
DETERMINAÇÃO DO EQUILÍBRIO HIDRÓFILO-LIPÓFILO (EHL) DE ÓLEOS DE ORIGEM VEGETAL

HYDROPHILE-LIPOPHILE BALANCE (HLB) DETERMINATION OF VEGETABLE OIL FAMILY

ZANIN, S. M. W.¹; MIGUEL, M. D.²; CHIMELLI, M. C.³; OLIVEIRA, A. B.⁴

1. Mestre em Bioquímica -UFPR, Doutoranda em Química Orgânica, Docente da Disciplina de Farmacotécnica II da Universidade Federal do Paraná

2. Mestre em Educação PUC-PR, Doutora em Prod. Vegetal - UFPR, Docente da Disciplina de Farmacotécnica I da Universidade Federal do Paraná

3. Mestre em Bioquímica UFPR, Doutorando em Biotecnologia, Docente da Disciplina de Metodologia de Radioisótopos da Universidade Federal do Paraná

4. Acadêmica do curso de Farmácia da Universidade Federal do Paraná

RESUMO

A estabilidade das emulsões depende intrinsecamente da interação interfásica estabelecida pelo agente emulsivo, composto anfífilo, entre as fases imiscíveis que as constituem. A escolha, proporção e a característica do tensoativo a ser utilizado na preparação da emulsão almejada, são previstas por meio da verificação dos valores de equilíbrio hidrófilo-lipófilo (EHL) das substâncias envolvidas, o que permite prever o tipo de comportamento esperado do composto frente a substâncias polares ou apolares. Os tensoativos devem apresentar valor de EHL equivalente ao da fase dispersa, para poder mantê-la estabilizada frente à fase dispersante. Para determinar o valor de EHL pode-se recorrer a dados em literatura ou equações baseadas na fórmula molecular do composto. Entretanto, quando o EHL de uma substância específica é desconhecido ou a literatura cita em ampla faixa de valor, torna-se útil ensaiar o preparo de emulsões com o óleo cujo EHL deve ser determinado, utilizando-se de tensoativos de EHL conhecidos. Com a notificação do EHL do óleo, pode-se lançar mão de emulgentes ideais com mesmo valor de EHL.

Palavras-chave: equilíbrio hidrófilo-lipófilo, tensoativos, família de óleos vegetais

ABSTRACT

Emulsion stability depends of interface interaction established by emulsifiers, amphiphilic compounds that adsorb between immiscible phases that form emulsion. Choosing, quantifying and characterizing surfactant to be used at desired emulsion preparation are provided through verifying hydrophile-lipophile balance (HLB) which allows to predict compound expected behavior opposite polar and nonpolar substances. Surfactants must present HLB value equal to dispersed phase to stabilize it opposite continuous phase. Estimating HLB value can work about literature data resort, calculation which gives HLB from compound molecular formula definition. However, when specific substance's HLB is unknown, essaying oil whose HLB must be determined emulsion preparation taking known HLB emulsifiers is useful. Getting oil HLB permits using ideal emulsifiers with same HLB value.

Key words: hydrophile-lipophile balance, surfactants, vegetable oil family

1 INTRODUÇÃO

Emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis, nos quais há a mistura de dois líquidos imiscíveis, dispersos entre si como gotículas e/ou cristais líquidos^{6,7}. Produtos emulsionados têm uso extenso, com as mais diversas finalidades, em áreas cosméticas, farmacêuticas, industriais, alimentícias, agricultura, transporte de materiais perigosos, detergentes, entre outros. A formulação e o controle das variáveis do processo de fabricação nos permite obter emulsões com características adequadas à finalidade específica desejada³.

A estabilidade das emulsões deve-se principalmente ao uso de tensoativos na sua preparação, compostos anfífilos em cuja molécula existem grupamentos hidrófilos e lipófilos, que posicionam-se entre as duas fases da emulsão (aquosa e oleosa), originando a película interfásica que diminui a tensão entre elas estabilizando o sistema. O balanço entre as duas porções moleculares com características opostas dessas substâncias, é

denominado EHL - equilíbrio hidrófilo-lipófilo. Este representa um sistema de classificação dos tensoativos, tendo como base os parâmetros de solubilidade desses compostos em solventes polares e/ou apolares^{2,3}.

Neste sistema, introduzido por Griffin em 1949², uma escala numérica adimensional de valores entre 1 e 20 é usada para descrever a natureza do agente tensoativo, sendo que os valores de EHL aumentam de acordo com a hidrofília da molécula. O equilíbrio hidrófilo-lipófilo de um tensoativo é uma propriedade importante no processo de emulsificação, posto que determina o tipo de emulsão que tende a produzir. Agentes emulsivos de EHL baixo tendem a formar emulsões água/óleo, ao passo que aqueles com EHL alto formam emulsões óleo/água³. Portanto, o conhecimento dos valores de EHL permite prever o tipo de comportamento esperado do composto, fornecendo desta forma orientação para suas aplicações práticas conforme demonstrado a seguir:

| | |
|---------------------------------------|------------------------------|
| Emulsionantes hidrófilo/lipófilo_____ | 3 a 6 |
| Molhantes _____ | 7 a 9 |
| Antiespumantes _____ | < (8 principalmente 1,5 a 8) |
| Emulsionantes lipófilo/hidrófilo_____ | 8 a 18 |
| Detergentes _____ | 13 a 15 |
| Solubilizantes _____ | 15 a 18 |

Os métodos de determinação do EHL são classificados em três categorias, sendo elas (1) o método teórico, relacionando o EHL de um tensoativo com sua estrutura molecular; (2) o método direto, comparando visualmente o comportamento de tensoativos com padrões de EHL conhecidos e (3) métodos indiretos, relacionando componentes físico-químicos mensuráveis com o EHL dos compostos.

Representando a metodologia teórica, calcula-se o EHL dos compostos pelo método de Davies, que baseia-se na atribuição de valores para grupamentos presentes na molécula de tensoativo, na soma desses valores e na aplicação dos mesmos em equação que fornece o EHL e no método de Griffin, que propõe o cálculo do EHL para produtos nos quais o grupo hidrofílico é composto apenas por derivados do óxido de etileno^{2,3,4}.

Os números correspondentes ao EHL de alguns produtos são freqüentemente indicados em literatura como "valores compreendidos em uma faixa entre dois pontos", muitas vezes não próximos, como para a família dos óleos de origem vegetal em que a referência de EHL fica compreendida entre 6 e 12³. Esta situação dificulta de maneira significativa a elaboração de sistemas emulsionados estáveis. Demonstra-se, portanto, a importância de resgatar técnicas que possam ser realizadas com instrumental comumente disponível em laboratório, possibilitando a obtenção de valores críticos de EHL de muitas substâncias⁴, facilitando a escolha do tensoativo ideal na prática da emulsificação.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Realizou-se a determinação do EHL do óleo de amêndoa doce como ponto de partida e, de maneira reprodutiva e aplicável, a outros óleos de origem vegetal. Assim, sequencialmente, realizou-se o ensaio para os seguintes óleos: abacate, apricot, avelã, gergelim, girassol, gérmen de trigo, macadâmia, primula, borragem, rosa mosqueta, jojoba, camelina, semente de maracujá, semente de uva e côco. A metodologia consistiu na

preparação de emulsões seriadas do óleo em questão – para cada óleo vegetal foi montado um experimento completo - obtidas à custa de um par de emulgentes de EHL conhecido, misturados em proporções variáveis, de modo a originarem valores definidos e escalonados de EHL^{5,6}. Os tensoativos utilizados foram monoestearato de sorbitano (Span 60, de EHL 4,7) e monooleato de polioxietilenosorbitano (Tween 80, de EHL 15,0).

As emulsões foram preparadas por aquecimento em banho-maria elétrico a 75°C das fases aquosa e oleosa separadamente, posteriormente unidas e mantidas sob agitação manual e aquecimento por quinze minutos. Decorrido este tempo, as emulsões foram retiradas do banho-maria, mantendo-se a agitação manual por mais quinze minutos à temperatura ambiente. As emulsões preparadas foram mantidas em repouso por 24h a temperatura ambiente após vedação dos recipientes nos quais foram envasadas. Decorridas 24h, procedeu-se a observação das mesmas⁵.

Para determinar o EHL do óleo em ensaio, toma-se como ponto de referência a emulsão que apresenta maior estabilidade, ou seja, não apresenta aspecto grumoso nem registra separação de fases. Admite-se, portanto, que o valor de EHL da emulsão mais estável corresponde ao do óleo em ensaio. O EHL da emulsão é a soma dos valores correspondentes aos do EHL dos seus constituintes, de acordo com as respectivas concentrações⁵. Os resultados dos cálculos estão representados na tabela 1. Quando refere-se a óleo em ensaio, significa que cada um foi testado em experimento próprio.

TABELA 1: EHL DAS EMULSÕES PREPARADAS

| EMULSÃO | % DE SPAN | % DE TWEEN | ÓLEO (mL) | ÁGUA (mL) | EHL DA MISTURA |
|---------|-----------|------------|-----------|-----------|----------------|
| 1 | 90 (4,5g) | 10 (0,5g) | 10 | 85 | 5,73 |
| 2 | 80 (4,0g) | 20 (1,0g) | 10 | 85 | 6,76 |
| 3 | 70 (3,5g) | 30 (1,5g) | 10 | 85 | 7,79 |
| 4 | 60 (3,0g) | 40 (2,0g) | 10 | 85 | 8,82 |
| 5 | 50 (2,5g) | 50 (2,5g) | 10 | 85 | 9,85 |
| 6 | 40 (2,0g) | 60 (3,0g) | 10 | 85 | 10,88 |
| 7 | 30 (1,5g) | 70 (3,5g) | 10 | 85 | 11,91 |

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

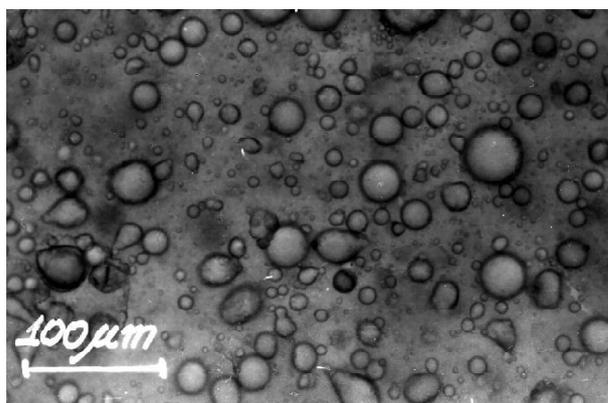
Os resultados da análise das emulsões desenvolvidas com os 15 óleos de origem vegetal testados apresentaram o mesmo comportamento, cujos resultados estão expressos na tabela 2. A emulsão 1 apresentou-se relativamente homogênea. As emulsões 2 e 3 mostraram-se as mais homogêneas de todas, correspondendo ao máximo de estabilidade dos sistemas emulsionados. A emulsão 4 apresentou aspecto grumoso, enquanto as emulsões 5, 6, e 7 apresentaram completa separação das fases.

De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que o EHL dos óleos de origem vegetal analisados ficou compreendido entre 6,76 e 7,79. Este resultado mostrou que se pode chegar a uma faixa mais estreita de valor de EHL para um produto e, portanto, a um valor mais crítico.

TABELA 2: RESULTADOS DOS ENSAIOS

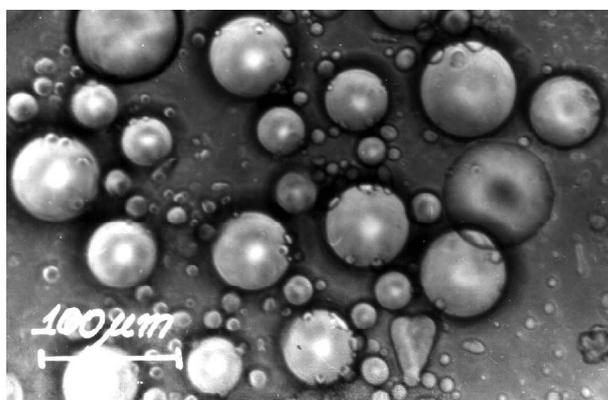
| EMULSÃO | EHL | ASPECTO | RESULTADO |
|---------|-------|--|-----------|
| 1 | 5,73 | Relativa homogeneidade (poucos grumos) | Bom |
| 2 | 6,76 | Homogênea | Excelente |
| 3 | 7,79 | Homogênea | Excelente |
| 4 | 8,82 | Aspecto grumoso | Razoável |
| 5 | 9,85 | Separação de fases | Ruim |
| 6 | 10,88 | Separação de fases | Ruim |
| 7 | 11,91 | Separação de fases | Ruim |

As duas emulsões mais homogêneas (2 e 3), obtidas com o óleo de amêndoa doce, foram fotografadas microscopicamente para observação da possibilidade de averiguar em qual delas os glóbulos dispersos apresentavam-se mais homogêneos em diâmetro, agregação e distribuição, sinais patentes de estabilidade do sistema emulsionado e indiretamente indicativos do EHL crítico do sistema. A emulsão 2 (FIG1) mostrou glóbulos bem formados, mais homogêneos em tamanho e aspecto, distribuídos com uniformidade. A emulsão 3 (FIG3) apresentou nítida formação de glóbulos, mas com tamanhos muito diversos e, portanto, muito grande é a possibilidade de os menores agregarem-se aos maiores desestabilizando o sistema mais rapidamente que na emulsão 2, onde a distribuição de tamanho dos glóbulos é mais homogênea, a agregação é menor, a distribuição mais uniforme e, assim, maior a estabilidade do sistema emulsionado.



Fonte: Laboratório fotográfico Prof. Márcio Chimelli - UFPR.

FIGURA 1: Fotografia correspondente à emulsão 2



Fonte - Laboratório fotográfico Prof. Márcio Chimelli - UFPR.

FIGURA 2: Fotografia correspondente à emulsão 3

4 CONCLUSÃO

Esta técnica mostrou-se amplamente útil e reprodutível, de maneira muito simples e dentro das condições laboratoriais comuns. Os resultados obtidos são simples de verificar visualmente, não necessitando de nenhum aparato sofisticado, a não ser que se disponha ou deseje. O conhecimento da técnica facilita o desenvolvimento de muitos produtos emulsionados diferentes com o uso de apenas dois emulgentes, barateando custos e otimizando a qualidade do produto acabado. Também, o conhecimento do EHL crítico de um óleo é útil para determinar o EHL de um surfactante novo, bastando efetuar uma série de emulsões com água, óleo de EHL crítico conhecido e uma mistura de surfactante com EHL conhecido e do novo surfactante em proporções variadas. Uma das emulsões obtidas será mais fluida e mais estável que as demais, cujo EHL da mistura de surfactantes é igual ao EHL crítico do óleo. Conhecidas as proporções dos dois surfactantes nesta emulsão, deduz-se o EHL do novo surfactante. Este fato comprova a praticidade, simplicidade e utilidade da técnica. Pela análise das fotografias, concluiu-se então, que o EHL do óleo de amêndoa doce é de 6,76. Como os outros óleos vegetais analisados apresentaram visualmente resultados muito semelhantes, conclui-se que o EHL da família dos óleos vegetais é em torno deste valor. Convém citar que, sem a análise das microfotografias, o EHL da família dos óleos vegetais fica entre 6,76 e 7,79. Daqui pode-se partir para nova bateria de testes montando-se valores escalonados de EHL entre estes dois valores e determinando-se assim, com acuracidade, o valor crítico do produto em ensaio.

REFERÊNCIAS

1. FERREIRA, A. O. Guia Prático da Farmácia Magistral. Juiz de Fora, 2000. p. 169-170.
2. GRIFFIN, W. C. *Classification of Surface-Active Agents by "HLB"*. *Journal of The Society of Cosmetic Chemists*, 1, 311-326. 1949.
3. LACHMAN, L; LIEBERMAN, H. A; KANIG, J. L. *The Theory and Practice of Industrial Pharmacy*. 3th. Philadelphia: Lea & Febiger; 1986. p. 514-517.
4. LE HIR, A. Noções de Farmácia Galênica. 6^a ed. São Paulo: Organização Andrei Editora Ltda: 1997. p. 96-99.
5. PRISTA, L. N; ALVES, A. C; MORGADO, R. Técnica Farmacêutica e Farmácia Galênica. 4^a ed. V 1. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian; 1992. p. 169-170, 972-983.
6. WILKINSON, J. B; MOORE, R. J. *Cosmetología de Harry*. Madrid: Ediciones Días de Santos S. A.; 1990. p. 806-818
7. DAHMAS, G. *Emulsões com fases lamelares anisotrópicas*. *Cosmetic & Toiletries*, São Paulo, v.3, n.1. p. 43-45, jan/fev, 1991.