

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

MATHEUS FERREIRA DA COSTA

**Aplicação de reologia ao estudo de estabilidade de cosméticos: uma pesquisa
bibliográfica**

LORENA
2020

MATHEUS FERREIRA DA COSTA

**Aplicação de reologia ao estudo de estabilidade de cosméticos: uma pesquisa
bibliográfica**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade
de São Paulo, como exigência parcial para
obtenção do título de Engenheiro Químico.

Orientadora: Ana Lúcia Gabas Ferreira

LORENA

2020

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Costa, Matheus Ferreira da
Aplicação de reologia ao estudo de estabilidade de
cosméticos: uma pesquisa bibliográfica / Matheus
Ferreira da Costa; orientadora Ana Lúcia Gabas
Ferreira. - Lorena, 2020.
48 p.

Monografia apresentada como requisito parcial
para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia
Química - Escola de Engenharia de Lorena da
Universidade de São Paulo. 2020

1. Cosméticos. 2. Reologia. 3. Estabilidade físico
química. 4. Não-newtoniano. I. Título. II. Ferreira,
Ana Lúcia Gabas, orient.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me proporcionar oportunidades e por estar presente me orientando em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais, Lidianne e Sebastião, por todo o amor, confiança e por não medirem esforços para me proporcionar a melhor educação possível e sempre acreditar no meu potencial.

À minha tia Débora, pela presença e disponibilidade principalmente durante a reta final desta etapa.

À minha namorada Giovana, por todo amor, carinho, compreensão, paciência e companheirismo durante esses cinco anos.

Aos professores e demais funcionários da EEL por todo aprendizado e conhecimento durante o curso. Em especial à minha orientadora Ana pelo suporte e paciência durante a elaboração deste trabalho.

Por fim, agradeço à todos os amigos que fiz durante essa jornada. Obrigado pela parceria, risadas e por tornar Lorena minha segunda casa.

RESUMO

COSTA, M. F. Aplicação de reologia ao estudo de estabilidade de cosméticos: uma pesquisa bibliográfica. 2020. 48 p. Trabalho de conclusão de curso de Engenharia Química – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

A maioria dos cosméticos são constituídos por suspensões ou emulsões, cuja estabilidade é essencial para a sua qualidade. Diversas análises são realizadas durante o desenvolvimento de novas formulações, e algumas delas são também utilizadas para garantir a qualidade do produto durante o seu processo. Comumente são avaliadas as características organolépticas (cor, odor e aspecto) e físico-químicas (pH, densidade, viscosidade, tamanho de partículas, entre outros). O estudo da reologia é pouco utilizado na avaliação da estabilidade, mas apresenta um enorme potencial para gerar resultados conclusivos, de forma rápida e objetiva. Esta ciência teve seu nome sugerido pela primeira vez em 1929 por Eugene C. Bingham e sua aplicação ao estudo de cosméticos é recente. É caracterizada pelo estudo do comportamento dos corpos quando submetidos a uma força externa, sendo essencialmente importante na análise de fluidos não-newtonianos, como é o caso da grande maioria das emulsões cosméticas. Este trabalho teve como principal objetivo, realizar um levantamento bibliográfico sobre o estudo reológico aplicado à emulsões cosméticas. Para este levantamento foi utilizada a plataforma de busca “Web of Science”, e observou-se um avanço do número de publicações envolvendo o tópico reologia, sendo 205 trabalhos em 1990 e cerca de 4204 trabalhos publicados em 2019. Uma busca considerando os tópicos reologia e cosméticos também foi realizada, e neste caso, o Brasil surge como o 3º país que mais contribuiu com pesquisas que relacionam esses dois tópicos. Este fato reforça a relevância do mercado de cosméticos brasileiro e mostra que a reologia é uma ciência que pode ser incorporada às pesquisas dessa área. Os resultados evidenciaram que a reologia é muito utilizada para identificar se o material apresenta comportamento não-newtoniano, porém, é pouco aplicada diretamente ao processo produtivo e estabilidade do material. Além disso, alguns estudos indicaram que é possível desenvolver métodos reológicos para controle de processo, predição de estabilidade e análise sensorial.

Palavras-Chave: Cosméticos. Reologia. Estabilidade físico-química. Não-newtoniano.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Cisalhamento contínuo à velocidade constante.....	11
Figura 2 - Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para alguns fluidos	13
Figura 3 - Classificação do comportamento reológico dos materiais	14
Figura 4 - Comportamento reológico dos fluidos, independentemente do tempo ...	15
Figura 5 - Comportamento da viscosidade com variação do tempo de cisalhamento	18
Figura 6 - Representação de processos de quebra de emulsão	19
Figura 7 - Geometrias para análise em reômetro	20
Figura 8 - Varredura de amplitude.....	22
Figura 9 - Efeito do cisalhamento em uma rede polimérica de goma xantana	22
Figura 10 - Evolução de artigos com tópico "Rheology" na base de dados WoS ...	26
Figura 11 - Distribuição das publicações contendo o tópico "Rheology" por área de conhecimento	27
Figura 12 - Número de publicações por país contendo tópico "Rheology"	27
Figura 13 - Número de publicações por país contendo tópico "Cosmetics"	28
Figura 14 - Número de publicações por organização contendo tópico "Cosmetics"	28
Figura 15 - Número de publicações por país contendo os tópicos "Rheology" e "Cosmetics"	29
Figura 16 - Curvas Lissajous para (A) Gel protetor solar (B) Gel refrescante (C) Creme cushion (D) Creme-manteiga	40

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Equações do Reômetro	21
Quadro 2 - Resumo de pesquisa na plataforma WoS. Descritores: <i>Rheology</i> ; <i>Cosmetics; non-newtonian</i>	30

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	8
2.	OBJETIVOS.....	10
2.1.	GERAL	10
2.2.	ESPECÍFICO	10
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
3.1.	VISCOSIDADE.....	11
3.2.	REOLOGIA DE FLUIDOS.....	13
3.3.	FLUIDOS NÃO NEWTONIANOS INDEPENDENTES DO TEMPO.....	14
3.3.1.	Plástico de Bingham	15
3.3.2.	Fluido Pseudoplástico	16
3.3.3.	Fluido Dilatante	17
3.4.	FLUIDOS NÃO NEWTONIANOS DEPENDENTES DO TEMPO	17
3.5.	EMULSÕES COSMÉTICAS.....	18
3.6.	EQUIPAMENTOS DE MEDIÇÃO.....	19
3.7.	ANÁLISES REOLÓGICAS	21
3.8.	ESTUDO DE ESTABILIDADE	23
4.	METODOLOGIA DE PESQUISA	25
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1.	BIBLIOMETRIA	26
5.2.	PESQUISA ESPECÍFICA	29
5.2.1.	CURVAS DE FLUXO E VISCOSIDADE	38
5.2.2.	VARREDURA DE TENSÃO E FREQUÊNCIA	38
5.2.3.	APLICAÇÕES COMPLEMENTARES.....	41
6.	CONCLUSÃO	43
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Há indícios de que há pelo menos 30.000 anos, os cosméticos são utilizados para diversos fins, como por exemplo pintura corporal para guerras na era pré-histórica e como insensos em cerimônias religiosas. As primeiras evidências de seu uso como produto de higiene e embelezamento datam de 1400 a.C., no antigo Egito. Cremes, perfumes e azeites possivelmente utilizados para decoração e tratamento foram encontrados no sarcófago de Tutancamón. A produção de cosméticos evoluiu com os costumes de cada época e com o desenvolvimento de matérias primas, culminando no surgimento das primeiras indústrias de produtos de beleza no início do século XX (CUNHA et al., 2010).

Atualmente, segundo a Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC), o faturamento mundial das indústrias fabricantes de cosméticos excedeu US\$ 14 bilhões em 2017. O Brasil ocupa uma posição relevante no mercado mundial, sendo o quarto maior consumidor de cosméticos (6,9%), atrás apenas dos EUA (18,5%), China (11,6%) e Japão (7,8%) (Euromonitor, 2017 apud ABIHPEC, 2018, p.23). Além disso, o mercado segue em expansão, devido a diversos fatores como a maior participação da mulher no mercado de trabalho, aumento da produtividade, lançamento constante de novos produtos, aumento da expectativa de vida e o aumento do consumo de produtos voltados ao público masculino (CAPANEMA et al., 2007). O setor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (HPPC) contribuiu com a geração de mais de 5 milhões de empregos diretos e indiretos em 2017 (ABIHPEC, 2018).

Formulações cosméticas são, em geral, dispersões coloidais na forma de sólidos, géis, líquidos, emulsões e aerossóis. Essas formulações, com destaque para géis e emulsões, devem ser desenvolvidas de forma a garantir longa estabilidade física (ao menos 3 anos) mediante variações de temperatura e estresses físicos; consistência adequada para utilização e transporte; utilização de ingredientes seguros (TADROS, 2004).

Diversas análises como parâmetros organolépticos, pH e viscosidade costumam ser realizadas para avaliar a estabilidade das formulações. Porém, essas técnicas não costumam indicar alterações no produto antes de 60 dias de acompanhamento (BONTORIM, 2009), tornando demorada a obtenção de um resultado conclusivo. Além deste fator, a análise de viscosidade costuma ser realizada em um viscosímetro, que fornece o valor de viscosidade aparente para uma determinada taxa de cisalhamento e temperatura. Para fluidos newtonianos, cuja viscosidade é dependente apenas da variação de temperatura e de sua

composição (GABAS; MENEZES; TELIS-ROMERO, 2012), essa medida representa o comportamento do material independentemente da taxa de cisalhamento aplicada. Entretanto, emulsões são comumente fluídos não-newtonianos cuja viscosidade é influenciada também pela taxa de cisalhamento. Dessa forma a análise se torna limitada, não abrangendo as taxas de cisalhamento referentes aos estresses mecânicos que o produto pode sofrer ao longo de sua fabricação, transporte e utilização.

A análise reológica se torna relevante neste sentido, pois possibilita a obtenção de um perfil de viscosidade em uma ampla faixa de taxa de cisalhamento, além de parâmetros reológicos tais como: índice de consistência, índice de comportamento do fluido, tensão inicial de escoamento, dentre outros, dependendo do modelo a ser ajustado. Esses parâmetros podem ser utilizados para prever o comportamento do material em diferentes taxas de cisalhamento, além de facilitar a identificação de alguma anormalidade.

Além da análise de viscosidade, o estudo da reologia pode auxiliar na interpretação de outros resultados que podem impactar as microestruturas que se formam no produto e auxiliam na sua estabilidade. Diversos fatores como pH, concentração, temperatura, tamanho de partículas, teor de água, dentre outros, podem interferir nessas microestruturas, fazendo com que os parâmetros reológicos se alterem e, conseqüentemente, a estabilidade do produto.

2. OBJETIVOS

2.1. GERAL

Este trabalho teve como principal objetivo realizar uma pesquisa bibliográfica para consolidar informações relacionadas à aplicação de estudos reológicos em emulsões e suspensões cosméticas.

2.2. ESPECÍFICO

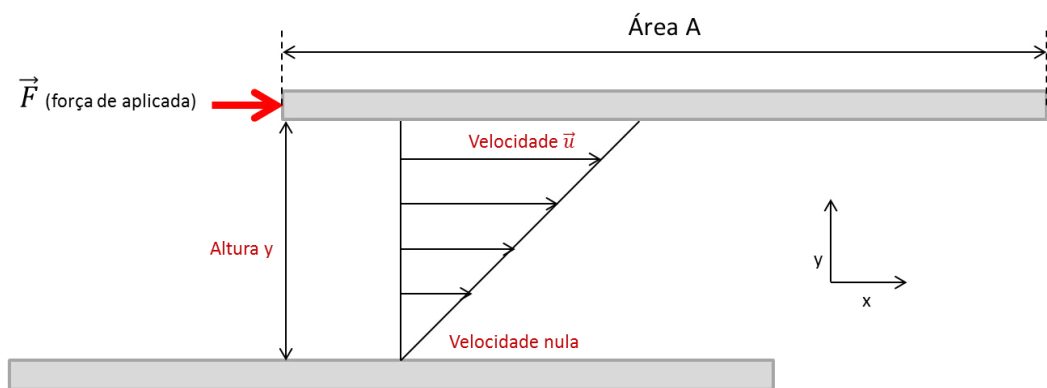
- Apresentar o contexto atual da reologia nacional e internacional, bem como seus conceitos teóricos e principais ensaios reológicos aplicados à cosméticos;
- Analisar a aplicação de estudo reológico em trabalhos relacionados à estabilidade de emulsões não-newtonianas cosméticas;
- Apresentar possíveis novas aplicações do estudo reológico na indústria de cosméticos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. VISCOSIDADE

A viscosidade é uma medida importante para caracterizar um fluido de acordo com seu comportamento de escoamento. Esta propriedade física pode ser definida como a resistência do fluido ao escoamento, devido ao atrito interno entre as camadas do material que se movimentam com diferentes velocidades (VERTCHENKO; VERTCHENKO, 2017). Este conceito pode ser exemplificado pelo experimento teórico representado pela Figura 1, na qual um fluido se encontra entre duas placas paralelas de área “A” separadas por uma distância y . Uma força \vec{F} é aplicada à placa superior fazendo com que esta se movimente com uma velocidade \vec{u} em relação à placa inferior, que se mantém fixa.

Figura 1 - Cisalhamento contínuo à velocidade constante



Fonte: Adaptado de SIERRA, 2011

Considerando-se a situação ideal em que o fluido em contato com a placa inferior tem velocidade nula e a parte em contato com a placa superior tem velocidade igual a \vec{u} , um gradiente de velocidade $\frac{du_x}{dy}$ é formado. Esse gradiente é comumente denominado “taxa de deformação” ou “ γ ” e sua unidade de medida é “segundos recíprocos” (s^{-1}) (BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES¹, 1994; Bird et al.², 2004 apud GALLO, 2013). Dividindo a força aplicada “F” pela área da placa “A” obtemos a “tensão de cisalhamento”

¹ BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES. **More Solutions to Sticky Problems**, 1994.

² BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. *Fenômenos de Transporte*. Parte I Transporte de Momento. Rio de Janeiro: LTC, p.11-254, 2004.

ou “ τ ”, cuja unidade de medida é “dinas por centímetro quadrado” (dinas/cm²) ou “Newton por metro quadrado” (N/m²) (Rao³, 1999 apud GALLO, 2013).

Segundo a Lei de Newton para a viscosidade existe uma relação linear entre a tensão de cisalhamento “ τ ” e a taxa de deformação “ $\dot{\gamma}$ ”, caracterizada pela constante de proporcionalidade “ μ ”. Dessa forma, temos que:

$$\frac{F}{A} = -\mu \frac{du_x}{dy} \quad (1)$$

$$\tau = -\mu \dot{\gamma} \quad (2)$$

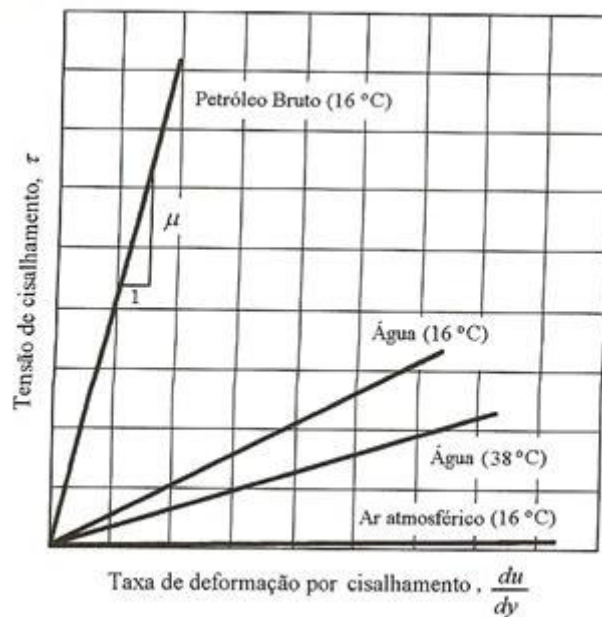
A constante μ carrega o sinal negativo pois representa a resistência do material ao escoamento. Essa resistência é conhecida como “viscosidade dinâmica” ou “ η ” e sua unidade de medida é Pascal segundos (Pa.s) ou milipascal segundos (mPa.s).

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\text{tensão de cisalhamento}}{\text{taxa de cisalhamento}} \quad (3)$$

A Figura 2 apresenta a relação tensão x deformação para alguns fluidos que, nas condições avaliadas, apresentam comportamento newtoniano. É interessante notar que a variação de temperatura da água gera uma mudança na relação tensão x deformação, indicando uma variação na viscosidade dinâmica do material. Porém, sendo a água um fluido newtoniano, esta nova relação se mantém constante independentemente da taxa de deformação aplicada.

³ RAO, M. A. *Rheology of fluid and semisolid foods*: principles and applications. New York: Aspen Publishers, 1999.

Figura 2 - Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para alguns fluidos



Fonte: MUNSON, 2004

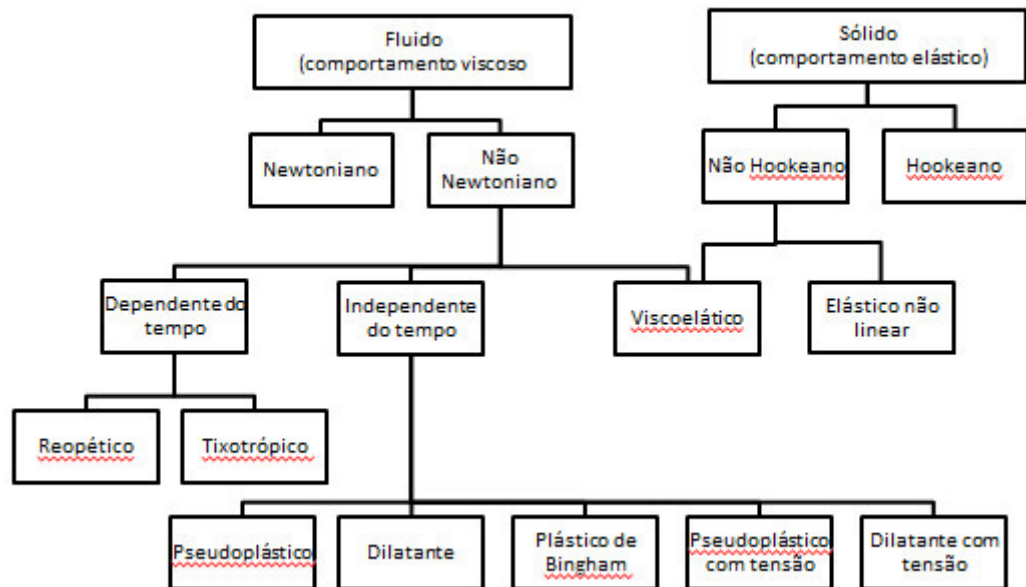
Os fluidos que apresentam essa relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação são chamados de newtonianos. Existem também diversos fluidos considerados não-newtonianos, cuja viscosidade varia de acordo com a taxa de deformação aplicada. Nesses materiais a viscosidade costuma ser denominada de “viscosidade aparente” ou “ η_{ap} ” (RAO⁴, 1999 apud GALLO, 2013).

3.2. REOLOGIA DE FLUIDOS

A reologia pode ser caracterizada pelo estudo da deformação e escoamento da matéria. Através da aplicação de uma tensão ou deformação no material, são analisadas as respostas geradas também na forma de tensões e deformações (BRETAS; SCURACHIO, 2015). Um fluido pode ser classificado como newtoniano ou não-newtoniano como evidenciado na Figura 3.

⁴ RAO, M. A. *Rheology of fluid and semisolid foods*: principles and applications. New York: Aspen Publishers, 1999.

Figura 3 - Classificação do comportamento reológico dos materiais



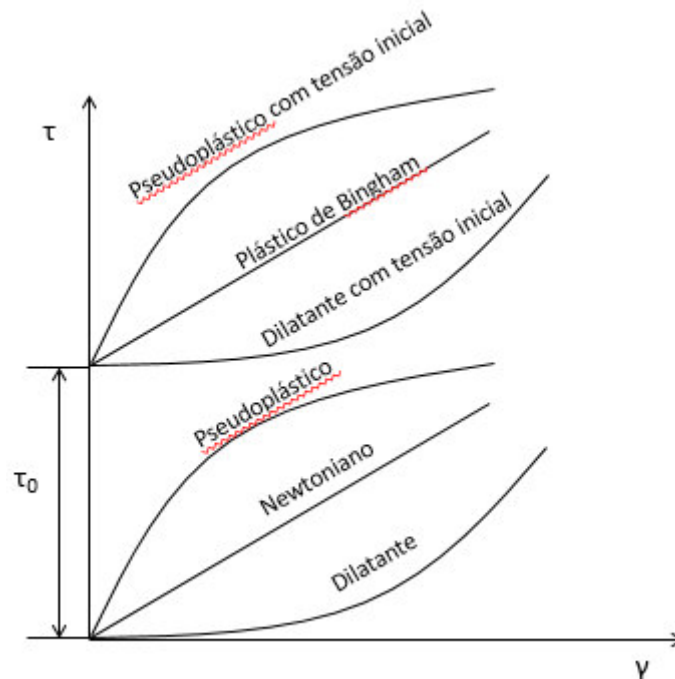
Fonte: Adaptado de (GABAS; MENEZES; TELIS-ROMERO, 2012)

No caso dos fluidos newtonianos, a relação entre tensão (τ) e taxa ($\dot{\gamma}$) de deformação é linear e a viscosidade, chamada de viscosidade dinâmica (η), depende apenas da temperatura e da composição do material. Já os fluidos não-newtonianos apresentam relações diversas entre tensão e taxa de deformação, o que faz com que sua viscosidade, conhecida como viscosidade aparente (η_{ap}), varie também de acordo com a taxa de deformação aplicada (GABAS; MENEZES; TELIS-ROMERO, 2012).

3.3. FLUIDOS NÃO NEWTONIANOS INDEPENDENTES DO TEMPO

Ao contrário dos fluidos newtonianos, os fluidos não newtonianos apresentam diferentes relações entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$), conforme a Figura 4:

Figura 4 - Comportamento reológico dos fluidos, independentemente do tempo



Fonte: Adaptado de (GABAS; MENEZES; TELIS-ROMERO, 2012)

Como pode ser observado na Figura 4, alguns materiais, como Ketchup e a grande maioria dos cosméticos, apresentam uma tensão de cisalhamento inicial (τ_0), indicando que o escoamento desses materiais depende da aplicação dessa tensão para iniciar o seu escoamento. Isto ocorre devido às interações moleculares como forças de Van der Waals, interações dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas (RHEOTEC, 2007).

3.3.1. Plástico de Bingham

E.C. Bingham e M. Reiner foram os primeiros a citar o termo reologia em 29 de abril de 1929 quando a Sociedade Americana de Reologia foi fundada (RHEOTEC, 2007). Os fluidos de Bingham se comportam como sólidos quando a tensão aplicada ao material é menor que tensão de cisalhamento inicial (τ_0), que nestes casos é diferente de 0. Quando a tensão ultrapassa esse valor o material passa a se comportar como líquido e escoar. O modelo matemático proposto por Bingham foi:

$$\tau = \tau_0 + \eta_B \dot{\gamma} \quad (4)$$

Nesta equação é considerada a viscosidade de Bingham (η_B) pois não se trata da viscosidade absoluta do material. A viscosidade de Bingham está relacionada apenas quando $\tau > \tau_0$, ou seja, quando o material está fluindo e apresenta comportamento semelhante a um fluido newtoniano. Esta é a equação mais simples utilizada para determinar a tensão de cisalhamento inicial.

Uma variação do modelo de Bingham é o modelo de Casson definido pela raiz quadrada de todos os termos da equação de Bingham (MATHIAS et al., 2013):

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \eta_B \sqrt{\dot{\gamma}} \quad (5)$$

Esse modelo se adequa melhor a fluidos que apresentam uma transição mais lenta entre a fase de repouso ($\tau < \tau_0$) e a fase newtoniana (MALVERN INSTRUMENTS, 2012). Um exemplo de fluido que se ajusta e é geralmente bem representado por esse modelo é o chocolate.

3.3.2. Fluido Pseudoplástico

Existem materiais pseudoplásticos que apresentam uma tensão de cisalhamento inicial como os plásticos de Bingham, enquanto outros iniciam o cisalhamento a partir de uma tensão próxima de 0 (Figura 4). Ambos apresentam uma relação não linear entre a tensão (τ) e a taxa ($\dot{\gamma}$) de deformação, de forma que a taxa de aumento da tensão diminui conforme a taxa de cisalhamento aumenta. Ou seja, fluidos pseudoplásticos tendem a ter um limite máximo de tensão. Além deste fator, a viscosidade aparente de fluidos pseudoplásticos diminui com o aumento da taxa de cisalhamento (SCHRAMM; MOTHÉ, 2006). A grande maioria das emulsões cosméticas são fluidos pseudoplásticos, além de alguns alimentos como molho de tomate e coalhada.

Os modelos matemáticos mais utilizados para descrever o comportamento pseudoplástico são respectivamente Ostwald de Weale (também conhecido como Lei da Potência) e Herschel-Bulkley (GABAS; MENEZES; TELIS-ROMERO, 2012):

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (6)$$

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (7)$$

A maior diferença entre eles é a presença do termo que representa a tensão inicial de cisalhamento (τ_0) no modelo de Herschel-Bulkley, ausente na relação de Ostwald de Weale. Em ambos, “K” é o índice de consistência, medido em Pa.s^n , e “n” é um valor adimensional chamado de índice de fluxo ou índice de comportamento do fluido. Para fluidos pseudoplásticos $n < 1$, enquanto fluidos dilatantes apresentam $n > 1$ (RHEOTEC, 2007). Segundo Gabas, Menezes e Telis-Romero (2012), conforme o conteúdo de sólidos do material aumenta, o valor de (n) diminui. Além disso, o valor de n é pouco afetado para a maioria dos fluidos.

3.3.3. Fluido Dilatante

Ao contrário dos fluidos pseudoplásticos, a viscosidade aparente dos fluidos dilatantes aumenta conforme a taxa de cisalhamento é elevada. Fluidos dilatantes costumam ter partículas desfloculadas densamente compactadas. Quando uma tensão é aplicada, esse empacotamento é supostamente rompido, para permitir que as partículas se movam. No entanto, quando esse rompimento acontece, as partículas passam a ocupar um espaço maior, sendo a parte líquida da emulsão ou pasta, insuficiente para preencher os vazios criados (SHAW⁵, 1975 apud GALLO, 2013). Dessa forma, o material tende a se comportar como um sólido, e embora seja mais raro, possui como exemplo, suspensões de goma de amido, mel de eucalipto, pasta de dente, dentre outros.

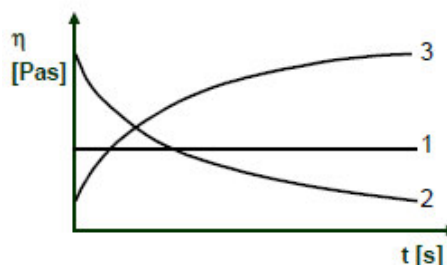
3.4. FLUIDOS NÃO NEWTONIANOS DEPENDENTES DO TEMPO

Para muitos fluidos não newtonianos o tempo de cisalhamento é um parâmetro importante para a determinação da viscosidade aparente. Esses materiais podem ser classificados como tixotrópicos, cuja viscosidade decresce com o aumento do tempo de cisalhamento, ou reopéticos, que apresenta o comportamento inverso e sua viscosidade aumenta com o tempo de cisalhamento. Além disso, após a aplicação de uma tensão o fluido não recupera instantaneamente sua viscosidade inicial (RHEOTEC, 2007). A Figura 5 representa um ensaio reológico em que a taxa de cisalhamento é mantida constante por um período de tempo. Pode-se constatar que com o passar do tempo a viscosidade da curva 1 se mantém inalterada, indicando um material cujo comportamento independe do tempo; a

⁵ SHAW, J. D. *Introdução à química dos colóides e das superfícies*. São Paulo: Maar, J. H., 1975.

viscosidade da curva 2 diminui, evidenciando um material tixotrópico; a viscosidade da curva 3 aumenta, o que indica um material reopético.

Figura 5 - Comportamento da viscosidade com variação do tempo de cisalhamento



Fonte: (RHEOTEC, 2007)

3.5. EMULSÕES COSMÉTICAS

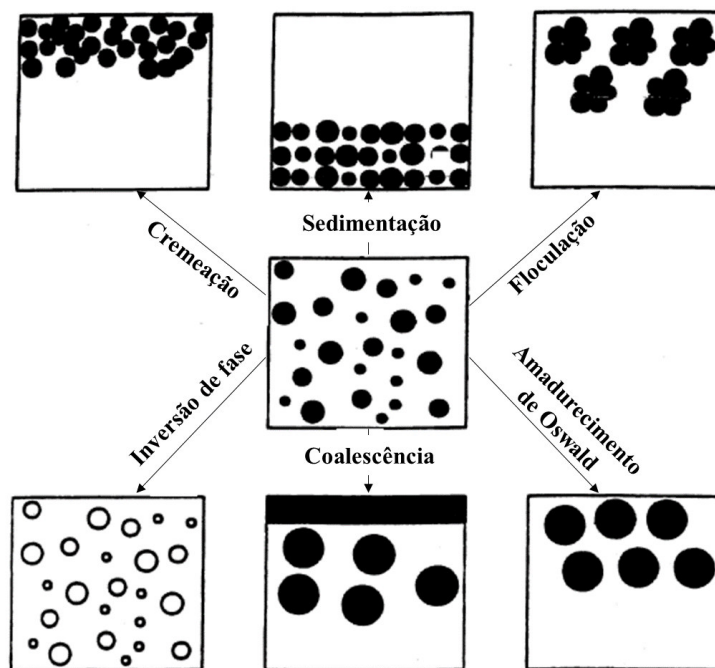
Uma emulsão pode ser definida como uma mistura contendo ao menos dois líquidos imiscíveis, de tal forma que, ao menos um deles está disperso na forma de gotículas normalmente maiores que $0,1 \mu\text{m}$ (fase dispersa) no outro líquido (dispersante) (HILL⁶, 1996 apud CASTRO, 2014). As emulsões podem conter a fase hidrofóbica dispersa na fase hidrofílica (óleo/água ou O/A) ou vice-versa (água/óleo ou A/O) (VIANNA F., 2009). Esse tipo de material vem sendo cada vez mais utilizado na indústria farmacêutica e de cosméticos pois apresentam bom aspecto visual, é agradável ao toque e pode conter princípios ativos hidrofílicos e lipofílicos em uma mesma formulação (VIANNA F., 2009; MASSON, 2005 apud CASTRO, 2014).

As emulsões não costumam se formar espontaneamente, dependem de sua composição, método de fabricação e também condições do ambiente para permanecerem estáveis (CASTRO, 2014). Segundo Tadros (2004) uma emulsão deve ser formulada a fim de evitar sua desestabilização por meio de fenômenos como sedimentação, floculação, coalescência, amadurecimento de Ostwald e inversão de fase (Figura 6). A sedimentação (ou decantação) ocorre devido à força da gravidade, fazendo com que o óleo se acumule na parte superior da mistura ou a água na parte inferior; a floculação ocorre devido à atração de Van der Waals, quando não há repulsão suficiente entre as gotículas; o amadurecimento de

⁶ HILL, S. E. Emulsions. In: HALL, G.M. Methods of testing protein functionality. 1. Ed. London: Chapman e Hall, 1996. p. 153-185.

Ostwald pode ser descrito pela maior solubilidade de pequenas gotículas em gotas maiores da mesma substância do que na fase dispersa (TADROS, 2004).

Figura 6 - Representação de processos de quebra de emulsão



Fonte: Adaptado de TADROS, 2004

A viscosidade da emulsão pode ser um fator determinante para impedir que alguns desses fenômenos aconteçam, como no caso da sedimentação. Em muitas formulações são utilizados espessantes, constituídos de polímeros de alta massa molar média, para dar mais estabilidade à emulsão. Esses polímeros apresentam características pseudoplásticas, tornando a viscosidade da emulsão extremamente alta à baixas taxas de cisalhamento (TADROS, 2004).

3.6. EQUIPAMENTOS DE MEDIÇÃO

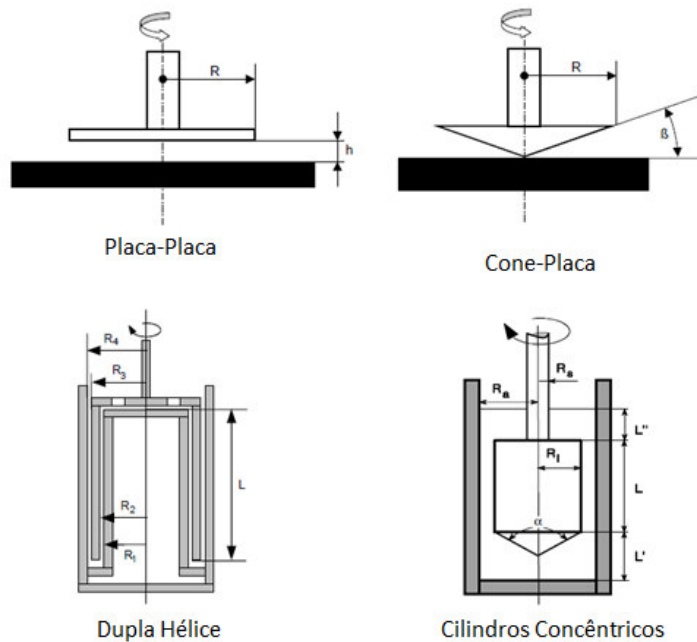
Viscosímetros ou reômetros podem ser utilizados para medição de viscosidade. Em ambos os equipamentos essa propriedade é medida de forma indireta, pois os equipamentos medem as unidades físicas básicas de força [N], comprimento [m] e tempo [s]. A viscosidade é então calculada seguindo a seguinte relação:

$$\eta = \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right] \cdot [\text{s}] = \left[\frac{\text{força}}{\text{comprimento}^2} \right] \cdot \text{tempo} = [\text{Pa}] \cdot [\text{s}] \quad (8)$$

O reômetro se diferencia do viscosímetro pela capacidade de analisar as propriedades de materiais viscosos e viscoelásticos através da força (tensão de cisalhamento) aplicada nos testes rotacionais / deformação e oscilatórios (RHEOTEC, 2007).

A análise com o reômetro pode ser realizada por diversos métodos e geometrias, dependendo da característica do fluido e do resultado desejado. As geometrias utilizadas podem ser divididas entre rotacionais e tubulares. Dentre as geometrias rotacionais pode-se destacar a placa-placa, cone-placa, dupla hélice e cilindros concêntricos (Figura 7).

Figura 7 - Geometrias para análise em reômetro



Fonte: Adaptado de (RHEOTEC, 2007)

A análise utilizando o reômetro pode ser realizada com uma taxa de deformação por cisalhamento controlada (CSR) ou com a tensão de cisalhamento controlada (CSS). No primeiro método é estabelecido uma configuração específica de taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) [s^{-1}] que é convertida pelo software do equipamento em velocidade rotacional (n) [min^{-1}]. O equipamento mede então o torque (M) [mNm] que é convertido em tensão de cisalhamento (τ) [Pa]. As equações utilizadas para cada geometria se encontram no Quadro 1.

Quadro 1 - Equações do Reômetro

Geometria	Tensão de Cisalhamento	Taxa de Cisalhamento
Placa-Placa	$\tau(R) = \frac{3M}{2\pi R^3} = G_p M$	$\dot{\gamma}(R) = \frac{v}{h} = \frac{\omega R}{h}$
Cone-Placa	$\tau = \frac{3M}{2\pi R^3} = G_k M$	$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\beta} = kn$
Cilindros Concêntricos	$\tau = \frac{0.0446M}{R_i^3}$	$\dot{\gamma} = 1.291n$

Fonte: Adaptado de (RHEOTEC, 2007)

3.7. ANÁLISES REOLÓGICAS

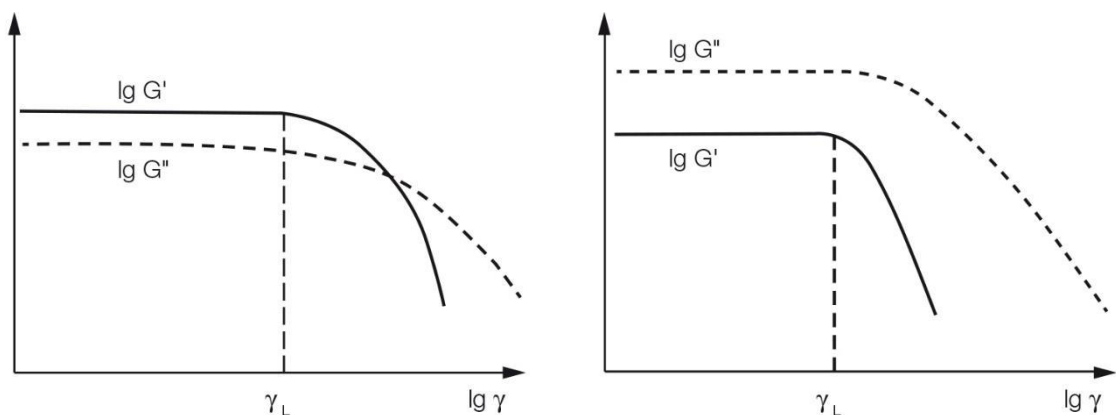
A reologia pode gerar diversos tipos de resultados, aplicáveis em diversas situações. Para isso, diferentes tipos de análises podem ser realizadas em um reômetro, sendo as principais a análise rotacional em estado estacionário e as análises oscilatórias de varredura de tensão e frequência.

Na análise rotacional o reômetro aumenta gradativamente a taxa de deformação aplicada ao material e obtém como resposta a tensão gerada no material. Através dessas informações é possível avaliar o comportamento da viscosidade do material em diversas taxas de deformação; ajustar a curva obtida à modelos reológicos existentes na literatura e comparar o comportamento de diferentes amostras. Para compostos cujo comportamento é dependente do tempo é possível avaliar o comportamento tixotrópico ou reopético através do aumento da taxa de deformação de zero até determinado valor e posterior redução novamente até zero. As curvas ascendente e descendente formam uma área de histerese que corresponde à tixotropia do material.

A varredura de amplitude é uma análise oscilatória que apresenta como principais resultados o módulo elástico armazenamento (G') e módulo viscoso (G''). O módulo de elasticidade, também conhecido como módulo de armazenamento, é uma medida da elasticidade do material, ou seja, de sua capacidade de armazenar energia. Já o módulo viscoso, que também é conhecido como módulo de perda, mede a capacidade do material de dissipar energia. Quando $G' > G''$ o material tende a se comportar como um sólido, pois sua capacidade de armazenar energia é maior que a capacidade de dissipar energia, o que possibilita que sua microestrutura não se altere. Quando $G'' > G'$ o material tende a se

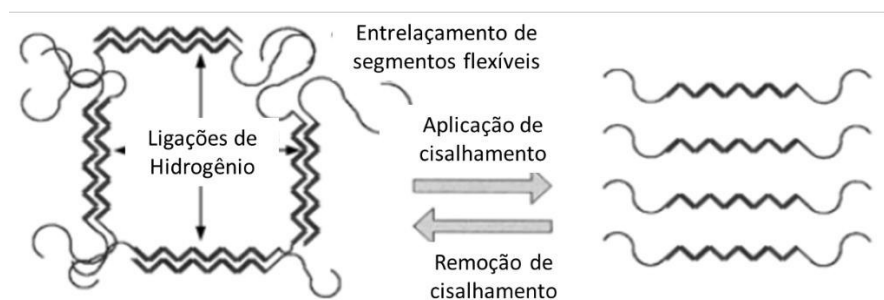
comportar como um líquido e escoar. Geralmente com baixas amplitudes G' e G'' permanecem inalterados pois a microestrutura do material não se altera. Essa é a chamada região viscoelástica linear (LVR – do inglês, linear viscoelastic region) que pode ser observada na Figura 8. A partir de determinado valor de amplitude a microestrutura se rompe e os módulos G' e G'' se alteram. A Figura 9 apresenta o processo de rompimento de microestrutura polimérica com o aumento do cisalhamento.

Figura 8 - Varredura de amplitude



Resultado de duas varreduras de amplitude, nas quais as funções de G' e G'' mostram valores constantes dentro da LVR. Esquerda: $G' > G''$ na LVR, portanto amostra tem estrutura de gel ou sólido. Direita: $G'' > G'$ na LVR, portanto a amostra é fluida. Fonte: PAAR, 2019

Figura 9 - Efeito do cisalhamento em uma rede polimérica de goma xantana



Fonte: SONG; KIM; CHANG, 2006

A varredura de frequência geralmente visa analisar o comportamento dependente do tempo, utilizando uma amplitude que esteja dentro da região linear (LVR). Este teste simula pequenos movimentos que ocorrem ao longo de um grande período de tempo, sendo muito

importante no levantamento de dados referentes à microestrutura e estabilidade do produto. Neste teste a amplitude de oscilação do equipamento é fixa, geralmente em um valor contido na LVR, enquanto a frequência é gradualmente elevada. O resultado também é obtido em função dos módulos elástico e viscoso (PAAR, 2019).

3.8. ESTUDO DE ESTABILIDADE

Parte do desenvolvimento de novos cosméticos, produtos de consumo, medicamentos e também alimentos é a avaliação de sua estabilidade sensorial, química, física e microbiológica. Um dos principais objetivos dessas análises é determinar o tempo de prateleira do produto, ou seja, o período máximo que o produto pode ser armazenado em determinada embalagem e condição ambiental sem ter suas propriedades alteradas significativamente (TORRIERI, 2015).

Segundo a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária)(ANVISA, 2004), diversos fatores podem afetar a estabilidade do produto e podem ser considerados extrínsecos ou intrínsecos à formulação. Os fatores extrínsecos estão relacionados ao ambiente em que o produto se encontra. São eles: tempo; temperatura; umidade; luz e oxigênio; material de acondicionamento; microorganismos; vibração. Já os fatores intrínsecos são decorrentes da interação dos componentes da fórmula. São exemplos de fatores intrínsecos: incompatibilidade física; variações de pH; reações de óxido-redução; reações de hidrólise; interação entre ingrediente da formulação; interação entre a formulação e o material de acondicionamento.

Uma das formas de analisar a estabilidade de uma formulação é através do teste de centrífuga. Neste estudo a amostra é inserida em tubos que, através da rotação em alta velocidade por alguns minutos, simulam a influência da força da gravidade no produto ao longo de meses ou até anos. Geralmente é utilizado como uma avaliação rápida de uma nova formulação, mas em alguns casos pode ser uma análise determinante para a aprovação da fórmula. Existem alguns equipamentos mais robustos que visam otimizar a análise de centrifugação, como o LUMiSizer 651. Este equipamento emite feixes de luz sobre os tubos da centrífuga para medir a sedimentação de partículas ao longo do tempo de centrifugação. Esta medição é feita através da quantidade de luz que atravessa o recipiente com o produto. Quanto menos luz atravessa os tubos, maior a concentração de partículas. Esta tecnologia é

conhecida como *STEP-Technology (Space and Time Extinction Properties)* (SOBISCH; LERCHE, 2018).

Outra forma de realizar análises de estabilidade é através do envelhecimento acelerado de amostras. Neste método, os produtos, em suas respectivas embalagens, são mantidos em condições específicas que aceleram a desestabilização e degradação das amostras. Costuma-se utilizar câmaras de envelhecimento acelerado para realização destes testes em ambiente controlado. O tempo de retenção das amostras na câmara também depende de cada produto e aplicação, podendo variar de horas a semanas.

A análise dos resultados do estudo e das alterações apresentadas pelo produto podem ser realizadas através de diversos testes como pH, viscosidade, teor de sólidos, teor de água, tamanho de partículas, contagem microbiana e também inspeção visual.

4. METODOLOGIA DE PESQUISA

Foi adotado neste trabalho o método de pesquisa bibliográfica, aplicado ao estudo de estabilidade de formulações cosméticas por meio de reologia. Como descrito por Gil (2002), a pesquisa bibliográfica é embasada geralmente em materiais já elaborados e confiáveis como livros e artigos científicos. Neste trabalho foram utilizados também como referências teses, documentos de agências regulatórias e revistas científicas. As pesquisas foram realizadas em bibliotecas físicas e principalmente em bancos de dados online, dos quais destacam-se o *Science Direct* (sciencedirect.com), *Web of Science* (webofscience.com) e *Google Acadêmico* (scholar.google.com).

Para a pesquisa central deste trabalho, que busca analisar a aplicação de reologia em estudos de estabilidade de cosméticos, foram utilizadas combinações dos seguintes descritores: *rheology*; *cosmetics*; *non-newtonian*. A proposta foi analisar os trabalhos e identificar o tema principal, como a reologia foi aplicada e também formas em que ensaios e parâmetros reológicos poderiam complementar o trabalho.

Uma pesquisa bibliométrica também foi realizada, com o objetivo de quantificar as publicações envolvendo reologia, e situar a pesquisa central deste trabalho no universo de publicações sobre o tema.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. BIBLIOMETRIA

Observa-se na Figura 10 que o número de publicações que contam com o tópico “Rheology” vem crescendo cada vez mais, principalmente a partir da década de 90. No ano de 2019 foram publicados 4204 trabalhos envolvendo o tópico reologia. Ao todo foram encontradas 60872 publicações, divididas em diversas áreas do conhecimento, como demonstrado na Figura 11. É interessante destacar as áreas que envolvem polímeros e tecnologia de alimentos, nas quais estudos reológicos são frequentemente aplicados. As áreas de geociência também estão em evidência devido principalmente à indústria de petróleo. Diversos estudos relacionados à cosméticos se encontram distribuídos em áreas como ciência de polímeros, química aplicada e química multidisciplinar.

Figura 10 - Evolução de artigos com tópico "Rheology" na base de dados WoS

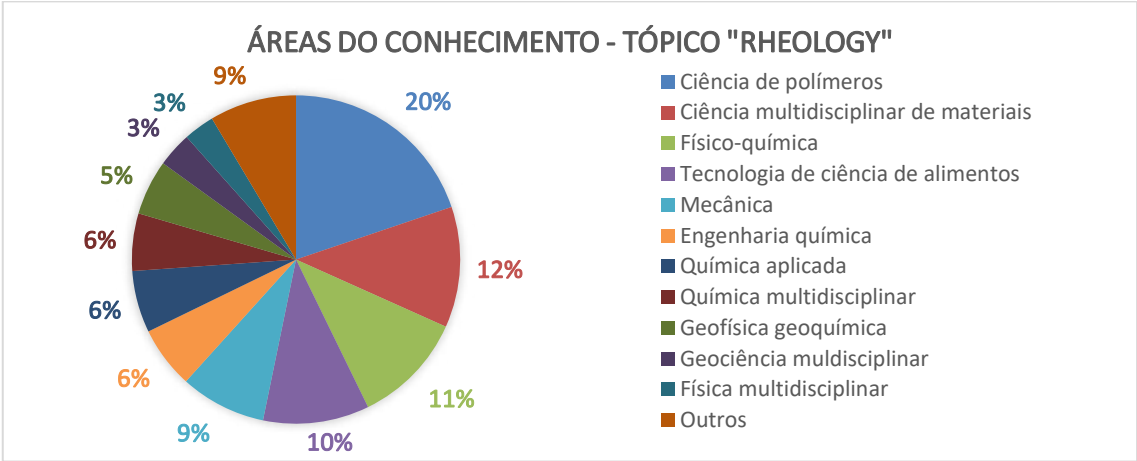


Fonte: Adaptado de ANALYTICS, 2019

Considerando todo o histórico de publicações da plataforma *Web of Science*, os Estados Unidos foram o país que mais contribuiu com a publicação de artigos envolvendo reologia, seguido de China, França, Alemanha e Inglaterra. O Brasil se encontra na 15ª posição com relação ao número de publicações (Figura 12). Quando busca-se o tópico “Cosmetics”, Estados Unidos se mantém como país que mais publicou e o Brasil surge como o 10º país que mais contribuiu com publicações, conforme a Figura 13. No entanto, quando se compara as organizações onde o trabalho foi desenvolvido, a Universidade de São Paulo surge na quarta colocação em número de publicações, conforme Figura 14. Quando busca-se juntamente os tópicos “Rheology” e “Cosmetics” 353 publicações são encontradas e o

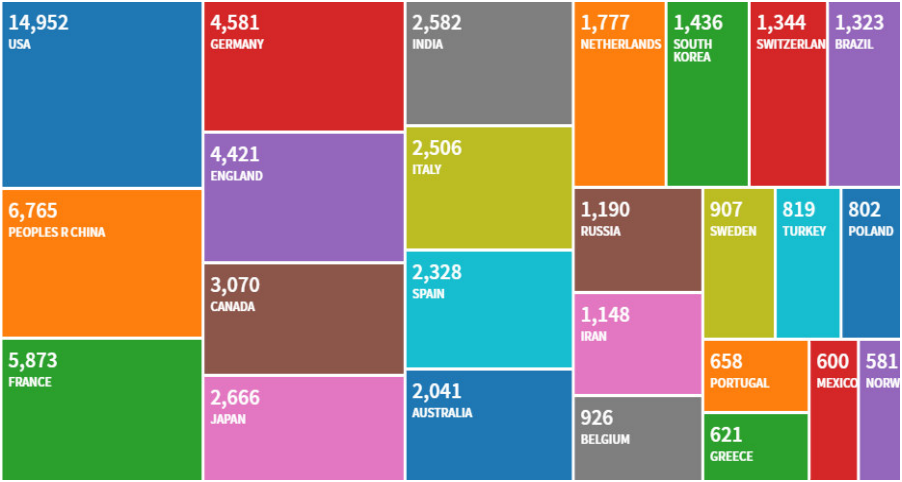
Brasil surge na terceira posição com 36 publicações (Figura 15). Estes números indicam a relevância do mercado brasileiro de cosméticos e mostram que existe uma demanda crescente para o desenvolvimento de novas tecnologias.

Figura 11 - Distribuição das publicações contendo o tópico "Rheology" por área de conhecimento



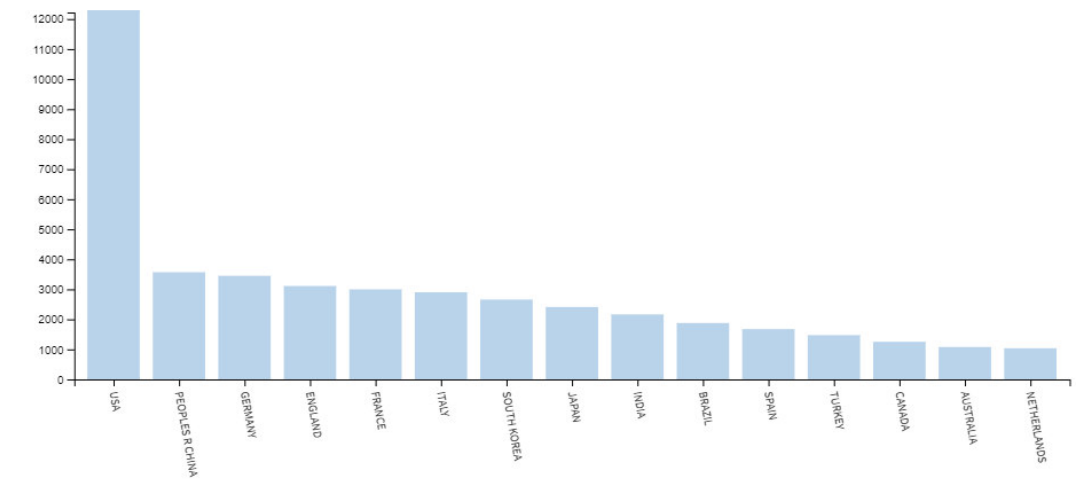
Fonte: Adaptado de ANALYTICS, 2019

Figura 12 - Número de publicações por país contendo tópico "Rheology"



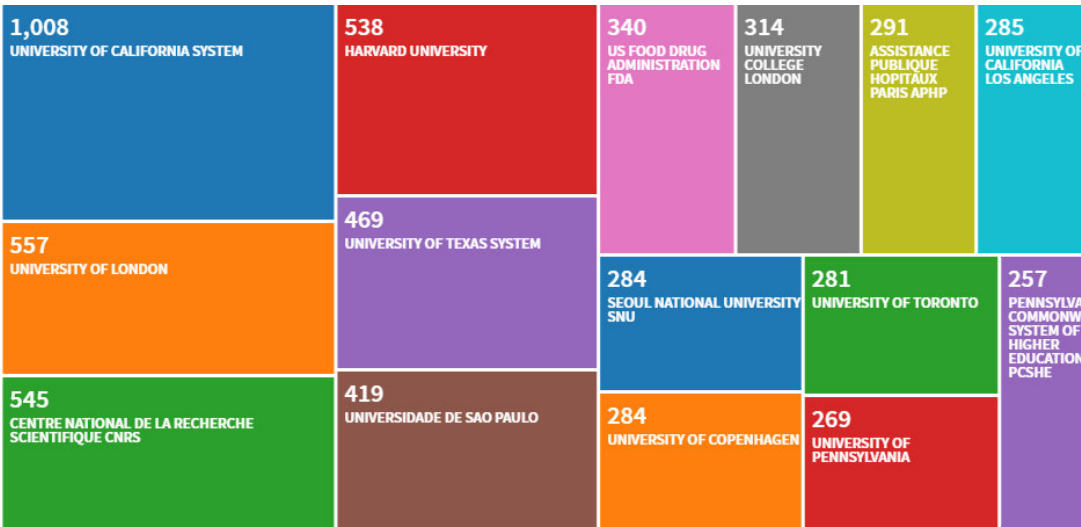
Fonte: ANALYTICS, 2019

Figura 13 - Número de publicações por país contendo tópico "Cosmetics"



Fonte:ANALYTICS, 2019

Figura 14 - Número de publicações por organização contendo tópico "Cosmetics"



Fonte: ANALYTICS, 2019

Figura 15 - Número de publicações por país contendo os tópicos "Rheology" e "Cosmetics"



Fonte: (ANALYTICS, 2019)

5.2. PESQUISA ESPECÍFICA

O Quadro 2 apresenta um resumo dos trabalhos obtidos por meio da plataforma Web of Science a partir da utilização dos descritores “rheology”, “cosmetics” and “non-newtonian”. Todos os trabalhos citados no quadro foram escritos originalmente em inglês e a tradução dos títulos presentes nesta revisão foram feitas livremente pelo autor. Foram analisadas 14 publicações com temas diversos como: comparação entre agentes espessantes; estudo de suspensão de nanocápsulas; modelagem computacional; estudo de umectação; formulações com componentes naturais; síntese de polissacarídeos; estudo sensorial; estabilidade de formulações com surfactantes. O conteúdo do quadro é composto por informações, dados, comentários e conclusões feitas pelos autores de cada publicação, com exceção da coluna “Comentários”, que apresenta algumas considerações do próprio autor desta revisão.

Quadro 2 - Resumo de pesquisa na plataforma WoS. Descritores: *Rheology; Cosmetics; non-newtonian*

Item	Título	Autor(es)	Foco do trabalho	Estudo reológico	Resultados	Comentários
1	Comportamento de separação de partículas em solução de biopolímeros em decorrência de aceleração centrífuga: Investigação de processo lento de estruturação em formulações	SOBISCH; LERCHE, 2018	Teste de centrifugação; partículas de sílica suspensas em solução de pectina; 5% m/m de sílica em diferentes concentrações de pectina. Foi utilizado o equipamento LUMiSizer 651, que mede a sedimentação das partículas através da quantidade de luz que atravessa a amostra no decorrer do tempo. Esta tecnologia é conhecida como STEP-Technology (<i>Space and Time Extinction Properties</i>).	Identifica comportamento pseudoplástico através de STEP-Technology. Em soluções newtonianas a sedimentação de partículas evolui linearmente com o aumento da aceleração centrífuga relativa (RCA - <i>relative centrifugal acceleration</i>), ao contrário das formulações não-newtonianas. Obs: Aceleração centrífuga relativa é determinada pela aceleração centrífuga dividida pela gravidade terrestre.	O trabalho pode ser utilizado como referência para novas formulações com pectina e/ou que contenham partículas de sílica. Também apresenta um método rápido para análise reológica, mesmo sem a necessidade de utilizar um reômetro.	Pode ser possível avaliar a estabilidade em centrífuga através de parâmetros reológicos, não apenas através da concentração de pectina. A utilização de parâmetros reológicos pode trazer informações úteis para formulações que contenham outros espessantes, não se limitando à pectina.
2	Produção e caracterização de nanocápsulas de linalol através do método de gelatinização utilizando quitosana como barreira	XIAO; XU; ZHU, 2017	- Encapsulamento de linalol (volátil) através da gelatinização de quitosana - Testes de estabilidade da emulsão.	- Curva de fluxo (0,001 a 1000 s ⁻¹) - 25 °C; - Varredura de temperatura (20 a 40 °C); - Varredura de tensão (ou amplitude); - Varredura de frequência	Resultados reológicos auxiliam no entendimento do comportamento das nanocápsulas em diferentes níveis de tensão e temperatura. As informações são relevantes para processo produtivo, armazenamento e aplicação do produto. Com altas taxas de cisalhamento o material se comporta como fluido newtoniano, pois as nanocápsulas se rompem e as partículas se alongam conforme o fluxo.	Resultados reológicos podem ser explorados para identificar a taxa de cisalhamento crítica para romper uma parte significativa das partículas. Essa região poderia ser identificada através da mudança de comportamento do material, de não-newtoniano para newtoniano.

Fonte: O próprio autor

Quadro 2 - Continuação

Item	Título	Autor(es)	Foco do trabalho	Estudo reológico	Resultados	Comentários
3	Análise multi-escala de emulsões água-em-óleo: uma abordagem fluidodinâmica computacional	GALLO-MOLINA; RATKOVICH; ÁLVAREZ, 2017	Avaliação de estabilidade, formulação, processo e propriedades de emulsões a partir de modelagem computacional (aproximação multi-escala e fluidodinâmica computacional). São analisados o tipo de agitador, propriedades reológicas, tamanho de partícula e estabilidade.	<ul style="list-style-type: none"> - Curva de fluxo (1 a 100 s-1) - 40°C; - Varredura de frequência (0,1 a 300 rad/s 0,2 Pa; - Varredura de tensão (0,1 a 300 Pa); Equação de Morris e Boulay calcula viscosidade relativa em função da concentração de partículas suspensas; Quanto maior a concentração da fase dispersa, maior é o módulo de elasticidade (G'); Transição entre fase newtoniana e não-newtoniana depende da concentração da fase dispersa. 	Como apresentado no corpo do trabalho, especialmente para fluidos não newtonianos a curva de incorporação de energia depende das características do fluido, do tipo de agitador e também do número de Reynolds. A energia fornecida pelo agitador diminui o tamanho das partículas dispersas e consequentemente aumenta a área interfacial da emulsão, aumentando também sua energia e a estabilidade da emulsão.	
4	Reologia de soluções concentradas de goma xantana: Comportamento de fluxo em cisalhamento estacionário	SONG; KIM; CHANG, 2006	Estudo de propriedades reológicas de solução concentrada de goma xantana	<ul style="list-style-type: none"> - Curva de fluxo (0,025 a 500 s-1) para soluções com diferentes concentrações - Presença de tensão inicial, diferentemente da maioria das soluções poliméricas; provavelmente devido às ligações de hidrogênio da estrutura helicoidal - Comportamento viscoelástico após deformação inicial; influência das interações entre as cadeias poliméricas - Modelo da lei da potência - Discussão sobre tensão inicial - Avaliação de modelos que apresentam tensão inicial 	Os resultados obtidos são importantes para dimensionamento de agitadores, bombas e outros equipamentos, além de contribuir com a definição da temperatura de processo.	O modelo matemático de Hershel-Bulkley poderia ter sido utilizado para capturar o valor numérico da tensão inicial presente no material. O modelo da lei da potência desconsidera esse termo.

Fonte: O próprio autor

Quadro 2 - Continuação

Item	Título	Autor(es)	Foco do trabalho	Estudo reológico	Resultados	Comentários
5	Sistema tópico de base natural para liberação otimizada de ácido salicílico: preparação e desempenho de géis	LANGASCO et al., 2016	Preparação de géis compostos por matéria prima renovável e carregados com ácido salicílico para tratamento de acne	Reometria de cisalhamento estacionário (0 a 2000 s-1) - 25 °C - curva de fluxo e viscosidade	Uma das formulações de hidrogel apresentou tensão inicial, provavelmente devido à maior concentração de alginato de sódio. Essa informação é relevante para o processo produtivo e também durante o desenvolvimento de embalagens.	Parâmetros reológicos poderiam ser utilizados para avaliar a influência da formulação na permeabilidade e retenção de ácido salicílico. No texto foi destacado que a viscosidade pode ser um fator importante na melhora da retenção de AS na pele. Uma análise reológica mais detalhada poderia confirmar e fornecer mais detalhes sobre esse fenômeno. Também é apresentado no texto que a formulação mais viscosa e com maior dureza apresentou níveis mais baixos de viabilidade celular (avaliação de toxicidade). Isso pode ter ocorrido pois com sua alta viscosidade o fluxo de oxigênio pode ter sido comprometido.
6	Efeito de diversos agentes espessantes nas propriedades reológicas de emulsões óleo-em-água contendo emulsificantes não-iônicos	ISAAC et al., 2013	Estudar comportamento reológico de emulsões O/W com diferentes agentes espessantes e emulsificante não iônico	Reometria de cisalhamento contínuo - Propriedades de fluxo e tixotropia (0 a 100 s-1 em 120 s) - Varredura de tensão (apenas para identificar região viscoelástica linear) - 0,01 a 40 Pa com 1 Hz frequência - Varredura de frequência (0,005 a 35 Hz com 1 Pa - Rompimento e recuperação - 0,05 Pa, 600 s	Formulações com carbômero apresentam maior área de histerese, o que é positivo para a aplicação do produto. Além disso apresentam alta viscosidade e alta área de histerese, o que é raro. As formulações com carbômero também apresentaram duas unidades viscoelásticas, fazendo com que sua deformação demore mais para acontecer, indicando que essa formulação é mais estável.	

Fonte: O próprio autor

Quadro 2 - Continuação

Item	Título	Autor(es)	Foco do trabalho	Estudo reológico	Resultados	Comentários
7	Aplicações biológicas da cinética de umedecimento e espalhamento	AHMED et al., 2017	Estudar o comportamento de umedecimento e espalhamento de compostos biológicos (sangue e cabelo). - Foram estudadas as propriedades de umedecimento e espalhamento do sangue sobre superfícies porosas e não porosas. - Mechas de cabelo foram utilizadas como superfície não porosa no estudo de umedecimento e espalhamento de polímeros utilizados em cosméticos capilares (Aculyn 22 e Aculyn 33)	Reometria de cisalhamento contínuo - Lei da potência aplicada ao sangue com diferentes concentrações de hemoglobina (0,1 a 100 s-1) - Lei da potência aplicada a dois polímeros presentes em formulações de shampoo	- Hemoglobina tem característica elástica e afeta o comportamento reológico. - Expoente da lei de Tanner tende a ser >0,1 para surfactantes/polímeros viscoelásticos devido ao stress de Marangoni. Esse expoente costuma ser 0,1 para fluidos newtonianos. Obs: Lei de Tanner - $R(t) = t^{0,1}$ (R = raio da base de uma gota; t =tempo) - O módulo viscoelástico do bulk (G) é diretamente proporcional à concentração de polímero e inversamente proporcional à concentração de sal	- Polímeros Aculyn 22 (A22) apresenta tensão inicial e Aculyn 33 (A33) não. O modelo de Herschel-Bulkley seria mais adequado pois possibilitaria a captura do valor numérico da tensão inicial do A22. - O módulo viscoelástico (G) poderia ser utilizado como parâmetro para avaliar a lavagem de espuma
8	Dispersões de carbômero: Um novo método de calibração para quantificar efeitos viscoelásticos e dilatantes	AL-MALAH; AZZAM, 2012	Novo método para quantificar o comportamento não-newtoniano de dispersões poliméricas utilizando variáveis admensionais para calibrar o equipamento (variação de viscosidade e variação de taxa de cisalhamento)	Utilização de reômetro manual programável Brookfield LDV-III. A leitura de viscosidade depende da velocidade do <i>spindle</i> , do torque aplicado, das dimensões do <i>spindle</i> e do recipiente utilizado. O trabalho desenvolveu um método que indica o comportamento do material a partir de duas variáveis admensionais.	A utilização de parâmetros admensionais simplifica o processo de calibração do equipamento pois torna irrelevante as dimensões do <i>spindle</i> e do frasco utilizado, além de gerar uma equação da reta que também pode ter sua precisão aferida. Ao contrário de reômetros mais completos, os reômetros manuais tem precisão menor e a faixa em que a taxa de cisalhamento pode ser aplicada também é menor. Esse novo método de calibração pode ajudar a minimizar o erro experimental em análises de comportamento não-newtoniano.	

Fonte: O próprio autor

Quadro 2 - Continuação

Item	Título	Autor(es)	Foco do trabalho	Estudo reológico	Resultados	Comentários
9	Formulação e estabilidade de emulsões tópicas água-em-óleo contendo extrato de estigma de milho	MOHSIN et al., 2016	Preparar emulsão água-em-óleo (W/O) de água em parafina líquida contendo extrato de estigma de milho e avaliar sua estabilidade sob diversas condições de armazenamento. O estigma de milho apresenta propriedades antioxidantes que podem ser utilizadas para prevenir e combater sintomas de doenças causadas por estresse oxidativo, como por exemplo doenças de pele causadas por radiação UV.	- Estabilidade preliminar: 30 dias à 25 °C - Estabilidade por envelhecimento acelerado: 12 semanas à 40 °C - Análise reológica em reômetro DV-III ultra brookfield. Análise realizada com faixa de cisalhamento entre 20 e 86 1/s - Curva de fluxo (tensão (Pa)/cisalhamento (1/s)) foi ajustada à Lei da Potência	Resultados reológicos mostram que a emulsão apresenta característica não-newtoniana, desejada para aplicações tópicas por apresentar média consistência quando em repouso mas pode ser facilmente aplicada e espalhada sobre a pele. A característica pseudoplástica se manteve por todo o período de estudo de envelhecimento acelerado à 40 °C, porém o índice de consistência foi reduzido, indicando que a exposição à temperatura mais elevada contribui para desestabilizar a formulação com o passar do tempo. As amostras expostas à temperatura elevada também apresentaram leve separação após o teste de centrifugação. O aumento de temperatura tende a diminuir a viscosidade da emulsão, o que contribui para a coalescência de partículas e, conseqüentemente, separação de fases.	Com a utilização de um reômetro mais robusto, diferentes dados poderiam ser obtidos e relacionados com outras propriedades avaliadas como estabilidade em centrífuga e tamanho de partícula da emulsão. Por exemplo, neste trabalho a relação entre a queda do índice de consistência em amostras expostas à temperatura elevada e a separação de fase após o teste de centrifugação poderia ser melhor explorada.
10	Processo de cultura submersa para produção de biomassa e exopolissacarídeo a partir de levedura antártica: algumas considerações de engenharia	VLAEV et al., 2013	Estudar a produção de biomassa e polissacarídeo extracelular (EPS - do inglês, extracellular polysaccharide). Os polissacarídeos são polímeros naturais que podem ser utilizados na formulação de cosméticos.	- Estudo em cisalhamento contínuo: 22 °C; taxa de cisalhamento variando de 1,5 a 1312 1/s - Acompanhamento da variação do índice de consistência (K) e do índice de comportamento do fluido (n) conforme o polímero é produzido	Conforme a concentração de produto aumenta, o índice de consistência (K) também é elevado de 0,001 para 0,03 Pa.s ⁿ e o índice de comportamento (n) é reduzido de 1 para 0,7. Este comportamento mostra um aumento do comportamento não newtoniano conforme a concentração do polissacarídeo aumenta. O polissacarídeo obtido foi utilizado em uma emulsão água-em-óleo. A formulação apresentou boa estabilidade com a utilização do polímero em concentração acima de 1% em massa. A viscosidade da emulsão também se mostrou compatível para utilização em cosméticos.	A partir deste trabalho pode-se desenvolver um método de controle do processo de síntese de polissacarídeo a partir do monitoramento da viscosidade e dos parâmetros reológicos do meio.

Fonte: O próprio autor

Quadro 2 - Continuação

Item	Título	Autor(es)	Foco do trabalho	Estudo reológico	Resultados	Comentários
11	Sondagem das texturas de formulações compostas para cuidado com a pele utilizando cisalhamento oscilatório de grande amplitude	GILLECE et al., 2016	Identificar e mensurar parâmetros reológicos significativos a partir de metodologia de cisalhamento oscilatório de grande amplitude (LAOS - do inglês, large amplitude oscillatory shear). Esse método de teste é pouco utilizado, mas pode ser aplicado para avaliar o comportamento reológico do material não só em repouso, mas também durante a aplicação do produto na pele. Este método pode auxiliar estudos sensoriais.	<p>Ensaio realizado a 25 °C e 32 °C</p> <ul style="list-style-type: none"> - Varredura de tensão: amplitude variando entre 0,1% e 600%; frequência de 1 e 50 rad/s - Varredura de frequência: frequência variando entre 0,1 e 100 rad/s; amplitude de 1% (dentro da região viscoelástica linear) e 50% (fora da região viscoelástica linear) - Pré-cisalhamento e recuperação: cisalhamento de 20 1/s por 180 s seguido de varredura de tempo por 10 min, 1% de amplitude e frequência de 1 rad/s - Ensaio com cisalhamento contínuo: Cisalhamento de 20 1/s por 300 s para monitorar tixotropia - Rampa de tensão: análise realizada com reômetro de tensão controlada para obter o valor de tensão inicial e de viscosidade em repouso (ZSV - do inglês, zero shear viscosity) - Viscosidade Brookfield - Experimentos LAOS - Perfil de textura (TPA - do inglês, texture profile analysis) - Análise sensorial - Diversos experimentos foram realizados também com a utilização de um material rugoso cobrindo as placas em contato com o material para garantir a aderência do material e evitar deslizamento. 	<ul style="list-style-type: none"> - Comparando os resultados das análises com e sem a superfície rugosa, pode-se mensurar o efeito de deslizamento dos materiais na superfície. Este valor não é tão relevante para determinação de parâmetros reológicos, mas está diretamente ligado à sensação durante aplicação do produto na pele. - Varredura de frequência com amplitude de tensão de 1% apresenta $G' > G''$ durante todo o ensaio, indicando que a formulação é estável. Porém o valor de tan delta aumenta com altas frequências, indicando que a força da microestrutura é dependente da taxa de cisalhamento. - O aumento de temperatura tende a diminuir a tensão inicial. Para o creme-manteiga a influência da temperatura foi menor, indicando que a consistência das camadas internas do material é dominante na resposta aparente ao estresse. - O deslocamento das curvas de Lissajous para o creme-manteiga indica tixotropia mais acentuada. - As curvas obtidas com a superfície rugosa apresentam maior estresse, confirmando a presença de deslizamento nas paredes e escoamento-tampão. - A presença de íons altera o comportamento do material. Os cátions presentes na pele podem desestabilizar espessantes aniônicos. 	

Fonte: O próprio autor

Quadro 2 - Continuação

Item	Título	Autor(es)	Foco do trabalho	Estudo reológico	Resultados	Comentários
12	Desenvolvimento de emulsões O/W contendo extrato de <i>Euterpe oleracea</i> e avaliação de eficácia fotoprotetiva	DAHER et al., 2014	Formular cosmético contendo extrato de <i>Euterpe oleracea</i> (açai) utilizando três diferentes polímeros como modificadores reológicos (poliacrilato de sódio (R); poliacrilamida (e) C 13-14 isoparafina (e) Lauril-7 (PS); Carbômero (PC)	Reômetro DV-III Brookfield - Análise de viscosidade - Curva de fluxo: Variação de velocidade de rotação (taxa de cisalhamento) de 1 a 10 rpm e de 10 a 1 rpm. Diferença entre as curvas ascendente e descendente indica tixotropia.	Os modificadores reológicos têm a função de aumentar a viscosidade e consequentemente a estabilidade no teste de centrífuga. As formulações PS1 e PC1 que possuem menor quantidade de modificadores reológicos tiveram sua viscosidade reduzida após estresse térmico, indicando que a microestrutura foi comprometida com o aumento de temperatura. Já as formulações R1 e R3 apresentaram aumento de viscosidade, indicando que a microestrutura não foi alterada e houve perda de água. - Também foram utilizados testes de pH e condutividade, que podem indicar a ocorrência de alguma reação química e desestabilização da formulação.	Com maiores detalhes sobre os parâmetros reológicos das formulações seria possível estudar a relação com cada modificador reológico e suas concentrações.
13	Avaliação reológica de vaselina como material base em formulações de pomadas e cremes: comportamento de fluxo em estado estacionário	PARK; SONG, 2010	Apresentar estudo de caracterização de comportamento reológico não linear de vaselina, correspondente à remoção do produto da embalagem e aplicação no corpo humano.	- Curva de fluxo: 37 °C, taxa de cisalhamento variando de 0,05 a 200 1/s - Vaselina é composta por uma mistura de hidrocarbonetos sólidos e líquidos à temperatura ambiente, criando um material semi-sólido com característica de gel. - As substâncias sólidas criam uma rede tridimensional e as líquidas preenchem o espaço remanescente por adsorção.	- Foi observado tensão inicial no material. - Essa tensão inicial é importante para a estabilidade da formulação e influencia a aplicação do produto. - Iso-parafinas necessitam de uma tensão inicial maior para escoar, pois formam redes tridimensionais mais finas e estáveis. - Modelo de Casson se adequa ao comportamento do material	Um estudo complementar à esse trabalho seria relacionar as propriedades reológicas à aceitação do produto pelos clientes.

Fonte: O próprio autor

Quadro 2 - Continuação

Item	Título	Autor(es)	Foco do trabalho	Estudo reológico	Resultados	Comentários
14	Comportamento reológico de sistemas de polioxietileno fitoesterol - polioxietileno colesterol / éter monododecil tetraetileno glicol / água	SHARMA et al., 2010	Estudo reológico de dois surfactantes semelhantes (PhyEO ₁₀ e ChEO ₁₀) utilizados em formulações cosméticas. Foram utilizadas formulações com diferentes razões entre PhyEO ₁₀ e ChEO ₁₀ , mas que juntas correspondem sempre à concentração de 0,06 M. À essa mistura de surfactantes foi adicionado C ₁₂ EO ₄ .	<ul style="list-style-type: none"> - Curva de viscosidade: Variação da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento - Varredura de tensão: Variação da amplitude de tensão para determinar a região viscoelástica linear - Varredura de frequência: De 100 a 0,01 rad/s - As formulações sem C₁₂EO₄ apresentam baixa viscosidade que praticamente não se altera com o aumento da taxa de cisalhamento. - PhyEO₁₀ apresenta maior viscosidade que ChEO₁₀ devido à uma ramificação extra na cadeia carbônica 	<ul style="list-style-type: none"> - A viscosidade inicial e o comportamento pseudoplástico se intensificam com o aumento da concentração de C₁₂EO₄ até a fração de 0,453. Este incremento acontece devido à formação de grandes micelas com formato de minhoca (worm-like) que formam uma microestrutura estável no material. - Quando a fração de C₁₂EO₄ é maior que 0,453 a viscosidade da formulação cai. Com o aumento da concentração as micelas se ramificam, gerando pontos de rompimento que permitem um rápido processo de relaxamento. 	

Fonte: O próprio autor

5.2.1. CURVAS DE FLUXO E VISCOSIDADE

A curva de fluxo, também conhecida como reograma, à qual estabelece a variação da tensão de cisalhamento aplicada ao material, em função da variação da taxa de deformação, é utilizada para determinar se o material apresenta comportamento newtoniano ou não-newtoniano; verificar a existência de tensão inicial para o escoamento; identificar parâmetros reológicos através do ajuste da curva aos modelos reológicos existentes, podendo-se destacar o modelo da Lei da potência e o modelo de Herschel-Bulkley; identificar e mensurar o fenômeno da tixotropia. A curva de viscosidade analisa a variação desse parâmetro do material em diversas taxas de deformação.

Todos os artigos analisados no Quadro 2 apresentaram estudo de comportamento não-newtoniano. No artigo 1, Sobisch e Lerche (2018) foram os únicos que não utilizaram uma curva de fluxo, sendo a determinação do comportamento não-newtoniano realizado através da medição da sedimentação durante teste em centrífuga. Segundo Mohsin et al. (2016) o comportamento pseudoplástico é interessante para aplicações cosméticas, pois possibilita que o produto tenha viscosidade moderada quando em repouso, auxiliando sua estabilidade, e baixa viscosidade quando aplicada força de cisalhamento, o que facilita a aplicação na pele. Nas publicações 5, 7, 8, 9, 10, 12 e 13 a curva de fluxo foi a única análise reológica realizada. No caso dos estudos 5, 7, 12 e 13 a análise reológica é utilizada apenas como suporte, não sendo o foco do trabalho. Já o trabalho 8 (AL-MALAH; AZZAM, 2012) possui o enfoque justamente no desenvolvimento de uma metodologia para medição do comportamento não-newtoniano. Como não tem o objetivo de determinar o comportamento de um material específico, não há necessidade de outras análises reológicas. No artigo 9 Mohsin et al. (2016) utilizam o comportamento não-newtoniano e os parâmetros reológicos de Herschel-Bulkley como indicadores durante análise de estabilidade através do envelhecimento acelerado. Já no estudo 10 Vlaed et al., 2013) identificaram que os parâmetros reológicos de Herschel-Bulkley são modificados conforme a concentração de polissacarídeos aumenta, mostrando ser possível desenvolver relações úteis para controlar o processo de síntese através destes parâmetros.

5.2.2. VARREDURA DE TENSÃO E FREQUÊNCIA

Os artigos 2, 3, 6, 11 e 14 apresentam análises oscilatórias, através das quais é possível inferir diversas características relacionadas principalmente ao comportamento do

material em repouso. Na publicação 2 Xiao, Xu e Zhu (2017) identificaram que a suspensão de linalol apresenta característica viscosa ($G'' > G'$) quando submetida a oscilações de baixa frequência e característica elástica ($G' > G''$) quando uma alta frequência é aplicada. Esta transição indica o rompimento das nanocapsulas e o rearranjo das cadeias poliméricas. Neste caso o comportamento elástico da suspensão foi intensificado após o rompimento das nanocápsulas devido às interações intermoleculares das cadeias poliméricas agora presentes na suspensão. Já no trabalho 6 Isaac et al. (2013) constataram que em uma faixa de frequência entre 0,01 e 1 Hz o módulo elástico G' permanece maior que o módulo viscoso G'' , indicando que a formulação é estável. Através destes parâmetros também é possível avaliar qual formulação é mais estável quando o produto se encontra em repouso, podendo ser utilizado como uma referência para a definição de seu prazo de validade.

Dentre as publicações analisadas neste trabalho, a publicação 11 (GILLECE et al., 2016) é a que mais explora a análise oscilatória. Foram analisados quatro diferentes tipos de cosméticos: gel protetor solar FPS-50; gel refrescante; creme *cushion* (maquiagem com função semelhante ao pó facial); creme-manteiga (hidratante com consistência pastosa).

Análises tradicionais de cisalhamento contínuo e oscilatório foram realizadas, obtendo-se resultados que diferenciam um produto do outro, além de indicarem sua estabilidade e característica durante a aplicação. O creme-manteiga por exemplo, apresenta elevada tensão inicial. Esta característica auxilia a estabilidade da formulação, mas ao mesmo tempo torna o remoção do produto de seu frasco mais difícil.

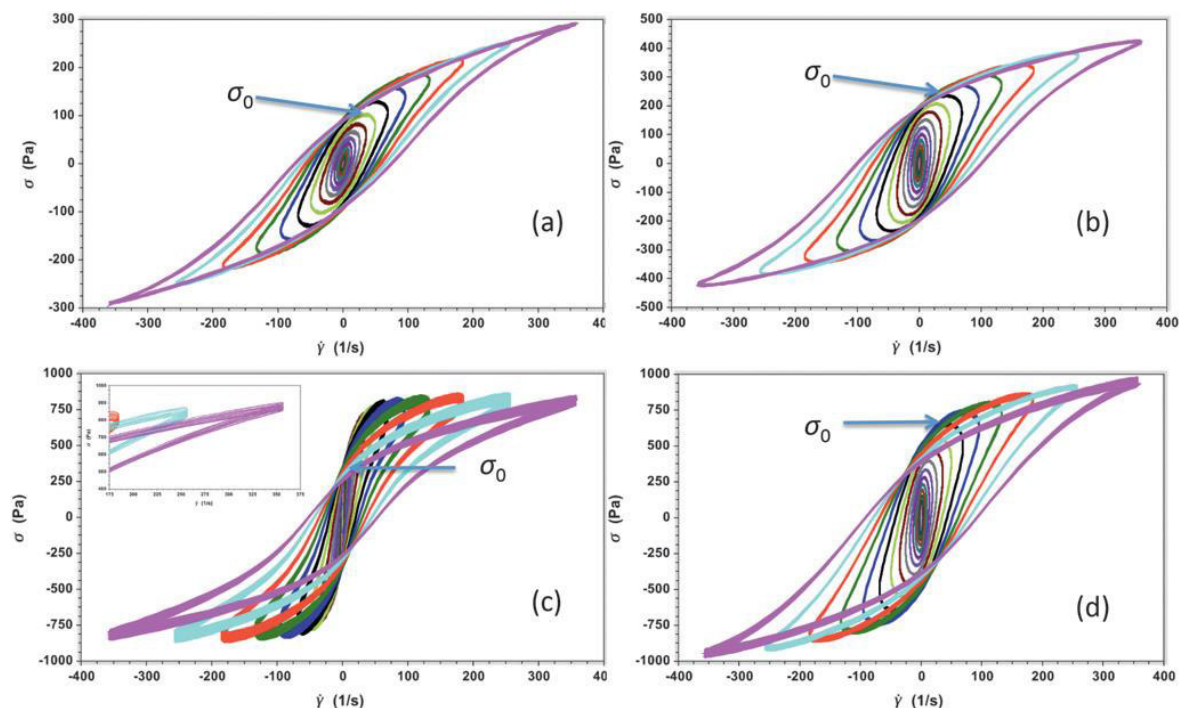
A tensão inicial de todos os produtos tende a ser reduzida com o aumento de temperatura. Porém, para o creme-manteiga essa variação foi menor, indicando que a consistência entre as camadas internas do material é determinante para sua estrutura.

A varredura de frequência com amplitude de 1% (dentro da região viscoelástica linear – LVR) apresentou $G' > G''$ em todas as amostras, indicando boa estabilidade das formulações. Porém, para o gel refrescante houve um aumento no valor de $\tan \delta$ conforme a frequência foi elevada, indicando que a microestrutura do material é dependente da frequência do estresse.

Geralmente as análises de cisalhamento oscilatório são realizadas utilizando pequena amplitude (SAOS, do inglês “Small Amplitude Oscillatory Shear”), com o objetivo de entender o comportamento do material em repouso e identificar o rompimento de sua microestrutura durante o início do escoamento. Na publicação 11, GILLECE et al. (2016) explora o cisalhamento oscilatório de grande amplitude (LAOS, do inglês “Large Amplitude Oscillatory Shear”) buscando entender o comportamento do cosmético durante sua aplicação

e também relacionar os resultados reológicos com a análise sensorial dos produtos. Foram utilizadas curvas de Lissajous neste estudo, sendo possível identificar e comparar diversas características do material. As curvas de Lissajous mostram a relação entre taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e tensão (σ) durante uma análise oscilatória. Como existe uma defasagem entre a aplicação da força e a resposta da tensão, padrões em forma de elipse são formados. A Figura 16 apresenta os principais resultados desta análise:

Figura 16 - Curvas Lissajous para (A) Gel protetor solar (B) Gel refrescante (C) Creme cushion (D) Creme-manteiga



Fonte: GILLECE et al., 2016

Por meio destes gráficos foi possível identificar, além da resposta de tensão em função da taxa de cisalhamento, a transição entre o comportamento elástico e viscoso, a existência de comportamento tixotrópico e relações com análises sensoriais. Observou-se que em baixas taxas de cisalhamento a curva tem aspecto elíptico, indicando que o comportamento é predominantemente elástico. Conforme a taxa de deformação é elevada, o comportamento viscoso passa a ser predominante, causando uma deformação na curva elíptica. Com relação à tixotropia, é possível afirmar que o creme *cushion* (C) e o creme-manteiga (D) apresentaram comportamento dependente do tempo, devido ao deslocamento das curvas com o decorrer da análise. Enquanto as curvas obtidas do gel protetor solar e do gel refrescante apenas se alongam conforme a taxa de deformação aumenta, o creme *cushion*

e o creme-manteiga apresentaram também um deslocamento que indica tixotropia. É possível também observar a queda de viscosidade do produto conforme a taxa de cisalhamento aumenta, através da rotação presente nas curvas. Essa rotação em sentido horário indica que a relação “ σ/γ ” diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Assim, pode-se inferir que a viscosidade (η) diminui, considerando que $\eta = \sigma/\gamma$.

Já a relação dos resultados reológicos com a análise sensorial foi verificada de várias formas. A tensão inicial por exemplo pode ser relacionada com a coesividade do material, representando o quanto os componentes da formulação tendem a permanecer unidos. A tensão máxima observada tem relação com a consistência do material. Essas relações foram observadas tanto quando comparadas com a análise de perfil de textura, realizada com o auxílio de equipamento específico, quanto com a análise sensorial, realizada por meio de testes em humanos.

5.2.3. APLICAÇÕES COMPLEMENTARES

Percebeu-se pela análise das publicações consideradas nesta revisão, que a reologia é bastante utilizada para: definir o comportamento do material como newtoniano, viscoelástico ou dilatante; verificar a existência de tensão inicial de escoamento; gerar dados que suportam outras análises de estabilidade como centrífuga, envelhecimento acelerado e tamanho de partícula. Porém observou-se que é possível relacionar de forma mais direta os resultados reológicos às características físico-químicas e sensoriais do material.

Na publicação 1 por exemplo, Sobisch e Lerche (2018) associam a estabilidade da formulação durante o teste de centrifugação à concentração de pectina, mas poderiam ter associado também aos parâmetros reológicos, fornecendo assim uma relação mais ampla aplicável a outras formulações que não contenham pectina.

Xiao, Xu e Zhu (2017) estudam na publicação 2 uma suspensão de nanocápsulas e identificaram que com baixas taxas de cisalhamento o material apresenta comportamento não-newtoniano, mas com cisalhamento elevado as nanocápsulas se rompem, as partículas se alongam conforme o fluxo e o comportamento passa a ser newtoniano. Um dado complementar que poderia ser obtido a partir deste estudo é a taxa de cisalhamento crítica que causa o rompimento das nanocápsulas.

Já Langasco et al. (2016) abordam no artigo 5 a formulação de géis utilizados como veículo em cosméticos que contém ácido salicílico (AS) como princípio ativo. Foi destacado

no texto que a viscosidade do gel influencia a retenção de AS na pele e que as formulações mais viscosas apresentaram viabilidade biológica (avaliação da toxicidade do produto) mais baixa, provavelmente devido à menor permeabilidade de oxigênio. Parâmetros reológicos poderiam contribuir para um melhor entendimento de ambos fenômenos envolvendo viscosidade.

Vlaev et al. (2013) abordam no artigo 10 a síntese de exopolissacarídios a partir de leveduras. Foi constatado que o índice de consistência (K) aumenta conforme a síntese avança e o índice de comportamento (n) diminui. Estes parâmetros poderiam ser utilizados para auxiliar o controle de processo, sendo indicadores da concentração de polissacarídios no reator.

6. CONCLUSÃO

A partir do estudo realizado neste trabalho foi possível verificar que estudos envolvendo reologia vem crescendo consistentemente em todo o mundo. Considerando especificamente o Brasil, temos um número expressivo de publicações envolvendo este tema, mas que ainda está muito aquém dos países que mais publicam. Entretanto, quando consideramos publicações que envolvem reologia e cosméticos o Brasil surge em posição de destaque, mostrando a importância deste setor no país e o grande potencial que o estudo reológico possui para auxiliar o desenvolvimento de novas formulações cosméticas.

Uma análise mais detalhada dos artigos encontrados utilizando os descritores específicos “rheology”, “cosmetics” e “non-newtonian” pode-se perceber que a reologia é bastante utilizada para identificar se o material tem comportamento newtoniano e como suporte para outras análises de estabilidade. No entanto, alguns artigos mostram que é possível utilizar a reologia em outras aplicações, como controle de processo através do acompanhamento de parâmetros reológicos e correlação com análise sensorial.

A reologia é uma ciência ampla, que pode ser utilizada de diversas maneiras para fornecer resultados mais completos e de forma mais rápida, relacionados principalmente à estabilidade e aceitação dos produtos no mercado. Novos estudos se mostram promissores para explorar todo o potencial desta nova área do conhecimento dentro do tema cosméticos.

A elaboração deste trabalho foi uma experiência enriquecedora para o autor, além de ter grande relevância para o meio acadêmico através da consolidação de informações relacionadas à aplicação de estudos reológicos à indústria de cosméticos. Desta forma, este trabalho poderá auxiliar o desenvolvimento de novos estudos e tecnologias que busquem aprimorar o processo produtivo, qualidade, estabilidade e resultados sensoriais de cosméticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIHPEC. **Panorama do Setor 2018.** Disponível em: <<https://abihpec.org.br/publicacao/panorama-do-setor-2018/>>. Acesso em: 3 out. 2018.

AHMED, G.; ARJMANDI TASH, O.; COOK, J.; TRYBALA, A.; STAROV, V. Biological applications of kinetics of wetting and spreading. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 249, p. 17–36, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.08.004>>.

AL-MALAH, K. I.; AZZAM, M. O. J. Carbomer Dispersions: A New Calibration Method for Quantifying Shear-Thinning and Shear-Thickening Effects. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 33, n. 9, p. 1274–1283, 2012.

ANALYTICS, C. **Web of Science.** Disponível em: <https://apps.webofknowledge.com/WOS_GeneralSearch_input.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&SID=5FeyeWFstC4E6fn6QAp&preferencesSaved=>>. Acesso em: 28 dez. 2019.

ANVISA. **Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos Séries Temáticas - Agência Nacional de Vigilância Sanitária.**

BONTORIM, G. Estudo De Estabilidade De Emulsão Cosmética Utilizando Reologia E Técnicas Convencionais De Análise. p. 57–65, 2009.

BRETAS, R. E. S.; SCURACHIO, C. H. Reometria de placas paralelas e cone-placa. In: **Técnicas de Caracterização de Polímeros.** p. 385–404.

CAPANEMA, L. X. L.; VELASCO, L. O. M.; FILHO, P. L. P.; NOGUTI, M. B. Panorama da indústria de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos. **BNDES Setorial**, v. 25, p. 131–156, 2007. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br/bibliotecadigital>>.

CASTRO, R. M. L. DE. **EMULSÃO : UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.** 2014. 2014.

CUNHA, A. P.; COSTA, F. C. A.; LEÃO, J. B.; TEODORO, L. L. I.; SOUZA, P. M. Manual de Diretrizes Indústria Cosmética Expediente. p. 1–44, 2010. Disponível em: <<http://www.crfgo.org.br/painel/geral/sistema/kcfinder/upload/files/manualdediretrizes.pdf>>.

DAHER, C. C.; FONTES, I. S.; DE OLIVEIRA RODRIGUES, R.; AZEVEDO DE BRITO DAMASCENO, G.; DOS SANTOS SOARES, D.; FLÁVIO SOARES ARAGÃO, C.; PAULA BARRETO GOMES, A.; FERRARI, M. Development of O/W emulsions containing euterpe oleracea extract and evaluation of photoprotective efficacy. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 50, n. 3, p. 639–652, 2014.

GABAS, A. L.; MENEZES, R. S.; TELIS-ROMERO, J. **Reologia na Indústria de Biocombustíveis**. 1ª ed.

GALLO-MOLINA, J. P.; RATKOVICH, N.; ÁLVAREZ, Ó. Multiscale Analysis of Water-in-Oil Emulsions: A Computational Fluid Dynamics Approach. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 27, p. 7757–7767, 2017.

GALLO, J. M. A. S. **AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO E DAS PROPRIEDADES SENSORIAIS DE MOLHOS COMERCIAIS PARA SALADA TRATADOS POR IRRADIAÇÃO**. 2013. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2013.

GIL, A. C. **Como Elaborar Projetos de Pesquisa**. 4ª Edição ed.

GILLECE, T.; MCMULLEN, R. L.; FARES, H.; SENAK, L.; OZKAN, S.; FOLTIS, L. Probing the textures of composite skin care formulations using large amplitude oscillatory shear. **Journal of Cosmetic Science**, v. 67, n. 3, p. 121–159, 2016.

ISAAC, V. L. B.; CEFALI, L. C.; CHIARI, B. G.; ALMEIDA, M. G. J.; RIBEIRO, H. M.; CORRÊA, M. A. Effect of Various Thickening Agents on the Rheological Properties of Oil-in-Water Emulsions Containing Nonionic Emulsifier. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 34, n. 6, p. 880–885, 2013.

LANGASCO, R.; SPADA, G.; TANRIVERDI, S. T.; RASSU, G.; GIUNCHEDI, P.; ÖZER, Ö.; GAVINI, E. Bio-based topical system for enhanced salicylic acid delivery: preparation and performance of gels. **Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 68, p. 999–1009, 2016.

MALVERN INSTRUMENTS. **Understanding Yield Stress Measurements Inform White Paper..**

MATHIAS, T. R. dos S.; ANDRADE, K. C. S.; ROSA, C. L. da S.; SILVA, B. A. Avaliação do comportamento reológico de diferentes iogurtes comerciais. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 16, n. 1, p. 12–20, 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1981-67232013000100002&lng=en&nrm=iso&tlng=pt%5Cnhttp://www.scielo.br/pdf/bjft/v16n1/aop_bjft_1811.pdf>.

MOHSIN, S.; AKHTAR, N.; MAHMOOD, T.; KHAN, H.; MUSTAFA, R. Formulation and stability of topical water in oil emulsion containing corn silk extract. **Tropical Journal of Pharmaceutical Research**, v. 15, n. 6, p. 1115–1121, 2016.

MUNSON, B. R. **Fundamentos da mecânica dos fluidos**. 1ª ed. São Paulo: Edgar Blücher, 2004.

PAAR, A. **Amplitude Sweeps**. Disponível em: <<https://wiki.anton-paar.com/en/amplitude-sweeps/>>. Acesso em: 28 nov. 2019.

PARK, E. K.; SONG, K. W. Rheological evaluation of petroleum jelly as a base material in ointment and cream formulations: Steady shear flow behavior. **Archives of Pharmacal Research**, v. 33, n. 1, p. 141–150, 2010.

RHEOTEC. Introduction to Rheology: Basics. **Viscometers**, v. 49, n. 035205, p. 1–49, 2007. Disponível em: <[http://www.dongjins.com/service/file/Introduction to rheology.pdf](http://www.dongjins.com/service/file/Introduction%20to%20rheology.pdf)>.

SCHRAMM, G.; MOTHÉ, C. G. **Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos**.

SHARMA, S. C.; SAKAI, K.; SAKAI, H.; ABE, M. Rheological behavior of polyoxyethylene phytosterol-polyoxyethylene cholesterol/tetraethylene glycol monododecyl ether/water systems. **Journal of Oleo Science**, v. 59, n. 9, p. 471–476, 2010.

SIERRA, A. G. **Reinício de escoamento de materiais viscoplásticos em um tubo**. 2011. d 2011. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/Busca_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=17893@1>.

SOBISCH, T.; LERCHE, D. Separation behaviour of particles in biopolymer solutions in dependence on centrifugal acceleration: Investigation of slow structuring processes in formulations. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 536, n. November 2016, p. 74–81, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.038>>.

SONG, K. W.; KIM, Y. S.; CHANG, G. S. Rheology of concentrated xanthan gum solutions: Steady shear flow behavior. **Fibers and Polymers**, v. 7, n. 2, p. 129–138, 2006.

TADROS, T. **Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions**. v. 108–109

TORRIERI, E. **Storage Stability: Shelf Life Testing**. 1. ed. [s.l.] Elsevier Ltd., 2015.

VERTCHENKO, L.; VERTCHENKO, L. Determinação da viscosidade por meio da velocidade terminal: uso da força de arrasto com termo quadrático na velocidade. v. 39, 2017.

VIANNA F., R. P. **Aplicação De Polissacarídeos Em Emulsão Cosmética**. 2009. Universidade Federal Do Paraná, 2009.

VLAEV, S.; RUSINOVA-VIDEVA, S.; PAVLOVA, K.; KUNCHEVA, M.; PANCHEV, I.; DOBREVA, S. Submerged culture process for biomass and exopolysaccharide production by Antarctic yeast: Some engineering considerations. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 97, n. 12, p. 5303–5313, 2013.

XIAO, Z.; XU, Z.; ZHU, G. Production and characterization of nanocapsules encapsulated linalool by ionic gelation method using chitosan as wall material. **Food Science and Technology**, v. 37, n. 4, p. 613–619, 2017.