

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS, QUÍMICAS E FARMACÊUTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

DAYANE APARECIDA FERNANDES

**ESTUDO DO IMPACTO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO E COMPOSIÇÃO NO
EFEITO NACARADO DE BASES PEROLIZANTES A FRIO**

DIADEMA

2021

DAYANE APARECIDA FERNANDES

**ESTUDO DO IMPACTO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO E COMPOSIÇÃO NO
EFEITO NACARADO DE BASES PEROLIZANTES A FRIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Paulo, Campus Diadema - SP.

Orientador: Prof. Dr. Classius Ferreira da Silva

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Cristiana Maria Pedroso Yoshida

DIADEMA

2021



PROGRAMA ENGENHARIA QUÍMICA

ATA DE DEFESA DISSERTAÇÃO E TESE nº 0773045/2021/PROGRAMA ENGENHARIA QUÍMICA

Diadema, 03 de agosto de 2021.

Aos vinte e nove dias do mês de julho do ano de dois mil e vinte e um, reuniu-se através da Plataforma Google Meet às 14:00 horas, a Comissão Julgadora para a DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO, solicitada por **DAYANE APARECIDA FERNANDES**, aluna do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, que apresentou dissertação sob o Título: "**ESTUDO DO IMPACTO DAS VARIÁVEIS DE PRODUÇÃO E COMPOSIÇÃO NO EFEITO PEROLADO DE BASES PEROLIZANTES À FRIO A BASE DE TENSOATIVOS**".

Prof. Dr. Ricardo Pedro - Coordenação do Curso Superior de Tecnologia em Cosméticos - FATEC Diadema;

Profa. Dra. Gisele Atsuko Medeiros Hirata - Departamento de Engenharia Química Universidade Federal de São Paulo;

Profa. Dra. Anna Cecilia Venturini - Departamento de Ciências Farmacêuticas - Universidade Federal de São Paulo.

O Presidente Prof. Dr. **Classius Ferreira da Silva** inicia a sessão dando a palavra à candidata, que dispõe de um período de tempo entre trinta e cinquenta minutos, para expor sua dissertação. A seguir dá a palavra aos Professores para a arguição. Cada examinador(a) dispõe de trinta minutos, no máximo, para arguição, bem como a candidata para as respostas. Tendo a candidata respondido todas as arguições em tempo hábil os membros da Banca Examinadora, emitiram seus Pareceres:

Prof. Drs. :

Prof. Dr. Ricardo Pedro	(X)APROVADO () REPROVADO
Profa. Dra. Gisele Atsuko Medeiros Hirata	(X)APROVADO () REPROVADO
Profa. Dra. Anna Cecilia Venturini	(X)APROVADO () REPROVADO
Prof. Dr. Classius Ferreira da Silva	Orientador

Em face dos referidos pareceres, a Comissão Julgadora considera a Sra. **DAYANE APARECIDA FERNANDES**, habilitada a receber o título de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA pela UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO. E por estarem de acordo, assinam a presente ata.

Diadema, 29 de julho de 2021.

Sugestões e Observações:

Os membros da banca recomendam a troca do título da dissertação para "**ESTUDO DO IMPACTO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO E COMPOSIÇÃO NO EFEITO NACARADO DE BASES PEROLIZANTES A FRIO**".



Documento assinado eletronicamente por **Classius Ferreira da Silva, Docente**, em 04/08/2021, às 11:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Pedro, Usuário Externo**, em 04/08/2021, às 11:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gisele Atsuko Medeiros Hirata, Docente**, em 04/08/2021, às 17:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Anna Cecilia Venturini, Docente**, em 04/08/2021, às 17:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida [clikando aqui](#), ou pelo endereço: "https://sei.unifesp.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0" informando o código verificador **0773045** e o código CRC **56164BEE**.

rua São Nicolau, 210 5º Andar - Bairro Centro - Diadema
- SP CEP 09913-030 - <http://www.unifesp.br>

“Que sua força e coragem receba as bênçãos do céu.”

Judith Pinheiro Fernandes

Dados Internacionais da Catalogação na Publicação (CIP)

Fernandes, Dayane Aparecida

Estudo do impacto das variáveis de processo e composição no efeito nacarado de bases perolizantes a frio / Dayane Aparecida Fernandes. -- Diadema, 2021.

164 f.

1. Base perolizante. 2. Xampu. 3. Diestearato de etilenoglicol. 4. Monoestearato de etilenoglicol. 5. Planejamento de experimentos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Paulo - Campus Diadema, 2021.

Orientador: Prof. Dr. Classius Ferreira da Silva

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Cristiana Maria Pedroso Yoshida

AGRADECIMENTO

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

As bases perolizantes são matérias-primas amplamente utilizadas em formulações de cuidados pessoais com o intuito de promover o efeito pérola, sendo constituídas por um *blend* de água, tensoativos e diestearato e/ou monoestearato de etilenoglicol (EGDS / EGMS). O aspecto perolado é obtido através da recristalização do EGDS/EGMS em um sistema de emulsão óleo em água que resulta na formação de cristais insolúveis nos sistemas em que são utilizados, sendo a qualidade do efeito pérola diretamente relacionada às características físicas dos cristais obtidos. Para promover a nucleação e o crescimento de cristais facetados com dimensões adequadas é necessário que todos os parâmetros de processo, assim como a composição da base perolizante, sejam mantidos devidamente controlados para atingir o resultado desejado. As condições ideais de manufatura não estão disponíveis na literatura de domínio público, o que torna a produção de bases perolizantes um desafio para a indústria tendo em vista a complexidade do sistema e a falta de conhecimento sobre como cada uma das variáveis do processo interfere nas características finais do produto. Desta forma, a proposta deste trabalho foi avaliar o impacto dos parâmetros: taxa de resfriamento, taxa de agitação, tipo de impelidor e composição (teores de mono e diestearato de etilenoglicol, álcool laurílico etoxilado, álcool linear etoxilado (C11), lauril éter sulfato de sódio, lauril sulfato de amônio, cocoamidopropil betaína, cetil betaína, monoetanolamida e dietanolamina de ácido graxo) no aspecto final da bases perolizantes em duas etapas distintas, aplicando-se o planejamento de Plackett-burman e o delineamento composto central para determinar as variáveis críticas. Foram utilizados como parâmetros de resposta as análises de tamanho de partículas, sólidos totais, microscopia óptica, densidade aparente e também foram realizados testes com formulação de xampus para avaliação visual do efeito perolado, avaliação da variação de viscosidade nos xampus resultante da adição de bases perolizantes e estabilidade acelerada. Os resultados obtidos indicaram que as variáveis de processo impactam diretamente no tamanho das partículas das bases perolizantes, mas não influenciaram de forma perceptível na morfologia dos cristais e no controle da polidispersão. O impelidor de âncora se mostrou o mais adequado para o tipo de processo em questão, uma vez que este foi mais eficaz na manutenção da homogeneidade da taxa de resfriamento no sistema para bases perolizantes que apresentaram alta viscosidade aparente. Os tensoativos interferiram diretamente na morfologia dos cristais, no perfil de distribuição das partículas, contribuíram para o controle da polidispersão e impactaram no tamanho dos cristais. Pode-se citar que a cetil betaína, cocamida DEA e álcool linear etoxilado (C11) foram responsáveis por contribuir para o aumento no tamanho das partículas, enquanto a cocamida DEA atuou na redução da dimensão dos cristais, todos com significância estatística. Neste sentido, os tensoativos lauril éter sulfato de sódio e lauril sulfato de amônio não apresentaram efeitos com significância estatística nas avaliações, mas demonstraram contribuir para a redução do tamanho dos cristais.

Palavras chave: Base perolizante, xampu, diestearato de etilenoglicol, monoestearato de etilenoglicol, planejamento de experimentos.

ABSTRACT

Pearlizing bases are raw materials widely used in personal care formulations in order to promote the pearl effect, consisting of a blend of water, surfactants and ethylene glycol distearate and/or monostearate (EGDS / EGMS). The pearlescent aspect is obtained through the recrystallization of EGDS/EGMS in an oil-in-water emulsion system that results in the formation of insoluble crystals in the systems in which they are used, and the pearl effect quality is directly related to the physical characteristics of the crystals obtained. To promote the nucleation and growth of faceted crystals with adequate dimensions, it is necessary that all the process parameters, as well as the composition of the pearlizing base, are kept properly controlled to achieve the desired result. The ideal manufacturing conditions are not available in the public domain literature, which makes the production of pearlescent bases a challenge for the industry, given the complexity of the system and the lack of knowledge about how each of the process variables interferes in the characteristics of the product. Thus, the purpose of this work was to evaluate the impact of the parameters: cooling rate, agitation rate, type of impeller and composition (content of ethylene glycol mono and distearate, ethoxylated lauryl alcohol, ethoxylated linear alcohol (C11), lauryl ether sodium sulphate, ammonium lauryl sulphate, cocamidopropyl betaine, cetyl betaine, monoethanolamide and fatty acid diethanolamine) in the final appearance of the pearlizing bases in two distinct steps, applying the Plackett-Burman planning and the central composite design to determine the critical variables. Particle size analysis, total solids, optical microscopy, bulk density were used as response parameters and shampoo formulation tests were also performed for visual evaluation of the pearl effect, evaluation of viscosity variation in shampoos resulting from the addition of pearl bases and accelerated stability. The results obtained indicated that the process variables directly impact the particle size of the pearlizing bases but did not noticeably influence the morphology of the crystals and the control of polydispersion. The anchor impeller proved to be the most suitable for the type of process in question, since it was more effective in maintaining the homogeneity of the cooling rate in the system for pearlizing bases that presented high apparent viscosity. The surfactants directly interfered with the morphology of the crystals, the distribution profile of the particles, contributed to the control of polydispersion and impacted the size of the crystals. It can be mentioned that cetyl betaine, cocamide DEA and linear alcohol ethoxylate (C11) were responsible for contributing to the increase in particle size, while cocamide DEA acted in the reduction of crystal size, all with statistical significance. The surfactants sodium lauryl ether sulfate and ammonium lauryl sulfate did not show statistical significance in the evaluations, but they were shown to contribute to the reduction of crystal size.

Key words: Pearlizing base, shampoo, ethylene glycol distearate, ethylene glycol monostearate, design of experiments.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Participação brasileira no mercado consumidor mundial de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos.	13
Figura 2 - Retorno de investimento por R\$ 1 milhão (Impacto Socioeconômico do Setor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos).....	14
Figura 3 - Participação nas vendas de varejo das principais marcas de xampus no mercado brasileiro em 2018.....	15
Figura 4 - Número de publicações por ano entre os anos 1970 e 2020 no banco de dados da Web of Science relacionadas ao termo “Shampoo”.....	17
Figura 5 - Reflexão da luz para arranjos aleatórios e ordenados de partículas de perolizante.....	23
Figura 6 - Fórmula estrutural Estearato de Etilenoglicol.....	24
Figura 7 - Monitoramento por vídeo <i>in situ</i> do processo de obtenção de agentes perolizantes – Etapa da dispersão.	25
Figura 8 - Interação das moléculas de tensoativo com as gotículas de mono/diestearato de etilenoglicol na etapa da dispersão.....	26
Figura 9 - Monitoramento por vídeo <i>in situ</i> do processo de obtenção de agentes perolizantes – Etapa da dispersão.	27
Figura 10 - Monitoramento por vídeo <i>in situ</i> do processo de obtenção de agentes perolizantes – Amadurecimento de Ostwald.	29
Figura 11 - Formas de cristais em soluções agitadas e sem agitação.	30
Figura 12 - Padrões de escoamento em tanques agitados.	32
Figura 13 – Construção de uma matriz Plackett-Burman.	37
Figura 14 – Descrição dos planejamentos realizados nas duas etapas do projeto. ...	40
Figura 15 - Sistema utilizado para a produção das amostras de base perolizante...45	
Figura 16 - Sistema de controle de operação do reator - Software AVA.	46
Figura 17 – Número de respostas avaliadas para cada planejamento realizado.	47
Figura 18 - Técnica de difração de laser para determinação do tamanho de partícula.	49
Figura 19 – Teste de densidade aparente.....	50
Figura 20 – Fotografia das amostras de Base Perolizante do planejamento 1.....	56

Figura 21 – Imagens dos cristais presentes nas bases perolizantes obtidas por microscopia óptica em campo claro (software Las X) aumento de 20X e zoom de 3X.	60
Figura 22 – Imagens dos cristais das amostras que apresentaram cristais quadrados.	61
Figura 23 – Imagens dos cristais das amostras que apresentaram cristais em formato de agulha sem a formação de aglomerados.	62
Figura 24 – Imagens dos cristais das amostras que apresentaram cristais em formato de agulha e aglomerados esféricos.....	62
Figura 25 – Imagens dos cristais das amostras que apresentaram cristais em formato de agulha e aglomerados amorfos.	63
Figura 26 – Imagens dos cristais das amostras que apresentaram cristais em formato de agulha, aglomerados e cristais amorfos.	64
Figura 27 – Imagens dos cristais das amostras que apresentaram cristais amorfos.	65
Figura 28 - Distribuição do tamanho de partículas das amostras de bases perolizantes comerciais.	66
Figura 29 – Distribuição do tamanho de partículas de amostras similares – Grupo 1.	68
Figura 30 – Distribuição do tamanho de partículas de amostras similares – Grupo 2.	69
Figura 31 – Distribuição do tamanho de partículas de amostras similares – Grupo 3.	70
Figura 32 – Distribuição do tamanho de partículas de amostras similares – Grupo 4.	70
Figura 33 – Distribuição do tamanho de partículas de amostras similares – Grupo 5.	71
Figura 34 - Gráfico de Pareto para o Tamanho de Partícula predominante (Maior volume percentual).....	72
Figura 35 - Gráfico de Pareto para o Tamanho de Partícula (Média Ponderada). ...	74
Figura 36 - Gráfico de Pareto para o Tamanho de Partícula (Uniformidade).	75
Figura 37 - Gráfico de Pareto para o Tamanho de Partícula (DV90).....	76
Figura 38 – Imagens do teste de Densidade Aparente.	79
Figura 39 – Fotografia das amostras de xampu após adição da base perolizante...	82
Figura 40 - Gráfico de Pareto para a Viscosidade do xampu.	85

Figura 41 – Fotografia da amostra de xampu perolado produzido com a amostra de referência M após 12 semanas de estabilidade a 45°C.	86
Figura 42 – Fotografia da amostra de xampu produzido com a amostra de base perolizante 18 após 12 semanas de estabilidade a 45°C.	87
Figura 43 – Distribuição do tamanho de partículas da amostra de xampu produzida com a base perolizante 18 após 12 semanas de estabilidade a 45°C <i>versus</i> o resultado inicial.	88
Figura 44 – Fotografia da amostra de xampu perolado produzido com a amostra de base perolizante 14 após 12 semanas de estabilidade a 45°C.	88
Figura 45 – Fotografia das amostras de Base Perolizante do planejamento 2.	91
Figura 46 – Fotografia das amostras de Base Perolizante do planejamento 3.	92
Figura 47 – Imagens dos cristais presentes nas bases perolizantes do planejamento 2 obtidas por microscopia óptica em campo claro (software Las X) aumento de 20X e zoom de 3X.	94
Figura 48 – Imagens dos cristais presentes nas bases perolizantes do planejamento 3 obtidas por microscopia óptica em campo claro (software Las X) aumento de 20X e zoom de 3X.	95
Figura 49 – Distribuição do tamanho de partículas dos planejamentos 2 e 3 divididos por grupos de acordo com a similaridade dos dados.	97
Figura 50 – Gráfico de Pareto para o Tamanho de Partícula (DV90) dos planejamentos 2 (Impelidor Âncora) e 3 (Pás Inclinadas).	99
Figura 51 – Valores preditos <i>versus</i> Valores experimentais para o Tamanho de Partícula DV90 planejamento 2	100
Figura 52 – Valores preditos <i>versus</i> Valores experimentais para o Tamanho de Partícula DV90 planejamento 3.	101
Figura 53 – Curvas de níveis para Tamanho de Partícula DV90 dos planejamentos 2 e 3.	102
Figura 54 – Fotografia das amostras de xampus após adição das bases perolizantes produzidas nos planejamentos 2 e 3.	104
Figura 55 – Fotografia das amostras de Base Perolizante produzidas no planejamento 4.	106
Figura 56 – Imagens dos cristais presentes nas bases perolizantes do planejamento 4 obtidas por microscopia óptica em campo claro (software Las X) aumento de 20X e zoom de 3X.	107

Figura 57 – Imagens dos cristais com morfologia esférica observados nas amostras 2, 3, 14 e 16 do planejamento 4.	108
Figura 58 – Imagem dos aglomerados de cristais observados nas amostras 10 e 11 do planejamento 4.	109
Figura 59 – Distribuição do tamanho de partículas de amostras similares – Grupo 1.	110
Figura 60 – Distribuição do tamanho de partículas de amostras similares – Grupo 2.	111
Figura 61 – Distribuição do tamanho de partículas de amostras similares – Grupo 3.	111
Figura 62 – Distribuição do tamanho de partículas de amostras similares – Grupo 4.	112
Figura 63 – Distribuição do tamanho de partículas de amostras similares – Grupo 5.	113
Figura 64 – Gráfico de Pareto do Tamanho de Partículas (DV10).	115
Figura 65 – Gráfico de Pareto do Tamanho de Partícula (DV50).	116
Figura 66 – Gráfico de Pareto do Tamanho de Partícula (DV90).	117
Figura 67 – Gráfico de Pareto do Tamanho de Partícula (Média Ponderada).	118
Figura 68 – Fotografia das amostras de xampu após adição das bases perolizantes produzidas no planejamento 4.	121
Figura 69 – Gráfico de Pareto da qualidade do efeito perolado.	123
Figura 70 – Respostas para a pergunta 1 - Qual a sua preferência em relação aos xampus?.....	125
Figura 71 – Dados da análise de tamanho de partícula das amostras 7 e 11 do planejamento 1 e amostra 2 do planejamento 4.....	126
Figura 72 – Respostas para a Pergunta 2.....	127
Figura 73 – Respostas para a pergunta 3.	128
Figura 74 – Respostas para a pergunta 4.	129
Figura 75 – Respostas para a pergunta 5.	130
Figura 76 – Respostas para a pergunta 6.	131
Figura 77 – Dados da análise de tamanho de partícula das amostras 7, 10 e 13 do planejamento 1, amostra 9 do planejamento 4.....	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Construção de uma matriz de Delineamento Composto Central para 3 variáveis.....	38
Tabela 2 - Variáveis estudadas e seus respectivos limites estabelecidos para a execução do Planejamento 1.....	41
Tabela 3 - Planejamento Experimental de Plackett-Burman para 11 variáveis e 3 pontos centrais.....	42
Tabela 4 - Variáveis estudadas e seus respectivos limites estabelecidos para a execução dos Planejamentos 2 e 3.....	43
Tabela 5 – Delineamento Composto Central para 2 variáveis e 3 pontos centrais...	43
Tabela 6 - Variáveis estudadas e seus respectivos limites estabelecidos para a execução do Planejamento 4.....	44
Tabela 7 - Planejamento Experimental de Plackett-Burman para 8 variáveis e 3 pontos centrais (Planejamento 4).....	44
Tabela 8 - Fórmula proposta de xampu.....	51
Tabela 9 - Fórmula proposta de xampu.....	53
Tabela 10 - Resultados da análise de Sólidos Totais das amostras de base perolizante do Planejamento 1.....	58
Tabela 11 – Resultados da análise de Tamanho de Partícula do Planejamento 1...	67
Tabela 12 - Análise estatística – Tamanho de Partícula predominante (Maior volume percentual).....	72
Tabela 13 – Efeitos das variáveis no Tamanho de Partícula (Média Ponderada).....	73
Tabela 14 - Efeitos das variáveis no Tamanho de Partícula (Uniformidade).....	75
Tabela 15 - Efeitos das variáveis no Tamanho de Partícula (DV90).....	76
Tabela 16 – Valores de densidade obtidos experimentalmente à 25°C para amostras de xampus de mercado.....	77
Tabela 17 – Soluções salinas produzidas para o teste de densidade aparente.....	78
Tabela 18 –Densidade aparente das amostras do Planejamento 1 e amostras comerciais.....	81
Tabela 19 – Viscosidade das amostras de xampus perolados e variação da viscosidade em relação ao branco.....	84
Tabela 20 – Efeitos das variáveis na viscosidade do xampu.....	85
Tabela 21 – Composição das bases perolizantes dos planejamentos 2 e 3.....	90

Tabela 22 - Sólidos Totais das amostras de base perolizante do planejamento 2. ..	93
Tabela 23 - Sólidos Totais das amostras de base perolizante do planejamento 3. ..	93
Tabela 24 – Resultados das análises de tamanho de partícula do planejamento 2. ..	98
Tabela 25 – Resultados do tamanho de partícula do planejamento 3.	98
Tabela 26 – ANOVA para o Tamanho de Partícula DV90 planejamento 2.	100
Tabela 27 – ANOVA para o Tamanho de Partícula DV90 planejamento 3.	101
Tabela 28 - Variáveis estudadas e seus respectivos limites em porcentagem de ativos estabelecidos para a execução do planejamento 4.	105
Tabela 29 – Resultados da análise de tamanho de partícula do planejamento 4. ...	113
Tabela 30 – Efeito das variáveis no Tamanho de Partícula (DV10).	114
Tabela 31 – Efeito das variáveis no Tamanho de Partícula (DV50).	115
Tabela 32 – Efeito das variáveis no Tamanho de Partícula (DV90).	117
Tabela 33 – Efeito das variáveis no Tamanho de Partícula (Média Ponderada). ...	118
Tabela 34 – Efeito das variáveis na Qualidade do efeito perolado.	122

SUMÁRIO

RESUMO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1.	INTRODUÇÃO.....	13
2.	JUSTIFICATIVA.....	19
3.	OBJETIVOS	20
3.1.	Objetivos Gerais	20
3.2.	Objetivos Específicos	20
4.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
4.1.	Físico-química das Bases Perolizantes	22
4.2.	Composição e Processo de Fabricação	23
4.2.1.	Dispersão (70 - 75°C).....	25
4.2.2.	Digestão	27
4.2.3.	Amadurecimento de Ostwald.....	28
4.3.	Fatores que interferem na qualidade do efeito perolado	30
4.3.1.	Taxa de resfriamento.....	30
4.3.2.	Taxa de cisalhamento.....	31
4.3.3.	Composição da base	33
4.4.	Estabilidade das bases perolizantes a aplicação	34
5.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
5.1.	Materiais	39
5.2.	Planejamento Experimental.....	40
5.3.	Preparo das amostras de base perolizante	45
5.4.	Caracterização das Amostras de Base Perolizante.....	46
5.4.1.	Teor de Sólidos Totais	47
5.4.2.	Microscopia Óptica	48
5.4.3.	Tamanho de partícula.....	48
5.4.4.	Densidade Aparente.....	50
5.4.5.	Teste de Formulação.....	51
5.4.5.1.	Teste de viscosidade das amostras de xampu.....	52
5.4.5.2.	Teste de estabilidade acelerada.....	52
5.4.5.3.	Avaliação visual.....	53
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
6.1.	ETAPA 1.....	55

6.1.1. Preparo das amostras de base perolizante	55
6.1.2. Teor de Sólidos Totais	57
6.1.3. Avaliação por microscopia óptica	59
6.2. Tamanho de Partícula	65
6.3. Densidade Aparente	77
6.4. Teste de Aplicação	81
6.4.1 Teste de Viscosidade do Xampu	83
6.4.2 Teste de Estabilidade Acelerada	86
6.5 ETAPA 2.....	89
6.5.1 Planejamentos 2 e 3.....	90
6.5.1.1 Preparo das amostras de base perolizante	91
6.5.1.2 Teor de Sólidos Totais.....	92
6.5.1.3 Avaliação por microscopia óptica	93
6.5.1.4 Tamanho de Partícula	96
6.5.1.5 Teste de Aplicação	103
6.5.2 PLANEJAMENTO 4.....	105
6.5.2.1 Preparo das amostras de base perolizante	105
6.5.2.2 Avaliação por microscopia óptica	107
6.5.2.3 Tamanho de partícula.....	109
6.5.2.4 Teste de Aplicação	120
6.5.3 Avaliação Visual	123
7 CONCLUSÕES.....	134

REFERÊNCIAS

APÊNDICE A

APÊNDICE B

APÊNDICE C

APÊNDICE D

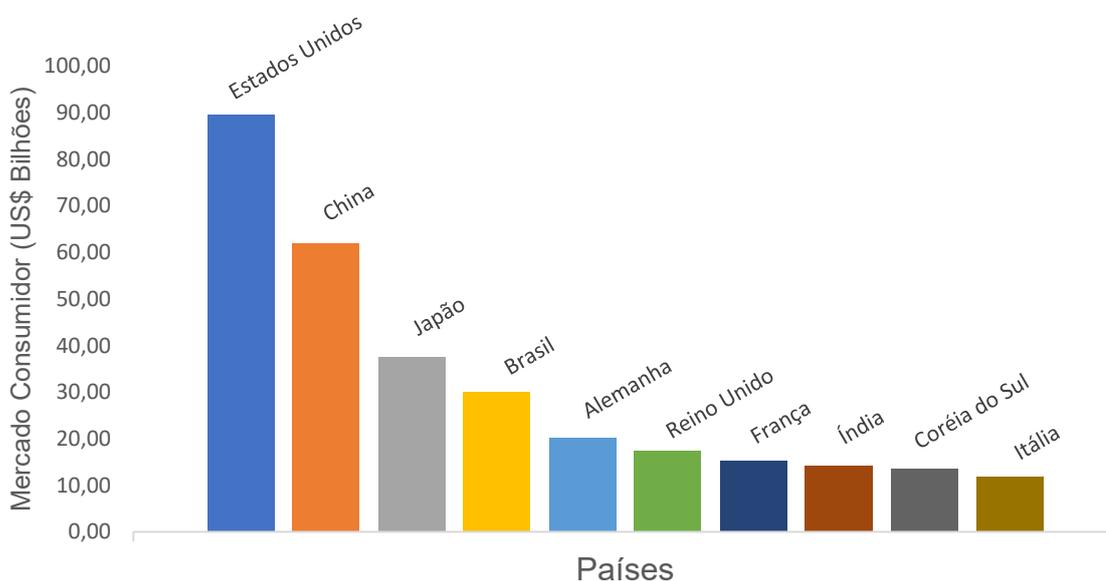
ANEXO A

ANEXO B

1. INTRODUÇÃO

O Brasil ocupa a posição de quarto maior mercado consumidor de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos (HPPC) no mundo, sendo responsável por 6,2% do mercado mundial, o que representou um total de US\$ 30 bilhões em vendas no ano de 2018. O país perde apenas para EUA 18,3%; China 12,7% e Japão 7,7% como pode ser visualizado na Figura 1 (EUROMONITOR, 2019).

Figura 1 - Participação brasileira no mercado consumidor mundial de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos.



Fonte: Adaptação ABIHPEC (2019).

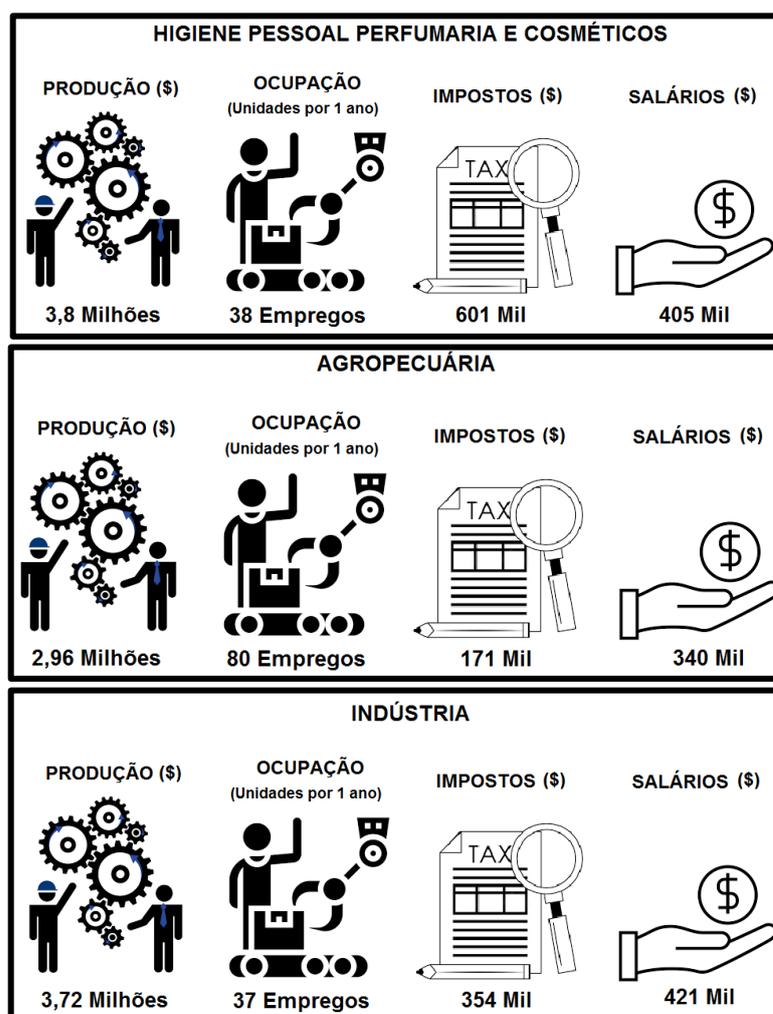
No ano de 2018, 165 países receberam produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos que foram produzidos no Brasil, sendo os cinco principais: Argentina (25,9%), Colômbia (10,3%), México (9,8%), Chile (9%) e Paraguai (7,9%), que somam 62,9% das exportações brasileiras do setor. O total exportado em 2018 foi de US\$ 664,5 milhões, o que representa um aumento de 2,9% comparado com o ano anterior (US\$ 645,7 milhões). No mesmo período o Brasil importou produtos de 76 países apresentando uma queda de 3,8%, ao passar de US\$ 752,8 milhões em 2017 para US\$ 724,5 milhões em 2018. (ABIHPEC, 2019).

Por se tratar de um segmento em constante crescimento, mesmo diante dos processos de automação e crises no mercado financeiro, o setor apresentou crescimento na oferta de empregos pelo segundo ano consecutivo, passando de

120,5 mil empregos criados em 2017 para 125,7 mil em 2018, o que retrata um aumento de 4,3%. É um resultado importante para o mercado brasileiro, que apresentou taxas de desemprego de 12,3% no final de 2018 (IBGE, 2018).

Quando se fala em inovação e publicidade, o segmento de HPPC também se destaca, apresentando estimativas de investimento para o ano de 2018 de R\$ 9,3 milhões em marca, R\$ 3,7 bilhões em ativos e R\$ 1,9 bilhão em pesquisa e desenvolvimento. Para cada R\$ 1 milhão que é investido neste setor são obtidos em um ano R\$ 3,85 milhões em produtos, 38 empregos, R\$ 601 mil em impostos e R\$ 450 mil em salários. Índices consideravelmente superiores aos da indústria geral e agropecuária, como pode ser visto na Figura 2 (ABIHPEC, 2019).

Figura 2 - Retorno de investimento por R\$ 1 milhão (Impacto Socioeconômico do Setor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos).

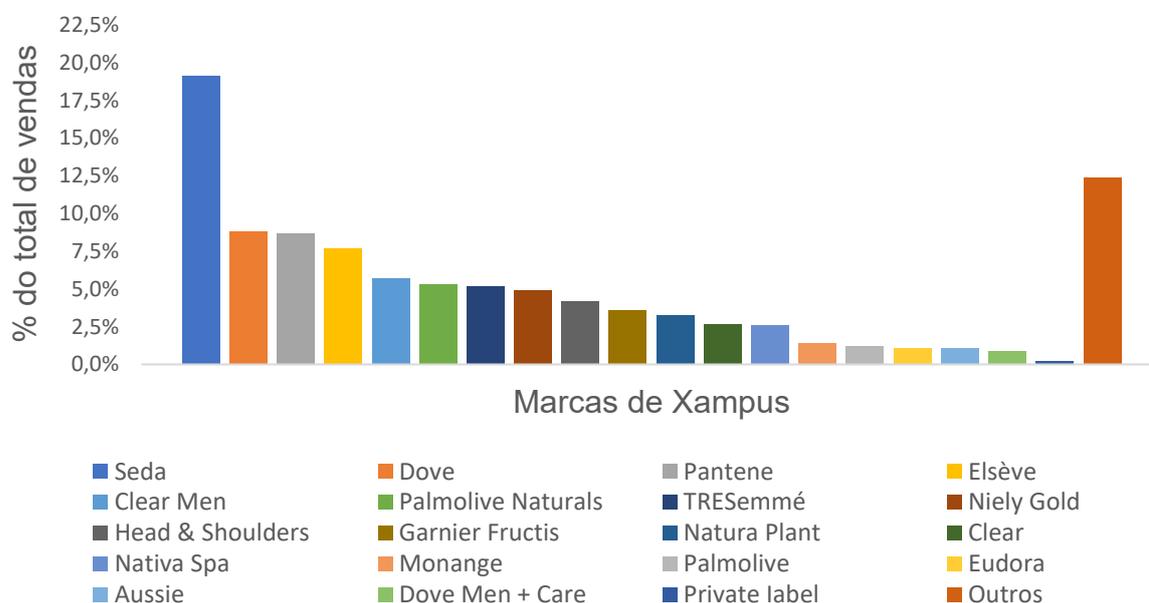


Fonte: Adaptação de ABIHPEC (2019).

Dentre a variedade de produtos encontrados no setor de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos, pode-se citar a expressividade dos cosméticos capilares, que é considerado um dos segmentos mais importante dentro do setor em relação ao volume de vendas anual (ABIHPEC, 2019). Esse fato pode ser relacionado à diversidade étnica encontrada no Brasil fruto da miscigenação de etnias, que combinada à vaidade da população brasileira abre oportunidade para que as empresas diversifiquem nos *claims* (apelos) que prometem elevar a autoestima e promover o empoderamento dos diferentes estilos. Neste cenário, o cosmético deixa de ser um produto básico para cuidados com a higiene pessoal e assume um papel crucial na construção da autoconfiança e personalidade do indivíduo (SEBRAE, 2019).

De acordo com os dados disponíveis no site Euromonitor, em 2018 as marcas de cosméticos capilares Seda, Dove e Pantene foram as líderes em vendas de xampus no mercado brasileiro, representando juntas 36,6% do total de vendas, como pode ser visualizado na Figura 3 (EUROMONITOR, 2018).

Figura 3 - Participação nas vendas de varejo das principais marcas de xampus no mercado brasileiro em 2018.



Fonte: EUROMONITOR, (2018).

Ao avaliar as informações disponíveis nos sites brasileiros das marcas Seda, Dove e Pantene referente a composição química de xampus presentes em seus portfólios, observa-se que 72% das linhas de xampus destas empresas possui o ingrediente diestearato de etileno glicol em sua composição atuando como perolizante

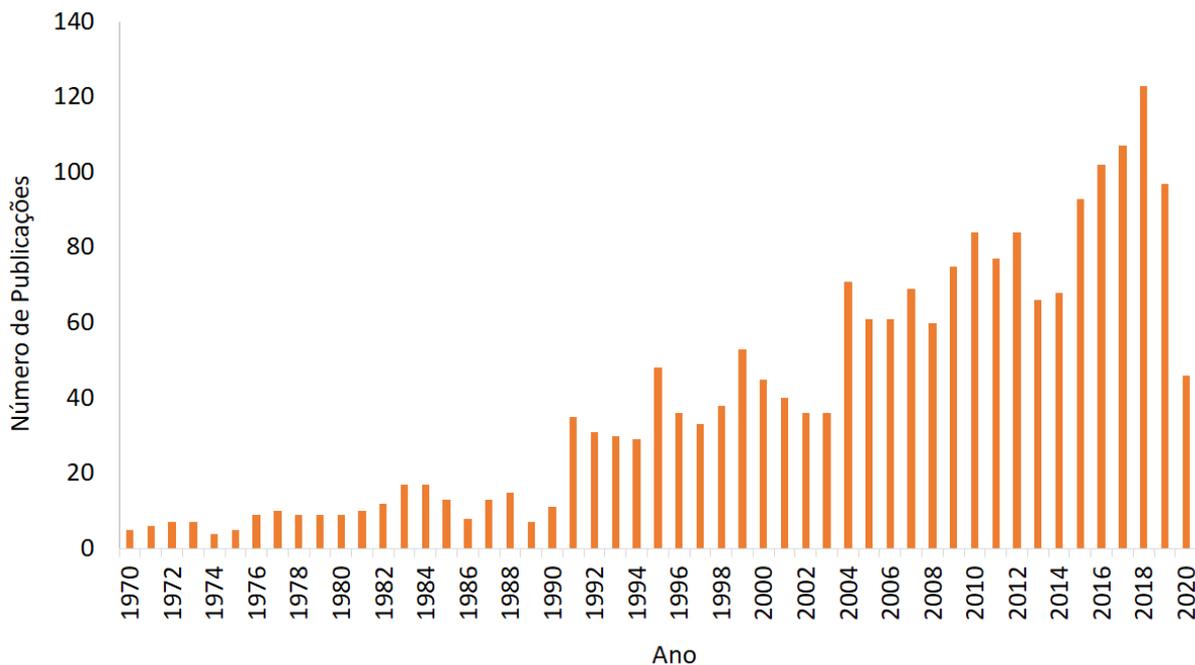
ou opacificante. Estes números não demonstram apenas a expressividade de uso dos perolizantes/opacificantes no mercado brasileiro, mas também a importância deste componente em formulações de xampus (Seda, Dove, Pantene; 2019).

Os produtos são perolizados ou opacificados por vários motivos. O primeiro é referente a como o cliente relaciona a aparência com a função do produto: os xampus que possuem o apelo de sofisticação são perolizados, enquanto o xampu da linha infantil é sempre translúcido; os xampus condicionantes costumam ser perolizados, mas um xampu cítrico precisa ser transparente. A imagem de *marketing* que está sendo promovida é que os xampus perolados contêm algo extra (um agente condicionante, ativos, óleos etc.), enquanto os xampus translúcidos são suaves, adstringentes ou "puros" (HUNTING, 1981).

A segunda razão para comercializar um xampu opaco ou perolado é decorrente da presença de ingredientes insolúveis na formulação. A insolubilidade de um ingrediente essencial pode dar obscuridade completa ou parcial e o agente opacificante ou perolizante é então adicionado para disfarçar essa incompatibilidade. Os exemplos mais óbvios são os xampus anti-caspa, em que os ingredientes ativos mais utilizados, piritionato de zinco, sulfeto de selênio e enxofre, são todos insolúveis em soluções de tensoativos (HUNTING, 1981). Outro tipo de inadequação que pode ser citada é referente à formulação em que há dificuldades de obter um ajuste na coloração de forma satisfatória. Por exemplo, um líquido de cor âmbar pode ser mais facilmente tingido de azul se for adicionado um fundo branco (RISO, 1980).

Ao realizar uma pesquisa no banco de dados da *Web of Science* utilizando o termo "*Shampoo*" encontra-se como resultado 2.037 publicações entre os anos de 1970 e 2020 distribuídas conforme ilustrado na Figura 4 e um total de 30.298 citações. Ao refinar a mesma busca com o termo "*pearl base*" (ou palavras correlacionadas) como complemento a busca anterior obtém-se como resultado apenas uma publicação, que apesar de possuir no texto os termos "*pearl*" e "*Shampoo*" não possui relação com o tema em estudo.

Figura 4 - Número de publicações por ano entre os anos 1970 e 2020 no banco de dados da Web of Science relacionadas ao termo “Shampoo”.



Fonte: WEB OF SCIENCE, (2020).

Realizando a mesma pesquisa no site do Portal CAPES obtém-se como resultado 144 artigos publicados que contém simultaneamente as palavras “*Shampoo*” e “*Pearl Base*” abordando temas relacionados às áreas: engenharia, química, cosméticos, formulações capilares e produtos de higiene pessoal. Grande parte destes trabalhos citam a utilização de perolizantes como coadjuvantes, outros são trabalhos desenvolvidos por instituições privadas que trazem uma abordagem direcionada ao *marketing*, com o intuito de comparar o desempenho entre produtos disponíveis no mercado.

Apesar de ser uma matéria-prima que apresenta expressividade de consumo no mercado dos cosméticos capilares, as bases perolizantes não são um tema comum em publicações científicas. Esses dados podem ser associados ao fato de o processo em questão ser de domínio de empresas privadas, que mantêm as informações acerca da manufatura das bases perolizantes como um dado confidencial.

Bolzinger *et al.* (2007) citaram que as indústrias responsáveis pela produção das bases perolizantes possuem um alto nível de conhecimento e domínio sobre o processo produtivo, no entanto, não possuem a compreensão do papel dos

emulsificantes no controle da forma das partículas, sendo que esta informação não havia sido publicada na literatura aberta até o ano da publicação do referido trabalho.

A falta de conhecimento sobre como as variáveis de processo, assim como a composição das bases perolizantes, influenciam nas características finais do produto podem resultar em maior tempo de processo, dificuldade para reprodução de resultados entre bateladas distintas e também causar impasse diante de possíveis variações que levem a resultados distantes da idealidade. Também é válido ressaltar que as empresas produtoras desta matéria-prima encontram grandes obstáculos no desenvolvimento de novas bases perolizantes, sendo que este processo pode levar em média de 2 a 3 anos para ser concluído.

Além das questões relacionadas ao processo, o uso de bases perolizantes produzidas de forma inadequada pode ser considerado um desafio para os formuladores quando se fala em estabilidade e prazo de validade. As bases perolizantes que são produzidas sem um controle adequado de processo podem apresentar cristais polidispersos que favorecem a separação de fases nos produtos formulados ao longo do tempo de prateleira, sendo que para contornar esse desvio da idealidade muitos fabricantes de xampu perolado optam por usar embalagens opacas para acondicionamento do produto.

Neste sentido, o estudo das condições de produção das bases perolizantes se faz necessário para uma melhor compreensão de como as variáveis de processo e composição interferem nas características destes materiais, para que a partir destes dados seja possível identificar quais as condições ideais para obtenção de perolizantes de alta qualidade.

2. JUSTIFICATIVA

A compreensão dos fenômenos que governam o processo produtivo das bases perolizantes permitirá:

- A realização de melhorias no processo de manufatura de forma a alcançar ganho de produtividade;
- Flexibilidade e domínio sobre o processo para determinar os ajustes necessários para obter a estrutura cristalina responsável pelo tipo de efeito perolado desejado;
- Redução no tempo necessário para realização de ajustes para parâmetros que desviarem da idealidade;
- Redução no tempo de desenvolvimento de novas bases perolizantes;
- Obtenção de bases perolizantes que ofereçam maior estabilidade para os produtos formulados;
- Possibilidade de inovar com novas propostas de matérias-primas para compor as bases perolizantes, de forma a atender as novas tendências do mercado.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivos Gerais

O objetivo deste trabalho foi avaliar o impacto dos parâmetros: temperatura inicial e final, taxa de resfriamento, choque térmico, taxa de agitação, tipo de impelidor e composição, nas características do efeito nacarado de bases perolizantes à frio e com base nestes resultados propor condições ideais de processo para a obtenção de bases perolizantes com alto grau de efeito nacarado, de forma reprodutível e controlada.

3.2. Objetivos Específicos

- Avaliar a interação das variáveis de processo em conjunto com as variáveis de composição;
- Avaliar o comportamento das variáveis de processo isoladamente para definição das condições ideais de trabalho;
- Avaliar as variáveis de composição isoladamente utilizando as condições de processo fixadas nas condições ideais pré-estabelecidas;
- Avaliar e definir o modelo experimental mais adequado ao número de variáveis a ser estudado para cada planejamento realizado;
- Avaliar e ajustar o processo para permitir um melhor controle das variáveis em estudo;
- Avaliar quais as respostas mais adequadas para a obtenção de informações precisas sobre como as variáveis estudadas influenciam na obtenção do material de interesse;
- Avaliar o impacto que as bases perolizantes produzidas em laboratório e amostras comerciais exercem em formulações de xampus nos quesitos viscosidade e estabilidade;
- Avaliar a aceitabilidade do efeito perolado obtido para os materiais obtidos no projeto em comparação com as bases perolizantes de mercado.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Bases perolizantes consistem em uma diversidade de produtos, como por exemplo, uma mistura de estearatos de etilenoglicol e tensoativos amplamente utilizadas em formulações de cuidados pessoais para produzir um efeito nacarado ou de brilho perolado (CROMBIE, 1997).

Todos os agentes perolizantes trabalham com o princípio de que são insolúveis no material de base, neste caso um veículo aquoso, e se apresentam na forma de pequenos cristais que agem como espelhos em miniatura refletindo parte da luz na direção e sentido do observador e transmitindo parte da luz para os cristais de perolizante adjacentes (HUNTING, 1981).

O efeito perolizado é obtido empregando-se materiais cerosos com pontos de fusão geralmente superiores a 50°C, tais como ácidos graxos, glicerídeos, alcanolamidas de ácidos graxos e ésteres glicólicos, sendo as características do efeito perolado dependentes da estrutura cristalina obtida após a recristalização do material ceroso (TERCI *et al.*, 2001).

Ao longo dos anos, os perolizantes têm sido aplicados em formulações de cuidados pessoais, bem como em cosméticos, com o intuito de trazer um efeito estético e sofisticado a esses produtos. Desde o Egito antigo o bismuto em pó era adicionado em preparações cosméticas com a finalidade de promover o efeito perolado em produtos faciais (CROMBIE, 1997).

No século 17, Jean Paiseau, um pescador francês, notou que existem depósitos cristalinos nas escamas de peixes como arenque e sardinha. Esses depósitos de cristais têm um alto índice refletivo e fazem com que a luz refletida nos peixes se aproxime da distribuição da luz na água e forneça uma camuflagem protetora que confunde os predadores. Mais tarde, reconhecendo que havia um potencial comercial para o uso desses extratos em cosméticos, Johan Christian Wiegleb escreveu sobre o processo de extração em seu Manual de Química Geral, datado de 1781, e no século 19 surgiu uma indústria em Paris e arredores para fabricar o “extrato natural de pérolas”, que consiste em suspensões concentradas de guanina e hipoxantina de alta qualidade. O problema é que além do processo proposto envolver altos custos, pois 100 toneladas de peixes produzem apenas 2 kg do extrato, possui também um processo complexo para refinar o pigmento, já que o tecido

adiposo que envolve os cristais pode causar a degradação dos mesmos (ALEXANDER, 1986).

O alto custo desse processo levou à necessidade do desenvolvimento de perolizantes artificiais que imitassem o efeito perolado. Zinco, chumbo, mercúrio e mica foram utilizados em cosméticos com essa finalidade, mas as dificuldades encontradas para formular e as características de segurança tornaram esses materiais inadequados para uso em produtos de cuidados pessoais (MAISCH, 1992).

Após testar diversos materiais com graus variados de sucesso, estipulou-se que os agentes perolizantes deveriam atender a alguns requisitos básicos, assim, além de apresentarem um forte efeito perolado, ou seja, apresentarem uma grande diferença no índice de refração, os materiais deveriam ser ambientalmente seguros e globalmente aprovados para as aplicações desejadas (PFAFF; REYNDERS, 1999).

Para a aplicação em cosméticos, obtiveram-se resultados satisfatórios com o uso de materiais como estearato de magnésio, estearato de zinco, alcanolamida e hidroxietil estearamida-MIPA, sendo o monoestearato e diestearato de etileno glicol (EGMS / EGDS) os principais agentes perolizantes encontrados nas formulações de cuidados pessoais. A origem de seu uso não é clara, mas acredita-se que resultou da aplicação deste componente em formulações de condicionador e de sua insolubilidade no material de base (CROMBIE, 1997).

4.1. Físico-química das Bases Perolizantes

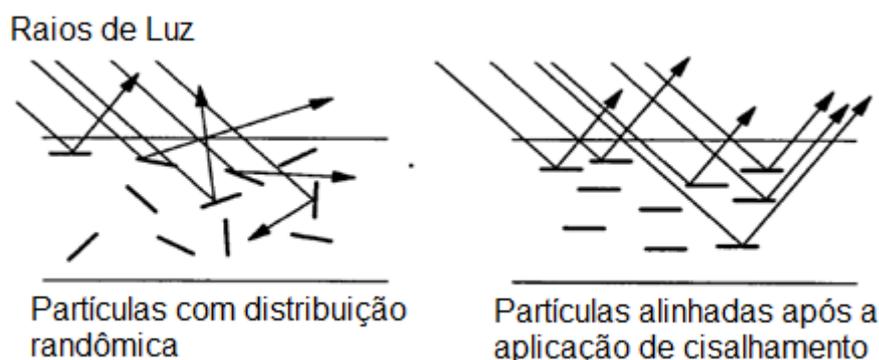
O verdadeiro efeito pérola é encontrado na natureza nas cores iridescentes das exocutículas de besouros, asas de borboleta, peixes, penas de pássaros, bem como na aparência nacarada de pérolas naturais e conchas do mar (PFAFF; REYNDERS, 1999).

A pérola é o resultado de uma reação de defesa das ostras, em que o molusco secreta camadas alternadas de proteína e carbonato de cálcio para cobrir qualquer corpo estranho que entre em sua concha. As camadas de carbonato de cálcio refletem parte da luz, mas deixam passar a maior parte dela. Depois de passar pela camada de proteína transparente, a luz atinge a superfície da próxima camada de carbonato de cálcio e o processo recomeça. Portanto, o brilho perolado característico das pérolas é composto de todas as diferentes reflexões internas causadas pelas múltiplas camadas alternadas de proteína e carbonato de cálcio. Em um agente perolizante, o princípio é o mesmo. Os raios de luz incidentes passam

através do meio no qual as partículas do perolizante são suspensas e a luz que incide as camadas de partículas é refletida em direção e sentido à superfície através de várias outras camadas de partículas (MAISCH *et al.*, 1992).

Para se obter um efeito máximo, as camadas de partículas refletoras devem ser alinhadas paralelamente à superfície, de tal modo que a luz será refletida na direção mais favorável e não aleatoriamente. Em uma formulação padrão de xampu perolado, as partículas de diestearato de etileno glicol se alinham automaticamente paralelamente à superfície, a fim de obter a menor resistência ao fluxo horizontal de líquido quando uma força de cisalhamento é aplicada. A Figura 5 mostra a diferença da reflexão da luz entre um arranjo aleatório e ordenado de partículas de perolizante (CROMBIE, 1997).

Figura 5 - Reflexão da luz para arranjos aleatórios e ordenados de partículas de perolizante.



Fonte: Adaptação de Crombie, (1997).

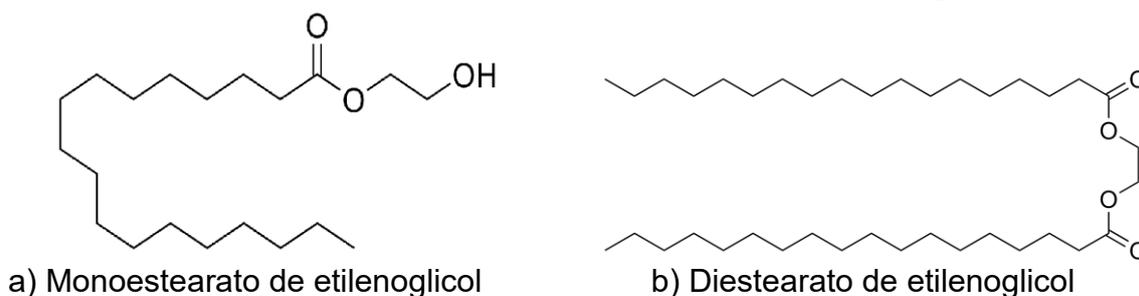
4.2. Composição e Processo de Fabricação

Os artigos e patentes que foram utilizados neste trabalho para descrever o processo de manufatura de bases perolizantes não informam as condições de operação e os equipamentos utilizados apesar de trazerem uma descrição completa das etapas do processo produtivo, informações sobre composição e dosagem das matérias-primas. Informações como a taxa de agitação, tipo de impelidor e reator, tempo de residência ou taxa de resfriamento são abordados de forma qualitativa sem referência de dimensões. A ausência desses dados inviabiliza a reprodução dos experimentos e dificulta a interpretação dos dados descritos nos trabalhos.

O principal processo utilizado na indústria para preparar uma suspensão concentrada de monoestearato e diestearato de etileno glicol (Figura 6) consiste em uma recristalização por resfriamento em emulsão. A fase líquida que contém água e

a mistura de tensoativos é aquecida a uma temperatura entre 75 – 80°C sob agitação constante, seguido da adição dos constituintes da fase sólida (estearatos etc.) mantendo-se o aquecimento até completa fusão dos materiais. A mistura é então arrefecida lentamente sob agitação (PAPKOV, 1987).

Figura 6 - Fórmula estrutural Estearato de Etilenoglicol.



A cristalização em solução é baseada nos mecanismos de transferência de massa e de quantidade de movimento, sendo o processo dirigido pela concentração de soluto na solução superior à concentração limite de solubilidade. Enquanto na cristalização por fusão, o processo é controlado principalmente pela taxa de transferência de calor e não pela transferência de massa como ocorre na cristalização em solução. Em geral, para que ocorra a formação dos cristais as condições termodinâmicas do sistema devem permitir que as moléculas se aproximem e se agrupem em estruturas altamente organizadas, sendo a primeira etapa deste processo denominada nucleação (ULRICH e STELZER, 2019).

O processo de nucleação revela o mesmo mecanismo implícito à cinética nos campos de cristalização em solução e por processo de fusão. Nesta etapa é necessário que exista agitação ou circulação no sistema capaz de promover a aproximação e choque entre as moléculas permitindo assim a ocorrência da nucleação. A nucleação que ocorre nestas condições é denominada nucleação primária e as próprias superfícies sólidas do cristalizador podem atuar como agentes iniciadores. Em quase todos os processos de cristalização em escala industrial, algumas impurezas atuam como ponto de partida para a nucleação, e assim a formação dos cristais ocorre rapidamente por um mecanismo de nucleação primária heterogênea (JANCIC e GROOTSCHOLTEN, 1984).

Assim que os primeiros cristais são formados, pequenos fragmentos destes podem transformar-se também em novos núcleos, sendo este processo denominado nucleação secundária. Para tornar o processo de cristalização mais rápido, pode-se

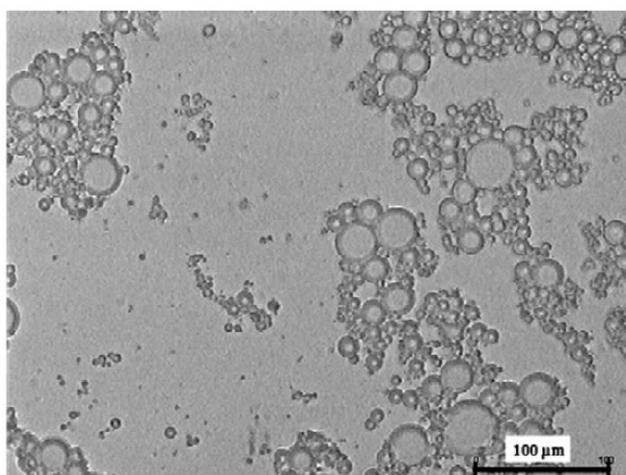
optar por iniciar a cristalização pelo processo de nucleação secundária introduzindo gérmens (pequenos cristais do material de interesse), que no sistema servirão de ponto de ancoragem para dar início ao processo de cristalização. Com o núcleo formado inicia-se a etapa de crescimento do cristal. Pode-se citar que a velocidade de agitação e/ou circulação, a temperatura, o grau de sobressaturação, dentre outros fatores são parâmetros da operação que impactam diretamente na velocidade de crescimento dos cristais e também nas características do produto (MERSMANN, 2001).

O processo de produção de bases perolizantes pode ser dividido basicamente em três etapas principais: dispersão, digestão e amadurecimento de Ostwald (CROMBIE, 1997).

4.2.1. Dispersão (70 - 75°C)

Nesta etapa ocorre a fusão e consequente dispersão das partículas de EGMS/EGDS na fase líquida contendo a mistura de água e tensoativos. Ao examinar uma amostra de *blend* perolizante concentrado ao microscópio em um estágio a quente, é possível observar que as partículas sólidas fundem rapidamente a 60 - 65°C para formar um líquido isotrópico que não se dissolve na fase contínua, mesmo a temperatura de 80°C. Isso indica que a 70°C, a temperatura padrão de fabricação de bases perolizantes, o sistema consiste em dois líquidos imiscíveis, ou seja, a solução aquosa de tensoativos e o estearato de glicol fundido, como pode ser observado na Figura 7.

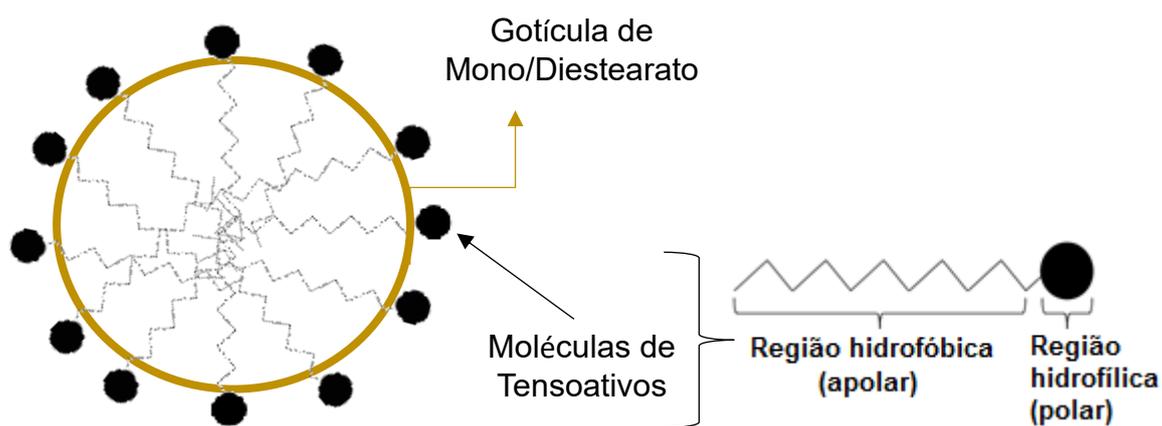
Figura 7 - Monitoramento por vídeo *in situ* do processo de obtenção de agentes perolizantes – Etapa da dispersão.



Fonte: BOLZINGER *et al.* (2007)

O monoestearato e diestearato de etilenoglicol (EGMS/EGDS) são compostos lipofílicos com ponto de fusão de 60°C. Acima desta temperatura a mistura de EGMS e EGDS constitui a fase lipofílica da emulsão Óleo/Água, sendo que para estabilizar a emulsão são adicionados diferentes tipos de tensoativos. Se existir uma afinidade química entre a cadeia alquil do tensoativo e o material que deve cristalizar, as caudas de hidrocarboneto das moléculas de tensoativos adsorvidas penetram na fase oleosa (Figura 8) e podem aumentar a taxa de nucleação. O emulsificante atua como um ponto de nucleação para o óleo e neste caso, a taxa de nucleação é proporcional à área interfacial e não ao volume, já que o mecanismo ocorre na interface óleo-água em que os tensoativos estão absorvidos. (SKODA, 1963).

Figura 8 - Interação das moléculas de tensoativo com as gotículas de mono/diestearato de etilenoglicol na etapa da dispersão.



Fonte: Autoria Própria.

Neste sistema, o tamanho da gota do EGMS/EGDS dependerá da eficiência da mistura (isto é, o *design* do vaso e a velocidade do agitador). A combinação ideal de velocidade do agitador, modelo do vaso e sistema de tensoativo produzirá pequenos glóbulos de EGMS/EGDS no estado líquido.

Durante o resfriamento da emulsão na faixa de temperatura entre 52 e 54°C, as gotículas de EGMS/EGDS iniciam um processo de solidificação e começam a perolizar e a água passa a constituir a fase externa da suspensão. Esta cristalização em emulsão é bastante complexa, uma vez que a presença de vários tensoativos na interface ou na fase oleosa podem afetar o formato e tamanho das partículas de EGMS/EGDS produzidas no sistema (BOLZINGER *et al.*, 2007).

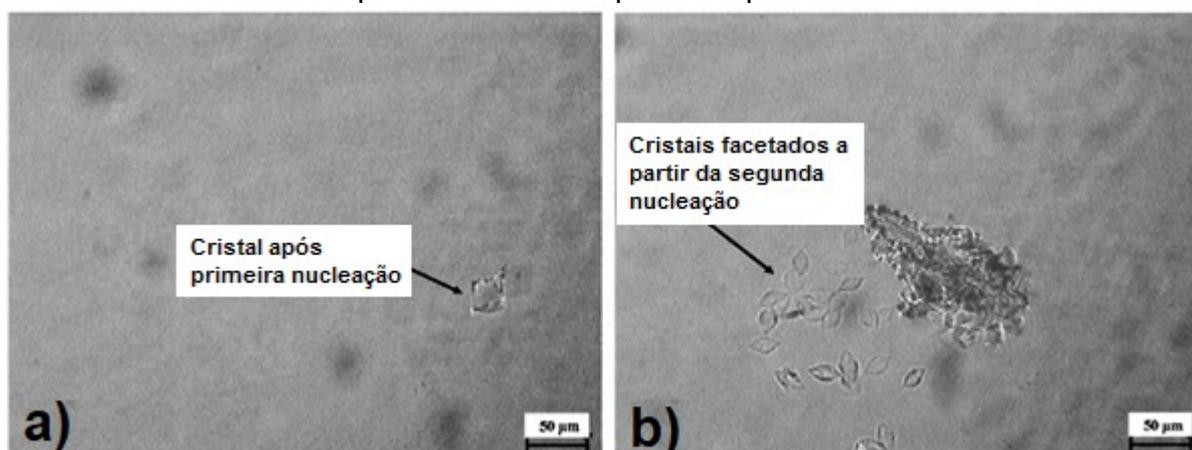
Os próximos dois estágios, digestão e amadurecimento de Ostwald, geralmente ocorrem simultaneamente abaixo do ponto de fusão do EGMS/EGDS (CROMBIE, 1997).

4.2.2. Digestão

Na cristalização que ocorre em suspensão o material sólido se forma a partir do material fundido, começando com um núcleo através do qual uma interface sólido-líquido é criada. Conforme a cristalização prossegue, a massa da substância solidificada aumenta constantemente, o que faz com que a interface se mova. Os componentes de impureza não cristalizáveis restantes na fase líquida enriquecem na frente da interface sólido-líquido, formando uma camada limite de concentração. Além disso, o perfil de concentração nesta camada limite muda à medida que a interface avança, o que na literatura é referido como o problema do limite móvel. O calor latente de cristalização é transportado através da camada de cristal sólido e da superfície resfriada (ULRICH e STELZER, 2019).

No estágio da digestão, o produto possui aspecto opaco, ou seja, nesta etapa ainda não é possível observar o brilho oriundo do efeito perolado. Quando o EGMS/EGDS fundido é disperso como glóbulos líquidos em um sistema de água/tensoativo e depois resfriado abaixo do ponto de fusão do EGMS/EGDS, as gotículas esféricas resultam em partículas obtidas a partir da nucleação, como pode ser visto na Figura 9. (CROMBIE, 1997).

Figura 9 - Monitoramento por vídeo *in situ* do processo de obtenção de agentes perolizantes – Etapa da dispersão.



(a) Cristal antes da primeira nucleação.

(b) Cristal facetado da segunda nucleação.

Fonte: Adaptado de BOLZINGER *et al.*(2007).

A natureza dos núcleos e o local em que estes se formam dentro do cristizador influenciam o processo de crescimento do cristal. Desta forma, o processo de nucleação deve ser muito bem controlado a fim de garantir a reprodutibilidade, uma vez que a nucleação será fortemente dependente das condições operacionais e do equipamento utilizado. O crescimento de cristais obtidos a partir do processo de solidificação é influenciado, de uma forma geral, por quatro etapas (ULRICH e STELZER, 2019):

1. Transporte de massa da fase do material fundido para a vizinhança da superfície do cristal em processo de formação.
2. Processo de integração de moléculas na estrutura cristalina.
3. Transporte de substâncias não cristalizáveis da vizinhança da superfície do cristal para a massa de material fundido.
4. Transporte do calor dissipado resultante do processo de solidificação.

A transferência de massa pode ser influenciada pela convecção, enquanto a integração da superfície não. A integração da superfície é afetada pelo conteúdo de impurezas e substâncias não cristalizáveis. Ambos os efeitos dependem do nível de temperatura, uma vez que as propriedades físicas como coeficiente de difusão e viscosidade são dependentes da temperatura (ULRICH e STELZER, 2019).

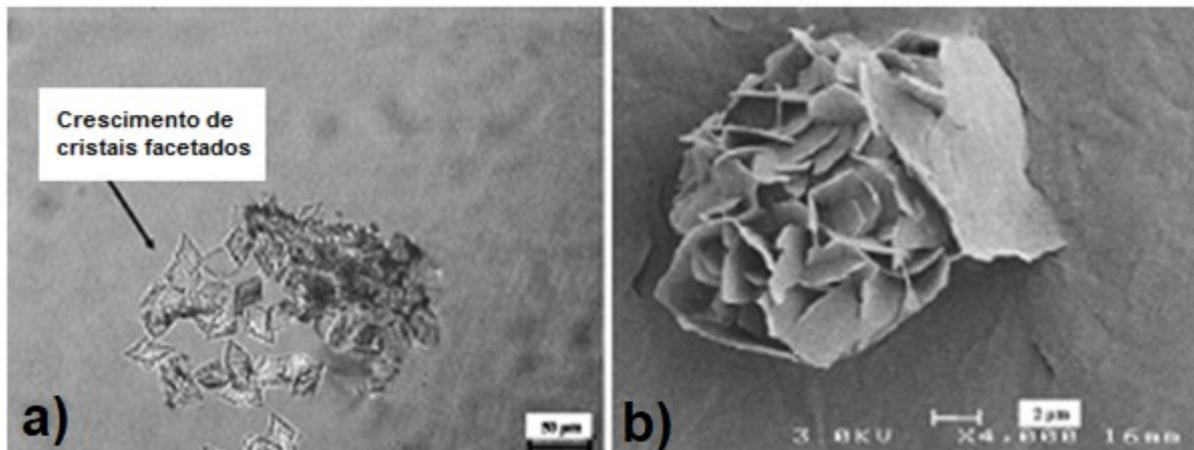
Taxas elevadas de crescimento dos cristais, na maioria dos casos, são acompanhadas por concentrações aumentadas de impurezas no material cristalizado por inclusão. Portanto, pode-se afirmar que a situação ideal seria a aplicação de uma taxa de crescimento indefinidamente lenta, o que resultaria em cristais perfeitos com alto grau de pureza. No entanto, o crescimento indefinidamente lento não é aplicável em nível industrial devido ao custo por hora envolvido no processo (GIULIETTI, 2001).

4.2.3. Amadurecimento de Ostwald

O amadurecimento de Ostwald consiste no processo em que os cristais maiores crescem à custa dos menores para reduzir a razão superfície-volume que, por sua vez, leva a uma menor energia livre. Como consequência de sua área superficial aumentada, as partículas menores se tornam mais solúveis que as maiores. Portanto, se partículas de tamanhos diferentes estiverem presentes, haverá uma tendência para as moléculas se dissolverem das partículas menores e precipitarem nas partículas maiores, sendo que a taxa desse processo diminui à

medida que as partículas crescem. Esse processo está ilustrado na Figura 10 (CROMBIE, 1997).

Figura 10 - Monitoramento por vídeo *in situ* do processo de obtenção de agentes perolizantes – Amadurecimento de Ostwald.



(a) Crescimento dos cristais facetados. (b) Cristal ao término do processo de cristalização.

Fonte: Adaptado de BOLZINGER *et al.* (2007).

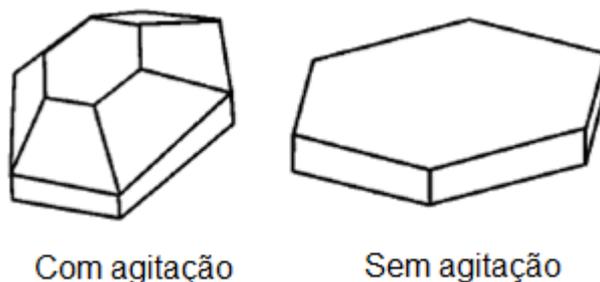
O formato dos cristais pode ser afetado por vários parâmetros, sendo que em sistemas de cristalização industriais pode-se citar (MERSMANN, 1995):

- Parâmetros de operação (potência, tempo de residência, uso ou não de sementes, tempo e ponto de alimentação etc.);
- Parâmetros da solução (pH, densidade, temperatura, pressão, viscosidade, concentração etc.);
- Características do sólido cristalino (estrutura cristalina, resistência a atrito, formato do cristal, dureza etc.);
- Taxas de crescimento diferenciadas nas faces do cristal;
- Impedimento do crescimento decorrente da adsorção de impurezas nas faces dos cristais;
- Abrasão, atrito, aglomeração ou quebra dos cristais.

No caso dos estearatos de glicol, o tamanho e a forma dos cristais serão determinados de forma significativa pela taxa de difusão das moléculas de monoéster e diéster em solução. Em uma situação em que o processo possui agitação intensa, haverá um gradiente de concentração quase constante entre o cristal e a solução, o que induz o crescimento de cristais em todas as superfícies. Em uma situação sem perturbações, o desaparecimento de monoéster e diéster em solução em uma face reduzirá o crescimento nessa direção, enquanto outras faces estarão expostas a

gradientes de concentração mais elevados de monoéster e diéster. A diferença entre os dois cristais é ilustrada na Figura 11 (CROMBIE, 1997; KHALIL, 2012).

Figura 11 - Formas de cristais em soluções agitadas e sem agitação.



Fonte: Adaptado de CROMBIE, (1997).

Na maioria dos sistemas orgânicos de recristalização é comum observar a formação de agulhas, mesmo em sistemas em que a solubilidade do componente é alta. Essa propensão pode ser atribuída à presença de impurezas no sistema, mecanismos de aderência por forças de ligação covalente, e também a arranjos espaciais. Nestes casos, no mínimo uma das faces dos cristais apresentam crescimento retardado (DERENZO, 1994).

4.3. Fatores que interferem na qualidade do efeito perolado

A qualidade do efeito perolado que uma base perolizante irá proporcionar em formulações cosméticas, será determinada pelo número, tamanho, formato e índice de refração dos cristais, uma vez que o efeito perolado consiste na combinação de três fenômenos ópticos: espalhamento de luz, reflexão especular e orientação dos cristais (MILLER; RENG; SKRYPZAK, 1988). Esses fenômenos podem ser influenciados principalmente por cinco parâmetros: composição do éster de estearato, taxa de resfriamento, taxa de cisalhamento, composição e viscosidade da base.

4.3.1. Taxa de resfriamento

A taxa de resfriamento é um fator de grande importância para o processo de recristalização. O rápido resfriamento do sistema fará com que os cristais se formem de forma inadequada, uma vez que não será permitida a correta agregação e estruturação das moléculas, resultando em um produto opaco. Taxas de resfriamento mais lentas promoverão a formação de cristais com dimensões e estrutura

adequadas, conseqüentemente, será possível a obtenção do efeito de brilho perolado (CROMBIE, 1997; KHALIL, 2012).

Este fenômeno pode ser explicado também por meio da avaliação da equação termodinâmica envolvida no processo de formação da emulsão. A concentração de tensoativos que é adsorvida às novas interfaces formadas durante a emulsificação depende da concentração destas moléculas no seio da face das gotículas de óleo, que pode ser definida pela equação de adsorção de Gibbs (Equação 1):

$$\Gamma = -\frac{1}{KT} \frac{\partial y}{\partial \ln C} \quad (1)$$

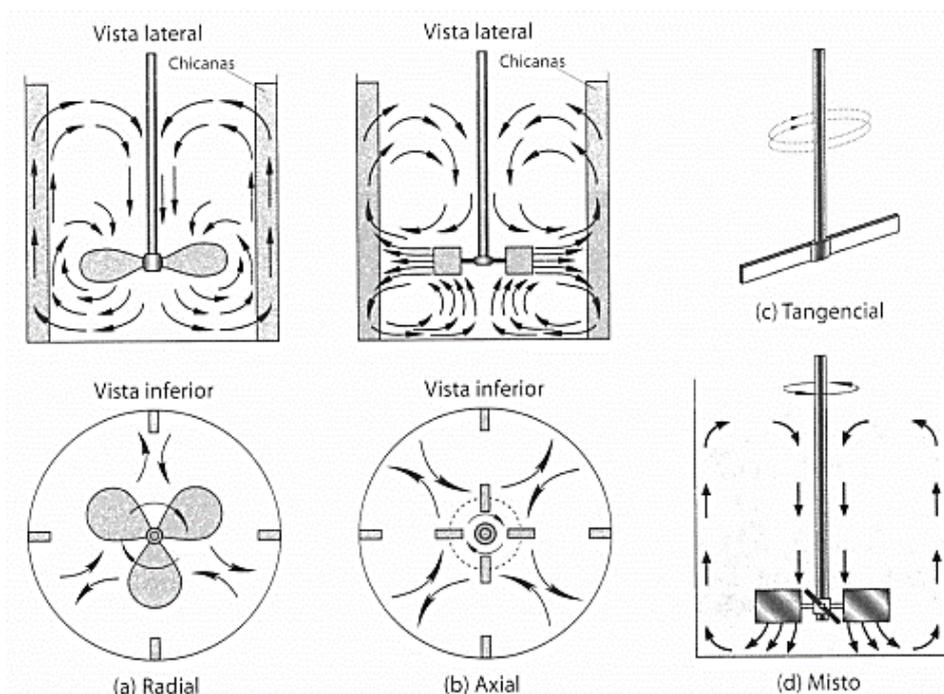
Em que Γ consiste no excesso superficial (número de mols de tensoativo adsorvido por unidade de área interfacial em mol/nm²), K é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em Kelvin e C é a concentração total de estabilizante no meio em mol/L (LANGEVIN, 2000). Ao avaliar esta equação é possível concluir que a temperatura é inversamente proporcional à concentração de moléculas tensoativos na superfície das gotículas dispersas.

4.3.2. Taxa de cisalhamento

As condições de homogeneização em um tanque de mistura estão diretamente relacionadas com a geometria do tanque e do impelidor, assim como com as propriedades físicas dos fluidos misturados. São esses parâmetros que irão determinar as taxas relativas de quebra e coalescência que darão origem a distribuição dos tamanhos de gotículas da fase dispersa. (CHATZI *et al.*, 1991).

A velocidade do fluido possui três componentes: radial, axial e tangencial conforme ilustrado na Figura 12.

Figura 12 - Padrões de escoamento em tanques agitados.



(a) componente radial da velocidade do fluido, (b) componente axial da velocidade do fluido, (c) componente tangencial da velocidade do fluido, (d) coexistência de diferentes componentes de velocidade do fluido.

Fonte: CREMASCO (2014).

No fluxo radial o fluido é direcionado para a parede do reator ao longo do raio do tanque, enquanto no fluxo axial o líquido é direcionado para o fundo do reator. Para a componente de velocidade tangencial é observado um movimento circular do fluido ao redor do eixo de acionamento, sendo que essas três componentes irão coexistir simultaneamente em maior ou menor grau. O tipo de impelidor utilizado estará diretamente relacionado ao predomínio de uma das componentes citadas, sendo os impelidores de pás responsáveis por provocar um fluxo predominantemente radial, os impelidores de pás inclinadas e hélice naval responsáveis por um fluxo predominantemente axial e os impelidores tipo âncora que provocam um fluxo preferencialmente tangencial (CREMASCO, 2014).

Uma alta taxa de cisalhamento produzirá gotículas de estearato de glicol muito pequenas em meio a suspensão, de forma que estas solidificarão na etapa de resfriamento formando cristais pequenos que fornecem um baixo efeito perolado ou tornam-se opacos. Uma baixa taxa de cisalhamento durante o processo de fabricação fornece partículas de estearato de glicol de maior dimensão e isso desacelera o

processo de digestão e permite a obtenção de cristais capazes de produzir um brilho perolado (BECKER, 2011).

Não só o tamanho dos cristais obtidos é importante para determinar a qualidade de uma base perolizante, mas também a homogeneidade de tamanho dos cristais que compõem a base. Uma base perolizante que apresenta polidispersão irá contribuir para que os produtos formulados apresentem baixa estabilidade, uma vez que as partículas que possuem densidades diferentes da observada para a solução de tensoativos irão passar por um processo de decantação ou flotação, que visualmente se demonstra como separação de fases do produto.

4.3.3. Composição da base

Os ésteres de glicol são normalmente utilizados como agentes perolizantes, sendo obtidos a partir da reação do etileno glicol com o ácido esteárico (C16:C18 na proporção 50:50). Dependendo da concentração de reagentes e das condições do processo, é possível obter proporções variadas de mono e diéster no produto final, sendo difícil a obtenção de um produto com alto teor de monoéster. A proporção na qual o produto é chamado de monoestearato de etilenoglicol (EGMS) ou diestearato de etilenoglicol (EGDS) não é clara. Um alto teor de EGDS de 90 a 95% dará uma aparência opaca (isto é, não perolada) à formulação, enquanto uma baixa proporção de EGMS leva à separação de fases. Isto se deve principalmente ao fato de o monoéster ser mais solúvel que o diéster. Acredita-se que o diéster é a espécie dominante na formação de cristais, embora seja necessário ter algum monoéster presente para promover o crescimento de cristais (CROMBIE, 1997).

Para se obter o efeito perolado, a luz deve ser capaz de atravessar as camadas de partículas e ser refletida novamente, portanto, deve-se optar pelo uso de tensoativos incolores ou de baixa cor e evitar óleos insolúveis (CROMBIE, 1997).

Os estearatos de etileno glicol produzem cristais com efeito perolado em combinação com uma ampla gama de tensoativos, incluindo alquil sulfatos, alquil éter sulfatos, alquil aril sulfonatos, alfa olefina sulfonatos, anfoacetatos e betaínas. No entanto, Hunting (1981) relatou que uma solução ativa de 15% de sulfosuccinato de sódio não foi capaz de produzir o efeito perolado quando utilizado o monoestearato de glicol ou diestearato como agente perolizante.

As betaínas são tensoativos utilizados para a produção de xampus, gel de banho, sabonetes líquidos e outros produtos de higiene pessoal, que oferecem a

vantagem de produzir espuma particularmente cremosa e estável, mesmo em água dura. Em experimentos realizados por Bolzinger (2007), a emulsão obtida utilizando cocoamidopropil betaína como único tensoativo não foi estável. Duas hipóteses foram feitas para explicar os resultados obtidos: em primeiro lugar, a cocoamidopropil betaína foi pouco eficiente para garantir uma emulsão estável antes do resfriamento e, conseqüentemente, os cristais de EGDS eram muito polidispersos em tamanho e não tinham formato facetado. A grande distribuição de gotículas na emulsão à alta temperatura levou a uma grande distribuição de tamanho de cristal.

Em segundo lugar, a cocoamidopropil betaína manteve-se completamente solúvel na fase aquosa, não havendo contato próximo com a fase oleosa de EGMS/EGDS, como resultado, esta não foi capaz de direcionar a forma das partículas (sem efeito de molde) (BOLZINGER *et al.*, 2007). Com estes resultados foi possível concluir que o tensoativo precisa ser capaz de interagir com a fase óleo e a fase aquosa simultaneamente, uma vez que o processo de formação da emulsão está também relacionado à cinética de adsorção de moléculas de tensoativos.

Quando fases contínuas e dispersas são misturadas ocorre a formação de uma grande área interfacial. Neste momento as moléculas de tensoativos migram para as interfaces das gotículas formadas e ali se aderem. Ao formar uma monocamada na superfície das gotículas da fase dispersa, os tensoativos serão responsáveis por manter a estabilidade do sistema retardando o efeito coalescência (TADROS, 2006).

4.4. Estabilidade das bases perolizantes a aplicação

Embora a Lei de Stokes seja aplicada estritamente a sistemas Newtonianos, os perolizantes ou opacificantes podem ser estudados a partir da Equação 2 (ANSMANN *et al.* 1996).

$$v = \frac{g \cdot \Delta Q \cdot d^2}{18 \cdot \eta} \quad (2)$$

Em que:

v = Taxa de Sedimentação (velocidade de sedimentação);

g = Aceleração da gravidade;

ΔQ = Diferença entre densidade aparente do perolizante concentrado e densidade da formulação;

d = Diâmetro das partículas de perolizante;

η = Viscosidade da formulação.

Três variáveis governam a estabilidade dos cristais em suspensão, de forma que não ocorra sedimentação ou flotação: diâmetro médio das partículas, diferença de densidade entre as partículas do perolizante e a fase de tensoativos e a viscosidade da formulação final. Analisando a variável diâmetro isoladamente, pode-se concluir que formulações com aspecto mais perolado e, portanto, com maior diâmetro de partículas serão menos estáveis que formulações com aspecto cremoso. No entanto, a viscosidade da preparação pode ser aumentada, compensando o efeito e estabilizando o sistema. Analisando a viscosidade final da formulação já contendo o perolizante/opacificante, observa-se um efeito bastante significativo e prejudicial sobre a estabilidade quando se trabalha em faixas de viscosidade inferiores a 2000 mPa.s. Tão significativa quanto as variáveis anteriores, a diferença entre a densidade aparente das partículas em suspensão e a base tensoativa é uma variável pouco conhecida e negligenciada (TERCI *et al.*, 2001).

A densidade aparente das bases perolizantes é determinada pela comparação da estabilidade das partículas de perolizantes em soluções de cloreto de sódio de densidades variadas e conhecidas. As partículas de perolizantes flutuarão mantendo-se no topo da proveta que contém uma densidade superior à sua densidade aparente, ou afundarão em uma solução de cloreto de sódio com densidade inferior. Quando a solução de cloreto de sódio possuir uma densidade equivalente à densidade aparente da base perolizante as partículas de perolizante terão uma distribuição homogênea por toda a proveta (ANSMANN *et al.*, 1996).

4.5. Métodos de avaliação da qualidade do efeito perolado

Não existe um consenso na literatura sobre metodologias padrão capazes de quantificar e classificar a qualidade de um efeito perolado. Essa avaliação é muitas vezes realizada com base em uma comparação visual entre o produto em desenvolvimento e uma referência do mercado (CROMBIE, 1997).

Dentre as variadas técnicas de análise utilizadas para investigação e caracterização dos agentes perolizantes, pode-se destacar a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a microscopia óptica, que permitem determinar a forma, tamanho e geometria dos cristais obtidos; o analisador de tamanho de partículas, que fornece a distribuição global do tamanho das partículas que compõe a base perolizante e também as análises que envolvem técnicas de espalhamento de luz, que fornecem dados sobre a interação dos cristais com a luz (BOLZINGER *et al.*, 2007).

4.6. Planejamento Experimental

Com o número cada vez maior de empresas presentes no mercado e a crescente exigência por parte dos consumidores, a necessidade de reduzir custos e tempo, maximizando o rendimento, a produtividade e também a qualidade de produtos, por meio da otimização de processos se tornou essencial para alcançar resultados diferenciados e competitivos. O planejamento experimental é uma técnica que permite planejar os experimentos a serem realizados definindo a quantidade, as condições e quais os dados que necessitam ser coletados durante o estudo, para satisfazer duas grandes metas: obter a precisão estatística adequada para a resposta avaliada e o menor custo. Para cada tipo de estudo a ser realizado é necessário fazer um planejamento cuidadoso para definir quais as variáveis que serão incluídas no estudo, as faixas adequadas de trabalho, bem como qual o delineamento mais adequado para se obter as respostas desejadas (RODRIGUES, 2014).

4.6.1. Plackett-Burman (PB)

O planejamento experimental proposto por R. L. Plackett e J. P. Burman (1946) é indicado para o estudo de experimentos que envolvem um número elevado de interações, em situações em que apenas as variáveis principais são importantes para a resolução do problema proposto. Esta metodologia permite realizar uma triagem dos principais fatores envolvidos no estudo, atribuindo diferentes graus de importância para as variáveis estudadas. Com base nessa avaliação preliminar é possível realizar a correção ou eliminação de fatores que não impactam no experimento, de forma a otimizar o número de ensaios a serem realizados.

A otimização do experimento além de resultar na redução do tempo necessário para a execução dos ensaios, possibilita a diminuição de gastos e consequentemente reduz o volume de resíduos gerados.

O delineamento de Plackett-Burman é categorizado como fatorial fracionado de dois níveis, sendo que os arranjos são desenvolvidos em tamanhos múltiplos de quatro. Os níveis superiores são representados por sinais positivos, enquanto os níveis inferiores são representados por sinais negativos. Os experimentos são estruturados com k parâmetros, onde $k = (N - 1)$, sendo N o total de ensaios realizados (MYERS; MONTGOMERY; ANDERSON-COOK; 2009).

A matriz para o delineamento Plackett-Burman é construída iniciando-se pela última linha, em que todos os sinais são negativos. A primeira coluna da matriz consiste no padrão que será utilizado como referência para a construção do restante da matriz. A segunda coluna é formada a partir da primeira, sendo que o penúltimo sinal da coluna anterior será copiado para a coluna em questão para constituir o primeiro sinal e em seguida deve-se copiar o restante dos sinais da coluna anterior de cima para baixo, conforme ilustrado na Figura 13. (DEHAEGHER, HEYDEN, 2011).

Figura 13 – Construção de uma matriz Plackett-Burman.

Ensaio	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈
1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1
2	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1
3	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1
4	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1
5	1	1	-1	1	1	-1	1	-1
6	1	1	1	-1	1	1	-1	1
7	-1	1	1	1	-1	1	1	-1
8	-1	-1	1	1	1	-1	1	1
9	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1
10	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
11	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1
12	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
13	0	0	0	0	0	0	0	0
14	0	0	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0	0	0	0

Última Linha
Pontos Centrais

Fonte: Autoria própria.

Para realizar o delineamento de Plackett-Burman é necessário realizar um número mínimo de 4 ensaios a mais do que o número de variáveis propostas. Caso esse critério não seja respeitado não haverá os graus de liberdade necessários para calcular o erro padrão do experimento. Além disso, recomenda-se a realização de três repetições no ponto central para calcular o erro puro e a repetibilidade do processo (RODRIGUES, 2014).

4.6.2. Delineamento Composto Central (DCC)

O Delineamento Composto Central (DCC) consiste em uma metodologia de planejamento experimental que, apesar de requerer um número reduzido de ensaios fornece ótimos resultados, sendo indicado para estudos em que existe a necessidade de se trabalhar com um número limitado de testes (MATEUS *et al.*, 2001).

O número de ensaios no DCC é definido pela equação:

$$\text{Número de experimentos} = r \times 2^k + cp \quad (3)$$

Em que: **r** é igual ao número de repetições genuínas, **k** representa o número de variáveis e **cp** consiste no número de pontos centrais, que deve ser sempre igual ou superior a 3. Neste delineamento a matriz com a definição dos experimentos é construída a partir de todas as combinações possíveis entre os parâmetros nos limites inferior e superior conforme ilustrado na Tabela 1 (RODRIGUES, 2014).

Tabela 1 – Construção de uma matriz de Delineamento Composto Central para 3 variáveis.

Ensaio	X ₁	X ₂	X ₃
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Fonte: Adaptação Software Protimiza

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a execução do projeto foram utilizados os equipamentos disponíveis nos laboratórios da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP) e no laboratório de pesquisa e desenvolvimento da empresa Stepan® Brasil em São Paulo-SP.

5.1. Materiais

Para a execução dos experimentos foram utilizadas amostras de monoestearato de etilenoglicol e diestearato de etilenoglicol do fabricante Praid (Brasil), lotes 605 e 11160, respectivamente. As amostras de tensoativos foram obtidas do fabricante Stepan (Brasil), conforme descrição detalhada abaixo:

- BIO-SOFT® EC-639 (Álcool laurílico etoxilado, POE-8; HLB 13,3), Lote: 8126794
- BIO-SOFT® N1-3 (Álcool linear etoxilado (C11), POE-3; HLB 8,7), Lote: 7523297
- STEOL® 23.2S.30-CP-F (Lauril éter sulfato de sódio 2EO 27%), Lote: 8302138
- STEOL® 23.2S.70-CP (Lauril éter sulfato de sódio 2EO 70%), Lote: 8493462
- STEPANOL® AM (Lauril sulfato de amônio 30%), Lote: 8277419
- AMPHOSOL® HCG (Cocoamidopropil betaína 32%), Lote: 7760747
- AMPHOSOL® CDB-HP (Cetil betaína 32%), Lote: 8317178
- NINOL® 49-CE (Dietanolamina de ácido graxo - Cocamida DEA 90%), Lote: 7734207
- NINOL® COMF-N (Monoetanolamina de ácido graxo - Cocamida MEA 90%), Lote: 8102923

A fórmula estrutura de todos os tensoativos utilizados encontra-se disponível no ANEXO A.

Para preservar as amostras produzidas utilizou-se o produto DMDM-Hidantoína do fabricante Ipel (Brasil), lote: 057385.

Os reagentes EDTA dissódico, cloreto de sódio e ácido cítrico 50% foram obtidos do fabricante Synth (Brasil), lotes: 231004, 230042 e 237459, respectivamente.

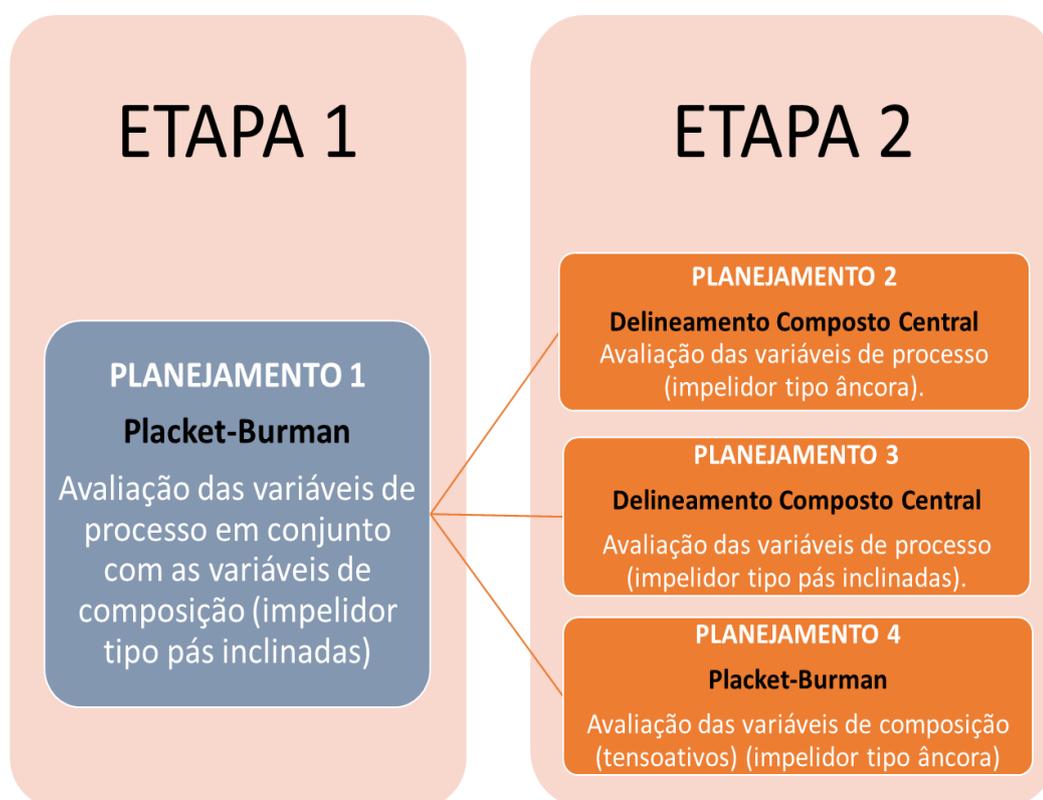
As amostras de base perolizantes utilizadas como referência neste projeto foram adquiridas de dois fabricantes nacionais que não serão identificados por motivos éticos. A primeira delas identificada como amostra D é constituída por alto teor de sólidos, aproximadamente 45 % e consistência de pasta, enquanto a segunda

possui baixo teor de sólidos, aproximadamente 30%, consistência de um líquido viscoso e foi identificada como amostra M.

5.2. Planejamento Experimental

A execução dos experimentos foi dividida em duas etapas conforme ilustrado na Figura 14:

Figura 14– Descrição dos planejamentos realizados nas duas etapas do projeto.



Fonte: Autoria própria.

O objetivo da divisão do projeto em etapas consistiu em avaliar as variáveis propostas em duas condições distintas. Na primeira etapa tanto as variáveis de processo, quanto as variáveis de composição foram incluídas no mesmo planejamento para serem trabalhadas simultaneamente, enquanto na segunda etapa do projeto as variáveis de processo foram estudadas separadamente das variáveis de composição. Ao separar as variáveis em grupos na segunda etapa foi possível incluir o uso de dois tipos de impelidores na avaliação das condições de processo.

Para o primeiro conjunto de experimentos (Etapa 1), em que se avaliou a interação de todas as variáveis em estudo simultaneamente, optou-se pela realização

do planejamento experimental proposto por Plackett-Burman (1946). O método em questão permite identificar quais das variáveis propostas impactam de forma significativa nas respostas avaliadas e é indicado para experimentos que envolvem o estudo de um número elevado de variáveis. Para isso iniciou-se o planejamento com onze variáveis distintas, conforme ilustrado na tabela 2.

Tabela 2 - Variáveis estudadas e seus respectivos limites estabelecidos para a execução do Planejamento 1.

Variáveis (X _i)	Unidade	(-1)	0	(+1)
1. Taxa de Resfriamento	°C/min	1	5,5	10
2. Taxa de Agitação	RPM	100	200	300
3. Diestearato de Etilenoglicol	g	9	12	15
4. Monoestearato de Etilenoglicol	g	6	8,5	11
5. Álcool laurílico etoxilado, POE-8 (HLB 13,3)	g	0	1	2
6. Álcool linear etoxilado (C11), POE-3 (HLB 8,7)	g	0	1	2
7. Lauril éter sulfato de sódio 27%	g	40	42,5	45
8. Lauril sulfato de amônio 30%	g	0	3,75	7,5
9. Cocoamidopropil betaína 34%	g	0	3,75	7,5
10. Cocamida MEA 90%	g	0	1,25	2,5
11. Cocamida DEA 90%	g	0	1,25	2,5

Fonte: Autoria própria

As variáveis propostas e as faixas de trabalho foram definidas com base na composição de bases perolizantes disponíveis no mercado.

As condições mínima e máxima da taxa de agitação para cada um dos 4 planejamentos foram definidas experimentalmente, sendo o valor inferior determinado como a taxa mínima necessária para completa homogeneização do conteúdo do reator, para a amostra que possuía composição com maior teor de sólidos (menos fluido) a temperatura ambiente. Enquanto o valor superior foi determinado como sendo a taxa de agitação máxima em que não foi observada projeção do conteúdo do reator para o teste com menor teor de sólidos (mais fluido) a temperatura ambiente.

O valor superior para a taxa de resfriamento foi definido com base na velocidade máxima de resfriamento obtido para o sistema de trabalho, enquanto o valor inferior foi definido como sendo dez vezes menor que o valor máximo.

Para a realização do planejamento experimental em questão utilizou-se o *software* estatístico Protimiza[®] Experimental Design. Com base nas variáveis

estipuladas e nos limites previamente definidos obteve-se a combinação de ensaios descrita na Tabela 3:

Tabela 3 - Planejamento Experimental de Plackett-Burman para 11 variáveis e 3 pontos centrais.

Ensaio	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	X ₉	X ₁₀	X ₁₁
1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1
2	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1
3	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
4	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1
5	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1
6	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1
7	-1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	1
8	1	-1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1
9	1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1
10	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	1	1	-1
11	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	1	1
12	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	1
13	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1
14	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1
15	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1
16	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Fonte: Software Protimiza® Experimental Designer

Com base nos resultados obtidos para a Etapa 1, foi proposta uma nova rodada de testes, descrita como Etapa 2, contendo os planejamentos 2, 3 e 4. Nos planejamentos 2 e 3 foram avaliadas apenas as variáveis de processo “temperatura” e “taxa de agitação” mantendo a composição da base perolizante fixa. Para isso utilizou-se o modelo de delineamento composto central, uma vez que nestes casos o número de variáveis foi consideravelmente menor quando comparado ao planejamento 1 descritos anteriormente.

No planejamento 2 utilizou-se o impelidor tipo âncora, enquanto no planejamento 3 foi utilizado o impelidor de pás inclinadas. Para ambos os planejamentos foram avaliadas as variáveis taxa de resfriamento e taxa de agitação, conforme descrito na Tabela 4:

Tabela 4 - Variáveis estudadas e seus respectivos limites estabelecidos para a execução dos Planejamentos 2 e 3.

Variáveis	Planejamento	Unidade	(-1)	0	(+1)
Taxa de Resfriamento	2 e 3	°C	1	5,5	10
Taxa de Agitação	2	RPM	150	250	350
	3	RPM	100	200	300

Fonte: Autoria própria

E assim como descrito para o planejamento 1, utilizou-se o *software* estatístico Protimiza® Experimental Design para obter a combinação de ensaios a serem realizados para o delineamento composto central com 2 variáveis, com base nos limites previamente definidos para os planejamentos 2 e 3, conforme descrito na Tabela 5:

Tabela 5 – Delineamento Composto Central para 2 variáveis e 3 pontos centrais.

Ensaio	X ₁	X ₂
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

Fonte: Autoria própria

Para o planejamento 4, que consistiu no estudo apenas das variáveis relacionadas à composição do material, também se optou por utilizar o modelo proposto por Plackett-Burman (1946), uma vez que este envolveu o estudo de um número elevado de variáveis, conforme apresentado na Tabela 6:

Tabela 6 - Variáveis estudadas e seus respectivos limites estabelecidos para a execução do Planejamento 4.

Variáveis	Unidade	(-1)	0	(+1)
1. Lauril éter sulfato de sódio 70%	%	2,85	5,025	7,2
2. Lauril sulfato de amônio 30%	%	6,8	11,9	17
3. Cocoamidopropil betaína 34%	%	6	10,5	15
4. Cetyl Betaine 34%	%	6	10,5	15
5. Cocamida MEA 90%	%	2,25	3,925	5,6
6. Cocamida DEA 90%	%	2,25	3,925	5,6
7. Álcool laurílico etoxilado, POE-8 (HLB 13,3)	%	0	1	2
8. Álcool linear etoxilado (C11), POE-3 (HLB 8,7)	%	0	1	2

Fonte: Autoria própria

Com base nas variáveis e limites previamente definidos para o Planejamento 4 obteve-se a combinação de ensaios descrita na Tabela 7:

Tabela 7 - Planejamento Experimental de Plackett-Burman para 8 variáveis e 3 pontos centrais (Planejamento 4).

Ensaio	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈
1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1
2	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1
3	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1
4	1	1	1	1	-1	-1	-1	1
5	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1
6	1	-1	1	1	1	1	-1	-1
7	-1	1	-1	1	1	1	1	-1
8	1	-1	1	-1	1	1	1	1
9	1	1	-1	1	-1	1	1	1
10	-1	1	1	-1	1	-1	1	1
11	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1
12	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1
13	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1
14	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1
15	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
16	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
17	0	0	0	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0	0	0	0

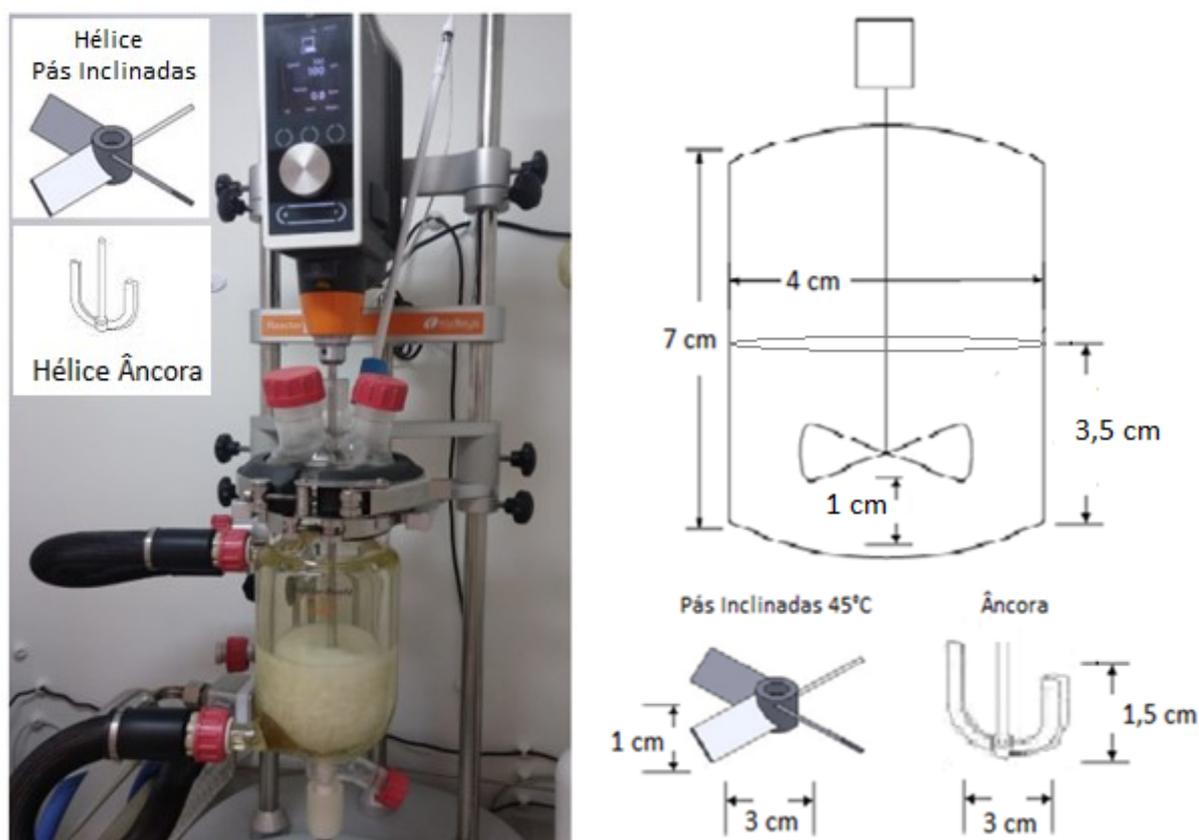
Fonte: Autoria própria

5.3. Preparo das amostras de base perolizante

As condições de preparo das amostras de base perolizantes foram definidas com base no trabalho realizado por Bolzinger et al. (2007) e adaptadas a partir de ensaios preliminares.

As amostras de base perolizante foram preparadas em um reator encamisado de 1000 mL da marca Radleys utilizando o impelidor de palhetas inclinadas ou âncora, conforme ilustrado na Figura 15.

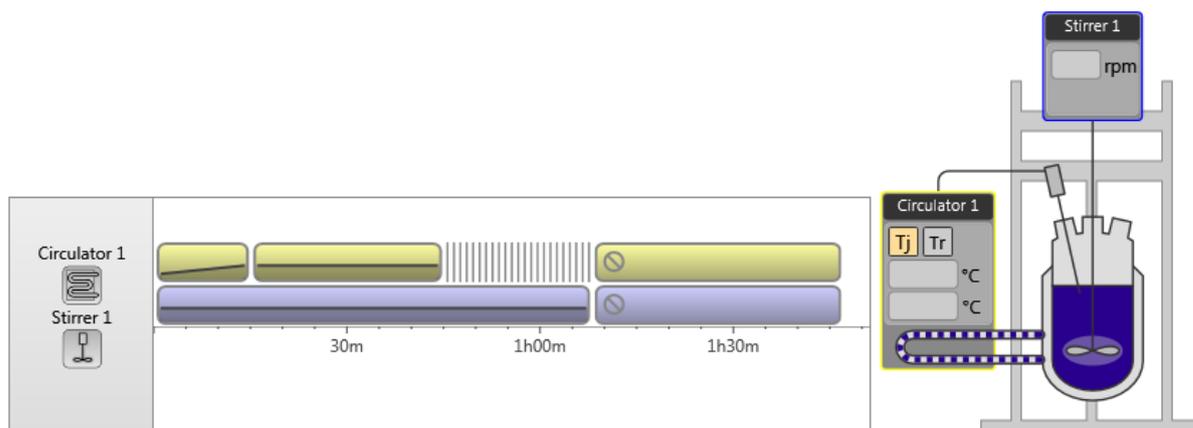
Figura 15 - Sistema utilizado para a produção das amostras de base perolizante.



Fonte: Autoria própria

O sistema utilizado é equipado com o *software* AVA que controla e monitora automaticamente as variáveis taxa de agitação e temperatura (dentro do reator e também do fluido de aquecimento/resfriamento) durante todo o processo em tempo real construindo as rampas de temperatura conforme ilustrado na Figura 16.

Figura 16 - Sistema de controle de operação do reator - *Software AVA*.



Fonte: Autoria própria

Para cada ensaio foram produzidos 300 g do produto de interesse, sendo utilizado etilenoglicol como fluido de resfriamento/aquecimento.

As condições de processo variaram para cada experimento respeitando o delineamento experimental proposto. A taxa de agitação foi mantida constante nos valores pré-definidos durante todo o processo produtivo.

Em resumo, cada batelada foi dividida em 5 etapas:

- 1° - Dosagem de todas as matérias-primas (exceto conservante) e início da agitação;
- 2° - Aquecimento do conteúdo do reator da temperatura ambiente até 75°C em um intervalo de 30 min, etapa em que ocorre a fusão de todos os componentes;
- 3° - Homogeneização à temperatura constante de 75°C por 30 min;
- 4° - Resfriamento à taxa controlada (1°C/min, 5,5°C/min ou 10°C/min), etapa em que ocorre o fenômeno de recristalização, executada de acordo com o planejamento experimental até atingir temperatura igual a 25°C;
- 5° - Dosagem do conservante (1% de DMDM-Hidantoína) e envase.

5.4. Caracterização das Amostras de Base Perolizante

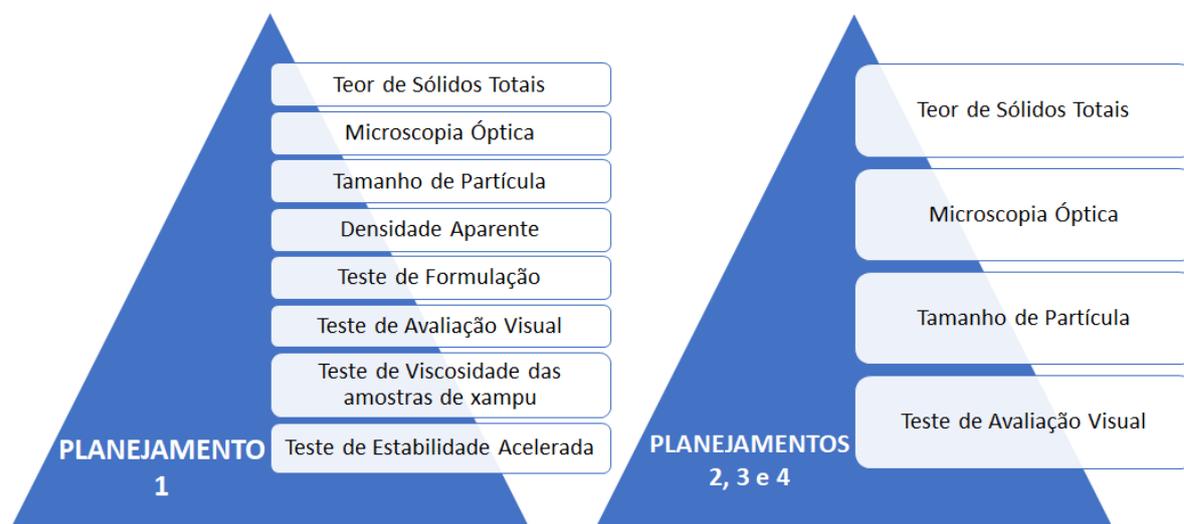
Nesta seção são descritos os métodos de determinação do teor de sólidos totais, microscopia óptica, tamanho de partículas, densidade aparente e testes de formulação que foram utilizados para caracterizar as amostras de base perolizante.

Na primeira etapa do projeto foi realizado um planejamento único para avaliar a interação de todas as variáveis propostas no estudo simultaneamente. Já na segunda etapa as variáveis foram separadas em dois grupos e estudadas em 3 planejamentos distintos. Nos planejamentos 2 e 3 foram avaliadas apenas as variáveis

de processo: “taxa de agitação” e “taxa de resfriamento”, com a alternância entre os impelidores do tipo âncora e pás inclinadas, enquanto no planejamento 4 foram estudadas as 8 variáveis relacionadas à composição de tensoativos que constituem as bases perolizantes.

As 8 respostas pré-estabelecidas foram avaliadas no planejamento 1, com o intuito de definir quais as análises com maior relevância para caracterizar as amostras produzidas. Na segunda etapa de testes o número de respostas foi otimizado com base nos dados obtidos na primeira etapa do projeto e considerando também o tempo disponível para a execução das análises, uma vez que houve atrasos no cronograma decorrentes da pandemia de COVID-19. Na Figura 17 é apresentada a lista de respostas que foram avaliadas em cada planejamento:

Figura 17– Número de respostas avaliadas para cada planejamento realizado.



Fonte: Autoria própria

5.4.1. Teor de Sólidos Totais

O teor de sólidos totais das amostras produzidas foi determinado utilizando uma balança de sólidos da marca Sartorius modelo MA35. A temperatura para realização do ensaio foi definida como sendo igual a 105°C, com base na metodologia descrita na Farmacopéia Brasileira (1988). Realizou-se testes preliminares para determinar o tempo necessário de análise para permitir a completa evaporação dos componentes voláteis, que foi definido em 60 min.

A análise de sólidos totais foi feita imediatamente após o envase da amostra para garantir a homogeneidade e evitar a alteração dos dados decorrente de possíveis perdas de voláteis por evaporação durante o tempo de armazenamento.

Para execução do teste utilizou-se uma massa de aproximadamente 1,000 g das amostras que foram pesadas diretamente em um prato de alumínio previamente tarado na balança de sólidos. Os resultados foram considerados como satisfatórios se apresentassem uma variação de $\pm 1,00\%$ em relação ao valor teórico esperado, pois este resultado tem por objetivo comprovar que as amostras obtidas apresentavam composição condizente com o proposto no planejamento experimental.

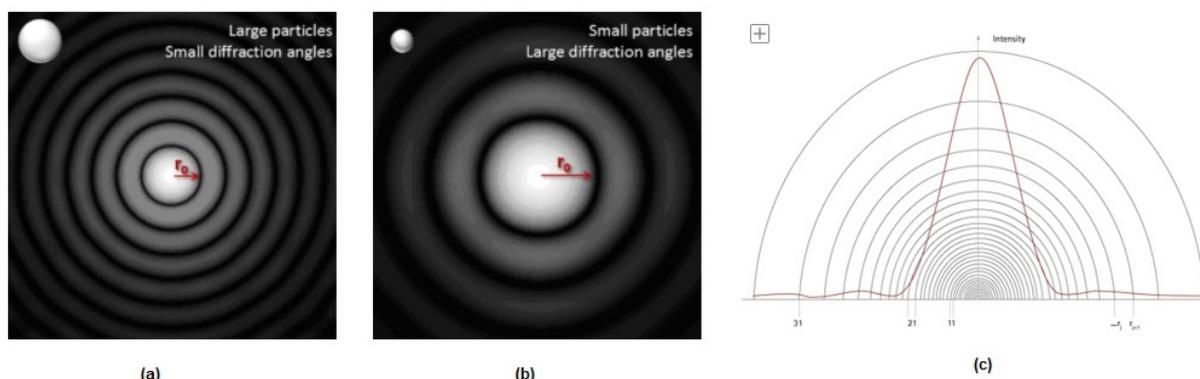
5.4.2. Microscopia Óptica

Para realizar a análise de microscopia óptica as amostras de base perolizante foram diluídas a 3% em água deionizada e uma gota desta solução foi colocada sob a superfície de uma lâmina e coberta por uma lamínula que foi selada. As lâminas foram analisadas em um microscópio confocal da marca Leica modelo DMI8 equipado com o software Las X, disponível no Laboratório Núcleo de Microscopia da UNIFESP – Diadema. Foi utilizada a objetiva de aumento de 20x sendo realizadas observações em campo claro (BF) sem *zoom* e com *zoom* de 3X. As imagens foram obtidas com o intuito de observar a morfologia e tamanho dos cristais produzidos em cada um dos planejamentos realizados para as diferentes condições de contorno avaliadas no projeto.

5.4.3. Tamanho de partícula

A análise do tamanho de partículas foi realizada no equipamento Mastersizer 3000 que utiliza a técnica de difração de laser. Para isso, o equipamento determina a intensidade da luz espalhada resultante da interação do feixe de laser com as partículas da amostra dispersa em uma solução aquosa, sendo que com base no padrão de espalhamento gerado é possível calcular a distribuição do tamanho das partículas, conforme representado na Figura 18.

Figura 18 - Técnica de difração de laser para determinação do tamanho de partícula.



Representação do invólucro formado pela incidência da luz laser em uma partícula pequena (a), em uma partícula grande (b) e, (c) exemplificação da transformação da medida em um gráfico de distribuição granulométrica.

Fonte: SYMPATEC, 2020.

As amostras foram previamente diluídas em água destilada na concentração de 5% e em seguida foram inseridas no equipamento, em uma quantidade que resulte no valor de obscurecência entre 5 e 12%, valor este que corresponde a faixa de número de partículas ideal para a realização da análise para o tamanho médio de partículas analisadas, sem que seja observado a o espalhamento múltiplo. O valor foi definido experimentalmente de acordo com as instruções do fabricante do equipamento (MALVERN, 2013).

O equipamento possui um sistema de homogeneização por agitação mecânica, que pode ser combinado ao uso do ultrassom para partículas de difícil dispersão em água. A amostra adequadamente diluída no solvente atravessa a região de medição da bancada óptica, local este em que um feixe de laser incide sobre as partículas. Vários detectores medem com precisão a intensidade da luz difundida pelas partículas para comprimentos de onda de luz vermelha e azul e por vários ângulos. O *software* analisa os dados em tempo real e fornece um gráfico com o resultado da média de cinco leituras, que deve apresentar a distribuição normal do tamanho das partículas que compõe a amostra.

O modelo óptico a ser utilizado é baseado na teoria de Mie, que consiste no modelo mais indicado para partículas que possuem dimensões inferiores a 50 μm (BONIATTI, 2013). Este modelo exige que sejam conhecidas as propriedades ópticas da amostra, e considerando as características do material em estudo serão utilizados os índices de refração de 1,333 para a água e 1,456 para a parte real e 0,1 para a

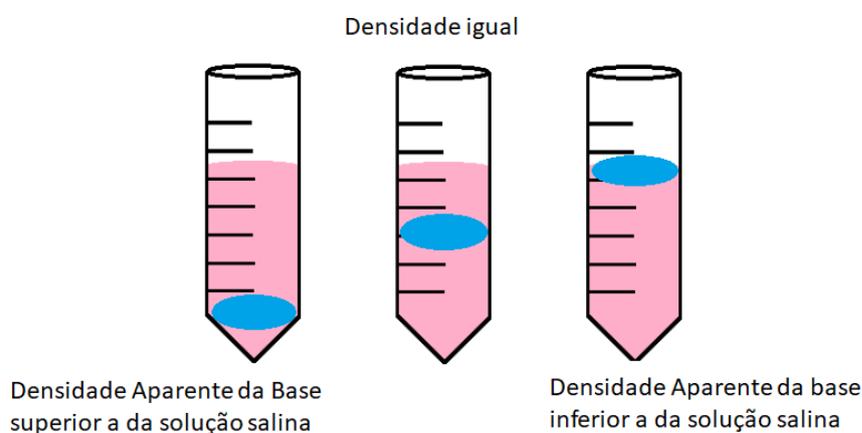
parte imaginária da amostra conforme descrito na metodologia utilizada por Bolzinger *et al.* (2007).

5.4.4. Densidade Aparente

A análise de densidade aparente foi realizada seguindo como referência a metodologia descrita por Ansmann *et al.* (1996). O método consistiu em preparar soluções de cloreto de sódio de densidades conhecidas e variadas, que foram utilizadas na diluição das amostras de bases perolizantes a uma concentração de 3%. Uma alíquota de 30 mL de cada uma destas soluções foi vertida em um tubo cônico de 50 mL, sendo estes tubos levados para uma centrífuga à uma taxa de rotação de 3000 RPM por um período de 30 min. Neste experimento foi utilizada uma centrífuga da marca Sigma modelo 2-16PK.

Este teste consiste em avaliar o comportamento das partículas de perolizantes nos tubos cônicos após o processo de centrifugação. Nos tubos em que a solução salina apresenta densidade superior à observada para os cristais do perolizante, estes permanecem sobrenadantes no topo dos tubos cônicos. Para as soluções salinas que apresentarem densidade inferior a densidade das partículas de perolizantes, é observada a deposição dos cristais no fundo do tubo cônico. Quando a solução de cloreto de sódio apresenta uma densidade equivalente à densidade das partículas de perolizante ocorre a distribuição homogênea das partículas por toda a proveta conforme ilustrado na Figura 19.

Figura 19 – Teste de densidade aparente.



Fonte: Autoria própria

Para facilitar a visualização da separação de fases no teste de densidade aparente, considerando que os cristais das bases perolizantes apresentam coloração branca, foram adicionadas às soluções salinas algumas gotas do corante ROUGE RUBIS W3004 (sol. 1% em água).

5.4.5. Teste de Formulação

O teste de formulação consiste em produzir amostras de xampu perolado utilizando as bases perolizantes obtidas experimentalmente. Este teste tem por objetivo avaliar o aspecto perolado fornecido pelos perolizantes produzidos e, também, identificar a influência que esta matéria-prima irá proporcionar na viscosidade final do xampu, uma vez que por possuir diferentes tensoativos em sua composição, as bases perolizantes podem aumentar ou reduzir a viscosidade das formulações.

Seguindo a recomendação de uso de perolizantes do mercado, foi utilizada uma dosagem de 3% em massa de cada uma das bases produzidas na fórmula do xampu proposto. Produziu-se um lote único de 12 kg de xampu conforme a fórmula descrita na Tabela 8, sem a adição do perolizante.

Tabela 8 - Fórmula proposta de xampu.

Fase	Componente	% m/m
A	Água	62,40
A	EDTA dissódico	0,05
B	Lauril éter sulfato de sódio 27%	25,00
B	Cocoamidopropil betaína 32%	5,00
B	Cocamida DEA 90%	3,00
C	Base Perolizante	3,00
D	Sol. 50% ácido cítrico	qsp
A	Cloreto de sódio P.A.	1,50
E	DMDM-Hidantoína 50%	1,00

Fonte: Autoria própria.

O lote foi dividido em 22 frações de 500 mL para posterior adição dos 3% de base perolizante, sendo 19 alíquotas destinadas à aplicação das bases perolizantes produzidas, 2 à base perolizante de mercado e outra permanecerá sem adição de perolizante para ser utilizada como referência do valor inicial de viscosidade.

5.4.5.1. Teste de viscosidade das amostras de xampu

No processo de fabricação de xampus a viscosidade consiste em um dos parâmetros mais importantes no controle da qualidade e o resultado desta análise deve ser mantido rigorosamente dentro de uma faixa pré-estabelecida. A viscosidade do xampu, além de ser diretamente relacionada com a percepção sensorial do cliente, precisa ser devidamente ajustada as características de uso e também da embalagem, para evitar possíveis vazamentos durante a estocagem ou entupimento de válvulas.

A análise de viscosidade é uma medida simples e direta que fornece dados sobre a resistência do fluido ao escoamento. As medidas de viscosidade podem ser realizadas utilizando-se viscosímetros rotacionais, que são equipamentos comumente encontrados em laboratórios de controle da qualidade e fornecem dados com repetibilidade e reprodutibilidade aceitável quando são definidas corretamente as condições de análise.

Cada uma das amostras de xampu de 500 g foi analisada em um viscosímetro rotacional da marca Brookfield modelo DV-II + Pro que mede a viscosidade do fluido a determinadas taxas de cisalhamento. As análises foram realizadas com o uso do spindle S63 e rotação de 12 RPM, sendo os parâmetros definidos de acordo com as orientações disponíveis no manual da BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES, INC. A temperatura para realização da análise foi fixada com as amostras estabilizadas a $(25,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$, valor este que representa a temperatura média registrada no Brasil (LUCAS GEIRINHAS *et al.*, 2018).

5.4.5.2. Teste de estabilidade acelerada

Em complemento aos testes de tamanho de partícula e de densidade aparente foi também realizado o teste de estabilidade acelerada dos xampus contendo as bases perolizantes produzidas em laboratório. O objetivo do teste em questão é fornecer informações que permitam prever a estabilidade do produto, prazo de validade e compatibilidade da formulação com a embalagem de armazenamento, sendo normalmente utilizado na fase de desenvolvimento de produtos cosméticos ou em casos em que há mudanças significativas nas matérias-primas utilizadas ou do processo de manufatura (ANVISA, 2005). Neste trabalho o estudo da estabilidade permite avaliar a capacidade dos cristais das bases perolizantes de se manterem em

suspensão ao longo do prazo de validade do produto formulado sem que ocorra separação de fases.

A estabilidade acelerada foi avaliada para as amostras de base perolizante que apresentaram efeito perolado satisfatório na avaliação visual. Para a execução do teste preparou-se as amostras de xampu segundo a fórmula descrita na Tabela 9.

Tabela 9 - Fórmula proposta de xampu.

Fase	Componente	% m/m
A	Água	62,40
A	EDTA dissódico	0,05
C	Lauril éter sulfato de sódio 27%	25,00
C	Cocoamidopropil betaína 32%	5,00
C	Cocamida DEA 90%	3,00
B	Base Perolizante	3,00
D	Sol. 50% ácido cítrico	qsp*
F	Cloreto de sódio	qsp**
E	DMDM-Hidantoína 50%	1,00

*Quantidade suficiente para obter pH igual a $(5,5 \pm 0,1)$

**Quantidade suficiente para atingir viscosidade igual à (8500 ± 100) cP a 25°C.

Fonte: Autoria própria.

A adição de cloreto de sódio foi realizada ao término do processo de produção das amostras para permitir o correto ajuste de viscosidade para a faixa desejada: (8500 ± 100) cP a 25°C.

Para cada amostra de base perolizante foi produzido um total de 500 mL de xampu que foi igualmente fracionado em frascos de 250 mL. Os frascos foram mantidos em freezer a 5°C e estufa a 45°C com temperatura controlada por um período de 12 semanas. Ao término do prazo estipulado as amostras foram avaliadas para verificar a ocorrência de alterações na aparência e separação de fases.

5.4.5.3. Avaliação visual

O teste de avaliação visual foi realizado por um grupo não treinado de 256 pessoas constituído por voluntários que assinaram o termo de consentimento livre e esclarecido conforme a Resolução 196/96 do Ministério da Saúde, sendo o processo previamente submetido e aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa da UNIFESP (Parecer N° 28366080120 UNIFESP/HSP).

O objetivo desta avaliação foi de proporcionar ao observador a

possibilidade de comparar o efeito perolado obtido por diferentes amostras de bases perolizantes, incluindo produtos comerciais e amostras produzidas em laboratório.

Os voluntários receberam um *link* para acesso ao formulário contendo 6 perguntas de múltipla escolha, sendo o mesmo projetado para que as perguntas fossem apresentadas individualmente ao avaliador evitando assim a comparação entre as imagens de perguntas distintas.

Como a utilização de uma ferramenta *online* inviabiliza a possibilidade de contato direto com os participantes para explicar os fundamentos do teste e esclarecer dúvidas, foi incluído um texto introdutório contendo informações sobre o projeto, endereço eletrônico para contato, definições e exemplos sobre o tema em estudo para fornecer aos participantes os dados básicos necessários para a compreensão das perguntas.

Dentre as seis perguntas presentes no questionário uma tinha por objetivo identificar a preferência do avaliador por xampus que apresentam a aparência perolada/opaca ou transparente e as outras cinco perguntas apresentavam uma imagem contendo três amostras distintas de xampu perolado para que o avaliador as classificasse em ordem crescente de acordo com a intensidade do efeito perolado observado. O questionário aplicado na avaliação visual encontra-se no ANEXO B.

As imagens foram registradas utilizando um Iphone 12 no modo foto e uma cabine de luz da marca GTI MiniMatcher modelo MM 2e. Para preparar as amostras de xampu adotou-se a mesma fórmula descrita na Tabela 09 utilizando-se amostras de bases perolizantes produzidas nos planejamentos e as amostras de referência D e M. Foram incluídas no teste apenas as amostras experimentais que apresentaram resultados satisfatórios para os parâmetros avaliados. Em vidros de relógio de 10 cm de diâmetro adicionou-se 6 mL das amostras de xampu em movimento circular.

A escala usada para classificação das amostras foi definida como: “MENOS perolado”, “INTERMEDIÁRIO” e “MAIS perolado”.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Conforme descrito anteriormente no item 5.2 e ilustrado na Figura 13, a execução dos experimentos foi dividida em duas etapas.

Os resultados e discussões específicos de cada etapa do projeto serão apresentados separadamente em dois blocos denominados: Etapa 1 e Etapa 2. Apenas o teste de avaliação visual, que foi realizado de forma singular para todos os planejamentos será apresentado em um único item ao fim do capítulo.

A avaliação estatística dos dados foi realizada com diferentes níveis de significância ajustando-se as necessidades de cada conjunto de dados.

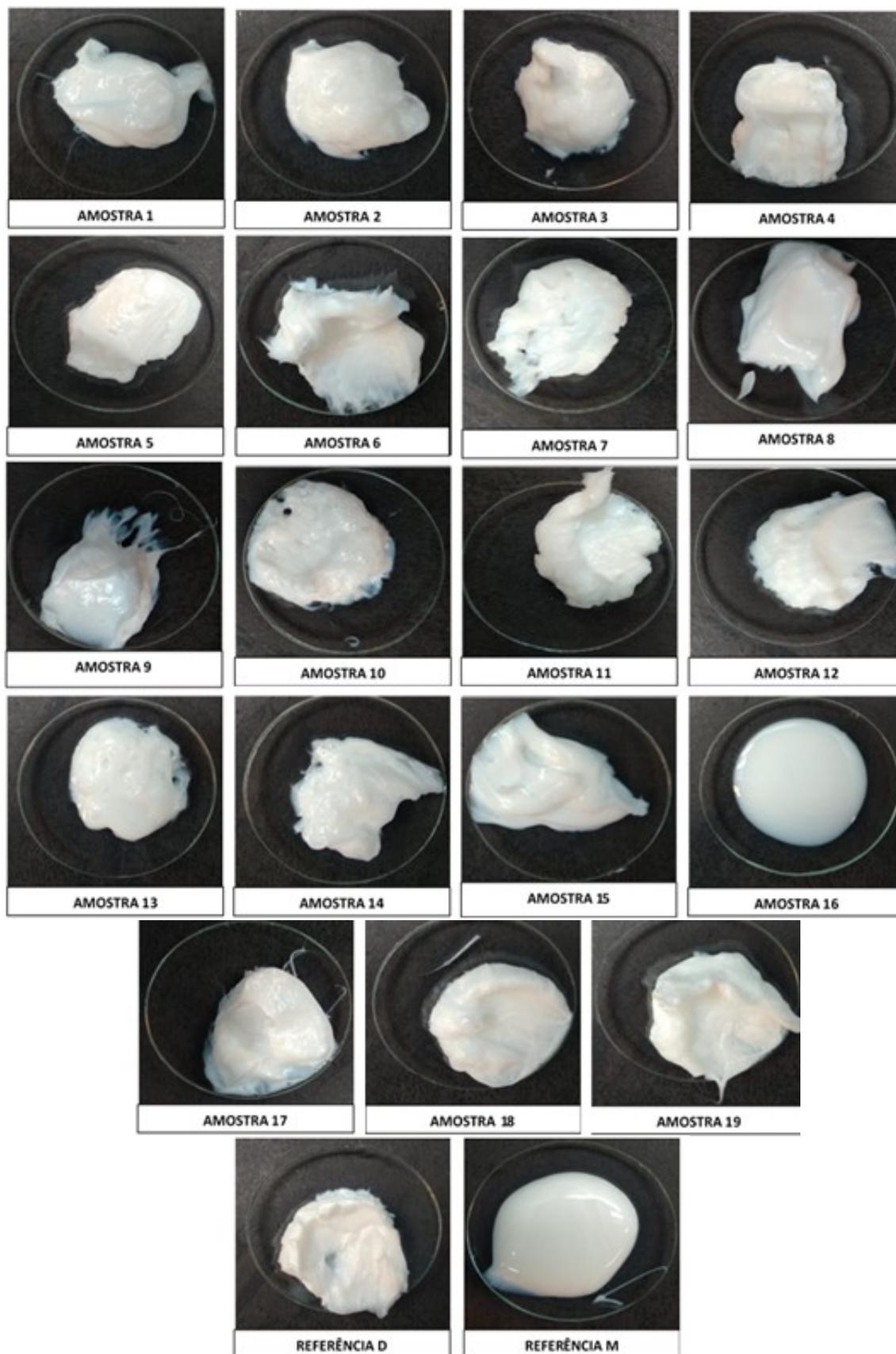
6.1. ETAPA 1

No PLANEJAMENTO 1 a composição das bases perolizantes e as condições de processo de cada ensaio foram definidas por meio do planejamento experimental de Plackett-Burman sendo fixado apenas o tipo de impelidor utilizado, que neste caso consistiu no impelidor de pás inclinadas. Na primeira etapa do projeto o objetivo era identificar dentre as variáveis estudadas quais seriam responsáveis por impactar de forma estatisticamente significativa nas respostas avaliadas.

6.1.1. Preparo das amostras de base perolizante

Os 19 ensaios determinados pelo modelo experimental de Plackett-Burman para 11 variáveis e 3 pontos centrais foram executados em ordem aleatória respeitando os limites pré-definidos para cada parâmetro avaliado. O processo foi realizado em 3 dias distintos, com uma amostra do ponto central sendo produzida em cada dia para avaliar a repetibilidade do processo. As amostras obtidas apresentaram consistência variando de pasta de alta viscosidade (amostra 11) a um líquido fluido (amostra 16) conforme ilustrado na Figura 20.

Figura 20 – Fotografia das amostras de Base Perolizante do planejamento 1.



Fonte: Autoria própria.

As saídas do reator foram mantidas devidamente fechadas, para evitar a perda de água por evaporação durante o processo, o que poderia alterar a composição proposta pelo delineamento experimental.

Durante a produção das amostras de base perolizante observou-se que a viscosidade do produto influenciou diretamente no processo de transferência de calor. Para as amostras que apresentaram maior viscosidade aparente, e conseqüentemente maior teor de sólidos, não foi possível atingir a taxa de resfriamento proposta para o parâmetro superior, que era de 10°C/min, mesmo reduzindo a temperatura do fluido de arrefecimento bruscamente para uma temperatura de aproximadamente -5°C. Nestes casos a taxa de resfriamento variou entre 7°C/min para as amostras 3, 8 e 9 e 8°C/min nas amostras 4, 6 e 12. A taxa de resfriamento proposta para o limite inferior, 1°C/min foi obtida de forma padronizada para todas as amostras, independente da consistência.

Com exceção da amostra 16, que apresentou separação de fases, todas as outras apresentaram características visuais compatíveis com as bases perolizantes de mercado.

6.1.2. Teor de Sólidos Totais

Os resultados encontrados para a análise de sólidos totais foram condizentes com o valor teórico previsto, apresentando um desvio máximo dentro da faixa de aceite, como pode ser observado na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados da análise de Sólidos Totais das amostras de base perolizante do Planejamento 1.

Amostra	Sólidos Totais Teórico (%)	Sólidos Totais Experimental (%)	Varição entre Valor Teórico e Experimental	Proporção (EGDS+EGMS) / tensoativo
1	34,55	34,37	0,18	0,77
2	32,30	32,00	0,30	0,87
3	37,65	37,42	0,23	1,26
4	41,30	41,15	0,15	1,70
5	41,05	41,16	-0,11	1,73
6	43,05	43,34	-0,29	1,52
7	38,40	38,24	0,16	1,09
8	39,40	39,37	0,03	1,14
9	38,65	38,47	0,18	1,07
10	41,90	41,72	0,18	1,00
11	47,80	47,64	0,16	1,19
12	40,90	41,03	-0,13	0,96
13	36,55	36,60	-0,05	0,70
14	39,65	39,42	0,23	1,13
15	36,65	36,74	-0,09	1,20
16	25,80	25,65	0,15	1,39
17 (C)	38,48	38,37	0,11	1,14
18 (C)	38,48	38,39	0,09	1,14
19 (C)	38,48	38,42	0,05	1,14
Ref. D	N.A.	44,87	N.A.	N.A.
Ref. M	N.A.	29,52	N.A.	N.A.

Fonte: Autoria própria.

Os dados obtidos indicam que o processo proposto para a produção das bases perolizantes apresentou boa repetibilidade em relação ao teor de sólidos totais, baseado nos resultados dos pontos centrais, além de ser eficaz na manutenção do teor de água no produto.

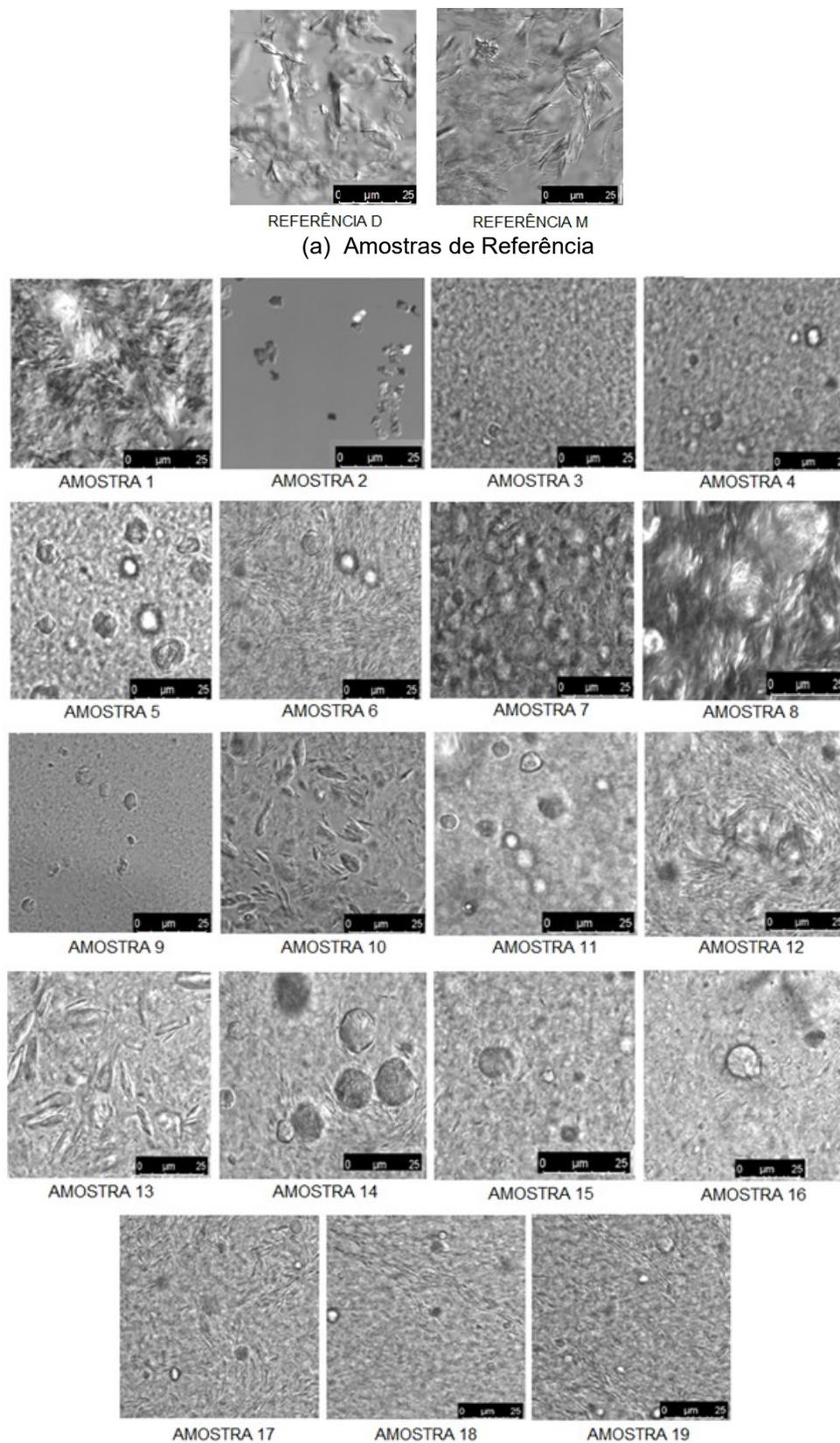
A amostra 16 não formou uma base perolizante completamente homogênea, mesmo não sendo constituída pela maior proporção de EGMS/EGDS por teor de tensoativo dentre os testes propostos. Isto pode ser um indicativo de que a proporção de tensoativos deve ser superior à trabalhada quando se usa o lauril éter sulfato de sódio como único emulsionante, e ainda que o lauril éter sulfato de sódio isoladamente apresenta menor capacidade de emulsionar o EGMS+EGDS quando comparado a este em combinação com outros tensoativos.

Outra informação válida que se pode obter destes dados, é que foi possível obter amostra de base perolizante com até 47,8% de sólidos totais, aproximadamente 3% a mais de sólidos quando comparado a amostra de referência D. A proposta do projeto consistia em trabalhar com bases altamente concentradas em relação ao teor de sólidos totais, visto que o mercado consumidor tem buscado por matérias-primas que apresentem características sustentáveis, que sejam obtidas por um processo que favoreça a redução no consumo de água e energia, e permitam otimizar o transporte e armazenamento. Essas características estão diretamente relacionadas a pegada de carbono envolvida no processo de obtenção do material, que indica a quantidade de gases do efeito estufa emitidos para produzir e transportar uma determinada matéria-prima até o consumidor intermediário ou pontos de venda. Considerando que no Brasil o transporte de cargas é realizado majoritariamente por vias terrestres, o consumo de combustíveis fósseis se torna o impacto negativo mais expressivo neste cálculo, o que faz com que o desenvolvimento de produtos concentrados assumam uma grande importância para contribuir com as questões ambientais.

6.1.3. Avaliação por microscopia óptica

As imagens obtidas por microscopia óptica para as mostras produzidas no planejamento 1 e para as amostras de referência estão apresentadas na Figura 21.

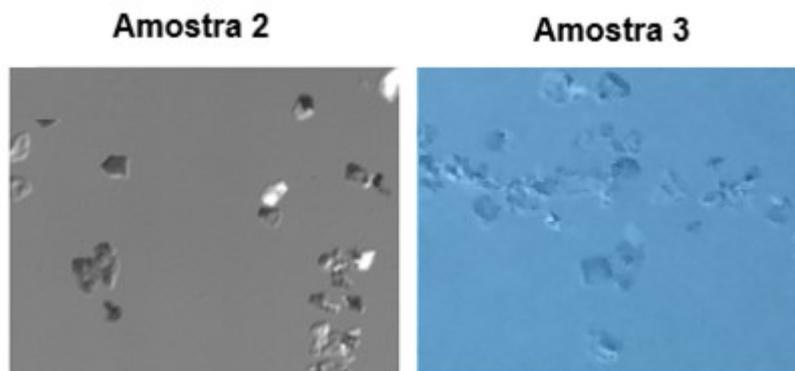
Figura 21 – Imagens dos cristais presentes nas bases perolizantes obtidas por microscopia óptica em campo claro (*software* Las X) aumento de 20X e zoom de 3X.



Fonte: Autoria própria.

Como já era esperado para cristais oriundos de compostos orgânicos, a maior parte das amostras apresentaram cristais em formato de agulha, que em alguns casos, se agruparam para formar estruturas maiores. As amostras 2 e 3 foram as únicas a apresentarem cristais quadrados, como pode ser visto na Figura 22:

Figura 22 – Imagens dos cristais das amostras que apresentaram cristais quadrados.

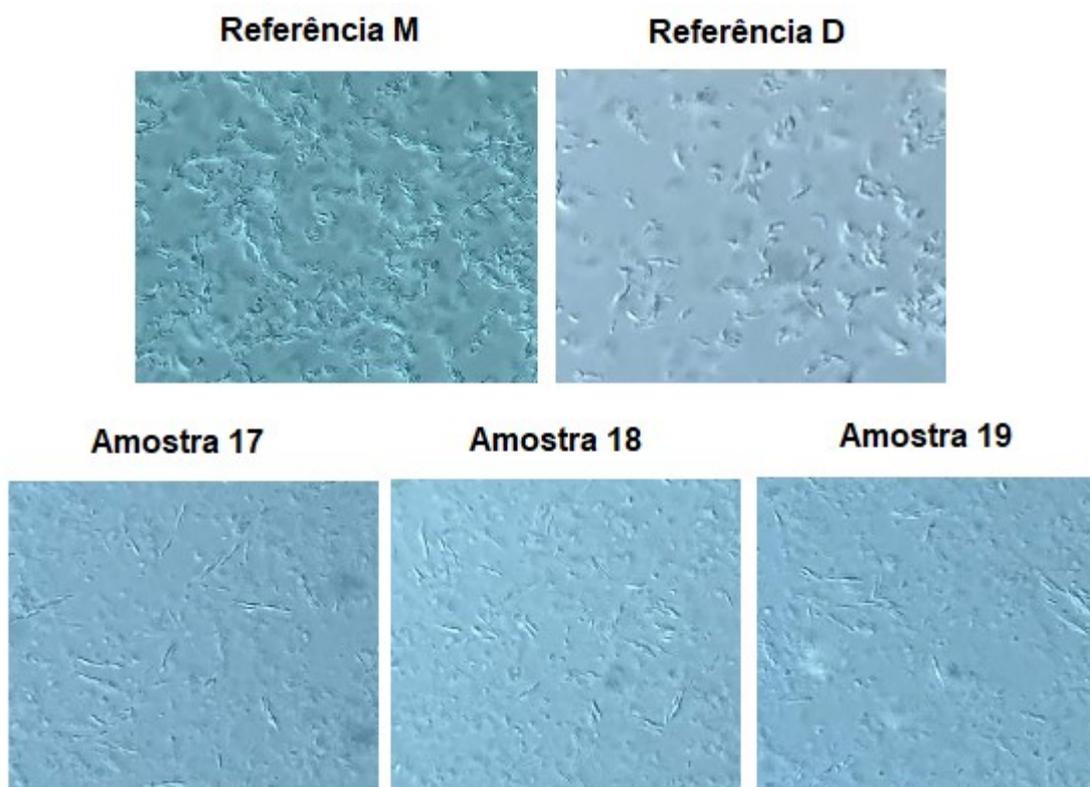


Fonte: Autoria própria.

Ao avaliar as condições de produção das amostras 2 e 3 é possível identificar similaridade para os parâmetros: Taxa de resfriamento (+1 | 10°C/min), Taxa de agitação (+1 | 300 RPM), Monoestearato de etilenoglicol (-1 | 6%), Álcool laurílico etoxilado POE-8 HLB 13,3 (-1 | 0%), Lauril sulfato de amônio (-1 | 0%) e Cocamida MEA (+1 | 2,5%), sendo esta combinação de variáveis não observada para outras amostras.

As amostras 17, 18 e 19, que consistem nos pontos centrais do planejamento e possuem em sua composição a presença de todos os tensoativos avaliados simultaneamente, apresentaram cristais em formato de agulha e não foi observada a formação de qualquer tipo de aglomerado. As amostras em questão foram as que mais se aproximaram das referências M e D, diferindo apenas nas dimensões como pode ser visualizado na Figura 23.

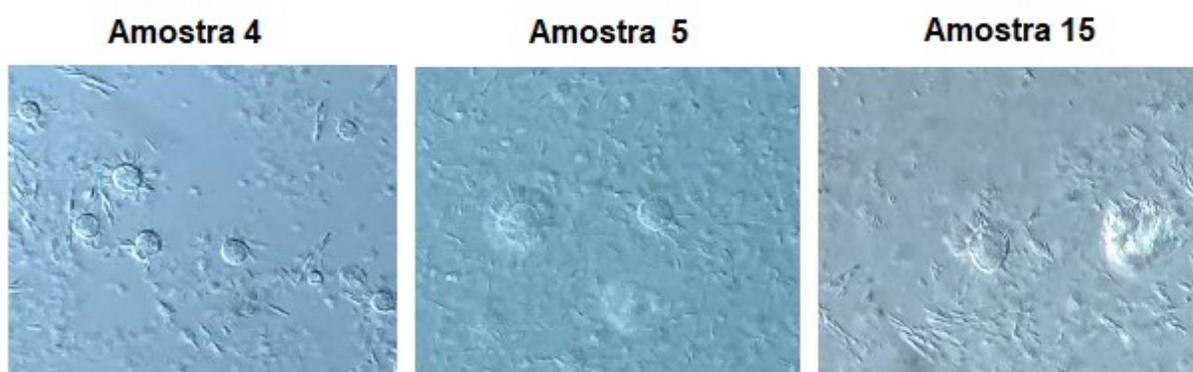
Figura 23 – Imagens dos cristais das amostras que apresentaram cristais em formato de agulha sem a formação de aglomerados.



Fonte: Autoria própria.

Para as amostras 4, 5 e 15 observou-se cristais com o formato de agulhas, combinados com aglomerados esféricos como pode ser observado na Figura 24. Apesar das semelhanças na morfologia dos cristais, essas amostras apresentaram apenas as variáveis Álcool linear etoxilado POE-3 (HLB 8,7) (-1 | 0%) e monoestearato de etilenoglicol em (+1 | 11%) em comum.

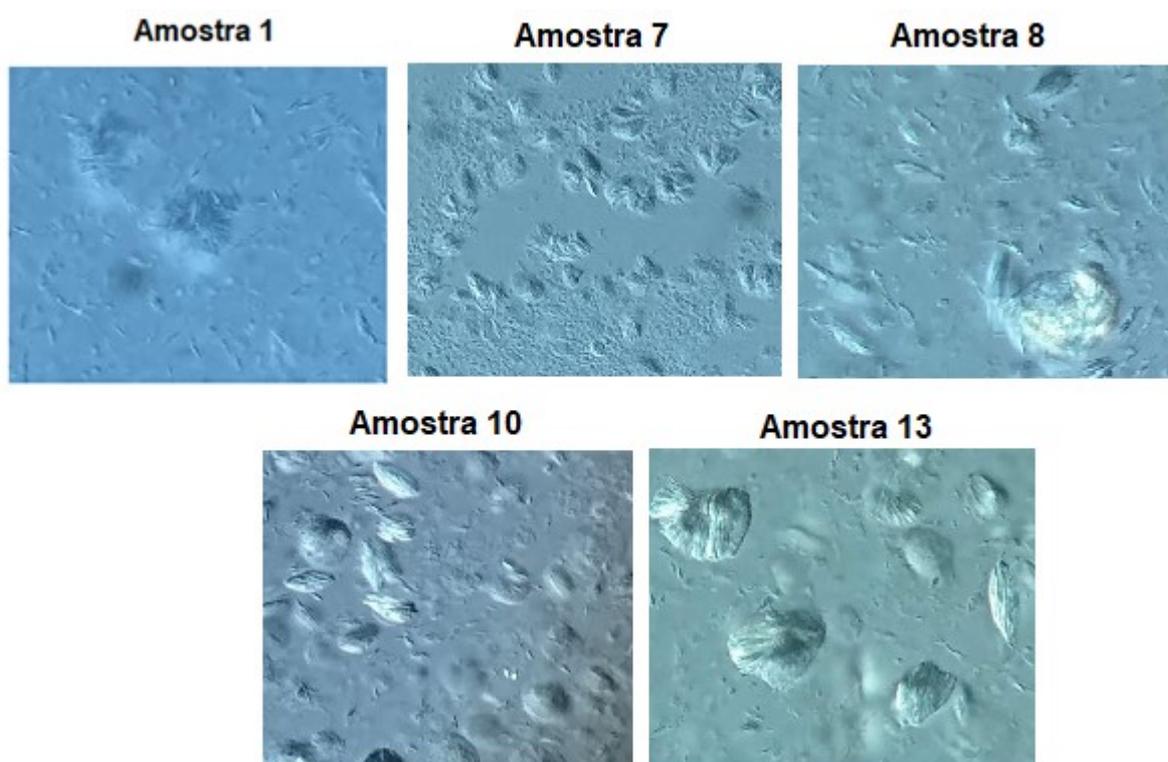
Figura 24 – Imagens dos cristais das amostras que apresentaram cristais em formato de agulha e aglomerados esféricos.



Fonte: Autoria própria.

As amostras 1, 7, 8, 10 e 13 apresentaram cristais com morfologia de agulhas combinadas a aglomerados amorfos, como pode ser visualizado na Figura 25. As amostras em questão foram produzidas sob as mesmas condições para o parâmetro álcool laurílico etoxilado POE-8 HLB 13,3 em (+1 | 2%) e observou-se a predominância da taxa de resfriamento em (-1 | 1°C/min) e agitação em (+1 | 300RPM), monoestearato de etilenoglicol em (-1 | 6%) e lauril sulfato de amônio em (+1 | 7,5%).

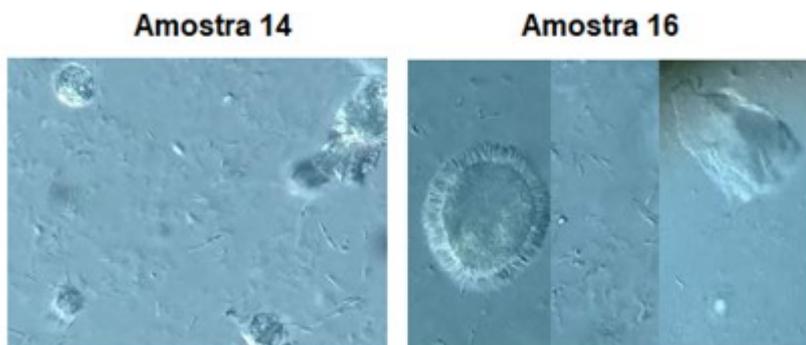
Figura 25 – Imagens dos cristais das amostras que apresentaram cristais em formato de agulha e aglomerados amorfos.



Fonte: Autoria própria.

As amostras 14 e 16 apesar de apresentarem cristais em formato de agulha também eram formadas por aglomerados e cristais amorfos, conforme ilustrado na Figura 26. Essas duas amostras tinham em comum vários parâmetros concentrados em (-1), sendo eles: Taxa de agitação (100 RPM) e resfriamento (1°C/min), monoestearato de etilenoglicol (6%), Álcool laurílico etoxilado POE-8 HLB 13,3 (0%), Lauril sulfato de amônio (0%) e Cocamida MEA (0%).

Figura 26 – Imagens dos cristais das amostras que apresentaram cristais em formato de agulha, aglomerados e cristais amorfos.

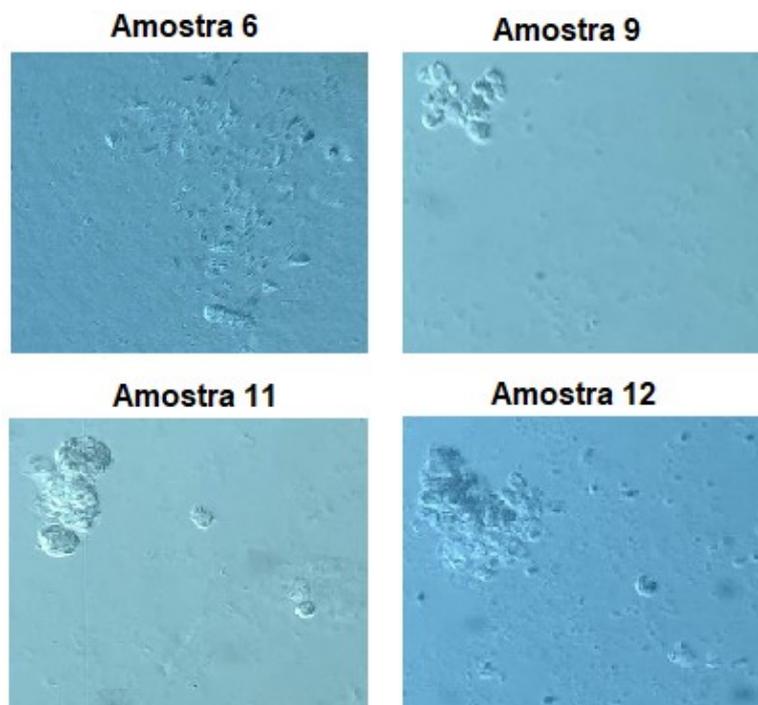


Fonte: Autoria própria.

A presença de cristais com diferentes morfologias e grandes dimensões na amostra 16 corrobora o fato de ter sido observada a separação de fases no produto e também a não obtenção do efeito perolado quando a amostra em questão foi utilizada na produção de xampus. Este resultado indica que o lauril éter sulfato de sódio isoladamente não atua como um tensoativo eficaz para promover a emulsão do mono e diestearato de etilenoglicol em água, visto que este apresenta boa interação com a água, mas não possui interação eficaz com a fase oleosa. Desta forma, se faz necessária a presença de outro tensoativo de menor polaridade para suprir essa deficiência no sistema de emulsão.

As amostras 6, 9, 11 e 12 apresentaram cristais amorfos, conforme ilustrado na Figura 27. Avaliando as variáveis de produção destas amostras foi possível identificar apenas o parâmetro monoestearato de etilenoglicol (+1 | 11%) em comum, sendo também observada a predominância dos parâmetros Taxa de resfriamento em (+1 | 10°C/min), Taxa de agitação em (-1 | 100 RPM), Álcool linear etoxilado POE-3 de HLB 8,7 em (+1 | 2%) e Cocoamidopropil betaína em (+1 | 7,5%).

Figura 27– Imagens dos cristais das amostras que apresentaram cristais amorfos.



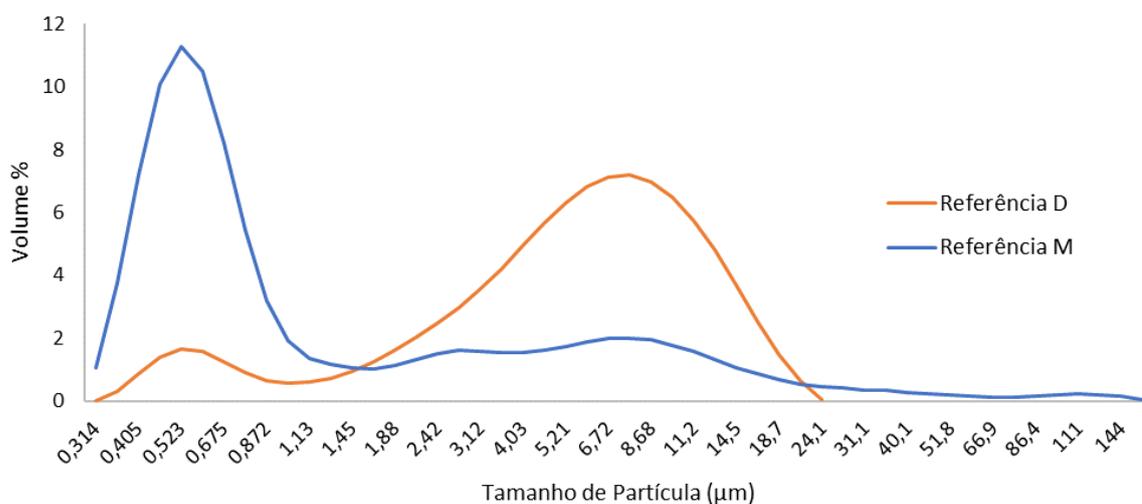
Fonte: Autoria própria.

Imagens complementares dos cristais presentes nas bases perolizantes do planejamento 1 e amostras comerciais estão disponíveis no apêndice A.

6.2. Tamanho de Partícula

A análise de tamanho de partícula foi realizada para as 19 amostras produzidas e também para as duas amostras comerciais de dois fabricantes distintos, que foram identificadas como D e M. Os produtos de mercado apresentaram partículas de tamanho variando entre 0,40 a 27,4 μm para a amostra D e 0,32 a 163 μm para a amostra M, sendo que ambas apresentaram distribuição polidispersa, como pode ser visualizado na Figura 28.

Figura 28 - Distribuição do tamanho de partículas das amostras de bases perolizantes comerciais.



Fonte: Autoria própria.

O resultado observado para as amostras D e M pode ser considerado um indicativo da dificuldade em manter condições ideais de processo para a obtenção de partículas monodispersas, mesmo para produtos disponíveis no mercado. Era esperado que as amostras de mercado apresentassem distribuição monodispersa para o tamanho de partículas, o que indicaria um processo produtivo controlado e boa estabilidade da base quando aplicada em formulações de xampus e sabonetes líquidos.

Apesar de apresentarem características de polidispersão, o tamanho médio das partículas da amostra D variou dentro de uma faixa restrita, sendo necessário avaliar os dados de estabilidade acelerada para confirmar se a variação observada pode ou não resultar em instabilidade dos produtos formulados.

As amostras produzidas em laboratório apresentaram partículas com as mais variadas dimensões e com distribuição poli e monodispersa. Dentre as 19 amostras obtidas 9 apresentaram tamanho de partícula máximo inferior a 50 µm, enquanto as 10 amostras restantes apresentaram tamanho de partícula máximo superior a 100 µm. O valor máximo atingido foi de 666 µm na amostra 16. Os principais dados numéricos obtidos por meio da análise de tamanho de partícula estão apresentados na Tabela 11.

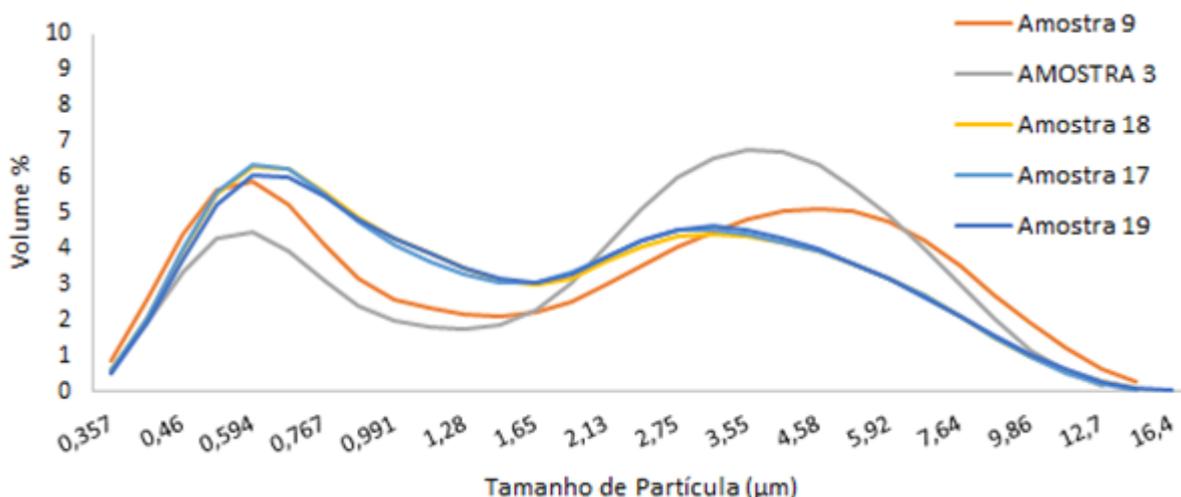
Tabela 11 – Resultados da análise de Tamanho de Partícula do Planejamento 1.

Amostra	Uniformidade	DV10 (μm)	DV50 (μm)	DV90 (μm)	Menor partícula (μm)	Maior Partícula (μm)	Partícula predominante - Maior Volume % (μm)	Média Ponderada (μm)
1	1,360	1,440	11,000	50,50	0,405	144,0	9,860	18,456
2	4,195	0,572	2,300	14,50	0,357	186,0	5,480	9,990
3	0,669	0,591	2,990	6,92	0,357	12,7	3,550	3,172
4	0,700	2,490	8,640	20,70	0,405	111,0	11,200	9,954
5	0,583	1,930	5,790	12,90	0,405	21,2	6,720	6,273
6	1,263	0,624	4,120	12,50	0,357	186,0	5,920	6,435
7	0,476	2,900	6,760	13,30	0,594	24,1	6,720	7,057
8	0,839	2,830	8,640	26,30	0,460	127,0	6,720	11,312
9	0,929	0,549	2,530	7,69	0,357	14,5	0,594	3,163
10	0,568	3,290	6,850	13,90	0,523	144,0	6,720	7,923
11	2,865	2,160	10,900	111,00	0,357	310,0	6,720	34,220
12	0,982	1,030	6,330	15,90	0,405	163,0	7,640	8,807
13	0,442	4,500	9,830	18,50	0,523	35,3	9,860	10,104
14	0,869	0,626	8,800	23,80	0,357	45,6	14,500	9,862
15	1,170	0,864	10,300	39,10	0,357	127,0	24,100	15,212
16	0,821	14,600	74,000	205,00	0,405	666,0	98,100	90,590
17	1,055	0,565	1,710	6,24	0,357	14,5	0,594	2,499
18	1,092	0,566	1,660	6,26	0,357	14,5	0,594	2,500
19	1,043	0,574	1,750	6,29	0,357	16,4	0,594	2,544
D	0,592	1,580	7,180	15,70	0,357	27,4	8,680	7,570
M	5,934	0,444	0,743	10,90	0,314	163,0	0,523	4,210

Fonte: Autoria própria.

Avaliando os dados foi possível dividir os resultados em 5 grupos distintos. O grupo 1 é constituído pelas amostras 3, 9, 17, 18 e 19 que apresentaram partículas distribuídas abaixo de 16 μm com dois pontos de máximo. Desta forma, as amostras 3 e 9 se comportaram de forma similar aos observados para os pontos centrais, como pode ser visto na Figura 29. Avaliando os parâmetros utilizados na produção das amostras 3 e 9 é possível identificar similaridade para: taxa de resfriamento (+1 | 10°C/min), taxa de agitação (+1 | 300 RPM), álcool laurílico etoxilado POE-8 de HLB 13,3 (-1 | 0%) e lauril éter sulfato de sódio (+1 | 45%).

Figura 29 – Distribuição do tamanho de partículas de amostras similares – Grupo 1.

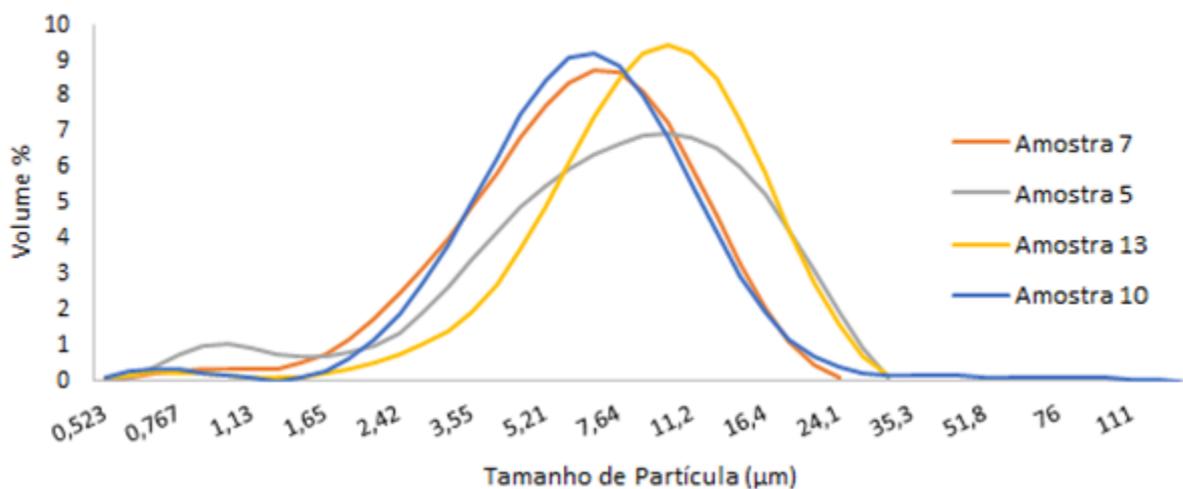


Fonte: Autoria própria

Era esperado que o aumento na taxa de cisalhamento favorecesse a redução do tamanho das partículas, conforme descrito por Becker (2011), e que altas taxas de resfriamento contribuíssem para o aumento das partículas o que não foi observado neste grupo, visto que as amostras 3 e 9 se assimilaram às amostras do ponto central. Esse resultado corrobora o fato de não ter sido obtida a taxa de resfriamento proposto para (+1), que era de 10°C/min, de forma que as amostras 3 e 9 apresentaram características semelhantes às observadas para as amostras obtidas com taxa de resfriamento de 5,5°C/min. Não é possível identificar como os tensoativos influenciaram nos resultados, visto que não há variáveis similares para todas as amostras que compõe o grupo.

O grupo 2 é constituído pelas amostras 5, 7, 13 e 10 que apresentaram partículas concentradas entre 1,6 e 35 μm contendo apenas um ponto de máximo, conforme ilustrado na Figura 30. Para este grupo houve similaridade nos parâmetros taxa de resfriamento (-1 | 1°C/min), taxa de agitação (+1 | 300 RPM) e álcool laurílico etoxilado POE-8 (HLB 13,3) (+1 | 2%).

Figura 30 – Distribuição do tamanho de partículas de amostras similares – Grupo 2.



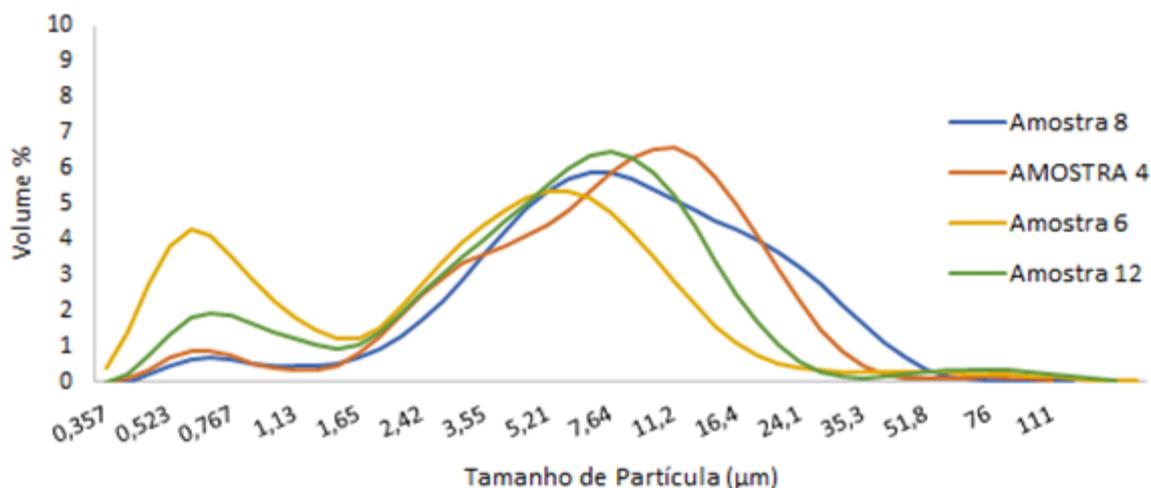
Fonte: Autoria própria

O grupo em questão foi o que apresentou amostras com distribuição de partículas mais próximo do desejado: monodispersas, em uma faixa de dimensão estreita e abaixo de 35,3 μm . A presença do álcool laurílico etoxilado POE-8 (HLB 13,3) em combinação com as demais variáveis pode ter contribuído para o resultado observado, mas não aparenta ser um fator determinante, visto que a presença deste em outras amostras resultou em amostras com perfil de partículas distinto do observado para este grupo.

Para os grupos 3, 4 e 5, não foi possível identificar uma correlação clara entre os resultados e as variáveis em estudo, mesmo para amostras que apresentaram distribuição de partículas com perfil similares.

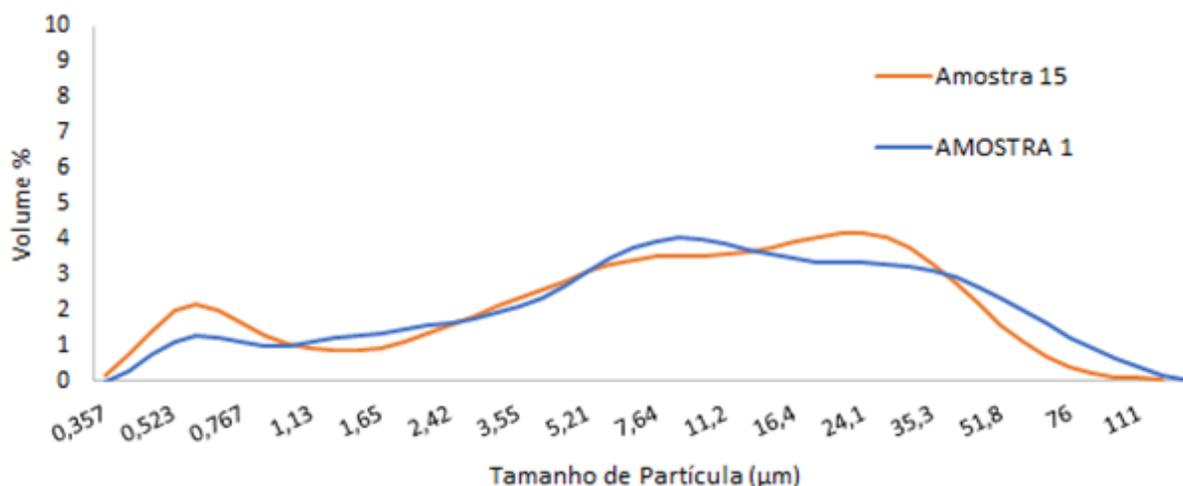
No grupo 3, assim como observado no grupo 1 as amostras apresentaram dois picos de máximos, mas diferiram no tamanho das partículas, que neste caso estavam distribuídas entre 0,36 e 58,9 μm . Neste grupo estavam presentes as amostras 4, 6, 8 e 12 conforme pode ser visualizado na Figura 31. Para o grupo em questão apenas a variável taxa de resfriamento (+1 | 10°C/min) foi idêntico para todas as amostras, mas pode-se citar a predominância dos parâmetros taxa de agitação em (-1 | 100 RPM), EGDS em (+1 | 15%), EGMS em (+1 | 11%), álcool láurico etoxilado de HLB 13,3 em (+1 | 2%) e cocoamidopropil betaína em (-1 | 0%).

Figura 31 – Distribuição do tamanho de partículas de amostras similares – Grupo 3.



O grupo 4 é constituído pelas amostras 1 e 15 que apresentaram partículas distribuídas entre 0,36 e 127 μm sem ponto de máximo bem definido, conforme ilustrado na Figura 32. Essas amostras apresentaram similaridade para as variáveis taxa de agitação em (-1 | 100 RPM), EGDS em (-1 | 9%), álcool linear etoxilado de HLB 8,7 em (-1 | 0%) e lauril sulfato de amônio em (+1 | 7,5%).

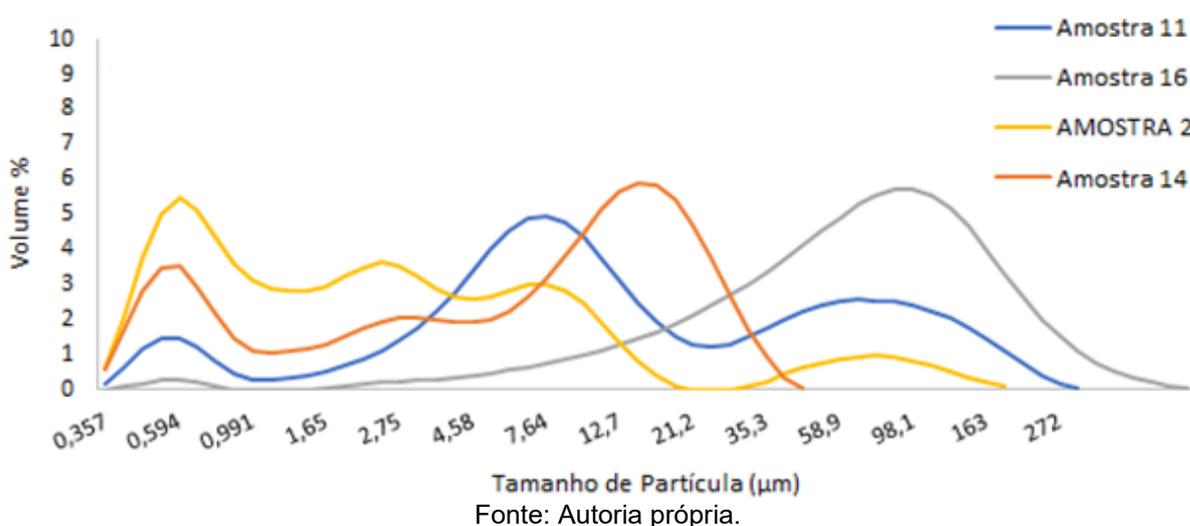
Figura 32 – Distribuição do tamanho de partículas de amostras similares – Grupo 4.



As amostras 2, 11, 14 e 16 presentes no grupo 5 foram as que não apresentaram similaridade com os grupos anteriores nem com nenhuma outra amostra do planejamento 1. Este grupo apresentou resultados polidispersos, com um ou mais pontos de máximos e partículas que variaram entre 0,36 e 45,6 μm na amostra com menor tamanho de partícula e entre 0,4 e 666 μm na amostra com maior tamanho

de partícula como pode ser observado na Figura 33. Neste grupo de amostras não houve 100% de similaridade entre as amostras para nenhuma das variáveis, mas observou-se a predominância dos parâmetros taxa de resfriamento em (-1 | 1°C/min), taxa de agitação (-1 | 100 RPM), EGMS (-1 | 6%), lauril éter sulfato de sódio em (-1 | 40%), lauril sulfato de amônio em (-1 | 0%), álcool láurico etoxilado HLB 13,3 em (-1 | 0%) e cocoamidopropil betaína em (+1 | 7,5%) e álcool linear etoxilado de HLB 8,7 em (+1 | 2%).

Figura 33 – Distribuição do tamanho de partículas de amostras similares – Grupo 5.



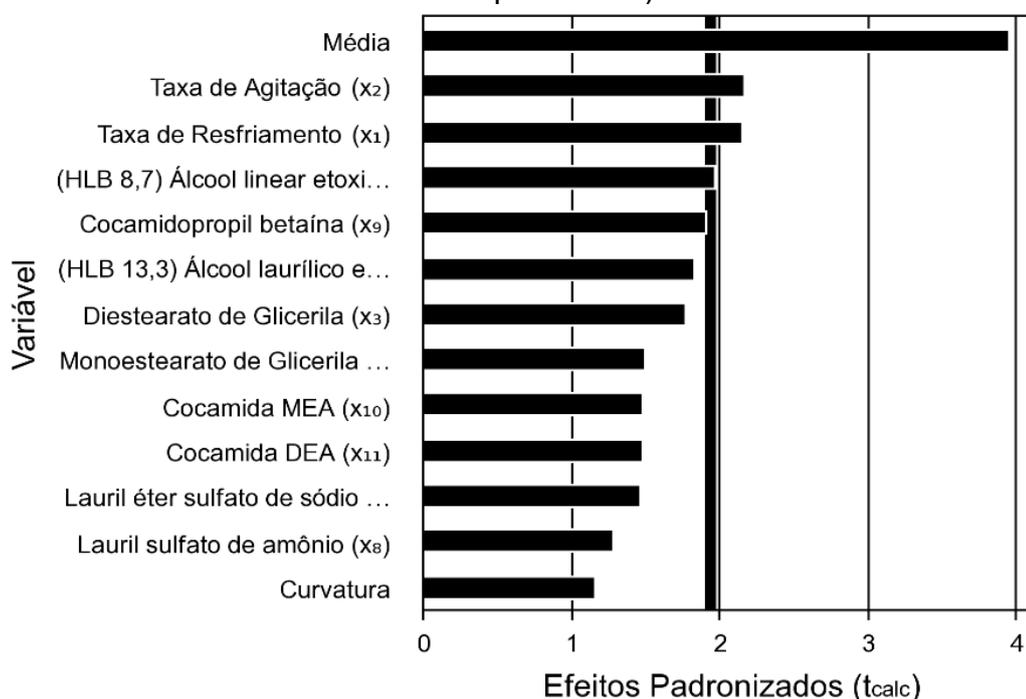
Ao analisar estatisticamente o tamanho de partícula predominante em cada uma das amostras, foi possível concluir que os componentes álcool linear etoxilado POE-3, cocoamidopropil betaína e as taxas de resfriamento e agitação foram variáveis estatisticamente significantes para um nível de significância de 10%, como pode ser observado pelos cálculos de efeito apresentados na Tabela 12 e Figura 34.

Tabela 12 – Efeito das variáveis no Tamanho de Partícula predominante (Maior volume percentual).

Nome	Efeito	Erro Padrão	t calculado	p-valor
Média	14,025	3,465	4,048	0,0067
Curvatura	-26,862	17,441	-1,540	0,1744
Taxa de Resfriamento	-15,310	6,930	-2,209	0,0692
Taxa de Agitação	-15,340	6,930	-2,213	0,0688
Diestearato de Etilenoglicol	-12,538	6,930	-1,809	0,1204
Monoestearato de Etilenoglicol	-10,647	6,930	-1,536	0,1754
Álcool laurílico etoxilado, POE-8 (HLB 13,3)	-13,011	6,930	-1,877	0,1096
Álcool linear etoxilado POE-3 (HLB 8,7)	-13,922	6,930	-2,009	0,0913
Lauril éter sulfato de sódio 30	-10,414	6,930	-1,503	0,1836
Lauril sulfato de amônio	-9,107	6,930	-1,314	0,2368
Cocoamidopropil betaína	-13,492	6,930	-1,947	0,0995
Cocamida MEA	-10,553	6,930	-1,523	0,1787
Cocamida DEA	-10,538	6,930	-1,521	0,1792

Fonte: Autoria própria.

Figura 34 - Gráfico de Pareto para o Tamanho de Partícula predominante (Maior volume percentual).



Fonte: Autoria própria.

Além dos parâmetros já citados, a variável álcool laurílico etoxilado apresentou p-valor igual a 0,1096, resultado muito próximo da faixa de corte da significância estatística de 10%. Este valor indica que é necessário ter atenção a este parâmetro antes de desconsiderar o efeito do mesmo.

A taxa de agitação e de resfriamento são conhecidamente variáveis de grande impacto no processo de formação de bases perolizantes, mas não foi possível observar efeito estatisticamente significativo quando analisada a média ponderada do tamanho de partícula das amostras produzidas, como pode ser visualizado na Tabela 13 e Figura 35.

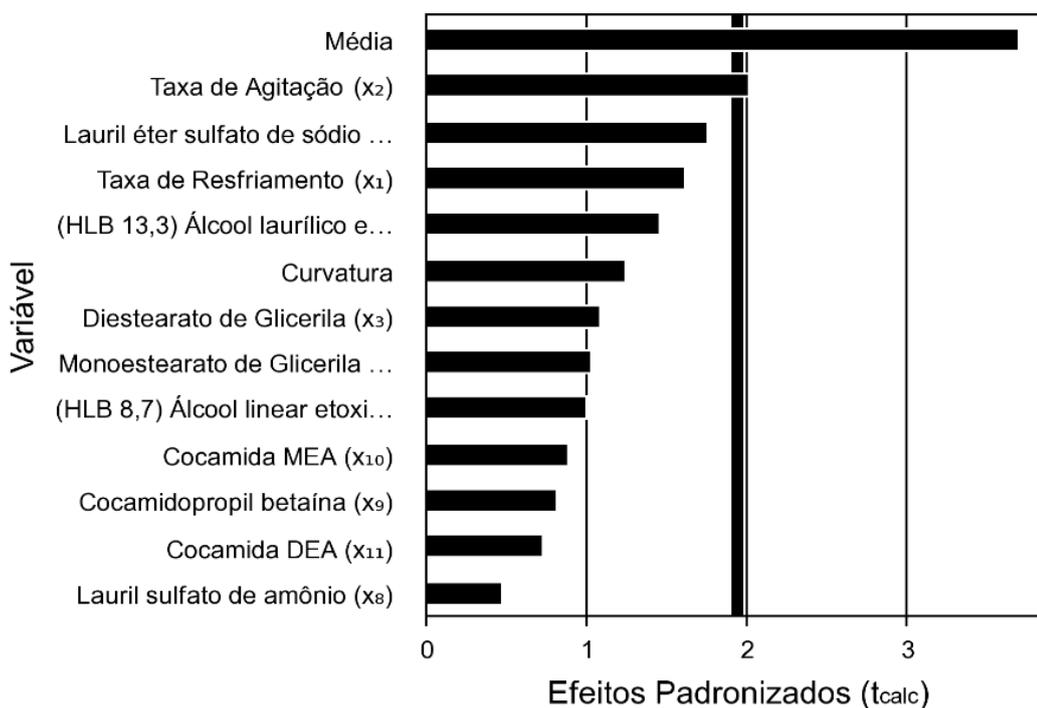
Tabela 13 – Efeitos das variáveis no Tamanho de Partícula (Média Ponderada).

Nome	Efeito	Erro Padrão	t calculado	p-valor
Média	15,783	4,273	3,694	0,0102
Curvatura	-26,538	21,504	-1,234	0,2633
Taxa de Resfriamento	-13,744	8,545	-1,608	0,1589
Taxa de Agitação	-17,157	8,545	-2,008	0,0914
Diestearato de Etilenoglicol	-9,279	8,545	-1,086	0,3192
Monoestearato de Etilenoglicol	-8,786	8,545	-1,028	0,3435
Álcool laurílico etoxilado, POE-8 (HLB 13,3)	-12,474	8,545	-1,460	0,1946
Álcool linear etoxilado POE-3 (HLB 8,7)	-8,530	8,545	-0,998	0,3567
Lauril éter sulfato de sódio 30	-14,939	8,545	-1,748	0,1310
Lauril sulfato de amônio	-3,980	8,545	-0,466	0,6578
Cocoamidopropil betaína	-6,893	8,545	-0,807	0,4507
Cocamida MEA	-7,601	8,545	-0,889	0,4080
Cocamida DEA	-6,158	8,545	-0,721	0,4982

Fonte: Autoria própria.

Esse resultado pode ser justificado pela dificuldade em manter a taxa de resfriamento de 10°C/min para as amostras que apresentaram alta viscosidade. A resistência na transferência de calor para algumas amostras fez com que a taxa de resfriamento ficasse abaixo do valor proposto.

Figura 35 - Gráfico de Pareto para o Tamanho de Partícula (Média Ponderada).



Fonte: Autoria própria.

O parâmetro uniformidade é obtido como um dos resultados de análise fornecidos no relatório do equipamento Mastersizer 3000 e consiste em uma medida do desvio absoluto da mediana, conforme descrito na Equação 4.

$$\text{Uniformidade} = \frac{\sum X_i d(x, 0.5) - d_i}{d(x, 0.5) \sum X_i} \quad (4)$$

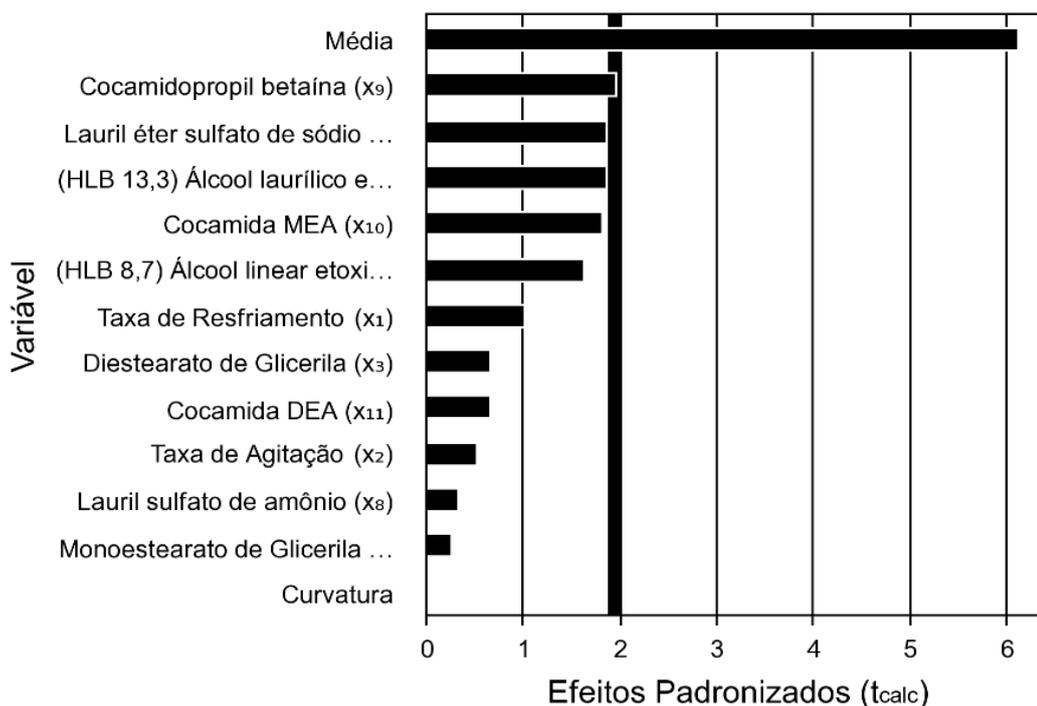
Sendo que $d(x, 0.5)$ consiste no tamanho mediano da distribuição onde x pode ser substituído por qualquer uma das letras v (volume), s (superfície), l (comprimento) ou n (número) que definem o tipo de distribuição e d_i e x_i são respectivamente o diâmetro médio e resultam na classe de tamanho i .

Para o parâmetro em questão apenas a variável cocoamidopropil betaína apresentou efeito estatisticamente significativo ao nível de 10%, como pode ser visualizado na Tabela 14 e Figura 36.

Tabela 14 – Efeito das variáveis no Tamanho de Partícula (Uniformidade).

Nome	Efeito	Erro Padrão	t calculado	p-valor
Média	1,171	0,190	6,170	0,0008
Curvatura	-0,215	0,955	-0,225	0,8296
Taxa de Resfriamento	0,393	0,379	1,035	0,3404
Taxa de Agitação	-0,201	0,379	-0,529	0,6156
Diestearato de Etilenoglicol	-0,252	0,379	-0,665	0,5307
Monoestearato de Etilenoglicol	-0,099	0,379	-0,262	0,8022
Álcool laurílico etoxilado, POE-8 (HLB 13,3)	-0,713	0,379	-1,879	0,1093
Álcool linear etoxilado POE-3 (HLB 8,7)	0,628	0,379	1,655	0,1490
Lauril éter sulfato de sódio 30	-0,716	0,379	-1,886	0,1082
Lauril sulfato de amônio	-0,123	0,379	-0,324	0,7566
Cocoamidopropil betaina	0,746	0,379	1,967	0,0968
Cocamida MEA	0,697	0,379	1,837	0,1158
Cocamida DEA	-0,251	0,379	-0,660	0,5335

Fonte: Autoria própria.

Figura 36 - Gráfico de Pareto para o Tamanho de Partícula (Uniformidade).

Fonte: Autoria própria.

O relatório de análise do tamanho de partículas fornece os dados da distribuição de volume cumulativo em 10, 50 e 90%. O valor em DV10 corresponde ao tamanho abaixo do qual há 10% do volume da amostra, DV50 tamanho abaixo do qual há 50% do volume da amostra e DV90 tamanho abaixo do qual há 90% do volume da amostra respectivamente. Esses percentis são utilizados para rastrear mudanças

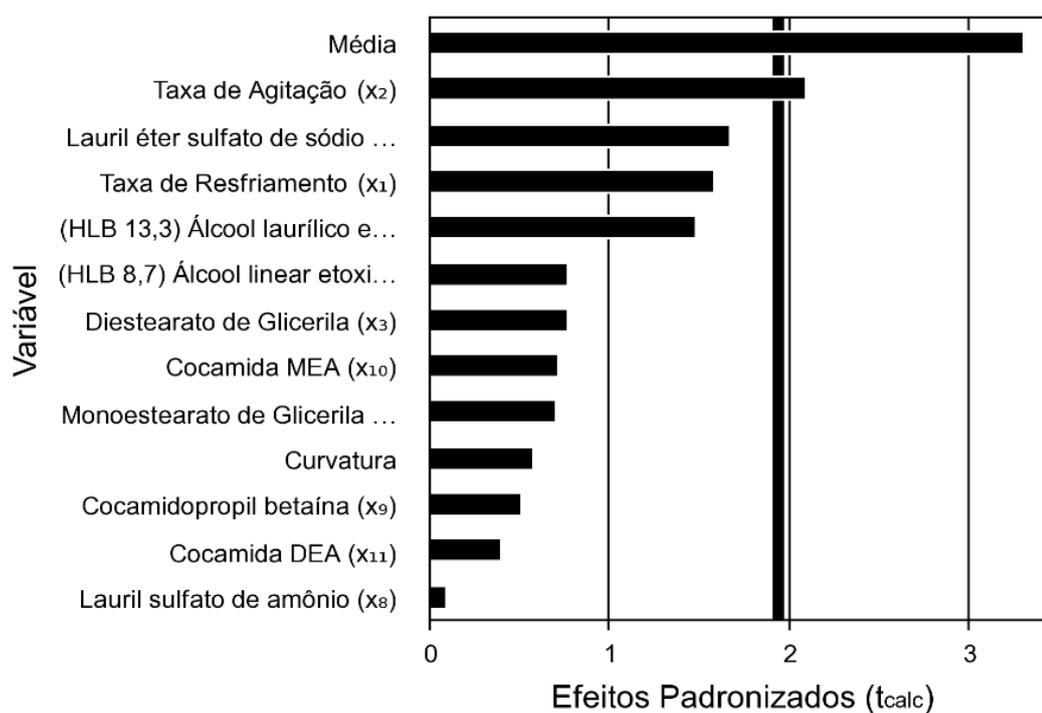
das partículas mais finas até as maiores presentes na população (MALVERN, 2013). Para os percentis DV10, DV50 e DV90 observou-se significância estatística apenas para a taxa de agitação nos dados de DV90, como pode ser visualizado na Tabela 15 e Figura 37.

Tabela 15 – Efeito das variáveis no Tamanho de Partícula (DV90).

Nome	Efeito	Erro Padrão	t calculado	p-valor
Média	37,0319	11,2180	3,3011	0,0164
Curvatura	-32,0638	56,4626	-0,5679	0,5907
Taxa de Resfriamento	-35,3113	22,4360	-1,5739	0,1666
Taxa de Agitação	-46,9613	22,4360	-2,0931	0,0812
Diestearato de Etilenoglicol	-17,0588	22,4360	-0,7603	0,4759
Monoestearato de Etilenoglicol	-15,7912	22,4360	-0,7038	0,5079
Álcool laurílico etoxilado, POE-8 (HLB 13,3)	-33,1137	22,4360	-1,4759	0,1904
Álcool linear etoxilado POE-3 (HLB 8,7)	-17,1663	22,4360	-0,7651	0,4732
Lauril éter sulfato de sódio 30	-37,3363	22,4360	-1,6641	0,1471
Lauril sulfato de amônio	-2,1413	22,4360	-0,0954	0,9271
Cocoamidopropil betaína	-11,5163	22,4360	-0,5133	0,6261
Cocamida MEA	-15,9838	22,4360	-0,7124	0,5030
Cocamida DEA	-8,9087	22,4360	-0,3971	0,7051

Fonte: Autoria própria.

Figura 37 - Gráfico de Pareto para o Tamanho de Partícula (DV90).



Fonte: Autoria própria.

Os resultados da avaliação estatística, assim como as observações feitas à cerca da similaridade dos dados de tamanho de partículas, não permitiram compreender de forma clara como as variáveis em estudo afetaram nas características das amostras obtidas, principalmente em relação aos tensoativos, sendo necessário reavaliar o delineamento experimental para a execução de novos testes.

6.3. Densidade Aparente

Para dar início a avaliação da densidade aparente foi realizado um teste preliminar para estimar a faixa de densidade a ser trabalhada no preparo das soluções salinas. Este teste consistiu na análise de algumas amostras de xampus de mercado para determinar a densidade das mesmas à 25°C, conforme os dados apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Valores de densidade obtidos experimentalmente à 25°C para amostras de xampus de mercado.

Xampu	Densidade g/mL
Dove Reconstrução completa	1,0377
Seda Hidratação antinós	1,0290
Pantene Força e Reconstrução	1,0223
Elséve Reparação Total 5	1,0229
Xampu Base utilizado no Teste (sem sal e sem perolizante)	1,0226

Fonte: Autoria própria

Com base nestes dados foi definido o preparo das soluções salinas com densidades que extrapolassem os valores observados para a densidade das amostras de xampu, tanto para o limite superior quanto para o inferior, sendo produzidas soluções com densidades que variaram de 1,0000 g/mL a 1,0800 g/mL como pode ser observado nos dados apresentados na Tabela 17. Para os cálculos teóricos desta tabela, as densidades do cloreto de sódio e da água foram, respectivamente, 2,16 g/mL e 1 g/mL, sendo que em todas as soluções, o volume final foi de 1000 mL.

Tabela 17 – Soluções salinas produzidas para o teste de densidade aparente.

Soluções Salinas	Massa Teórica NaCl (g)	Massa real NaCl (g)	Volume de Água (mL)	Densidade teórica (g/mL)	Densidade real (g/mL)
1	0,00	0,0000	1000,0000	1,0000	1,0000
2	4,32	4,3202	995,6798	1,0050	1,0050
3	8,63	8,6301	991,3699	1,0100	1,0100
4	12,94	12,9400	987,0600	1,0150	1,0150
5	17,25	17,2503	982,7497	1,0200	1,0200
6	21,56	21,5601	978,4399	1,0250	1,0250
7	25,86	25,8603	974,1397	1,0300	1,0300
8	30,17	30,1701	969,8299	1,0350	1,0350
9	34,48	34,4802	965,5198	1,0400	1,0400
10	38,79	38,7905	961,2095	1,0450	1,0450
11	43,10	43,1007	956,8993	1,0500	1,0500
12	51,80	51,8750	948,1250	1,0600	1,0602
13	69,00	69,0060	930,9940	1,0800	1,0800

Fonte: Autoria própria

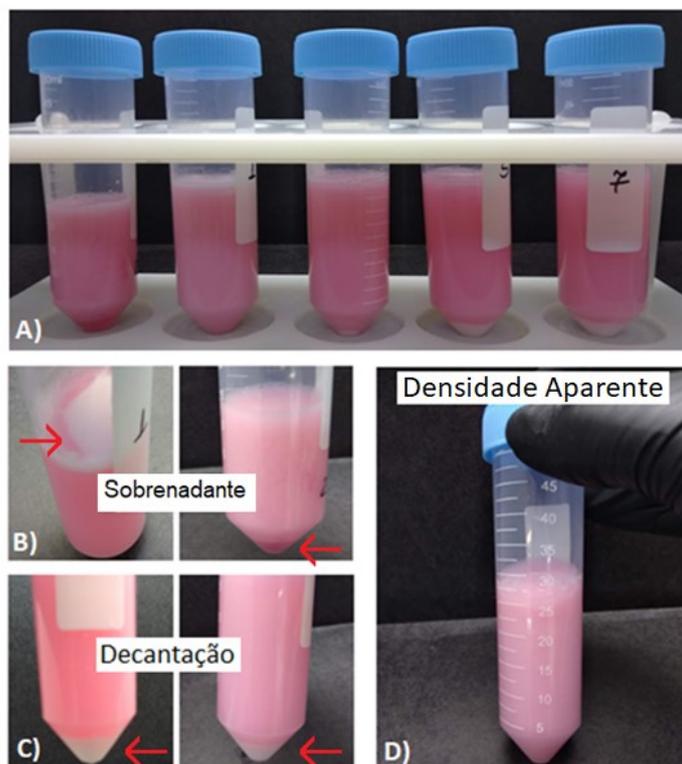
No decorrer do experimento foram preparadas soluções complementares com valores de densidade intermediários aos apresentados na tabela para permitir um maior refinamento dos dados.

As dezenove amostras produzidas no planejamento 1 foram diluídas à 3% nas treze soluções salinas preparadas. Em um primeiro momento as amostras diluídas foram vertidas em provetas graduadas para observar o processo de decantação que tinha como força propulsora a gravidade, conforme descrito por Ansmann *et. al* (1996). Observou-se que após 48 h ainda não era possível observar a decantação em nenhuma das 13 provetas para as três primeiras amostras avaliadas. Com base nestas observações, a metodologia foi adaptada substituindo a força da gravidade pela força centrífuga. A centrifugação acelera a decantação, pois a força centrífuga faz com que as partículas se afastem radialmente do centro, do eixo de rotação.

A taxa de rotação e o tempo de centrifugação foram definidos com base no teste de estabilidade proposto pela ANVISA (2005), que descreve o uso de 3000 RPM durante um período de 30 minutos. As amostras foram então transferidas para um tubo cônico, sendo padronizada a alíquota de 30 mL.

Ao substituir a força da gravidade pela força centrífuga foi possível observar o comportamento esperado para as partículas de perolizantes, conforme ilustrado na Figura 38.

Figura 38 – Imagens do teste de Densidade Aparente.



(A) Visão de um teste completo contendo tubos em que houve formação de sobrenadante, solução completamente homogênea e tubos em que ocorreu deposição de partículas; (B), (C) e (D) destaque para o aspecto das soluções em que se observou partículas sobrenadantes, deposição de partículas e solução completamente homogênea respectivamente.

Fonte: Autoria própria

Para as amostras em que foram observadas a decantação das partículas foi possível notar que o volume de partículas aumentava proporcionalmente à redução da densidade da solução salina, produzindo uma deposição gradual como pode ser observado na Figura 40(A), em que há um aumento da quantidade de precipitado da esquerda para a direita. Nos tubos em que houve partículas sobrenadantes foram observados dois comportamentos distintos: alguns produziram um aglomerado de partículas na superfície da solução salina similar a uma 'nata' branca e em outras observou-se no fundo do tubo cônico a presença da solução salina isenta de cristais e uma porção superior de coloração esbranquiçada indicando a presença de partículas distribuídas na fração superior da amostra, como pode ser observado na Figura 40(B).

Para cada amostra avaliada foi identificado um tubo em que a solução permaneceu completamente homogênea após o processo de centrifugação, sendo a densidade da solução salina utilizada no preparo da alíquota em questão, atribuída como a densidade aparente da amostra analisada. Um exemplo está ilustrado na Figura 40(D).

Após realizar o teste para todas as 19 amostras produzidas no planejamento 1 e para as duas amostras utilizadas como referência, obteve-se os resultados de densidade aparente conforme informações apresentadas na Tabela 18.

Apesar do teste ter apresentado resultados aparentemente satisfatórios, com valores de densidade facilmente identificados por meio do teste proposto, observou-se que houve variação de viscosidade entre as alíquotas de diluição das bases perolizantes. O cloreto de sódio utilizado para produzir as soluções salinas de densidade conhecida interagiu com o tensoativo presente nas amostras das bases perolizantes construindo viscosidade por meio da formação de micelas. A viscosidade da solução variou entre amostras de bases perolizantes distintas, decorrente da composição de tensoativos não ser igual entre as amostras, e variou também para uma mesma amostra em relação à concentração de cloreto de sódio presente na solução.

Tabela 18 –Densidade aparente das amostras do Planejamento 1 e amostras comerciais.

AMOSTRA	DENSIDADE g/mL
1	1,0400
2	1,0450
3	1,0375
4	1,0400
5	1,0488
6	1,0500
7	1,0450
8	1,0450
9	1,0425
10	1,0413
11	1,0450
12	1,0400
13	1,0400
14	1,0438
15	1,0425
16	1,0475
17 (C)	1,0300
18 (C)	1,0300
19 (C)	1,0300
Ref. M	1,0750
Ref. D	1,0625

Fonte: Autoria própria

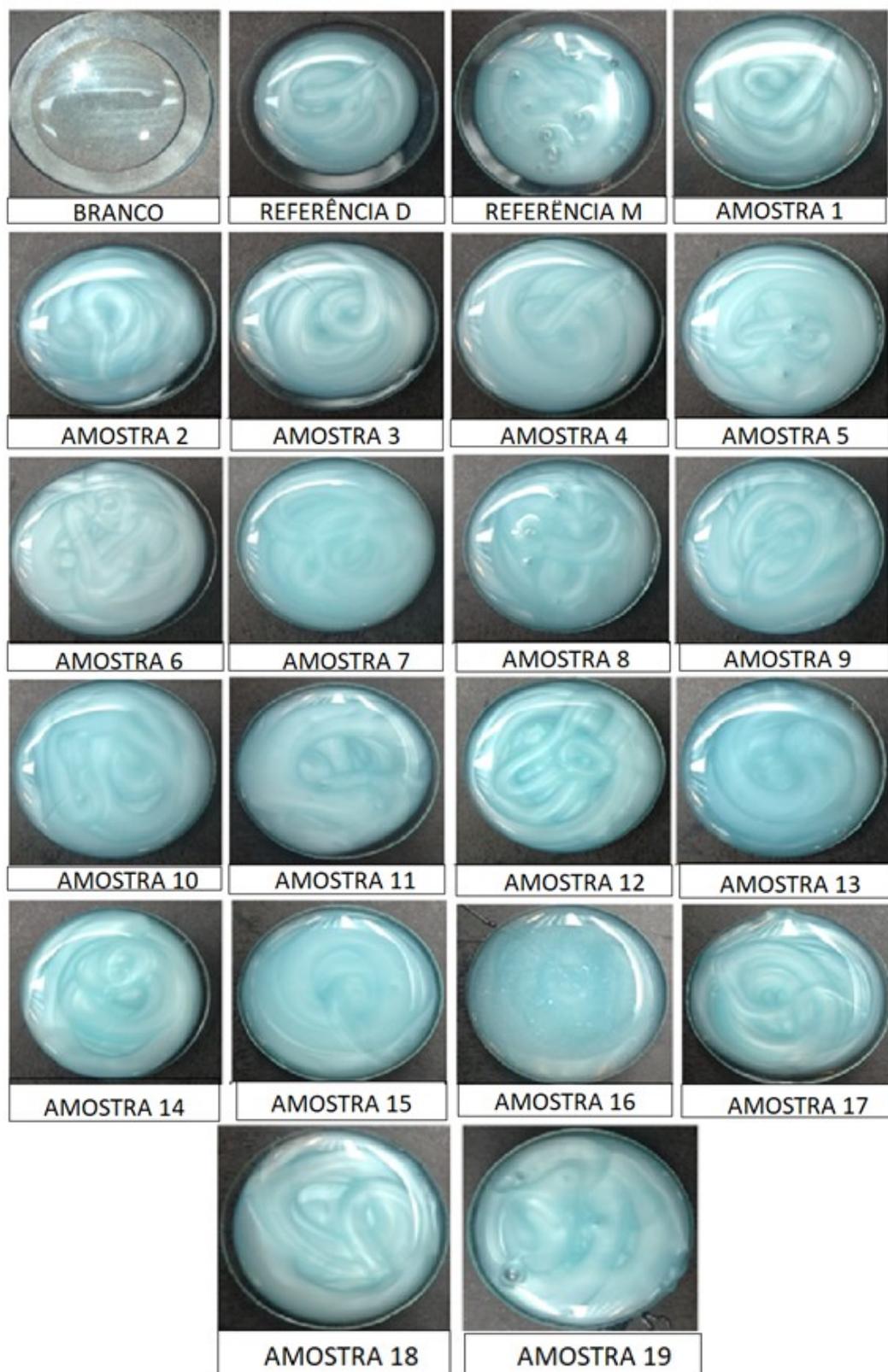
Uma comprovação do impacto que a construção de viscosidade causou neste teste, está na falta de concordância entre os dados de densidade aparente com os resultados de tamanho de partícula. A amostra 16 que apresentou partículas consideravelmente maior do que a amostra de referência D, apresentou densidade aparente inferior à referência: 1,0475 e 1,0625 g/mL respectivamente.

6.4. Teste de Aplicação

O teste de aplicação tem como objetivo identificar o impacto que as amostras de base perolizante podem causar em formulações padrão de xampus. Para isso, uma amostra única de xampu foi produzida e fracionada em 22 partes para aplicação das amostras de base perolizante de mercado e das amostras do

planejamento 1 produzidas em laboratório. A Figura 39 apresenta o aspecto dos xampus obtidos após a adição dos perolizantes.

Figura 39 – Fotografia das amostras de xampu após adição da base perolizante.



Fonte: Autoria própria.

Das 19 amostras de bases perolizantes produzidas no planejamento 1, apenas a amostra identificada como 16 não produziu o efeito de brilho perolado quando utilizada na produção de xampu, além disso, foi possível visualizar a presença de cristais visíveis a olho nu no xampu produzido com a amostra em questão. O restante das bases perolizantes obtidas no planejamento 1 permitiram a obtenção de amostras de xampu homogêneas.

6.4.1 Teste de Viscosidade do Xampu

A fórmula do xampu proposto foi espessada utilizando NaCl para promover a formação de micelas gigantes no sistema. Esse processo de espessamento é sensível à adição de eletrólitos em excesso, assim como a adição de componentes que possam promover a desestruturação das micelas formadas.

Muitos formuladores optam por utilizar sais para promover o espessamento de fórmulas de xampus e sabonetes líquidos, uma vez que este é mais barato quando comparado ao custo de espessantes, além da fácil manipulação, pois não necessita de aquecimento e é disperso facilmente na solução de tensoativos.

Desta forma, conhecer o impacto que a base perolizante pode resultar em uma solução de tensoativos estruturada com adição de sal é de grande importância para avaliar a aceitabilidade do produto por parte de formuladores, uma vez que as bases perolizantes podem impactar de forma positiva ou negativa na viscosidade do xampu.

Antes da realização do teste todas as amostras foram mantidas 24 h em uma estufa a $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ para estabilização da temperatura. Os resultados de viscosidade para as amostras de xampus estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Viscosidade das amostras de xampus perolados e variação da viscosidade em relação ao branco.

Amostra	Viscosidade (cP)	Varição da Viscosidade (cP)
BRANCO	6379	0
1	6059	-320
2	6849	470
3	6489	110
4	6219	-160
5	5749	-630
6	6059	-320
7	5909	-470
8	5649	-730
9	6519	140
10	6889	510
11	7518	1139
12	6829	450
13	6889	510
14	6989	610
15	6769	390
16	5689	-690
17 (C)	6452	73
18 (C)	6457	78
19 (C)	6449	70
Ref. D	8468	2089
Ref. M	8048	6379

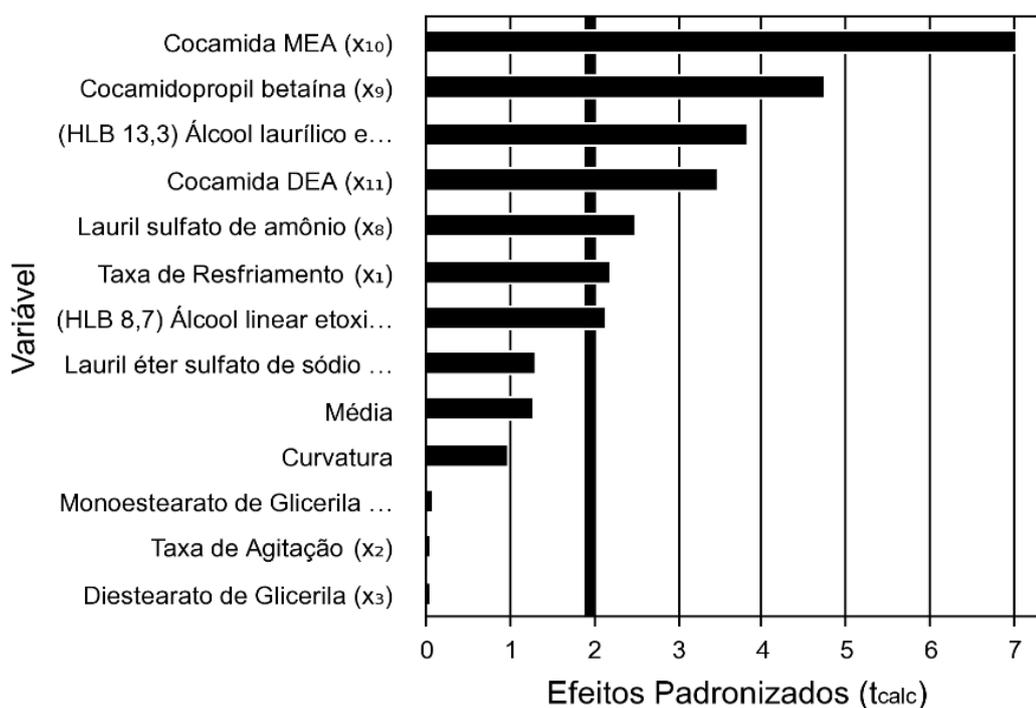
Fonte: Autoria própria.

Pela análise estatística, ao comparar a variação que cada uma das bases perolizantes provocaram na fórmula de xampu, em relação ao valor inicial de viscosidade, obteve-se com um nível de significância (α) de 0,1% que a variável Álcool laurílico etoxilado, POE-8 (HLB 13,3) contribuiu para a redução da viscosidade, enquanto que as variáveis cocoamidopropil betaína, cocamida DEA e cocamida MEA influenciaram para o aumento da viscosidade do xampu, conforme os dados apresentados na Tabela 20 e Figura 40.

Tabela 20 – Efeitos das variáveis na viscosidade do xampu.

Nome	Efeito	Erro Padrão	t calculado	p-valor
Média	63,063	36,249	1,740	0,1326
Curvatura	21,208	182,449	0,116	0,9113
Taxa de Resfriamento	-216,125	72,498	-2,981	0,0246
Taxa de Agitação	-6,125	72,498	-0,084	0,9354
Diestearato de Etilenoglicol	6,125	72,498	0,084	0,9354
Monoestearato de Etilenoglicol	8,625	72,498	0,119	0,9092
Álcool laurílico etoxilado, POE-8 (HLB 13,3)	-376,125	72,498	-5,188	0,0020
Álcool linear etoxilado POE-3 (HLB 8,7)	211,125	72,498	2,912	0,0269
Lauril éter sulfato de sódio 30	126,375	72,498	1,743	0,1319
Lauril sulfato de amônio	243,625	72,498	3,360	0,0152
Cocoamidopropil betaína	466,125	72,498	6,429	0,0007
Cocamida MEA	688,625	72,498	9,499	0,0001
Cocamida DEA	341,125	72,498	4,705	0,0033

Fonte: Autoria própria.

Figura 40 - Gráfico de Pareto para a Viscosidade do xampu.

Fonte: Autoria própria.

O aumento da viscosidade resultante da interferência das variáveis diestearato de etilenoglicol e monoestearato de etilenoglicol pode ser explicado pelo aumento do teor de sólidos no sistema, enquanto que os tensoativos álcool etoxilado POE-3, lauril sulfato de amônio, cocoamidopropil betaína, cocamida DEA e cocamida MEA interagiram com o sistema aumentando o número de moléculas de tensoativos

disponíveis para compor as micelas pré-existent, além de contribuírem com sais residuais que fazem parte da composição destas matérias-primas.

6.4.2 Teste de Estabilidade Acelerada

A avaliação da estabilidade acelerada foi incluída no projeto para auxiliar na identificação de quais características presentes nas bases perolizantes podem ser utilizadas como indicadores de estabilidade para xampus perolados durante o prazo de validade.

Normalmente os xampus que possuem o efeito perolado são disponibilizados no mercado em frascos opacos, que inviabilizam a visualização do produto e ajudam a mascarar problemas de instabilidade da fórmula. Uma base perolizante que apresente boa estabilidade pode oferecer ao formulador a possibilidade de escolher a embalagem que fornece a melhor apresentação ao produto, além de permitir trabalhar com um prazo de validade mais extenso.

As amostras que foram mantidas a 5°C apresentaram aspecto opaco e não foi possível visualizar separação de fases, fato que pode ser associado ao aumento da viscosidade das amostras de xampu à baixas temperaturas.

Para os frascos de xampus mantidos à 45°C, que foram produzidas com as bases perolizantes experimentais identificadas como 1, 2, 6, 8, 11, 12, 15 e 16 e com a amostra de referência M observou-se a formação de um material branco depositado, como pode ser visto na Figura 41. O restante das amostras manteve-se homogêneas.

Figura 41 – Fotografia da amostra de xampu perolado produzido com a amostra de referência M após 12 semanas de estabilidade a 45°C.



Fonte: Autoria própria.

Comparando os resultados de distribuição do tamanho de partículas destas amostras com os dados de estabilidade acelerada, pode-se observar que existe uma correlação, uma vez que as amostras aqui citadas foram as que apresentaram partículas com maiores dimensões variando de 127 a 666 μm .

Era esperado que os dados de densidade aparente apresentassem uma correlação direta com os dados de estabilidade acelerada, mas isto não foi observado. Amostras que possuíam o mesmo valor para densidade aparente apresentaram comportamentos distintos no teste de estabilidade acelerada. Também não foi observado um padrão entre a morfologia dos cristais com o teste de estabilidade, já que dentre as amostras que apresentaram separações de fases existem cristais das mais variadas formas.

Outra observação importante a ser feita neste teste é que as amostras 9, 3, 17, 18, 19 apresentaram um aspecto granulado após o teste de estabilidade à 45°C, sendo possível observar algo similar a formação de aglomerados de cristais visíveis à olho nu, conforme registro da amostra 18 Na Figura 42 abaixo. Estas amostras foram as que apresentaram maior % em volume de partículas entre 0,36 a 1 μm , faixa de tamanho que representa as partículas com menores dimensões.

Figura 42 – Fotografia da amostra de xampu produzido com a amostra de base perolizante 18 após 12 semanas de estabilidade a 45°C.

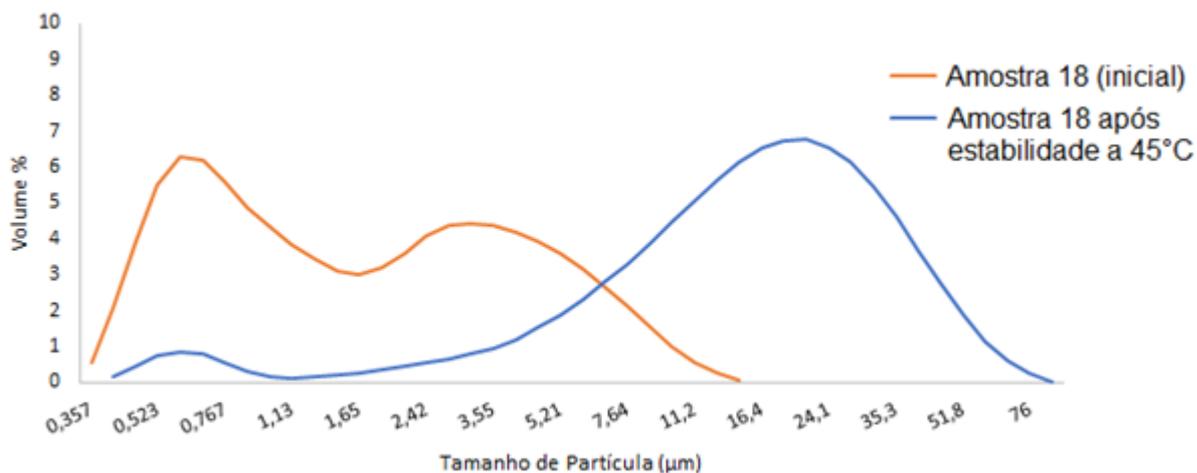


Fonte: Autoria própria.

Ao analisar o tamanho das partículas da amostra de xampu ilustrada na Figura 42, foi possível comprovar que a alteração na aparência da amostra em

questão foi resultante do aumento no tamanho das partículas, como pode ser observado na Figura 43.

Figura 43 – Distribuição do tamanho de partículas da amostra de xampu produzida com a base perolizante 18 após 12 semanas de estabilidade a 45°C *versus* o resultado inicial.



Fonte: Autoria própria

Este resultado indica que as partículas com dimensões inferiores a 7,64 µm submetidas à temperatura de 45°C fundiram para formar partículas maiores com dimensões de até 86,4 µm. As demais amostras apresentaram um aspecto perolado sutil, quase opaco, conforme ilustrado na Figura 44 para a amostra 14.

Figura 44 – Fotografia da mostra de xampu perolado produzido com a amostra de base perolizante 14 após 12 semanas de estabilidade à 45°C.



Fonte: Autoria própria.

É importante destacar que o efeito perolado do xampu é obtido quando se aplica uma taxa de cisalhamento que promove o alinhamento das partículas para que a reflexão da luz ocorra de forma orientada. Todas as avaliações descritas para este teste foram realizadas sem a homogeneização das amostras. As mesmas permaneceram em repouso durante as 12 semanas de teste e foram avaliadas nas mesmas condições em que foram encontradas após este período, desta forma, a amostra ilustrada na Figura 44 apresentou o aspecto característicos de amostras peroladas em repouso.

Vale ressaltar que as amostras de xampus que foram utilizadas na execução do teste de estabilidade foram produzidas a partir de uma fórmula básica, contendo apenas tensoativos e cloreto de sódio que foi utilizado como espessante. As fórmulas de xampu perolado disponíveis no mercado possuem composição complexa, incluindo o uso de polímeros e outros componentes que podem impactar na densidade do meio dispersante de forma positiva ou negativa para a manutenção das partículas de perolizante em suspensão.

De uma forma geral, o conjunto de testes realizados para a avaliação das amostras produzidas no planejamento 1 permitiram a obtenção de um volume extenso de dados, mas estes não apresentaram uma indicação clara de como as variáveis em estudo impactaram na qualidade da base perolizante produzida. Desta forma, viu-se a necessidade de realizar uma segunda etapa de experimentos. Com base nos dados obtidos na primeira etapa optou-se por manter como resposta as análises de teor de sólidos totais, microscopia óptica, tamanho de partícula e avaliação visual.

6.5 ETAPA 2

Como na primeira etapa do projeto não foram obtidos resultados conclusivos sobre o efeito das variáveis em estudo na produção das bases perolizantes, optou-se por dividir essas variáveis em dois grupos para serem avaliadas separadamente. O primeiro grupo consistiu nas variáveis de processo, taxa de agitação, taxa de resfriamento e tipo de impelidor, que foram estudados nos planejamentos 2 e 3, enquanto o segundo grupo que foi avaliado no planejamento 4 consistiu em todas as variáveis relativas à composição das bases perolizantes, com exceção para o mono e o diestearato de etilenoglicol que foram trabalhados em dosagens fixas nesta fase do trabalho.

Durante a pandemia de Covid-19 observou-se o desabastecimento de algumas matérias-primas utilizadas na fabricação de cosméticos, como foi o caso do mono e do diestearato de etilenoglicol. Desta forma, para garantir que haveria material disponível para executar todos os ensaios necessários, a dosagem destes componentes foi fixada em 8% para o monoestearato de etilenoglicol e 12% para o diestearato de etilenoglicol, valores equivalentes ao ponto central do planejamento 1.

6.5.1 Planejamentos 2 e 3

Para produzir os ensaios dos planejamentos 2 e 3 foi definida como referência a composição da amostra 1 do Planejamento 1, substituindo apenas a dosagem do mono e diestearato de etilenoglicol de 6 e 9% para 8 e 12% respectivamente, conforme as informações apresentadas na Tabela 21.

Tabela 21 – Composição das bases perolizantes dos planejamentos 2 e 3.

Matérias-primas	%
Diestearato de Etilenoglicol	12
Monoestearato de Etilenoglicol	8
Álcool laurílico etoxilado, POE-8 (HLB 13,3)	2
Álcool linear etoxilado POE-3 (HLB 8,7)	0
Lauril éter sulfato de sódio 27%	40
Lauril sulfato de amônio	7,5
Cocoamidopropil betaína	7,5
Cocamida MEA	0
Cocamida DEA	2,5
Água destilada	qsp 100%

Fonte: Autoria própria.

A escolha desta composição teve como base os dados de distribuição do tamanho de partículas da primeira etapa. O ensaio 1 do planejamento 1 apesar de ter resultado em uma amostra homogênea, com textura que permitiu boa dispersão nas formulações de xampu, apresentou partículas polidispersas com dimensões variando de 0,36 a 127 μm , desta forma, o objetivo aqui era de avaliar se as condições operacionais melhorariam os resultados da distribuição de partículas.

No planejamento 2 foi utilizado o impelidor tipo âncora com taxa de agitação variando entre 100 e 350 RPM, enquanto no planejamento 3 foi utilizado o impelidor de pás inclinadas com a taxa de agitação entre 100 a 300 RPM. A taxa de agitação

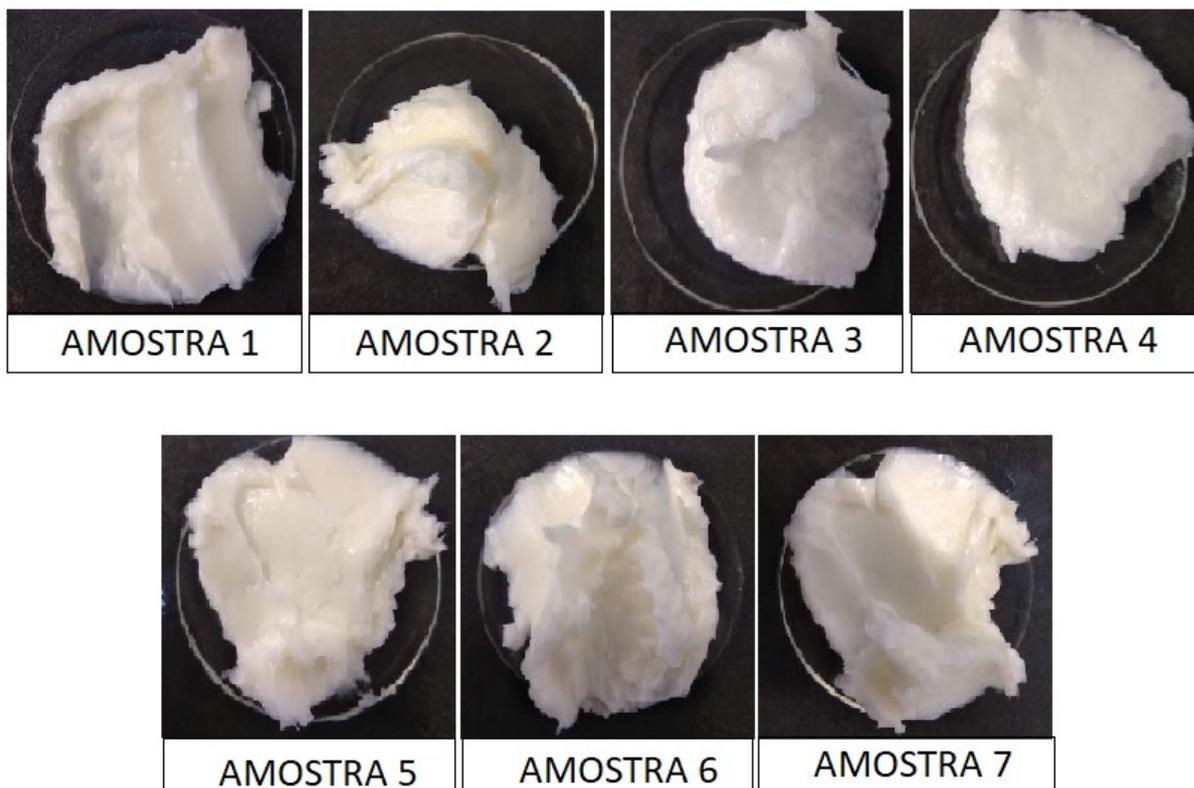
foi menor para o impelidor de pás inclinadas devido este produzir fluxo predominantemente axial que promove maior suspensão das partículas sólidas, quando comparado ao impelidor âncora que apresenta fluxo predominantemente tangencial.

Para os testes realizados na segunda etapa do projeto substituiu-se o banho termostatizado da marca Tecnal modelo TE-184 por um equipamento da marca Lauda modelo Integral XT 150, sendo este capaz de variar as taxas de aquecimento e resfriamento do fluido do reator com maior velocidade. Essa alteração foi realizada com o intuito de melhorar as condições de resfriamento para as amostras que foram produzidas na taxa de resfriamento de 10°C/min.

6.5.1.1 Preparo das amostras de base perolizante

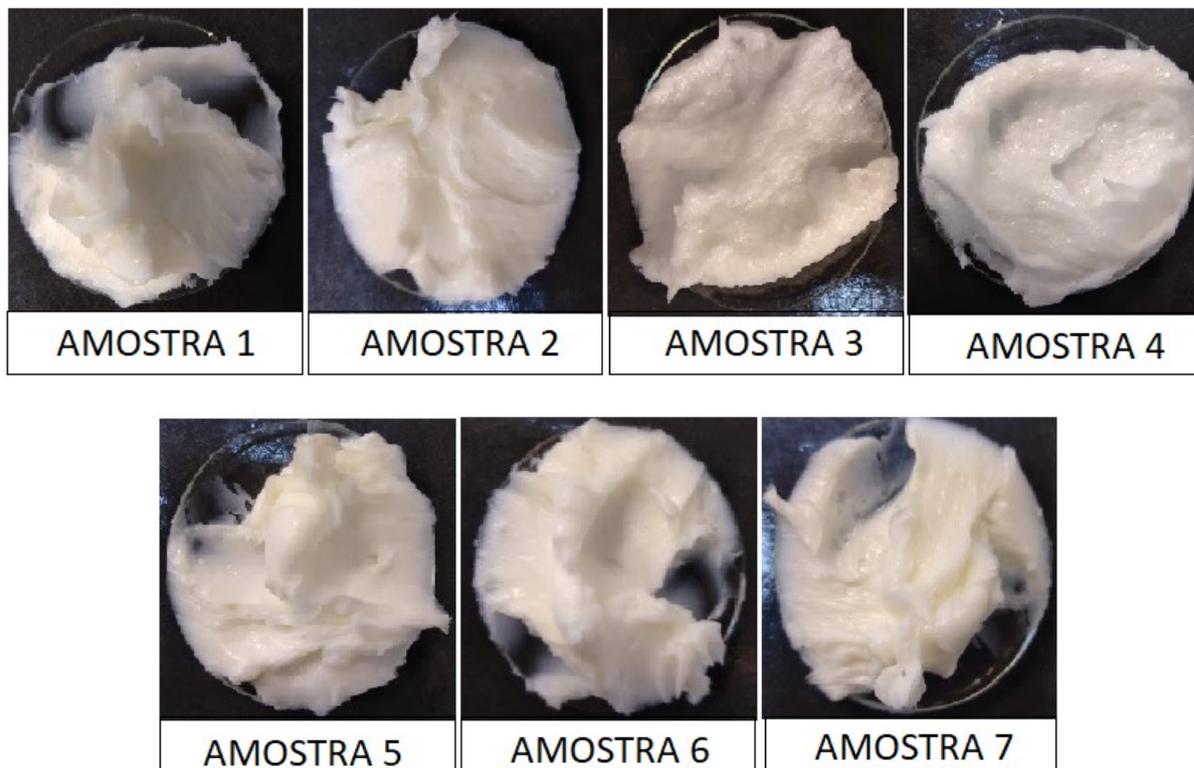
Todas as amostras obtidas para os planejamentos 2 e 3 apresentaram consistência de pasta, visivelmente mais viscosas que a amostra 1 do planejamento 1 como resultado da alteração na dosagem de mono e diestearato de etilenoglicol, conforme ilustrado nas Figuras 45 e 46.

Figura 45 – Fotografia das amostras de Base Perolizante do planejamento 2.



Fonte: Autoria própria.

Figura 46 – Fotografia das amostras de Base Perolizante do planejamento 3.



Fonte: Autoria própria.

A troca do banho termostatizado impactou de forma positiva no processo, permitindo um melhor controle das taxas de resfriamento. Todos os ensaios resultaram em produtos com aparência similar, exceto pelo fato das amostras 3 e 4 dos dois planejamentos, que foram produzidas nas taxas de agitação de 300 e 350 RPM, terem ficado aeradas.

6.5.1.2 Teor de Sólidos Totais

O teste para determinação do teor de sólidos totais foi mantido nestes planejamentos para avaliar se a troca do banho poderia impactar na perda de umidade por evaporação. Como pode ser observado nas Tabelas 22 e 23 os resultados encontrados apresentam um desvio máximo dentro da faixa aceitável (inferior a 1%), considerando que o teor de sólidos totais esperado para as amostras produzidas nos planejamentos 2 e 3 era de 39,55%.

Tabela 22 - Sólidos Totais das amostras de base perolizante do planejamento 2.

Amostra	Sólidos Totais Experimental (%)	Varição entre Valor Teórico e Experimental
1	39,65	0,10
2	39,64	0,09
3	39,76	0,21
4	39,72	0,17
5 (C)	39,68	0,13
6 (C)	39,59	0,04
7 (C)	39,63	0,08

Fonte: Autoria própria.

Tabela 23 - Sólidos Totais das amostras de base perolizante do planejamento 3.

Amostra	Sólidos Totais Experimental (%)	Varição entre Valor Teórico e Experimental
1	39,74	0,19
2	39,59	0,04
3	39,72	0,17
4	39,7	0,15
5 (C)	39,63	0,08
6 (C)	39,65	0,10
7 (C)	39,56	0,01

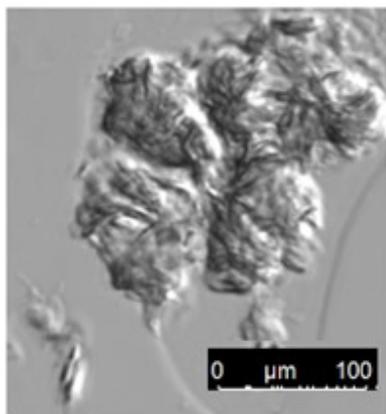
Fonte: Autoria própria.

Estes dados indicam que a troca do banho termostatizado não interferiu no processo de forma a provocar variações significativas no teor de umidade das amostras produzidas e com base nos mesmos optou-se por não quantificar o teor de sólidos totais nas amostras produzidas para o planejamento 4.

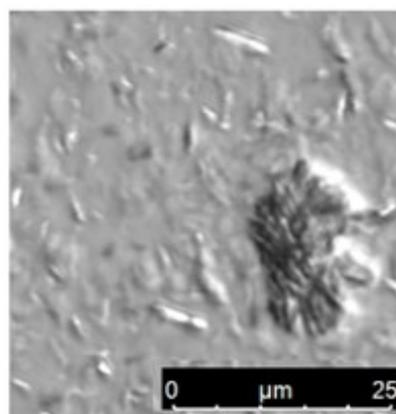
6.5.1.3 Avaliação por microscopia óptica

As imagens obtidas por microscopia óptica para as amostras produzidas nos planejamentos 2 e 3 estão apresentadas nas Figuras 47 e 48.

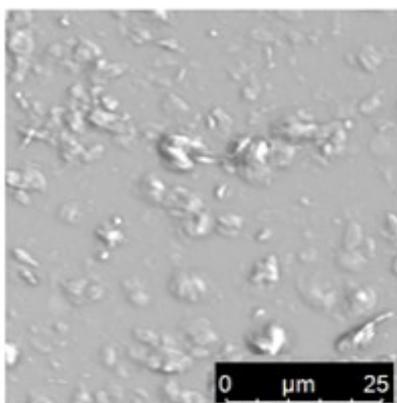
Figura 47 – Imagens dos cristais presentes nas bases perolizantes do planejamento 2 obtidas por microscopia óptica em campo claro (*software Las X*).



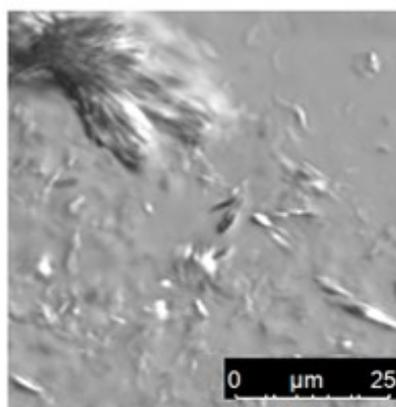
(a) Amostra 1: 1°C/min – 150 RPM



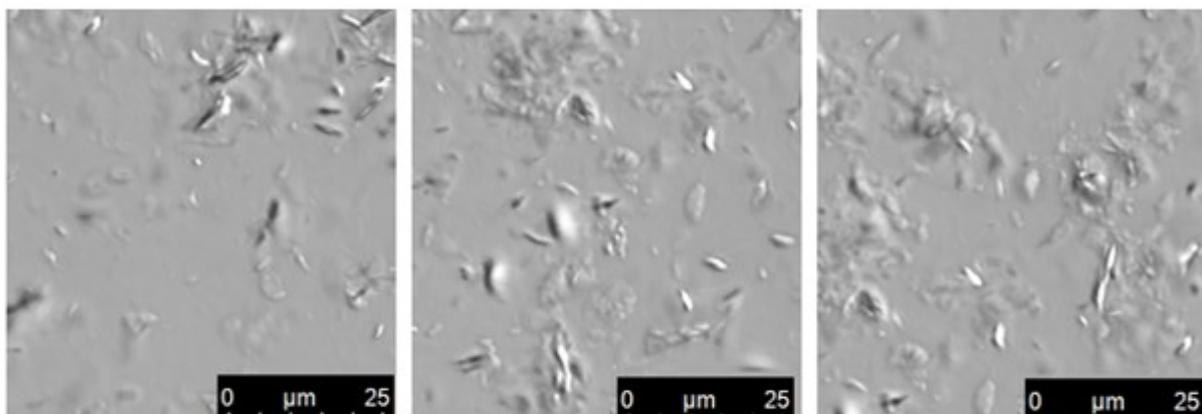
(b) Amostra 2: 10°C/min – 150 RPM



(c) Amostra 3: 1°C/min – 350 RPM



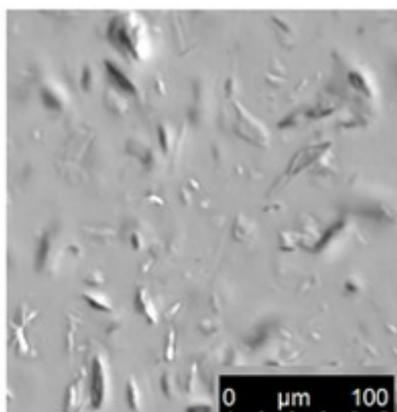
(d) Amostra 4: 10°C/min – 350 RPM



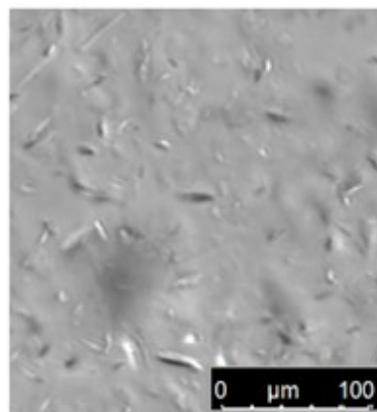
(e) Amostras 5, 6 e 7: 5,5°C/min – 250 RPM

Fonte: Autoria própria.

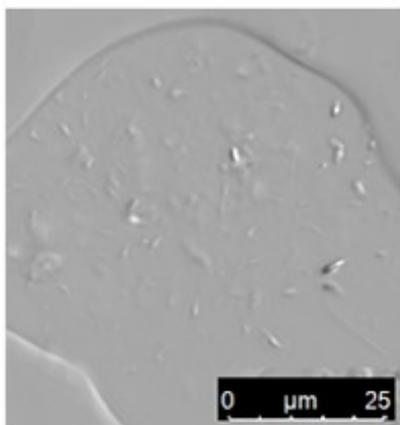
Figura 48 – Imagens dos cristais presentes nas bases perolizantes do planejamento 3 obtidas por microscopia óptica em campo claro (*software Las X*).



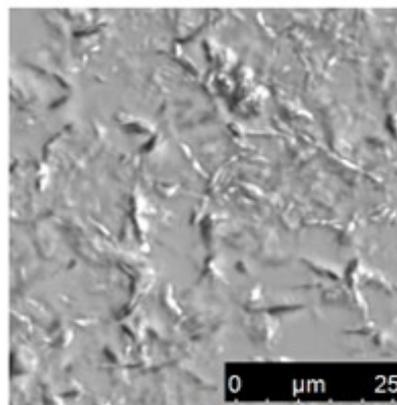
(a) Amostra 1: 1°C/min – 100 RPM



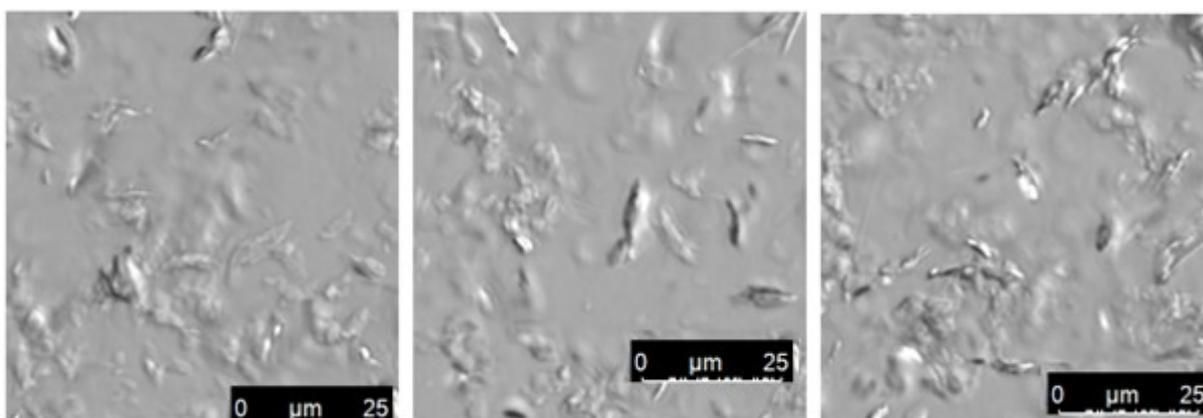
(b) Amostra 2: 10°C/min – 100 RPM



(c) Amostra 3: 1°C/min – 300 RPM



(d) Amostra 4: 10°C/min – 300 RPM



(e) Amostras 5, 6 e 9: 5,5°C/min – 200 RPM

Fonte: Autoria própria.

Os produtos obtidos para os ensaios dos planejamentos 2 e 3 apresentaram cristais com morfologia de agulha muito similares entre si, indicando que a variação nas condições de processo não resultou na alteração da forma dos cristais. No entanto, o uso do impelidor tipo âncora permitiu que os cristais se agrupassem formando aglomerados, conforme ilustrado na Figura 47 para as amostras 1, 2 e 4 o que é mais esperado para impelidores tipo âncora devido ao padrão de fluxo obtido. Imagens complementares dos cristais presentes nas bases perolizantes dos planejamentos 2 e 3 estão disponíveis nos apêndices B e C.

6.5.1.4 Tamanho de Partícula

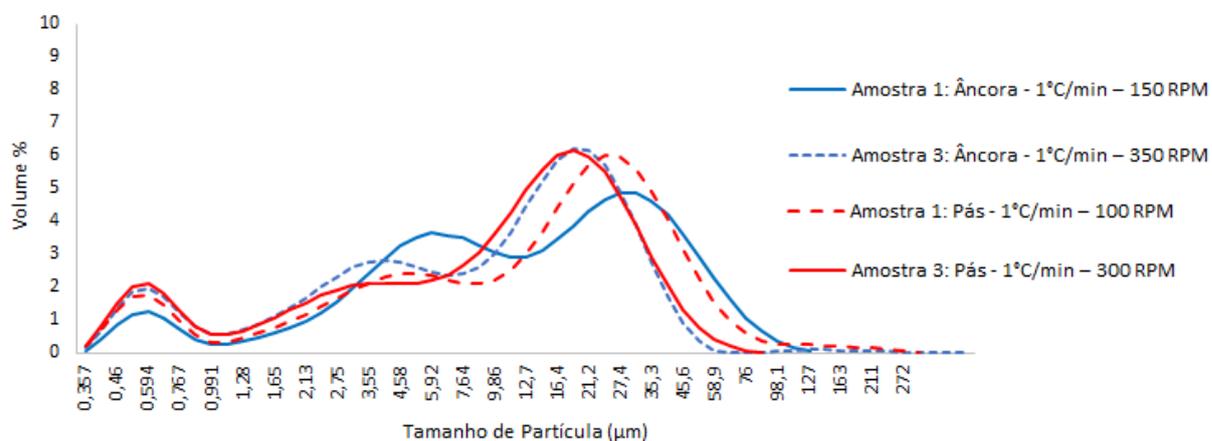
Ao avaliar o conjunto de dados obtidos para a análise de tamanho de partícula dos dois planejamentos foi possível reunir as amostras em 3 grupos distintos, como pode ser visualizado na Figura 49.

O primeiro grupo, ilustrado na Figura 49(a) é constituído pelas amostras 1 e 3 dos dois experimentos, que foram produzidas à uma taxa de resfriamento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Essas amostras apresentaram partículas com distribuição polidispersa e três picos de máximo. Neste grupo o tipo de impelidor utilizado não resultou em um impacto visível, mas o aumento na taxa de agitação fez com que houvesse um pequeno deslocamento dos dados para a esquerda (amostras 3 dos dois testes) indicando uma pequena redução no tamanho das partículas.

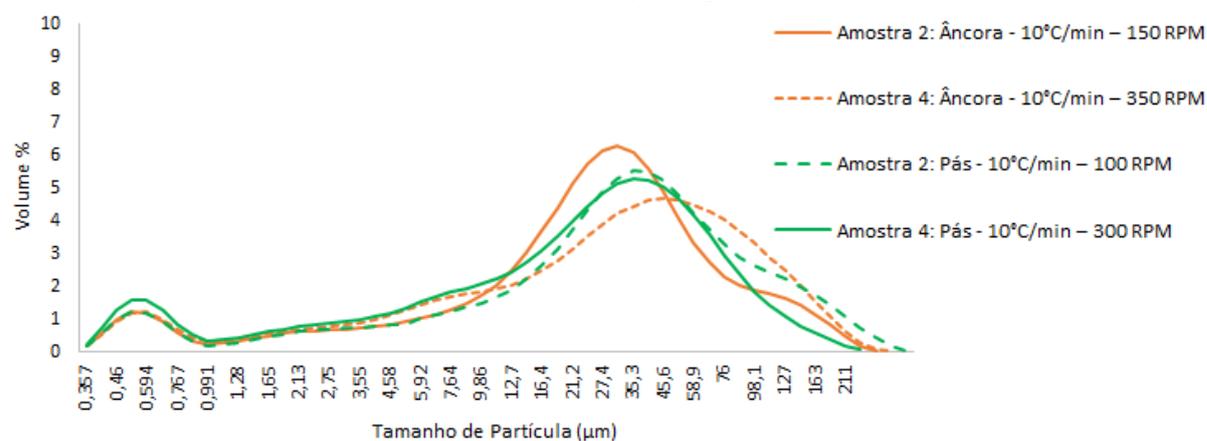
No segundo grupo, ilustrado na Figura 49(b) estão incluídas as amostras 2 e 4 dos dois planejamentos avaliados. Este conjunto de dados consiste nas amostras produzidas com taxa de resfriamento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e assim como observado para o grupo anterior, apresentaram partículas polidispersas com dois pontos de máximo.

As amostras produzidas utilizando o impelidor de pás inclinadas apresentaram distribuição de partículas praticamente equivalente para taxas de agitação distintas, com pequenas variações na forma das curvas. Já as amostras produzidas utilizando o impelidor tipo âncora apresentou variações mais significativas com a alteração na taxa de agitação, sendo que a amostra produzida à 350 RPM apresentou o segundo pico de máximo menos acentuado, quando comparada à amostra produzida à 100 RPM.

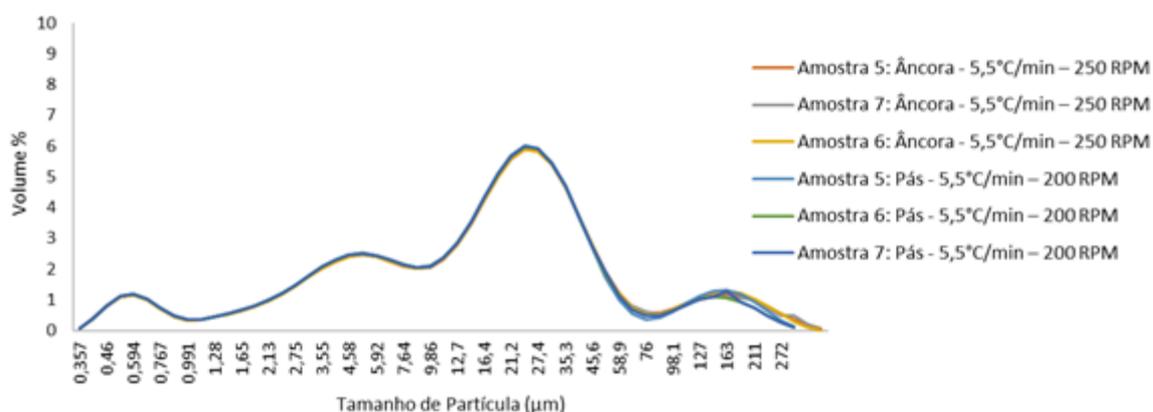
Figura 49 – Distribuição do tamanho de partículas dos planejamentos 2 e 3 divididos por grupos de acordo com a similaridade dos dados.



(a) Amostras 1 e 3 dos planejamentos 2 e 3



(b) Amostras 2 e 4 dos planejamentos 2 e 3



(c) Amostras 5, 6 e 7 (pontos centrais) dos planejamentos 2 e 3

Fonte: Autoria própria.

O terceiro e último grupo ilustrado na Figura 49(c), é constituído pelas amostras produzidas no ponto central dos planejamentos 2 e 3. Como pode ser

observado na Figura 53, a taxa de agitação de 200 e 250 RPM para os impelidores de pás inclinadas e âncora, respectivamente, à uma taxa de resfriamento de 5,5°C resultou em amostras com distribuição de partículas equivalentes. Outro dado que pode ser obtido neste grupo é referente a repetibilidade do processo. As condições operacionais utilizadas na produção das amostras favoreceram para que todas as replicatas de ponto central apresentassem exatamente o mesmo perfil de distribuição de partículas.

Observando todos os dados de forma geral, não foi possível identificar alterações significativas ao variar o tipo de impelidor utilizado, sendo a taxa de resfriamento a principal responsável pela alteração no número de máximos observados nos gráficos. A taxa de agitação em alguns casos foi responsável por deslocar as curvas, indicando uma redução no tamanho das partículas com o aumento na taxa de agitação, mas dentro das condições avaliadas não foi possível reduzir a polidispersão das amostras variando apenas as variáveis de processo.

Os principais dados numéricos obtidos por meio da análise de tamanho de partícula para os planejamentos 2 e 3 estão apresentados na Tabela 24 e 25.

Tabela 24 – Resultados das análises de tamanho de partícula do planejamento 2.

Amostra	Uniformidade	DV10 (μm)	DV50 (μm)	DV90 (μm)	Maior partícula (μm)	Partícula predominante e Maior Volume %	Média Ponderada (μm)
1	1,044	2,53	14,8	50	127	27,4	20,21
2	0,932	2,94	28,9	94	272	31,1	38,07
3	0,883	1,04	12,2	32	454	18,7	14,43
4	1,021	2,57	34,5	117	310	45,6	45,67
5	1,383	2,48	20,2	79	400	24,1	33,83
6	1,375	2,49	20,1	81	352	24,1	33,61
7	1,415	2,49	19,9	81	400	24,1	33,48

Fonte: Autoria própria.

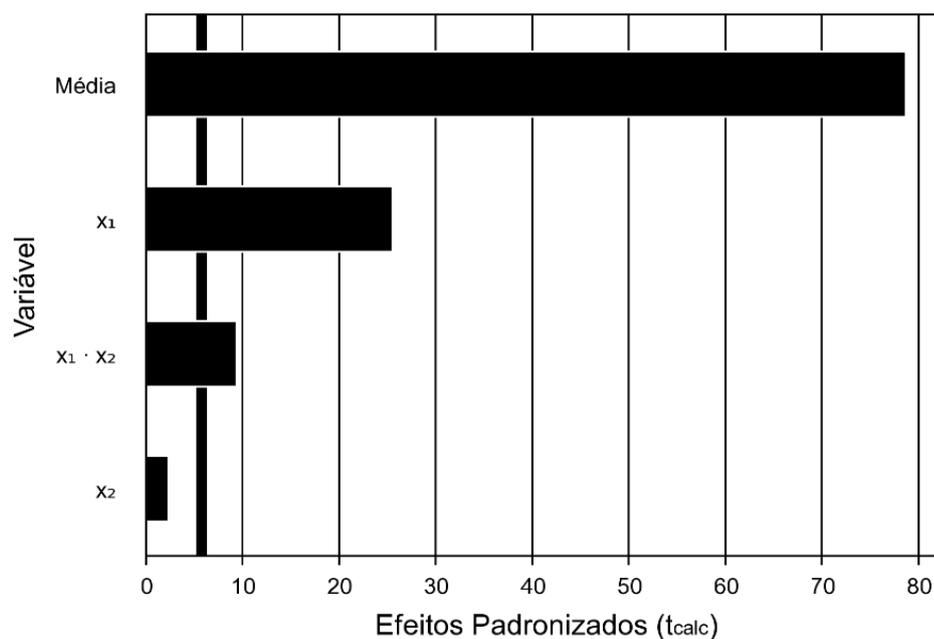
Tabela 25 – Resultados das análises do tamanho de partícula do planejamento 3.

Amostra	Uniformidade	DV10 (μm)	DV50 (μm)	DV90 (μm)	Maior partícula (μm)	Partícula predominante Maior Volume % (μm)	Média Ponderada (μm)
1	0,915	1,52	17,6	47	310	27,4	18,77
2	1,022	3,12	35,3	125	352	35,3	42,9
3	0,789	0,91	12,9	33	86	18,7	14,27
4	0,942	1,74	27,0	82	240	35,3	30,02
5	1,298	2,42	19,6	65	310	27,4	29,75
6	1,334	2,42	19,7	66	352	24,1	29,23
7	1,300	2,43	19,6	66	310	27,4	29,72

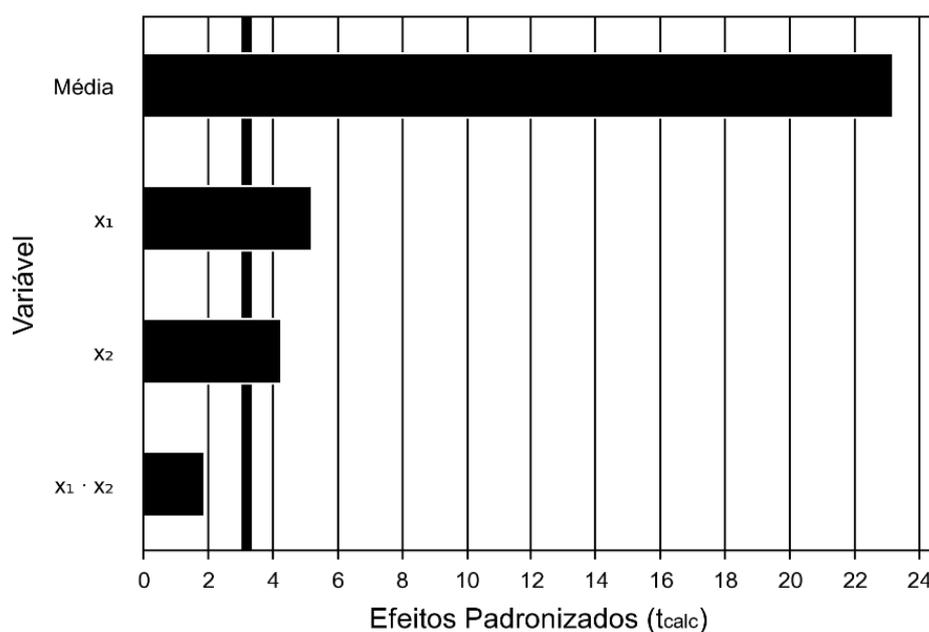
Fonte: Autoria própria.

Ao realizar a avaliação estatística dos dados de tamanho de partículas, considerando a fração DV90 (tamanho abaixo do qual há 90% do volume da amostra) para os dois planejamentos, identificou-se que as variáveis em estudo, taxa de resfriamento (X_2) e taxa de agitação (X_1) apresentaram significância estatística para a resposta avaliada, como pode ser visualizado na Figura 50.

Figura 50 – Gráfico de Pareto para o Tamanho de Partícula (DV90) dos planejamentos 2 (Impelidor Âncora) e 3 (Pás Inclínadas).



(a) Impelidor Âncora

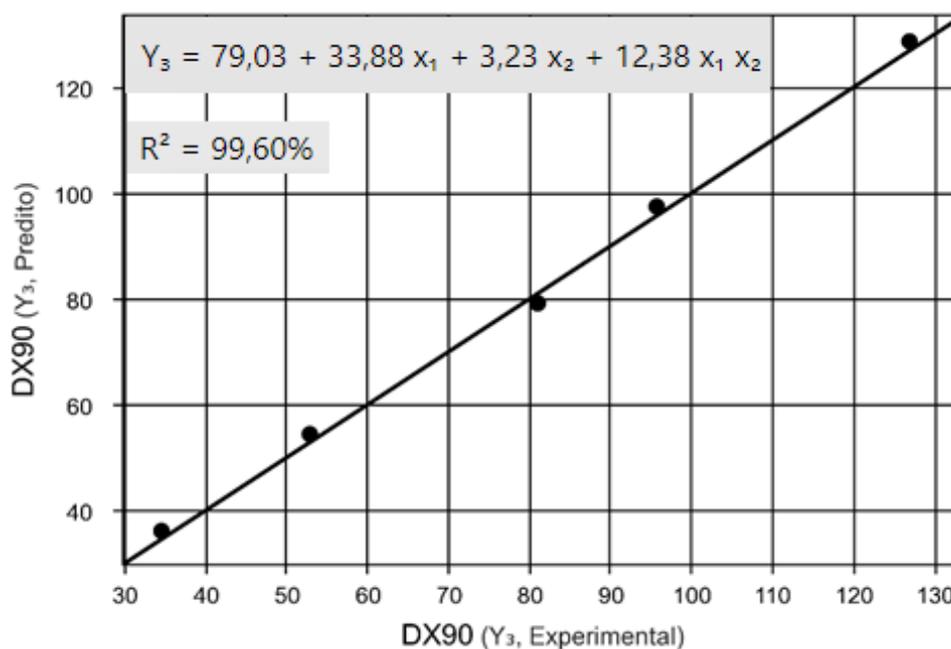


(b) Impelidor Pás Inclínadas

Fonte: Autoria própria.

Nos dois conjuntos de dados obteve-se uma excelente correlação entre os dados experimentais e os dados preditos, sendo esta correlação foi mais significativa para as amostras obtidas no planejamento 2, em que se utilizou o impelidor tipo âncora, como pode ser observado nas Figuras 51, 52 e Tabelas 26 e 27. Este resultado é um indicativo de que o impelidor tipo âncora permitiu um melhor controle das variáveis de processo, neste caso pode-se citar um melhor controle na taxa de resfriamento. Este resultado era esperado considerando a natureza do processo, que consiste em uma cristalização por resfriamento, sendo que o impelidor do tipo âncora atua como um 'raspador' removendo o material que foi resfriado nas paredes do reator.

Figura 51 – Valores preditos *versus* Valores experimentais para o Tamanho de Partícula DV90 planejamento 2 .



Fonte: Autoria própria.

Tabela 26 – ANOVA para o Tamanho de Partícula DV90 planejamento 2.

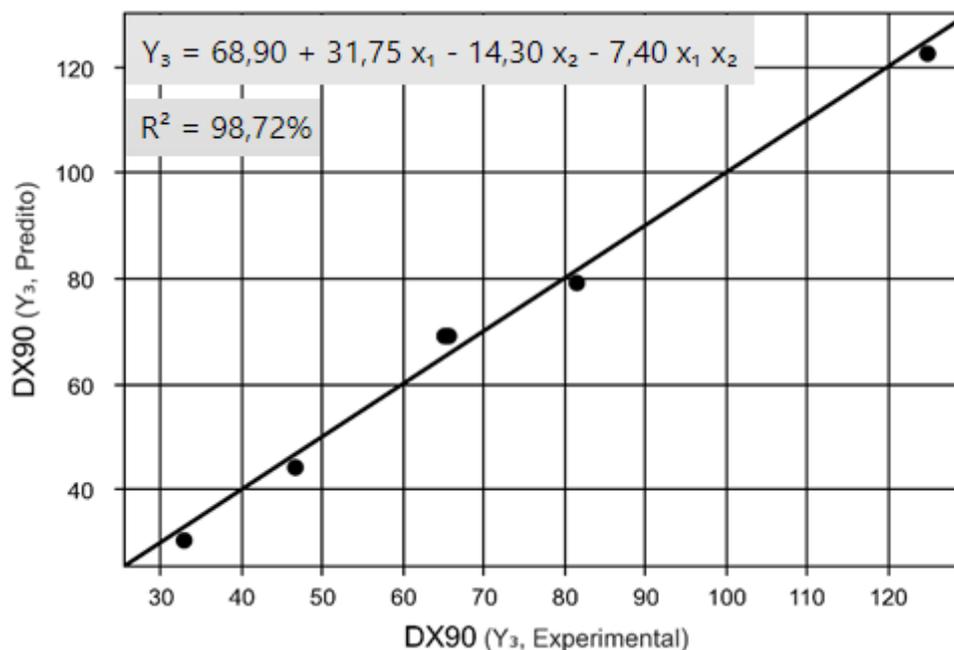
Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{Calc}	p-valor
Regressão	5244,2	3	1748,1	248,2	0,000431
Resíduos	21,1	3	7,0		
Erro Puro	0,0	2	0,0		
Total	5265,4	6			

% variação explicada (R²) = 99,60%

F_{3;3;0,01} = 29,46

Fonte: Autoria própria.

Figura 52 – Valores preditos versus Valores experimentais para o Tamanho de Partícula DV90 planejamento 3.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 27 – ANOVA para o Tamanho de Partícula DV90 planejamento 3.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{Calc}	p-valor
Regressão	2,5	3	0,8	16,3	0,023243
Resíduos	0,2	3	0,1		
Erro Puro	0,0	2	0,0		
Total	2,6	6			

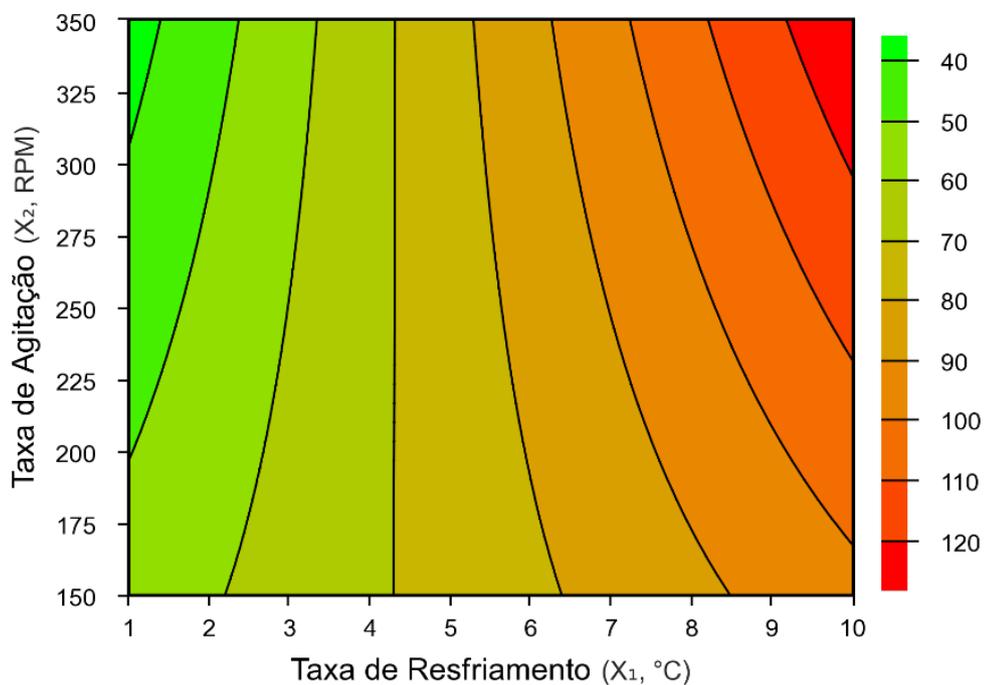
% variação explicada (R²) = 94,21%

F_{3;3;0,05} = 9,28

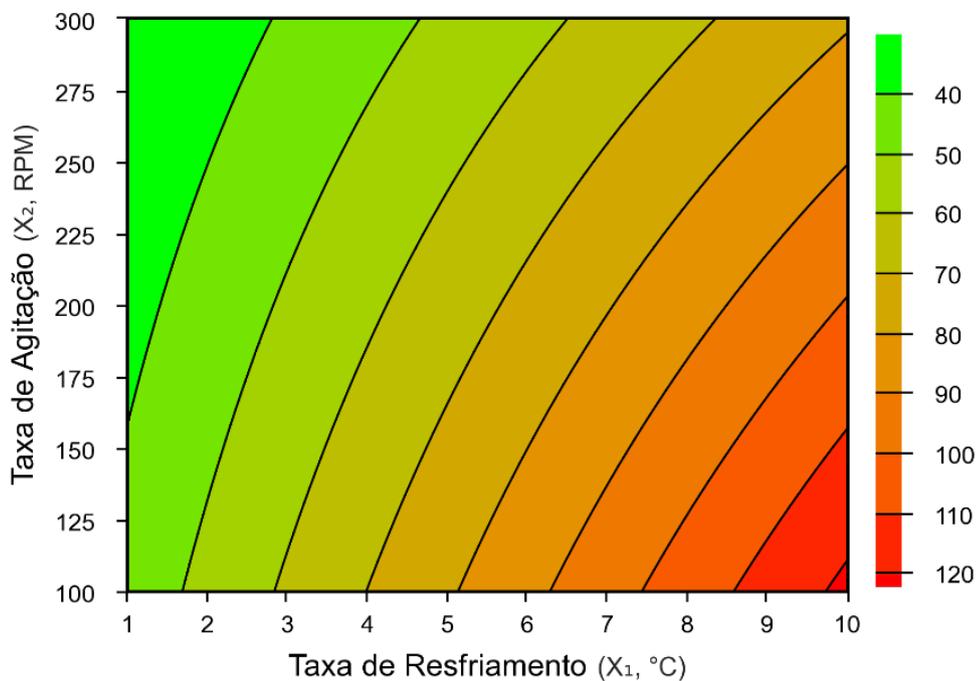
Fonte: Autoria própria.

Ao avaliar as superfícies obtidas a partir dos dados experimentais, observa-se que para os dois impelidores utilizados o aumento na taxa de agitação e a redução na taxa de resfriamento são responsáveis por reduzir o tamanho das partículas. Como já havia sido observado durante a execução dos experimentos, o impelidor de pás inclinadas, por promover maior cisalhamento na ponta da pá favorecendo a quebra das gotículas em emulsão, permite obter partículas com menores dimensões (< 40 μm) em taxas de agitação menores, quando comparadas as necessárias para obter o mesmo resultado utilizando o impelidor âncora. Estes dados estão representados na Figura 53.

Figura 53 – Curvas de níveis para Tamanho de Partícula DV90 dos planejamentos 2 e 3.



(a) Impelidor de Âncora – Planejamento 2



(b) Impelidor de Pás Inclinadas – Planejamento 3

Fonte: Autoria própria.

Com base nos resultados da distribuição do tamanho de partículas, definiu-se como condição ótima de trabalho o uso do impelidor tipo âncora por permitir um

melhor controle da taxa de resfriamento, taxa de agitação em 350 RPM e taxa de resfriamento de 1°C/min. As condições ótimas de processo aqui definidas foram utilizadas para produzir as amostras do PLANEJAMENTO 4.

Altas taxas de cisalhamento são favoráveis para este processo, visto que quando um sistema constituído por dois líquidos imiscíveis é submetido a agitação intensa, capaz de promover um fluxo turbulento, a fase oleosa se quebra de forma não homogênea em gotículas de diferentes tamanhos distribuídas em uma faixa de dimensão ampla. Com o aumento da turbulência é observada a redução do tamanho das gotículas, mas esta redução estará condicionada a outros fatores, como a tensão superficial e a relação entre a viscosidade dos fluidos (DALVIN, 2011).

Enquanto que uma baixa taxa de resfriamento irá permitir que as moléculas de EGDS/EGMS combinadas às moléculas de tensoativos se reorganizem de forma adequada para produzir cristais ordenados.

6.5.1.5 Teste de Aplicação

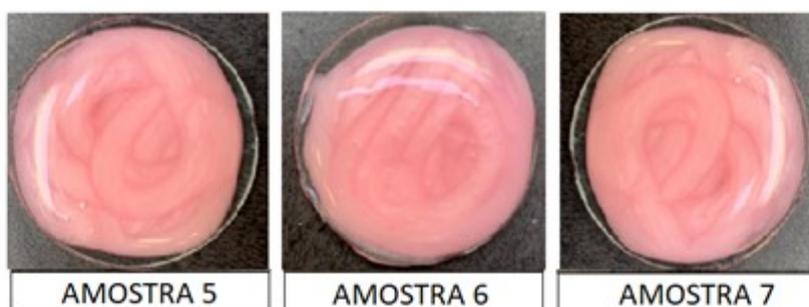
Para os planejamentos 2 e 3 não foram realizadas as análises relacionadas aos testes de aplicação, uma vez que os dados de tamanho de partícula foram capazes de fornecer informações suficientes para a avaliação dos planejamentos citados. Foi realizada apenas a aplicação das amostras na fórmula padrão de xampu para avaliar a qualidade do efeito perolado obtido para as mesmas.

Como já era previsto era previsto com base nos dados de tamanho de partícula, o efeito perolado obtido para todas as amostras não apresentou um brilho intenso e foi muito similar para os dois planejamentos como pode ser observado na Figura 54.

Figura 54 – Fotografia das amostras de xampus após adição das bases perolizantes produzidas nos planejamentos 2 e 3.



(a) Impelidor Âncora



(b) Impelidor de Pás Inclínadas

Fonte: Autoria própria.

6.5.2 PLANEJAMENTO 4

Após definir as condições ideais de processo nos planejamentos 2 e 3, seguiu-se com a execução do planejamento 4 para avaliar o impacto da composição de tensoativos na produção das bases perolizantes. Neste planejamento trabalhou-se com oito tensoativos distintos: lauril éter sulfato de sódio (2EO), lauril sulfato de amônio, cocoamidopropil betaína, cetil betaína, cocamida MEA, cocamida DEA, álcool laurílico etoxilado POE-8 (HLB 13,3) e álcool linear etoxilado (C11), POE-3; (HLB 8,7).

Optou-se por trabalhar com dois tensoativos de cada uma das funções químicas: álcool sulfatado, amida, betaína e álcool etoxilado para avaliar se diferenças estruturais em compostos com mesma função química iriam impactar de forma distinta na formação dos cristais das bases perolizantes.

Neste planejamento as faixas de trabalho de cada um dos componentes foram mantidas fixas com base no teor de ativos, como pode ser visualizado na Tabela 28. Este ajuste teve como objetivo dar o mesmo peso às variáveis em estudo, com exceção para os álcoois etoxilados que foram mantidos nas condições propostas para o planejamento 1.

Tabela 28 - Variáveis estudadas e seus respectivos limites em porcentagem de ativos estabelecidos para a execução do planejamento 4.

Variáveis	% Ativos (-1)	% Ativos (0)	% Ativos (+1)
Lauril éter sulfato de sódio 70%	2,24	3,64	5,04
Lauril sulfato de amônio 30%	2,24	3,67	5,10
Cocoamidopropil betaína 34%	2,23	3,66	5,10
Cetyl Betaine 34%	2,23	3,66	5,10
Cocamida MEA 90%	2,25	3,65	5,04
Cocamida DEA 90%	2,25	3,65	5,04
Álcool laurílico etoxilado, POE-8 (HLB 13,3) 100%	0,00	1,00	2,00
Álcool linear etoxilado POE-3 (HLB 8,7) 100%	0,00	1,00	2,00

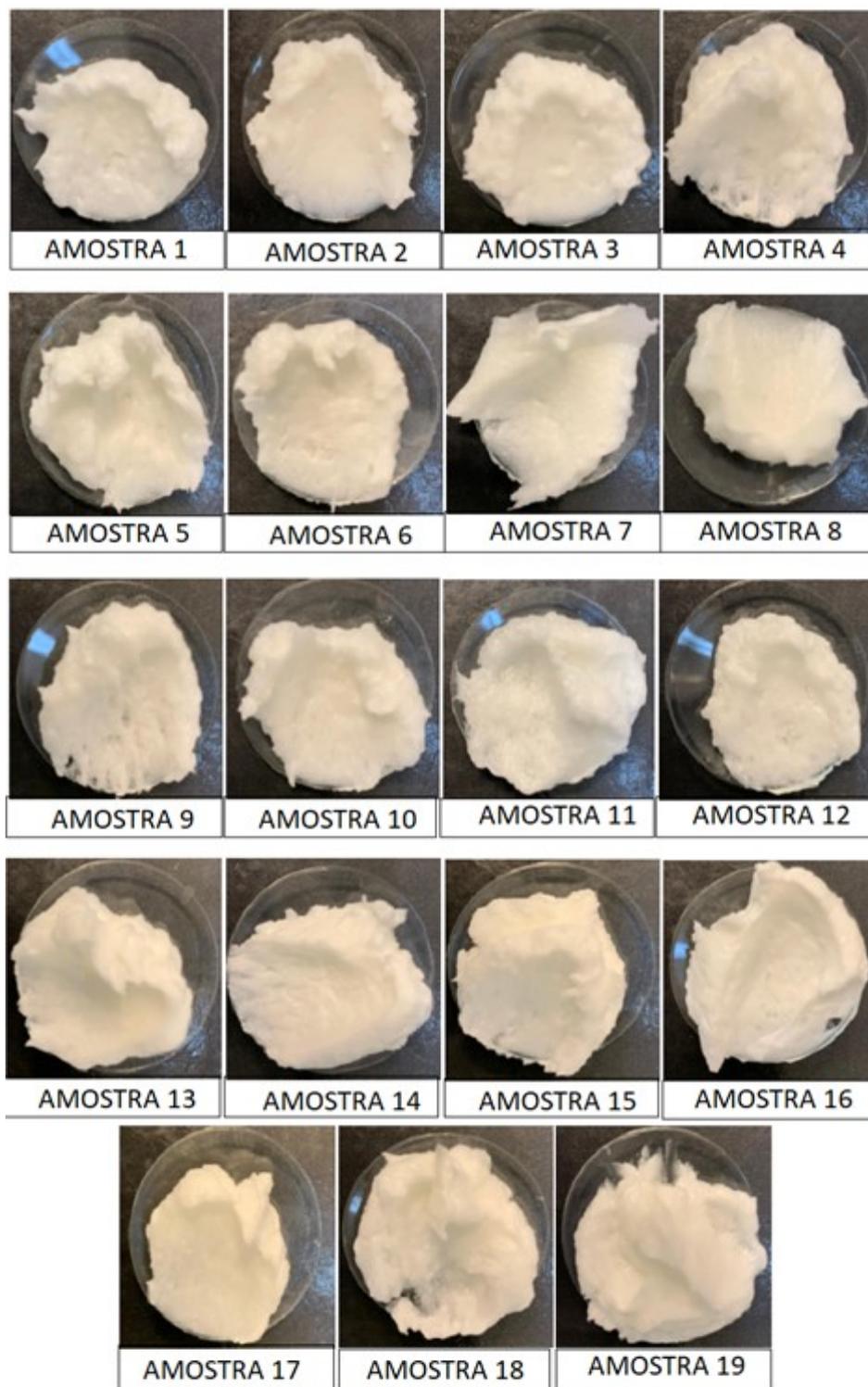
Fonte: Autoria própria.

6.5.2.1 Preparo das amostras de base perolizante

As amostras produzidas no planejamento 4 apresentaram aspecto de pasta homogênea de alta viscosidade, como pode ser visualizado na Figura 55. Como todas as amostras foram produzidas com o mesmo teor de mono e diestearato de etilenoglicol não foi observada alteração significativa na consistência das amostras.

Foi possível manter todas as variáveis de processo dentro das condições pré-determinadas de forma homogênea para todas as amostras produzidas.

Figura 55 – Fotografia das amostras de Base Perolizante produzidas no planejamento 4.

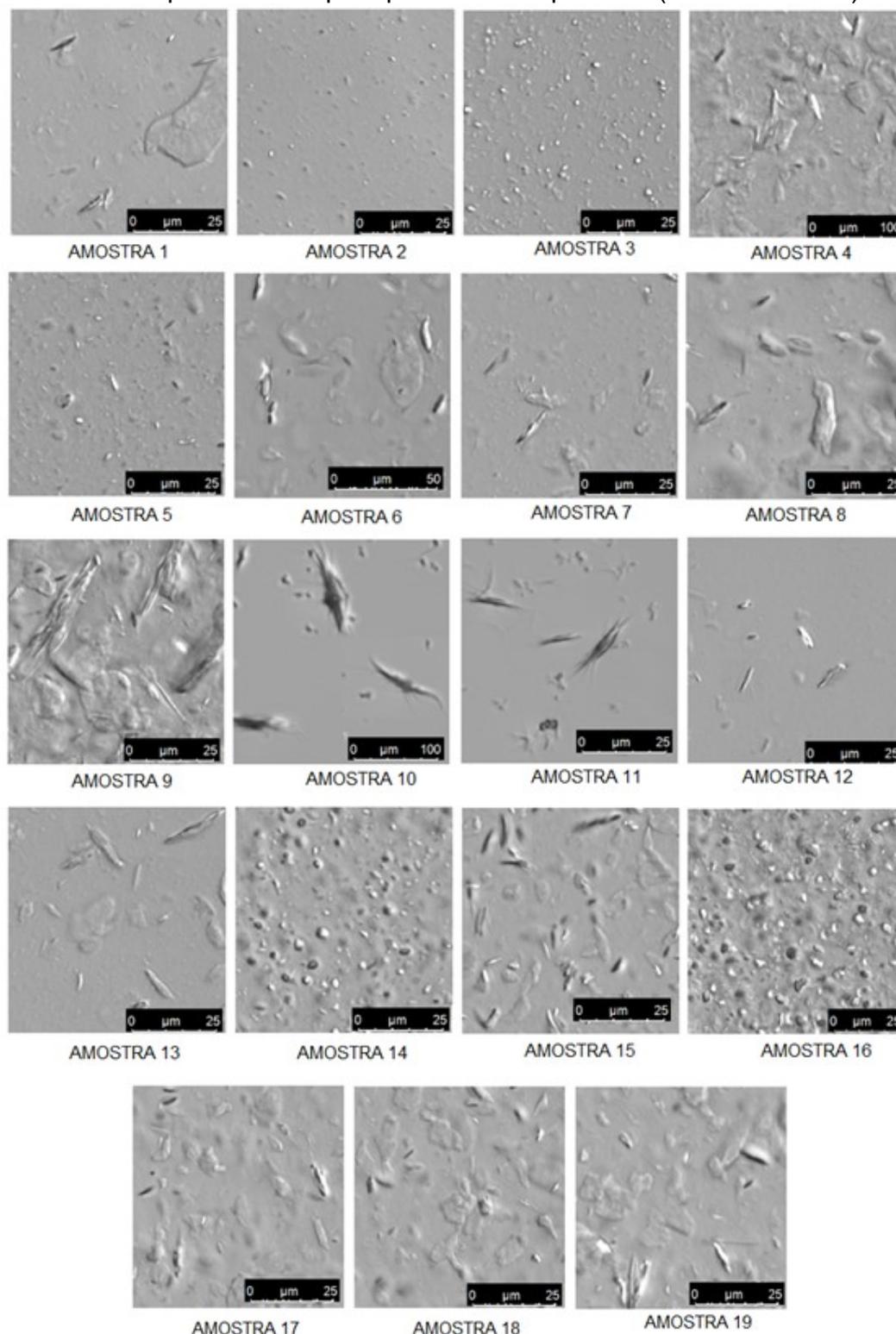


Fonte: Autoria própria.

6.5.2.2 Avaliação por microscopia óptica

As imagens obtidas por microscopia óptica para as mostras produzidas no planejamento 4 estão apresentadas na Figura 56.

Figura 56 – Imagens dos cristais presentes nas bases perolizantes do planejamento 4 obtidas por microscopia óptica em campo claro (*software Las X*).

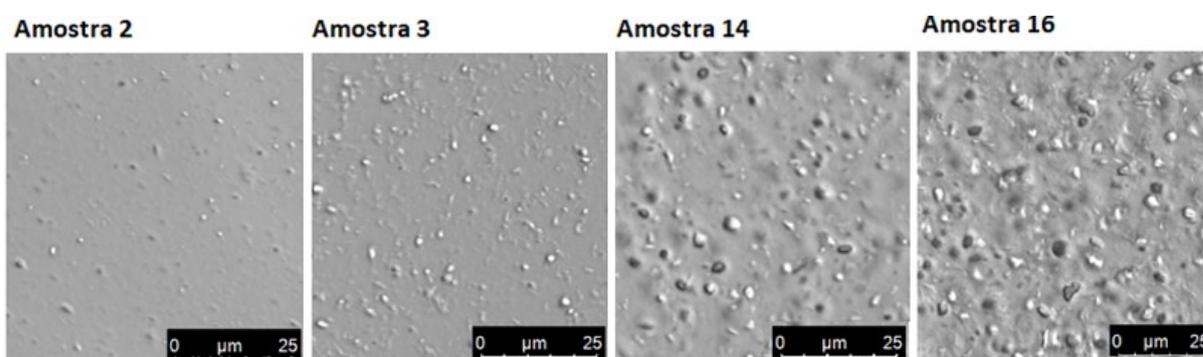


Fonte: Autoria própria.

Em geral os testes resultaram em materiais constituídos por uma mistura de estruturas amorfas e cristais isolados em forma de agulha, com exceção para as amostras 2, 3, 14 e 16 que apresentaram cristais esféricos e para as amostras 10 e 11 em que foram observadas a formação de aglomerados de cristais.

Os cristais presentes nas amostras 2, 3, 14 e 16 apesar de apresentarem a mesma morfologia variaram nas dimensões como pode ser observado na Figura 57. Ao avaliar a composição de variáveis deste conjunto de amostras é possível identificar três parâmetros em comum: cetil betaína em (-1 | 6%), cocamida MEA em (-1 | 2,25%) e álcool linear etoxilado (C11) POE-3 de HLB 8,7 em (-1 | 0%).

Figura 57 – Imagens dos cristais com morfologia esférica observados nas amostras 2, 3, 14 e 16 do planejamento 4.



Fonte: Autoria própria.

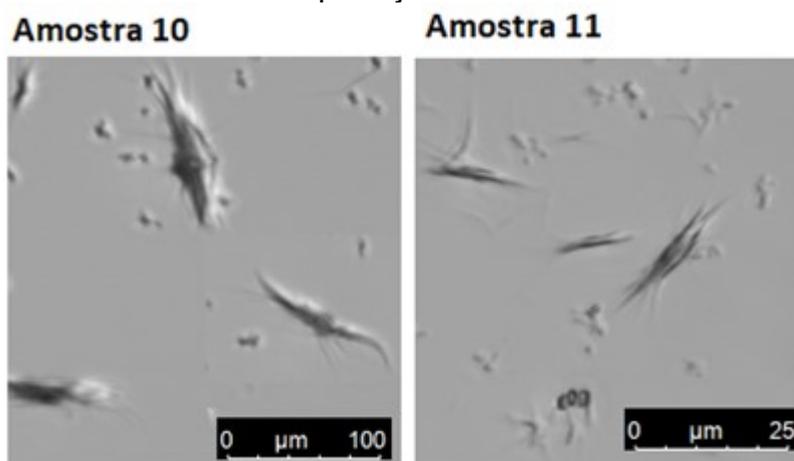
Crombie (1997) cita em seu trabalho que a região apolar dos tensoativos interage com a partícula de EGDS/EGMS em desenvolvimento modificando a taxa de crescimento das diferentes faces dos cristais, fazendo com que estes cresçam de forma desproporcional entre uma face e outra. Os resultados obtidos indicam que dentre os tensoativos estudados a cetil betaína, cocamida MEA e o álcool linear etoxilado (C11) POE-3 (HLB 8,7) assumiram um papel crucial na formação e na geometria dos cristais, sendo que estes foram os que interagiram com os cristais de forma a promover a interação descrita por Crombie (1997). Nas amostras em que estes tensoativos estavam presentes em dosagens menores ou ausente, o crescimento dos cristais ocorreu de forma uniforme em todas as faces, produzindo cristais esféricos.

Outra observação que pode ser feita à cerca deste grupo de amostras é em relação a variação no tamanho das partículas. Para as amostras 2 e 3 que apresentaram cristais com menores dimensões quando comparadas às amostras 14

e 16, a dosagem de lauril sulfato de sódio e lauril sulfato de amônio ficaram em (+1 | 7,2% e 17%, respectivamente), enquanto nas amostras 14 e 16 estes mesmos parâmetros encontram-se em (-1 | 2,85% e 6,8%, respectivamente). Estes dados indicam que o lauril éter sulfato de sódio e lauril sulfato de amônio contribuíram para a redução do tamanho das partículas.

Os aglomerados de cristais observados nas amostras 10 e 11 diferiram de todas as estruturas observadas anteriormente, por apresentaram como cristais de base agulhas muito mais finas, conforme ilustrado na Figura 58. Essas duas amostras apresentaram em comum as variáveis: lauril éter sulfato de sódio em (-1 | 2,85%), cocoamidopropil betaína em (+1 | 15%) álcool laurílico etoxilado POE-8 (HLB 8,7) em (+1 | 2%).

Figura 58 – Imagem dos aglomerados de cristais observados nas amostras 10 e 11 do planejamento 4.



Fonte: Autoria própria.

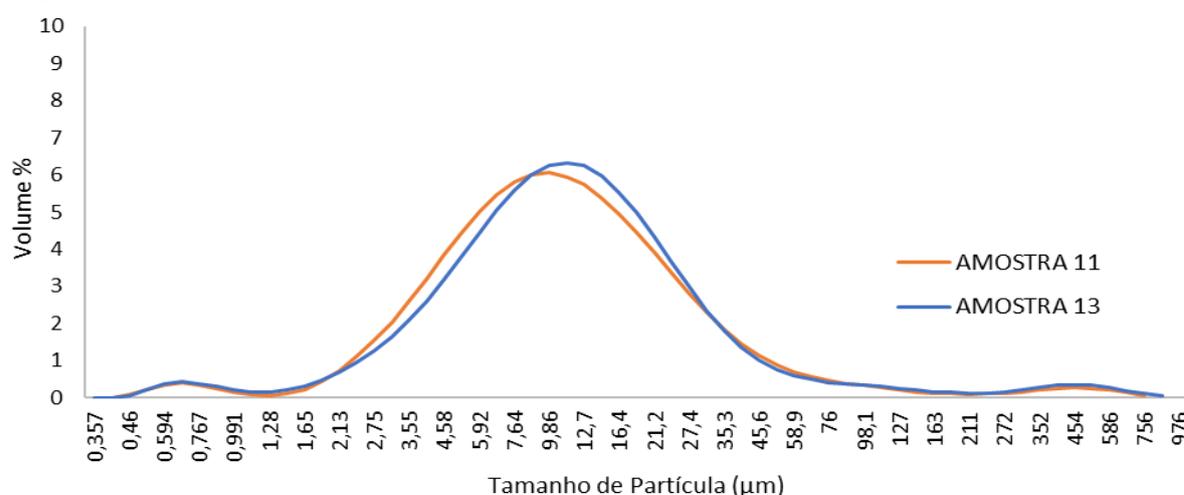
Imagens complementares dos cristais presentes nas bases perolizantes do planejamento 4 estão disponíveis no apêndice D.

6.5.2.3 Tamanho de partícula

Diferente do que havia sido observado até o momento para os dados de distribuição do tamanho de partículas dos planejamentos anteriores, quase 70% das amostras do planejamento 4 apresentaram distribuição normal, com um pico de máximo bem definido. E com base nos dados obtidos é possível fazer agrupar as amostras considerando não só o aspecto da curva, mas também a faixa de tamanho em que as partículas estão distribuídas.

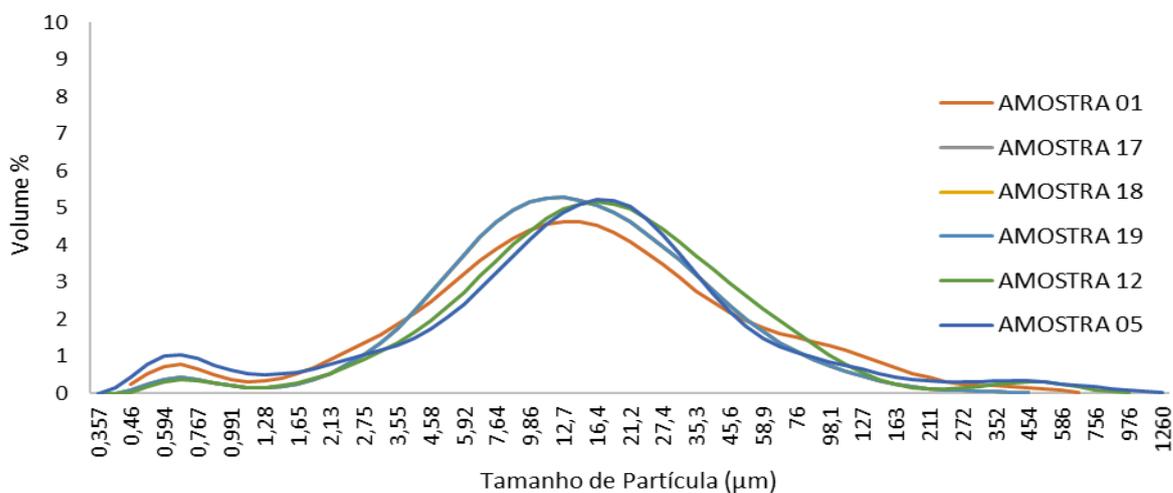
As amostras 11 e 13 que apresentaram o pico de máximo em 9,86 e 11,2 μm , respectivamente, foram constituídas por partículas concentradas entre 1,28 e 76 μm , como pode ser visto na Figura 59. Estas amostras foram produzidas com quatro variáveis em comum: lauril éter sulfato de sódio em (-1 | 2,85%), álcool laurílico etoxilado POE-8 (HLB 13,3) em (-1 | 0%), Álcool linear etoxilado (C11) POE-3 de HLB 8,7 em (+1 | 2%) e cocamida DEA em (+1 | 5,6%).

Figura 59 – Distribuição do tamanho de partículas de amostras similares – Grupo 1.



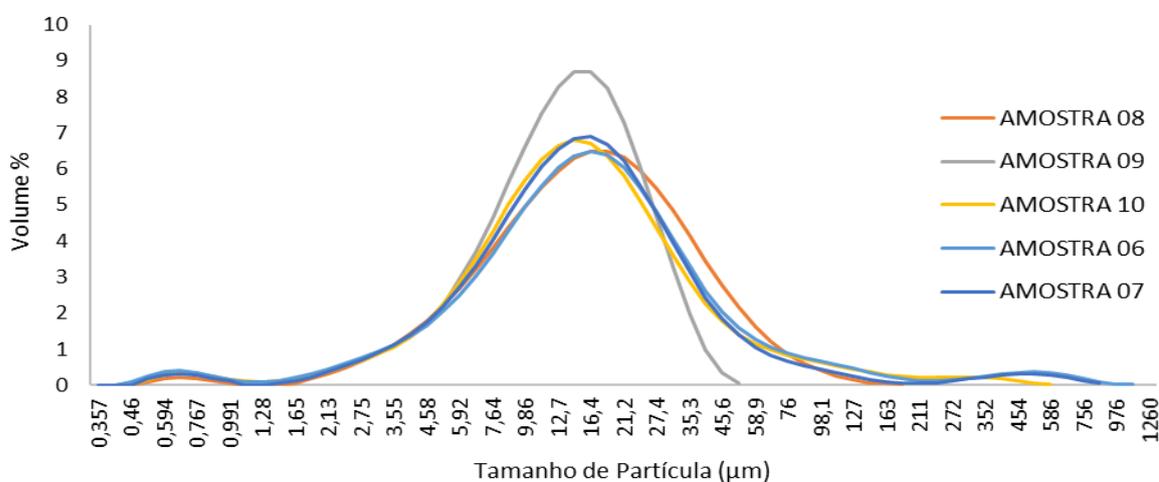
Fonte: Autoria própria.

As amostras 1, 5, 12 apresentaram comportamento similar aos pontos centrais, com o pico de máximo em 12,7, 18,7 e 16,4 μm , respectivamente, e partículas concentradas entre 1,28 e 211 μm , como pode ser observado na Figura 60. Avaliando a composição das amostras 1, 5 e 12 é possível identificar apenas duas variáveis em comum: a cocamida MEA em (+1 | 5,6%) e a cocamida DEA (-1 | 2,25%).

Figura 60 – Distribuição do tamanho de partículas de amostras similares – Grupo 2.

Fonte: Autoria própria.

Na terceira subdivisão do Grupo 1 encontram-se as amostras 6, 7, 8, 9 e 10 que apresentaram o pico de máximo sendo formado em 16,4, 16,4, 18,7, 16,4 e 14,5 μm , respectivamente, e partículas concentradas entre 1,65 e 127 μm , com exceção para a amostra 9 que apresentou a maior partícula com 45,6 μm conforme ilustrado na Figura 61. Neste grupo de amostras não foi possível encontrar uma variável com 100% de similaridade para todas as amostras, mas identificou-se a predominância das variáveis cocamida DEA e MEA em (+1 | 5,6%) e álcool laurílico etoxilado POE-8 (HLB 13,3) em (+1 | 2%).

Figura 61 – Distribuição do tamanho de partículas de amostras similares – Grupo 3.

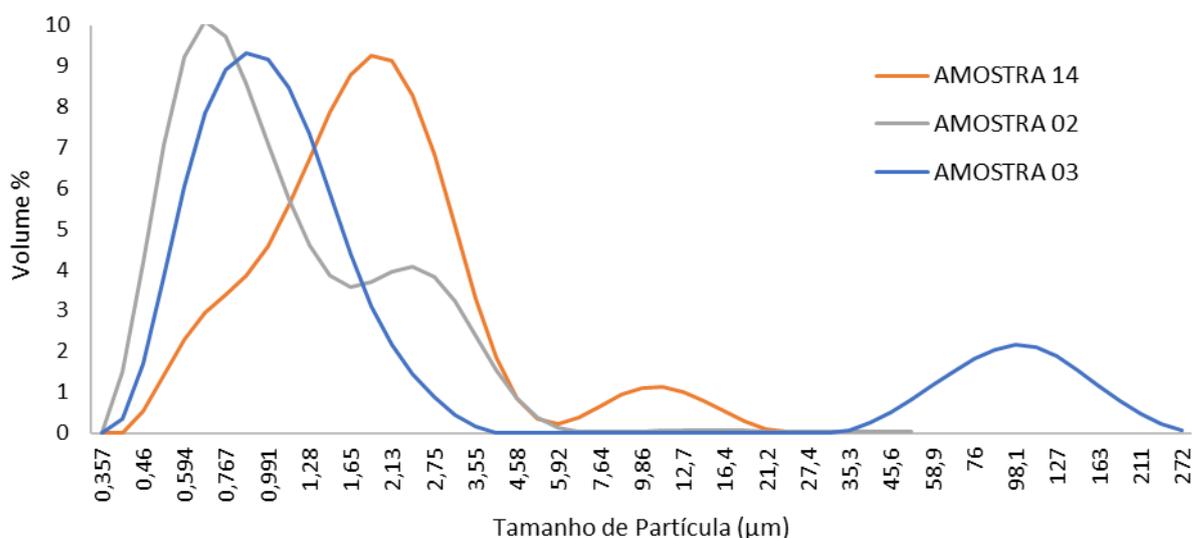
Fonte: Autoria própria.

Vale ressaltar que a amostra 9 apresentou o melhor resultado para a avaliação do tamanho de partículas, em comparação com todas as outras amostras

produzidas no planejamento 4. Na amostra em questão as partículas apresentaram-se monodispersas dentro de uma faixa estreita e com dimensões consideradas ideais com base nos resultados obtidos para o planejamento 1.

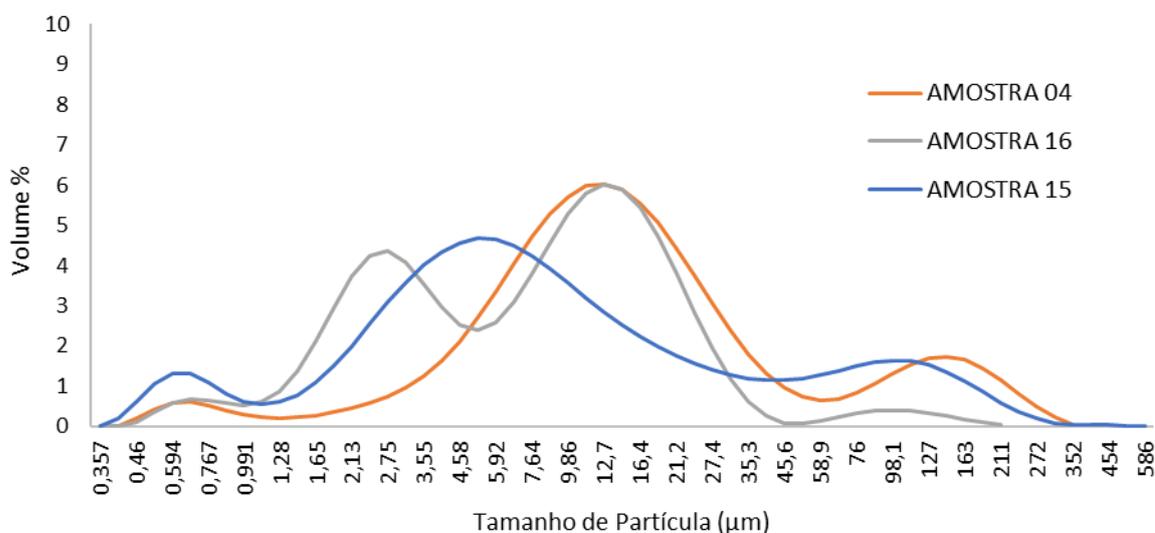
Na Figura 62 estão representadas as amostras 2, 3 e 14, que apresentaram o pico de máximo com cristais nas menores dimensões observadas no planejamento 4, estando estes picos localizados em 2,42, 0,87 e 1,88 μm , respectivamente. Essas amostras apresentaram partículas concentradas entre 0,36 e 3,55 μm para a amostra 3 e entre 0,36 e 5,92 μm para as amostras 2 e 14. Além disso, é possível observar que as amostras 3 e 14 apresentaram polidispersão, apresentando um segundo grupo de partículas concentradas em 35,3 e 272 μm para a amostra 3 e 5,92 e 21,2 μm na amostra 14. Para este grupo de amostras a similaridade está nas variáveis cetil betaína em (-1 | 6%), cocamida MEA em (-1 | 2,25%) e álcool linear etoxilado (C11) POE-3 (HLB 8,7) em (-1 | 0%).

Figura 62 – Distribuição do tamanho de partículas de amostras similares – Grupo 4.



Fonte: Autoria própria.

No último grupo, ilustrado na Figura 63, estão as amostras que apresentaram maior polidispersão, com vários pontos de máximo e partículas variando entre 0,357 a 211 e 352 μm . Ao avaliar a composição das amostras 4, 15 e 16 é possível identificar similaridade nas variáveis cocamida MEA e cocamida DEA em (-1 | 2,25%).

Figura 63 – Distribuição do tamanho de partículas de amostras similares – Grupo 5.

Fonte: Autoria própria.

Os principais dados numéricos obtidos por meio da análise de tamanho de partícula para o planejamento 4 estão apresentados na Tabela 29, sendo estes utilizados na avaliação estatística do experimento.

Tabela 29 – Resultados da análise de tamanho de partícula do planejamento 4.

Amostra	Uniformidade	DV10 (μm)	DV50 (μm)	DV90 (μm)	Menor partícula (μm)	Maior partícula (μm)	Partícula predominante Maior Volume % (μm)	Média Ponderada (μm)
1	1,745	3,27	14,90	79	0,460	666	12,7	27,5
2	0,860	0,57	0,99	3	0,357	52	2,4	1,3
3	17,999	0,65	1,17	100	0,405	272	0,9	18,1
4	1,924	4,61	14,50	119	0,460	352	12,7	29,7
5	1,988	2,67	16,50	70	0,405	976	18,7	33,4
6	1,613	5,36	17,10	55	0,460	976	16,4	30,7
7	1,390	5,70	16,30	45	0,523	756	16,4	26,6
8	0,730	5,94	17,50	46	0,523	186	18,7	19,9
9	0,488	5,49	14,50	28	0,460	52	16,4	12,7
10	1,147	5,58	15,80	48	0,523	586	14,5	22,7
11	1,695	3,88	11,10	37	0,460	756	9,9	20,7
12	1,545	4,84	18,10	69	0,523	976	16,4	30,8
13	1,853	4,04	11,90	37	0,460	859	11,2	23,9
14	0,745	0,85	1,93	4	0,460	24	1,9	1,9
15	3,182	1,85	7,75	95	0,405	586	5,2	23,5
16	1,038	2,00	8,99	24	0,460	211	12,7	9,4
17(C)	1,129	4,40	14,50	52	0,460	454	12,7	19,9
18(C)	1,118	4,32	14,50	51	0,460	400	12,7	20,1
19(C)	1,123	4,35	14,50	51	0,460	454	11,2	20,0

Fonte: Autoria própria.

A avaliação estatística para o teste em questão foi realizada com base nos dados de DV10, DV50, DV90 e média ponderada apresentados na Tabela 25. Os dados de uniformidade não foram incluídos na avaliação por não apresentarem

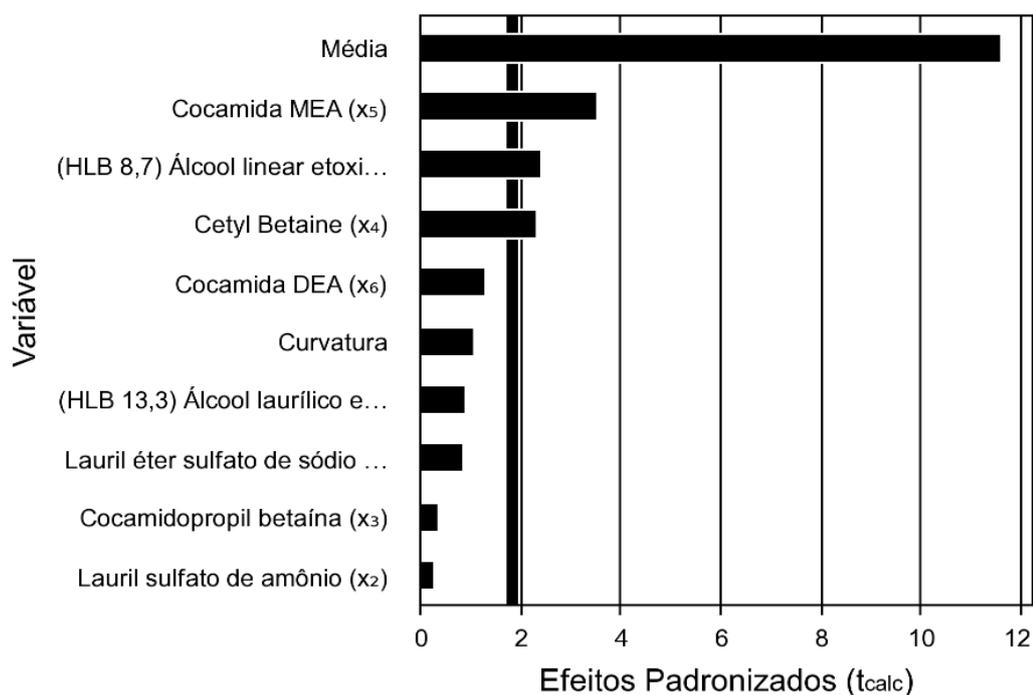
significância estatística, sendo todos os dados apresentados avaliados em um nível de significância (α) de 10%. A avaliação estatística nestes casos se torna importante pois permite identificar quais as variáveis que impactaram de forma significativa nos parâmetros avaliados, considerando o conjunto de dados como um todo.

Para os resultados de DV10 (tamanho abaixo do qual há 10% do volume da amostra) observou-se que as variáveis cetil betaína, cocamida MEA e Álcool linear etoxilado (C11) POE-3 (HLB 8,7) foram as que impactaram com significância estatística neste parâmetro, como pode ser visto na Tabela 30 e Figura 64. Os valores de efeito das variáveis citadas indicam que as mesmas contribuíram de forma a aumentar o tamanho das partículas menores.

Tabela 30 – Efeito das variáveis no Tamanho de Partícula (DV10).

Nome	Efeito	Erro Padrão	t Calculado	p-valor
Média	3,5811	0,3088	11,5984	0,0000
Curvatura	1,6511	1,5541	1,0624	0,3157
Lauril éter sulfato de sódio 70 (x_1)	0,5188	0,6175	0,8401	0,4226
Lauril sulfato de amônio (x_2)	0,1637	0,6175	0,2652	0,7968
Cocamidopropil betaína (x_3)	0,2233	0,6175	0,3615	0,7260
Cetil Betaine (x_4)	1,4378	0,6175	2,3283	0,0449
Cocamida MEA (x_5)	2,1878	0,6175	3,5428	0,0063
Cocamida DEA (x_6)	0,7953	0,6175	1,2878	0,2299
Álcool laurílico etoxilado POE-8 (HLB 13,3) (x_7)	0,5633	0,6175	0,9121	0,3855
Álcool linear etoxilado (C11) POE-3 (HLB 8,7) (x_8)	1,5028	0,6175	2,4335	0,0378

Fonte: Autoria própria.

Figura 64 – Gráfico de Pareto do Tamanho de Partículas (DV10).

Fonte: Autoria própria.

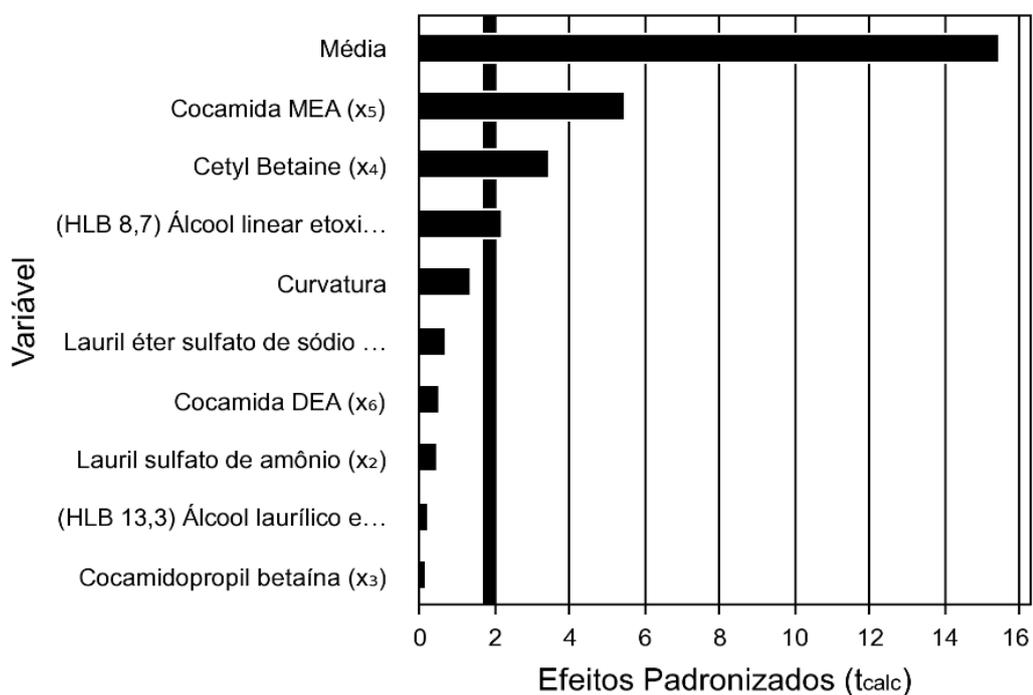
Para a fração de DV50 (tamanho abaixo do qual há 50% do volume da amostra) observou-se que novamente as variáveis cocamida MEA, cetil betaína e Álcool linear etoxilado (C11) POE-3 (HLB 8,7) impactaram de forma significativa contribuindo para o aumento na dimensão das partículas desta fração, conforme indicado nos dados da Tabela 31 e Figura 65.

Tabela 31 – Efeito das variáveis no Tamanho de Partícula (DV50).

Nome	Efeito	Erro Padrão	t Calculado	p-valor
Média	11,8141	0,7640	15,4639	0,0000
Curvatura	5,3718	3,8453	1,3970	0,1959
Lauril éter sulfato de sódio 70 (x ₁)	1,0608	1,5280	0,6942	0,5051
Lauril sulfato de amônio (x ₂)	-0,7143	1,5280	-0,4675	0,6513
Cocamidopropil betaína (x ₃)	0,2718	1,5280	0,1779	0,8628
Cetil Betaine (x ₄)	5,3343	1,5280	3,4911	0,0068
Cocamida MEA (x ₅)	8,3968	1,5280	5,4954	0,0004
Cocamida DEA (x ₆)	-0,7993	1,5280	-0,5231	0,6135
Álcool laurílico etoxilado POE-8 (HLB 13,3) (x ₇)	-0,3658	1,5280	-0,2394	0,8162
Álcool linear etoxilado (C11) POE-3 (HLB 8,7) (x ₈)	3,3592	1,5280	2,1985	0,0555

Fonte: Autoria própria

Figura 65 – Gráfico de Pareto do Tamanho de Partícula (DV50).



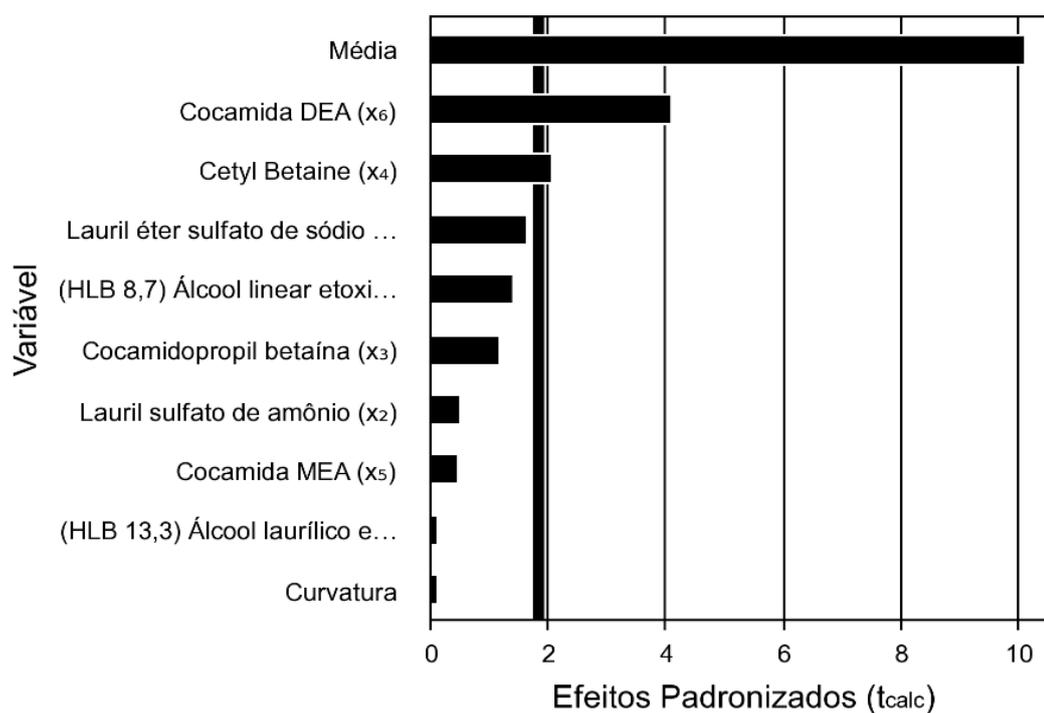
Fonte: Autoria própria

Enquanto que no conjunto de resultados identificado como DV90 em que já estão presentes as partículas com maiores dimensões (tamanho abaixo do qual há 90% do volume da amostra) a variável cetil betaína permaneceu contribuindo para o aumento no tamanho das partículas e a variável cocamida DEA, que não havia impactado de forma significativa nos grupos anteriores, contribuiu neste caso para a redução no tamanho das partículas, como pode ser visualizado na Tabela 32 e Figura 66.

Tabela 32 – Efeito das variáveis no Tamanho de Partícula (DV90).

Nome	Efeito	Erro Padrão	t Calculado	p-valor
Média	53,7206	5,3140	10,1092	0,0000
Curvatura	-2,7746	26,7467	-0,1037	0,9197
Lauril éter sulfato de sódio 70 (x ₁)	17,3188	10,6281	1,6295	0,1376
Lauril sulfato de amônio (x ₂)	5,4188	10,6281	0,5099	0,6224
Cocamidopropil betaína (x ₃)	12,3812	10,6281	1,1650	0,2740
Cetil Betaine (x ₄)	22,0587	10,6281	2,0755	0,0678
Cocamida MEA (x ₅)	4,9587	10,6281	0,4666	0,6519
Cocamida DEA (x ₆)	-43,3588	10,6281	-4,0796	0,0028
Álcool laurílico etoxilado POE-8 (HLB 13,3) (x ₇)	1,4313	10,6281	0,1347	0,8958
Álcool linear etoxilado (C11) POE-3 (HLB 8,7) (x ₈)	14,9087	10,6281	1,4028	0,1942

Fonte: Autoria própria

Figura 66 – Gráfico de Pareto do Tamanho de Partícula (DV90).

Fonte: Autoria própria

Ao avaliar como as variáveis impactaram nos resultados da média ponderada das amostras é obtido um resultado que sintetiza todas as informações obtidas para a avaliação das frações DV10, DV50 e DV90. Para o conjunto de dados das médias ponderadas as variáveis cetil betaína, cocamida DEA e álcool linear etoxilado (C11), POE-3 (HLB 8,7) aparecem contribuindo para o aumento no tamanho

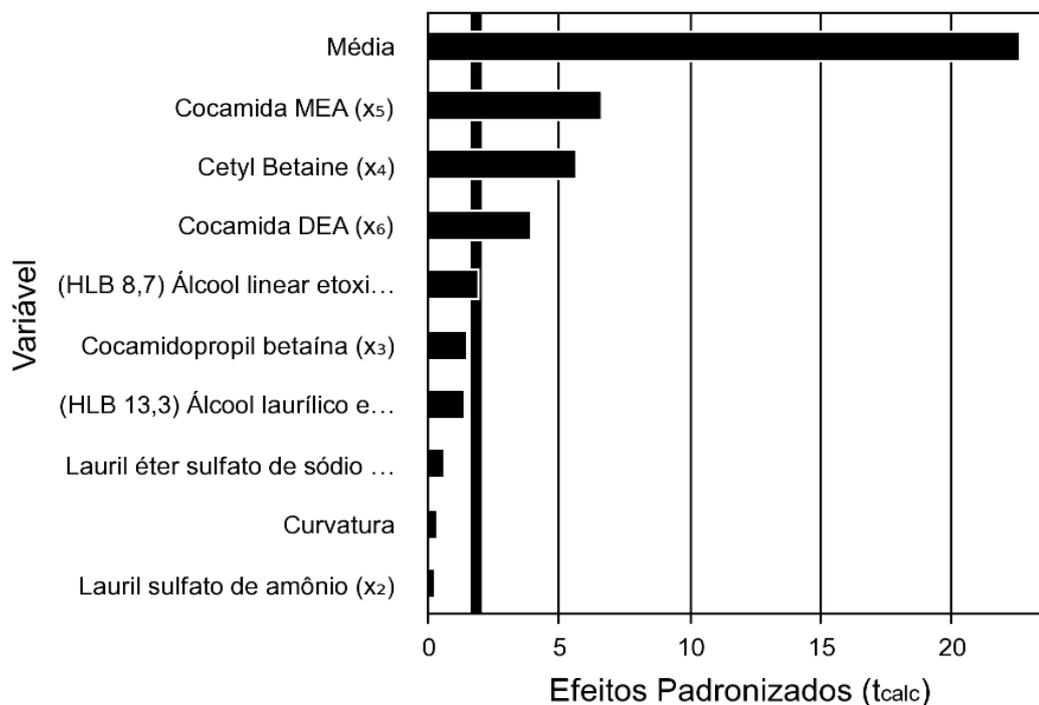
das partículas, enquanto a variável cocamida DEA atua na redução das dimensões das partículas. Estes dados podem ser visualizados na Tabela 33 e Figura 67.

Tabela 33 – Efeito das variáveis no Tamanho de Partícula (Média Ponderada).

Nome	Efeito	Erro Padrão	t Calculado	p-valor
Média	20,7863	0,9202	22,5896	0,0000
Curvatura	-1,6058	4,6314	-0,3467	0,7368
Lauril éter sulfato de sódio 70 (x_1)	1,1000	1,8403	0,5977	0,5648
Lauril sulfato de amônio (x_2)	0,4775	1,8403	0,2595	0,8011
Cocamidopropil betaína (x_3)	2,6800	1,8403	1,4563	0,1793
Cetil Betaine (x_4)	10,4250	1,8403	5,6647	0,0003
Cocamida MEA (x_5)	12,2550	1,8403	6,6591	0,0001
Cocamida DEA (x_6)	-7,1650	1,8403	-3,8933	0,0037
Álcool laurílico etoxilado POE-8 (HLB 13,3) (x_7)	-2,5475	1,8403	-1,3843	0,1996
Álcool linear etoxilado (C11) POE-3 (HLB 8,7) (x_8)	3,5625	1,8403	1,9358	0,0849

Fonte: Autoria própria

Figura 67 –Gráfico de Pareto do Tamanho de Partícula (Média Ponderada).



Fonte: Autoria própria

O tamanho dos cristais obtidos está diretamente relacionado ao tamanho das gotículas de EGDS/EGMS em emulsão formados durante a etapa de

aquecimento. Os tensoativos em solução atuam de forma a criar uma barreira física para reduzir o efeito da coalescência entre as gotículas. Desta forma, quando a alta taxa de cisalhamento presente no sistema provoca a quebra da fase oleosa em pequenas gotas que ficam dispersas na fase aquosa, os tensoativos se organizam na superfície destas gotículas de forma a reduzir a energia interfacial resultante da grande área superficial dessas gotículas.

De acordo com Daltin (2011), a presença de tensoativos com diferentes valores de HLB pode auxiliar na estabilização do sistema por meio da formação de complexos cooperativos, uma vez que por apresentar as regiões polares distintas, é possível formar mais de uma camada de tensoativo na interface, sendo uma mais interna na fase apolar e outra mais próxima da fase polar. Este fato pode explicar o fato do tensoativo álcool linear etoxilado (C11), POE-3 (HLB 8,7) ter impactado de forma significativa nos resultados de tamanho de partículas, visto que este é o tensoativo menos polar utilizado no planejamento.

Segundo a regra de Bancroft, para emulsões óleo em água é indicado o uso de tensoativos que apresentam maior afinidade com a água para se obter emulsões mais estáveis, uma vez que nestes casos a estabilização das gotículas de óleo estaria condicionada a uma maior hidrofiliidade da região polar da molécula para garantir a solvatação de moléculas de água em torno da gotícula e uma parcela hidrofílica que garantiria a adsorção do tensoativo na superfície da gota (DALTIM, 2011). Pensando nestas propriedades é possível justificar a contribuição dos tensoativos, lauril sulfato de amônio e lauril sulfato de sódio na redução do tamanho das partículas, já que estes consistem nos tensoativos mais polares utilizados no planejamento.

Avaliando a contribuição da cocamida MEA em comparação com a cocamida DEA na variação do tamanho das partículas, a afirmação anterior também se torna procedente, visto que dentro de um mesmo grupo funcional a molécula de maior polaridade, neste caso a cocamida DEA contribuiu para a obtenção de cristais menores. Isto indica que durante o processo de formação da emulsão a cocamida DEA, além de interagir bem com a fase oleosa por meio da cauda apolar, promoveu uma boa interação com as moléculas de água que, conseqüentemente, resultou na formação de gotículas de óleo estáveis na emulsão.

A cocamida MEA e a cetil betaína, assim como álcool etoxilado de HLB 8,7, aparentam ter interagido com maior afinidade à gotícula de óleo formando uma

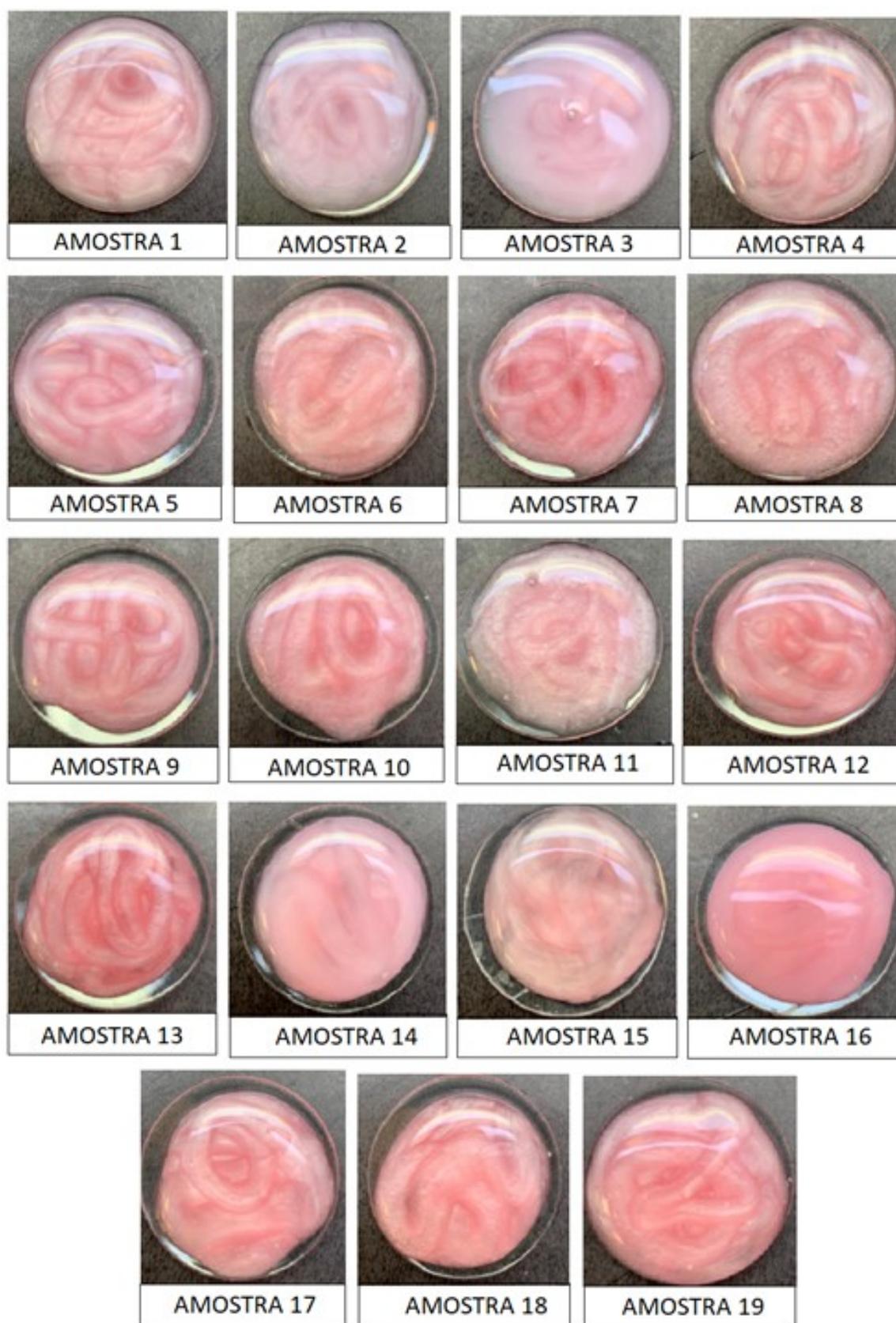
camada de tensoativos mais interna na fase apolar, que além de orientar o crescimento do cristal conforme apontado nos resultados de microscopia óptica, contribuíram para a formação de gotículas maiores, visto que nesta estrutura esses tensoativos tiveram uma interação menor com as moléculas de água.

As demais moléculas de tensoativos, cocamidopropil betaína e álcool laurílico etoxilado POE-8 (HLB 13,3), apesar de terem feito parte da formação da emulsão não apresentaram impacto significativo para as respostas avaliadas.

6.5.2.4 Teste de Aplicação

O planejamento 4 não foi executado em tempo hábil para permitir a realização do conjunto de avaliações que compõe o teste de aplicação. Mas independente da execução dos testes em questão as amostras das bases perolizantes produzidas no planejamento 4 foram utilizadas na produção de xampus para a identificação de quais testes permitiram a obtenção de bases capazes de proporcionar o efeito perolado. As amostras dos xampus que foram produzidas utilizando-se as bases perolizantes obtidas no planejamento 4 estão ilustradas na Figura 68.

Figura 68 – Fotografia das amostras de xampu após adição das bases perolizantes produzidas no planejamento 4.



Fonte: Autoria própria.

Observando-se o aspecto das amostras de xampu, foi possível notar que as bases perolizantes obtidas nos ensaios 2 e 14 proporcionaram um efeito perolado de baixa intensidade, enquanto as bases obtidas nos ensaios 3 e 16 proporcionaram efeito de opacificante. Ao comparar estes resultados com os dados anteriores foi possível notar que estas quatro amostras de base foram as mesmas que apresentaram partículas com formato esférico e com exceção da amostra 16, foram as amostras que apresentaram os menores tamanhos de partículas. O restante das bases proporcionou um efeito perolado aceitável.

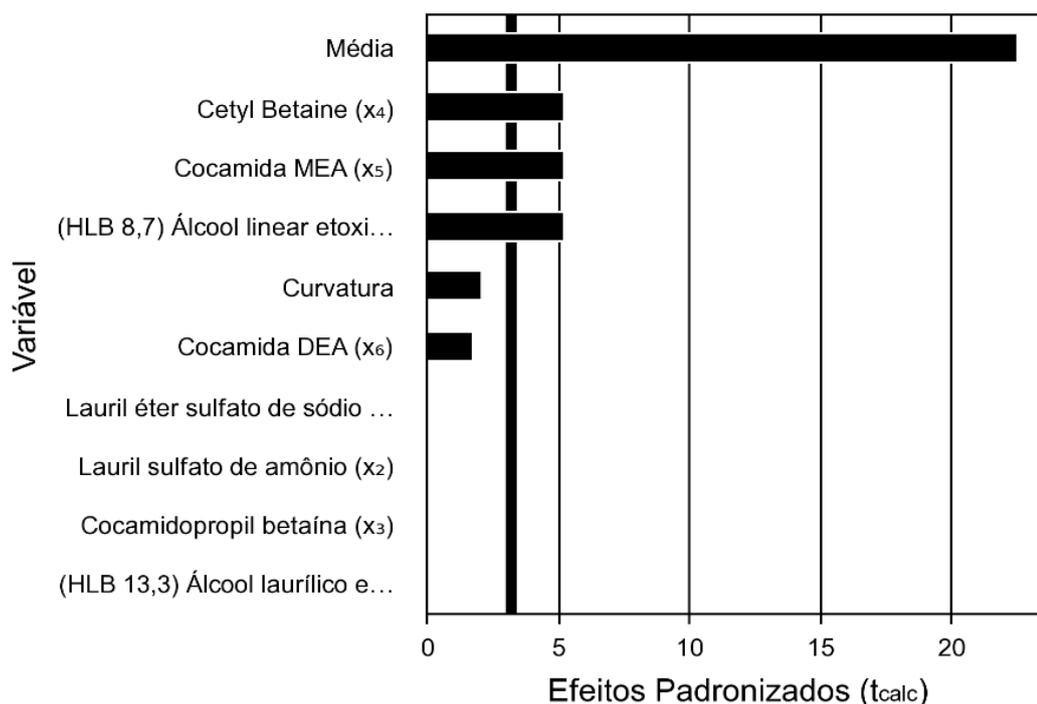
Ao atribuir às amostras opacas um valor igual a zero para o efeito perolado, valor igual a um para as amostras com efeito perolado de baixa intensidade e valor igual a dois para as amostras que apresentaram efeito perolado aceitável foi possível avaliar estatisticamente os dados para identificar quais variáveis contribuíram para as variações observadas na qualidade do efeito perolado.

Com um nível de significância (α) de 1%, as variáveis cetil betaína, cocamida MEA e Álcool linear etoxilado (C11) POE-3 (HLB 8,7) atuaram de forma a contribuir para um efeito perolado de melhor qualidade, como pode ser visualizado na Tabela 34 e Figura 69. Todas as quatro amostras que apresentaram brilho perolado de baixa intensidade ou opaco apresentaram as três variáveis citadas em (-1).

Tabela 34 – Efeito das variáveis na Qualidade do efeito perolado.

Nome	Efeito	Erro Padrão	t Calculado	p-valor
Média	1,6250	0,0722	22,5167	0,0000
Curvatura	0,7500	0,3632	2,0647	0,0689
Lauril éter sulfato de sódio 70 (x_1)	0,0000	0,1443	0,0000	1,0000
Lauril sulfato de amônio (x_2)	0,0000	0,1443	0,0000	1,0000
Cocamidopropil betaína (x_3)	0,0000	0,1443	0,0000	1,0000
Cetil Betaine (x_4)	0,7500	0,1443	5,1962	0,0006
Cocamida MEA (x_5)	0,7500	0,1443	5,1962	0,0006
Cocamida DEA (x_6)	0,2500	0,1443	1,7321	0,1173
Álcool laurílico etoxilado POE-8 (HLB 13,3) (x_7)	0,0000	0,1443	0,0000	1,0000
Álcool linear etoxilado (C11) POE-3 (HLB 8,7) (x_8)	0,7500	0,1443	5,1962	0,0006

Fonte: Autoria própria

Figura 69 – Gráfico de Pareto da qualidade do efeito perolado.

Fonte: Autoria própria

Ao correlacionar esses dados com os resultados de microscopia óptica é possível perceber que as amostras 2, 3, 14 e 16 foram exatamente as mesmas que apresentaram cristais em formato esférico, ou seja, nestas amostras não houve a formação de cristais facetados. Este fato é um indicativo de que os cristais com geometria esférica não são capazes de promover a reflexão direcionada dos feixes de luz para permitir a obtenção do efeito de brilho perolado.

Além disso ao retomar os resultados de tamanho de partículas para as amostras em questão têm-se que as amostras 2, 3 e 14 foram as que apresentaram cristais com as menores dimensões observadas no planejamento 4 e que a amostra 16, apesar de exibir cristais polidispersos atingindo até 45,6 μm , apresentou mais de 58% do volume de partículas com dimensões inferiores a 10 μm . Vale ressaltar que a principal diferença entre as bases perolizantes e opacificantes está na dimensão dos cristais, sendo os opacificantes constituídos por partículas menores incapazes de promover a reflexão direcionada dos feixes de luz.

6.5.3 Avaliação Visual

Conforme descrito anteriormente, a avaliação visual foi realizada de forma única para os 4 planejamentos executados. O objetivo deste teste era de avaliar se as

amostras produzidas apresentaram resultados satisfatórios para todos os parâmetros avaliados, e se eram capazes de produzir um efeito perolado superior ou equivalente a amostras de xampu contendo bases perolizantes comerciais.

Para este teste, foram selecionadas as amostras 7, 10 e 13 do planejamento 1 e a amostra 9 do planejamento 4. A escolha destas amostras foi baseada nos dados de distribuição do tamanho de partículas, visto que este teste foi o que mais se correlacionou com os dados de estabilidade acelerada. As amostras selecionadas foram as que apresentaram partículas monodispersas, distribuídas dentro de uma faixa estreita de tamanho e com dimensão máxima de 46,4 μm .

A amostra 5 do planejamento 1 também possuía as características necessárias para fazer parte deste teste, mas durante o armazenamento da mesma o frasco trincou resultando na descaracterização da amostra decorrente da perda de umidade e amarelamento (oxidação), não havendo matéria-prima nem tempo hábil para produzir uma nova amostra. Dos planejamentos 2 e 3 nenhuma das amostras atenderam aos critérios necessários para fazer parte deste teste.

Inicialmente, a avaliação visual havia sido planejada para execução presencial, o que permitiria a manipulação das amostras para uma melhor visualização do efeito perolado. Mas diante das limitações impostas pela pandemia de Covid-19, o teste foi adaptado para o formato virtual.

Um dos desafios encontrados na execução do teste em formato virtual foi a de obter registros de alta qualidade e resolução das amostras a serem avaliadas. Inicialmente foram testados os recursos de fotografia e vídeo. O uso de vídeos, que no primeiro momento parecia ser a melhor opção, não se mostrou eficaz em permitir a visualização do efeito perolado nas amostras de xampu, pois outras características das amostras, como o comportamento reológico e também questões relacionadas aos reflexos oriundos da iluminação ambiente interferiram de forma significativa, além de não apresentarem praticidade para a comparação simultânea.

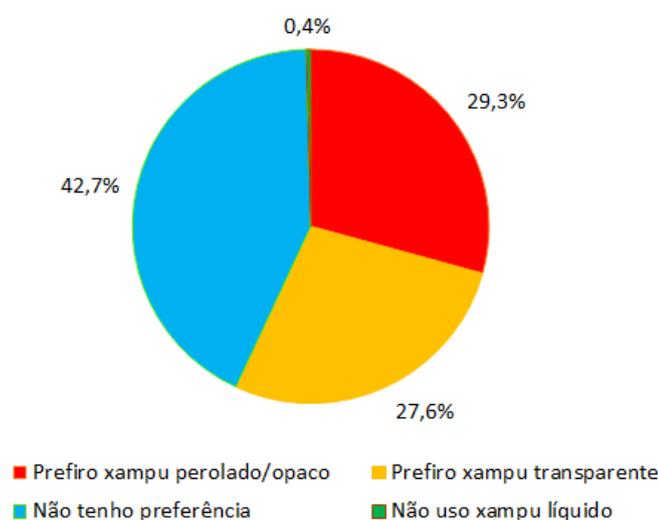
A captura das imagens em condições padronizadas e com alta resolução forneceu dados melhores e com menores interferências visíveis, além de facilitar o processo de comparação. Todos estes critérios foram levados em consideração, uma vez que o teste em questão foi executado por um grupo não treinado de avaliadores.

O questionário contendo 6 questões foi respondido por 256 pessoas. O *link* para acesso ao formulário foi distribuído de forma aleatória através de grupos do

WhatsApp e e-mail. Uma cópia do questionário na íntegra encontra-se disponível no ANEXO B.

A primeira pergunta do questionário tinha como objetivo avaliar qual a preferência do participante em relação ao aspecto dos xampus líquidos, que poderiam optar por perolado/opaco, transparente, sem preferência ou que não faz uso deste produto. As respostas obtidas estão representadas na Figura 70.

Figura 70 – Respostas para a pergunta 1 - Qual a sua preferência em relação aos xampus?



Fonte: Autoria própria

A maior parte dos participantes (42,7%) indicaram não ter preferência entre o xampu perolado/opaco e transparente, enquanto uma proporção quase que equivalente indicou preferir o xampu perolado/opaco (29,3%) e transparente (27,6%). Os dados obtidos indicam que um xampu que apresentar a aparência opaca/perolada ou transparente terá uma aceitação praticamente equivalente pelos consumidores, visto que 72% dos participantes indicaram que estariam aptos a consumir um xampu perolado/opaco e 70,3% estariam aptos a consumir um xampu transparente.

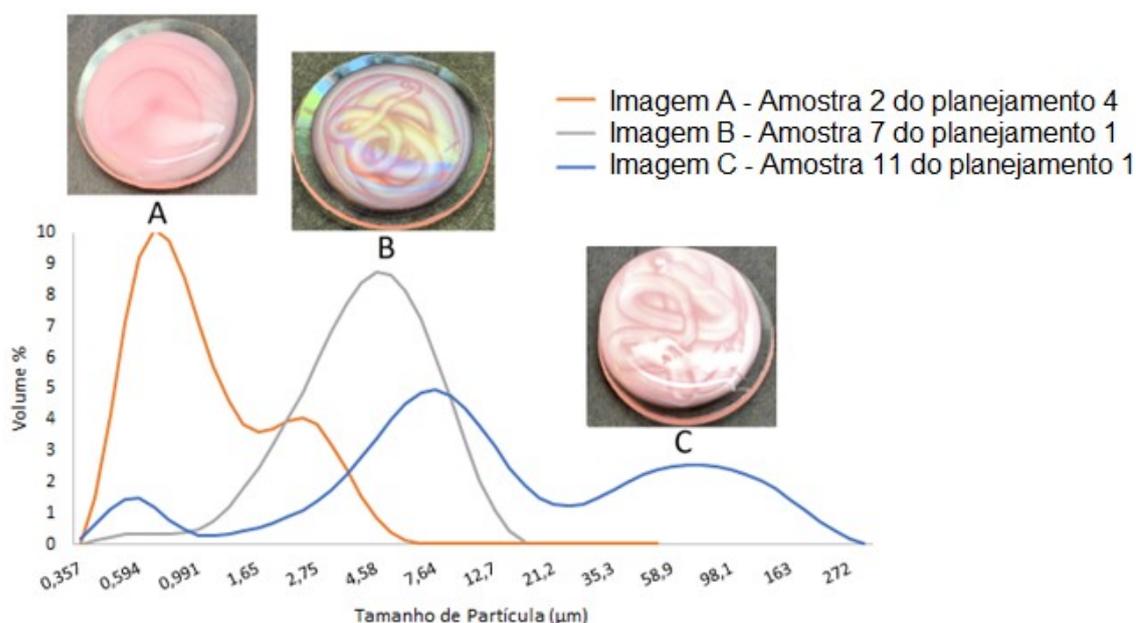
Este é um resultado positivo pensando que os opacificantes e perolizantes podem ser utilizados por formuladores na correção da aparência de produtos que apresentarem turbidez resultante da incompatibilidade dos componentes, ou coloração indesejada oriunda das matérias-primas sem impactar de forma significativa na aceitação do produto pelo mercado consumidor.

Na segunda pergunta foi apresentada aos avaliadores uma fotografia contendo 3 amostras distintas. O avaliador deveria então observar as três amostras e

ordená-las na ordem crescente de intensidade do efeito perolado. O texto usado para esta pergunta, assim como para as demais, era exatamente o mesmo, ou seja, “Considerando o efeito perolado ou perolizante, observe a figura e ordene as amostras em ordem CRESCENTE considerando a intensidade do efeito perolado. Assinale somente uma MAIS perolada, somente uma INTERMEDIÁRIA e somente uma MENOS perolada”. Neste item foram utilizadas 3 amostras de bases perolizantes experimentais para produzir os xampus. O xampu da amostra (A) foi produzido com a base perolizante 2 do planejamento 4, a amostra (B) foi produzida com a base perolizante 7 do planejamento 1 e a amostra (C) foi obtido a partir da base perolizante 11 do planejamento 1.

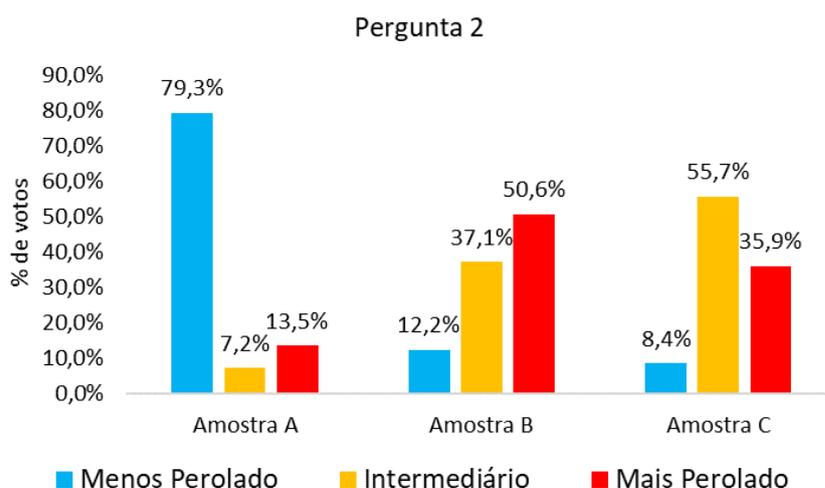
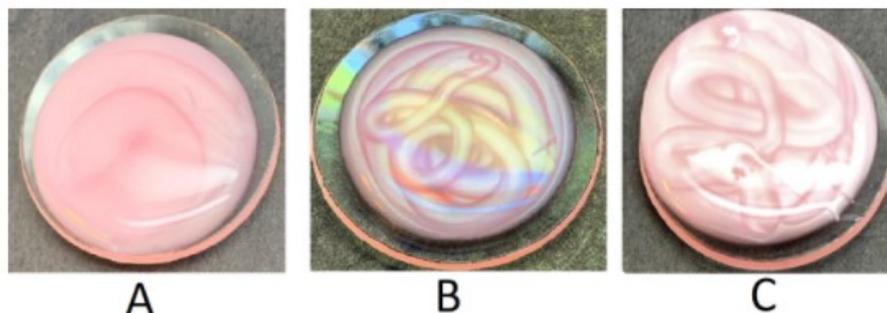
Nesta questão estava sendo avaliado o impacto do tamanho dos cristais que constituem as bases perolizantes no efeito perolado identificado pelo avaliador. A amostra (A) apresentada na pergunta 2 possui cristais muito pequenos, a amostra (B) apresenta cristais considerados como tendo o tamanho ideal e a amostra (C) possui cristais muito grandes que impactaram nos resultados de estabilidade. Os dados de tamanho de partícula das amostras em questão podem ser visualizados na Figura 71 (curvas de distribuição de tamanho previamente apresentadas, mas reagrupadas nesta nova Figura) e os resultados da avaliação visual estão apresentados na Figura 72.

Figura 71 – Dados da análise de tamanho de partícula das amostras 7 e 11 do planejamento 1 e amostra 2 do planejamento 4.



Fonte: Autoria própria

Figura 72 – Respostas para a Pergunta 2



Fonte: Autoria própria

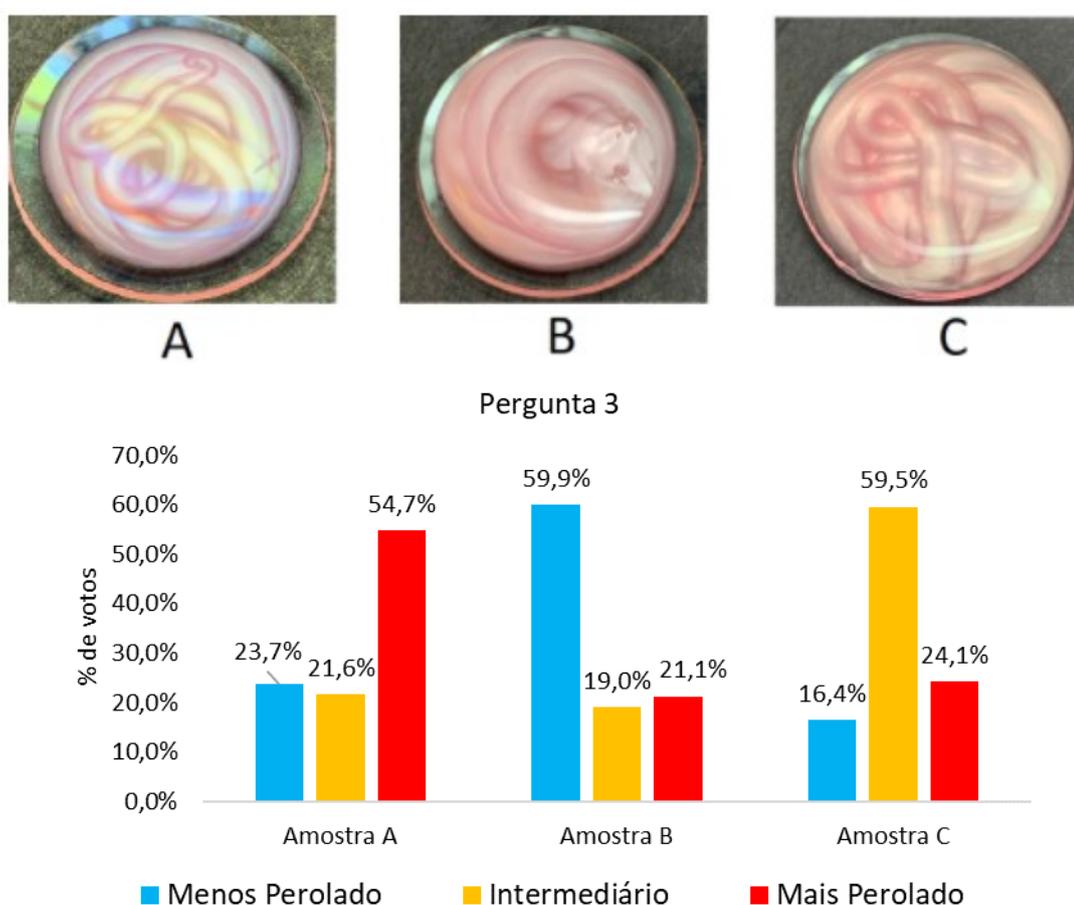
Os resultados obtidos indicaram que a amostra (A), produzida utilizando uma base contendo cristais muito pequenos, foi claramente identificada como a amostra menos perolada. Este resultado já era esperado, visto que as amostras de opacificante apresentam características similares às observadas para a amostra em questão.

Entre as amostras (B) e (C) mais de 50% dos avaliadores identificaram a amostra (B) como a mais perolada, mas uma parcela considerável, quase 36% dos participantes atribuíram o efeito mais perolado à amostra (C). Estes dados indicam que bases perolizantes que apresentem cristais polidispersos, com maiores dimensões, podem ser aceitas pelos consumidores, uma vez que estas também produzem o efeito perolado. Este fato pode ser associado à presença de bases perolizantes comercializadas no mercado que apresentam esta característica, mas em contrapartida oferecem baixa estabilidade aos produtos formulados durante o prazo de validade.

Para as 4 perguntas seguintes, o objetivo foi de avaliar qual seria a aceitação dos participantes para as amostras produzidas em laboratório. Esta avaliação é de grande importância para o presente trabalho, pois consiste em uma comprovação de que as análises, assim como os critérios de aprovação, utilizados para classificar as amostras de base perolizantes como boas ou ruins estão de acordo com a percepção visual proporcionada pelas mesmas.

Na pergunta 3, a amostra de xampu identificada como (A) foi produzida utilizando-se a amostra obtida no teste 7 do planejamento 1, enquanto a amostra (B) foi produzida utilizando a amostra de referência M e a amostra (C) foi obtida utilizando-se a amostra de referência D. Assim como descrito para a pergunta 2, foi solicitado que os participantes ordenassem as amostras em ordem crescente considerando a intensidade do efeito perolado. Os resultados estão apresentados na Figura 73.

Figura 73 – Respostas para a pergunta 3.

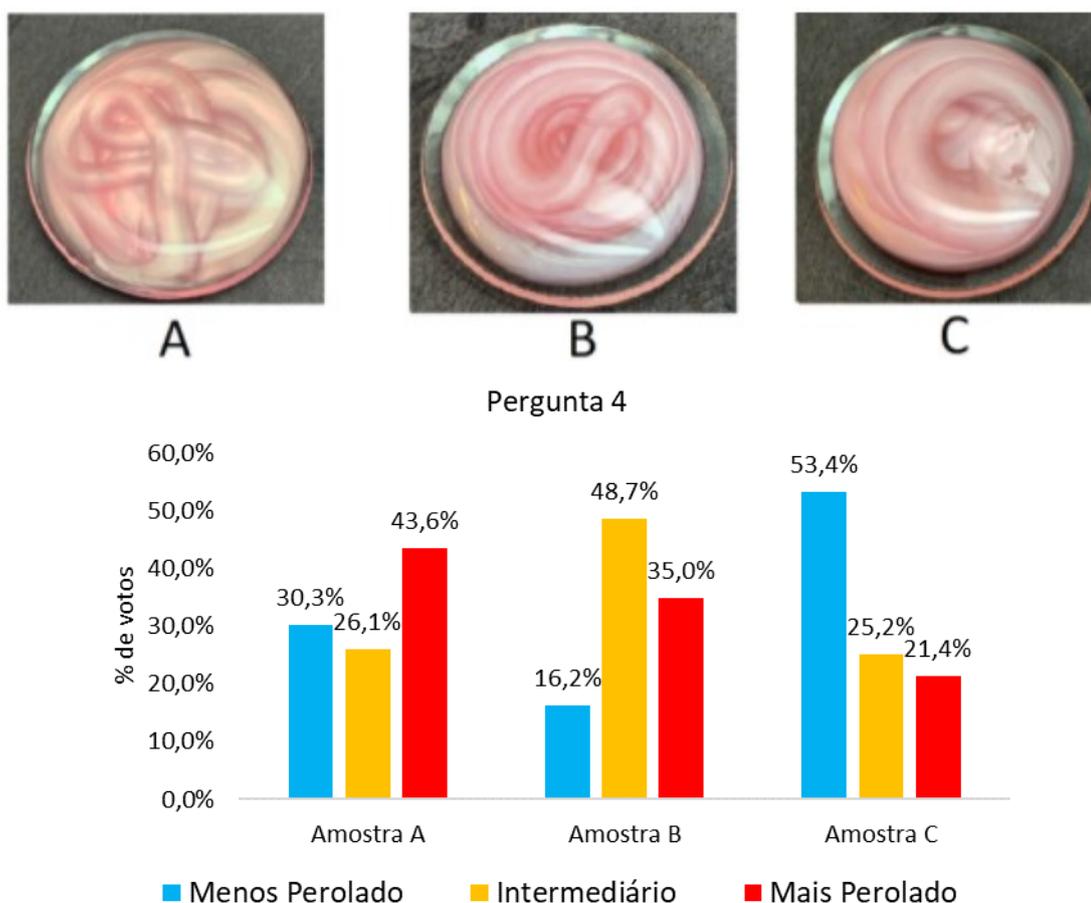


Fonte: Autoria própria

Os dados obtidos indicam que a amostra (A), produzida em laboratório apresentou o efeito perolado mais intenso, recebendo 54,7% dos votos como “MAIS perolado”, valor que representa o dobro de votos recebidos pelas amostras (B) e (C) para esta mesma categoria e ficando em segundo lugar para os votos de efeito perolado “intermediário”. As categorias menos predominantes para as três amostras apresentaram porcentagem de votos similares, sendo a amostra (C) produzida com a referência D a que recebeu um menor número de votos na categoria “MENOS perolado”.

Na pergunta 4, as amostras de xampu identificadas como (A), (B) e (C) correspondem, respectivamente, à amostra contendo a base perolizante referência D, a amostra obtida no teste 10 do planejamento 1 e a amostra de referência M. Os resultados estão apresentados na Figura 74.

Figura 74 – Respostas para a pergunta 4.

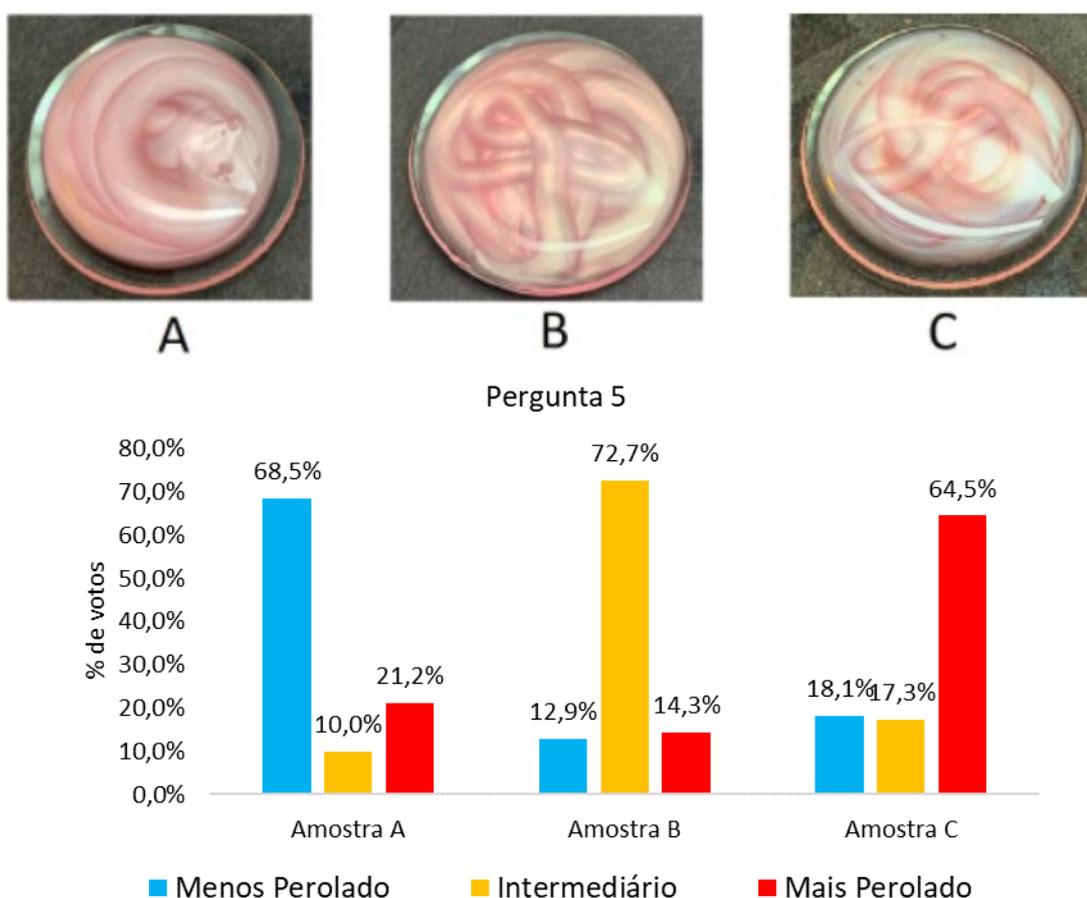


Fonte: Autoria própria

A amostra experimental identificada como (B) recebeu o maior número de votos na categoria “Intermediário” (48,7%), o segundo maior número de votos na categoria “MAIS perolado” (35%) e o menor número de votos na categoria “MENOS perolado” (16,2%). Este resultado é positivo, visto que a amostra experimental foi superior a amostra de referência M, identificada como (C), em todas as categorias e superou a amostra de referência D identificada como (A) nas categorias “Intermediário” e “MENOS perolado”.

Para a pergunta 5, a amostra de xampu identificada como (A) foi produzida utilizando a amostra de referência M, enquanto as amostras (B) e (C) correspondem, respectivamente, à amostra de base perolizante referência D e a amostra obtida no teste 13 do planejamento 1. Os resultados estão apresentados na Figura 75.

Figura 75 – Respostas para a pergunta 5.

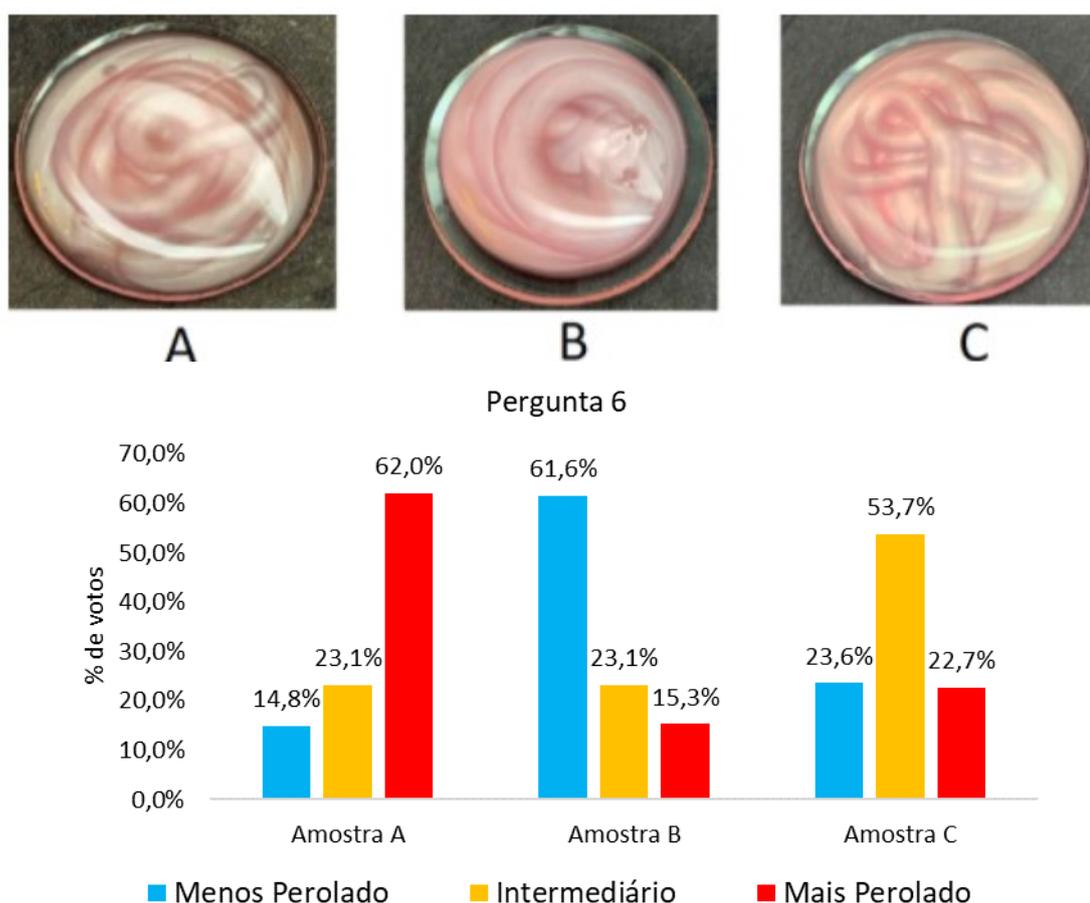


Fonte: Autoria própria

Para este conjunto de resultados a amostra experimental identificada como (C) recebeu mais de 60% dos votos na categoria “MAIS perolado” e segundo lugar nas categorias “Intermediário” e “MENOS perolado”. O resultado em questão indica que a amostra experimental foi a mais bem aceita pelos avaliadores como sendo responsável por promover o efeito perolado mais intenso, superando assim as duas amostras comerciais utilizadas como referência.

Na sexta e última questão, a amostra de xampu identificada como (A) foi obtida a partir da amostra 9 do planejamento 4, as amostras (B) e (C) foram produzidas utilizando as bases comerciais M e D, respectivamente. Os resultados estão apresentados na Figura 76.

Figura 76 – Respostas para a pergunta 6.



Fonte: Autoria própria

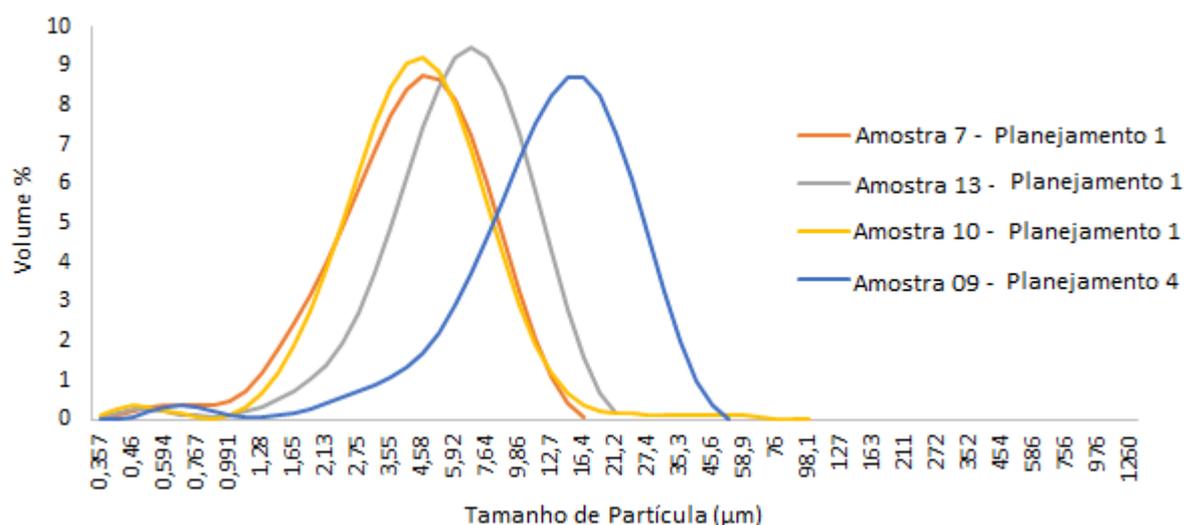
Assim como observado para os resultados da questão 5, a amostra experimental identificada como (A) recebeu 62% dos votos na categoria “MAIS perolada”, 23,1% dos votos na categoria “Intermediário” e apenas 14,8% dos votos na

categoria “MENOS perolada”. Esta foi a única amostra experimental que recebeu o maior número de votos na categoria de mais perolada simultaneamente ao menor número de votos na categoria menos perolada, indicando que a amostra experimental em questão sobressaiu as duas amostras comerciais.

Para padronizar as referências utilizadas nas perguntas 3, 4, 5 e 6, as imagens das amostras de xampu produzidas com as bases perolizantes comerciais foram mantidas inalteradas para as 4 questões, sendo variada apenas a ordem de apresentação das mesmas, garantindo assim que todas as amostras experimentais fossem avaliadas com base nos mesmos critérios. Ao considerar este fato combinado aos dados obtidos no questionário, é possível inferir que as amostras 13 do planejamento 1 e 9 do planejamento 4 foram as mais bem avaliadas, seguidas da amostra 7 do planejamento 1 e por último ficou a amostra 10 do planejamento 1 que foi a única das amostras experimentais que não superou as amostras comerciais na intensidade do efeito perolado.

Para obter uma melhor interpretação dos resultados obtidos na avaliação visual é necessário retomar os dados de distribuição do tamanho de partícula para as amostras experimentais e comerciais que foram utilizadas nas questões 3 a 6 do questionário. Esses dados podem ser visualizados nas Figuras 28 e 77.

Figura 77 – Dados da análise de tamanho de partícula das amostras 7, 10 e 13 do planejamento 1, amostra 9 do planejamento 4.



Fonte: Autoria própria

Ao avaliar o conjunto de dados apresentados nas Figuras 28 e 77 em combinação aos resultados da avaliação visual, é possível identificar uma correlação

entre os mesmos. Em primeiro lugar pode-se citar a amostra de referência M, que foi considerada a responsável por proporcionar o efeito perolado de menor intensidade dentre todas as amostras avaliadas. Ao observar os dados de distribuição do tamanho de partícula para a amostra de referência M pode-se notar que esta foi a única que apresentou o pico de máximo localizado no limite inferior do gráfico, indicando que a maior parte das partículas desta amostra possuem dimensões inferiores a $1,13 \mu\text{m}$. Resultado similar foi obtido para a pergunta 2, em que a amostra que apresentou partículas com menores dimensões foi amplamente indicada como a menos perolada.

A amostra 10 e a amostra 7 do planejamento 1 apesar de apresentarem partículas distribuídas em dimensões quase que equivalentes, resultaram em dados de avaliação visual distintos. Apesar da amostra 10 possuir partículas de até $98,1 \mu\text{m}$, enquanto que na amostra 7 a maior partícula observada apresentou dimensão de $16,4 \mu\text{m}$, não era esperado que essa variação resultasse em alteração significativa do efeito perolado, visto que na amostra 10 o volume de partículas que excederam a dimensão de $16,4 \mu\text{m}$ não chegou a 6% do volume total de partículas.

Outro fator que deve ser levado em consideração para justificar a prevalência da amostra 7 do planejamento 1 em relação à referência D, é que esta, apesar de possuir o pico de máximo localizado em uma região em que as partículas possuem dimensões na faixa considerada ideal, é observado um pico menor de partículas localizado abaixo de $0,872 \mu\text{m}$ que pode ter impactado negativamente no efeito perolado proporcionado pela base em questão.

As amostras 13 do planejamento 1 e 9 do planejamento 2, que foram consideradas pelos avaliadores como as responsáveis por proporcionar o melhor efeito perolado, apresentaram os picos de máximo deslocados para a direita, em comparação com as amostras 7 e 10 do planejamento 1, indicando que as mesmas apresentaram partículas um pouco maiores. Além disso, essas amostras apresentaram pouquíssimas partículas com pequenas dimensões e não possuíam residuais de partículas grandes como foi observado para a amostra 10 do planejamento 1.

7 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos na primeira etapa do projeto, identificou-se que a análise de sólidos totais é uma boa ferramenta para controle de processo, pois permite avaliar a ocorrência de perda de água por evaporação durante as etapas em que o material se encontra aquecido. A análise por microscopia óptica fornece informações importantes sobre a morfologia dos cristais obtidos nas diferentes condições de contorno e a determinação do tamanho de partículas se demonstrou de extrema importância tanto para avaliar as condições de processo, quanto para prever a estabilidade do material quando utilizado em formulações de xampus.

A análise de densidade aparente não se mostrou eficiente para trazer informações relevantes para as amostras produzidas neste trabalho, uma vez que a composição de tensoativos das bases perolizantes interferiu nos resultados do teste ao construir viscosidade quando combinado com as soluções salinas utilizadas no estudo.

A avaliação do impacto que as bases perolizantes podem gerar na viscosidade de formulações de xampu forneceu informações importantes, mas ao mesmo tempo secundárias, uma vez que esses ajustes de viscosidade fazem parte da rotina de trabalho dos formuladores, que precisam estar atentos às variações que ocorrem não apenas quando há a troca do fornecedor de uma matéria-prima, mas também no dia-a-dia com a variação de lotes de um mesmo material.

A avaliação da estabilidade acelerada permitiu prever o comportamento do material durante o tempo de prateleira de produtos e, com isso, possibilitar ajustes antecipados para evitar a ocorrência de alterações indesejadas. É um teste de grande importância, mas exige disponibilidade de tempo para ser executado. Com base nos resultados obtidos neste projeto, os dados de distribuição do tamanho de partículas se mostraram uma ferramenta eficaz na previsão dos dados de estabilidade.

Os dados obtidos para os planejamentos 2 e 3 indicaram que as variáveis de processo apesar de impactarem diretamente no tamanho das partículas, não interferem na morfologia dos cristais e também não contribuíram para a redução na polidispersão das amostras dentro das faixas e condições avaliadas.

As condições ideais de processo foram obtidas em altas taxas de agitação e baixa taxa de resfriamento para os dois tipos de impelidores avaliados. Estas

condições favoreceram a obtenção de partículas menores e permitiu que o resfriamento do sistema ocorresse de forma homogênea e controlada.

Considerando que a obtenção das bases perolizantes consiste em um processo de cristalização por resfriamento, o impelidor tipo âncora se mostrou mais eficaz na remoção das camadas de material resfriado da superfície das paredes do reator, atuando como um raspador, fator que contribuiu positivamente na produção das bases perolizantes de alta viscosidade. O impelidor de pás inclinadas, por não desempenhar o mesmo papel, não foi capaz de manter a homogeneidade da temperatura do sistema durante a etapa de resfriamento para as amostras de base perolizante que apresentaram alta viscosidade, mas apresentou bom desempenho para as amostras que apresentaram fluidez.

No planejamento 4, em que foi avaliada a interferência dos tensoativos na produção das bases perolizantes, foi possível notar que os tensoativos, além de impactarem na morfologia dos cristais e perfil de distribuição do tamanho de partículas, podem contribuir para o controle da polidispersão na produção de bases perolizantes.

Dentre os tensoativos avaliados pode-se destacar a contribuição cetil betaína, cocamida MEA e álcool linear etoxilado (C11), POE-3 (HLB 8,7) no aumento no tamanho das partículas e da cocamida DEA na redução das dimensões das partículas. Apesar de não terem se mostrado estatisticamente significativos para os dados de tamanho de partícula, os tensoativos lauril éter sulfato de sódio e lauril sulfato de amônio impactaram de forma nítida na variação do tamanho dos cristais das amostras 2 e 3 em relação à amostra 14 e 16 do planejamento 4, contribuindo para a redução do tamanho dos mesmos.

A cetil betaína, cocamida MEA e o álcool linear etoxilado (C11), POE-3 (HLB 8,7) também foram determinantes na morfologia dos cristais, visto que nas amostras em que estes estavam presentes em menores proporções ou ausente houve o crescimento uniforme dos cristais em todas as faces resultando em cristais esféricos e incapazes de proporcionar o efeito perolado. Indicando que cristais que possuem esta geometria não promovem a reflexão direcionada dos feixes de luz de forma categórica para permitir a obtenção do efeito desejado.

Os dados da avaliação visual corroboraram com os outros resultados experimentais, indicando que a avaliação de tamanho de partícula, que é uma técnica rápida e de fácil execução, pode ser utilizada como um parâmetro de controle eficaz

na produção de bases, uma vez que esta apresentou boa correlação com a intensidade do brilho perolado. Outro dado que pode ser extraído da avaliação visual é que as faixas de tamanho de partículas das amostras responsáveis por proporcionar o efeito perolado de maior intensidade estavam entre 1,28 a 21,2 μm e 2,13 a 45,6 μm .

REFERÊNCIAS

- ABIHPEC. **Anuário 2019**. Disponível em: <https://abihpec.org.br/anuario-2019/mobile/index.html#p=1>. Acesso em 15 de nov. de 2019.
- ALEXANDER, P. Pearlescent and iridescent pigments for cosmetics. **Manufacturing Chemist**, v. 57, p. 60, 1986.
- ANSMANN, A.; KAWA, R. Pearlescent concentrates, modern technology and formulations. **Chimica oggi**, v. 14, n. 1-2, p. 65-67, 1996.
- AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Guia de estabilidade de produtos cosméticos**. Editora Anvisa, 2005.
- BECKER, Per Julian et al. Investigation of discrete population balance models and breakage kernels for dilute emulsification systems. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 50, n. 19, p. 11358-11374, 2011.
- BOLZINGER, M. A. et al. Effects of surfactants on crystallization of ethylene glycol distearate in oil-in-water emulsion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 299, n. 1–3, p. 93–100, 2007.
- BONIATTI, Janine et al. **Desenvolvimento e validação de metodologia de distribuição granulométrica por espalhamento de luz laser do insumo farmacêutico ativo efavirenz**. 2013. Tese de Doutorado.
- BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES, INC. **Instruções Operacionais – Viscosímetro modelo DV-II + Pro**. Manual No. M03-165-F0612
- BUTLER, Hilda (Ed.). **Poucher's perfumes, cosmetics and soaps**. Springer Science & Business Media, 2013.
- CHATZI, Eleni G.; BOUTRIS, Costas J.; KIPARISSIDES, Costas. On-line monitoring of drop size distributions in agitated vessels. 1. Effects of temperature and impeller speed. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 30, n. 3, p. 536-543, 1991.
- CHATZI, Eleni G.; BOUTRIS, Costas J.; KIPARISSIDES, Costas. On-line monitoring of drop size distributions in agitated vessels: 2. Effect of stabilizer concentration. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 30, n. 6, p. 1307-1313, 1991.
- CREMASCO, Marco Aurélio. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos**. Editora Blucher, 2014.
- CROMBIE, R. L. Cold pearl surfactant-based blends. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 19, n. 5, p. 205–214, 1997.
- DEJAEGER, Bieke; VANDER HEYDEN, Yvan. Experimental designs and their recent advances in set-up, data interpretation, and analytical applications. **Journal of pharmaceutical and biomedical analysis**, v. 56, n. 2, p. 141-158, 2011.
- DALTIN, Decio. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. Editora Blucher, 2011.
- DOVE. **Cuidado para os cabelos – composição**. Disponível em: <https://www.dove.com/br/cuidado-para-os-cabelos.html>. Acesso em 15 de nov. de 2019.
- FARMACOPÉIA BRASILEIRA. 4 ed., Ed.; Atheneu, São Paulo, 1988.

- GIULIETTI, M. et al. Industrial crystallization and precipitation from solutions: state of the technique. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 18, n. 4, p. 423-440, 2001.
- HUNTING, Anthony LL. Opacifiers and pearling agents in shampoos. **Cosmetics and Toiletries**, v. 96, p. 65-78, 1981.
- IBGE. **Taxa de Desemprego no Brasil em 2018**. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/busca.html?searchword=taxa+atual+de+desemprego>. Acesso em 15 de nov. de 2019.
- JANCIC, S. J.; GROOTSCHOLTEN, Paulus AM. **Industrial crystallization**. Springer, 1984.
- KHALIL, Abir et al. Crystallization-in-emulsion process of a melted organic compound: in situ optical monitoring and simultaneous droplet and particle size measurements. **Journal of crystal growth**, v. 342, n. 1, p. 99-109, 2012.
- KRONBERG, Bengt; LINDMAN, B. **Surfactants and polymers in aqueous solution**. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2003.
- LANGVIN, D. "Influence of interfacial rheology on foam and emulsion properties" **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 88, pp. 209-222, 2000.
- LUCAS GEIRINHAS *et al.* Caracterização Climática de Ondas de Calor no Brasil. **Anuario do Instituto de Geociências**, v. 41, n. 3, 2018.
- MAISCH, R. and WEIGAND, M. **Pearl lustre pigments**. Verlag moderne industrie Landsberg, Lech, (1992).
- MALVERN INSTRUMENTS LTD, M. Mastersizer 3000 User Manual. **Malvern Instruments Ltd, UK**, 2013.
- MCCLEMENTS, D. J. et al. Droplet size and emulsifier type affect crystallization and melting of hydrocarbon-in-water emulsions. **Journal of food science**, v. 58, n. 5, p. 1148-1151, 1993.
- MATEUS, Nazaré Barata; BARBIN, Décio; CONAGIN, Armando. Viabilidade de uso do delineamento composto central. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 23, p. 1537-1546, 2001.
- MERSMANN, A. **Crystallization Technology Handbook**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1995, 691p.
- MERSMANN, Alfons (Ed.). **Crystallization technology handbook**. CRC press, 2001.
- MILLER, D. J. Coalescence in crude oil emulsions investigated by a light transmission method. **Colloid and Polymer Science**, v. 265, n. 4, p. 342-346, 1987.
- MILLER, DENNIS J.; RENG, ALWIN K.; SKRYPZAK, WERNER. Optical methods for measuring the pearlescent effect in toiletries. **International journal of cosmetic science**, v. 10, n. 4, p. 161-170, 1988.
- MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. Third Edition. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009.
- PANTENE. **Produtos e Tratamentos – Composição**. Disponível em: <https://pantene.com.br/pt-br/produtos/produtos-e-tratamentos>. Acesso em 15 de nov. de 2019.

PFAFF, Gerhrad; ANDES, Stephanie; FUCHS-POHL, Gerald. **Multilayer pearl lustre pigment**. U.S. Patent n. 6,747,073, 8 jun. 2004.

PFAFF, Gerhard; REYNDERS, Peter. Angle-dependent optical effects deriving from submicron structures of films and pigments. **Chemical reviews**, v. 99, n. 7, p. 1963-1982, 1999.

PAPKOV, V. S. et al. Kinetics of mesophase formation and crystallization in poly (diethylsiloxane). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 25, n. 9, p. 1859-1884, 1987.

QUACK, Jochen M. et al. **Pearlescent dispersion with good flow properties and a low surfactant content**. U.S. Patent n. 4,620,976, 4 nov. 1986.

R. L. PLACKETT AND J. P. BURMAN. The Design of Optimum Multifactorial Experiments. **Oxford Journals**, v. 33, n. 4, p. 305–325, 1946.

RISO, **Shampoos in Advances in Cosmetic Technology** Vol. 1, R. L. Goldemberg, ed., Harcourt Brace Jovanovich, NY (1980).

RODRIGUES, Maria Isabel; IEMMA, Antônio Francisco. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia sequencial de planejamentos**. Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2014.

SEBRAE. **Caderno de Tendências 2019**. Disponível em: <http://www.sebrae.com.br/Sebrae/Portal%20Sebrae/Anexos/CADERNO%20DE%20TENDENCIAS%202019-2020%20Sebrae%20Abihpec%20vs%20final.pdf>. Acesso em 15 de nov. de 2019.

SEDA. **Linha de produtos – Composição**. Disponível em: <https://www.seda.com.br/linha-de-produtos.html>. Acesso em 15 de nov. de 2019.

SKODA, W.; VAN DEN TEMPEL, M. Crystallization of emulsified triglycerides. **Journal of Colloid Science**, v. 18, n. 6, p. 568-584, 1963.

SYMPATEC. **Laser Diffraction**. Disponível em: <https://www.sympatec.com/en/particle-measurement/glossary/laser-diffraction/>. Acesso em Outubro de 2020.

TADROS, Tharwat F. **Applied surfactants: principles and applications**. John Wiley & Sons, 2006.

TERCI, D. *et al.* Concentrados Perolizantes e Opacificantes: Novos Conceitos e Tecnologias. **Cosmetics and Toiletries**, v. 13, p. 54-62, 2001.

ULRICH, J., & STELZER, T. (2019). **Melt Crystallization**. In A. Myerson, D. Erdemir, & A. Lee (Eds.), *Handbook of Industrial Crystallization* (pp. 266-289). Cambridge: Cambridge University Press.

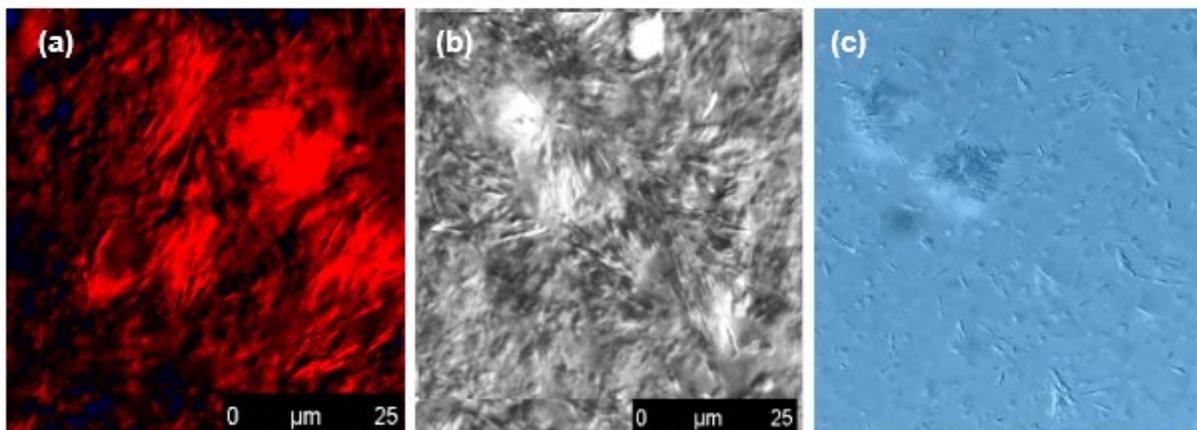
WEB OF SCIENCE. **Relatório de publicações e citações**. Disponível em: http://apps-webofknowledge.ez69.periodicos.capes.gov.br/CitationReport.do?product=WOS&search_mode=CitationReport&SID=5DMbKIS1qJwq9e9CDYP&page=1&cr_pqid=9&viewType=summary&colName=WOS. Acesso em 05 de Julho de 2020.

YAVRUKOVA, Veronika I. et al. Rheology of mixed solutions of sulfonated methyl esters and betaine in relation to the growth of giant micelles and shampoo applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 275, p. 102062, 2020.

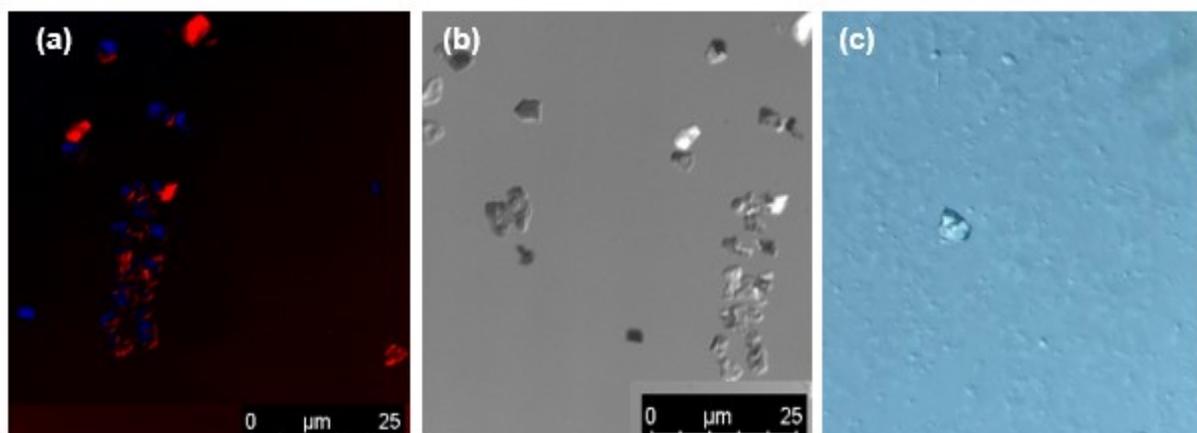
APÊNDICE A

Imagens dos cristais presentes nas bases perolizantes obtidas por microscopia óptica. (a e b) imagem obtida em campo claro (*software* Las X) aumento de 20X e 3X, (c) imagem obtida da lente ocular aumento de 20X.

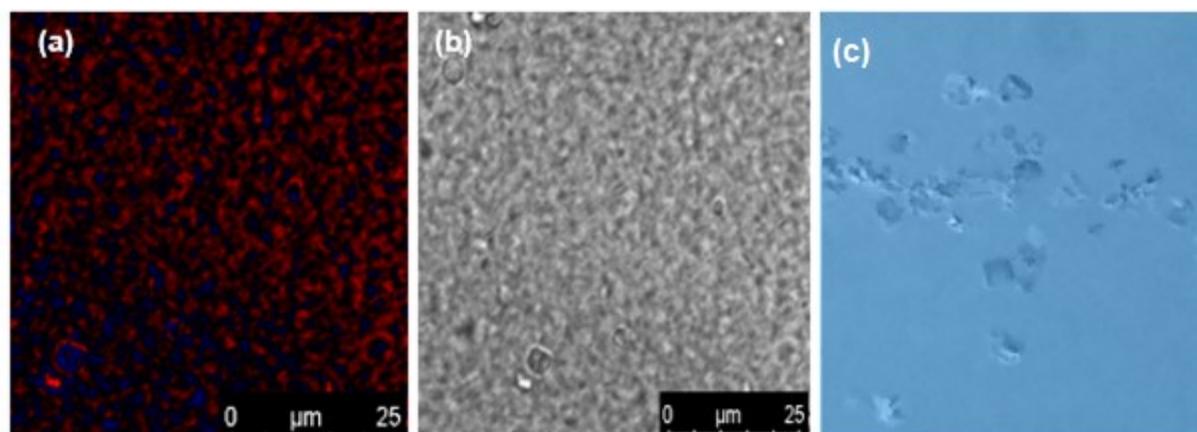
Amostra 1

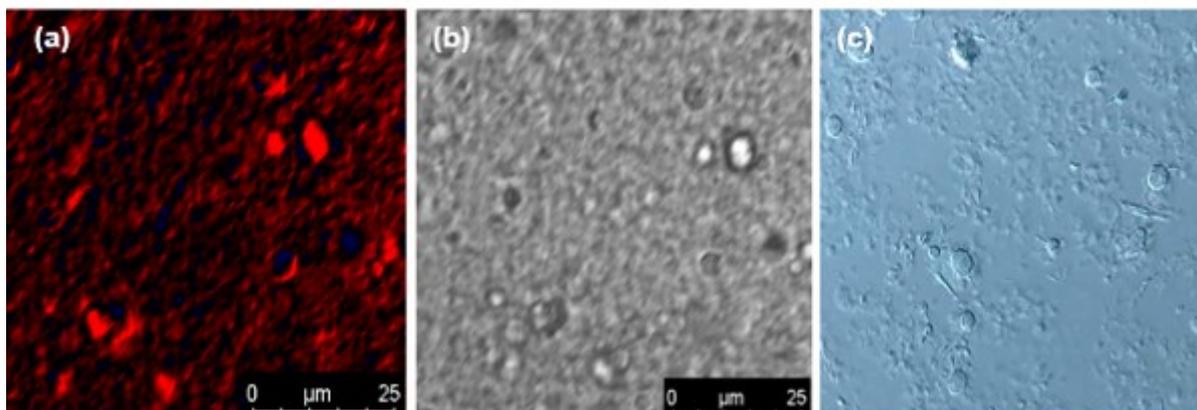
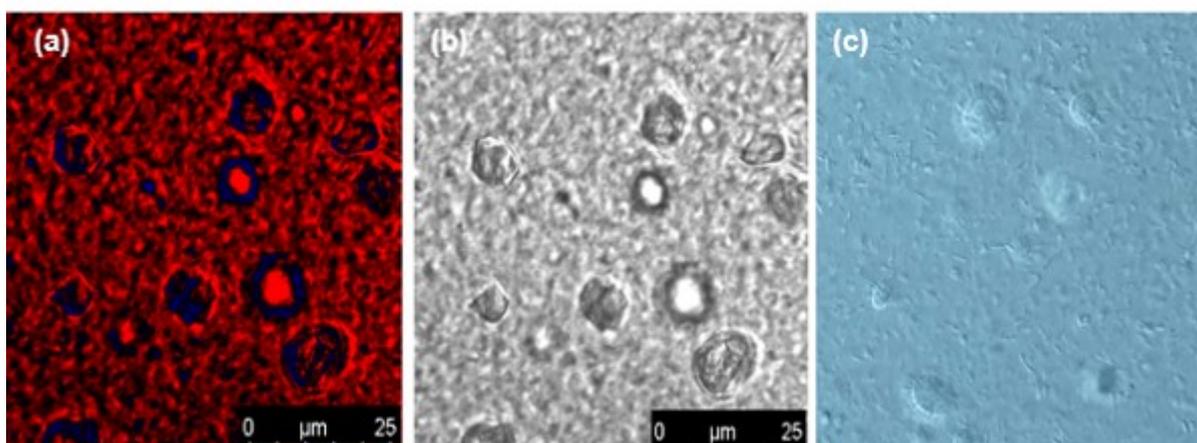
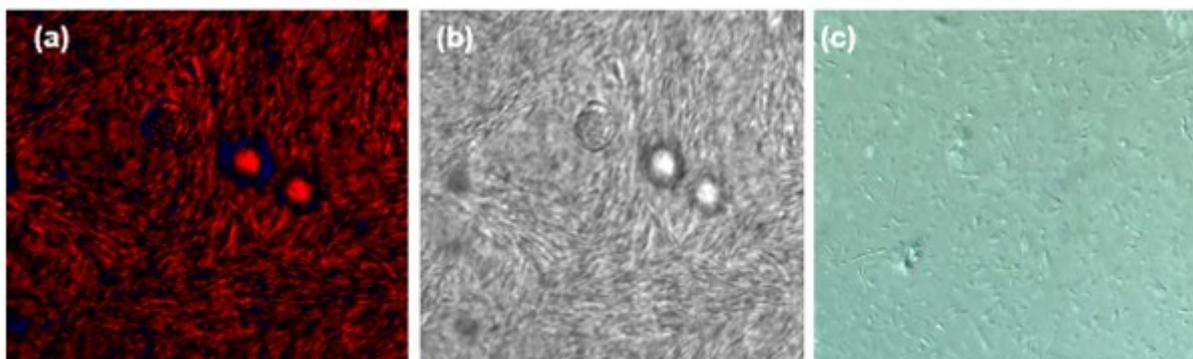
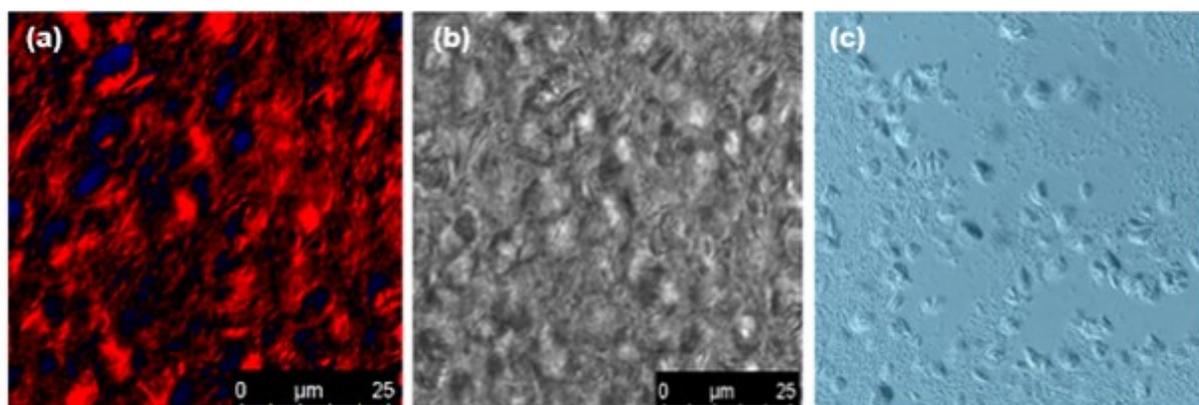


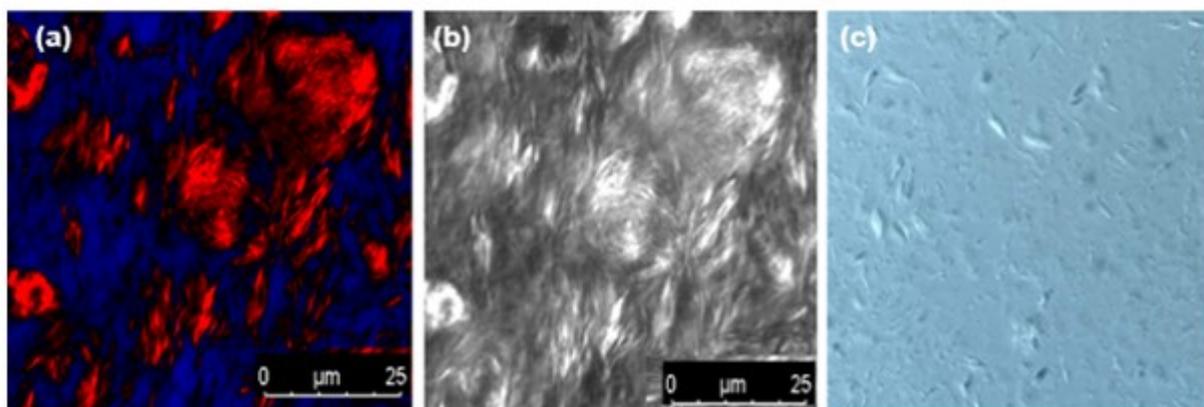
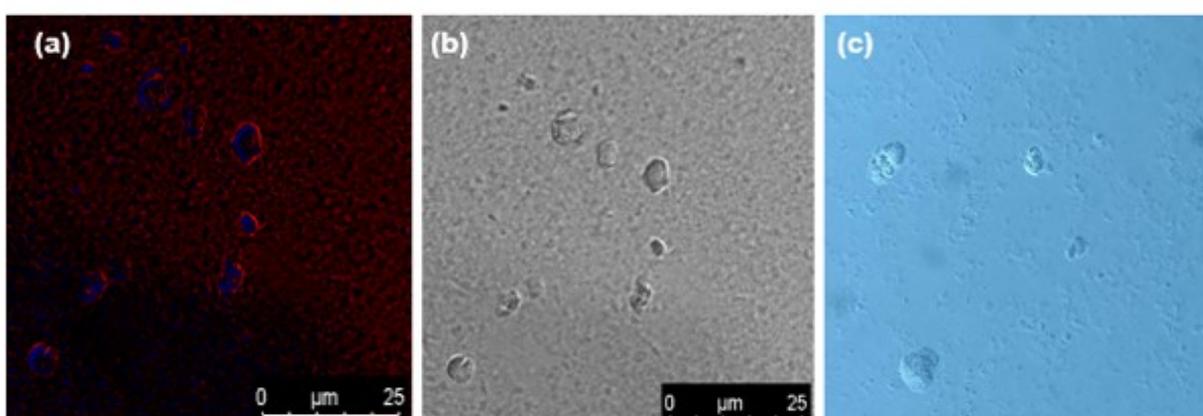
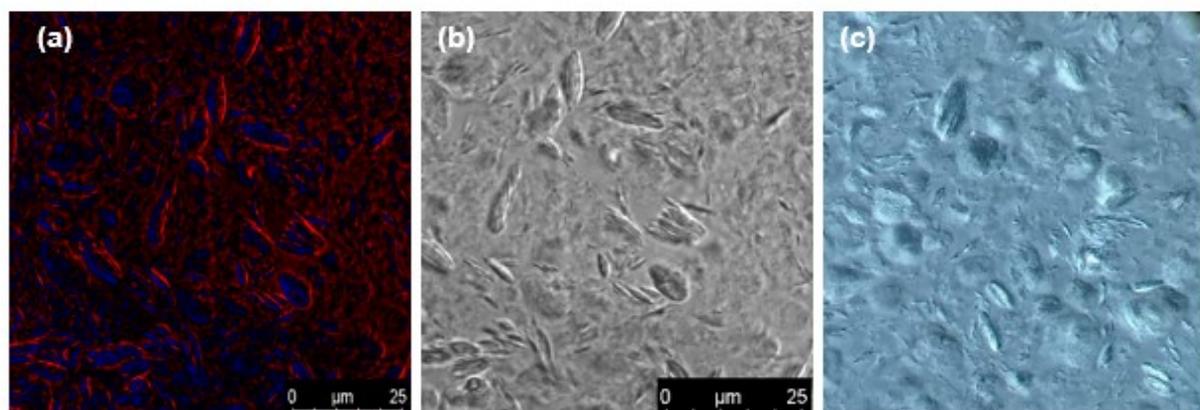
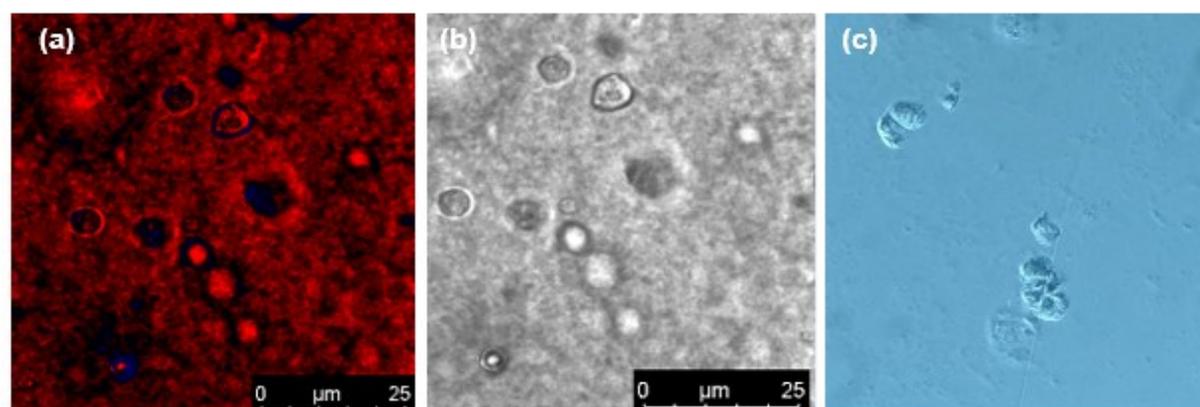
Amostra 2

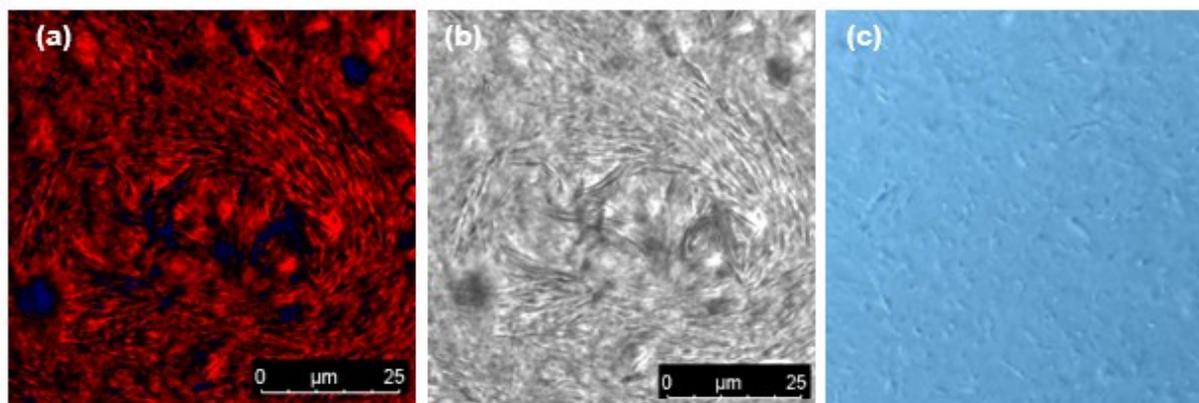
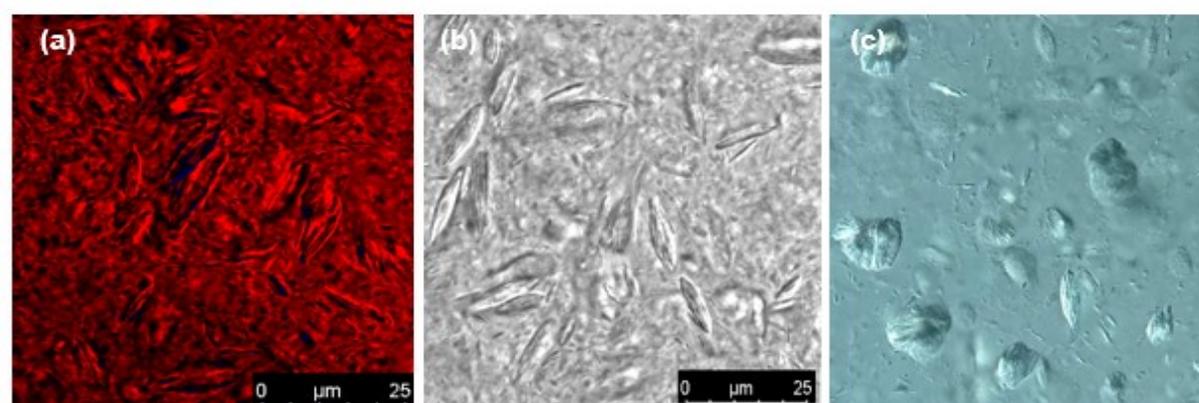
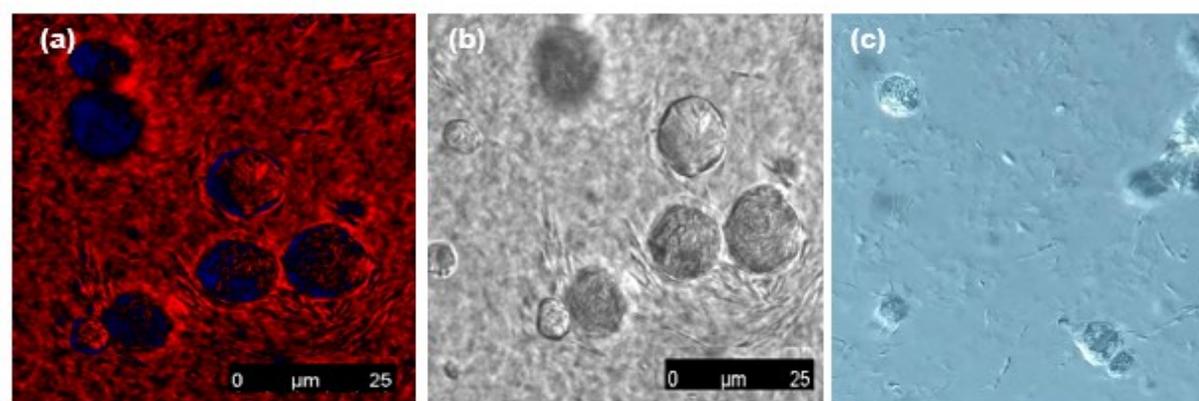
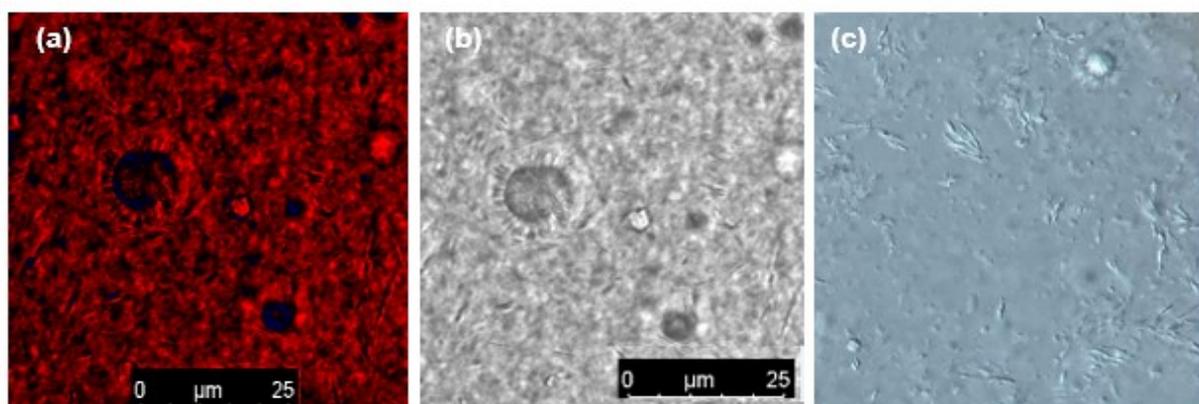


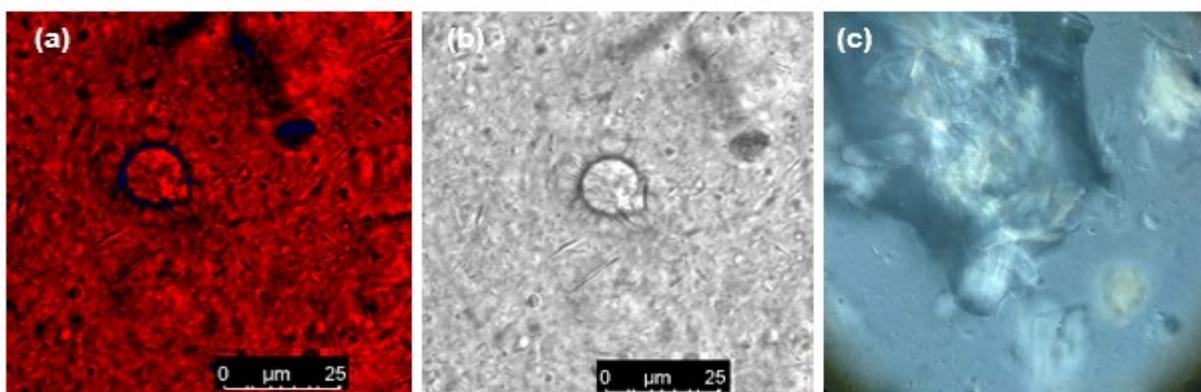
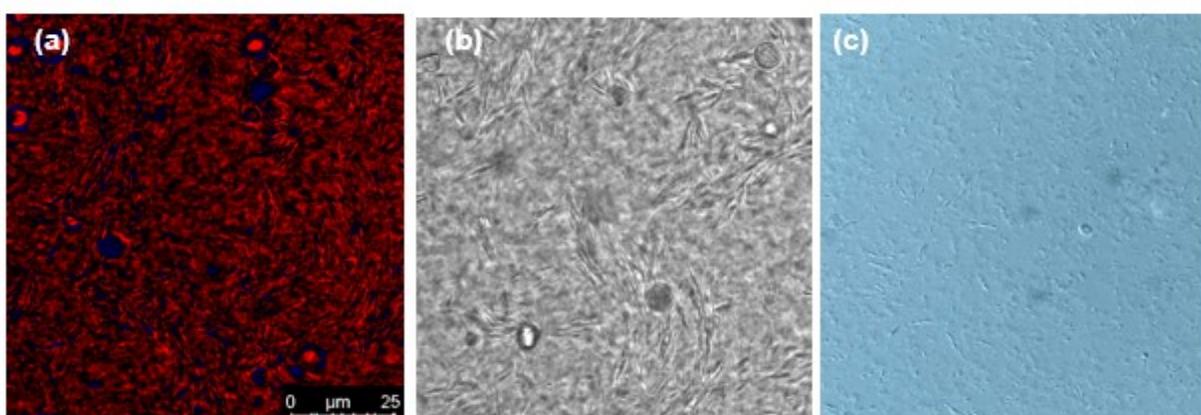
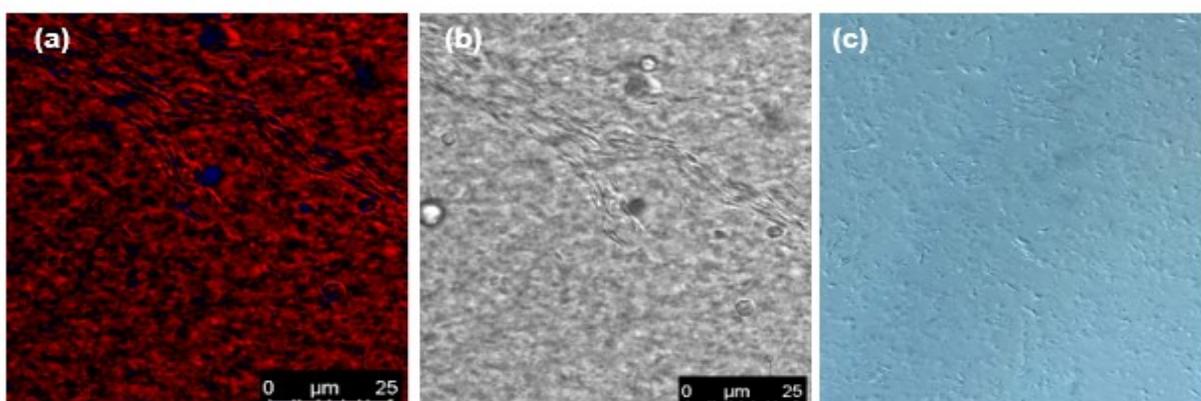
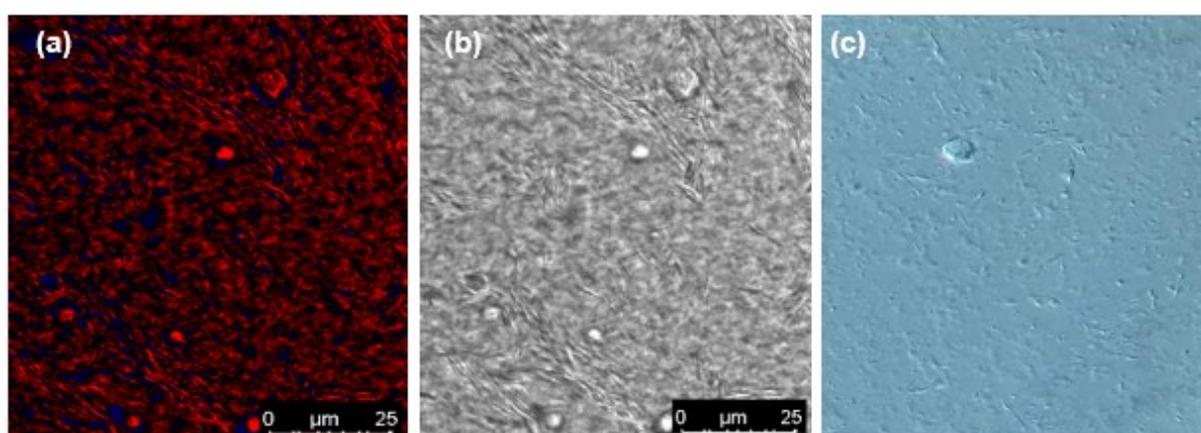
Amostra 3

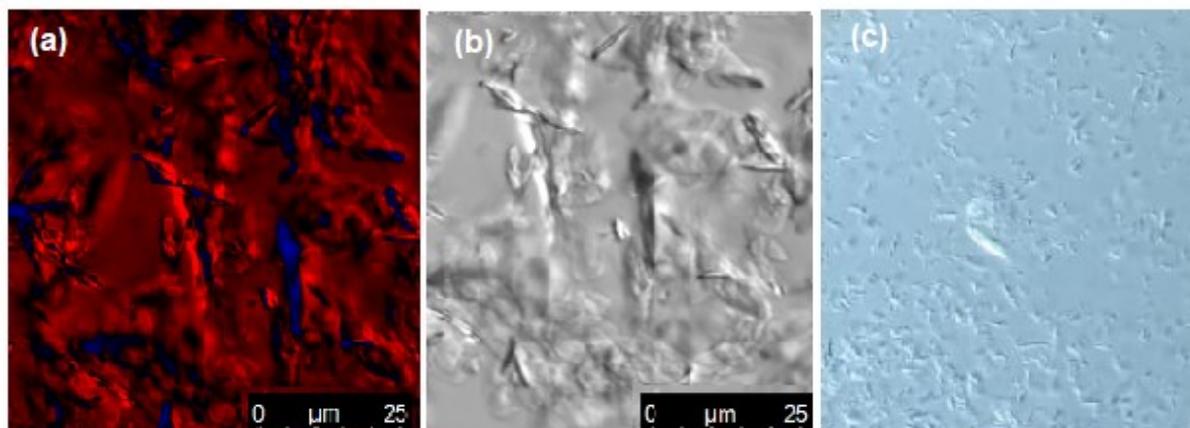
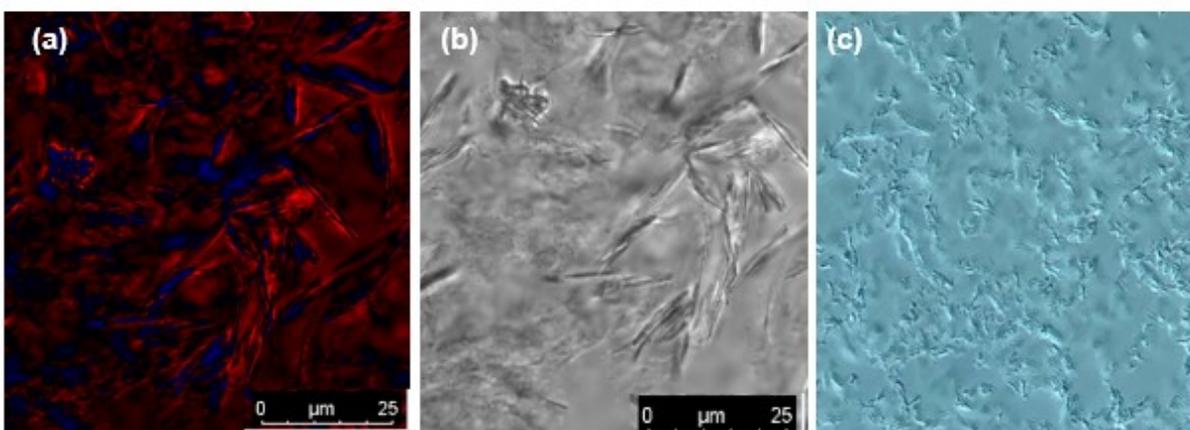


Amostra 4**Amostra 5****Amostra 6****Amostra 7**

Amostra 8**Amostra 9****Amostra 10****Amostra 11**

Amostra 12**Amostra 13****Amostra 14****Amostra 15**

Amostra 16**Amostra 17****Amostra 18****Amostra 19**

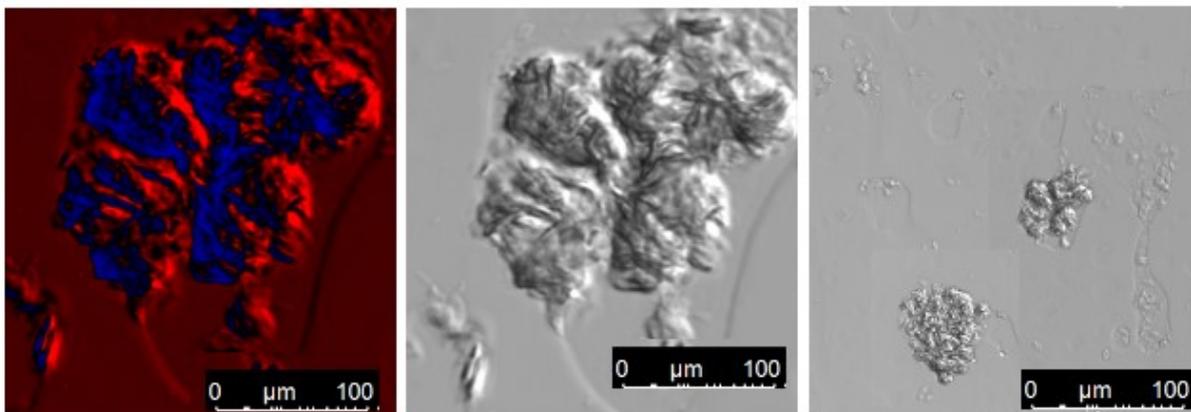
Amostra de Referência D**Amostra de Referência M**

Fonte: Autoria própria.

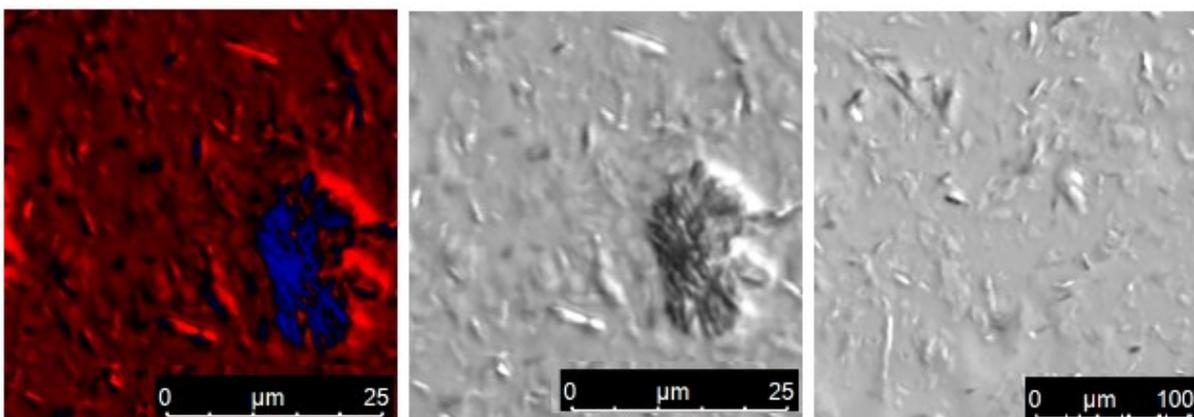
APÊNDICE B

Imagens dos cristais presentes nas bases perolizantes do planejamento 2 obtidas por microscopia óptica. (a e b) imagem obtida em campo claro (*software* Las X) aumento de 20X e 3X, (c) imagem obtida com aumento de 20X.

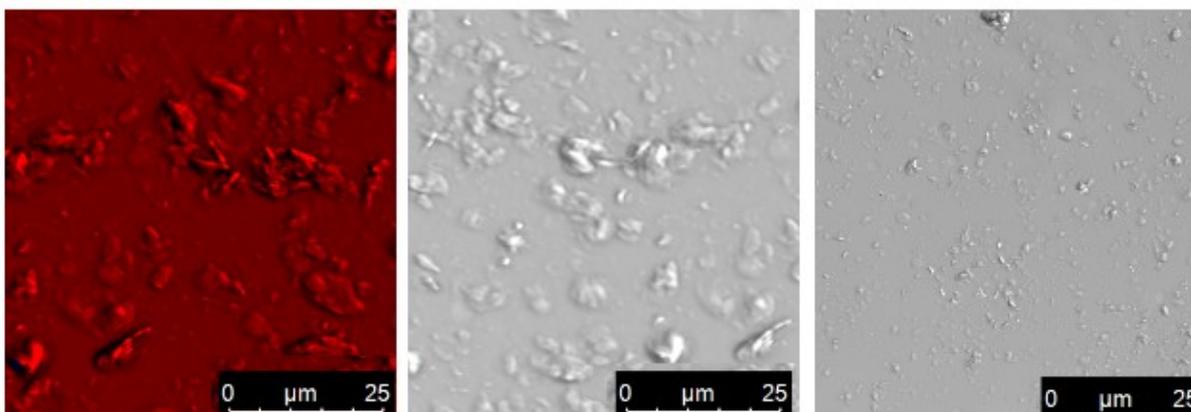
Amostra 1

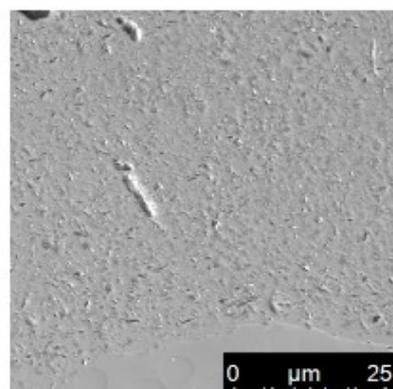
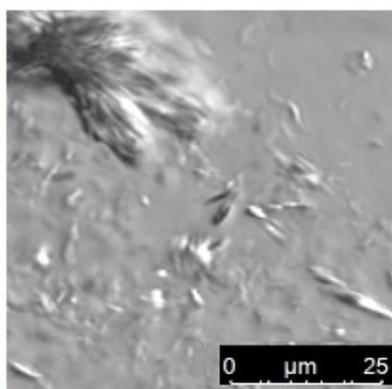
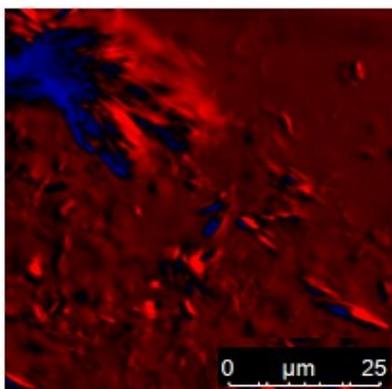
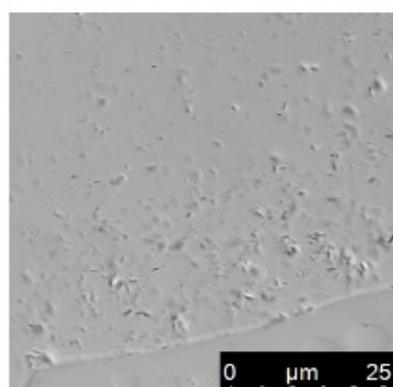
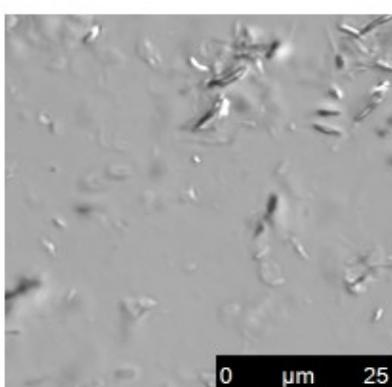
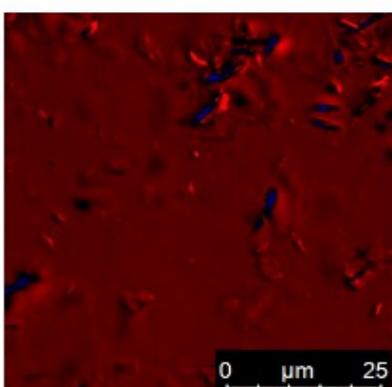
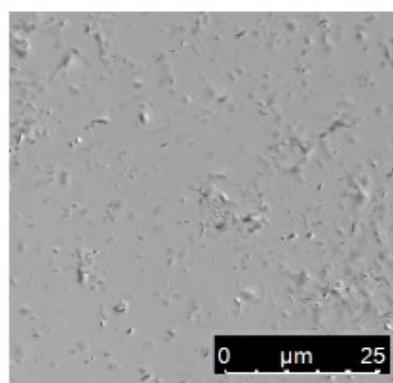
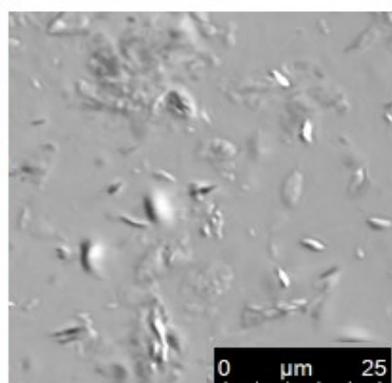
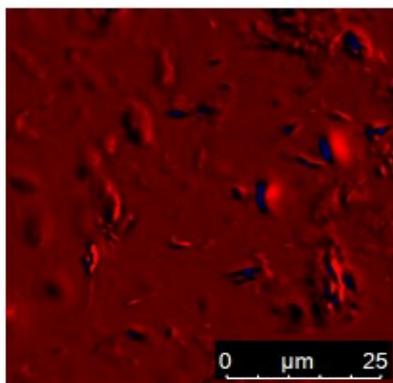
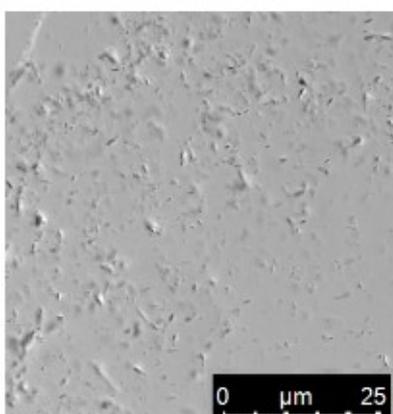
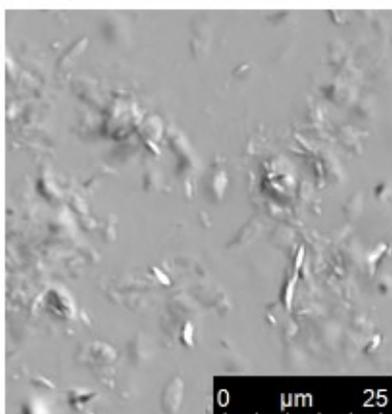
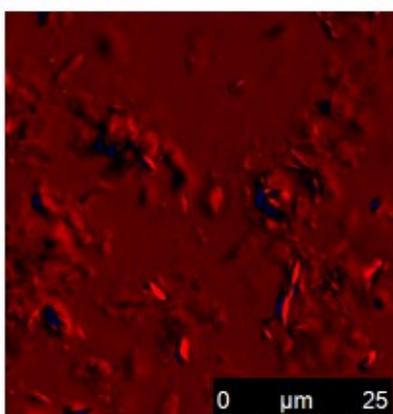


Amostra 2



Amostra 3



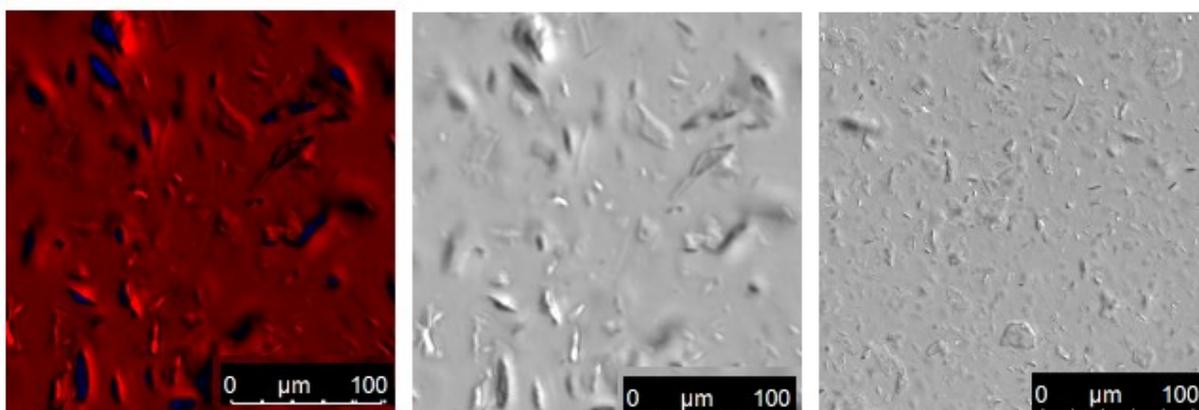
Amostra 4**Amostra 5****Amostra 6****Amostra 7**

Fonte: Autoria própria.

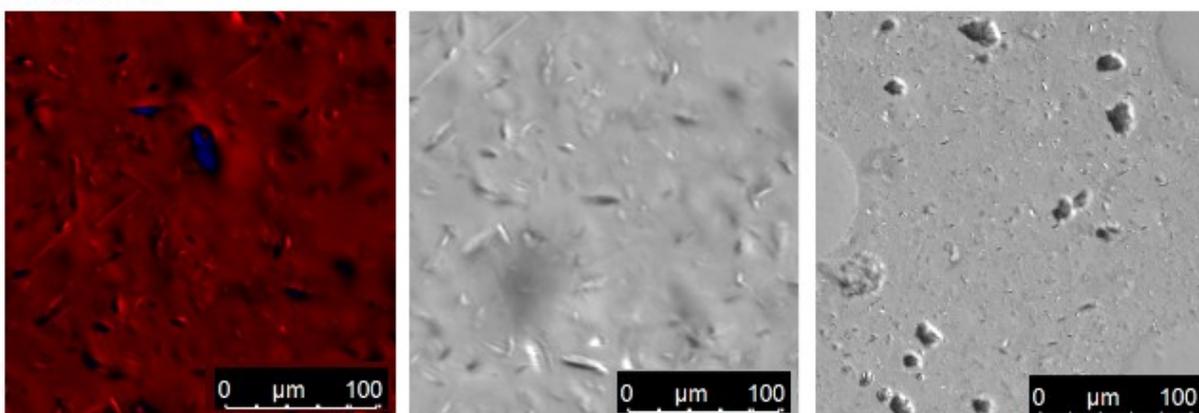
APÊNDICE C

Imagens dos cristais presentes nas bases perolizantes do planejamento 3 obtidas por microscopia óptica. (a e b) imagem obtida em campo claro (*software* Las X) aumento de 20X e 3X, (c) imagem obtida com aumento de 20X.

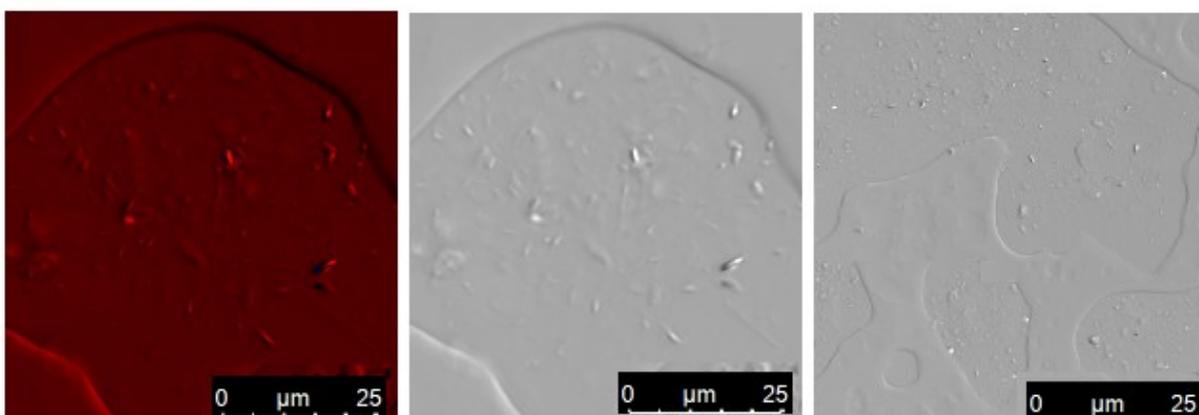
Amostra 1

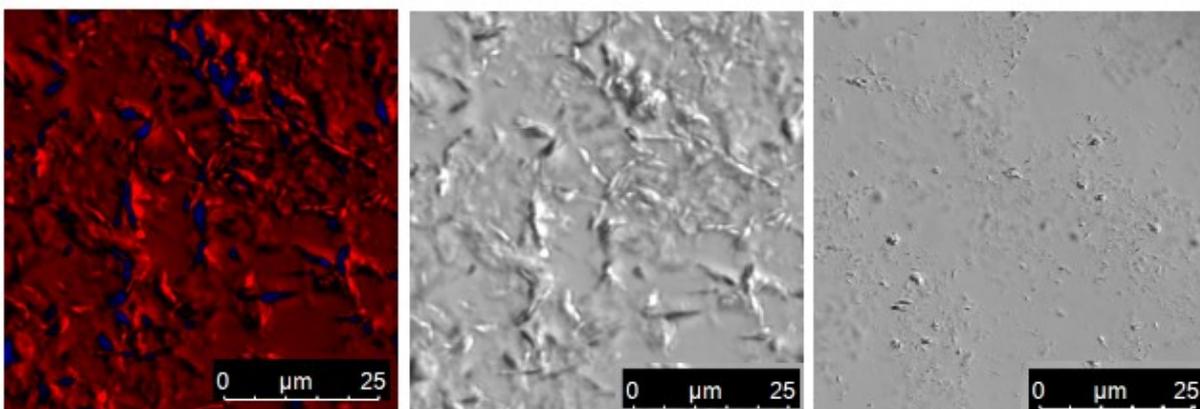
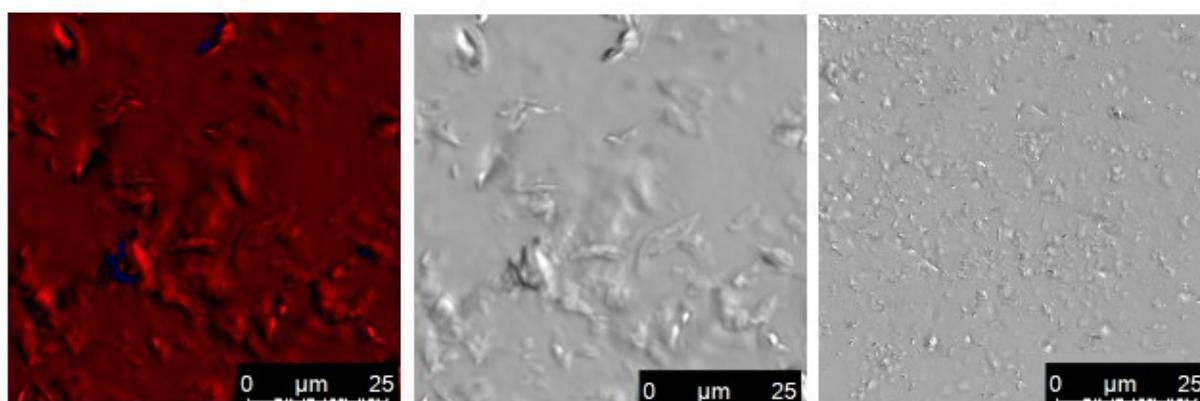
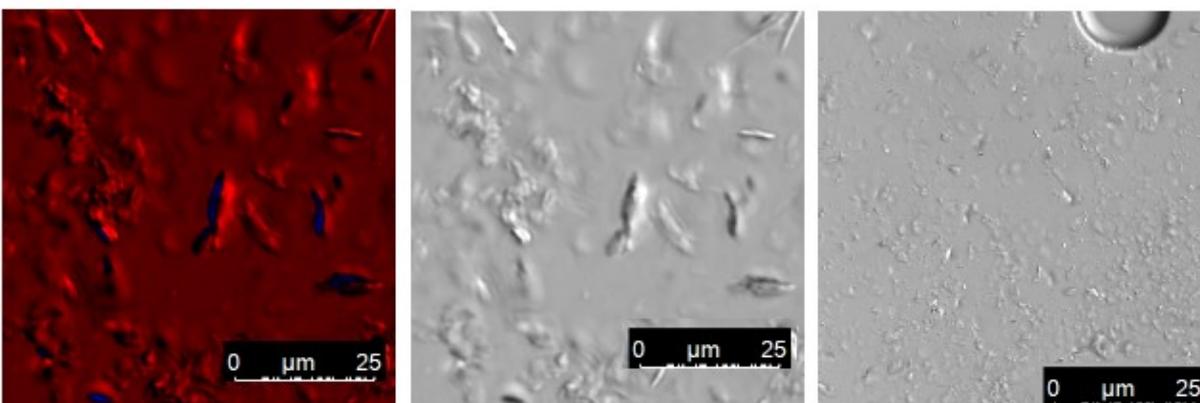
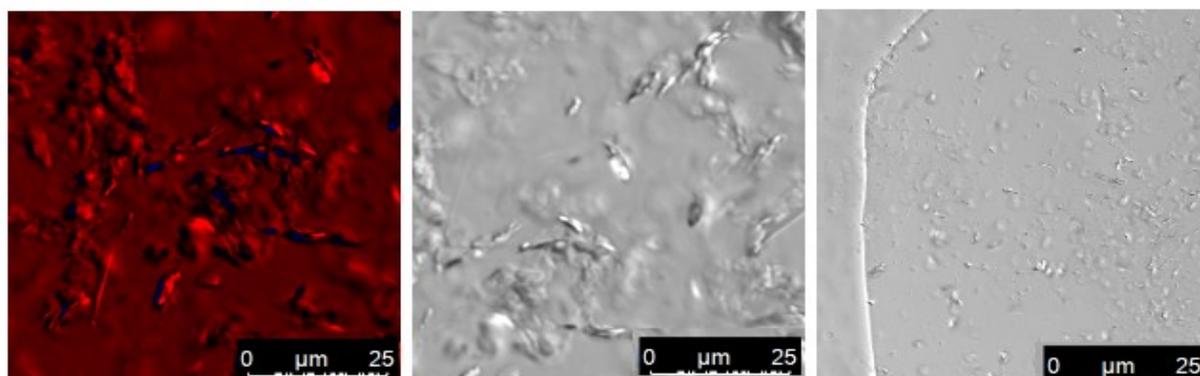


Amostra 2



Amostra 3



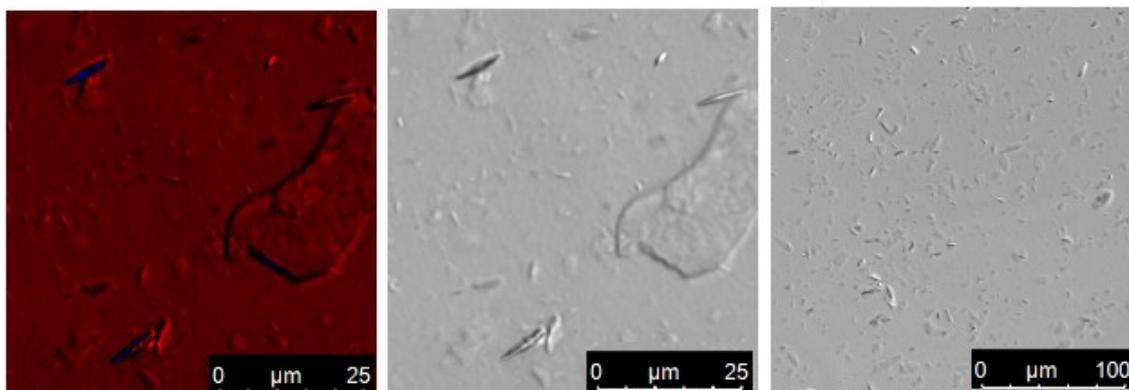
Amostra 4**Amostra 5****Amostra 6****Amostra 7**

Fonte: Autoria própria.

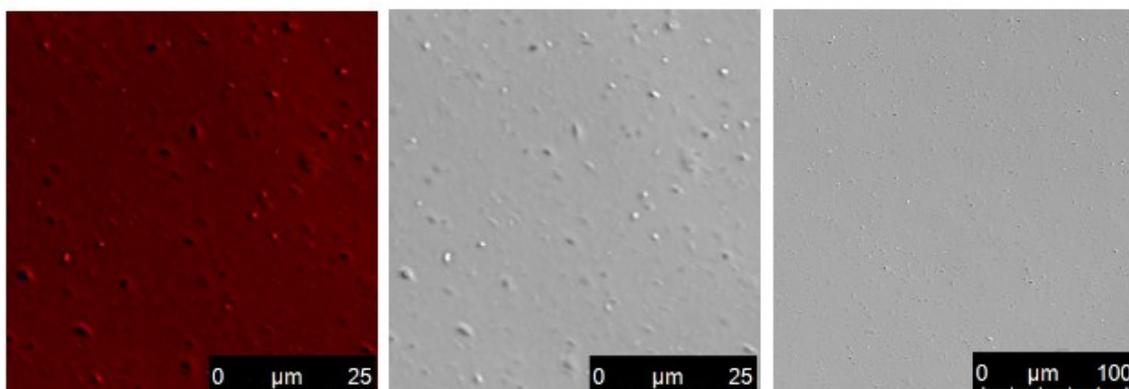
APÊNDICE D

Imagens dos cristais presentes nas bases perolizantes do planejamento 4 obtidas por microscopia óptica. (a e b) imagem obtida em campo claro (*software* Las X) aumento de 20X e 3X, (c) imagem obtida com aumento de 20X.

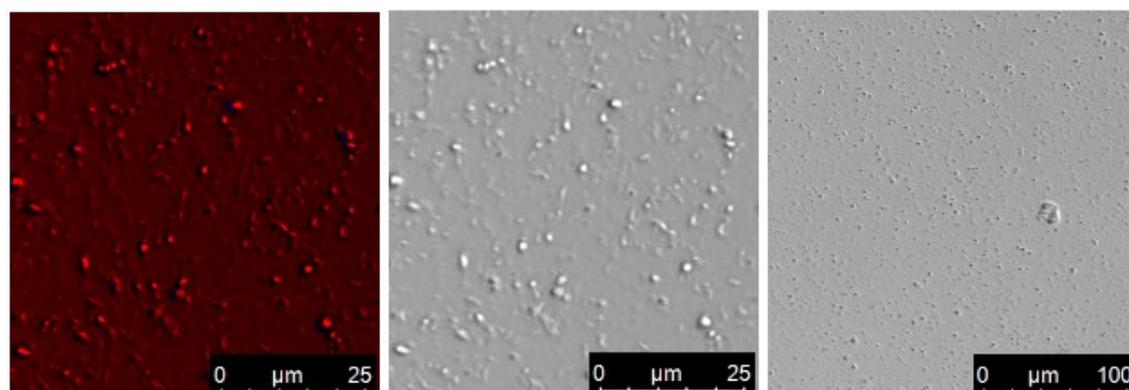
Amostra 1

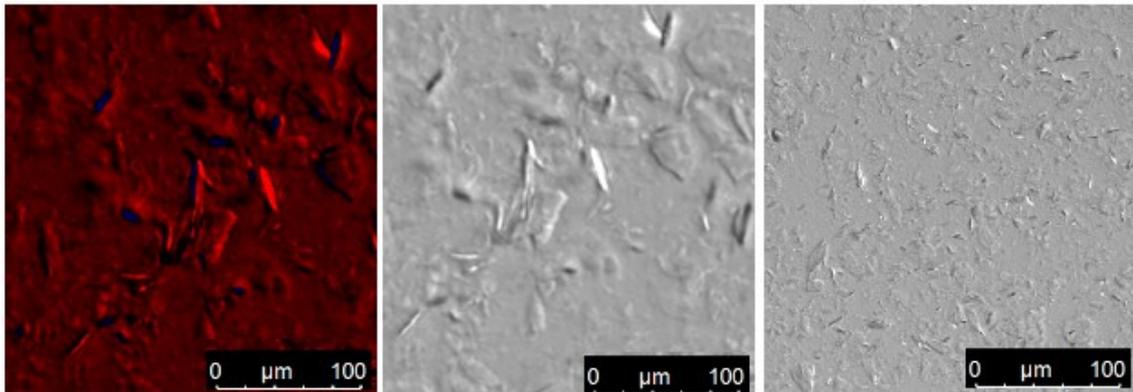
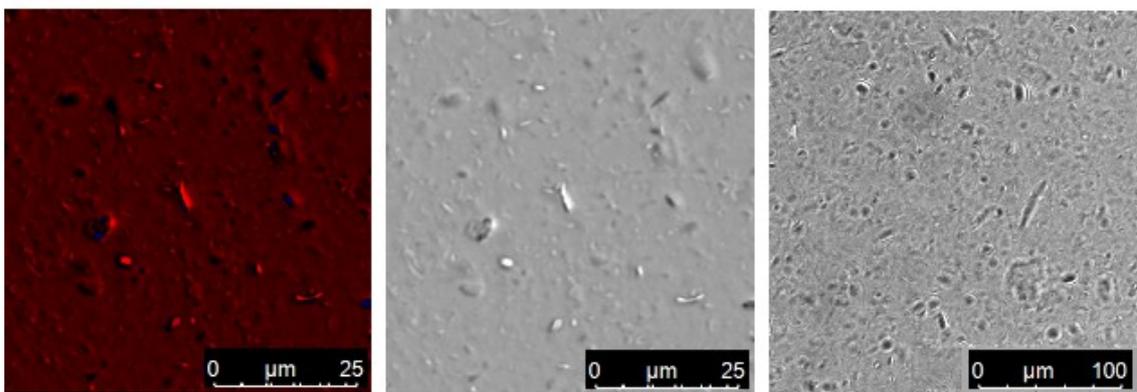
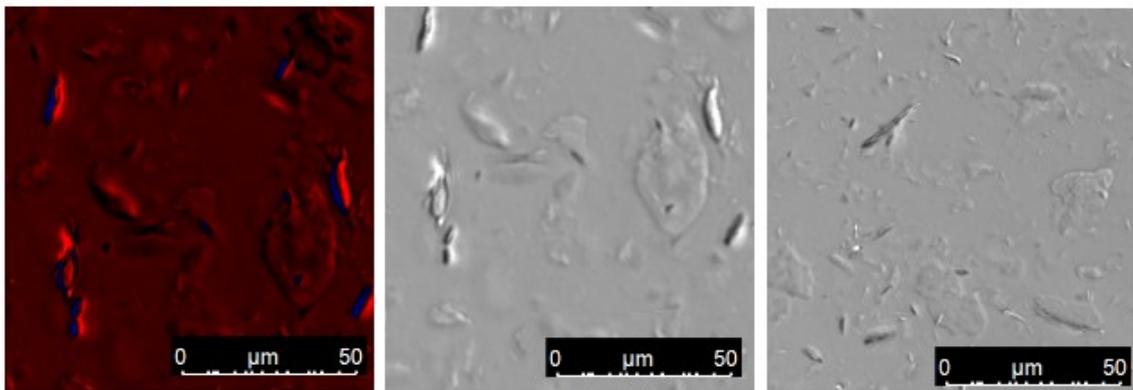
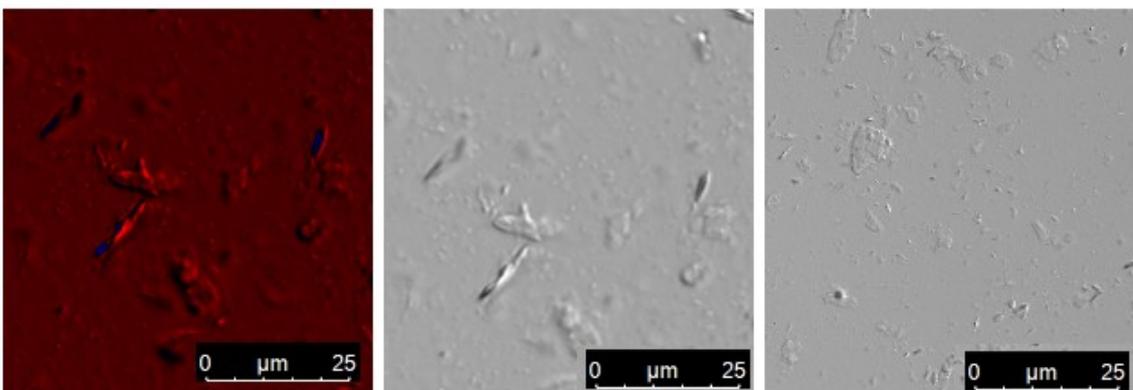


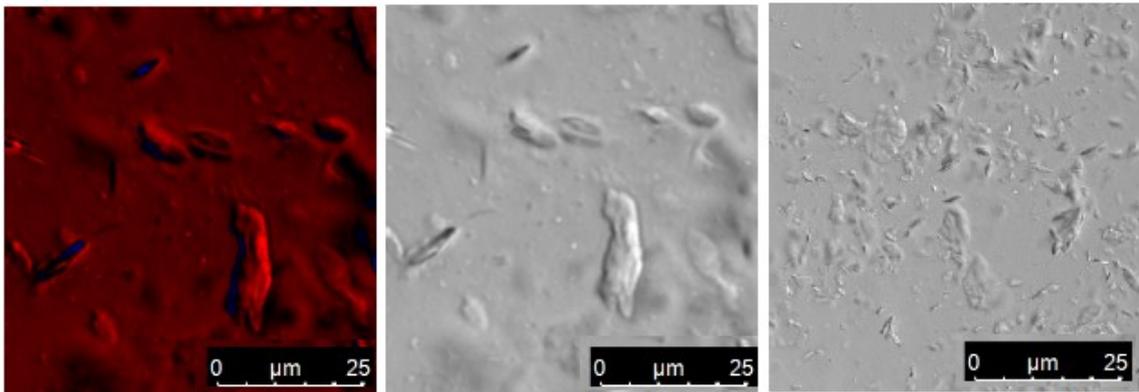
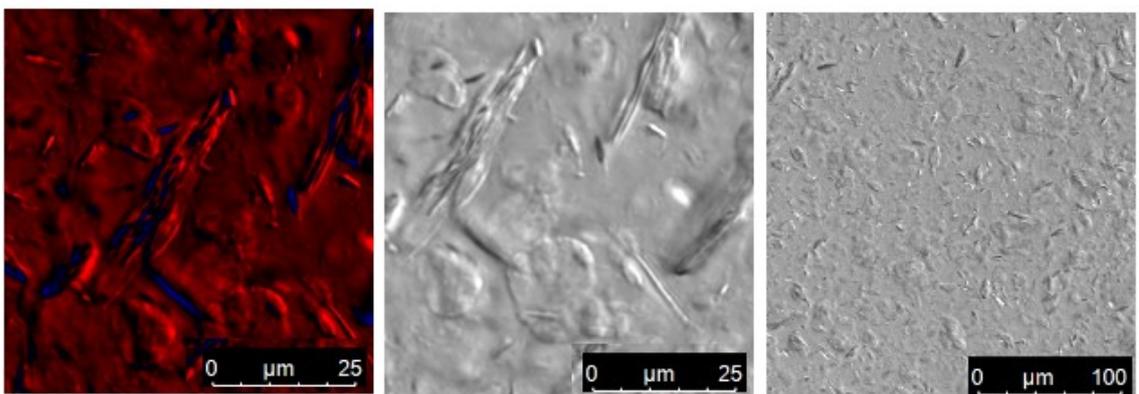
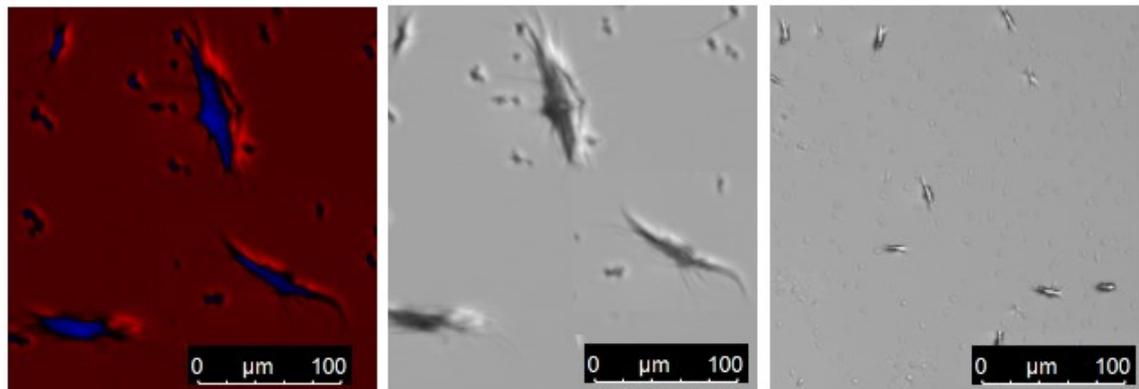
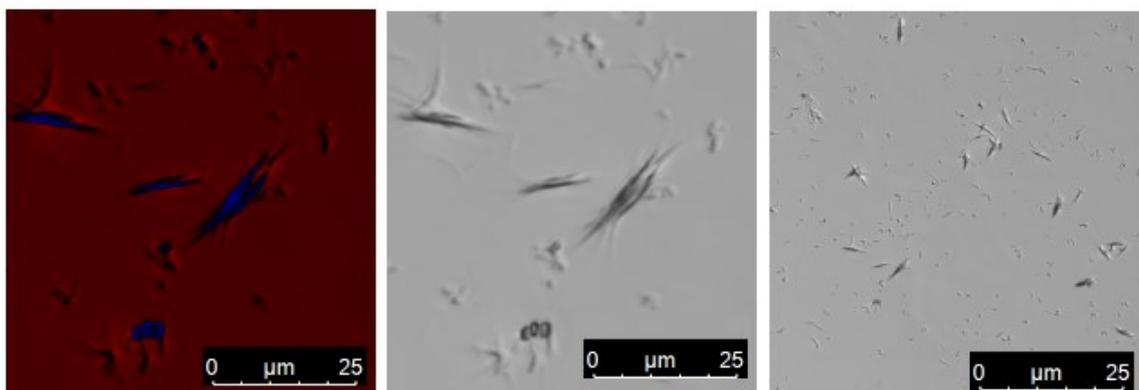
Amostra 2

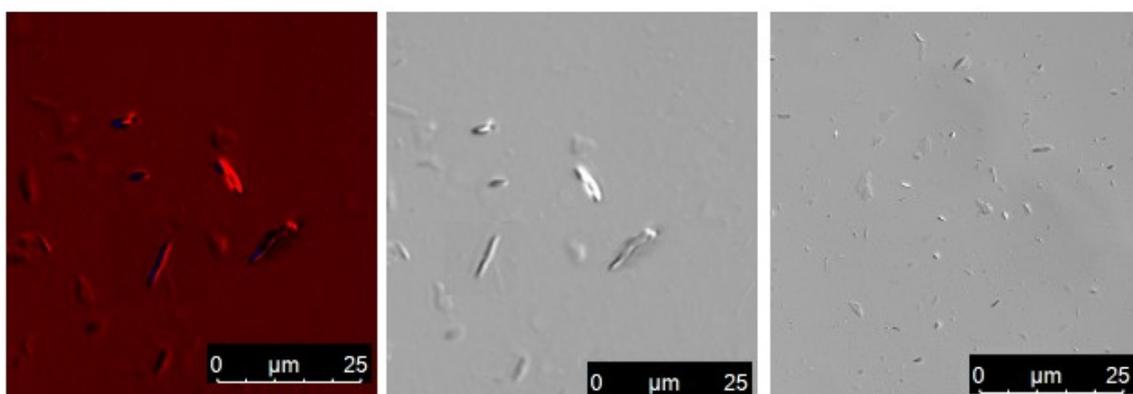
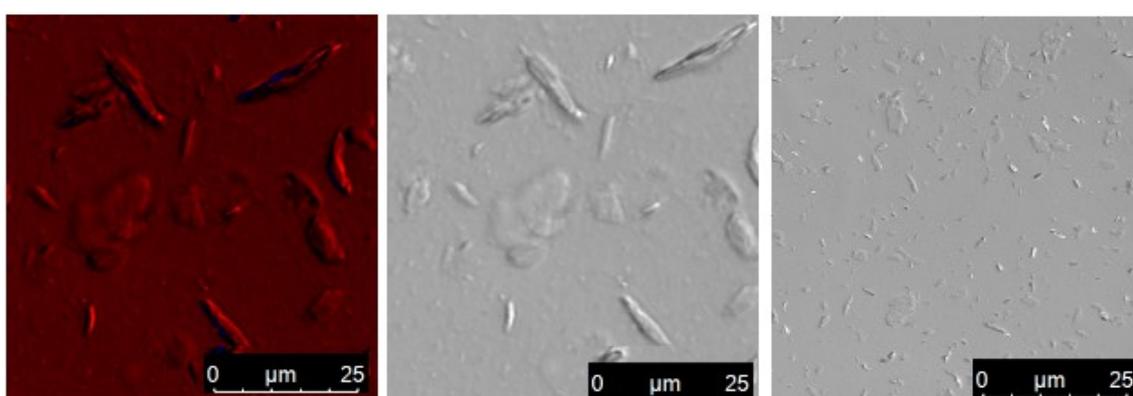
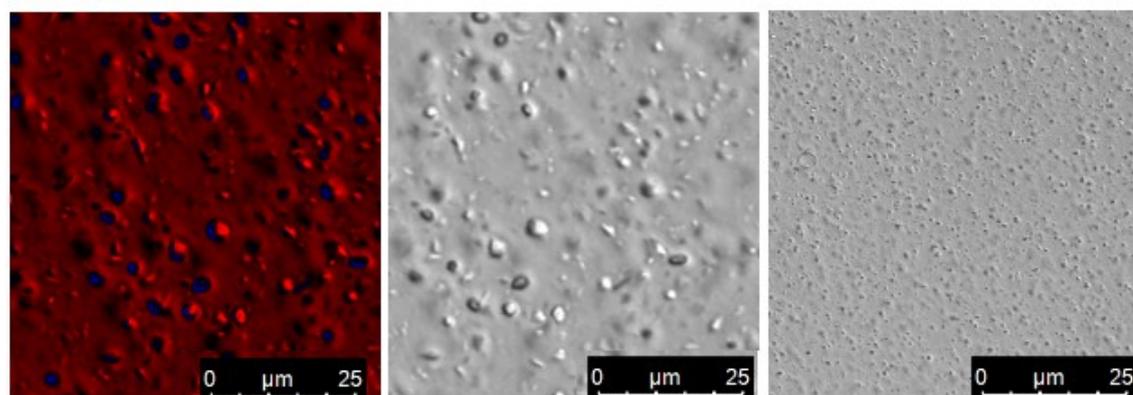
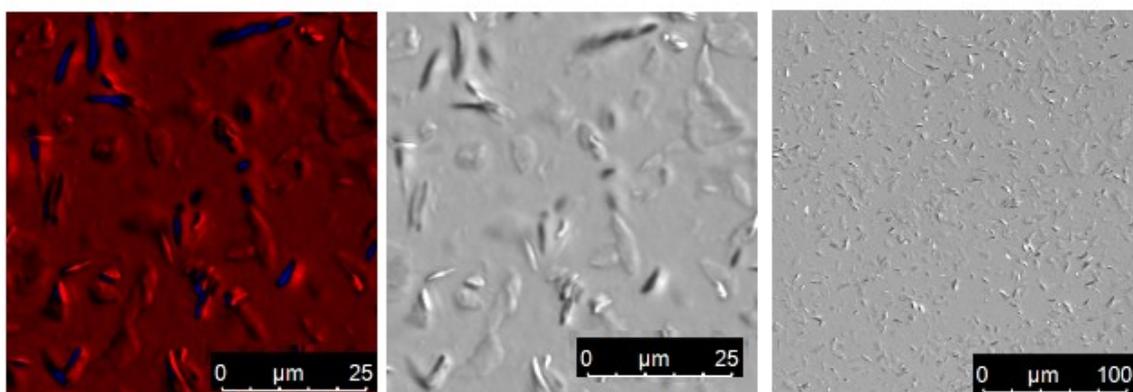


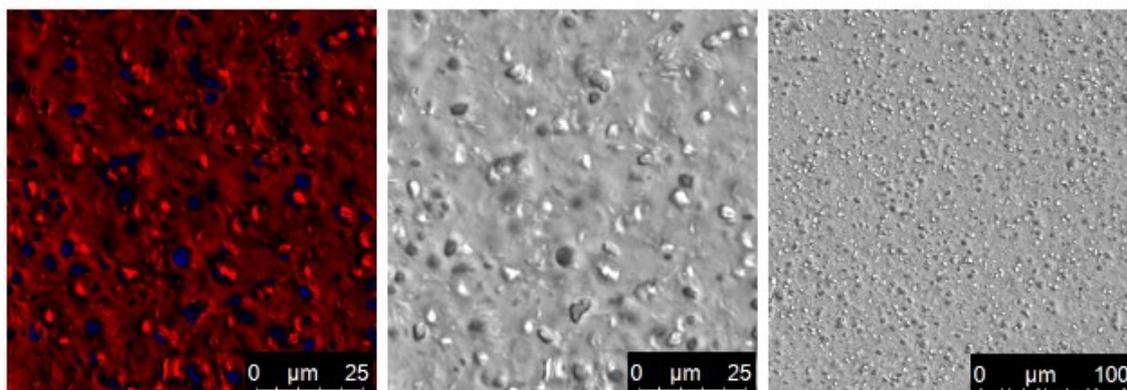
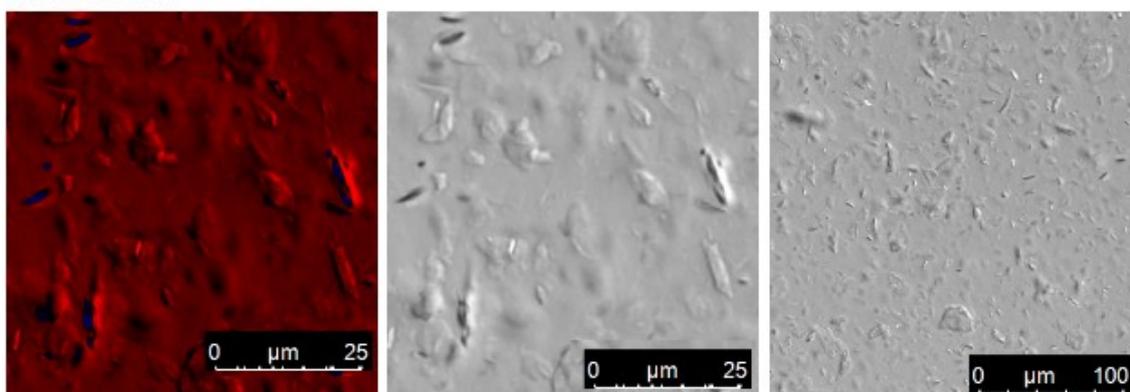
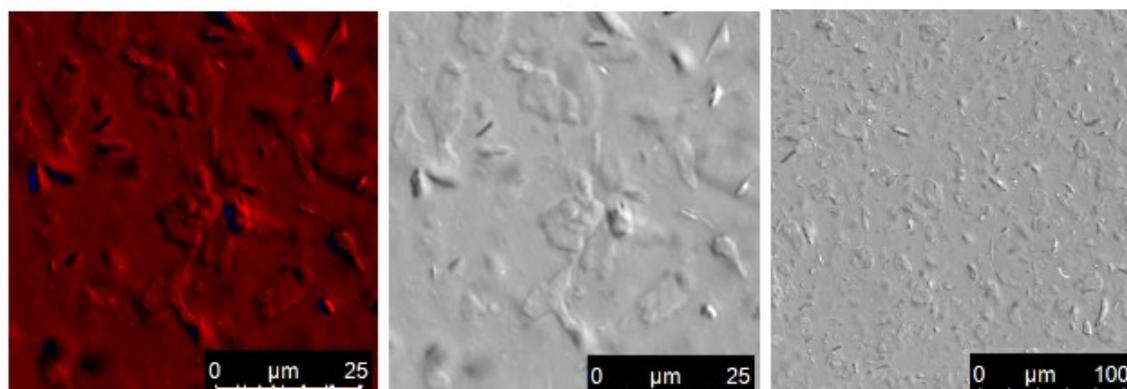
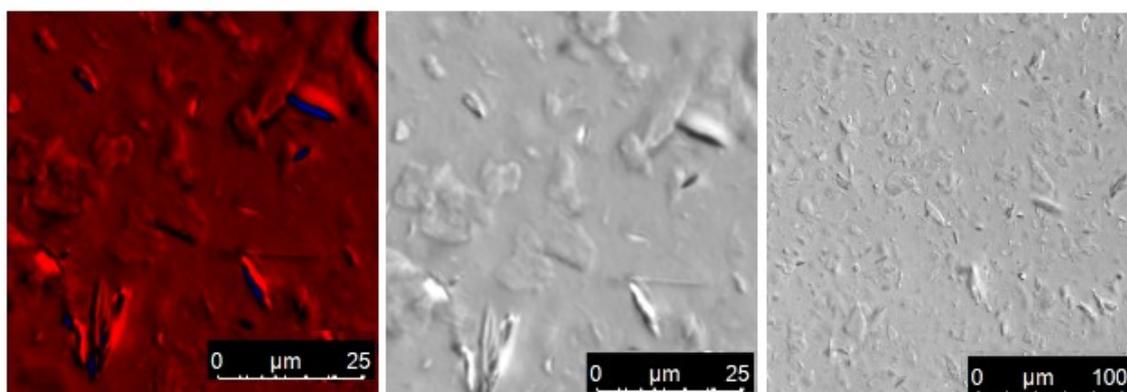
Amostra 3



Amostra 4**Amostra 5****Amostra 6****Amostra 7**

Amostra 8**Amostra 9****Amostra 10****Amostra 11**

Amostra 12**Amostra 13****Amostra 14****Amostra 15**

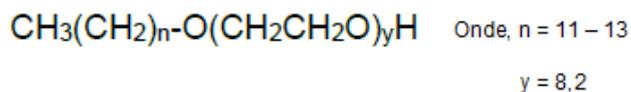
Amostra 16**Amostra 17****Amostra 18****Amostra 19**

Fonte: Autoria própria.

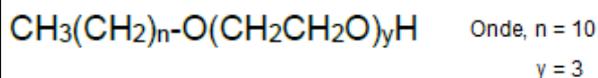
ANEXO A

Fórmula estrutural dos tensoativos utilizados no desenvolvimento do projeto.

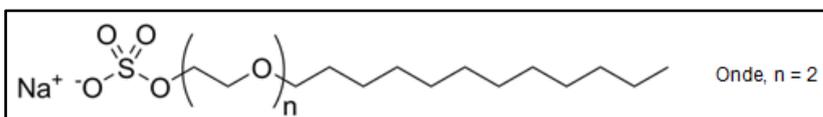
a) Álcool laurílico etoxilado, POE-8 (HLB 13,3)



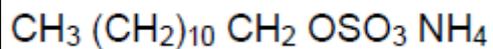
b) Álcool linear etoxilado (C11), POE-3 (HLB 8,7)



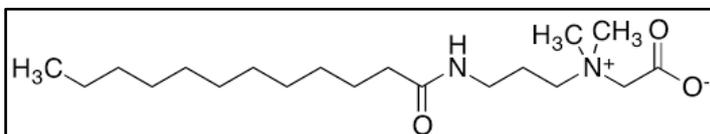
c) Lauril éter sulfato de sódio



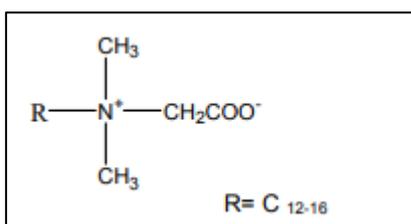
d) Lauril sulfato de amônio



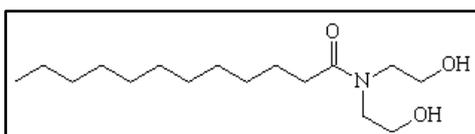
e) Cocoamidopropil betaína



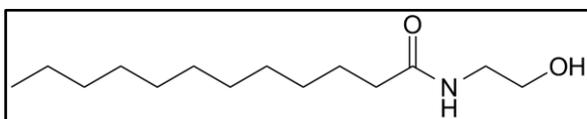
f) Cetil betaína



g) Dietanolamina de ácido graxo - Cocamida DEA



h) Monoetanolamina de ácido graxo - Cocamida MEA



ANEXO B

Avaliação visual de Xampus Perolizados

Este questionário faz parte da pesquisa de mestrado de Dayane Aparecida Fernandes desenvolvida no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UNIFESP - Campus Diadema sob orientação dos Professores Classius Ferreira da Silva e Cristiana Maria Pedroso Yoshida. Este projeto foi aprovado pelo Comitê de Ética em Pesquisa da UNIFESP (Parecer N° 28366080120 UNIFESP/HSP). As respostas serão analisadas de forma anônima, sendo os dados obtidos utilizados unicamente para fins de pesquisa.

Dúvidas, críticas e/ou sugestões podem ser enviadas para: fernandes15@unifesp.br

O questionário online possui 5 perguntas e leva no máximo 3 minutos para ser respondido.

O OBJETIVO é avaliar a percepção visual do efeito perolado (ou perolizado) promovido por diferentes bases perolizantes em xampus.

Existem muitos produtos cosméticos disponíveis no mercado que possuem aparência perolizada, desde esmaltes e maquiagens até xampus e sabonetes líquidos. O aspecto perolizado é um efeito visual que visa imitar o brilho encontrado em pérolas naturais e conchas do mar.

O efeito perolado em xampus é obtido por meio da utilização de uma matéria-prima conhecida como "base perolizante". De acordo com as características da base perolizante o efeito varia de um perolado muito sutil (quase opaco), até um perolado intenso que remete a um brilho metálico, conforme ilustrado na Figura 1.

***Obrigatório**

Figura 1 - Aparência de um xampu transparente versus um xampu perolado.



Termo de consentimento. *

Eu concordo em participar da pesquisa de avaliação visual de xampus.

Identificação do Participante

Nome *

Sua resposta

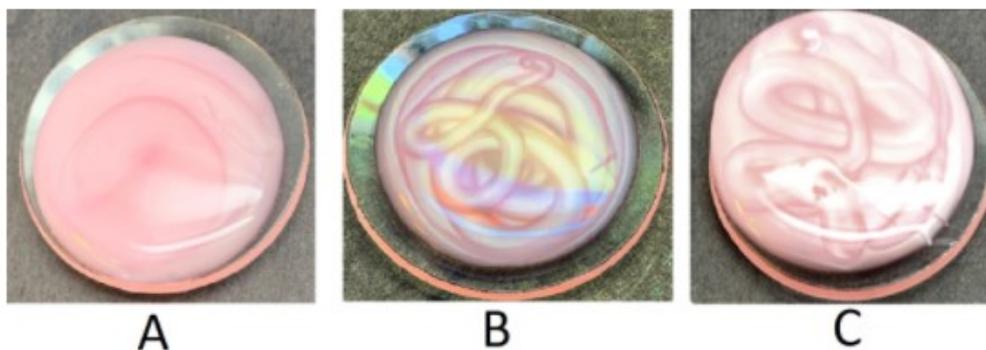
E-mail *

Sua resposta

Pergunta 1 - Qual a sua preferência em relação aos xampus? *

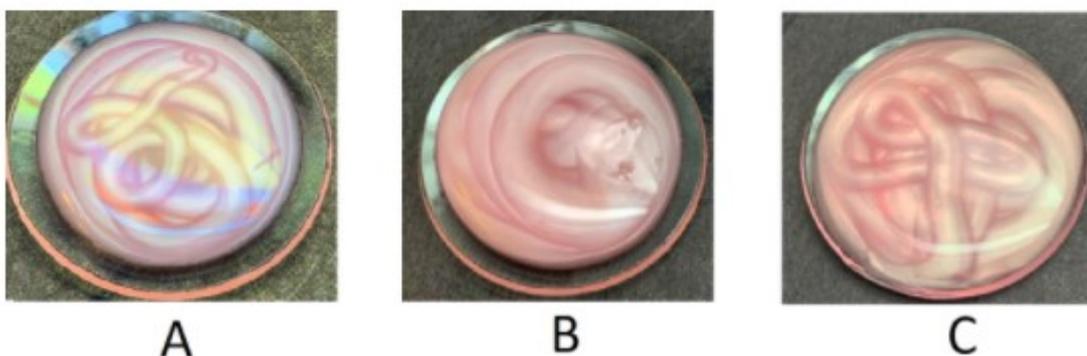
- Prefiro xampu perolado/opaco
- Prefiro xampu transparente
- Não tenho preferência
- Não uso xampu

Pergunta 2 – Considerando o efeito perolado ou perolizante, observe a figura e ordene as amostras em ordem CRESCENTE considerando a intensidade do efeito perolado. Assinale somente uma MAIS perolada, somente uma INTERMEDIÁRIA e somente uma MENOS perolada. *



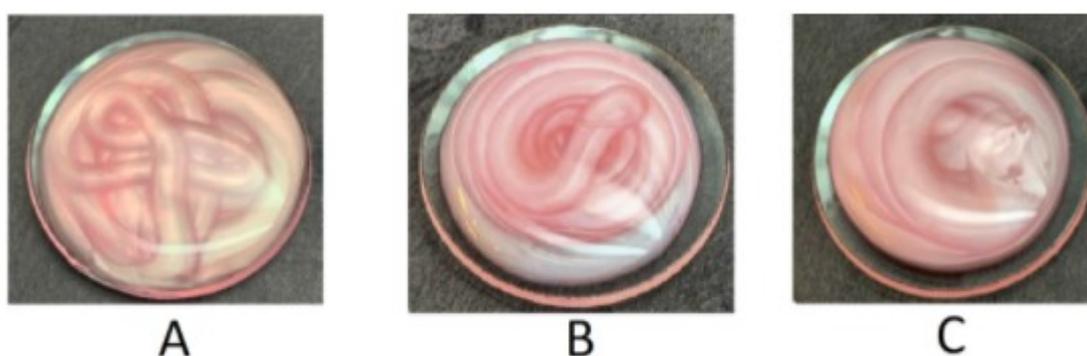
	MENOS perolado	INTERMEDIÁRIO	MAIS perolado
Amostra A	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
Amostra B	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
Amostra C	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>

Pergunta 3 – Considerando o efeito perolado ou perolizante, observe a figura e ordene as amostras em ordem CRESCENTE considerando a intensidade do efeito perolado. Assinale somente uma MAIS perolada, somente uma INTERMEDIÁRIA e somente uma MENOS perolada. *



	MENOS perolado	INTERMEDIÁRIO	MAIS perolado
Amostra A	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
Amostra B	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
Amostra C	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>

Pergunta 4 – Considerando o efeito perolado ou perolizante, observe a figura e ordene as amostras em ordem CRESCENTE considerando a intensidade do efeito perolado. Assinale somente uma MAIS perolada, somente uma INTERMEDIÁRIA e somente uma MENOS perolada. *



	MENOS perolado	INTERMEDIÁRIO	MAIS perolado
AMOSTRA A	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
AMOSTRA B	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
AMOSTRA C	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>

Pergunta 5 – Considerando o efeito perolado ou perolizante, observe a figura e ordene as amostras em ordem CRESCENTE considerando a intensidade do efeito perolado. Assinale somente uma MAIS perolada, somente uma INTERMEDIÁRIA e somente uma MENOS perolada. *



A



B



C

	MENOS perolado	INTERMEDIÁRIO	MAIS perolado
Amostra A	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
Amostra B	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
Amostra C	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>

Pergunta 6 – Considerando o efeito perolado ou perolizante, observe a figura e ordene as amostras em ordem CRESCENTE considerando a intensidade do efeito perolado. Assinale somente uma MAIS perolada, somente uma INTERMEDIÁRIA e somente uma MENOS perolada. *



A



B



C

	MENOS perolado	INTERMEDIÁRIO	MAIS perolado
Amostra A	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
Amostra B	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
Amostra C	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>