



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ANE KAROLINE SILVA ANDRADE**

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS NANOESTRUTURADOS  
CONTENDO  $\text{TiO}_2$  E MANTEIGA DE UCUUBA PARA OBTENÇÃO  
DE FORMULAÇÕES FOTOPROTETORAS MULTIFUNCIONAIS**

***DEVELOPMENT OF NANOSTRUCTURED SYSTEMS  
CONTAINING  $\text{TiO}_2$  AND UCUUBA BUTTER TO OBTAIN  
MULTIFUNCTIONAL PHOTOPROTECTIVE FORMULATIONS***





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ANE KAROLINE SILVA ANDRADE**

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS NANOESTRUTURADOS  
CONTENDO  $\text{TiO}_2$  E MANTEIGA DE UCUUBA PARA OBTENÇÃO  
DE FORMULAÇÕES FOTOPROTETORAS MULTIFUNCIONAIS**

Dissertação de Mestrado apresentada  
ao Programa de Pós-Graduação em  
Química, da Universidade Federal de  
Sergipe, para a obtenção do título de  
Mestre em Química.

**Orientadora:** Profa. Dra. Renata Cristina Kiatkoski Kaminski

***DEVELOPMENT OF NANOSTRUCTURED SYSTEMS  
CONTAINING  $\text{TiO}_2$  AND UCUUBA BUTTER TO OBTAIN  
MULTIFUNCTIONAL PHOTOPROTECTIVE FORMULATIONS***

*Master dissertation presented to  
the PostGraduate Program in  
Chemistry of the Federal  
University of Sergipe to obtain  
MSc. in Chemistry.*



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

Andrade, Ane Karoline Silva

A553d Desenvolvimento de sistemas nanoestruturados contendo  $\text{TiO}_2$  e manteiga de ucuuba para obtenção de formulações fotoprotetoras multifuncionais / Ane Karoline Silva Andrade ; orientadora Renata Cristina Kiatkoski Kaminski - São Cristóvão, 2022.

59 f. : il.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2022.

1. Protetores contra radiação. 2. Dióxido de titânio. 3. Cristais líquidos. 4. Cosméticos. I. Kaminski, Renata Cristina Kiatkoski orient. II. Título.

CDU 54

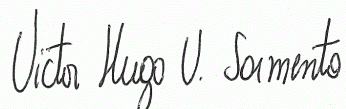
## FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Ane Karoline Silva Andrade apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 24/02/2022.



---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Renata Cristina Kiatkoski Kaminski  
Departamento de Química do Campus de Itabaiana - UFS



---

Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmento  
Departamento de Química do Campus de Itabaiana- UFS



---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Patricia Severino  
Universidade Tiradentes

## RESUMO

A exposição excessiva aos raios ultravioletas é a principal causa de câncer de pele no mundo. Uma das maneiras mais eficazes de se prevenir contra os efeitos nocivos da exposição aos raios solares é com o uso apropriado de protetores solares. Nesse sentido, os filtros solares baseados em ativos inorgânicos a base de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  oferecem vantagens como baixo potencial de causar alergias e ainda quando associado a incorporação de outras substâncias de interesse, tornam-se produtos cosméticos multifuncionais. Assim, este trabalho tem como objetivo desenvolver formulações fotoprotetoras multifuncionais a partir de sistemas nanoestruturados compostos por  $\text{TiO}_2$  e manteiga de ucuuba, visto que esta apresenta propriedades antifúngicas, antibacterianas e anti-inflamatórias, além de alto potencial hidratante. As formulações foram preparadas por meio de misturas ternárias de água, manteiga de ucuuba (fase oleosa) e Tween 80 (tensoativo), em diferentes proporções, a fim de avaliar os efeitos da manteiga na estrutura líquido-cristalina e na capacidade oclusiva dos sistemas emulsionados. As análises de Espalhamento de Raios X a baixo ângulo (SAXS) evidenciaram a formação de estruturas líquido-cristalinas nas formulações, com mesofases cúbicas e hexagonal. As análises reológicas de fluxo demonstraram que as formulações apresentaram caráter pseudoplástico, sendo observado baixo grau de reopexia para a amostra com 40% de tensoativo. Os ensaios oscilatórios evidenciaram que o aumento da quantidade de fase oleosa tende a formar estruturas semelhantes a gel. Os resultados dos testes de estabilidade demonstraram que ocorre alteração no comportamento do sistema com a adição das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , devido à interação das cargas existentes. Os estudos de oclusão sugeriram que o aumento da quantidade de fase oleosa e a adição das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  proporcionam maior efeito oclusivo as formulações. Dessa forma, o presente trabalho permitiu obter sistemas nanoestruturados promissores para produção de formulações fotoprotetoras multifuncionais.

**Palavras-chave:** filtros solares inorgânicos, dióxido de titânio, Tween 80, cristais líquidos, *Virola surinamensis*, cosmético.

## ABSTRACT

Excessive exposure to the ultraviolet rays is the leading cause of skin cancer in the world. One of the most effective ways to prevent the harmful effects of exposure to sunlight is with the proper use of sunscreens. In this sense, sunscreens based on inorganic actives based on TiO<sub>2</sub> nanoparticles, offer advantages such as the low potential to cause allergies and, even when associated with the incorporation of other substances of interest, become multifunctional cosmetic. Thus, this work aims to develop multifunctional photoprotective formulations from nanostructured systems composed of TiO<sub>2</sub> and ucuuba butter, as it has antifungal, antibacterial, and anti-inflammatory properties, in addition to high moisturizing potential. The formulations were prepared using ternary mixtures of water, ucuuba butter (oily phase), and Tween 80 (surfactant), in different proportions, in order to evaluate the effects of butter on the liquid crystal structure and on the occlusive capacity of the emulsified systems. Small Angle X-Ray Scattering (SAXS) analysis showed the formation of liquid-crystalline structures in the formulations, with cubic and hexagonal mesophases. The flow rheological analysis showed that the formulation had a pseudoplastic character, with a low degree of rheopexy being observed for the sample with 40% of surfactant. The oscillatory test showed that the increase in the amount of oil phase tends to form gel-like structures. The results of the stability tests showed that there is a change in the behavior of the system with the addition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles, due to the interaction of the existing charges. The occlusion study suggested that increasing the amount of oil phase and the addition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles provides a greater occlusive effect to the formulations. Thus, the present work allowed us to obtain promising nanostructured systems for the production of a multifunctional sunscreen.

**Key works:** Inorganic sunscreens, titanium dioxide, Tween 80, liquid crystals, *Virola surinamensis*, cosmetic.

## Sumário

1	INTRODUÇÃO .....	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	11
2.1	Efeitos da radiação ultravioleta .....	11
2.2	Protetores solares.....	12
2.3	Ativos vegetais e suas propriedades multifuncionais em cosméticos.....	15
2.4	Sistemas formados por tensoativos .....	17
2.5	Caracterização físico-química .....	21
3	OBJETIVOS .....	23
3.1	Geral .....	23
3.2	Específicos.....	23
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	24
4.1	Reagentes.....	24
4.2	Síntese das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> de superfície modificada .....	24
4.3	Preparo das formulações.....	25
4.4	Caracterização das formulações .....	27
4.4.1	Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS) .....	27
4.4.2	Análise reológica.....	28
4.4.3	Teste oclusivo .....	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	30
5.1	Caracterização estrutural das formulações.....	30
5.2	Propriedades reológicas das formulações .....	33
5.3	Influência das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> nos sistemas nanoestruturados.....	39
5.4	Avaliação da estabilidade física das formulações em função do tempo .....	43
5.5	Propriedades oclusivas das formulações.....	44
5.6	Discussão geral .....	47
6	CONCLUSÕES .....	49
7	PERSPECTIVAS DO TRABALHO .....	50
8	REFERÊNCIAS.....	51

*“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.”*

(Albert Einstein)

## **Agradecimentos**

À minha orientadora Dra. Renata Kaminski pela oportunidade, apoio e confiança depositada.

À Msc. Bárbara Santana pelas orientações, discussões, conselhos e pelas valiosas contribuições para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Dr. Victor Sarmiento, pelo suporte nas análises reológicas e por estar sempre disponível a tirar minhas dúvidas durante todo o mestrado.

À minha orientadora de Iniciação Científica, Dra. Valéria Barros, pela oportunidade de ingressar na carreira científica e por todos os ensinamentos durante os três anos que fui aluna de IC.

Aos professores Dra. Patrícia Severino, Dra. Valéria Barros e Dr. Victor Sarmiento, pelas contribuições no Exame de Qualificação e Defesa.

Ao Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM), pelo acesso ao reômetro.

Aos colegas do Laboratório de Pesquisa de Materiais Híbridos (LPMH), em particular Camila, pelos conselhos e conhecimentos compartilhados, e Gabriel pelo auxílio no laboratório.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), pela disponibilidade da infraestrutura para realização das análises de SAXS.

A todos os professores, técnicos e secretários do Programa de Pós-Graduação em Química da UFS (PPGQ).

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), pelo auxílio financeiro.

À minha família, em especial meu esposo Manoel, pela paciência, compreensão e constante incentivo durante toda minha jornada acadêmica.

A Deus, que esteve ao meu lado em todos os momentos, me dando forças para chegar até aqui, sem Ele nada disso teria sido possível.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho. Meu muito obrigada!

## 1 INTRODUÇÃO

A exposição excessiva aos raios ultravioletas solares é a principal causa de câncer de pele no mundo (INCA, 2022). Uma das maneiras mais eficazes de prevenção contra os efeitos nocivos da exposição aos raios solares, é com o uso adequado de protetores solares, assim como também de vestimentas e acessórios apropriados (Li *et al.*, 2019).

Os protetores solares podem ser encontrados com filtros orgânicos ou inorgânicos, sendo que os inorgânicos oferecem algumas vantagens com relação aos orgânicos principalmente por serem fotoestáveis e apresentarem baixo índice de irritação da pele (Manaia *et al.*, 2013). Entretanto, os filtros inorgânicos possuem a desvantagens de apresentar aspecto esbranquiçado quando aplicado na pele, diminuindo assim, a aceitabilidade cosmética do produto. Uma das alternativas para melhorar a aparência desses filtros na pele é com o uso desses compostos inorgânicos em escala nanométrica (Abuçafy *et al.*, 2016).

Com o objetivo de tornar esses protetores ainda mais eficazes e proporcionar benefícios a pele, alguns ativos podem ser acrescentados nas formulações, tornando esses produtos multifuncionais (Khmaladze *et al.*, 2020; Twilley *et al.*, 2021). Nesse sentido, alguns óleos ou manteigas extraídas de oleaginosas podem ser usados, pois apresentam alto teor de ácidos graxos (Serra *et al.*, 2019), proporcionando algumas multifunções, como efeitos antifúngicos, antibacterianos e anti-inflamatórios, como é o caso da manteiga de ucuuba.

Para que esses óleos ou manteigas vegetais sejam incorporados nas formulações de protetores solares é necessário a utilização de tensoativos. Os tensoativos têm a capacidade de agregar-se formando diversos arranjos estruturais, podendo resultar em morfologias diferentes, tais como microemulsões e cristais líquidos (Alfutimie, Curtis e Tiddy, 2014; Gradzielski *et al.*, 2021). As microemulsões e os cristais líquidos são sistemas nanoestruturados promissores para incorporação de ativos, sendo de grande interesse na área farmacológica e cosmética (Boonme, 2007; Mo, Milleret e Nagaraj, 2017; Periwal *et al.*, 2020). Dessa forma, este trabalho tem como

objetivo desenvolver formulações fotoprotetoras multifuncionais a partir de sistemas nanoestruturados de  $\text{TiO}_2$  e manteiga de ucuuba.

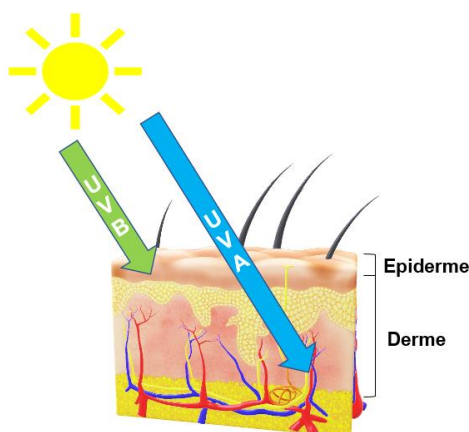
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Efeitos da radiação ultravioleta

A exposição excessiva aos raios ultravioletas solares, sem a devida proteção, é o principal fator ambiental que afeta a fisiologia da pele. A exposição prolongada pode induzir consequências de curto ou longo prazo, incluindo eritema, envelhecimento precoce da pele e câncer de pele (INCA, 2022). Levando em consideração os efeitos biológicos e o comprimento de onda, a radiação solar é subdividida em três categorias: UVA, UVB e UVC.

A radiação UVA (320 a 400 nm), possui baixo potencial de causar vermelhidão da pele (eritema), porém pode penetrar profundamente na derme (Figura 1) podendo causar danos nos queratinócitos da camada de células basais e conseqüentemente alterações degenerativas na pele. Essa radiação está presente constantemente durante todo o dia, e em todas as estações do ano, reforçando assim a importância da proteção adequada (Baki e Alexander, 2015; Flor e Davolos, 2007).

**Figura 1.** Ilustração da penetração da radiação UVA e UVB na pele.



**Fonte:** autoria própria.

A radiação UVB está compreendida entre 290 a 320 nm, no entanto apenas cerca de 5% desta radiação chega até a superfície terrestre. Essa radiação penetra principalmente nas camadas superficiais da pele (Figura 1)

induzindo o bronzeamento e a síntese de vitamina D, porém, a exposição prolongada é responsável por causar queimaduras solares (ou eritema), envelhecimento precoce da pele e alterações no DNA, resultando no câncer de pele (Baki e Alexander, 2015; Flor e Davolos, 2007).

A radiação UVC (100 - 290 nm) é a radiação de mais alta energia, no entanto, é retida pela camada de ozônio, e desta forma não alcança a superfície terrestre (Baki e Alexander, 2015; Flor e Davolos, 2007) .

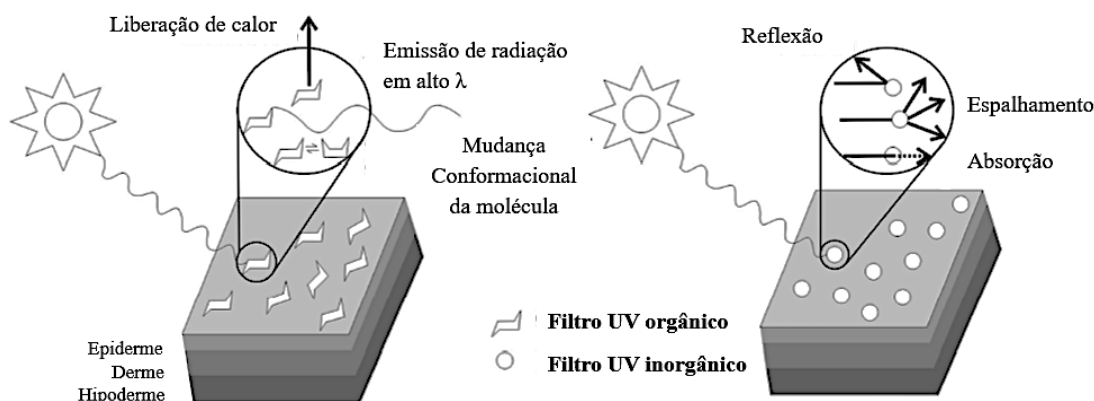
Dentre os danos causados pela radiação solar, o fator fisiológico mais preocupante é o câncer de pele. O câncer de pele é o tumor maligno mais incidente no Brasil e no mundo (INCA, 2022). Dentre os tipos de câncer de pele existentes, o melanoma e o não melanoma são os mais comuns entre a população mundial, sendo o tipo melanoma menos comum, porém, mais letal, pois se espalha rapidamente (INCA, 2022). A estimativa de novos casos de câncer de pele no Brasil é de aproximadamente 177 mil não melanoma e 8.450 do tipo melanoma, no triênio de 2020-2022. No ano de 2019 foram registradas no Brasil 1.978 mortes por câncer de pele melanoma e 2.616 por não melanoma (INCA, 2022).

Uma das maneiras mais eficazes de se prevenir contra os efeitos nocivos da exposição aos raios solares é com o uso adequado de filtros solares, assim como também de vestimentas e acessórios apropriados, tais como chapéus, roupas com proteção UV e óculos de sol (Li *et al.*, 2019). Estudos com protetores solares evidenciam que se forem usados na proporção de 2 mg/ cm<sup>2</sup> de pele, e reaplicado de acordo com o seu fator de proteção solar (FPS) ou de acordo com as especificações do fabricante, esses filtros se tornam um forte aliado contra os danos causados pela radiação UV (Bimczok *et al.*, 2006; Diffey, 2001).

## **2.2 Protetores solares**

Os protetores solares podem ser encontrados com filtros solares orgânicos ou inorgânicos, sendo também chamados de filtros químicos e físicos respectivamente, de acordo com seu mecanismo de ação (Figura 2).

**Figura 2.** Mecanismo de ação dos filtros orgânicos e inorgânicos



**Fonte:** Adaptado de Manaia *et al.* (2013).

Os filtros orgânicos são moléculas com sistemas de elétrons  $\pi$  conjugados, geralmente com grupos carboxílicos. Esses filtros atuam absorvendo a radiação UV solar, e desta forma, um elétron é promovido de um orbital preenchido de menor energia, no estado fundamental, para um orbital vazio de maior energia (estado excitado), geralmente uma transição  $\pi \rightarrow \pi^*$ . O retorno deste elétron para o estado fundamental pode ocasionar a liberação do excesso de energia de três formas diferentes: na forma de calor; por meio de mudança conformacional da molécula; ou por meio da emissão da radiação em alto comprimento de onda (menor energia), portanto, menos prejudicial aos seres humanos (Flor e Davolos, 2007; Manaia *et al.*, 2013).

Esses filtros possuem uma faixa limitada de proteção UV, por isso são usados geralmente em combinação com outros filtros, para atingir uma ampla absorção na região UVA e UVB. Contudo, essa combinação de filtros apresenta a desvantagem de causar um maior efeito de irritabilidade da pele (Flor e Davolos, 2007). Além disso, outra desvantagem desses filtros orgânicos é a possibilidade de absorção percutânea, como relatam alguns trabalhos da literatura, tais como o estudo realizado por Bury *et al.* (2018) que relata a presença de metabólitos do filtro UV octocrileno na urina de pessoas que fizeram aplicação tópica deste filtro cinco dias antes da coleta da amostra; assim como também o estudo de Hiller *et al.* (2019) que relata concentrações consideráveis dos filtros avobenzona e octocrileno em amostras de plasma humano.

Os filtros inorgânicos atuam refletindo, espalhando e absorvendo a radiação, sendo, por isso, chamados de filtros físicos (Abuçafy *et al.*, 2016; Manaia *et al.*, 2013). Os principais filtros inorgânicos utilizados são o  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ , no entanto são encontradas na literatura outras alternativas promissoras como hidroxiapatita dopada com íons de ferro (Piccirillo *et al.*, 2014),  $\text{CeO}_2$  (Truffault *et al.*, 2012) e ainda, mais recentemente,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (Abbas *et al.*, 2021), porém o  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  são os únicos permitidos pela ANVISA e pela legislação Européia (Manaia *et al.*, 2013).

Os filtros inorgânicos oferecem algumas vantagens com relação aos orgânicos, pois não penetram através do estrato córneo, são fotoestáveis e apresentam baixo potencial alergênico, sendo apropriado para crianças e pessoas com sensibilidade cutânea (Manaia *et al.*, 2013). Entretanto, devido ao grande tamanho das partículas e suas propriedades de reflexão, tanto da radiação UV quanto da luz visível, os filtros inorgânicos apresentam a desvantagem de exibir um filme de coloração esbranquiçada após ser aplicado na pele, diminuindo assim, a aceitabilidade cosmética do produto (Abuçafy *et al.*, 2016; Manaia *et al.*, 2013). No entanto, esse problema pode ser minimizado, sem reduzir a eficácia no bloqueio da faixa UVA/UVB, utilizando esses compostos em escala nanométrica (partículas com tamanho menor que 100 nm). Quando essas partículas são utilizadas em formulações de filtro solar em tamanho menor, se obtém uma melhor aplicabilidade e transparência do produto. Dessa forma, quando o  $\text{ZnO}$  e  $\text{TiO}_2$  são utilizados como nanopartículas em formulações cosméticas, esses refletem apenas uma pequena porção da luz visível incidente, tornando-se transparentes (Schneider e Lim, 2019).

O  $\text{TiO}_2$  é um filtro UV que oferece proteção em amplo espectro, comparado ao  $\text{ZnO}$  que possui maior proteção na faixa UVA, por isso é mais utilizado em combinação com outros compostos com proteção na faixa espectral UVB. O  $\text{TiO}_2$  possui três fases cristalinas: anatase, rutilo e brookita, sendo que somente as fases anatase e rutilo são utilizadas como filtros solares, pois apresentam uma baixa energia de *bandgap*, sendo 3,0 e 3,2 eV, respectivamente, possuindo assim, uma maior atenuação dos raios UV, sendo a fase rutilo menos fotoativa e mais estável (Manaia *et al.*, 2013).

Com o objetivo de tornar os filtros UV orgânicos ou inorgânicos ainda mais eficazes e proporcionar benefícios à pele, alguns ativos podem ser acrescentados nas formulações, tornando esses produtos fotoprotetores multifuncionais (Khmaladze *et al.*, 2020; Twilley *et al.*, 2021). Nesse sentido, os óleos vegetais são muito utilizados, uma vez que auxiliam na hidratação da pele, possuem propriedades emolientes, além de conter substâncias ativas responsáveis por efeitos antioxidantes, farmacológicos e terapêuticos (Badea *et al.*, 2015; Sarkar *et al.*, 2017).

### **2.3 Ativos vegetais e suas propriedades multifuncionais em cosméticos**

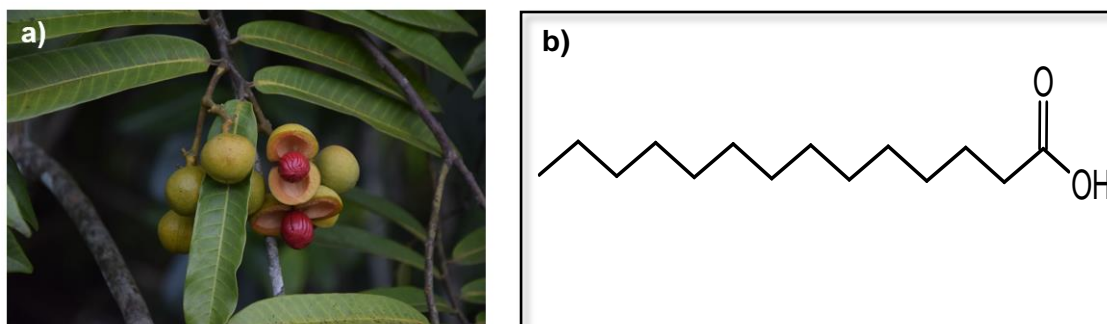
Na literatura encontram-se trabalhos atuais que utilizaram óleos vegetais com o objetivo de melhorar as formulações cosméticas de pele, como por exemplo o trabalho de Guidoni *et al.* (2019) que utilizou uma formulação com uma mistura de óleos vegetais e após avaliar o potencial terapêutico constatou atividade anti-inflamatória, antibacteriana e antioxidante, se mostrando ideal para tratar lesões cutâneas e doenças inflamatórias da pele; assim como também o trabalho de Chu e Nyam (2020), que utilizou óleo de semente de Kenaf em formulações de creme em gel contendo  $\alpha$ -tocoferol e observou a potencialização das atividades antioxidantes, se mostrando um ingrediente promissor em formulações tópicas.

Além de efeitos terapêuticos e farmacológicos, esses óleos podem ainda apresentar efeito fotoprotetor, como demonstrado em alguns trabalhos na literatura, tais como o estudo de Montenegro e Santagati (2019), no qual usou óleo de romã e de karitê em associação com filtros orgânicos e obteve como resultado formulações com maior fator de proteção solar (FPS) comparado as amostras com apenas filtro UV; o trabalho de Chiari *et al.* (2014) que utilizou óleo de café verde associado a um filtro solar sintético (etil-esilhexilmetoxicinamato), no qual mostrou um intenso efeito sinérgico, aumentando o FPS em 20%; o trabalho de Dario *et al.* (2018) no qual foi utilizado nanocarreadores contendo óleo de amêndoa bocaiúva em associação com filtros orgânicos e obtiveram como resultado o melhoramento da atividade fotoprotetora, evidenciando um efeito sinérgico entre o óleo vegetal e os filtros utilizados.

Como relatado na literatura, os óleos vegetais apresentam uma gama de efeitos benéficos à pele, e por isso são de grande interesse para indústria de cosméticos. Essas propriedades multifuncionais se devem, em grande parte, ao alto teor de ácidos graxos saturados e insaturados presentes na composição desses óleos, como é o caso da manteiga de ucuuba.

A ucuuba é uma árvore típica da região amazônica. A manteiga extraída das suas sementes (Figura 3a) possui elevado teor de ácidos graxos saturados, com destaque para o ácido mirístico (Figura 3b) (cerca de 77%) e láurico (cerca 17%) (Cordeiro *et al.*, 2018; Serra *et al.*, 2019). Esse alto valor de ácido mirístico é pouco encontrado em outras oleaginosas, se comparando apenas com a manteiga de noz-moscada que apresenta cerca de 80% deste ácido (Serra *et al.*, 2019).

**Figura 3.** Semente de ucuuba (a); Representação estrutural da molécula do ácido mirístico (C<sub>14:0</sub>) (b).



**Fonte:** Amazon Oil, (2022) (a); autoria própria (b).

A trimiristina, triglicerídeo do ácido mirístico, é a substância responsável pelo interesse do uso da manteiga de ucuuba em produtos cosméticos, pois apresenta propriedades anti-inflamatórias, antissépticas, cicatrizantes e hidratantes (Cordeiro *et al.*, 2018; Furtado, 2016; Hesslink e Spencer, 2012)

Na literatura encontra-se trabalhos atuais da gordura de ucuuba sendo utilizada para o tratamento de infecções fúngicas, como por exemplo, o trabalho de Pereira *et al.* (2019) que usou a gordura para a produção de transportadores lipídicos nanoestruturados de cetoconazol, obtendo bons resultados; assim como também o trabalho de Cordeiro *et al.* (2018), que relata atividade antimicrobiana do óleo de ucuuba contra a bactéria *Staphylococcus aureus*; e o trabalho de Corrêa *et al.* (2020), que utilizou o óleo de ucuuba para o

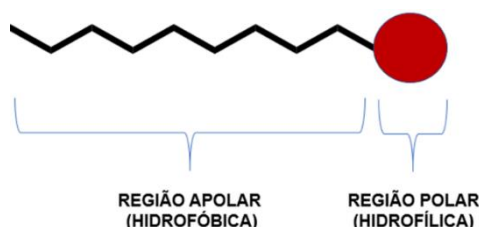
revestimento de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com o objetivo de aprimorar as propriedades magnéticas dessas nanopartículas, para aplicação na biomedicina.

Desta forma, a manteiga de ucuuba é um componente promissor para ser incorporado em formulações cosméticas tópicas, devido apresentar algumas multifunções, como relatado na literatura. No entanto, para que esses óleos ou manteigas vegetais sejam incorporados nas formulações é necessário a utilização de tensoativos, uma vez que cremes cosméticos contém a presença de água e óleos, que são componentes que não se misturam naturalmente.

## 2.4 Sistemas formados por tensoativos

Tensoativos são moléculas anfífilas que possuem em sua estrutura uma região polar (hidrofílica) e outra apolar (hidrofóbica) (Figura 4), tendo afinidade tanto por água quanto por óleos, desta forma, é ideal para estabilizar a interface água-óleo, pois diminui a tensão superficial e interfacial entre as duas fases de polaridades diferentes, promovendo a homogeneização do sistema. Os tensoativos são classificados de acordo com a carga que apresentam na região polar da molécula, podendo ser aniônicos quando apresentam carga negativa nesta região; catiônicos quando possuem carga positiva; anfóteros, em que podem se comportar como tensoativos aniônicos ou catiônicos a depender do meio ácido ou básico onde se encontram, e os tensoativos não iônicos, os quais não apresentam carga em solução (Daltin, 2011).

**Figura 4.** Representação esquemática da estrutura de um tensoativo.

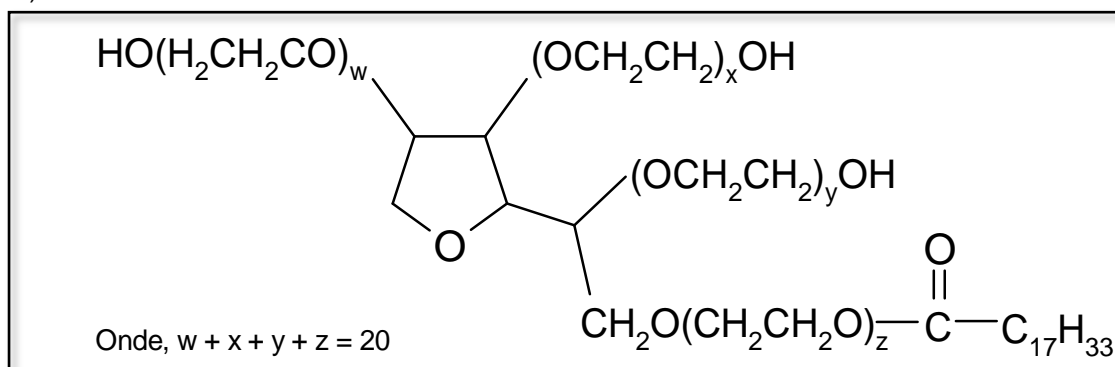


**Fonte:** autoria própria.

Os polisorbatos são tensoativos não iônicos, formados por uma cabeça hidrofílica de sorbitano etoxilado, conectada por meio de uma ligação éster a uma cauda hidrofóbica de ácido graxo (Kerwin, 2008). Os diferentes tipos de polisorbatos são diferenciados de acordo com o tipo de ácido graxo presente na

cadeia hidrofóbica da molécula. O polisorbato 80 (Figura 5), também conhecido como Tween 80, é um tensoativo que possui ácido oleico em sua cauda apolar, sendo amplamente utilizado em produtos farmacêuticos, alimentícios e cosméticos devido apresentar menor toxicidade com relação aos tensoativos iônicos (Fasolin *et al.*, 2013; Kerwin, 2008).

**Figura 5.** Representação da estrutura do mono-oleato de polioxietileno (20) sorbitano (Tween 80).

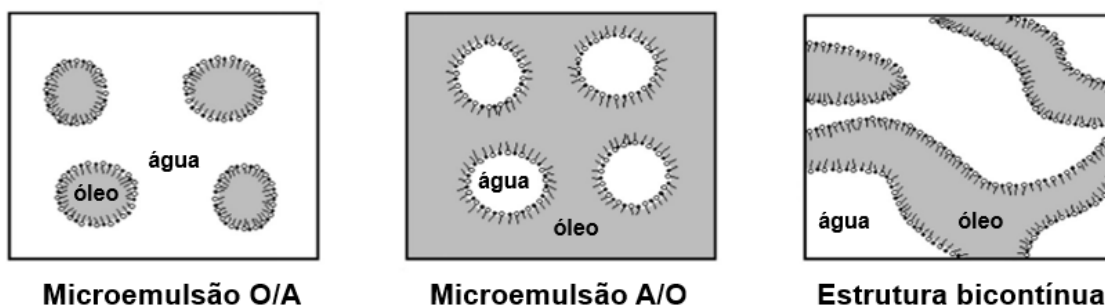


**Fonte:** autoria própria.

Em solução, os tensoativo têm a capacidade de se agregar e formar diversos arranjos estruturais, podendo resultar em morfologias diferentes, tais como microemulsões e cristais líquidos, a depender da quantidade em que está presente no sistema (Alfutimie, Curtis e Tiddy, 2014; Gradzielski *et al.*, 2021).

As microemulsões são geralmente caracterizadas como agregados esféricos com diâmetro entre 1 a 100 nm. Esses sistemas podem ser definidos como soluções transparentes, termodinamicamente estáveis e de baixa viscosidade, constituídas usualmente de água, óleo e um tensoativo (Gradzielski *et al.*, 2021). As microemulsões podem apresentar três tipos diferentes de estruturas, as quais são influenciadas pela proporção entre os componentes e suas propriedades físico-químicas. Os três tipos são: água em óleo (A/O) em que as moléculas hidrofílicas se encontram dispersas, na forma de gotículas, no componente hidrofóbico; óleo em água (O/A) na qual as moléculas hidrofóbicas estão dispersas na fase hidrofílica; e bicontínua, em que apresenta uma transição contínua entre os componentes hidrofílicos e hidrofóbicos, com volumes relativamente próximos entre as duas fases (Figura 6) (Damasceno *et al.*, 2011; Gradzielski *et al.*, 2021).

**Figura 6.** Representação esquemática dos tipos de microemulsões.



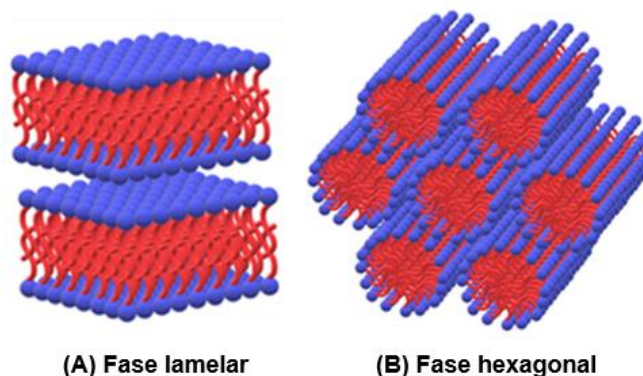
Fonte: adaptado de Damasceno et al. (2011).

Os cristais líquidos (CLs) compreendem um estado intermediário entre o estado sólido e líquido, possuindo a fluidez dos líquidos, mas também a ordenação dos sólidos, sendo por isso também chamados de mesofases (Periwal *et al.*, 2020). Os CLs podem ser classificados de acordo com suas propriedades físico-químicas, sendo termotrópicos quando apresentam mudança de fase com a variação da temperatura e liotrópicos quando a quantidade de solvente adicionado ao meio ocasiona a mudança de fase. Os cristais líquidos liotrópicos apresentam três principais fases: lamelar, hexagonal e cúbica (Periwal *et al.*, 2020; Quirino-barreda *et al.*, 2017).

A fase lamelar é formada por camadas de tensoativos, na qual as regiões hidrofóbicas estão em contato com os grupos apolares e as regiões hidrofílicas ficam em contato direto com a água (Figura 7A), formando uma estrutura planar unidimensional (Huang e Gui, 2018). Essa fase apresenta menor viscosidade comparando-se com as demais mesofases, sendo considerada um líquido viscoso (Hyde, 2001).

A fase hexagonal é composta por agregados de moléculas anfífilas formando um arranjo de cilindros longos com estrutura de empacotamento hexagonal bidimensional (Figura 7B). Essa mesofase pode ser do tipo normal ou reversa. Na fase hexagonal normal as moléculas estão organizadas em cilindros circulares com a região hidrofílica preenchendo a parte externa dos agregados cilíndricos. Em contrapartida, na fase hexagonal reversa, o interior das estruturas cilíndricas está circundado pela região polar do tensoativo, na qual essa estrutura interna é preenchida por água densamente compactada (Alfutimie, Curtis e Tiddy, 2014; Huang e Gui, 2018). Essa fase possui viscosidade intermediária comparado com as fases lamelar e cúbicas (Hyde, 2001).

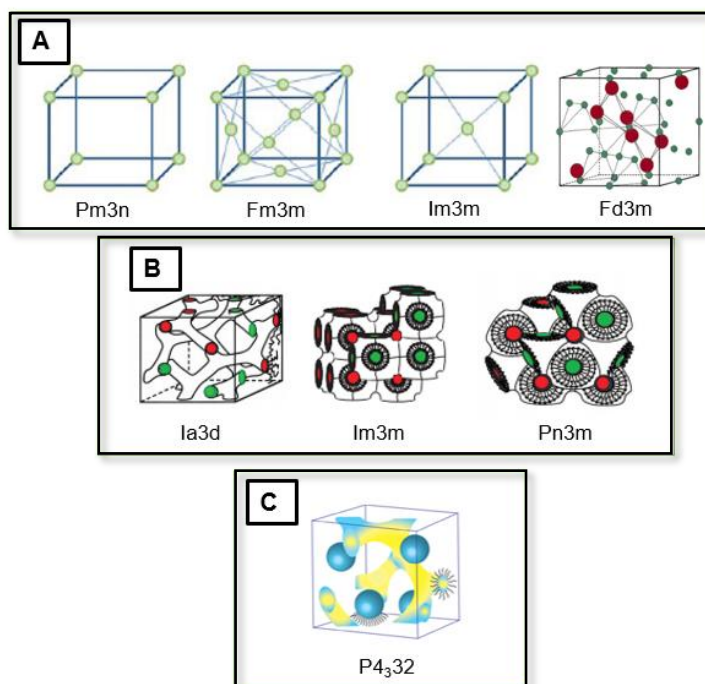
**Figura 7.** Representação da fase lamelar (A) e hexagonal normal (B).



**Fonte:** Shao et al. (2021).

A fase cúbica geralmente é classificada em fase cúbica micelar e fase cúbica bicontínua. A fase cúbica micelar é constituída por micelas esféricas organizadas de forma cúbica, podendo formar quatro redes cúbicas diferentes (Figura 8A) (Lancelot, Sierra e Serrano, 2014). A fase cúbica bicontínua é formada por uma bicamada lipídica tridimensional, com dois canais de água contínuos e não interceptados, formando estruturas mais complexas (Guo *et al.*, 2010; Huang e Gui, 2018). Três tipos de fase cúbica bicontínua são conhecidas: fase cúbica de rede de diamantes duplo ( $Pn3m$ ), cúbica de corpo centrado ( $Im3m$ ) e cúbica giróide ( $Ia3d$ ) (Figura 8B). As estruturas cúbicas podem ser normais ou reversas a depender da estrutura do tensoativo e da quantidade de água presente no sistema (Lancelot, Sierra e Serrano, 2014). Além dessas fases cúbicas, um terceiro tipo pouco comum é relatado na literatura: a mesofase cúbica mista  $P4_332$ , cuja estrutura é constituída de domínios bicontínuos e micelares (Figura 8C) (Kumar *et al.*, 2018). As mesofases cúbicas bicontínuas possuem viscosidade extremamente elevada enquanto as cúbicas micelares possuem baixa viscosidade (Huang e Gui, 2018; Hyde, 2001).

**Figura 8.** Representação esquemática das fases cúbicas micelares (A), fases cúbicas bicontínuas (B) e fase cúbica mista (C).



**Fonte:** adaptado de Lancelot; Sierra; Serrano, 2014; Yagmur e Rappolt, 2013 (A); Caffrey, 2000 (B); Kumar *et al.*, 2018 (C).

As microemulsões e os cristais líquidos são sistemas nanoestruturados muito utilizados como veículos para liberação controlada de ativos, pois possui a capacidade de incorporar uma variedade de compostos em seus domínios hidrofílicos e hidrofóbicos, sendo de grande interesse na área de fármacos e de cosméticos de uso tópico (Boonme, 2007; Mo, Milleret e Nagaraj, 2017; Periwal *et al.*, 2020). Nesse sentido, os cristais líquidos têm atraído bastante interesse para formulação de protetores solares multifuncionais (Manaia *et al.*, 2015).

## 2.5 Caracterização físico-química

A estrutura das microemulsões e dos cristais líquidos podem ser identificadas por meio de diferentes técnicas, sendo o espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) e análise reológica as técnicas mais utilizadas.

A técnica de SAXS possibilita a análise da estrutura de sistemas espalhadores, sendo possível obter informações referentes a sua estrutura interna, formato e tamanho. As mesofases dos sistemas líquido-cristalinos

podem ser identificadas por meio da relação entre as distâncias dos picos ( $d$ ) e o vetor de espalhamento ( $q$ ), de acordo com a equação de Bragg:

$$d = \frac{2\pi}{q_{m\acute{a}x}} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que  $q_{m\acute{a}x}$  corresponde ao valor de  $q$  de maior intensidade de espalhamento (Hyde, 2001).

Por meio da relação entre as distâncias dos picos é possível identificar as mesofases formadas (Hyde, 2001). Sistemas microemulsionados geralmente apresentam um único pico alargado, enquanto que sistemas líquido-cristalinos apresentam vários picos estreitos, indicando maior organização do sistema.

Como complemento ao estudo de SAXS, análises reológicas podem ser realizadas. A reologia estuda a deformação e escoamento da matéria, sendo um estudo de fundamental importância para o desenvolvimento de cosméticos de uso tópico. Por meio das medidas reológicas é possível avaliar propriedades de fluxo do produto, tais como a espalhabilidade e estabilidade física, em que são parâmetros fundamentais para aceitação do produto final. Formulações de protetores solares são produtos cosméticos caracterizados como materiais plásticos com comportamento de fluxo não newtoniano, ou seja, não existe uma relação linear entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento (Seixas e Serra, 2014).

Motivado pelo interesse em produzir protetores solares com filtro UV puramente inorgânico e com boa transparência na pele, como também pelo crescente interesse das indústrias cosméticas em obter produtos tópicos multifuncionais, esse trabalho visa estudar sistemas nanoestruturados compostos por  $\text{TiO}_2$  como filtro solar inorgânico e manteiga de ucuuba como ativo que proporciona multifunções cosméticas ao produto.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Geral**

Desenvolver formulações fotoprotetoras multifuncionais a partir de sistemas nanoestruturados de  $\text{TiO}_2$  e manteiga de ucuuba e estudar a influência dos componentes nas estruturas líquido-cristalinas das formulações.

#### **3.2 Específicos**

- Estudar a influência da manteiga de ucuuba e das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  na estabilidade das formulações;
- Estudar a influência da quantidade de tensoativo nas estruturas líquido-cristalinas das formulações;
- Avaliar a capacidade oclusiva das formulações;

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados para a síntese das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e para o preparo das formulações de protetor solar estão descritos no Quadro 1 abaixo:

**Quadro 1.** Reagentes utilizados na síntese das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> de superfície modificada e no preparo das formulações dos protetores solares, assim como também suas respectivas marcas.

Síntese das nanopartícula de TiO <sub>2</sub>		Preparo das formulações	
Reagentes	Marca	Reagentes	Marca
Ácido 4-Toluenosulfônico Monohidratado P.A (PTSH)	NEON	Tween 80 (Polisorbato 80)	<i>Dinâmica Contemporânea Ltda</i>
Isopropóxido de titânio (IV)	<i>Sigma-Aldrich</i>	Manteiga de ucuuba ( <i>Virola surinamensis</i> )	<i>Amazon Oil</i>
Álcool isopropílico	<i>Química Moderna</i>		

Fonte: autoria própria.

### 4.2 Síntese das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> de superfície modificada

No presente estudo optou-se pela utilização de TiO<sub>2</sub> de superfície modificada com ácido *p*-toluenosulfônico (PTSH), em razão da transparência apresentada por essas nanopartículas comparado as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> comercial. Tal transparência se deve a repulsão de cargas negativas que circundam essas nanopartículas, impedindo sua agregação, o que consequentemente resulta em um produto com maior atenuação dos raios UV (Abuçafy *et al.*, 2016). Sendo assim, as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> foram quimicamente modificadas em sua superfície por meio de um processo sol-gel, por meio da adição de uma solução de PTSH a uma solução de isopropóxido de titânio (Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>) diluído em isopropanol (0,5 mol L<sup>-1</sup>). O recipiente contendo a solução foi fechado e levado a estufa a 60°C durante 18h, obtendo-se um sol transparente. As proporções molares [PTSH] / [Ti] e [H<sub>2</sub>O] / [Ti] utilizadas foram de 0,2 e 2,3 respectivamente, como descrito por Kaminski *et al.* (2010). Para

obtenção das nanopartículas, o sol foi seco em estufa com recipiente aberto e em temperatura entre 60 e 100°C por um período de 24h.

### **4.3 Preparo das formulações**

As formulações foram preparadas por meio de uma mistura ternária de fase aquosa (água), fase oleosa (manteiga de ucuuba) e tensoativo (Tween 80) em diferentes proporções dos componentes. Desta forma, foram preparadas dezenove formulações contendo 20, 30, 40, 50 e 60% de Tween 80, variando-se a fase oleosa em 10, 20, 30 e 40% para cada porcentagem do tensoativo. A quantidade de água adicionada às formulações foi de acordo com a variação das quantidades dos demais componentes, até atingir o percentual.

O preparo das formulações foi feito adicionando-se a manteiga de ucuuba e a água ao tensoativo, os quais foram agitados manualmente por 10 minutos, para a completa homogeneização. O  $\text{TiO}_2$  foi adicionado antes do tensoativo ao recipiente de preparação, na proporção de 15% em massa.

Para identificação das formulações, estas foram nomeadas com letras referentes aos componentes, seguido pela sua respectiva quantidade em porcentagem. Sendo assim, as amostras das formulações foram nomeadas da seguinte forma: T para tensoativo, UCU referente a manteiga de ucuuba, A para água e Ti para indicar a presença de  $\text{TiO}_2$ .

**Tabela 1.** Porcentagem dos componentes utilizados nas formulações de protetor solar.

COMPONENTES DAS FORMULAÇÕES			
Tensoativo (%) (T)	Manteiga de ucuuba (%) (UCU)	Água (%) (A)	TiO <sub>2</sub> (% m/m) (Ti)
20	10	70	15
	20	60	
	30	50	
	40	40	
30	10	60	15
	20	50	
	30	40	
	40	30	
40	10	50	15
	20	40	
	30	30	
	40	20	
50	10	40	15
	20	30	
	30	20	
	40	10	
60	10	30	15
	20	20	
	30	10	

**Fonte:** autoria própria.

Neste trabalho foram feitas formulações contendo 20, 30, 40, 50 e 60% de tensoativo com variação da fase oleosa em 10, 20, 30 e 40%. A quantidade de tensoativo aceita cosmeticamente é inferior a 50% da formulação, visto que em grandes quantidades pode ocasionar irritação dérmica e alergia. Com relação à fase oleosa, a formulação deve conter menos que 40% do total da formulação, visto que valores maiores tornam o produto muito oleoso, fato que diminui sua aceitabilidade cosmética. No entanto, foram preparadas formulações utilizando valores acima da faixa aceita cosmeticamente, a fim de se estudar o comportamento dos sistemas com diferentes proporções dos componentes. Contudo, neste trabalho serão apresentados e discutidos somente resultados

referentes as formulações com 30 e 40% de tensoativo, uma vez que apresentaram comportamentos reológicos favoráveis (caráter pseudoplástico) e estão dentro da faixa cosmética permitida. Nas amostras com 20% de tensoativo ocorreu separação de fase, por isso não serão analisadas nesta seção.

#### 4.4 Caracterização das formulações

##### 4.4.1 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS)

As análises por espalhamento de raios X a baixo ângulo foram efetuadas em temperatura ambiente, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas – SP, na linha de luz SAXS1. Essa linha é equipada com um monocromador de silício (111), produzindo feixe de raios X incidente de  $\lambda = 1,488 \text{ \AA}$  e um detector vertical localizado a aproximadamente 1 m da amostra, com faixa de intervalo de medida do vetor de espalhamento entre 0,1 e 5,0  $\text{nm}^{-1}$  e tempo de aquisição das curvas de 10 a 20 segundos.

Para a determinação das mesofases formadas, foram determinadas as distâncias entre os picos e o vetor de espalhamento de acordo com a equação 1. Os valores teóricos correspondentes a cada mesofase líquido-cristalina estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Razão entre as distâncias dos picos correspondente a cada mesofase líquido-cristalina.

Mesofase	d1/d2	d1/d3	d1/d4	d1/d5	d1/d6
Lamelar	$\sqrt{1}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{9}$	$\sqrt{16}$	$\sqrt{25}$
Hexagonal	$\sqrt{1}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{7}$	$\sqrt{12}$
Cúbica bicontínua (Pn3m)	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{8}$
Cúbica bicontínua (Im3m)	$\sqrt{2}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{8}$	$\sqrt{10}$
Cúbica bicontínua (Ia3d)	$\sqrt{6}$	$\sqrt{8}$	$\sqrt{14}$	$\sqrt{16}$	$\sqrt{18}$
Cúbica micelar (Pm3n)	$\sqrt{2}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{5}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{8}$
Cúbica micelar (Fm3m)	$\sqrt{3}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{8}$	$\sqrt{11}$	$\sqrt{12}$
Cúbica micelar (Im3m)	$\sqrt{2}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{8}$	$\sqrt{10}$
Cúbica micelar (Fd3m)	$\sqrt{3}$	$\sqrt{8}$	$\sqrt{11}$	$\sqrt{12}$	$\sqrt{16}$
Cúbica mista (P4 <sub>3</sub> 32)	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{5}$	$\sqrt{6}$	$\sqrt{8}$

Fonte: Hyde, 2001; Kumar et al., 2018.

#### 4.4.2 Análise reológica

Todas as análises reológicas foram realizadas em um reômetro MCR-302 da Anton Paar com geometria tipo cone-placa com 25 mm de diâmetro, ângulo de 1° e 0,052 mm de distância entre as placas, à temperatura controlada de 25 °C. As curvas reológicas das formulações obtidas em regime rotacional foram produzidas com taxa de cisalhamento de 0 a 200 s<sup>-1</sup> e tempo de repouso de 2 minutos antes de cada determinação. O tempo de aquisição de cada ponto da curva foi de 2 segundos, tanto para a curva ascendente, quanto para a descendente. As curvas de taxa de cisalhamento versus tensão de cisalhamento foram ajustadas de acordo com o modelo da Lei de Potência de Ostwald-de Waele (Equação 2) por meio de um software gráfico.

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (\text{Equação 2})$$

Em que  $\tau$  corresponde a tensão de cisalhamento (Pa),  $k$  é índice de consistência (Pa.s),  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento (s<sup>-1</sup>) e  $n$  é o índice de fluxo (adimensional) (Nunes *et al.*, 2016).

Nos ensaios de regime oscilatório realizou-se varredura de amplitude de deformação na faixa de 0,01 a 100%, a fim de se obter a faixa de viscoelasticidade linear. Os reogramas de variação dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) foram obtidos em intervalo de frequência de 0,1 a 100 Hz, a uma amplitude de deformação constante de 0,02%, determinada pelo teste anterior. As curvas de  $G'$  foram ajustadas de acordo com a metodologia de Saxena, Kaloti e Bohidar (2011), seguindo a Lei de Potência:

$$G' = S\omega^n \quad (\text{Equação 3})$$

Em que  $G'$  corresponde ao módulo de armazenamento (Pa),  $\omega$  é a frequência oscilatória (Hz),  $S$  é a resistência do gel (Pa.s <sup>$n$</sup> ) e o  $n$  corresponde ao expoente viscoelástico (adimensional).

Todas as medidas reológicas foram realizadas no Laboratório de Instrumentação Multiusuários II do Programa de Pós-graduação em Química (PPGQ), na Universidade Federal de Sergipe, Campus São Cristóvão.

#### **4.4.3 Teste oclusivo**

O teste oclusivo das formulações foi realizado *in vitro*, utilizando o método de Vringer (Wissing e Müller, 2002). Foram adicionados 30 mL de água destilada a um recipiente de vidro e em seguida esse recipiente foi coberto com um papel filtro e vedado com filme de parafina plástica. As amostras das formulações foram espalhadas uniformemente sobre a superfície do papel (0,200 g) e o recipiente foi colocado em uma placa de aquecimento com temperatura de aproximadamente 32 °C, em que foi pesado no tempo de 0, 6, 12 e 24 h. Um recipiente coberto com papel filtro sem amostra da formulação foi utilizado como branco. Todos os testes foram realizados em triplicata. O fator de oclusão foi calculado a partir da Equação 4:

$$F = \frac{(A - B)}{A} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

Em que F é o fator de oclusão (%), e A e B correspondem a massa (g) da perda de água do recipiente sem a amostra (branco) e com as amostras, respectivamente.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

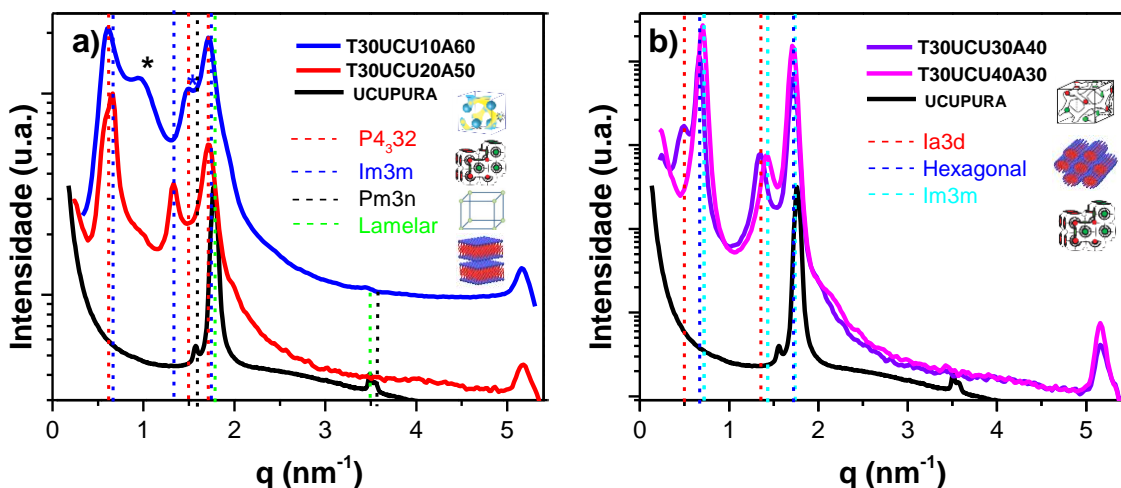
Nesta seção serão apresentadas as análises de SAXS, o comportamento reológico em regime rotacional e oscilatório, e serão discutidos a influência das diferentes quantidades de manteiga presentes no sistema, assim como também a influência das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  na estruturação das formulações. A influência da quantidade de fase oleosa e das nanopartículas também foram avaliadas quanto ao poder oclusivo das formulações.

### 5.1 Caracterização estrutural das formulações

Afim de determinar as mesofases líquido-cristalinas das formulações, foram realizadas análises de SAXS. Na Figura 9, estão apresentadas as curvas de SAXS com 30% de tensoativo e variação da manteiga de 10, 20, 30 e 40%. Devido à presença de vários picos estreitos nas curvas, é possível dizer que as formulações apresentam arranjo líquido-cristalino (Hyde, 2001).

Para a determinação das mesofases foram considerados os picos de maior intensidade de cada curva para o cálculo de  $d_1$ . As razões das distâncias dos objetos espalhadores para cada formulação estão apresentadas na Tabela 3. A manteiga de ucuuba possui razões indicativas da presença de misturas de fase lamelar ( $d_1/d_2 = \sqrt{4}$ , considerando os picos de menor intensidade) e cúbica  $\text{Pm}3n$  ( $d_1/d_2 = \sqrt{5}$ , considerando os picos de maior intensidade). As formulações com 30% de tensoativo, 10 e 20% de manteiga (Figura 9a) apresentam razões indicativas de fase cúbica mista  $\text{P}4_332$  e cúbica  $\text{I}m3m$ , respectivamente. O pico marcado com (\*) não foi considerado, dado que o valor da razão  $d_1/d_2$  não corresponde a nenhuma das fases, portanto este pico permanece em estudo.

**Figura 9.** Curvas de SAXS das amostras com 30% de tensoativo e variação da fase oleosa em a) 10 e 20% e b) 30 e 40%, comparado com a curva da manteiga de ucuuba pura.

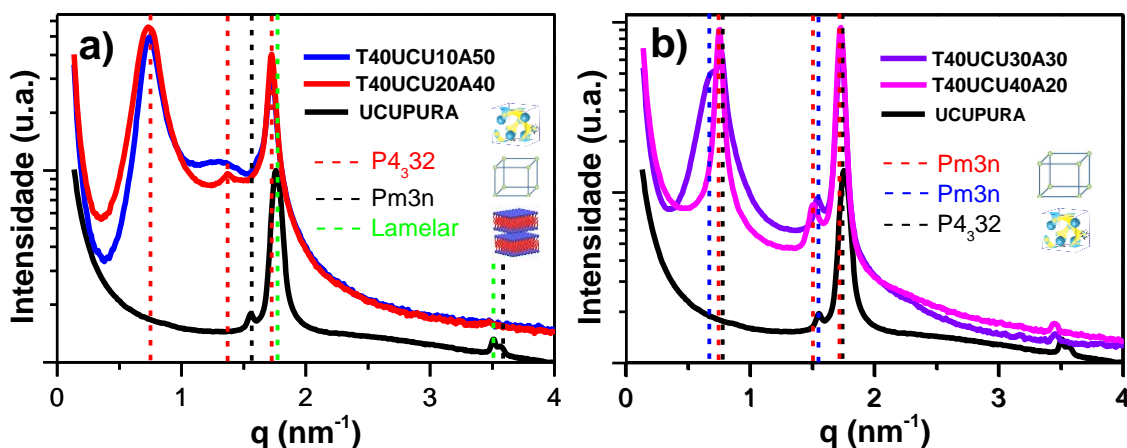


**Fonte:** autoria própria, com mesofases adaptadas das fontes citadas nas Figuras 7 e 8.

As formulações com 30% de tensoativo, 30 e 40% de manteiga (Figura 9b) apresentam razões indicativas de mistura de fase (hexagonal e cúbica  $Ia3d$ ) e fase cúbica bicontínua  $Im3m$ , respectivamente. A fase cúbica bicontínua  $Ia3d$  consiste em uma estrutura que possui duas redes de agregados lineares independentes, conectados em uma estrutura três por três (Figura 8b). Similarmente, a mesofase  $Im3m$  consiste em uma rede de canais de água unidos em seis por seis (Figura 8b) (Lancelot, Sierra e Serrano, 2014).

Os últimos picos das amostras que aparecem em altos valores de  $q$  não foram considerados nas razões entre as distâncias interplanares. Devido à semelhança com o último pico da manteiga de ucuuba pura, pode-se considerar que esses picos são referentes a estrutura da manteiga e não do sistema como um todo.

**Figura 10.** Curvas de SAXS das amostras com 40% de tensoativo e variação da fase oleosa em a) 10 e 20% e b) 30 e 40%, comparado com a curva da manteiga de ucuuba pura.



**Fonte:** autoria própria, com mesofases adaptadas das fontes citadas nas Figuras 7, 8A e 8C.

Nas formulações com 40% de tensoativo, 10 e 20% de manteiga (Figura 10a) é possível notar um menor número de picos em relação às demais formulações. As razões destas amostras indicam fase cúbica  $P4_332$ . Essa mesofase corresponde a uma estrutura mista de fase cúbica bicontínua e micelar (Figura 8c). Sua estrutura pode ser considerada derivada da estrutura cúbica  $la3d$ , em que uma das redes tridimensionais é preservada e a outra é substituída por micelas reversas idênticas (Kumar *et al.*, 2018).

As formulações com 40% de tensoativo, 30 e 40% de manteiga (Figura 10b) apresentam picos mais definidos em relação as demais formulações contendo mesma porcentagem de tensoativo. A curva da amostra com 30% de manteiga possui distância entre os picos indicativa de mistura de fase cúbica  $P4_332$  e  $Pm3n$ . A coexistência de duas fases também foi relatada por Kumar *et al.*, (2018), utilizando um sistema ternário monoleína/água/polímero, sendo observado a mistura das fases cúbicas  $P4_332$  e  $la3d$ . Em contrapartida, com o aumento da quantidade de fase oleosa, apenas três picos ficam evidentes (linhas tracejadas vermelhas), sendo que a distância entre eles indicam apenas a presença da mesofase cúbica  $Pm3n$ . A mesofase  $Pm3n$  possui micelas de tamanhos iguais ou diferentes, situadas no vértice de um cubo (Figura 8a) (Lancelot, Sierra e Serrano, 2014). As estruturas internas dessas mesofases influenciam diretamente na liberação de ativos, uma vez que possuem dimensões estruturais altamente ordenadas, proporcionando uma matriz de

liberação lenta de ativos com diferentes polaridades e variados tamanhos (Chen, Ma e Gui, 2014; Guo *et al.*, 2010).

**Tabela 3.** Valores entre as distâncias interplanares dos picos para cada amostra e suas respectivas mesofases.

AMOSTRA	d1/d2	d1/d3	d1/d4	MESOFASE
T30UCU10A60	$\sqrt{6}$	$\sqrt{8}$	-	Cúbica P4 <sub>3</sub> 32
T30UCU20A50	$\sqrt{4}$	$\sqrt{6}$	-	Cúbica Im3m
T30UCU30A40	$\sqrt{7}$	$\sqrt{8}$	-	Hexagonal + Ia3d
T30UCU40A30	$\sqrt{4}$	$\sqrt{6}$	-	Cúbica Im3m
T40UCU10A50	$\sqrt{3}$	$\sqrt{5}$	-	Cúbica P4 <sub>3</sub> 32
T40UCU20A40	$\sqrt{3}$	$\sqrt{5}$	-	Cúbica P4 <sub>3</sub> 32
T40UCU30A30	$\sqrt{5}$	$\sqrt{5}$	-	Cúbica P4 <sub>3</sub> 32 + Pm3n
T40UCU40A20	$\sqrt{4}$	$\sqrt{5}$	-	Cúbica Pm3n
T30UCU10A60Ti	$\sqrt{3}$	$\sqrt{8}$	$\sqrt{11}$	Cúbica Fd3m
T30UCU20A50Ti	$\sqrt{6}$	$\sqrt{7}$	-	Ia3d + Hexagonal
T40UCU10A50Ti	$\sqrt{3}$	$\sqrt{5}$	-	Cúbica P4 <sub>3</sub> 32

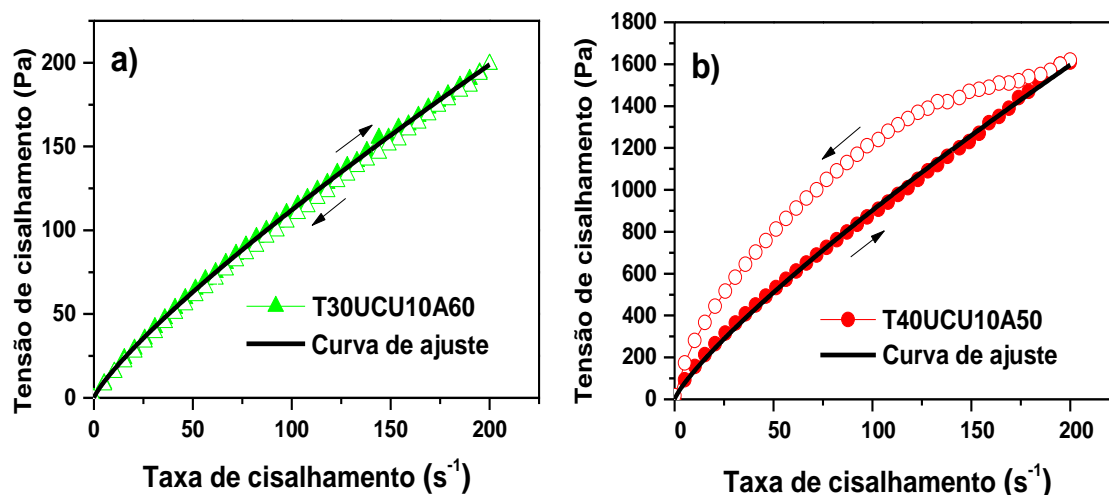
Fonte: autoria própria.

A fim de complementar as análises de SAXS e estudar as características físicas e sensoriais das formulações, foram realizados ensaios reológicos rotacionais e oscilatórios.

## 5.2 Propriedades reológicas das formulações

Para qualquer produto tópico é de fundamental importância estudar seu comportamento reológico. Os reogramas das amostras com 30 e 40% de tensoativo e 10% de manteiga estão apresentados na Figura 11. Devido os ensaios reológicos serem feitos a temperatura ambiente, não foi possível obter a curva de fluxo da manteiga pura, visto que seria necessário mudar os parâmetros, fato que impossibilitaria a comparação dos resultados.

**Figura 11.** Reograma de fluxo das formulações com a) 30% de tensoativo e b) 40% de tensoativo, ambas com 10% de manteiga.



Fonte: autoria própria.

A partir dos reogramas da Figura 11, é possível observar que as amostras apresentam comportamento de fluxo não Newtoniano do tipo pseudoplástico, visto que não há uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, e a velocidade do escoamento não depende de uma tensão inicial. A pseudoplasticidade das amostras pode ser observada pelas características do reograma e podem ser quantificadas por meio do índice de fluxo, obtido por meio da Equação 2. Índices de fluxo igual a 1,0 são característicos de fluidos newtonianos, abaixo de 1,0 são característicos de fluidos pseudoplásticos e maiores que 1,0 caracterizam comportamentos dilatantes (Seixas e Serra, 2014). O grau de tixotropia e de reopexia também são parâmetros importantes nas formulações cosméticas, uma vez que fornecem informações sobre o tempo necessário para que a formulação retorne a sua viscosidade inicial, após o encerramento da força aplicada. A tixotropia está relacionada com a diminuição da viscosidade aparente ao longo do tempo de aplicação da tensão em cisalhamento constante (Leonardi, 2005). Em contrapartida, a reopexia apresenta comportamento inverso, dessa forma, ocorre o aumento da viscosidade aparente com o tempo em cisalhamento constante. O caráter tixotrópico ou reopético pode ser identificado por meio da área de histerese formada entre as curvas ascendentes e descendentes do reograma (Alsarra *et al.*, 2011).

A formulação com 30% de tensoativo (Figura 11a) apresenta índice de fluxo de 0,83, o que indica baixo grau de pseudoplasticidade da amostra, estando de acordo com as análises de SAXS que indicam fase cúbica mista P4<sub>3</sub>32 (Tabela 3), a qual possuem baixa viscosidade, fato que pode ser comprovado pelo valor do índice de consistência, que corresponde a 2,48 Pa.s. No entanto, foi observado que as formulações que possuem distâncias entre os picos indicativas de mesofase líquido-cristalina P4<sub>3</sub>32 podem apresentar propriedades mecânicas diferentes. Tal comportamento indica que a estrutura mista dessa mesofase pode proporcionar mudanças nas interações do sistema, a depender da variação dos componentes presentes na amostra.

Devido à alta viscosidade aparente das formulações com 30% de tensoativo e 20, 30 e 40% de manteiga, não foi possível medir os valores do índice de fluxo e de consistência destas amostras, sendo necessário realizar estudos por ensaios oscilatórios, o que condiz com as análises de SAXS, que indicam fases cúbicas Im3m e mistura de fase hexagonal e cúbica Ia3d (Tabela 3), as quais possuem alta estruturação.

**Tabela 4.** Valores obtidos para o índice de fluxo e índice de consistência das formulações com 30 e 40% de tensoativo e 10% de fase oleosa.

Formulações	Índice de fluxo $n$ (adimensional)	Índice de consistência $k$ (Pa.s)	R <sup>2</sup>
T30UCU10A60	0,83	2,48	0,9998
T40UCU10A50	0,82	20,40	0,9985

**Fonte:** autoria própria.

Todos os valores dos coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) foram maiores que 0,99, o que indica boa concordância entre o ajuste do modelo de Lei de Potência e os dados experimentais, conferindo confiabilidade aos dados obtidos. O reograma da formulação com 40% de tensoativo e 10% de manteiga, está apresentado na Figura 11b. Por meio da figura é possível observar que a amostra possui comportamento pseudoplástico pouco acentuado e baixo grau de reopexia. Esse comportamento é relatado na literatura em formulações de géis dentários (Bruschi *et al.*, 2007; Fabri *et al.*, 2011) e de administração nasal (Alsarra *et al.*, 2011), ambas constituídas de sistemas poliméricos. A pseudoplasticidade é comprovada pelo valor do índice de fluxo de 0,82,

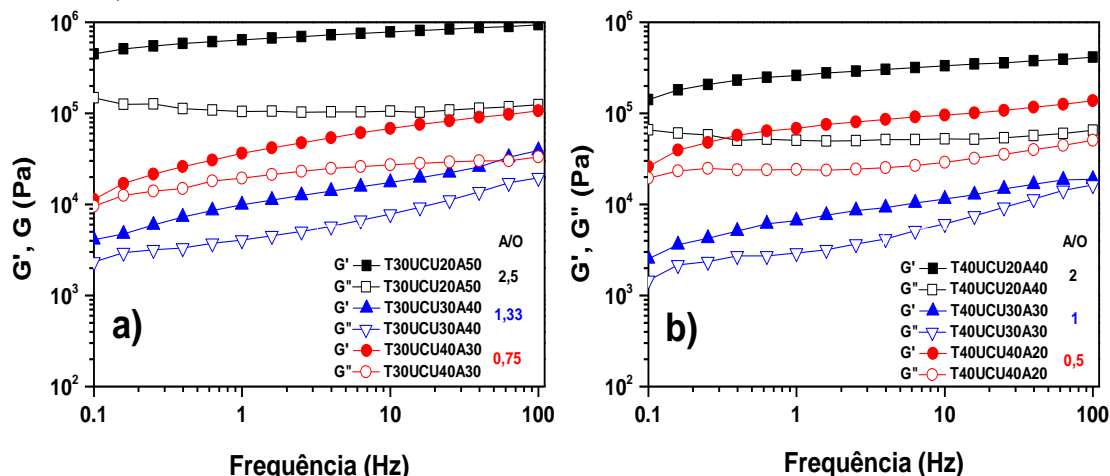
concordando com as análises de SAXS que indicam fase cúbica mista P4<sub>3</sub>32, a qual possui uma estrutura mista bicontínua e micelar, possuindo assim viscosidade intermediária adequada para ser analisada por reologia de fluxo, sendo evidenciado pelo valor do índice de consistência de 20,40 Pa.s. O caráter reopético dessa formulação é evidenciada pela maior tensão de cisalhamento da curva descendente em relação à curva ascendente. Esse comportamento indica haver um aumento da viscosidade aparente dos sistemas ao longo do tempo em cisalhamento constante. Diante disso, sugere-se que tal comportamento esteja associado a possibilidade de mudanças nas interações do sistema da mesofase P4<sub>3</sub>32, uma vez que essa mesofase possui estrutura mista. Desta forma, supõe-se que a maior razão tensoativo/água presente nesta formulação influencie nas interações do sistema, e a hipótese para tal comportamento é que, após iniciar o cisalhamento, as moléculas hidrofóbicas que estão voltadas para a fase bicontínua passam a interagir com a região micelar da estrutura, resultando em maior fluidez. Ao reduzir o cisalhamento, essas moléculas tendem a se rearranjar, voltando a ser aprisionadas nos canais bicontínuos, o que tende a aumentar a viscosidade.

Para as formulações com 30 e 40% de tensoativo com variação da manteiga de 20, 30 e 40% não foram realizadas medidas reológicas de fluxo, devido essas amostras apresentarem elevada viscosidade aparente, fato que impossibilita a medição dos parâmetros necessários para obtenção dos índices de fluxo e de consistência, em razão das limitações do equipamento. Desta forma, para essas amostras foram realizados ensaios oscilatórios com a finalidade de obter informações sobre suas propriedades viscoelásticas.

Para a determinação do comportamento desses sistemas de maior viscosidade aparente, inicialmente foi realizada uma varredura de amplitude de tensão dos sistemas, com o objetivo de identificar a região viscoelástica linear (RVL). A RVL consiste em uma região em que as propriedades de gel são preservadas, ou seja, os módulos de armazenamento, ou elástico ( $G'$ ) e os módulos de perda, ou viscoso ( $G''$ ) não dependem da frequência.

A Figura 12 mostra os módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) em função da frequência das formulações de 30 e 40% de tensoativo com 20, 30 e 40% de manteiga.

**Figura 12.** Variação dos módulos elásticos ( $G'$ , símbolo fechado) e viscosos ( $G''$ , símbolos abertos) em função da frequência, para as amostras com a) 30% de tensoativo e b) 40% de tensoativo, à 25 °C.



Fonte: autoria própria.

Em todas as formulações estudadas, os perfis de comportamento reológico indicam que os sistemas têm comportamento mais próximo de um sólido do que de um líquido em toda a faixa de frequência, uma vez que os valores de  $G'$  (módulo elástico) são superiores aos valores de  $G''$  (módulo viscoso).

Por meio da Figura 12 é possível observar que não existe uma proporcionalidade entre o módulo de armazenamento e as quantidades dos componentes presentes nos sistemas, uma vez que as amostras com maiores razões A/O (representadas pelos símbolos pretos) apresentam valores maiores de  $G'$  e as amostras com menores razões (representadas pelos símbolos vermelhos) apresentam valores intermediários. Dessa forma, supõe-se que o tensoativo influencie significativamente as interações dos sistemas, resultando em formulações com estruturas mais organizadas em relação as amostras com razões A/O intermediárias (representadas pelos símbolos azuis), o que está em concordância com as análises de SAXS.

Com o objetivo de avaliar a influência dos componentes nos parâmetros reológicos, a lei de potência (Equação 3) foi aplicada às curvas e os parâmetros estão apresentados na Tabela 5. Por meio desta equação é possível determinar os parâmetros indicativos de força da estrutura, sendo que quanto maior o valor da resistência do gel ( $S$ ) mais forte é a estrutura, em contrapartida, o expoente

viscoelástico ( $n$ ) diminui com o aumento de  $S$ , ou seja, quanto menor o valor de  $n$  mais estruturado é o gel formado (Saxena, Kaloti e Bohidar, 2011).

**Tabela 5.** Valores obtidos para a resistência da estrutura dos sistemas com 30 e 40% de tensoativa e variação da manteiga em 20, 30 e 40%.

Formulações	Razão A/O	$S$ (Pa.s <sup>n</sup> )	$n$ (adimensional)	$r$
T30UCU20A50	2,5	625.748	0,09	0,9806
T30UCU30A40	1,33	8.864	0,31	0,9868
T30UCU40A30	0,75	35.943	0,24	0,9792
T40UCU20A40	2	247.812	0,12	0,9527
T40UCU30A30	1	65.223	0,24	0,9882
T40UCU40A20	0,5	64.005	0,16	0,9599

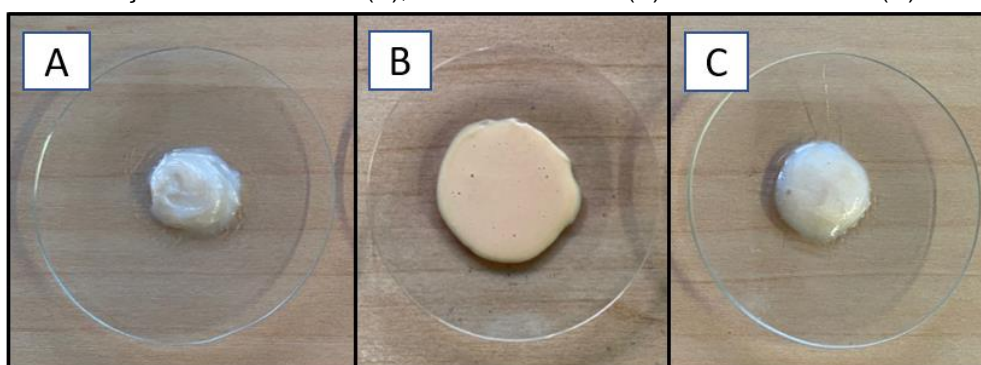
Fonte: autoria própria.

A partir da Tabela 5 nota-se baixa variação nos valores de  $n$ , que variam de 0,09 a 0,31 indicando que a estruturação do sistema não sofre grandes variações. Esses resultados sugerem que as formulações com maiores razões A/O (2,5 e 2), com 30 e 40% de tensoativo respectivamente (Tabela 5), possuem estrutura mais complexa e organizada em relação as demais formulações, estando em concordância com as análises de SAXS, que sugerem mesofase cúbica bicontínua Im3m para a formulação A/O 2,5, e cúbica mista P4<sub>3</sub>32 para a formulação A/O 2 (Tabela 3). Tal comportamento pode ser atribuído à formação de estruturas mais rígidas na presença de maior quantidade de água, uma vez que o Tween 80 apresenta maior predominância de sítios hidrofílicos em sua estrutura (Fasolin *et al.*, 2013). No entanto, observa-se um desvio de comportamento esperado para as formulações com razões A/O intermediárias (1,33 e 1), sugerindo-se que nestas proporções há impedimento das interações das moléculas dos componentes, evitando uma maior ordenação da estrutura formada. Sendo assim, dependendo da interação do meio podem ser formadas diferentes estruturas líquido-cristalinas, devido à variação de possibilidades de mecanismos de automontagem do tensoativo (Fasolin *et al.*, 2013).

### 5.3 Influência das nanopartículas de $\text{TiO}_2$ nos sistemas nanoestruturados

A formulação com 30% de tensoativo e 10% de manteiga de ucuuba apresentou resultados reológicos promissores para produção de um cosmético de uso tópico. Dessa forma, essa formulação foi escolhida para ser analisada com a adição de  $\text{TiO}_2$ , a fim de avaliar sua influência com relação à estabilidade estrutural dos sistemas nanoestruturados. Apesar da formulação T30UCU20A50 apresentar maior viscosidade aparente, seu comportamento também foi avaliado após a adição das nanopartículas, uma vez que a quantidade de fase oleosa está dentro da faixa cosmeticamente aceita. Na Figura 13 são apresentadas as formulações com 30% de tensoativo e 10% de fase oleosa, com e sem a presença de  $\text{TiO}_2$ , assim como também a formulação com 40% de tensoativo e 10% de manteiga.

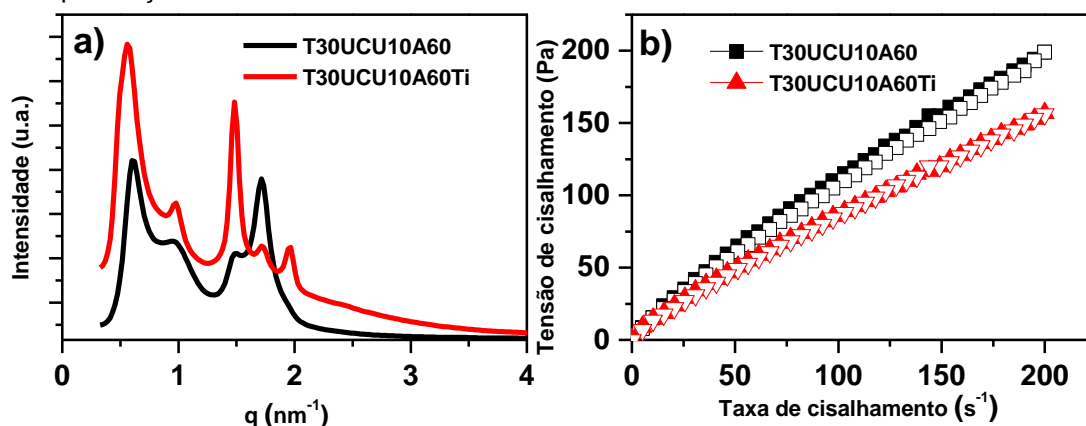
**Figura 13.** Formulação T30UCU10A50 (A), T30UCU10A50Ti (B) e T40UCU10A50 (C)



**Fonte:** autoria própria.

As formulações sem a presença de  $\text{TiO}_2$  apresentam aspecto viscoso e de coloração esbranquiçada (Figura 13A e 13C). Após a adição das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  é possível observar que a formulação adquiri coloração amarelada, com aspecto mais fluido (Figura 13B). Apesar da formulação com 40% de tensoativo e 10% de manteiga apresentar caráter reopético, essa amostra também foi estudada a fim de verificar uma possível mudança desse comportamento na presença das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Na Figura 14 estão apresentadas as curvas de SAXS e o reograma de fluxo das formulações T30UCU10A60 com e sem  $\text{TiO}_2$ .

**Figura 14.** Curvas de SAXS (A) e reograma de fluxo (B) da formulação T30UCU10A60 com e sem a presença de  $\text{TiO}_2$ .



**Fonte:** autoria própria.

A partir da Figura 14a pode-se observar que após a adição das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  os picos de SAXS apresentam-se em maior número e com picos mais definidos, o que indica uma maior ordenação do sistema. Dessa forma, é possível perceber que a adição das nanopartículas provoca uma alteração na estruturação da mesofase líquido-cristalina, que passa de cúbica  $P4_332$  para cúbica micelar  $Fd3m$ . Tal fato pode ser confirmado analisando-se os reogramas de fluxo (Figura 14b), os quais indicam uma menor viscosidade aparente da formulação com  $\text{TiO}_2$ , evidenciada pela menor tensão de cisalhamento e comprovada por meio do índice de consistência que diminui de 2,48 para 1,95 Pa.s (Tabela 6). Esses resultados corroboram com os dados obtidos por SAXS, visto que a mesofase cúbica micelar  $Fd3m$  possui menor viscosidade em relação a mesofase  $P4_332$ . A pseudoplasticidade também foi avaliada após a adição das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , sendo constatado o valor de 0,83 tanto para a formulação com dióxido de titânio como para a formulação de base cosmética sem a adição do filtro. Esses resultados indicam que não houve mudanças nas propriedades mecânicas dos sistemas, uma vez que ambas as formulações apresentam baixo caráter pseudoplástico.

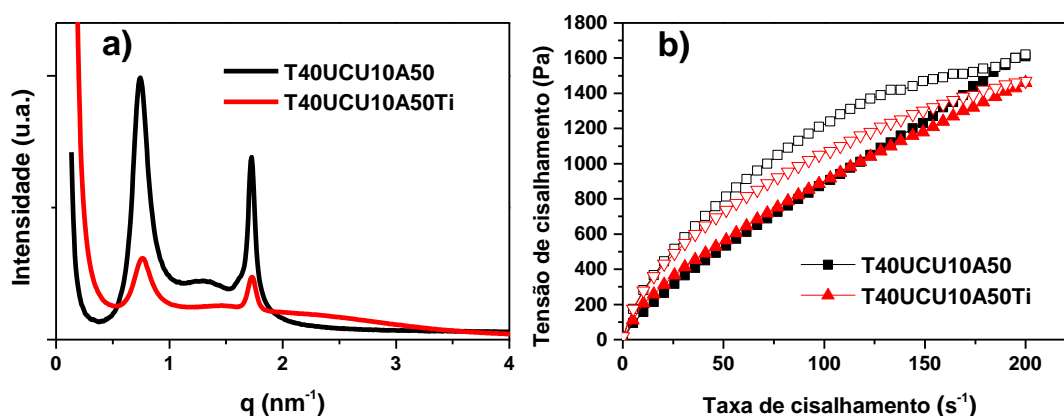
**Tabela 6.** Valores obtidos para o índice de fluxo e índice de consistência das formulações T30UCU10A60 e T30UCU10A60Ti.

Formulações	Índice de fluxo $n$ (adimensional)	Índice de consistência $k$ (Pa.s)	$R^2$
T30UCU10A60	0,83	2,48	0,9998
T30UCU10A60Ti	0,83	1,95	0,9996

Fonte: autoria própria.

Na Figura 15 estão apresentadas as curvas de SAXS e o reograma de fluxo das formulações T40UCU10A50 com e sem  $TiO_2$ . Por meio das curvas de SAXS é possível observar que os picos permanecem na mesma posição, no entanto, os picos da formulação com adição das nanopartículas são levemente mais alargados, indicando que a formulação permanece com a mesma mesofase líquido-cristalina, porém com mudanças nas interações do sistema. Tal fato pode ser confirmado por meio da análise dos reogramas de fluxo. Na Tabela 7 estão apresentados os valores dos índices de fluxo e consistência, obtidos a partir dos reogramas (Figura 15b).

**Figura 15.** Curvas de SAXS (A) e reograma de fluxo (B) da formulação T40UCU10A50 com e sem a presença de  $TiO_2$ .



Fonte: autoria própria.

Por meio do índice de fluxo é possível notar que houve um aumento do caráter pseudoplástico da formulação após a adição das nanopartículas, evidenciada pela diminuição do valor de  $n$  de 0,82 para 0,68. Houve também um moderado aumento da viscosidade aparente do sistema com as nanopartículas, evidenciada pelo aumento do índice de consistência de 20,40 para 38,64 Pa.s. Esses resultados estão de acordo com as análises de SAXS, que sugerem a

mesma mesofase líquido-cristalina, porém, com moderadas mudanças na organização do sistema.

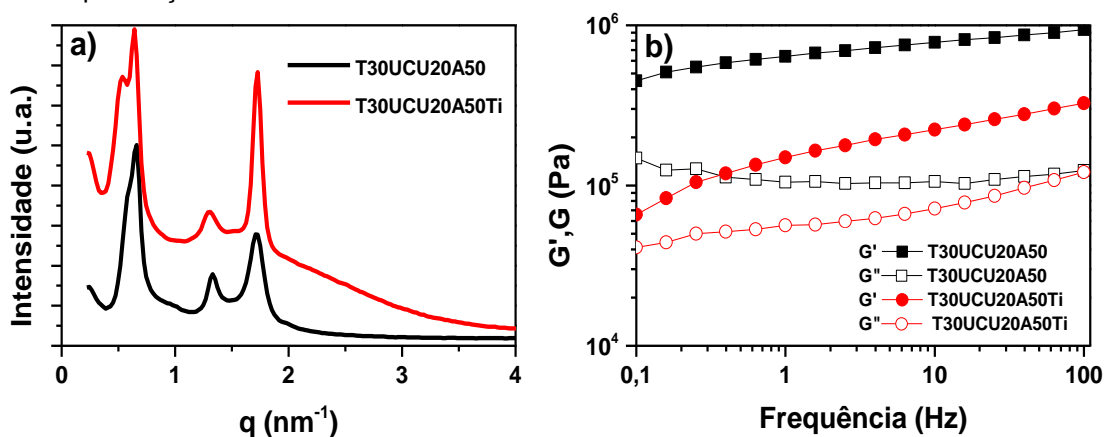
**Tabela 7.** Valores obtidos para o índice de fluxo e índice de consistência das formulações T40UCU10A50 e T40UCU10A50Ti.

Formulações	Índice de fluxo $n$ (adimensional)	Índice de consistência $k$ (Pa.s)	$R^2$
T40UCU10A50	0,82	20,40	0,9985
T40UCU10A50Ti	0,68	38,64	0,9998

Fonte: autoria própria.

Na Figura 16 estão apresentadas as curvas de SAXS e o reograma em regime oscilatório das formulações T30UCU20A50 com e sem a presença das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

**Figura 16.** Curvas de SAXS (A) e curvas oscilatórias (B) da formulação T30UCU20A60 com e sem a presença de TiO<sub>2</sub>.



Fonte: autoria própria.

A partir da Figura 16a pode-se observar que após a adição das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> surge um pico em baixo valor de  $q$ . Frente ao exposto é possível perceber que a adição das nanopartículas provoca uma alteração na estruturação da mesofase líquido-cristalina, indicando que o sistema passa da mesofase cúbica bicontínua Im3m para uma mistura de fases cúbica Ia3d e hexagonal (Tabela 3). Tal fato pode ser confirmado analisando-se o reograma em regime oscilatório (Figura 16b), no qual os parâmetros indicativos de força da estrutura indicam que o sistema com TiO<sub>2</sub> possui estruturação menos complexa em relação a formulação sem adição do filtro (Tabela 8).

**Tabela 8.** Valores obtidos para a resistência da estrutura dos sistemas com 30% de tensoativo e variação da manteiga em 20%, com e sem TiO<sub>2</sub>.

Formulações	Resistência do gel $S$ (Pa.s <sup>n</sup> )	Expoente viscoelástico $n$ (adimensional)	$r$
T30UCU20A50	625.748	0,09	0,9806
T30UCU20A50Ti	142.199	0,18	0,9813

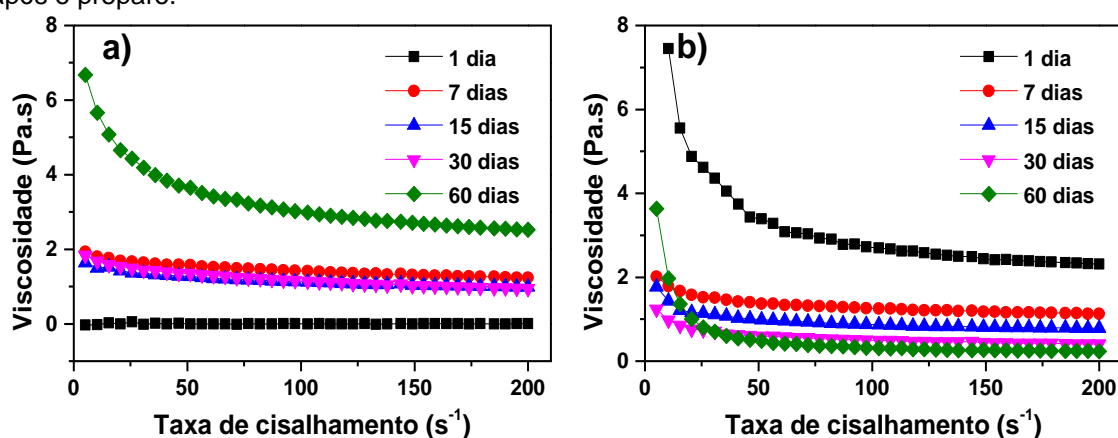
Fonte: autoria própria.

Com o objetivo de estudar a estabilidade físicas dos sistemas, medidas reológicas de fluxo foram realizadas no decorrer de um período de 60 dias após o preparo das formulações.

#### 5.4 Avaliação da estabilidade física das formulações em função do tempo

Devido a formulação com 30% de tensoativo e 10% de manteiga ser promissora para produção de um protetor solar, foram feitas medidas reológicas de fluxo no decorrer dos dias 1, 7, 15, 30 e 60 após o preparo das formulações, com e sem a presença de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, com o objetivo de avaliar a estabilidade física destes sistemas. Na Figura 17 estão apresentadas as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento referentes as formulações T30UCU10A60 (Figura 17a) e T30UCU10A60Ti (Figura 17b).

**Figura 17.** Curvas reológicas da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para as formulações T30UCU10A60 (A) e T30UCU10A60Ti (B), medidos em 1, 7, 15, 30 e 60 dias após o preparo.



Fonte: autoria própria.

A partir da Figura 17a, pode-se observar comportamento semelhante das curvas ao decorrer do tempo, apresentando uma pequena diminuição da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento. Tal fato indica

baixo caráter pseudoplástico do sistema ao longo do tempo de preparo da formulação (Seixas e Serra, 2014). Também é possível observar que no primeiro dia após o preparo da amostra, o sistema apresenta baixa viscosidade aparente, em contrapartida, após 60 dias este sistema apresenta maior viscosidade comparado aos demais dias medidos. Após 7, 15 e 30 dias a viscosidade não apresenta grandes variações, indicando que neste período o sistema permanece estável.

Na Figura 17b nota-se que ocorre diminuição da viscosidade aparente ao longo do tempo com o aumento da taxa de cisalhamento, comportamento semelhante ao da formulação sem a presença das nanopartículas, apresentada na Figura 17a. Tal fato indica que a adição das nanopartículas não altera o comportamento do sistema, no entanto, é possível notar que após 1 dia de preparação, o sistema apresenta maior viscosidade aparente com relação aos demais dias, nos quais ocorre diminuição gradativa ao longo do tempo. Resultados contrários de formulações contendo  $\text{TiO}_2$  são relatados na literatura (Seixas e Serra, 2014). No entanto, esse comportamento observado pode ser explicado pela presença do ácido orgânico (PTSH) utilizado na síntese das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Esse ácido é altamente solúvel em água, sendo assim, sugere-se que ocorre uma interação acentuada das espécies ácidas modificadoras da superfície com as regiões hidrofílicas do sistema, fato que ocasiona a diminuição da viscosidade aparente ao decorrer dos dias. Além disso, trabalhos anteriores mostraram que as nanopartículas de superfície modificada apresentam potencial zeta altamente negativo, indicando que forças repulsivas impedem a aglomeração (Abuçafy *et al.*, 2016; Manaia *et al.*, 2012).

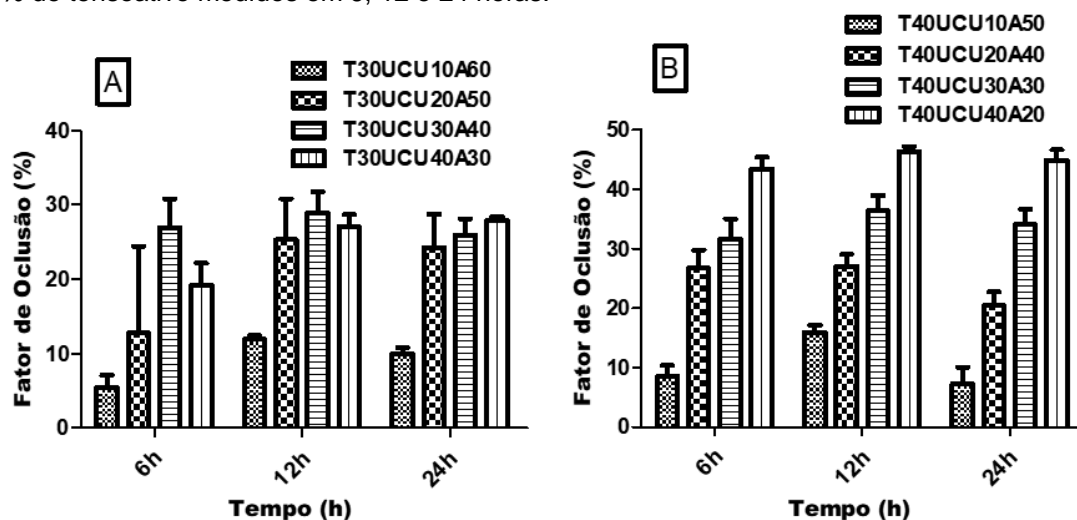
Com o objetivo de verificar o potencial de hidratação cutânea das formulações à base de manteiga de ucuuba, foram realizados testes de oclusão *in vitro* das amostras.

## **5.5 Propriedades oclusivas das formulações**

O efeito oclusivo consiste na formação de uma camada de filme fino sobre a pele após a aplicação de uma formulação tópica, o que evita a perda excessiva de umidade para o ambiente, mantendo a pele hidratada por mais tempo

(Wissing e Müller, 2002). Os resultados dos testes oclusivos estão apresentados na Figura 18.

**Figura 18.** Diagrama de barras dos resultados oclusivos *in vitro* das formulações com a) 30 e b) 40% de tensoativo medidos em 6, 12 e 24 horas.



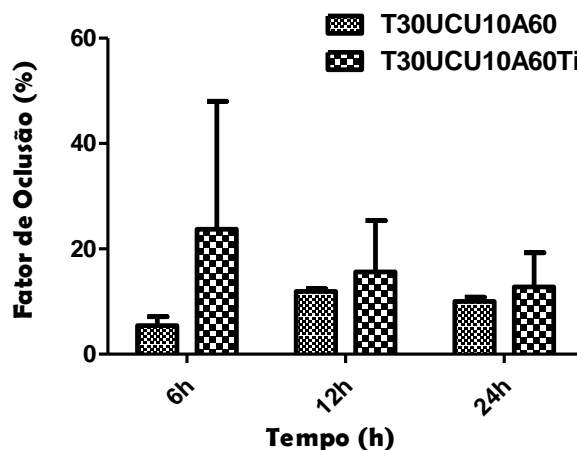
Fonte: autoria própria.

A partir do diagrama da Figura 18A observa-se que o aumento da quantidade de manteiga resulta na tendência ao aumento do fator oclusivo das formulações. Tal comportamento é esperado, visto que a manteiga de ucuuba é rica em ácidos graxos (Cordeiro *et al.*, 2018; Serra *et al.*, 2019), os quais possuem propriedades emolientes, impedindo a perda de água da pele e conseqüentemente, uma maior quantidade de fase oleosa proporciona um maior potencial oclusivo da formulação. Entretanto, a amostra T30UCU40A30 apresenta menor fator oclusivo comparada as demais formulações, no tempo de 6 e 12h. Tal desvio de comportamento pode estar relacionado a estrutura cúbica Im3m adotada pela amostra, visto que o óleo pode estar mais aprisionado no compartimento interno da mesofase.

Os resultados para as formulações com 40% de tensoativo (Figura 18B) também mostram que o aumento da quantidade de manteiga resulta no aumento da capacidade oclusiva das formulações, não havendo grandes diferenças nos valores do fator de oclusão ao decorrer do tempo. Dessa forma, a manteiga de ucuuba demonstrou ser um componente promissor para incorporação em produtos tópicos, visto que além das suas multifunções possui bom fator de oclusão, o que mantém a pele hidratada por mais tempo.

A avaliação do fator de oclusão também foi realizada para a formulação com 30% de tensoativo, 10% de manteiga e 60% de água com a presença das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . A comparação dos fatores oclusivos das formulações está apresentada na forma de diagramas de barra na Figura 19.

**Figura 19.** Diagrama de barras dos resultados oclusivos *in vitro* das formulações T30UCU10A60 com e sem a presença das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , medidos em 6, 12 e 24 horas.



**Fonte:** autoria própria.

Por meio do diagrama da Figura 19 é possível observar que a formulação com a adição das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  apresenta maior fator oclusivo em relação à formulação sem as nanopartículas, ao longo do tempo. Isso pode ser atribuído a formação de um filme uniforme devido ao menor tamanho das partículas de  $\text{TiO}_2$ , que tendem a aderir em células e superfícies, o que contribui com a redução da evaporação de água (Wissing e Müller, 2001). Essa formulação foi escolhida para ser estudada com a adição das nanopartículas por apresentar menor quantidade de fase oleosa, possuindo assim maior apelo cosmético, uma vez que grande quantidade de óleo diminui a aceitabilidade cosmética do produto tópico. Devido à formulação com 40% de tensoativo e 10% de manteiga apresentar reopexia, esta não foi estudada por oclusão com a presença das nanopartículas, uma vez que esse tipo de comportamento não é ideal para um produto tópico devido ocorrer o aumento da viscosidade com o tempo de cisalhamento, fato que dificulta a aplicabilidade do cosmético na pele.

## 5.6 Discussão geral

Neste trabalho foram analisadas as estruturas líquido-cristalinas de formulações contendo 30 e 40% de tensoativo, a partir de medidas de SAXS. As análises revelaram que o aumento da quantidade de tensoativo no sistema resulta na tendência ao aumento da estruturação e da viscosidade das amostras. Foram identificadas mesofases hexagonal, cúbicas bicontínuas e micelares, as quais possuem maior estruturação segundo a ordem: cúbica micelar < hexagonal < cúbica bicontínua (Hyde, 2001). Também foi identificado a presença de uma estrutura cúbica com domínios micelares e bicontínuos (P4<sub>3</sub>32). Tal mesofase é incomum na literatura, sendo relatada em sistema monoleína/água na presença de proteínas (Mariani, Luzzati e Delacroix, 1988) e mais recentemente, na presença do dendrímero de poliamidoamina (Kumar *et al.*, 2018).

Como complemento às análises de SAXS, foram realizadas análises em regime rotacional e oscilatório. Os resultados indicam que o aumento da razão óleo/tensoativo resulta em maior organização do sistema, com estruturas semelhantes a gel. Além disso, foi evidenciado que o aumento da quantidade de tensoativo induz um comportamento pseudoplástico com grau de reopexia.

A adição das nanopartículas também foi avaliada por SAXS e reologia. Os resultados sugerem que a presença de TiO<sub>2</sub> nos sistemas com 30% de tensoativo provocou alterações na estruturação da mesofase líquido-cristalina. Em contrapartida, nas formulações com 40% de tensoativo foi observado que não ocorre alteração na estrutura da mesofase, mas apenas mudanças na organização do sistema.

A estabilidade física das formulações foi avaliada por reologia de fluxo. Nas amostras sem a presença de TiO<sub>2</sub> observou-se aumento da viscosidade aparente ao decorrer dos dias. Em contrapartida, a amostra com adição do filtro apresentou diminuição da viscosidade ao longo dos dias de preparo. Tal comportamento sugere que a presença das cargas que circundam a superfície das nanopartículas ocasione mudanças no comportamento da formulação.

A análise do poder oclusivo das formulações revelou que o aumento da quantidade de manteiga e a adição das nanopartículas proporcionam aumento do fator oclusivo das formulações. Tal comportamento é esperado para ambos

os componentes, visto que a manteiga é rica em compostos emolientes e as partículas de  $\text{TiO}_2$  de tamanho reduzido tende a aderir as superfícies formando um filme que resulta em menor perda de água.

## 6 CONCLUSÕES

A partir das análises de SAXS e reologia de fluxo foi possível identificar as mesofases líquido-cristalinas das formulações com 30 e 40% de tensoativo, assim como também estudar as propriedades físico-químicas das amostras. O caráter pseudoplástico e a estrutura cúbica mista P4<sub>3</sub>32 da formulação com 30% de tensoativo e 10% de manteiga é uma característica interessante em cosméticos de uso tópico, sendo esta, uma formulação promissora para um protetor solar. O aumento da quantidade de manteiga no sistema demonstrou que as amostras tendem a formar estruturas semelhantes a gel, além de ocasionar tendência ao melhoramento do fator de oclusão. A quantidade de tensoativo demonstrou influenciar significativamente as interações dos sistemas, resultando em mesofases diferentes, a depender da variação dos demais componentes. A adição das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> as formulações causaram alterações na ordenação dos sistemas com 30% de tensoativo, e mudanças menos pronunciadas entre as interações das mesofases cúbicas nos sistemas com 40%, demonstrando a influência significativa do tensoativo. Além disso, a presença das nanopartículas resultou no aumento do fator de oclusão, no entanto, ocasionou diminuição da estabilidade do sistema no decorrer do tempo de preparo.

## **7 PERSPECTIVAS DO TRABALHO**

Tem-se como perspectivas para continuação deste trabalho:

- Realizar o estudo do fator de proteção solar das melhores formulações.
- Realizar o estudo de estabilidade acelerada dos sistemas.

## 8 REFERÊNCIAS

ABBAS, N.; MANZOOR, S.; SAEED, S.; HUSNAIN, S. M.; TARIQ, M.; AKHTAR, Z.; SAIRA, N.; YASMIN, G. Investigation of calcium silicate as a natural clay-based sunblock: Formulation and characterization. **Photodermatology Photoimmunology and Photomedicine**, v. 37, n. 1, p. 39–48, 2021.

ABUÇAFY, M. P.; MANAIA, E. B.; KAMINSKI, R. C. K.; SARMENTO, V. H.; CHIAVACCI, L. A. Gel based sunscreen containing surface modified TiO<sub>2</sub> obtained by sol-gel process: Proposal for a transparent UV inorganic filter. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, p. 1–9, 2016.

ALFUTIMIE, A.; CURTIS, R.; TIDDY, G. J. T. Lyotropic Surfactant Liquid Crystals: Micellar Systems. *In: Handbook of Liquid Crystals*. John Wiley & Sons Ltda, 2014. p. 1–44.

ALSARRA, I. A.; HAMED, A. Y.; ALANAZI, F. K.; NEAU, S. H. Rheological and mucoadhesive characterization of poly(vinylpyrrolidone) hydrogels designed for nasal mucosal drug delivery. **Archives of Pharmacal Research**, v. 34, n. 4, p. 573–582, 2011.

BADEA, G.; LĂCĂTUȘU, I.; BADEA, N.; OTT, C.; MEGHEA, A. Use of various vegetable oils in designing photoprotective nanostructured formulations for UV protection and antioxidant activity. **Industrial Crops and Products**, v. 67, p. 18–24, 2015.

BAKI, G.; ALEXANDER, K. S. **Introduction to cosmetic formulation and technology**. 1. ed. Canadá: John Wiley & Sons, 2015.

BIMCZOK, R. *et al.* Influence of applied quantity of sunscreen products on the sun protection factor - A multicenter study organized by the DGK Task Force Sun Protection. **Skin Pharmacology and Physiology**, v. 20, n. 1, p. 57–64, 2006.

BOONME, P. Applications of microemulsions in cosmetics. **Journal of Cosmetic Dermatology**, v. 6, p. 223–228, 2007.

BRUSCHI, M. L.; JONES, D. S.; PANZERI, H.; O, M. P. D. G.; FREITAS, O. DE; LARA, E. H. G. Semisolid Systems Containing Propolis for the Treatment of Periodontal Disease: *In Vitro* Release Kinetics, Syringeability, Rheological, Textural, and Mucoadhesive Properties. **Journal of pharmaceutical sciences**, v. 96, n. 8, p. 2074–2089, 2007.

BURY, D.; BELOV, V. N.; QI, Y.; HAYEN, H.; VOLMER, D. A.; BRÜNING, T.; KOCH, H. M. Determination of Urinary Metabolites of the Emerging UV Filter Octocrylene by Online-SPE-LC-MS/MS. **Analytical Chemistry**, v. 90, n. 1, p. 944–951, 2018.

CAFFREY, M. A lipid's eye view of membrane protein crystallization in mesophases. **Current Opinion in Structural Biology**, v. 10, n. 4, p. 486–497, 2000.

CHEN, Y.; MA, P.; GUI, S. Cubic and hexagonal liquid crystals as drug delivery systems. **BioMed Research International**, v. 2014, p. 1–12, 2014.

CHIARI, B. G.; TROVATTI, E.; PECORARO, É.; CORRÊA, M. A.; CICARELLI, R. M. B.; RIBEIRO, S. J. L.; ISAAC, V. L. B. Synergistic effect of green coffee oil and synthetic sunscreen for health care application. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 389–393, 2014.

CHU, C. C.; NYAM, K. L. Kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) seed oil: Application as cosmetic product ingredients. **Industrial Crops and Products**, v. 156, p. 112871, 2020.

CORDEIRO, R. M.; ANA, A. P.; PINTO, R. H. H.; COSTA, W. A. DA; SILVA, S. H. M. DA; SOUZA PINHEIRO, W. B. DE; ARRUDA, M. S. P.; CARVALHO JUNIOR, R. N. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of ucuúba (*Virola surinamensis*) seed oil: global yield, kinetic data, fatty acid profile, and antimicrobial activities. **Chemical Engineering Communications**, v. 206, n. 1, p. 86–97, 2018.

CORRÊA, B. S. *et al.* High-saturation magnetization in small nanoparticles of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> coated with natural oils. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 22, n. 3, p. 1–15, 2020.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2011.

DAMASCENO, B. P. G. L.; SILVA, J. A.; OLIVEIRA, E. E.; SILVEIRA, W. L. L.; ARAÚJO, I. B.; OLIVEIRA, A. G.; EGITO, E. S. T. Microemulsão: Um promissor carreador para moléculas insolúveis. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 32, n. 1, p. 9–18, 2011.

DARIO, M. F.; OLIVEIRA, F. F.; MARINS, D. S. S.; BABY, A. R.; VELASCO, M. V. R.; LÖBENBERG, R.; BOU-CHACRA, N. A. Synergistic photoprotective activity of nanocarrier containing oil of *Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. Ex. Martius—Arecaceae. **Industrial Crops and Products**, v. 112, p. 305–312, 2018.

DIFFEY, B. L. When should sunscreen be reapplied? **Journal of the American Academy of Dermatology**, v. 45, n. 6, p. 882–885, 2001.

FABRI, F. V.; CUPERTINO, R. R.; HIDALGO, M. M.; MONTEIRO WEFFORT DE OLIVEIRA, R. M.; BRUSCHI, M. L. Preparation and characterization of bioadhesive systems containing propolis or sildenafil for dental pulp protection. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v. 37, n. 12, p. 1446–1454, 2011.

FASOLIN, L. H.; PICONE, C. S. F.; SANTANA, R. C.; CUNHA, R. L. Production of hybrid gels from polysorbate and gellan gum. **Food Research International**, v. 54, n. 1, p. 501–507, 2013.

FLOR, J.; DAVOLOS, M. R. Protetores solares. **Química Nova**, v. 30, p. 153–158, 2007.

FURTADO, A. **COMPOSIÇÕES PARA FORMULAÇÃO COSMÉTICA DE HIDRATAÇÃO PROLONGADA COMPREENDENDO MANTEIGA DE UCUUBA COM ELEVADA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO MIRÍSTICO, BEM COMO USO DA DITA FORMULAÇÃO PARA PREPARAÇÃO DE UM PRODUTO COSMÉTICO COM ALTO PODER HIDRANTE E KIT**. WO2016/164997 A1. Depósito: 15 abr. 2016. Concessão: 20 out. 2016.

GRADZIELSKI, M.; DUVAIL, M.; MALO DE MOLINA, P.; SIMON, M.; TALMON, Y.; ZEMB, T. Using Microemulsions: Formulation Based on Knowledge of Their Mesostructure. **Chemical Reviews**, v. 121, p. 5740, 2021.

GUIDONI, M.; CHRISTO SCHERER, M. M. DE; FIGUEIRA, M. M.; SCHMITT, E. F. P.; ALMEIDA, L. C. DE; SCHERER, R.; BOGUSZ, S.; FRONZA, M. Fatty acid composition of vegetable oil blend and in vitro effects of pharmacotherapeutical skin care applications. **Brazilian Journal of Medical and Biological Research**, v. 52, n. 2, p. 1–8, 2019.

GUO, C.; WANG, J.; CAO, F.; LEE, R. J.; ZHAI, G. Lyotropic liquid crystal systems in drug delivery. **Drug Discovery Today**, v. 15, n. 23–24, p. 1032–1040, 2010.

HESSLINK, R. L.; SPENCER, W. P. **COMPOSITIONS COMPRISING MYRISTIC ACID AND USES THEREOF**. US 2012/0029078 A1. Déposito: 02 mar. 2011. Concessão: 02 fev. 2012.

HILLER, J.; KLOTZ, K.; MEYER, S.; UTER, W.; HOF, K.; GREINER, A.; GÖEN, T.; DREXLER, H. Systemic availability of lipophilic organic UV filters through dermal sunscreen exposure. **Environment International**, v. 132, p. 105068, 2019.

HUANG, Y.; GUI, S. Factors affecting the structure of lyotropic liquid crystals and the correlation between structure and drug diffusion. **RSC Advances**, v. 8, n. 13, p. 6978–6987, 2018.

HYDE, S. T. Identification of Lyotropic Liquid Crystalline Mesophases. *In*: HOLMBERG, K. (Ed.). **Handbook of applied surface and colloid chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 2001. v. 2p. 299–332.

INCA. **Instituto Nacional de Câncer**. Disponível em: <<https://www.inca.gov.br/tipos-de-cancer>>. Acesso em: 25 jan. 2022.

KAMINSKI, R. C. K.; PULCINELLI, S. H.; JUDEINSTEIN, P.; MENEAU, F.; BRIOIS, V.; SANTILLI, C. V. Thermo-reversible sol-gel transition of surface modified titanium poly oxo building blocks. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 3, p. 1416–1423, 2010.

KERWIN, B. A. Polysorbates 20 and 80 Used in the Formulation of Protein Biotherapeutics: Structure and Degradation Pathways. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 97, n. 8, p. 12–17, 2008.

KHMALADZE, I.; ÖSTERLUND, C.; HRAPOVIC, N.; LAFON-KOLB, V.; AMINI, N.; XI, L.; FABRE, S. A novel multifunctional skin care formulation with a unique blend of antipollution, brightening and antiaging active complexes. **Journal Cosmetic Dermatology**, v. 19, p. 1415–1425, 2020.

KUMAR, M.; PATIL, N.; AMBADE, A. V.; KUMARASWAMY, G. Large PAMAM Dendron Induces Formation of Unusual P4<sub>3</sub>32 Mesophase in Monoolein/Water Systems. **Langmuir**, v. 34, n. 23, p. 6827–6834, 2018.

LANCELOT, A.; SIERRA, T.; SERRANO, J. L. Nanostructured liquid-crystalline particles for drug delivery. **Expert Opinion on Drug Delivery**, v. 11, n. 4, p. 547–

564, 2014.

LEONARDI, G. R. **Cosmetologia Aplicada**. 1. ed. São Paulo: Livraria e Editora Medfarma, 2005.

LI, H.; COLANTONIO, S.; DAWSON, A.; LIN, X.; BEECKER, J. Sunscreen Application, Safety, and Sun Protection: The Evidence. **Journal of Cutaneous Medicine and Surgery**, v. 23, n. 4, p. 357–369, 2019.

MANAIA, E. B.; KAMINSKI, R. C. K.; CORRÊA, M. A.; CHIAVACCI, L. A. Inorganic UV filters. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 49, n. 2, p. 201–209, 2013.

MANAIA, E. B.; KAMINSKI, R. C. K.; SOARES, C. P.; MENEAU, F.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; CHIAVACCI, L. A. Liquid crystalline formulations containing modified surface TiO<sub>2</sub> nanoparticles obtained by sol-gel process. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 63, n. 2, p. 251–257, 2012.

MANAIA, E. B.; KAMINSKI, R. C.; OLIVEIRA, A. G. DE; CORRÊA, M. A.; CHIAVACCI, L. A. Multifunction hexagonal liquid-crystal containing modified surface TiO<sub>2</sub> nanoparticles and terpinen-4-ol for controlled release. **International Journal of Nanomedicine**, v. 10, p. 811–819, 2015.

MARIANI, P.; LUZZATI, V.; DELACROIX, H. Cubic phases of lipid-containing systems. Structure analysis and biological implications. **Journal of Molecular Biology**, v. 204, n. 1, p. 165–189, 1988.

MO, J.; MILLERET, G.; NAGARAJ, M. Liquid crystal nanoparticles for commercial drug delivery. **Liquid Crystals Reviews**, v. 5, n. 2, p. 69–85, 2017.

MONTENEGRO, L.; SANTAGATI, L. M. Use of vegetable oils to improve the sun protection factor of sunscreen formulations. **Cosmetics**, v. 6, n. 25, p. 1–10, 2019.

NUNES, K. M.; TEIXEIRA, C. C. C.; KAMINSKI, R. C. K.; SARMENTO, V. H. V.; COUTO, R. O.; PULCINELLI, S. H.; FREITAS, O. The Monoglyceride Content Affects the Self-Assembly Behavior, Rheological Properties, Syringeability, and Mucoadhesion of In Situ-Gelling Liquid Crystalline Phase. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 105, n. 8, p. 2355–2364, 2016.

PEREIRA, R. R.; TESTI, M.; ROSSI, F.; SILVA JUNIOR, J. O. C.; RIBEIRO-COSTA, R. M.; BETTINI, R.; SANTI, P.; PADULA, C.; SONVICO, F. Ucuùba (*Virola surinamensis*) fat-based nanostructured lipid carriers for nail drug delivery of ketoconazole: Development and optimization using box-behnken design. **Pharmaceutics**, v. 11, n. 6, p. 284, 2019.

PERIWAL, S.; GUPTA, S.; NANDY, B. C.; MAHANTI, B. Pharmaceutical applications of liquid crystal with special emphasized on advanced drug delivery system: an overview. **ASIO Journal of Drug Delivery**, v. 4, n. 1, p. 01–10, 2020.

PICCIRILLO, C.; ROCHA, C.; TOBALDI, D. M.; PULLAR, R. C.; LABRINCHA, J. A.; FERREIRA, M. O.; CASTRO, P. M. L.; PINTADO, M. M. E. A hydroxyapatite-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based material of natural origin as an active sunscreen filter. **Journal of**

**Materials Chemistry B**, v. 2, n. 36, p. 5999–6009, 2014.

QUIRINO-BARREDA, C. T.; GAZGA-URIOSTE, C.; JUÁREZ-, J. J.; FAUSTINO-VEGA, A.; NOGUEZ-MÉNDEZ, N. A.; MACÍN-CABRERA, S. A.; MELO-RUIZ, V. E. Cristales líquidos liotrópicos. Nanoestructuras biomiméticas para uso tópico medicinal. **Mundo Nano**, v. 10, n. 19, p. 7–25, 2017.

SARKAR, R.; PODDER, I.; GOKHALE, N.; JAGADEESAN, S.; GARG, V. K. Use of vegetable oils in dermatology: an overview. **International Journal of Dermatology**, v. 56, n. 11, p. 1080–1086, 2017.

SAXENA, A.; KALOTI, M.; BOHIDAR, H. B. Rheological properties of binary and ternary protein–polysaccharide co-hydrogels and comparative release kinetics of salbutamol sulphate from their matrices. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 48, n. 2, p. 263–270, 2011.

SCHNEIDER, S. L.; LIM, H. W. A review of inorganic UV filters zinc oxide and titanium dioxide. **Photodermatology Photoimmunology and Photomedicine**, v. 35, n. 6, p. 442–446, 2019.

SEIXAS, V. C.; SERRA, O. A. Stability of Sunscreens Containing CePO<sub>4</sub>: Proposal for a New Inorganic UV Filter. **Molecules**, v. 19, p. 9907–9925, 2014.

SERRA, J. L.; RODRIGUES, A. M. DA C.; FREITAS, R. A. DE; MEIRELLES, A. J. DE A.; DARNET, S. H.; SILVA, L. H. M. DA. Alternative sources of oils and fats from Amazonian plants: Fatty acids, methyl tocols, total carotenoids and chemical composition. **Food Research International**, v. 116, p. 12–19, 2019.

SHAO, Y.; ILIUT, M.; DIERKING, I.; VIJAYARAGHAVAN, A. Hybrid molecular/mineral lyotropic liquid crystal system of CTAB and graphene oxide in water. **Carbon**, v. 173, p. 105–114, 2021.

TRUFFAULT, L.; WINTON, B.; CHOQUENET, B.; ANDREAZZA, C.; SIMMONARD, C.; DEVERS, T.; KONSTANTINOV, K.; COUTEAU, C.; COIFFARD, L. J. M. Cerium oxide based particles as possible alternative to ZnO in sunscreens: Effect of the synthesis method on the photoprotection results. **Materials Letters**, v. 68, p. 357–360, 2012.

TWILLEY, D. *et al.* Ethanolic extracts of South African plants, *Buddleja saligna* Willd. and *Helichrysum odoratissimum* (L.) Sweet, as multifunctional ingredients in sunscreen formulations. **South African Journal of Botany**, v. 137, p. 171–182, 1 mar. 2021.

WISSING, S. A.; MÜLLER, R. H. A novel sunscreen system based on tocopherol acetate incorporated into solid lipid nanoparticles. **International Journal of Cosmetic Science**, v. 23, n. 4, p. 233–243, 2001.

WISSING, S. A.; MÜLLER, R. H. The influence of the crystallinity of lipid nanoparticles on their occlusive properties. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 242, p. 377–379, 2002.

YAGHMUR, A.; RAPPOLT, M. The Micellar Cubic Fd3m Phase. Recent Advances in the Structural Characterization and Potential Applications. **Advances in Planar Lipid Bilayers and Liposomes**, v. 18, p. 111–145, 2013.

## ANEXO I

### CRITÉRIOS PARA AVALIAÇÃO DE EXAME DE QUALIFICAÇÃO, DEFESA DE DISSERTAÇÃO E DEFESA DE TESE DOS CURSOS DE MESTRADO E DOUTORADO EM QUÍMICA

**O CONSELHO** do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe, no uso de suas atribuições legais, apresenta a relação de critérios utilizados na avaliação dos discentes submetidos aos Exames de Qualificação, Defesa de Dissertação e Defesa de Tese dos cursos de Mestrado e Doutorado em Química, os quais seguem:

- Apresentação oral do trabalho:
  - Estrutura, organização e clareza do material (*slides*) apresentado;
  - Capacidade oratória e domínio para transmitir a informação proveniente do seu trabalho;
  - Adequação do conteúdo e controle do tempo de apresentação.
- Documento:
  - Estrutura e organização do documento;
  - Clareza e uso adequado da linguagem científica;
  - Capacidade de discussão de resultados;
  - Revisão bibliográfica atualizada.
- Arguição:
  - Posicionamento e capacidade de resposta aos questionamentos;
  - Domínio do conteúdo do trabalho e dos conceitos a ele relacionado.

## ANEXO II

### PERMISSÃO PARA USO DA FIGURA 7

License Number	5224960878582	<a href="#">Printable Details</a>	
License date	Jan 09, 2022		
<b>📄 Licensed Content</b>		<b>📄 Order Details</b>	
Licensed Content Publisher	Elsevier	Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Licensed Content Publication	Carbon	Portion	figures/tables/illustrations
Licensed Content Title	Hybrid molecular/mineral lyotropic liquid crystal system of CTAB and graphene oxide in water	Number of figures/tables/illustrations	1
Licensed Content Author	Yizhen Shao, Maria Iliut, Ingo Dierking, Aravind Vijayaraghavan	Format	both print and electronic
Licensed Content Date	Mar 1, 2021	Are you the author of this Elsevier article?	No
Licensed Content Volume	173	Will you be translating?	Yes, including English rights
Licensed Content Issue	n/a	Number of languages	1
Licensed Content Pages	10		
<b>📄 About Your Work</b>		<b>📄 Additional Data</b>	
Title	Preparação de sistemas nanoestruturados de TiO <sub>2</sub> e manteiga de ucuuba para obtenção de protetores solares multifuncionais	Portions	Figure 2
Institution name	Universidade Federal de Sergipe	Specific Languages	English
Expected presentation date	Feb 2022		

## ANEXO III

### PERMISSÕES PARA USO DA FIGURA 8A

License number	Reference confirmation email for license number		
License date	Jan, 09 2022		
<b>📄 Licensed Content</b>		<b>📄 Order Details</b>	
Licensed Content Publisher	Elsevier	Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Licensed Content Publication	Elsevier Books	Portion	figures/tables/illustrations
Licensed Content Title	Advances in Planar Lipid Bilayers and Liposomes	Number of figures/tables/illustrations	1
Licensed Content Author	Anan Yaghmur, Michael Rappolt	Format	both print and electronic
Licensed Content Date	2013	Are you the author of this Elsevier chapter?	No
Licensed Content Volume	18	Will you be translating?	Yes, including English rights
Licensed Content Issue	n/a	Number of languages	1
Licensed Content Pages	35		
<b>📄 About Your Work</b>		<b>📄 Additional Data</b>	
Title	Preparação de sistemas nanoestruturados de TiO <sub>2</sub> e manteiga de ucuuba para obtenção de protetores solares multifuncionais	Portions	Figure 5.7
Institution name	Universidade Federal de Sergipe	Specific Languages	Portuguese
Expected presentation date	Feb 2022		

## Permissions Request

Type of use: Academic

Article title: Nanostructured liquid-crystalline particles for drug delivery

Article DOI: 10.1517/17425247.2014.884556

Author name: Alexandre Lancelot, Teresa Sierra & José Luis Serrano

Journal title: Expert Opinion on Drug Delivery

Volume number: 11

Issue number: 4

Year of publication: 2014

Name: Ane Karoline

## ANEXO IV

### PERMISSÃO PARA USO DA FIGURA 8B

License Number	5232190512556	<a href="#">Printable Details</a>	
License date	Jan 18, 2022		
<b>Licensed Content</b>		<b>Order Details</b>	
Licensed Content Publisher	Elsevier	Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Licensed Content Publication	Current Opinion in Structural Biology	Portion	figures/tables/illustrations
Licensed Content Title	A lipid's eye view of membrane protein crystallization in mesophases	Number of figures/tables/illustrations	1
Licensed Content Author	Martin Caffrey	Format	both print and electronic
Licensed Content Date	Aug 1, 2000	Are you the author of this Elsevier article?	No
Licensed Content Volume	10	Will you be translating?	Yes, including English rights
Licensed Content Issue	4	Number of languages	1
Licensed Content Pages	12		
<b>About Your Work</b>		<b>Additional Data</b>	
Title	Preparação de sistemas nanoestruturados de TiO <sub>2</sub> e manteiga de ucuuba para obtenção de protetores solares multifuncionais	Portions	Figure 1
Institution name	Universidade Federal de Sergipe	Specific Languages	Portuguese
Expected presentation date	Feb 2022		

## ANEXO V

### PERMISSÃO PARA USO DA FIGURA 8C

Large PAMAM Dendron Induces Formation of Unusual P4332 Mesophase in Monoolein/Water Systems



Author: Manoj Kumar, Naganath Patil, Ashootosh V. Ambade, et al

Publication: Langmuir

Publisher: American Chemical Society

Date: Jun 1, 2018

Copyright © 2018, American Chemical Society

---

#### PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)

[CLOSE WINDOW](#)