

Utilização de Coproduto Derivado do Cacau como Ativo Antioxidante no Desenvolvimento de Sistemas Emulsionados

Use of Cocoa-Derivative Coproduct as an Antioxidant Active in the Development of Emulsified Systems

Rafael Miranda Carvalho dos Reis¹

Neila de Paula Pereira¹

¹Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, Brasil

Resumo

A proposta do uso da testa das amêndoas do *Theobroma cacao L.* (cacau) na elaboração de fitoprodutos vem para favorecer um grupo de consumidores que se preocupam com a segurança e a qualidade dos constituintes que compõem as fórmulas. Sendo assim, a utilização de coprodutos de baixo valor agregado e que possuem propriedades bioativas pode ter potencial de aproveitamento em insumos para a indústria cosmética, revelando aptidão para constituir formulações na qualidade de um fitocosmético. Durante a metodologia de obtenção do produto, foi produzido o extrato fluido hidroalcolólico da testa das amêndoas do cacau, seguido do desenvolvimento de sistemas emulsionados no qual o extrato foi incorporado. Por último, as emulsões na qualidade de produto final foram avaliadas quanto à estabilidade cosmética e à atividade antioxidante, a fim de vislumbrar um produto cosmético antissinais de envelhecimento que atende à demanda por produtos inovadores, sustentáveis e agregadores de valor a resíduos.

Palavras-chave: Antioxidante. *Theobroma cacao*. Fitocosméticos. Resíduos vegetais.

Abstract

The proposal to use the testa of *Theobroma cacao L.* (cocoa) almonds in the preparation of phytoproducts comes to favor the group of consumers who are concerned with the safety and quality of the constituents that make up their formulations. Therefore, the use of co-products with low added value and which have bioactive properties may have the potential to be used in inputs for the cosmetic industry, revealing the ability to constitute formulations with the quality of a phytocosmetic. During the methodology for obtaining the product, the hydroalcoholic fluid extract of cocoa bean testa was produced, followed by the development of emulsified formulations in which the extract was incorporated. Finally, the emulsions as a final product were evaluated for cosmetic stability and antioxidant activity, in order to envision an anti-aging cosmetic product that meets the demand for innovative, sustainable products that add value to waste.

Keywords: Antioxidant. *Theobroma cacao*. Phytocosmetics. Vegetable residues.

Área Tecnológica: Propriedade Intelectual e Desenvolvimento.



1 Introdução

O cacauieiro (*Theobroma cacao L.*) é uma árvore frutífera nativa da bacia amazônica na América do Sul e seu cultivo representa o principal meio de subsistência econômica para pequenos agricultores e proprietários de terras em diversos países. Tais como países produtores da África, América Central e América do Sul. Os grãos de cacau são a principal matéria-prima de interesse para a indústria de confeitaria de chocolate e, também, são utilizados na indústria cosmética ou farmacêutica, com crescente interesse nos últimos anos como fonte de compostos bioativos (OSÓRIO *et al.*, 2021).

O anseio por um estilo de vida mais saudável desencadeia a busca de terapias por meio do uso de produtos naturais. Essa realidade, formada a partir da conscientização dos problemas ambientais e dos riscos que eles causam para a manutenção da vida humana, fez com que as pessoas passassem a se preocupar não apenas com a saúde ambiental, mas com sua própria saúde (LYRIO, 2011).

Devido à presença de metabólitos secundários, como fenóis, ácidos fenólicos e flavonoides, o uso de extratos de várias espécies vegetais em formulações cosméticas é uma ótima alternativa no desenvolvimento tecnológico no âmbito desse segmento. Os componentes naturais possuem diversas atividades clínicas, como ação antioxidante, anti-inflamatória, antienvelhecimento e fotoprotetora. Tais ações justificam o uso desses componentes pela indústria cosmética, entretanto, são necessários estudos científicos que comprovem os efeitos benéficos deles quando aplicados em diferentes produtos cosméticos, buscando garantir a eficácia dos mesmos (BALOGH, 2011).

Os compostos fenólicos obtidos do cacau representam compostos bioativos por conta da capacidade antioxidante e suas possíveis implicações benéficas para a saúde humana. A constatação da presença de antioxidantes polifenólicos em sua constituição tem causado interesse crescente na utilização desse produto em preparações cosméticas (SIMÕES *et al.*, 2010). Nesse contexto, a testa das amêndoas do cacau, também conhecida por casca, pode ser uma fonte inovadora nas preparações farmacêuticas, vislumbrando fitocosméticos destinados ao antienvelhecimento, uma vez que possuem poucos trabalhos na literatura relacionados ao uso desse coproduto para essa finalidade.

As testas das amêndoas do cacau são separadas durante o processamento, após a etapa de torrefação, elas são consideradas um subproduto ou coprodutos de baixo valor comercial. Contudo, sabe-se que esse material e outros produtos derivados do cacau são ricos em compostos fenólicos bioativos. Uma aplicação para esse resíduo seria sua utilização como insumo para indústrias, visto que, com o tratamento adequado, esse material pode se tornar apto para a produção de extratos hidroalcoólicos e constituírem produtos antioxidantes.

2 Metodologia

Para atingir os objetivos propostos neste estudo, o processo metodológico foi planejado por meio de dados de pesquisa experimental e bibliográfica. Para facilitar ao leitor o entendimento, foi elaborado um resumo da dinâmica da metodologia aplicada neste trabalho e apresentado no Quadro 1.

Quadro 1 – Dinâmica da Metodologia

OBJETIVOS/DELIMITAÇÃO DO TEMA	INSTRUMENTO DE PESQUISA
Delimitação do tema	<p>O estudo está compreendido em quatro etapas: Na primeira etapa foi feito o levantamento bibliográfico de aproveitamento de resíduos do cacau em produtos de saúde, por meio da pesquisa em bases científicas como SCIELO, PUBMED, LILLACS, entre outras pertinentes, além das bases de busca patentárias tais como INIPI, WIPO e ORBIT, uma vez que se trata de uma proposta que contempla um produto potencialmente inovador para área dermocosmética. Foram encontradas duas patentes relacionadas à temática de aproveitamento de subprodutos do cacau para fins farmacêuticos e/ou cosméticos: BR 10 2020 011535 9 e BR 11 2020 021956 8, dos anos de 2020 e 2016 respectivamente. A segunda etapa está relacionada com a produção e caracterização do extrato fluido hidroalcoólico da testa das amêndoas do cacau. Na terceira etapa desenvolveu-se formulações emulsionadas contendo o extrato do cacau, as quais foram avaliadas quanto à estabilidade cosmética. Para a quarta etapa, foi realizado um teste do potencial antioxidante do referido extrato adicionado nas formulações, por meio da verificação da oxidação da hidroquinona também incorporada nelas.</p> <p>Estratégias de busca: Theobroma cacao AND Vegetable residues; Theobroma cacao AND Phytocosmetics OR cosmetics; "full use" AND Theobroma cacao;</p>
Objetivo	Desenvolver sistemas emulsionados contendo extrato fluido hidroalcoólico da testa das amêndoas do <i>Theobroma cacao</i> L. com finalidade antioxidante.

Fonte: Elaborado pelos autores deste artigo (2022)

2.1 Preparo do Extrato Hidroalcoólico

Para obtenção dos extratos, as testas das amêndoas do cacau (100g) foram submetidas aos processos de maceração e na sequência, por percolação, utilizando-se um percolador. Para a extração, utilizou-se como líquido extrator uma mistura de etanol e água, na proporção de 70:30, respectivamente. Após 96 horas de maceração, a percolação foi iniciada em uma velocidade de gotejamento de 1mL min⁻¹ até o esgotamento e obtenção dos extratos fluidos, ao final da extração, obteve-se 100ml de extrato hidroetanólico.

2.2 Determinação de Compostos Fenólicos

A análise colorimétrica de compostos fenólicos na amostra de extrato foi baseada nas reações de oxirredução, empregando o cloreto férrico (FeCl₃). O teor de compostos fenólicos totais foi investigado adicionando três gotas de uma solução de cloreto férrico a 5% em 0,1g do extrato. Em seguida, a coloração final da solução foi analisada, seguindo critérios de alteração na coloração. A alteração da coloração inicial da amostra representa resultado positivo para a presença de conteúdo fenólico, revelando o resultado positivo por meio do desenvolvimento de coloração azul ou verde azulada (MATOS, 2009; SIMÕES *et al.*, 2010).

2.3 Desenvolvimento das Emulsões

A emulsão é a base cosmética mais utilizada no desenvolvimento de cosméticos em função da sua boa compatibilidade com a pele e consistência variada, isso porque é capaz de privilegiar

a ação do ativo em um veículo de aceitação pelo consumidor (TADROS, 2013; RODRIGUES, 2016). Podem ser do tipo A\O ou O\A expressando, respectivamente, a fase aquosa dispersa na oleosa e a oleosa na aquosa, sendo esta última a mais aplicada no desenvolvimento de produtos cosméticos. Em ambas as fases, pode-se estar contido um agente emulsificante, que estabilizará a emulsão. Dessa forma, a fase oleosa de sistemas emulsionados é que direciona o sensorial do produto e deve ser elaborada com insumos que tenham baixa viscosidade e peso molecular que a torne menos oclusiva. O método tradicional de emulsificação descrito na Farmacopeia Brasileira (ANVISA, 2010) é o método a quente, no qual as fases oleosa e aquosa são aquecidas a mesma temperatura, vertida uma sobre a outra formando um sistema homogêneo a olho nu sob o aspecto de um creme ou loção. Entretanto, os componentes envolvidos no processo de emulsificação podem ser preservados de termodegradações, visto que seus atributos enquanto promotores da absorção cutânea de ativos devem ser mantidos, pois são capazes de transportar os agentes terapêuticos dada sua alta compatibilidade com a pele (SILVA *et al.*, 2023). Optou-se nas tecnologias de emulsificação aplicadas também por formular esses sistemas a frio com bases autoemulsionantes capazes de gerar produtos cosméticos, sob a forma de cremes, eficazes e seguros para a proposta antioxidante em questão.

2.3.1 Emulsões a Frio

No método de emulsificação a frio, foram utilizados dois grupos de bases autoemulsionantes: base Gelaid CPE CF® e Hostacerin SAF® adicionadas com água qsp até a formação de um sistema emulsionado branco e homogêneo por meio de agitação mecânica. Por último, o extrato da testa das amêndoas do cacau foi incorporado nos sistemas na proporção de 1,5% do quantitativo obtido modificando a cor do sistema emulsionado.

2.3.2 Emulsões a Quente

No método a quente de emulsificação, primordialmente foram classificados os componentes de fase aquosa e oleosa, alojando-os em recipientes distintos. A base emulsionante, o óleo vegetal, o conservante microbiológico de fase oleosa (propil-parabeno) foram colocados em um béquer, compondo, assim, a fase oleosa. Para a fase aquosa, foram utilizados glicerina, o conservante de fase aquosa (metil-parabeno), o sequestrante de íons (EDTA sódico) e a água destilada. Para o desenvolvimento da formulação, foi aquecido o recipiente contendo a fase aquosa em cerca de 55 °C. A partir disso, o recipiente contendo a fase oleosa também foi levado ao aquecimento. Quando ambas as fases alcançaram a faixa de 75 °C ± 5 °C, a fase oleosa foi vertida sob a fase aquosa, que sob agitação de 400 rpm e resfriamento para temperatura ambiente, verificou-se a formação de um sistema emulsionado homogêneo, branco e liso do tipo creme. Após resfriamento do sistema, o extrato da testa das amêndoas do cacau foi incorporado na proporção de 1,5% do quantitativo obtido modificando a coloração original do creme.

2.3.3 Caracterização Organoléptica

As emulsões pós-preparo foram submetidas à análise organoléptica que é um conjunto de procedimentos utilizados para avaliar as características de um produto que podem ser detectadas

por meio dos sentidos. Esses procedimentos determinam os parâmetros de aceitação do produto pelo consumidor (ANVISA, 2004). Foram avaliados aspecto, cor, odor e sensação ao tato das formulações preparadas. O aspecto e a cor foram avaliados visualmente, o odor diretamente pelo olfato e a sensação ao tato pelo contato direto sobre a pele.

2.3.4 Espalhabilidade *in vitro*

A determinação da espalhabilidade da amostra foi realizada pós preparo com reavaliações até 60 dias, a partir da leitura dos diâmetros abrangidos pela amostra em um sistema formado por uma placa molde circular de vidro com orifício central, sobre uma placa suporte de vidro posicionada sobre uma escala milimetrada (BORGHETTI; KNORST, 2006). Para determinação da espalhabilidade, foi utilizada uma placa suporte de vidro (20cm x 20cm) posicionada sobre uma folha de papel milimetrado. Foram adicionados 1g de cada formulação sobre a superfície da placa que, em seguida, recebeu uma outra placa de vidro de peso já determinado, fazendo com que a amostra se espalhasse na primeira placa de vidro. Depois de 1 minuto, foi calculada a superfície abrangida pela amostra, por meio da medição do diâmetro em duas posições opostas (vertical e horizontal), com auxílio da escala do papel milimetrado e com posterior cálculo do diâmetro médio. Esse procedimento foi repetido, acrescentando-se novas placas com aumento gradual de peso, após cada intervalo de tempo, registrando-se a cada determinação a superfície abrangida pela amostra e o peso da placa. No total, foram sete placas com pesos determinados.

O procedimento foi realizado em duplicata, e a Eimax (Espalhabilidade Máxima da amostra), determinada a 25 °C, foi calculada pela equação a seguir:

$$Eimax = \frac{d^2 \pi}{4}$$

Onde: Eimax: Espalhabilidade Máxima da amostra para um determinado peso i (mm²)

d: Diâmetro médio (mm)

π : 3,14

Em seguida, foi feito o cálculo de média aritmética dos valores de Eimax da duplicata.

2.3.5 Testes de Estabilidade Físico-Química das Emulsões

Para a avaliação da estabilidade físico-química, foram realizados testes de avaliação de acidez e da densidade relativa das formulações e, sobretudo, os testes de estabilidade preliminar e acelerada, descritos no Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2004).

2.3.5.1 Determinação do pH

A faixa da acidez do extrato etanólico elaborado com a testa das amêndoas do cacau e das emulsões na qualidade de produto final foram determinadas por meio das tiras teste de pH 0-14 MQuant® Merck. Após esse procedimento um pHmêtro portátil foi calibrado com tampão fosfato e introduzido numa solução aquosa do extrato previamente preparada para determinação do valor do pH.

2.3.5.2 Densidade Relativa

A determinação da densidade das emulsões foi realizada em picnômetro de 10mL, acoplado com termômetro, previamente pesado e vazio, para determinação da massa do picnômetro vazio (MPv). A amostra foi inserida no picnômetro na temperatura de 25 °C, quando, então, o picnômetro foi pesado para determinação da massa do picnômetro com a amostra (MPa). A diferença entre a massa do picnômetro com a amostra e do picnômetro vazio é a massa da amostra. A relação entre a massa da amostra e a massa da água, ambas a 25 °C, representa a densidade específica da amostra ensaiada (ANVISA, 2010).

2.3.5.3 Ensaios para estabilidade preliminar e acelerada

Os testes de estabilidade devem fornecer informações sobre o comportamento cosmético, no menor tempo possível, para tanto, as amostras devem ser armazenadas em condições que aceleram mudanças passíveis de acontecer durante a validade do produto (ANVISA, 2004). O estudo com os ensaios para a estabilidade acelerada foi realizado durante 45 dias após o teste de estabilidade preliminar (15 dias), totalizando dois meses de estudo. Durante esse período, foi inserida a determinação de parâmetros físico-químicos (pH e densidade relativa). As análises foram feitas nos tempos 0 (pós-preparo), 7, 15, 30 e 60 dias.

2.3.5.4 Teste de Centrifugação

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) considera que o teste de centrifugação é um ensaio que serve como triagem, sendo uma ferramenta útil para selecionar as que serão submetidas ao teste de estabilidade acelerada (ANVISA, 2004).

Aproximadamente cinco gramas (5,0g) de cada amostra de emulsão foram pesadas e acondicionadas em tubos de fundo cônico graduado, em seguida, foram submetidas à centrifugação a três ciclos de 3000 rpm, durante 30 minutos cada ciclo (ANVISA, 2004).

2.3.5.5 Estresse Térmico

Cerca de 30 gramas (30g) das amostras foram acondicionadas em béqueres de vidro e submetidas ao aquecimento em banho termostatizado, cuja temperatura variou de 40 a 80 °C, em intervalos de 10 °C, mantidos por 30 minutos em cada temperatura. As amostras foram analisadas quanto às modificações nas características organolépticas após o final do teste, empregando-se a seguinte nomenclatura para qualificá-las: N=Normal, sem alterações; LM=Levemente Modificada, leve tendência de separação das fases, craquelar ou liquefazer; M=Modificada, forte tendência de separação das fases, craquelar ou liquefazer (AZZINI, 1999; FERRARI, 2002).

2.3.6 Teste de Oxidação da Hidroquinona

O ensaio de oxidação da hidroquinona é o teste colorimétrico no qual a coloração do sistema emulsionado foi avaliada nos tempos T0, T7, T15, T30 e T60. A mudança na coloração foi caracterizada como: N=Normal, sem alterações; LM=Levemente Modificada; M=Modificada; IM=Intensamente Modificada. Para o teste, foi selecionada uma das quatro bases cosméticas

que foram submetidas aos testes de estabilidade (Lanette N®). Em seguida, elas foram acondicionadas em potes revestidos internamente com material de alumínio, a fim de protegê-las da interferência da luz ambiente. As amostras foram divididas em: C (controle, amostra tradicionalmente formulada com a base cosmética Lanette N®), uma amostra A (amostra contendo hidroquinona e o extrato hidroalcoólico da testa das amêndoas do cacau; uma amostra PP (padrão positivo, amostra contendo hidroquinona e o antioxidante sintético metabissulfito) e uma amostra PN (padrão negativo, amostra contendo hidroquinona, sem adição de antioxidantes).

3 Resultados e Discussão

Os resultados obtidos referem-se às características observadas e discutidas para todos os produtos obtidos no desenvolvimento das emulsões propostas, ou seja, formulações inovadoras nas quais o extrato das testas das amêndoas do cacau, na qualidade de um insumo com atividade antioxidante, foi incorporado.

3.1 Preparo do Extrato Hidroalcoólico

Durante o processo de maceração, o material vegetal foi deixado em contato com um volume predeterminado na mistura hidroetanólica na qualidade de solvente extrator, fazendo com que os sólidos solúveis presentes na testa das amêndoas do cacau se distribuíssem de forma uniforme por meio de todo o líquido. Diferente da maceração, a percolação é uma operação dinâmica utilizada para extração de substâncias ativas, na qual a velocidade de gotejamento do extrato deve ser monitorada até a obtenção do volume total, realizando o esgotamento da matéria-prima. Esses dois métodos foram escolhidos para se obter um maior rendimento de produto (extrato). Logo, efetuou-se uma maceração prévia seguida da percolação.

O procedimento de maceração durou 98 horas, e a percolação teve duração de 11 horas e 15 minutos. Após os procedimentos de extração, foi obtido um total de 392ml de extrato fluido hidroalcoólico. O solvente composto de água e etanol se mostrou um bom extrator do material subproduto do cacau, apesar das características químicas do álcool que geralmente prejudicam o rendimento da extração.

Por meio da leitura do pH, foi possível determinar valores em torno de cinco, esses valores ácidos obtidos indicam a extração de compostos que levam a diminuição do pH, provavelmente pela presença de ácidos carboxílicos como ácidos graxos, além do cacau brasileiro apresentar características ácidas. Para evitar interferência de fatores externos nas propriedades físico-químicas do extrato, este foi armazenado em frasco de vidro âmbar e protegido da luz. O extrato demonstrou estabilidade nas leituras de pH seguintes, permanecendo em faixas constantes, em torno de cinco.

3.2 Determinação de Compostos Fenólicos

A determinação de compostos fenólicos foi revelada por meio da mudança de coloração do extrato, após a adição do cloreto férrico. Quando comparada com a amostra-teste de referências contendo água destilada e o reagente de cloreto férrico, foi possível observar o aparecimento de uma coloração esverdeada no tubo contendo o extrato, o que revela a presença de constituintes

de características fenólicas, compostos estes que são bem conhecidos por possuírem atividade antioxidantes em produtos farmacêuticos e cosméticos.

3.3 Desenvolvimento das Emulsões

Após a preparação dos sistemas emulsionados, foram obtidos quatro grupos de amostras de características distintas, quanto ao método de formulação e quanto ao caráter químico. A partir da disponibilidade de bases cosméticas, para este trabalho, foram usadas bases de emulsões de caráter iônico, representado pelas bases aniônicas do tipo Lanette N® (álcool cetosteárico e cetil estearil sulfato de sódio), para processo a quente, e Hostacerin SAF®, para processo a frio. Para as emulsões de caráter não iônico, foram usadas bases do tipo Crodabase CR2®, a quente, e um complexo siliconado de caráter misto, Gelaid CPE CF®, a frio. Numa análise macroscópica e da textura das formulações, percebeu-se que as amostras de Lanette N® e Hostacerin SAF® se mostraram homogêneas, cremosas, porém finas e dotadas de fluidez, o que pode agradar a um público que opta por cosméticos com sensação de emoliência, porém leve ao toque e ao espalhamento. Ao passo que as amostras de Gelaid CPE CF® e Crodabase CR® se mostraram homogêneas, porém menos cremosas e mais espessas semelhantes a emulgéis, adquirindo uma sensação menos fluida, porém com umectância durante a aplicação na pele. As referidas características mencionadas se justificam pelo fato de os sistemas emulsionados desenvolvidos possuírem composição química distintas e métodos de formulação diferentes. Logo, as amostras demonstraram características macroscópicas peculiares quanto à coloração, textura e sensação.

A utilização de diferentes bases cosméticas foi idealizada a fim de se identificar a que tivesse compatibilidade química adequada com o extrato, demonstrando ser a melhor alternativa para o desenvolvimento de um produto com uma boa *performance* cosmética e boa aceitação por parte dos consumidores. A Figura 1 ilustra os aspectos dos sistemas emulsionados. Destaca-se que todas as amostras foram analisadas durante 60 dias de estudo, sendo que as amostras dos quatro grupos que foram submetidas a condições de temperatura ambiente não adquiriram sinais de instabilidade do ponto de vista macroscópico, como separação de fases, precipitação ou turvação.

Figura 1 – Emulsões pós-preparo com extrato fluido da testa das amêndoas do cacau incorporado



Nota: A imagem traz as amostras formuladas com as diferentes bases cosméticas: Gelaid CPE CF®; Hostacerin SAF®; Crodabase CR2; Lanette N®, respectivamente.

Fonte: Dados da pesquisa (2022)

3.3.1 Caracterização Organoléptica

Segundo o Guia de Estabilidade para produtos Cosméticos da Anvisa (2004), as propriedades organolépticas determinam os parâmetros de aceitação do produto pelo consumidor, por isso, são avaliados cor e odor nos produtos. Na avaliação dos aspectos, foram definidas quais as características desejáveis para o produto na qualidade final. Entre as características organolépticas, as qualidades desejáveis foram homogeneidade, brilho e maciez. Entre as inadequações aceitáveis e as graves, se incluem: para homogeneidade, a inadequação séria é o produto se apresentar heterogêneo; para o brilho, a inadequação aceitável é pouco brilho e a inadequação séria é o opaco; para a maciez, a inadequação séria é a emulsão demonstrar um aspecto fibroso. Todas as amostras se mostraram com aspectos desejáveis e passíveis de aceitação cosmética. A Tabela 1 demonstra as características organolépticas das formulações logo após o preparo (tempo 0) que se mostram adequadas.

Tabela 1 – Características Organolépticas de produtos emulsionados

FORMULAÇÃO	ASPECTO	COR	ODOR	SENSAÇÃO AO TATO
Lanette N®	Homogêneo Brilhante Macio	Branco Amarelado	Característico	Fino
Crodabase ®	Homogêneo Brilhante Macio	Branco Leitoso	Característico	Fino
Hostacerin SAF ®	Homogêneo Brilhante Macio	Branco Amarelado	Característico	Fino
Gelaid CPE CF®	Homogêneo Brilhante Macio	Amarelo Translúcido	Característico	Grosso

Fonte: Elaborada pelos autores deste artigo (2022)

3.3.2 Espalhabilidade *in vitro*

Apesar de apresentarem variedade no perfil de espalhabilidade, foram evidenciados valores crescentes de Eimax para todas as amostras, resultado que se encontra em consonância com o encontrado nos estudos de Borghetti e Knorst (2006). A Tabela 2 mostra o espalhamento encontrado para as formulações durante os 60 dias de estudo, iniciando-se no pós-preparo. É possível perceber a alta capacidade de espalhamento formulação com Crodabase® quando comparada às demais formulações, o que demonstra que sua *performance* cosmética é superior. Os valores de Eimax demonstrado na tabela são o resultado da média aritmética entre os valores Eimax da duplicata realizada.

Tabela 2 – Determinação da Espalhabilidade máxima (Ei máx) das formulações durante 60 dias

Formulação	Eimax pós-preparo (mm ²)	Eimax T7 (mm ²)	Eimax T15 (mm ²)	Eimax T30 (mm ²)	Eimax T60 (mm ²)
Lanette N®	2061,85	2931,65	3310,34	3445,29	3489,74
Crodabase ®	2770,10	3009,32	3431,71	3490,34	3531,42
Hostacerin SAF ®	3469,64	3684,78	3841,57	3941,56	4105,48
Gelaid CPE CF®	2687,01	2795,20	3029,98	3289,87	3400,99

Fonte: Elaborada pelos autores deste artigo (2022)

3.3.3 Testes de Estabilidade Cosmética

Para se avaliar a estabilidade sob diferentes condições às quais o produto poderá estar vulnerável em sua vida útil, as amostras foram submetidas aos ensaios de estabilidade preliminar, TEP, (15 dias de duração) e de estabilidade acelerada (60 dias de duração). O primeiro fornece informações sobre o comportamento cosmético, no menor tempo possível, para tanto, as amostras devem ser armazenadas em condições que aceleram mudanças passíveis de acontecer durante a validade do produto (ANVISA, 2004). Para se avaliar a estabilidade, as amostras em temperatura ambiente foram submetidas ao teste de estabilidade preliminar (15 dias de duração) e seguiu para o teste de estabilidade acelerada (45 dias de duração).

Já o segundo, Teste de Estabilidade Acelerada (TEA), tem como objetivo fornecer dados para prever a estabilidade do produto, tempo de vida útil e compatibilidade da formulação com o material de acondicionamento (ANVISA, 2004).

3.3.3.1 Estresse Térmico

A temperatura atua indiretamente na estabilidade da emulsão por alterar a tensão interfacial, a adsorção de proteínas ou emulsificantes e a viscosidade. Devido à tensão interfacial e à viscosidade diminuírem com o aumento da temperatura, torna-se favorável a formação da emulsão, entretanto, o modo como a temperatura aumenta ou diminui pode causar a coagulação das partículas, desestabilizando a emulsão (CHEN; TAO, 2004). No teste de estresse térmico, são empregadas condições extremas de temperatura com o objetivo de acelerar possíveis reações entre seus componentes e o surgimento de sinais que devem ser observados e analisados conforme se apresentam as características específicas de cada tipo de produto. No estresse térmico em temperaturas crescentes, as amostras demonstraram sinais leves de instabilidade a partir de 70 °C, exceto a amostra com a base Gelaid CPE CF®, que demonstrou sensibilidade térmica em 60 °C. Na Tabela 3, é possível observar o comportamento das amostras (emulsões) nas temperaturas indicadas, submetidas em banho-maria. De modo geral, as amostras se mostraram estáveis em temperaturas mais baixas, mantendo a estabilidade durante 60 dias em temperatura de geladeira (5 ± 2°C). Já o estresse causado pela mudança brusca de temperatura ambiente e temperatura da geladeira provocou leve sinais de instabilidades na amostra com a base Gelaid CPE CF® no quinto ciclo gelo-degelo e no sexto para as demais amostras. Nas Tabelas 4 e 5 são demonstrados, respectivamente, os perfis de modificação das características organolépticas

das amostras que foram submetidas durante 60 dias ao estresse térmico em geladeira (Temperatura = $5 \pm 2^\circ\text{C}$) e aos ciclos de gelo-degelo (24 horas em temperatura ambiente, 24 horas $T = 5 \pm 2^\circ\text{C}$) durante seis ciclos.

Tabela 3 – Estresse Térmico em banho-maria das emulsões

FORMULAÇÃO	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
Lanette N®	N	N	N	LM	M
Crodabase ®	N	N	N	LM	LM
Hostacerin SAF ®	N	N	N	LM	M
Gelaid CPE CF®	N	N	LM	M	M

Nota: N: não modificado; LM: levemente modificado; M: modificado; IM: intensamente modificado.

Fonte: Elaborada pelos autores deste artigo (2022)

Tabela 4 – Estresse Térmico em Geladeira ($T = 5 \pm 2^\circ\text{C}$) das emulsões

FORMULAÇÃO	T0	T7	T15	T30	T60
Lanette N®	N	N	N	N	N
Crodabase ®	N	N	N	N	N
Hostacerin SAF ®	N	N	N	N	N
Gelaid CPE CF®	N	N	N	N	N

Nota: N: não modificado; LM: levemente modificado; M: modificado; IM: intensamente modificado.

Fonte: Elaborada pelos autores deste artigo (2022)

Tabela 5 – Estresse Térmico Ciclo gelo-degela (24 horas em temperatura ambiente, 24 horas $T = 5 \pm 2^\circ\text{C}$)

FORMULAÇÃO	1° CICLO	2° CICLO	3° CICLO	4° CICLO	5° CICLO	6° CICLO
Lanette N®	N	N	N	N	N	LM
Crodabase ®	N	N	N	N	N	N
Hostacerin SAF ®	N	N	N	N	N	LM
Gelaid CPE CF®	N	N	N	N	LM	LM

Nota: N: não modificado; LM: levemente modificado; M: modificado; IM: intensamente modificado.

Fonte: Elaborada pelos autores deste artigo (2022)

3.3.3.2 Teste de Centrifugação

Antes de iniciar os Estudos de Estabilidade, recomenda-se submeter o produto ao teste de centrifugação. O produto deve permanecer estável e qualquer sinal de instabilidade indica a necessidade de reformulação. O teste de centrifugação produz estresse na amostra simulando um aumento na força de gravidade, aumentando a mobilidade das partículas e antecipando possíveis instabilidades. Estas poderão ser observadas na forma de precipitação, separação de fases, formação de *caking*, coalescência, entre outras. Das quatro amostras, apenas a amostra com a base Gelaid PE CF® demonstrou sinais de instabilidade, notada por meio da separação de fases, as demais amostras se mostraram estáveis após os ciclos de centrifugação. Sendo assim, foi possível observar que para esse teste, a amostra de Gelaid PE CF® tem estabilidade inferior quando comparada com as demais amostras.

3.3.3.3 Teste de Estabilidade Preliminar (TEP)

As amostras que foram armazenadas em temperatura ambiente se mostraram estáveis, sem variações de pH e com valores de densidade relativa aceitáveis, durante os primeiros 15 dias após formulação, como pode ser observado nas Tabelas 5 e 6. A baixa variação dos parâmetros físico-químicos em questão (pH e densidade relativa) revela boa estabilidade entre os constituintes da formulação.

3.3.3.4 Teste de Estabilidade Acelerada (TEA)

Passados os 15 dias do teste de estabilidade preliminar, as amostras foram avaliadas sob a perspectiva do teste de estabilidade acelerada em 45 dias de estudo. Por meio da análise da Tabela 5, é possível avaliar que os valores de pH durante o estudo de estabilidade acelerada foram modificados para as amostras, tornando-se mais básico, exceto a amostra de Crodabase que permaneceu em valor de pH 5.

O pH ideal de uma formulação deve ser padronizado segundo o pH de estabilidade dos constituintes ativos utilizados e o de tolerância para produtos cutâneos, que não devem atingir o pH básico, bem como devem evitar possíveis degradações dos componentes que podem levar ao desencadeamento de processos alérgicos durante a aplicação (SOUZA; CAMPOS; PACKER, 2013). Levando em consideração que o pH do extrato e o pH das formulações sem o extrato tiveram faixas em torno de cinco, é possível observar que o pH das amostras de Crodabase® se manteve dentro da faixa de estabilidade dos constituintes, mantendo o valor de cinco até o final do estudo. por meio dos dados observados na Tabela 6, nota-se que houve uma baixa variação nos valores de densidade. Dessa forma, no parâmetro em análise, provavelmente não ocorreu reações no produto que levassem a grandes modificações na sua densidade, demonstrando estabilidade.

3.3.3.5 Determinação do pH

O pH das formulações pós-preparo e sem adição do extrato ficou em torno de cinco para todas as formulações, demonstrado por meio do perfil de coloração da fita pH 0-14 MQuant® Merck. A Tabela 6 mostra os valores de pH das formulações ao longo de 60 dias das amostras que foram acondicionadas em temperatura ambiente, esse parâmetro físico-químico, segundo o Guia de Estabilidade para Cosméticos da Anvisa (2004), pode indicar incompatibilidade química que influencia a estabilidade dos ingredientes da formulação, eficácia e segurança do produto. A determinação desse parâmetro foi feita por meio de fitas de pH, revelando um valor aproximado.

Tabela 6 – Determinação do pH durante 60 dias das amostras que foram acondicionadas em temperatura ambiente

FORMULAÇÃO	pH T0	pH T7	pH T15	pH T30	pH T60
Lanette N®	5	5	5	6	6
Crodabase ®	5	5	5	5	5
Hostacerin SAF ®	5	5	5	5	6
Gelaid CPE CF®	5	5	5	6	6

Fonte: Elaborada pelos autores deste artigo (2022)

3.3.3.6 Densidade Relativa

A densidade relativa é a relação entre a densidade absoluta da amostra e a densidade absoluta de uma substância usada como padrão. Quando a água é utilizada como substância padrão, a densidade determinada é a densidade específica (BRASIL, 2007). O valor de densidade das amostras sem a adição do extrato foram: Lanette N® 0,9200; Crodabase® 0,9797; Hostacerin SAF® 0,8989 e Gelaid CPE CF® 1,0505.

A Tabela 7 mostra os valores de densidade em g/ml das amostras que foram acondicionadas em temperatura ambiente durante os 60 dias de estudo.

Tabela 7 – Densidade relativa em g/ml durante os 60 dias de estudo

FORMULAÇÃO	T0	T7	T15	T30	T60
Lanette N®	0,9275	0,9320	0,9330	0,9401	0,9400
Crodabase ®	0,9896	0,9904	0,9899	0,9910	1,0040
Hostacerin SAF ®	0,9001	0,8701	0,8401	0,8009	0,8040
Gelaid CPE CF®	1,0508	1,1002	1,2002	1,1997	1,2102

Fonte: Elaborada pelos autores deste artigo (2022)

3.4 Teste de Oxidação da Hidroquinona

O teste de oxidação da hidroquinona é o teste simples baseado em reações de oxidação que pode ser aplicado em produtos cosméticos a fim de caracterizar o potencial de um ativo frente à oxidação da hidroquinona, o resultado do teste é revelado por meio da manutenção ou da mudança da coloração das amostras. A Tabela 8 mostra o comportamento organoléptico, principalmente do padrão de coloração que amostras foram adquirindo, frente ao teste de oxidação da hidroquinona, durante os 60 dias de estudo. Nela, é possível observar que o processo de oxidação modifica as características de estabilidade do produto cosmético, o que pode representar um problema no perfil de qualidade e segurança do produto final, bem como uma barreira na aceitação do produto pelo consumidor.

Tabela 8 – Perfil de modificação das amostras frente ao teste de oxidação da hidroquinona

FORMULAÇÃO	T0	T7	T15	T30	T60
Padrão Positivo	N	LM	LM	M	M
Padrão Negativa	N	M	IM	IM	IM
Amostra	N	LM	LM	M	M
Controle	N	N	N	N	N

Nota: N: não modificado; LM: levemente modificado; M: modificado; IM: intensamente modificado.

Fonte: Elaborada pelos autores deste artigo (2022)

No decorrer dos 60 dias de estudo, foi possível observar mudanças na coloração das amostras, decorrentes do processo de oxidação. A amostra identificada com PN (padrão negativo), na qual consta com a adição da hidroquinona e nenhum antioxidante, sofreu uma intensa oxidação, caracterizada pelo escurecimento da emulsão. A amostra PP (padrão positivo) formulada com a adição da hidroquinona e do antioxidante sintético metabissulfito e a amostra contendo a hidroquinona e o extrato das cascas das amêndoas do cacau apresentaram o mesmo comportamento em termos de coloração, sendo que amostra contendo o extrato permaneceu com a mesma consistência comparada com o início do estudo, já a amostra contendo o antioxidante metabissulfito adquiriu uma consistência um pouco mais fluida quando comparada ao seu pós-preparo. Apesar de ser um teste simples, foi possível visualizar a ação do extrato fluido hidroetanólico da testa das amêndoas do cacau frente à oxidação promovida pela hidroquinona no produto em sua qualidade final.

4 Considerações Finais

No âmbito de pesquisas que tratam do aproveitamento de resíduos de processos agroindustriais, o *Theobroma cacao* L. (cacau), por meio dos seus derivados, vem sendo uma das fontes de matérias-primas vegetais de grande potencial para o uso na tecnologia farmacêutica e cosmética. Esses resíduos são ricos em moléculas com atividade antioxidante, podendo ser reaproveitados nas indústrias. Contudo, o reaproveitamento depende da obtenção de um material concentrado e com boas características físico-químicas. Nessa premissa, o aproveitamento da testa das amêndoas do cacau, desprezadas após a torrefação das sementes, por meio da obtenção de extratos fluidos hidroalcoólicos, podem prover um produto com boas características organolépticas, capazes de promover atividades antioxidantes a fim de evitar reações químicas como oxidações e hidrólises em produtos líquidos, semissólidos e até mesmo sólidos. Dessa forma, o produto aqui obtido está concatenado ao desenvolvimento sustentável de produtos inovadores norteados pelas interdisciplinaridades tecnológicas entre as Ciências Agrárias, Farmacêuticas e de Alimentos.

5 Perspectivas Futuras

Norteados pelo alto consumo mundial de chocolate, as testas das amêndoas são resíduos acumulados nas indústrias do referido alimento, dessa forma, tratar o resíduo gerado torna-se um planejamento responsável e sustentável. O projeto vislumbra a obtenção de produtos cos-

méticos e farmacêuticos com integridade química, bem como promover a biofuncionalidade antioxidante e, conseqüentemente, contribuir com a saúde e o bem-estar dos consumidores. Adicionalmente, a inovação proveniente do desenvolvimento da nova tecnologia apresentada permitirá a formação de mão de obra qualificada. Outrossim, esses novos trabalhadores poderão ocupar posições de trabalho dentro de um planejamento racional socioeconômico, atrelado ao crescimento da infraestrutura industrial do Estado da Bahia. Logo, a presente proposta vem ao encontro da demanda por novos produtos sustentáveis e agregadores de valor a resíduos com perspectiva de adesão à economia circular.

Referências

- ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Guia de estabilidade de Produtos Cosméticos**. Brasília, DF: Anvisa, 2004.
- ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Farmacopéia Brasileira**. 5. ed. Brasília, DF: Anvisa, 2010. v. 1.
- AZZINI, R. G. **Desenvolvimento e avaliação *in vitro* e *in vivo* de emulsões contendo óleo de canola e ácidos carboxílicos**. São Paulo, 1999. 169p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
- BALOGH, T. S. **Uso cosmético de extratos glicólicos: avaliação da atividade antioxidante, estudo da estabilidade e potencial fotoprotetor**. 2011. 244f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Fármaco e Medicamentos, Área de Produção e Controle Farmacêuticos, Universidade de São Paulo, 2011.
- BORGHETTI, G. S.; KNORST, M. T. Desenvolvimento e avaliação da estabilidade física de loções O/A contendo filtros solares. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, [s.l.], v. 42, n. 4, p. 531-537, 2006.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). **Gerência Geral de cosméticos: guia de controle de qualidade de produtos cosméticos**. Brasília, DF: Anvisa, 2007.
- CHEN, G.; TAO, D. An experimental study of stability of oil - water emulsion. **Fuel Processing Technology**, [s.l.], v. 86, p. 499-508, 2004.
- FERRARI, M. **Desenvolvimento e avaliação da eficácia fotoprotetora de emulsões múltiplas contendo metoxicinamato de etilexila e óleo de andiroba (*Carapa guyanensis*)**. 2002. 142p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2002.
- SILVA, A. R. *et al.* **Preparation and sensory evaluation of gels based on silicone copolymers/ acrylic copolymers incorporating different vegetable oils**. *Industrial crops & products*, v. 193, p. 116-147, 2023.
- LYRIO, E. S. *et al.* Recursos vegetais em biocosméticos: conceito inovador de beleza, saúde e sustentabilidade. **Natureza**, *on-line*, v. 9, p. 47-51, 2011.
- MATOS, F. J. D. A. **Introdução à fotoquímica experimental**. Fortaleza: Edições UFC, 2009.

OSORIO ZAMBRANO, Mayra Andreina *et al.* Cacao (*Theobroma cacao* L.) Response to Water Stress: Physiological Characterization and Antioxidant Gene Expression Profiling in Commercial Clones. **Frontiers in Plant Science**, [s.l.], p. 1.924, 2021.

RODRIGUES, R. O. **Desenvolvimento de emulsões contendo extrato de *Kalanchoe brasiliensis* Cambess e avaliação clínica da eficácia hidratante**. 2016. 91f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

SIMÕES, C. M. O. *et al.* **Farmacognosia da planta ao medicamento**. 6. ed. Porto Alegre; Florianópolis: UFRS; UFSC, 2010.

SOUZA, F. P. de; CAMPOS, G. R.; PACKER, Janaina Fernanda. Determinação da atividade fotoprotetora e antioxidante em emulsões contendo extrato de *Malpighia glabra* L. – Acerola. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, [s.l.], v. 34, n. 1, p. 69-77, 2013.

TADROS, T. F. **Emulsion formation, stability and rheology**. Emulsion Formation and Stability. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. p. 1-75.

Sobre os Autores

Rafael Miranda Carvalho dos Reis

E-mail: rafaelmcreis@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8871-7660>

Bacharel em Ciências Farmacêuticas pela Universidade Federal da Bahia em 2022. Mestrando em Propriedade Intelectual e Transferência de Tecnologia para Inovação, PROFNIT/UFBA.

Endereço profissional: Ondina, Condomínio Edifício Campus Universitário, Rua Barão de Jeremoabo, n. 147, Ondina, Salvador, BA. CEP: 40170-115.

Neila de Paula Pereira

E-mail: neilapp@ufba.br

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5280-9491>

Doutora em Ciências Farmacêuticas pela Universidade Federal do Paraná em 2008.

Endereço profissional: Universidade Federal da Bahia, Faculdade de Farmácia, Campus Ondina, Laboratório de Pesquisa em Medicamentos e Cosméticos (Lapemec), 1º andar, Rua Barão de Jeremoabo, s/n, Salvador, BA. CEP: 40170-115.