsões contendo óleo de terebintina

Determination of the required hydrophilic-lipophilic balance for the development of emulsions containing turpentine oil

Determinación del equilibrio hidrofílico-lipofílico requerido para el desarrollo de emulsiones que contienen aceite de trementina

Recebido: 12/08/2024 | Revisado: 22/08/2024 | Aceitado: 23/08/2024 | Publicado: 27/08/2024

Maressa Ludgero

ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-2809-9607>
Universidade Federal de São Paulo, Brasil
E-mail: maressa.ludgero@unifesp.br

Ranieri Campos

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9413-4215>
Universidade Federal do Amazonas, Brasil
E-mail: raniericampos1980@gmail.com

Resumo

Emulsões são formulações versáteis, usadas em diversos seguimentos industriais, em farmácia e cosmetologia são as denominadas “loções”. Obtidas a partir da formulação de dois líquidos imiscíveis entre si, que é possível graças a adição à formulação do composto chamado tensoativo, que possui em sua estrutura molecular grupos funcionais de características polar e apolar, estes, se interpõem entre os componentes hidrofílico e hidrofóbico respectivamente e formam micelas. É um sistema complexo e sujeito a instabilidade, para produzir emulsões resistentes à separação de fases utilizando óleos vegetais, é necessário determinar o equilíbrio hidrófilo- lipófilo (EHL) requerido para tal, que é um sistema de classificação de tensoativos que utiliza parâmetros de solubilidade do mesmo em água e em óleo. Com o objetivo determinar o EHL requerido para obter emulsões contendo óleo de terebintina, aplicamos a metodologia de produção seriada de emulsões e obtivemos em resultado, a formulação e produção de 42 emulsões, com concentração requerida de 15% de tensoativo e valor do EHL em 8.15, o que corrobora com os resultados das avaliações qualitativas e testes de estabilidade realizados neste ensaio.

Palavras-chave: Emulsões; Equilíbrio hidrófilo-lipófilo; Terebintina; Estabilidade.

Abstract

Emulsions are versatile formulations used across various industrial sectors; in pharmacy and cosmetology, they are referred to as "lotions." These emulsions are created by combining two immiscible liquids, a process made possible by the addition of a surfactant. This compound has both polar and non-polar functional groups in molecular structure, which position themselves between the hydrophilic and hydrophobic components, respectively, forming micelles. Due to the complexity and potential instability of this system, producing emulsions resistant to phase separation, especially when using vegetable oils, requires determining the hydrophilic-lipophilic balance (HLB) needed for such formulations. The HLB system classifies surfactants based on their solubility in water and oil. To determine the HLB required for emulsions containing turpentine oil, we applied a serial emulsion production methodology. The result was the formulation and production of 42 emulsions, each with a required surfactant concentration of 15% and an HLB value of 8.15, which aligns with the qualitative evaluations and stability tests conducted in this study.

Keywords: Emulsions; Hydrophilic-lipophilic balance; Turpentine; Stability.

Resumen

Las emulsiones son formulaciones versátiles utilizadas en diversos sectores industriales; en farmacia y cosmetología, se conocen como "lociones". Estas emulsiones se obtienen a partir de la combinación de dos líquidos inmiscibles, un proceso que es posible gracias a la adición de un tensioactivo. Este compuesto tiene grupos funcionales polares y no polares en su estructura molecular, que se posicionan entre los componentes hidrofílicos e hidrofóbicos, respectivamente, formando micelas. Debido a la complejidad y posible inestabilidad de este sistema, para producir emulsiones resistentes a la separación de fases, especialmente al usar aceites vegetales, es necesario determinar el equilibrio hidrofílico-lipofílico (EHL) requerido para dichas formulaciones. El sistema de EHL clasifica los tensioactivos en función de su solubilidad en agua y en aceite. Para determinar el EHL necesario para obtener emulsiones que contengan aceite de trementina, aplicamos una metodología de producción seriada de emulsiones. El

resultado fue la formulación y producción de 42 emulsiones, cada una con una concentración requerida de tensoactivo del 15% y un valor de EHL de 8.15, lo que se alinea con las evaluaciones cualitativas y las pruebas de estabilidad realizadas en este estudio.

Palabras clave: Emulsiones; Equilibrio hidrofílico-lipofílico; Trementina; Estabilidad.

1. Introdução

Emulsões são formulações de ampla aplicação na indústria química, farmacêutica, cosmética, alimentícia e até petrolífera, é composta por uma fase aquosa e outra oleosa, uma dividida uma no interior da outra, formando uma fase interna dispersa e outra dispersante, suas gotículas internas podem variar de tamanho entre 0,1–100 μm (Berger & Bergenstahl, 2000; Franzol, et al., 2021). Deve apresentar viscosidade, ausência de bolhas, ausência de grumos e fundamentalmente, possua estabilidade, ou seja, a combinação dos compostos deve atribuir fases inalteradas entre si em todo seu período de armazenamento e uso, característica que se obtém por meio de investigação bibliográfica, ensaios de compatibilidade entre os componentes, elaboração de formulações seriadas e também a escolha do processo de manipulação adequado (Zanin et al., 2004; Beltrami, et al., 2008; Estanqueiro, et al., 2014).

Para se obter emulsões com tais características, emprega-se à formulação de um (ou mais) componente chamado tensoativo, sua estrutura permite a junção entre as fases por conter uma região apolar e outra polar, que reduz em função da adsorção da interface dos líquidos, a tensão superficial que há entre estes eles, misturando-os, através do processo de diminuição da energia livre derivada da expansão da área interfacial, formando micelas (Nitschke & Pastore, 2002; Salager, et al., 2020; Venkataramani, et al., 2020). Para este fenômeno ocorrer, é necessária a determinação do equilíbrio hidrófilo-lipófilo (EHL) requerido para o óleo a ser emulsionado, EHL é um sistema de classificação de tensoativos que leva como base, parâmetros de solubilidade dos tensoativos em água e em óleo necessários para emulsionar um sistema e, desta forma, obter a solubilização completa do óleo e da água juntos, com a finalidade atingir estabilidade, que é expressa pela manutenção da emulsão livre de alterações, mesmo quando submetida testes estressantes deste sistema, como, variação de pH, centrifugação e variação de temperatura (Wang, et al., 2020), para isto, se faz a soma dos valores correspondentes aos do EHL dos seus constituintes (Zanin, et al., 2004; Saengsorn & Jimtaisong, 2018).

Neste ensaio, com o objetivo determinar o EHL requerido para obter emulsões contendo óleo de terebintina, produzimos e avaliamos 42 emulsões por meio da adição de dois emulsionantes com seus EHLs previamente conhecidos, variando suas concentrações e testamos sua estabilidade. O óleo essencial de terebintina é obtido do processo de destilação da resina do pinus (*Pinus ssp*), é um produto rico em diferentes terpenos, dentre os componentes principais são α - pineno e o β - pineno, em algumas espécies pode conter limoneno e careno, ou seja, sua composição está sujeita a variações de qualidade, conforme espécie da qual foi extraída e da região na qual foi realizado o seu cultivo (Penido, Nunes e Santos, 2022). Encontrado na indústria farmacêutica, como adjuvante de solubilizante de fármacos, pela ação antibacteriana e fungicida e encontrado também em formulações cosméticas (Haneke, 2002; Charoo, et al., 2008; Khan, et al., 2011; Merghni et al., 2022; Görne, et al., 2024).

2. Metodologia

Esta pesquisa experimental de natureza qualitativa e quantitativa em laboratório (Pereira, et al., 2018) partiu da escolha de dois emulsionantes, com a finalidade de obter melhor alinhamento dos componentes aquoso (água) e oleoso (óleo de terebintina), para obtenção de emulsões com filme emulsivo resistente a separação de fases (Frange & Garcia, 2010). As emulsões foram inicialmente preparadas, segundo metodologia proposta por ZANIN et al. (2003), que utilizou o método emulsões seriadas, variando a quantidade de um tensoativo hidrofílico, monoestearato de glicerila (MEG[®]) EHL 3.8 e hidrofóbico, monoleato de polioxietilonosorbitano de EHL 16 (Tween 80[®]), numa proporção inicial de 5%, sem a

determinação do EHL nesta proporção, posteriormente as formulações serão obtidas com emulsionante a 10% e, posteriormente, o ensaio se dará com 15% de emulsionante, investigando EHL numa faixa de 4 a 12, conforme a escala de Griffin (1949), com a finalidade de determinar o EHL requerido para emulsionar óleo de terebintina, testando a estabilidade das emulsões que obtenham melhores avaliações organolépticas.

A identidade e grau de pureza dos insumos utilizados foram avaliados através de laudos fornecidos pelo fornecedor.

A água utilizada para a manipulação das emulsões foi purificada por osmose reversa em purificador marca Biothec.

O preparo se deu em placa de aquecimento a 75 °C, e após isso, a mistura foi mantida sob agitação mecânica por quinze minutos durante o preparo e depois mantida por mais 15 minutos em temperatura ambiente (22°C). As emulsões foram avaliadas quanto suas propriedades organolépticas, espessura, brilho, ausência de grumos, bolhas de ar e consistência e foram classificadas em ótimo, bom, regular, ruim e péssimo, após 48 horas do seu preparo (Zanin, et al., 2003; Montenegro, et al., 2015).

O ph das emulsões obtidas foi aferido com inserção das mesmas diretamente no phmetro e não houve necessidade de correção do ph, uma vez, que o objetivo deste ensaio foi determinar o EHL requerido para obter emulsões contendo óleo de terebintina.

Determinação do tipo de emulsão água em óleo (A/O) e óleo em água (O/A), foi pelo método da adição de corante (azul de metileno 10%) seguida de observação das mesmas em microscopia óptica nas objetivas: 1ª 2ª e 3ª (40, 100 e 400 vezes respectivamente), nesta avaliação registrou -se: tamanho das gotículas da fase interna da emulsão, uniformidade entre essas gotículas, distância entre as gotículas, características que avaliam se houve floculação, cremeação e coalescência, sinais que caracterizam separação das fases (Berger & Bergenstahl, 2000; Prista et al., 2008).

2.1 Teste de estabilidade pelo método de centrifugação

O teste de centrifugação fornece rapidamente quão é resistente a união entre as fases (Saengsorn & Jimtaisong, 2018) ou seja, visa avaliar a ocorrência ou não de separação de fases, onde haverá atuação da força da agitação, fazendo com que as gotículas do interior da emulsão se movam, o método empregado foi a centrifugação de 1ml de emulsão 15 minutos em 1000, 2000 e 3000 rotações por minuto (Casteli, et al., 2008).

As amostras que indicarem melhores propriedades organolépticas foram então submetidas à centrifugação e as amostras que não passarem pela primeira centrifugação foram destituídas das sessões subseqüentes a ela, desta forma reduzindo a larga faixa de valores EHL estudada neste ensaio.

3. Resultados e Discussão

Conforme o Quadro 1 abaixo, adaptando a tabela de Griffin (1949) que varia de 1 a 20, com a escolha dos emulsionantes para este ensaio, obtivemos EHL na faixa entre 4 a 8

Quadro 1 - Formulações contendo 5% de tensoativo com óleo de terebintina.

Emulsão	% MEG	% Tween	Óleo (mL)	Água (mL)	EHL
1	98.214	1,785	10	85	4
2	80.357	19,642	10	85	6
3	62.5	37,5	10	85	8
4	44.642	55,357	10	85	10
5	26.785	73,214	10	85	12
6	8.928	91,071	10	85	14

Valores de EHL adaptados a partir da tabela de Griffin (1949).

Esta primeira etapa, fundamental para nortear o estudo do comportamento das emulsões deste ensaio, a partir de então, as emulsões obtidas foram avaliadas quanto suas características organolépticas, conforme o Quadro 2, usando a metodologia proposta por Zanin et al. (2003)

Quadro 2 - Características organolépticas da primeira fase do experimento das emulsões contendo 5% de tensoativo.

Emulsão	Espessura	Brilho	Grumos	Bolhas	Consistência
1	Péssimo	Péssimo	Péssimo	Péssimo	Péssimo
2	Ruim	Ótimo	Péssimo	Péssimo	Ruim
3	Bom	Ruim	Ruim	Regular	Ótimo
4	Regular	Regular	Regular	Bom	Regular
5	Ruim	Ótimo	Ruim	Ruim	Ruim
6	Péssimo	Bom	Ótimo	Regular	Péssimo

Fonte: Adaptado de Zanin et al. (2003).

Desta forma, na observação qualitativa, verificou-se que emulsão 1 não houve união entre as fases, enquanto que, na emulsão 2 houve emulsificação e as partículas da fase interna puderam ser claramente vistas a olho nu, na emulsão 3, obtivemos uma característica importante em emulsões, a viscosidade aparente, que é a resistência a qualquer mudança do seu volume, ocorre quando o fluido se move fisicamente ou é distribuído (Rosário, et al., 2021) e consistência de loção (Zieba, et al., 2016), características melhores em relação às demais. Na emulsão 4 ainda pode se observar poucas partículas da fase interna aparentemente, a emulsão apresentou mais homogeneidade e emulsificação melhor em relação as demais, inclusive em relação às emulsões 5 e 6, pois a emulsão 5 que apresentou cremeação, ou seja, redução do filme entre as gotas, característica que pode e levar a colisão entre elas ao sinal de menor estresse e progressivamente separar as fases (Franzol, 2015), a emulsão 6 não apresentou nenhuma viscosidade.

Na avaliação microscópica, na 1ª, 2ª e 3ª objetiva (40, 100 e 400 vezes respectivamente), demonstraram que, a emulsão 2 apresentou glóbulos da fase interna de tamanhos irregulares e tamanhos discrepantes entre si, o que possivelmente provoca normalmente, a separação ou inversão de fases (Rosário, et al., 2021). Na emulsão 3 os glóbulos são grandes com um pouco de cremeação em uma das fases, no entanto a emulsificação foi melhor em quando comparada a todas as outras, porém com visualização de partículas da fase interna a discrepância menor entre as gotículas da fase interna, em relação a emulsão 2, já que apresentou características que podem levar a instabilidade e separação de fases em comparação a emulsão 4, onde os glóbulos da fase interna estão acentuadamente pequenos, com diferença de tamanho com menor discrepância, aparentando a aproximação do EHL requerido, já que a tendência de glóbulos com muita diferença de tamanho é de que os menores se juntem aos maiores e desestabilize o sistema (Venkataramani, et al., 2020).

Na emulsão 5, foi evidente maior eficácia da ação emulsionante na formulação quando observado no microscópio, os glóbulos da fase interna são pequenos e sem sinais de coalescência e agregação entre si, onde claramente a tensão interfacial foi reduzida, muito diferente da emulsão 6 que apresentou muitas bolhas, e claramente apresentou floculação, onde os glóbulos da fase interna apresentam aglomerados frouxos, que comportaram-se como uma unidade única (Frangé e Garcia, 2009).

O ensaio com corante não foi determinante em relação à determinação do tipo de emulsão, mesmo que observado em microscopia eletrônica, no entanto, valores de EHL entre 0 e 8.0 indicam que as emulsões tendem a serem água em óleo (A/O), e acima de 8.0 a 20.0, podem indicar emulsões óleo em água (O/A) (Griffin, 1949).

Como indicadas no Quadro 2, as emulsões que apresentaram características organolépticas melhores em relação as demais desta primeira fase, foram as emulsões 3 e 5 de EHL 8.0 e 12.0, respectivamente, o que estreita a faixa de EHL a ser

ensaiada, deste modo, reproduzimos emulsões de valores entre EHL 8.0 a 12.2, com valores seguiram a uma progressão aritmética simples, usando a razão de 0.3, para se obter um valor mais próximo possível com os componentes utilizados neste ensaio de EHL requerido para emulsionar óleo de terebintina, assim, obtivemos 15 emulsões com EHL entre 8 e 12.2, representados no Quadro 3.

Quadro 3 - Resultado das avaliações organolépticas da segunda fase do experimento das emulsões contendo 5% de tensoativo.

Emulsão	EHL	Espessura	Brilho	Grumos	Bolhas	Consistência
1	8.0	Bom	Ótimo	Bom	Ótimo	Bom
2	8.3	Bom	Ótimo	Ótimo	Ótimo	Bom
3	8.6	Regular	Regular	Regular	Ruim	Regular
4	8.9	Ruim	Bom	Regular	Bom	Ruim
5	9.2	Regular	Bom	Ruim	Ruim	Regular
6	9.5	Ruim	Péssimo	Ruim	Ruim	Ruim
7	9.8	Ruim	Ruim	Péssimo	Ruim	Regular
8	10.1	Péssimo	Péssimo	Ruim	Péssimo	Péssimo
9	10.4	Ruim	Péssimo	Regular	Ruim	Regular
10	10.7	Péssimo	Péssimo	Ruim	Péssimo	Péssimo
11	11.0	Péssimo	Regular	Péssimo	Péssimo	Péssimo
12	11.3	Péssimo	Ruim	Péssimo	Péssimo	Péssimo
13	11.6	Péssimo	Ruim	Péssimo	Péssimo	Péssimo
14	11.9	Péssimo	Regular	Ruim	Péssimo	Péssimo
15	12.2	Péssimo	Regular	Regular	Regular	Péssimo

Fonte: Adaptado de Zanin et al. (2003).

Após a tomada da avaliação organoléptica representada no Quadro 3, observamos também que, as emulsões 1 e 2 apresentaram melhores características de viscosidade e consistência, a em relação às demais, caracterizando melhor emulsificação em relação as demais emulsões preparadas. A emulsão 3 e 4 apresentaram emulsificação inferior às anteriores, porém melhor em relação às emulsões 5 e 6 que notoriamente já estavam separando gradualmente fases, desta forma as emulsões 7 a 15 foram destituídas de testes subsequentes, por apresentarem péssimas características organolépticas, descartando neste estudo a faixa de valores de EHL entre 9.8 a 12.2. Na avaliação microscópica, foi observado que as emulsões 1 e 2, não só tiveram melhores avaliações, representadas do Quadro 3, estas emulsões apresentaram também, glóbulos mais homogêneos e menores quanto ao tamanho das partículas da fase interna, o que é desejável em uma emulsão (Meher, et al., 2013), estas vão aumentado seu tamanho significativamente, quando o EHL é maior que 8.3, como na emulsão 3, onde os glóbulos já estavam de tamanho maior em relação as duas anteriores emulsões. Nas emulsões 4, 5 e 6, observou-se péssima emulsificação pela presença de glóbulos de tamanhos discrepantes e irregulares entre si, o teste com o corante não foi conclusivo quanto ao tipo de emulsão. Os testes de centrifugação foram restritos às emulsões, de número 1 a 6, e respectivos valores de EHL entre 8.0 a 9.5, do Quadro 3, observamos separação de fases em todas as emulsões, o que indicou instabilidade nos sistemas obtidos, desta forma, seguimos a experimentação de novas emulsões, preparadas com valor de EHL na faixa entre 8.0 a 9.8, utilizando 5% de tensoativos em uma progressão aritmética simples de razão de 0.25, obtivemos na avaliação organoléptica, resultados representados no Quadro 4.

Quadro 4 - Resultado das avaliações organolépticas da terceira fase do experimento das emulsões contendo 5% de tensoativo.

Emulsão	EHL	Espessura	Brilho	Grumos	Bolhas	Consistência
1	7.50	Ruim	Regular	Péssimo	Ruim	Ruim
2	7.75	Bom	Ruim	Bom	Regular	Regular
3	8.00	Ruim	Péssimo	Bom	Bom	Ruim
4	8.25	Ruim	Regular	Regular	Regular	Bom
5	8.50	Bom	Bom	Péssimo	Regular	Regular
6	8.75	Regular	Ótimo	Ruim	Regular	Regular
8	9.00	Ruim	Bom	Péssimo	Péssimo	Ruim
9	9.25	Ruim	Regular	Péssimo	Ruim	Ruim
10	9.50	Ruim	Ruim	Ruim	Péssimo	Péssimo

Fonte: Adaptado de Zanin et al. (2003).

Na emulsão 1 notou-se imediatamente coalescência, e características organolépticas, bem ruins, como representada no Quadro 4, a emulsão 2, obtivemos uma emulsão melhor, corroborando com a avaliação organoléptica, mas esta, apresentou a olho nu, pontos visíveis de glóbulos da fase interna e sem aparente separação de fases, na emulsão 3, houve menos coalescência quando comparado com a emulsão 1, no entanto, menor quando comparado a emulsão 4, que apresentou características melhores, quando comparada às demais emulsões desta etapa. As emulsões 6 a 10, como representado no Quadro 4, levou como resultado da avaliação organoléptica, resultados ruins e péssimos e por isso, foram destituídas dos testes subsequentes. Em microscopia, a emulsão 2 de EHL em 7.75 apresentou glóbulos da fase interna irregulares entre si e em alguns pontos glóbulos muito unidos, o que apresenta sinal de floculação, na emulsão de EHL 8.0 do Quadro 4 (reproduzida pela terceira vez) apresentou uniformidade entre o tamanho e a distância entre os glóbulos, a emulsão 4, de EHL 8.25 já apresentou glóbulos relativamente menores e muito unidos, porém com tamanhos irregulares entre si. Em dois dias (48h), todas as emulsões separaram fases, no entanto, emulsões com EHL próximos de 8.0 apresentaram melhores aspectos visuais.

Desta forma, o ensaio prosseguiu com a produção de emulsões com 10% de tensoativo, descrito no Quadro 5, obedecendo a uma progressão aritmética de razão 0.25 aplicando faixa de EHL entre 8.0 a 9.0, descritos abaixo:

Quadro 5 - Formulações contendo 10% de tensoativo com óleo de terebintina.

Emulsão	%MEG	%Tween	Óleo	Água	EHL
1	60.5	37.5	10	80	8.00
2	60.277	39.733	10	80	8.25
3	58.035	41.934	10	80	8.50
4	55.803	44.196	10	80	8.75
5	53.570	46.428	10	80	9.0

Fonte: Valores de EHL adaptados a partir da tabela de Griffin (1949).

Deste modo, com emulsões notavelmente melhores na avaliação organoléptica, obtivemos a notação dos resultados representados no Quadro 6:

Quadro 6 - Resultado das avaliações organolépticas da quarta fase do experimento das emulsões contendo 10% de tensoativo.

Emulsão	Espessura	Brilho	Grumos	Bolhas	Consistência
1	Ótimo	Regular	Ótimo	Bom	Ótimo
2	Regular	Bom	Regular	Regular	Bom
3	Regular	Bom	Ruim	Regular	Bom
4	Ruim	Bom	Péssimo	Péssimo	Regular
5	Péssimo	Regular	Regular	Péssimo	Ruim

Fonte: Adaptado de Zanin et al. (2003).

Em função da redução da faixa de EHL e do aumento da concentração dos tensoativos, ainda em destaque, na avaliação organoléptica, descrita no Quadro 6, foi na emulsão 1, que apresentou melhores características organolépticas, exceto por apresentar um pouco de coalescência em relação às demais, que apresentaram características organolépticas inferiores, onde nota-se que, valores na faixa de EHL entre 8.50 e 20 não está a faixa de EHL requerida para emulsionar óleo de terebintina. Em microscopia, a emulsão 1 apresentou em relação às demais, melhores características, na análise do tamanho e uniformidade dos glóbulos da fase interna, apresentaram uniformidade e proximidade, sem apresentar sinais de coalescência. A emulsão 2, obteve resultados parecidos, quando comparadas aos resultados da emulsão 1, representados no Quadro 6, porém na avaliação microscópica, notou-se que os glóbulos eram maiores e mais distantes também quando comparados a emulsão 1. As demais emulsões apresentaram resultados “ruim e péssimo” em sua maioria, como representa o Quadro 6, sem qualquer indício de estabilidade nestes sistemas.

Submetidas as emulsões 1 e 2 à centrifugação, obtivemos menor separação de fases, quando comparamos às emulsões formuladas anteriormente neste ensaio e a emulsão de EHL 8.0, foi melhor em relação às demais, indicando que a emulsificação com tensoativo a 10 % melhorou significativamente as emulsões que tiveram EHL entre 8.0 e 9.0, indicando que, provavelmente o EHL está dentro da faixa de 7.75 a 8.25. Assim, as emulsões seguintes foram formuladas com 15% de tensoativo, variando suas concentrações aplicando a razão aritmética dos valores de EHL menor que 0.25, representadas no Quadro 7 com suas respectivas concentrações dos componentes.

Quadro 7 - Formulações contendo 15% de tensoativo com óleo de terebintina.

Emulsão	% MEG	% Tween	Óleo (mL)	Água (mL)	EHL
1	64.732	35.268	10	75	7.75
2	63.834	36.160	10	75	7.85
3	62.946	37.053	10	75	7.95
4	62.053	37.946	10	75	8.05
5	58.035	41.964	10	75	8.15
6	60.267	60.267	10	75	8.25

Fonte: Valores de EHL adaptados a partir da tabela de Griffin (1949).

Após o período requerido pela metodologia proposta em todo ensaio, as emulsões foram submetidas a avaliação organoléptica e os resultados da avaliação organoléptica estão descritos no Quadro 8.

Quadro 8 - Resultado das avaliações organolépticas da quinta fase do experimento das emulsões contendo 15% de tensoativo.

Emulsão	Espessura	Brilho	Grumos	Bolhas	Consistência
1	Ruim	Bom	Regular	Péssimo	Ruim
2	Bom	regular	Péssimo	Bom	Bom
3	Péssimo	Bom	Bom	Regular	Péssimo
4	Ruim	Regular	Péssimo	Péssimo	Regular
5	Ótimo	Ótimo	Ótimo	Bom	Ótimo
6	Bom	Bom	Regular	Regular	Bom

Fonte: Adaptado de Zanin et al. (2003).

A emulsão 5 de EHL 8.15 apresentou melhores resultados em relação a todas emulsões formuladas desde então, como demonstra o Quadro 8 e quando comparada às demais, o resultado que vai de encontro a análise microscópica, que indicaram que as emulsões 1, 2 e 3 apresentaram características que sinalizam, separação de fases, apresentando glóbulos da fase interna menos uniformes e com discrepância de distância e tamanho entre eles. A emulsão 5 apresentou glóbulos da fase interna uniformes e com distância entre eles que não sugere floculação e cremeação, o que demonstra o valor de EHL requerido para emulsionar óleo de terebintina.

No teste de pH, obtivemos a média de resultado o valor de 4.91, no entanto, para uso direto na pele, recomenda-se uso de cosméticos em torno de 5.5 (Samaoui, et al., 2012). Quanto ao óleo de terebintina é importante ressaltar que, no Brasil, aplica-se concentrações menores, em relação a utilizada neste ensaio (ANVISA, 2010).

No ensaio de centrifugação, as emulsões apresentaram maior consistência em função da maior concentração de emulsionantes, optamos pela utilização de 2 ml no teste, para melhor observação quanto a separação de fases, as emulsões 4 e 5 apresentaram pouca separação de fases, quando comparadas a todas elaboradas neste ensaio, indicando que o EHL requerido para emulsionar óleo de terebintina esteja em 8.15.

4. Considerações Finais

Em determinação do EHL, requerido para emulsionar óleo de terebintina foi necessária a determinação requerida também de tensoativo, já o que o sistema apresentou diversos sinais de instabilidade quando estava na concentração de 5 e a 10 %, a dificuldade de emulsionar este óleo esteve no fato de que o mesmo possui duas grandes frações de α -pineno a 50 a 60%, e o β -pineno que está em 15 a 25 %, dentre outros 5 compostos monociclo-terpenos, que são aromáticos, oxigenados e materiais poliméricos, ainda assim houve uma boa estabilização num EHL 8.15, com 15 % de tensoativo, característica que provavelmente pode ser aprimorada com a continuidade deste trabalho.

O ensaio de determinação de emulsão em corante não pode ser conclusivo, mesmo que observados a microscopia e o estresse submetido na emulsão de EHL ideal não confirmou a estabilidade do sistema, porém este trabalho pode ser continuado com algumas alterações, dentre elas, a diminuição da concentração do óleo, para doses usuais conhecidas no mercado, outra alternativa seria determinar em doses usuais estabelecidas pelo mercado, o EHL requerido para emulsionar óleos com frações bem determinadas de seus metabólitos, uma vez que espécies diferentes e o local do seu cultivo interferem nas frações de seus componentes, um terceiro e último ajuste, dada experiência qualitativa do comportamento das emulsões neste ensaio, experimentar outro par de emulsionantes e assim, possivelmente obter melhores resultados para emulsificação de óleos como a terebintina.

Agradecimentos

Agradecemos a Faculdade de Ciências Sociais e Agrárias de Itapeva- SP pela disponibilização do laboratório e

materiais fornecidos.

Conflito de Interesses

Os autores declaram que não houve conflito de interesses relacionados a este estudo.

Porcentagem de contribuição de cada autor no manuscrito

Maressa Ludgero 50%; Ranieri Campos 50%

Referências

- Agência Nacional de Vigilância Sanitária. (2010, 13 de janeiro). *Parecer Técnico nº 2: Utilização de Terebentina (Turpentine) em cosméticos*. <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/cosmeticos/pareceres/parecer-tecnico-no-2-de-13-de-janeiro-de-2010>
- Beltrami, M., Basso, R., Silva, M., Cardoso, S., & Stulzer, H. (2008). Estudos de estabilidade acelerada de emulsões manipulados contendo o antiviral aciclovir. *Visão Acadêmica*, 9(2). doi:<http://dx.doi.org/10.5380/acd.v9i2.14644>
- Casteli, V. C., Mendonça, C. C., Silva, I. C. L. da, Rodrigues, K. A., Campos, M. A. L. de, & Machado, S. R. P. (2008). Desenvolvimento e estudos de estabilidade preliminares de emulsões O/A contendo Cetoconazol 2,0%. *Acta Scientiarum. Health Sciences*, 30(2), 121-128. <https://doi.org/10.4025/actascihealthsci.v30i2.812>
- Charoo, N. A., Shamsher, A. A. A., Kohli, K., Pillai, K., & Rahman, Z. (2008). Improvement in bioavailability of transdermally applied flurbiprofen using tulsi (*Ocimum sanctum*) and turpentine oil. *Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces*, 65(2), 300–307. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2008.05.001>
- Estanqueiro, M., Conceição, J., Amaral, M. H., Santos, D., Silva, J. B., & Lobo, J. M. S. (2014). Characterization and stability studies of emulsion systems containing pumice. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 50(2), 361–369. <https://doi.org/10.1590/s1984-82502014000200016>
- Frangé, R. C. C., & Garcia, M. T. J. (2010). **Desenvolvimento de emulsões óleo de oliva/água: Avaliação da estabilidade física**. *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada - Journal of Basic and Applied Pharmaceutical Sciences, 14, 1-10. https://www.researchgate.net/publication/49599625_Desenvolvimento_de_emulsoes_oleo_de_olivaagua_avaliacao_da_estabilidade_fisica
- Franzol, A., Banin, T. M., Brazil, T. R., & Rezende, M. C. (2021). Assessment of kinetic stability of cosmetic emulsions formulated with different emulsifiers using rheological and sensory analyses. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 99(3), 469–481. <https://doi.org/10.1007/s10971-021-05587-x>
- Franzol, A. (2015). Departamento de Materiais e Processos, Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA, São José dos Campos, SP, Brasil. Seção Técnica, Polímeros, 25(spe). <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1669>
- G. Penido, R., C. Nunes, R., & N. dos Santos, E. (2022). Sustainable solvents for chemical processes. *Revista Virtual de Química*, 14(3), 537–551. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20220085>
- Görne, R. C., Günnewich, N., Huber, H., Wallmen, B., & Zimmermann, C. (2024). Turpentine ointment for the treatment of folliculitis: An open, prospective, randomized, placebo- and comparator-controlled multicenter trial. *Skin Pharmacology and Physiology*, 36(5), 259-266. <https://doi.org/10.1159/000535711>
- Griffin, W. C. (1949). Classification of surface active agents by HLB. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1(5), 311–326
- Haneke, K. E. (2002). *Turpentine (Turpentine Oil, Wood Turpentine, Sulfate Turpentine, Sulfite Turpentine): Review of Toxicological Literature*. Research Triangle Park, North Carolina: National Institute of Environmental Health Sciences. Disponível em: <http://www.niehs.nih.gov/>
- Khan, N. R., Khan, G. M., Wahab, A., Akhlaq, M., Din, F. U., Qureshi, O. S., ... & Khan, K. U. (2011). Formulation, and physical, in vitro and ex vivo evaluation of transdermal ibuprofen hydrogels containing turpentine oil as penetration enhancer. *Pharmazie*, 66(11), 849-852. <https://doi.org/10.1691/ph.2011.1026p>
- Meher, J. G., Yadav, N. P., Sahu, J. J., & Sinha, P. (2013). Determination of required hydrophilic–lipophilic balance of citronella oil and development of stable cream formulation. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 39(10), 1540–1546. <https://doi.org/10.3109/03639045.2012.719902>
- Merghni, A., Lassoued, M. A., Rasoanirina, B. N. V., Moumni, S., & Mastouri, M. (2022). Characterization of Turpentine nanoemulsion and assessment of its antibiofilm potential against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*. *Microbial Pathogenesis*, 165, 105530. <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2022.105530>
- Nitschke, M., & Pastore, G. M. (2002). Biossurfactantes: propriedades e aplicações. *Química Nova*, 25(5), 772–776. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422002000500013>
- Pereira, A. S., Shitsuka, D. M., Parreira, F. J., & Shitsuka, R. (2018). *Metodologia da pesquisa científica* (1ª ed., p. 100). Universidade Federal de Santa Maria, Núcleo de Tecnologia Educacional. ISBN 978-85-8341-204-5.
- Prista, L. N., Alves, A. C., Morgado, R. M. R., & Lobo, J. M. S. (2008). Formas farmacêuticas obtidas por dispersão mecânica. In *Tecnologia Farmacêutica* (7ª ed., Vol. 1, Cap. 8, pp. 598-668). Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian
- Rosário, M. S., Gauto, M. I. R., Silva, A. C. L. N., Sales, J. S., Pereira, F. S., Santos, E. P., Ricci Júnior, E., & Costa, M. C. P. (2021). Estudo de estabilidade de emulsão cosmética com potencial de creme hidratante para o tratamento da xerose cutânea utilizando o óleo de babaçu (*Orbignya phalerata martius*). *Brazilian Journals Publicações de Periódicos*. <https://doi.org/10.34117/bjdv7n3-596>

- Saengsorn, K., & Jimtaisong, A. (2018). Determination of hydrophilic–lipophilic balance value and emulsion properties of sacha inchi oil. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 8(1), 50-54. <https://doi.org/10.1016/j.apjtb.2017.10.011>
- Salager, J.-L., Antón, R., Bullón, J., Forgiarini, A., & Marquez, R. (2020). How to use the normalized hydrophilic-lipophilic deviation (HLDN) concept for the formulation of equilibrated and emulsified surfactant-oil-water systems for cosmetics and pharmaceutical products. *Cosmetics*, 7(3), 57. <https://doi.org/10.3390/cosmetics7030057>
- Smaoui, S., Ben Hlima, H., Jarraya, R., Kamoun, N. G., Ellouze, R., & Damak, M. (2012). Cosmetic emulsion from virgin olive oil: Formulation and bio-physical evaluation. *African Journal of Biotechnology*, 11(40), 9664-9671. <http://doi.org/10.5897/AJB12.163>
- Wang, J., Han, X., Li, T., & Yu, G. (2020). Mechanism and application of emulsifiers for stabilizing emulsions: A review. *Food Science*, 41(21), 303-310. <http://www.spkx.net.cn>. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20191201-003
- Venkataramani, D., Tsulaia, A., & Amin, S. (2020). Fundamentals and applications of particle stabilized emulsions in cosmetic formulations. *Advances in Colloid and Interface Science*, 283(102234), 102234. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102234>
- Welin-Berger, K., & Bergenståhl, B. (2000). Inhibition of Ostwald ripening in local anesthetic emulsions by using hydrophobic excipients in the disperse phase. *International Journal of Pharmaceutics*, 200(2), 249–260. [https://doi.org/10.1016/s0378-5173\(00\)00395-1](https://doi.org/10.1016/s0378-5173(00)00395-1)
- Zanin, S., Miguel, M. D., Okuyama, S. S. K., & Araujo, V. L. (2004). Proposta de diferentes padrões de avaliação para determinação do equilíbrio hidrófilo-lipófilo (EHL) de produtos gordurosos semi-sólidos (sebo de carneiro). *Visão Acadêmica*, 4(1). <https://doi.org/10.5380/acd.v4i1.519>
- Zanin, S., Miguel, M. D., Chimelli, M. C., & Oliveira, A. B. (2004). Determinação do equilíbrio hidrófilo-lipófilo (EHL) de óleos de origem vegetal. *Visão Acadêmica*, 3(1). <https://doi.org/10.5380/acd.v3i1.494>
- Zięba, M., Małysa, A., Klimaszewska, E., & Wykrota, M. (2016). Assessment of physicochemical properties of facial care emulsions containing selected fruit acids. *Polish Journal of Cosmetology*, 19(1), 42-46. <https://www.researchgate.net/publication/299897693>