

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

**DESENVOLVIMENTO DE MÁSCARA FACIAL DO TIPO
PEEL-OFF À BASE DE ARGILAS VERDES, ÓLEO DE
SEMENTE DE UVA E CREME LANETTE®**

CARLA REGINA DE OLIVEIRA PAULO DA SILVA

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE MÁSCARA FACIAL DO TIPO
PEEL-OFF À BASE DE ARGILAS VERDES, ÓLEO DE
SEMENTE DE UVA E CREME LANETTE®**

CARLA REGINA DE OLIVEIRA PAULO DA SILVA

Sob a orientação da Professora Doutora

Renata Nunes de Oliveira

e Coorientação dos Professores Doutores

Alex da Silva Sirqueira e Luiz Henrique Guerreiro Rosado

Dissertação submetida como requisito
parcial para obtenção do grau de **Mestre
em Engenharia Química** no Curso de
Pós-Graduação em Engenharia Química.

Seropédica, RJ

Abril de 2021

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S586d Silva, Carla Regina de Oliveira Paulo da, 1989-
DESENVOLVIMENTO DE MÁSCARA FACIAL DO TIPO PEEL-OFF
À BASE DE ARGILAS VERDES, ÓLEO DE SEMENTE DE UVA E
CREME LANETTE® / Carla Regina de Oliveira Paulo da
Silva. - Rio de Janeiro, 2021.
63 f.: il.

Orientadora: Renata Nunes Oliveira.
Coorientador: Luiz Henrique Guerreiro Rosado.
Coorientador: Alex da Silva Sirqueira.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós Graduação em
Engenharia Química, 2021.

1. Máscara facial peel-off. 2. máscara
multifuncional. 3. máscara de argila verde. 4.
máscara hidratante. 5. máscara antioxidante. I.
Oliveira, Renata Nunes, 1984-, orient. II. Rosado,
Luiz Henrique Guerreiro, 1981-, coorient. III.
Sirqueira, Alex da Silva, 1972-, coorient. IV
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. V.
Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA

CARLA REGINA DE OLIVEIRA PAULO DA SILVA

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 25/05/2021.

Conforme deliberação número 001/2020 da PROPPG, de 30/06/2020, tendo em vista a implementação de trabalho remoto e durante a vigência do período de suspensão das atividades acadêmicas presenciais, em virtude das medidas adotadas para reduzir a propagação da pandemia de Covid-19, nas versões finais das teses e dissertações as assinaturas originais dos membros da banca examinadora poderão ser substituídas por documento(s) com assinaturas eletrônicas. Estas devem ser feitas na própria folha de assinaturas, através do SIPAC, ou do Sistema Eletrônico de Informações (SEI) e neste caso a folha com a assinatura deve constar como anexo ao final da tese / dissertação.

Membros da banca:

Renata Nunes Oliveira. Dra. UFRRJ. (Orientadora/Presidente da banca)

Rosane Nora Castro. Dra. UFRRJ.

Simone Pereira Taguchi Borges. Dra. UFRRJ.

Luiz Carlos Bertolino. Dr. UFRJ.

Caio Marcio Paranhos da Silva. Dr. UFSCar.



Emitido em 2021

TERMO N° 539/2021 - PPGEQ (12.28.01.00.00.00.42)

(N° do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 26/05/2021 14:32)

RENATA NUNES OLIVEIRA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEQ (12.28.01.00.00.00.45)
Matricula: 1898760

(Assinado digitalmente em 25/05/2021 21:25)

ROSANE NORA CASTRO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQO (11.39.00.23)
Matricula: 1177598

(Assinado digitalmente em 26/05/2021 00:25)

SIMONE PEREIRA TAGUCHI BORGES
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEQ (12.28.01.00.00.00.45)
Matricula: 1804954

(Assinado digitalmente em 31/05/2021 09:02)

CAIO MARCIO PARANHOS DA SILVA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 025.219.047-59

(Assinado digitalmente em 25/05/2021 21:16)

LUIZ CARLOS BERTOLINO
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 049.369.048-48

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufrj.br/documentos/> informando seu número:
539, ano: **2021**, tipo: **TERMO**, data de emissão: **25/05/2021** e o código de verificação: **53b7fa7168**

Dedicatória

Eu dedico este trabalho, primeiramente aos meus pais, que me deram suporte e apoio para trilhar essa jornada, às minhas avós que sempre me mostraram que vale a pena lutar por aquilo se acha correto e me ensinaram que o mais valioso tesouro é o conhecimento. E também, a todos os meus familiares e amigos que me incentivaram e torceram por mim.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sua imensa misericórdia e amor incondicional.

A minha mãe intercessora, Nossa Senhora do Carmo e seu esposo São José.

Aos meus pais, Adelaide e José Carlos, por torcerem e vibrarem nas minhas conquistas e me apoiarem sempre nas decisões tomadas por mim.

À minha família e amigos, que sempre entenderam minha ausência e mesmo assim torceram e se espelharam na minha dedicação.

À professora Renata Nunes de Oliveira, pela orientação feita com carinho e paciência sempre, e pela confiança em todo o trabalho.

Ao professor Luiz Carlos Bertolino, pelo auxílio nas análises de Difração de Raio-X realizadas no CETEM/RJ.

Ao professor Alex Sirqueira, pela co-orientação e pelo auxílio na análise reológica das amostras realizadas no Laboratório de Tecnologia de Materiais da UEZO/RJ.

Ao professor Luiz Henrique Guerreiro Rosado, pela co-orientação e incentivo no desenvolvimento de novas técnicas para análise do material.

Ao professor Maurício Mancini, pelo apoio no desenvolvimento de modelos matemáticos e compartilhamento do espaço laboratorial.

À professora Marisa Mendes, pela excelente coordenação e apoio às pesquisas do programa e, também pela disponibilização do laboratório para realização da moagem das argilas.

A equipe do Laboratório de Catálise/UFRRJ que realizaram os testes de BET das argilas.

A equipe do LabEVib e LabCrom do Departamento de Química Orgânica/UFRRJ, em especial à professora Rosane Nora e a técnica Cristiane Cardoso.

Aos meus colegas do Laboratório de Biomateriais

Aos meus colegas do curso de pós-graduação, em especial Izadora, Ingrid, Vanessa, Alessandra, Caroline e a pequena Isabela, Rodrigo, Isabela, David e Ana.

À secretária Renata Silva que sempre foi dedicada e gentil para atender minhas dúvidas.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRRJ, pela qualidade do ensino.

A todos os membros da banca, pela disponibilidade e contribuição para este trabalho.

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

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001.

RESUMO

SILVA, Carla Regina de Oliveira Paulo, **Desenvolvimento de Máscara Facial com base de PVA (Peel-off) e inserção de argilas verdes, óleo de semente de uva e Creme Lanette®**. 2021. 53p Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Instituto de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2021.

Este trabalho foi realizado, com o intuito de desenvolver uma máscara facial com a característica de formar um filme sobre a pele depois de seca (pee-off) utilizando como base o PVA, agregando os efeitos cosméticos benéficos associados às argilas verdes (verde comercial, palygorskita e bentonita), o óleo de semente de uva e Creme Lanette®. O creme servirá de ponte para conectar a argila, o PVA e o óleo, pois estes possuem hidroafinidade diferentes. Preparou-se amostras com diferentes constituições a fim de verificar os impactos que as argilas e o óleo de semente de uva causam na máscara facial em termos de liberação de óleo, absorção de impurezas e comportamento reológico, a fim de verificar se esta possui o mesmo comportamento de máscaras faciais que já são comercialmente distribuídas. Os resultados mostraram uma liberação razoável de óleo no meio e nenhuma argila utilizada impactou nesta liberação. As argilas possuem morfologias distintas e apresentam minerais distintos em sua composição, o que gera diferença nos resultados das máscaras faciais, no entanto, nenhum resultado impacta de forma negativa nos efeitos almejados pelo produto. Concluiu-se que as máscaras contendo argilomineral palygorskita obteve um resultado melhor que as demais.

Palavras-chaves: máscara facial peel-off, máscara multifuncional, máscara de argila verde, máscara hidratante, máscara antioxidante.

ABSTRACT

SILVA, Carla Regina de Oliveira Paulo, **Development of peel-off facial mask based on green clays, grape seed oil and Lanette® Cream.** 2021. 53p Dissertation (Master in Chemical Engineering). Instituto de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2021.

This work was carried out with the desire of development of a new facial mask using PVA, that can form a film on the skin after dried (peel-off). Then it was aggregated positive cosmetic effects associated green clays (bentonite, palygorskite and commercial green clay), grape seed oil and Lanette® Cream. The cream, also be utilized as a bridge that connects clays, oil and PVA, because of these products have different hydroaffinity. The emulsions were prepared with different formulations with the intent of verify the clays and oil impacts at facial mask in terms of release, impurities absorption and rheology flow index, and see that the results are the same of commercial facial masks. The results show a good release of oil and Lanette® Cream, and none of clays impacts at this study. Clays present different morphologies and minerals at composition, what create difference at facial masks results. The conclusion is that facial mask with palygorskite clay has the best result.

Palavras-chaves: peel-off facial mask, green clays, moisturizing cream.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura Química da Vitamina E.....	5
Figura 2. Estrutura Química do Tocoferol e Tocotrienol.....	6
Figura 3. Estrutura Química do PVA.....	10
Figura 4. Ácidos Graxos Insaturados presentes no óleo de semente de uva.....	12
Figura 5. Estrutura Química da Montmorillonita.....	15
Figura 6. Estrutura Química da Palygorskita.....	16
Figura 7. Curva de Calibração de absorbância por concentração a 350nm.....	21
Figura 8. FTIR das argilas estudadas.....	24
Figura 9. DRX de argila verde comercial.....	25
Figura 10. DRX da argila bentonita.....	26
Figura 11. DRX da argila palygorskita.....	27
Figura 12. FTIR do óleo de semente de uva.....	28
Figura 13. Viscosidade aparente das soluções de máscaras faciais.....	29
Figura 14. Tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento.....	30
Figura 15. FTIR das películas.....	32
Figura 16. FTIR das películas de PVA puro e PVA com Creme Lanette®.....	32
Figura 17. FTIR das películas com argila bentonita com e sem óleo de semente de uva.....	33
Figura 18. FTIR das películas contendo argila palygorskita com e sem óleo de semente de uva.....	33
Figura 19. Diferença entre as curvas de FTIR das películas contendo argila verde comercial com e sem óleo de semente de uva.....	34
Figura 20. Grau de Intumescimento das películas.....	37
Figura 21. Variação da Concentração de óleo e de creme liberados com o tempo.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição das máscaras.....	18
Tabela 2. Dados de porosidade para Isoterma de Adsorção em N ₂	22
Tabela 3. Modelos de Ostwald-de Wale e Cross.....	30
Tabela 4. Parâmetros de índice de inchamento para as películas.....	36
Tabela 5. Concentrações de óleo e creme liberados com a variação do tempo.....	38

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 INTRODUÇÃO GERAL.....	1
1.2 OBJETIVOS.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Máscaras Faciais.....	3
2.1.1 Tipos de Máscaras.....	3
2.1.1.1 Máscara Esfoliante.....	4
2.1.1.2 Máscara antioxidante.....	4
2.1.1.3 Máscara hidratante.....	6
2.1.1.4 Máscara anti-acneica.....	7
2.1.1.5 Máscara anti-idade.....	8
2.2 Base de Máscara.....	9
2.2.1 Poli-vinil álcool (PVA).....	9
2.3 Hidratação.....	10
2.4 Óleos Bioativos.....	11
2.4.1 Óleo de semente de uva.....	12
2.5 Argilas.....	13
2.5.1 Argila bentonita.....	14
2.5.2 Argila Palygorskita.....	15
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
3.1 Materiais.....	17
3.2 Métodos.....	17
3.2.1 Análises das argilas.....	17
3.2.1.1 Cominuição e peneiramento.....	17
3.2.1.2 BET.....	17
3.2.1.3 DRX das argilas.....	17
3.2.1.4 FTIR das argilas.....	18
3.2.2 Análise do óleo de semente de uva.....	18
3.2.3 Análise das máscaras.....	18
3.2.3.1 Preparo das máscaras.....	18
3.2.3.2 Teste Reológico.....	19
3.2.4 Formação dos Filmes.....	19
3.2.5 Teste de Inchamento.....	19
3.2.6 Teste de Liberação.....	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
4.1 Argilas.....	22
4.1.1 Teste de BET das argilas.....	22
4.1.2 FTIR das argilas.....	23
4.1.2.1 Argila verde comercial.....	23

4.1.2.2 Palygorskita.....	23
4.1.2.3 Bentonita.....	23
4.1.3 DRX.....	24
4.1.3.1 Argila verde comercial	24
4.1.3.2 Argila Bentonita.....	25
4.1.3.3 Argila Palygorskita.....	26
4.2 Óleo de semente de uva.....	27
4.2.1 FTIR do óleo de semente de uva.....	27
4.3 Filmes.....	28
4.3.1 Reologia das soluções/filmes.....	28
4.3.2 FTIR.....	31
4.3.3 Teste de Inchamento.....	34
4.3.4 Teste de Liberação.....	37
5. CONCLUSÃO.....	40
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41

1- INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO GERAL

A busca por uma pele mais saudável e sem sinais de envelhecimento é uma busca continuamente crescente até os dias atuais (AFONSO, 2019). As formulações farmacêuticas apresentam grande variabilidade, se tornando acessível à diversas demandas (MORGANTI, 2016). Essas formulações podem ser associadas a produtos cosméticos, o que facilita no tratamento da pele, e um produto que é comumente utilizado como um auxiliar para esses tratamentos são as máscaras faciais (AFONSO, 2019). As máscaras faciais se tornaram ao longo do tempo um produto de fácil acesso, e com isso elas são consideradas aliadas para o cuidado da pele, tornando-se populares (MORGANTI, 2016).

Além da atuação das máscaras faciais, a forma de aplicação desse produto é bastante diversa, sendo que ultimamente buscam-se formas simples de aplicação e manuseio, e neste âmbito estão as máscaras *peel-off*, que são a base de polímeros, normalmente álcool poli(vinílico) (PVA). Esta máscara consiste na formação de uma película sobre a pele, facilitando sua remoção sem necessidade de enxágue (VELASCO, 2014).

Para os efeitos desejados das máscaras faciais, deve-se adicionar insumos ativos que auxiliem o tratamento de saúde da pele, como óleos bioativos, para auxiliar na nutrição e combate à agentes externos (RODRIGUÉZ, 2016); cremes hidratantes, para auxiliar no controle de água da pele, a fim de evitar o seu ressecamento e o surgimento de sinais de envelhecimento devido à falta de água na pele (NOLAN, 2012); argila, que possui a capacidade de absorver impurezas, como gorduras e óleo em excesso na pele, agir como anti-inflamatório e auxiliar na cicatrização ou diminuição das lesões da pele ocasionadas por espinhas e cravos (GAMOUD, 2018).

Com essas características, o objetivo deste trabalho foi desenvolver uma máscara facial de fácil manuseio e que tenha as vantagens que os insumos citados anteriormente podem oferecer, potencializando assim os benefícios deste produto.

1.2- OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal, uma máscara facial com base de PVA, para a formação de um filme sobre a pele depois de seco, e conseguir agregar os benefícios estéticos oferecidos pelas argilas verdes, óleo de semente de uva e Creme Lanette[®], e com isso, fazer desta, um produto multi-efeitos. Para isto os objetivos específicos são:

- ✓ Incorporação dos ingredientes à máscara e observar se estes interferem na formação do filme;
- ✓ Avaliar se os efeitos das argilas interferem na ação geral da máscara;
- ✓ Verificar se o óleo de semente de uva consegue ser liberado para o meio externo;
- ✓ Observar se o Creme Lanette[®] consegue se agregar às argilas e ao óleo;
- ✓ Analisar se a máscara não causa danos estéticos à pele.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MÁSCARAS FACIAIS

Os cosméticos são utilizados como auxiliares no monitoramento da saúde, onde promovem a assistência nos cuidados do corpo e a prevenção de futuros danos que o ambiente pode causar na pele (CHENG, 2017).

A demanda por produtos de beleza mais inovadores e eficazes cresce aceleradamente ao longo do tempo, e neste contexto está o mercado das máscaras faciais. A busca contra a degradação natural da pele faz com que estes produtos tenham grande aceitabilidade. Eles são alternativa eficaz no tratamento da pele (derme e epiderme) do rosto e podem ser consumidos em casa, agregando na sua composição ingredientes bioativos que auxiliam no controle de degradação da pele pelo tempo (AFONSO, 2019).

Os cosméticos apresentam grande variedade de formulações farmacêuticas, como géis, emulsões e loções. As máscaras faciais são uma maneira de aplicação desses produtos de forma rápida e eficiente. É possível misturar diversos ingredientes e veículos, seja para a restauração da pele ou para prevenção e tratamento de acne, além de ser uma alternativa mais econômica para cuidar do rosto sem se submeter a procedimentos estéticos (MORGANTI, 2016). Normalmente são produzidas utilizando tecidos não molháveis (impermeáveis) e embaladas em pacotes selados, que contenham os produtos para o tratamento da pele (COLTELLI, 2018).

O principal objetivo das máscaras faciais é realçar os cuidados com a pele e oferecer efeitos benéficos para ela (SURINI, 2017). Elas apresentam diversas subcategorias, desde as máscaras de evaporação e as que utilizam o ativo aplicado a uma superfície que pode ser celulose, filme polimérico, algodão, entre outras (PACHECO, 2017). Estas subcategorias permitem o desenvolvimento de diversos tratamentos e, também especificam a ação das máscaras.

2.1.1 TIPOS DE MÁSCARAS FACIAIS

As máscaras faciais são produtos para a beleza e se apresentam como coadjuvantes em diversos tipos de tratamentos dermatológicos (MORGANTI, 2016). Dentro do universo das máscaras faciais, as que mais se destacam são as máscaras: esfoliantes; antioxidantes; hidratantes; anti-acneicas; e anti-idade.

2.1.1.1 MÁSCARA ESFOLIANTE

A esfoliação está dividida em três níveis, profundo, médio e superficial. Esta classificação está baseada no tipo de agente esfoliativo que é empregado, podendo ser químico (peeling) ou mecânico. É uma técnica utilizada para o tratamento dos danos causados pelo envelhecimento e exposição da pele no sol. A exfoliação química destrói várias camadas da epiderme e da derme, como consequência há a descamação da pele, que leva ao desaparecimento de linhas de expressão, rugas, manchas e poros profundos (MATARASSO, 1990).

A remoção de células mortas da epiderme é um estímulo para produção de células novas na zona subepidermal, o que alivia os efeitos do tempo na face. À medida que novas células são geradas, a parte externa das células epiteliais se tornam mais densas e rígidas, conseqüentemente há uma desidratação. A perda dessa camada permite que as novas células venham a superfície, ocorrendo assim a descamação da pele. A descamação auxilia na eliminação de células danificadas e que estejam contaminadas com substâncias (toxinas, micro-organismos etc.) que devem ser excretadas pelo organismo (PACKIANATHAN, 2011).

O processo de exfoliação auxilia no processo de descamação, que pode ocorrer naturalmente na pele, mas quando estimulado auxiliará na manutenção da saúde da pele. A esfoliação mecânica é aplicada na superfície da pele e é feita manualmente. Deve ser feito com delicadeza, pois haverá a massagem da pele com o produto que contém em sua composição substâncias abrasivas. O resultado varia de acordo com a quantidade de atrito e a substância abrasiva utilizada (PACKIANATHAN, 2011).

2.1.1.2 MÁSCARA ANTIOXIDANTE

Antioxidantes são substâncias que protegem as células contra estresses oxidativos tanto a nível endógeno, quanto a nível exógeno devido a remoção dos radicais livres. Os antioxidantes são utilizados como adjuvantes no tratamento de sinais de envelhecimento natural da pele, como também de fotoenvelhecimento (CHAUDHURI, 2002).

Os radicais livres possuem papel principal nos danos causados na pele, são moléculas reativas com número ímpar de elétrons que podem ser oriundos do oxigênio. Eles podem

danificar estruturas celulares, como DNA, membranas e proteínas, e ainda podem levar a inflamação da pele (ALLEMANN, 2008).

O corpo humano possui enzimas e moléculas antioxidantes, que protegem a pele de radicais livres a partir da sua neutralização. Porém essas defesas podem ser inibidas a partir da exposição à luz UV. Conforme se envelhece, os mecanismos naturais de defesa decrescem, enquanto a produção de oxigênio reativo aumenta, resultando na aceleração do processo de envelhecimento da pele. Logo, a aplicação de antioxidantes na superfície da pele pode neutralizar os efeitos dos radicais livres, diminuindo assim as marcas de expressão e rugas (ALLEMANN, 2008).

Dentre os ativos antioxidantes, há os que agregam vantagens no tratamento da pele, podendo ser bactericidas e anticancerígenos, por exemplo a vitamina E (Figura 1). A vitamina E é um antioxidante que pode ser encontrado em diversas fontes alimentícias e apresenta 8 isoformas, que podem ser agrupadas em tocoferóis e tocotrienóis (Figura 2). Quando um tocoferol é aplicado sobre a pele, ele adiciona efeitos foto protetivos sobre ela, reduzindo assim os efeitos da ação da radiação Ultravioleta B (UVB) e inibe os elementos foto cancerígenos (PACKIANATHAN, 2011).

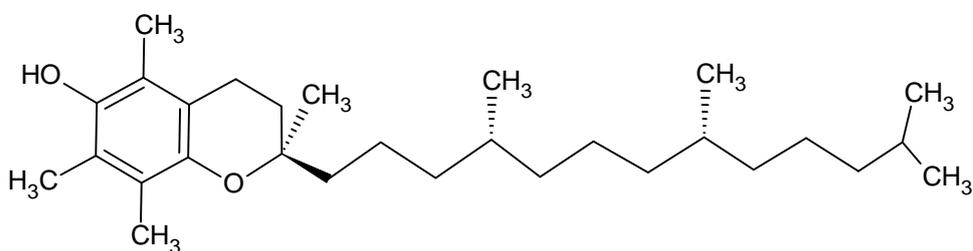


Figura 1: Estrutura química da vitamina E.

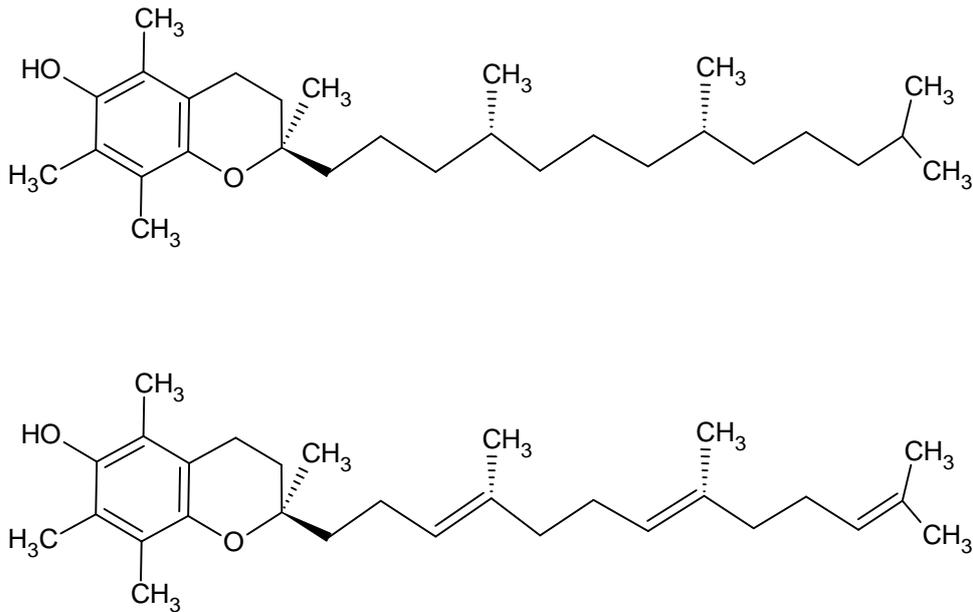


Figura 2: Estrutura química do Tocoferol e Tocotrienol.

2.1.1.3 MÁSCARA HIDRATANTE

São muito utilizadas para a pele seca e suas propriedades básicas são: umectação, oclusão e emoliência. Estas propriedades associadas garantem uma alta hidratação da pele (NOLAN, 2012). Porém, seu uso é sempre acoplado com outros produtos que tragam mais benefícios para a saúde da pele. O estrato córneo é a principal via de fluxo e retenção de água na pele, pois a água consegue protegê-lo dando a pele um efeito de hidratação (RAWLINGS, 2004).

A oclusão, como o nome sugere, impede a desidratação a partir da formação de uma barreira hidrofóbica na superfície da pele, retardando assim a perda de água (RAWLINGS, 2004). Esta barreira previne a evaporação da água na pele, e é mais eficiente quando a pele está umedecida. Apesar de serem os agentes menos agradáveis, por deixarem a pele com uma sensação de oleosidade, os oclusivos são os que mais hidratam a pele, pois reduzem em cerca de 99% a perda de água transdérmica (NOLAN, 2012).

Em segundo lugar em nível de hidratação estão os umectantes. Eles atraem a água da derme e a retém na epiderme. Os corneócitos são os principais alvos dos umectantes, pois amadurecem de forma frágil à medida que se movem para a superfície da pele. Quando já alocados na epiderme, ficam expostos e aparentes, principalmente no inverno, época

na qual seus tamanhos aumentam. Como ainda são frágeis, dão a sensação de pele seca, logo há a necessidade do uso de hidratantes para auxiliar no amadurecimento destes corneócitos (RAWLINGS, 2004). Em contraste com os oclusivos, os umectantes possuem vários grupos hidroxilas (hidrofílicos), e sua propriedade higroscópica permite e atração e o aprisionamento de moléculas de água (NOLAN, 2012).

Os emolientes são óleos e lipídeos que são facilmente espalhados pela pele, ocasionando uma leve oclusão e melhora a aparência do estrato córneo, pois ocupa os espaços entre os corneócitos (NOLAN,2012). Os emolientes estão ligados a sensação de pele macia, lisa e elástica. O tipo de emoliente, óleo ou lipídeo, utilizado desempenha um papel importante que caracterizará o nível de hidratação (RAWLINGS, 2004).

2.1.1.4 MÁSCARA ANTI ACNEICA

A acne é uma inflamação da pele que afeta as glândulas sebáceas da face e ocorre com maior frequência na puberdade, ou seja, na faixa dos 15 a 25 anos de idade. O principal fator de causa da acne é a ação de bactérias, como *Propionibacterium acnes* e *Staphylococcus epidermidis*, na superfície da pele. Essas bactérias estão presentes na microbiota da pele e são isoladas das lesões acneicas, sendo conhecidas como contribuintes da patogenia da lesão. Elas possuem resistência e baixa sensibilidade a ação de antibióticos, o que dificulta o seu tratamento. Desse modo, se utilizam ativos nas máscaras faciais que atuem como combatentes da ação das bactérias (BUDMAN, 2017). Estes ativos podem ser antibióticos e anti-inflamatórios que combatam as bactérias presentes na pele e os danos que elas causam (LEE, 2011).

O uso a longo prazo desses ativos pode gerar resistência dos microorganismos, mas ela depende de vários fatores, como variação hormonal e estresse. Logo busca-se a utilização de produtos naturais para contornar esses problemas e estes, como não podem ser utilizados diretamente para o tratamento da acne, são adicionados em diversas formulações farmacêuticas. Podem ser aplicados via máscaras faciais, géis entre outros (RASHEED, 2011).

Além das propriedades bactericidas e anti-inflamatórias, as máscaras de tratamento contra a acne devem conter um controlador da secreção seboreica e um agente que remova a camada de queratina e previna contra a entrada da seborreia na pele (YAMINI, 2013).

2.1.1.5 MÁSCARA ANTI-IDADE

O envelhecimento é um processo natural, e a pele acaba exibindo estes sinais, como consequência da degradação da matriz extracelular da derme e da epiderme, o que leva o aparecimento de rugas e sinais de envelhecimento da pele jovem. Esses sinais são mudanças na composição bioquímica da derme devido à falta de colágeno, água e ácido hialurônico. Além desses fatores naturais, a exposição excessiva a fontes de radicais livres e poluição também leva ao envelhecimento da pele (AFONSO, 2019).

A preocupação com a saúde da pele cresce paralelamente com a urbanização. À medida que o ar das cidades grandes fica mais poluído, produtos que agreguem tratamento e que auxiliem no rejuvenescimento da face são importantes. Os poluentes podem influenciar na quebra das cadeias de colágeno e a desgastar a elasticidade da pele, acompanhados dos fenômenos de hiperpigmentação, inflamação e desidratação. Com todos esses fatores, muitos consumidores escolhem máscaras faciais com formulações inovadoras capazes de neutralizar os efeitos negativos dos gases poluentes, dos raios ultravioletas, dos metais pesados e os radicais livres presentes na atmosfera da área urbana. Estes cosméticos visam não só manter a pele mais jovem, como também ação como suplementos dos cuidados faciais (MORGANTI, 2019)

Vitamina C é um exemplo de suplemento utilizado no tratamento de rugas, manchas na pele, hidratação e clareamento facial. Ela possui resultados estatisticamente satisfatórios em relação a saúde da mulher e é utilizado como um bioativo em máscaras faciais, pois atua como um neutralizante da oxidação da pele e pode limitar a formação de espécies reativas com oxigênio. Além da vitamina C, os carotenóides da semente de urucum também são utilizados como suplementos anti-idade, porque possuem atividade antioxidante contra radicais livres e são capazes de bloquear os raios solares (AFONSO, 2019).

O extrato de noni, que contém ácido ursólico e 3,3'-bisdimetilpinoresinol, ajuda na prevenção de rugas. Ele atua da seguinte forma: o ácido ursólico inibe a enzima leucócito elastase, pois ela cliva a estrutura de tripla hélice do colágeno do tipo 1, o que faz com que haja a degradação da fibra elástica da pele ativando o 3,3'-bisdimetilpinoresinol o qual inibe a secreção da matriz da metalloprotenase-1. Esse material é classificado como nutricosmético, porque utiliza ingredientes herbais, biodegradáveis, com baixo teor de

toxicidade e auxilia na prevenção do fotoenvelhecimento e a formação de rugas (SURINI, 2017).

2.2 BASE DE MÁSCARA/FILME

Biomateriais para o tratamento transdérmico são preparados a partir de polímeros biocompatíveis e que sejam biodegradáveis (KIM, 2020). Os hidrogéis são frequentemente escolhidos como base para máscaras faciais devido ao seu alto teor de água e sua base hidrofílica, o que cria uma matriz sobre a pele, permitindo alta eficácia na entrega de ingredientes ativos. As máscaras feitas por este material possuem efeito hidratante e regenerador da epiderme, como também são capazes de controlar a temperatura da pele. Essas máscaras são bastante elásticas, o que facilita a aplicação na face (SURINI, 2017).

Essas máscaras usualmente são chamadas de máscaras “peel-off” devido a formação de um filme na superfície da pele, facilitando desta forma a retirada da máscara do rosto sem precisar de enxágue. Elas são formuladas utilizando álcool polivinílico (PVA), que depois da aplicação e secagem, forma uma película oclusiva na superfície da pele. As máscaras “peel-off” tem a habilidade de produzirem efeitos tensoativos e oclusivos, e as substâncias adicionadas na formulação ajudam a intensificar esses efeitos (VELASCO, 2014). Além disso, a formação de filme sobre o rosto e a sua formulação deixam a sensação de pele limpa (BERINGHS, 2013).

2.2.1 POLI-VINIL ÁLCOOL (PVA)

O Poli-vinil álcool (PVA) é um polímero sintético, biodegradável, não tóxico e solúvel em água, que apresenta a capacidade de formação de filme (MORAES, 2008). Sua estrutura é mostrada na Figura 3. Apresenta aparência branca, sem odor e sem gosto. Dependendo do tamanho e distribuição de cadeias, o PVA pode possuir, por exemplo, ponto de fusão e ponto de ebulição distintos. Degrada-se em meios ácidos, básicos e sobre a ação da radiação ultravioleta (UV) (NAIR, 1998).

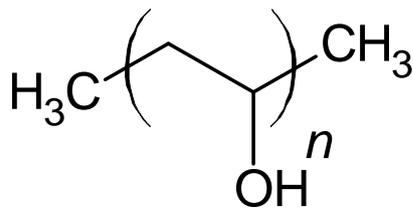


Figura 3: Estrutura química do PVA

A produção de PVA é realizada a partir da hidrólise do poli acetato de vinila, o utilizado neste projeto é 99% hidrolisado (NAIR, 1998). O grau de hidrólise do acetato de vinila irá interferir na solubilidade, tamanho, flexibilidade, aderência e peso molecular do polímero. Interfere também nas propriedades que são medidas para caracterizar o PVA, como pH, viscosidade, perda de material na secagem, ponto de fusão e índice de refração (DEMERLIS, 2003).

O PVA é utilizado em diversos setores da indústria, como alimentícia, embalagens e cosméticos. No ramo dos cosméticos, seu uso é devido a formação de filme e pela viscosidade que ele oferece ao produto, sendo que 10% das máscaras faciais, 3% das máscaras de cílios, 3% das sombras e 2% dos batons, contém PVA em sua formulação (NAIR, 1998).

As máscaras faciais são o setor da indústria de cosméticos que mais utilizam PVA. Sua utilização é devida à capacidade deste polímero formar uma película sobre a pele depois de seco, o que garante ação oclusiva e tensoativa, que após a remoção oferece à pele limpeza, sensação de maciez. Em adição, há os efeitos hidratantes e de remoção de células mortas, resíduos e outros materiais que possam se depositar no estrato córneo. Quando substância ativa é agregada a este polímero há grandes chances dessas sensações se intensificarem (KULKARNI, 2018).

As máscaras “*peel-off*” oferecem diversos benefícios para a formulação dos cosméticos, como a possibilidade de agregar ação anti-idade, hidratação, ação tensoativa e emoliência, o que garante a maciez e elasticidade da pele, logo após a primeira aplicação (KULKARNI, 2018).

2.3 HIDRATAÇÃO

A hidratação possui três propriedades básicas, emoliência, umectação e oclusão. Essas propriedades garantem uma maior eficiência do estrato córneo em reter a água, prolongando assim a hidratação da pele (NOLAN, 2012).

Entretanto os hidratantes não possuem somente esta função, eles também auxiliam em diversos tratamentos, como dermatites por exemplo. Os cremes hidratantes atuam como uma barreira protetora da pele (LÓDEN, 1999).(M. Lóden, 1999).

Esta ação protetora é devido a presença de substâncias que garantem a umectação da pele, como por exemplo, ureia, glicerina, ácido láctico, ácido carboxílico e sais. Estas substâncias são absorvidas no estrato córneo e conseguem intensificar a hidratação pela sua capacidade de retenção de água e de aumentar as propriedades oclusivas na pele, evitando a perda de água (LÓDEN, 1997).

Os cremes hidratantes possuem duas fases, a aquosa e a oleosa. Uma das fases é dispersada na outra formando gotículas microscópicas, a fim de formar uma emulsão homogênea e de fácil espalhamento. Esta emulsão auxilia no tratamento da irritação na pele seca (LEE, 2014). O creme Lanette é uma emulsão usada para base de diversos cremes hidratantes, conhecido também como creme base. O creme Lanette, é um creme hidratante constituído de base aniônica para incorporação de ativos, sendo muito utilizado como veículo para levar esses ativos até a célula alvo (LEITE, 2015).

Este creme é muito utilizado para amenizar a irritação na pele (BOISGARD, 2016). Por ser uma das bases mais antigas, ela acaba sendo uma das mais utilizadas e ainda confere estabilidade ao produto que será obtido. Ela é obtida a partir da mistura de álcool cetostearílico e sulfato de cetil estearil. A escolha desta base é feita devido a sua consistência, pois confere estabilidade aos insumos ativos empregados nele (JÚNIOR, 2019),

2.4 ÓLEOS BIOATIVOS

Os óleos bioativos são muito utilizados nas indústrias, alimentícia, farmacêutica e cosmética. Eles são ricos em ácidos graxos, que auxiliam na produção de hormônios que regulam as atividades vitais do organismo, como imunidade e resposta inflamatória em infecções (AVERINA, 2013).

Os óleos bioativos apresentam componentes que tem ação anti-inflamatória, antioxidante, antibacteriana, antifúngica, antiviral, anticancerígena e regenerativa (RODRIGUÉZ, 2016). Apresentam polifenóis e tocoferóis que apresentam atividade antioxidante. Além destes compostos apresentam, esteróis, carotenoides, flavonoides, monoterpenos e xantófilos (RODRIGUÉZ, 2016). (Julia Rodríguez, 2016). As quantidades destes compostos variam de acordo com tipo de óleo, sendo que no óleo de semente de uva há 20% de tocoferol (CHEN, 2011).

2.4.1 ÓLEO DE SEMENTE DE UVA

Quando o vinho é produzido, o óleo de semente de uva é um subproduto e é composto por 14,17% de óleo e apresenta uma alta quantidade de ácidos graxos insaturados (46% de ácido linoleico) e por ser de origem vegetal, é livre de colesterol (KIM, 2020).

O óleo de semente de uva é um produto natural que é considerado um óleo de alta qualidade, com alta concentração de triacilgliceróis (união de três ácidos graxos e uma molécula de glicerol), lipídeos oxidados, ácidos graxos insaturados (linoleico, oleico, palmítico e esteárico) (Figura 4) (DUBA, 2016), tocoferóis, tocotrienóis, que são isômeros da vitamina E (SILVA, 2019), fitoesteróis (GLAMPEDAKI, 2014), polifenóis, flavonoides, taninos (AKIN, 2019) e Revesterol (antioxidante), este em menor quantidade (MAHANNA, 2019). A quantidade desses compostos bioativos depende da espécie da uva, o tipo de maturação, o lugar onde ela é cultivada, a forma de extração dos produtos, e conseqüentemente do óleo (AKIN, 2019).

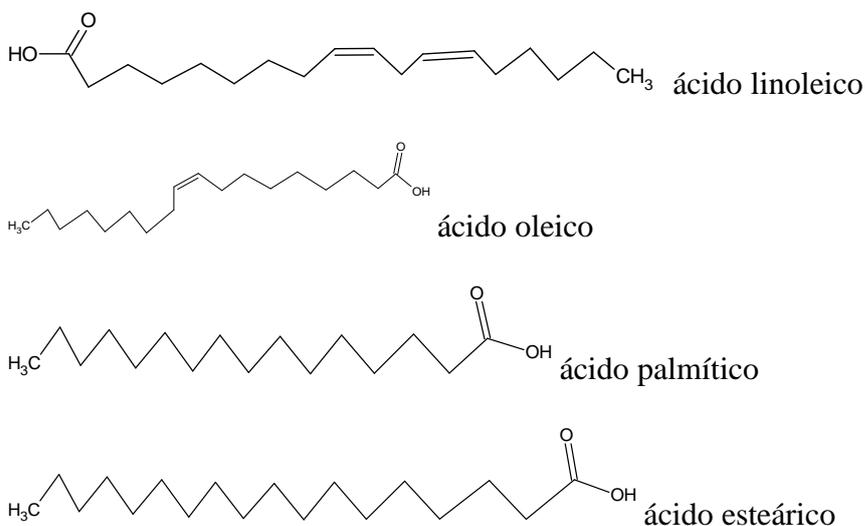


Figura 4: ácidos graxos insaturados presentes no óleo de semente de uva.

Os triacilgliceróis estão presentes na camada basal da epiderme em uma concentração de aproximadamente 11% e são distribuídos de forma controlada por queratinócitos, que são estruturas que garantem um rápido funcionamento lipídico dentro da epiderme (GRUBER, 2019). O estrato córneo é constituído por corneócitos reticulados de proteínas, o que acarreta uma estrutura rígida que está presa a lipídeos extracelulares que preenchem os espaços entre eles. Esses lipídeos são originados por corpos lamelares que estão situados nesses espaços, e os triacilgliceróis são um exemplo desses lipídeos. Porém a sua degradação pode causar danos graves à pele, devido a isso uma manutenção na distribuição de triacilglicerol deve ser feita (RADNER, 2013).

O ácido linoleico é utilizado na biossíntese das prostaglandinas e membranas celulares. Pode ser oxidado em eicosanoides, que são moléculas importantes para a sinalização nas vias inflamatórias e sistema imunológico (NOLAN, 2012).

A vitamina E é um antioxidante e um agente estabilizador da membrana celular, além de ser fotoprotetor, e oferece uma barreira na pele de propriedades estabilizantes (SHENG, 2013). Os fitoesteróis são moléculas anti-inflamatórias e são capazes de reduzirem inchaços e vermelhidão na pele, devido a vasodilatação (DWECK, 2006). (Dweck, 2006).

O Revesterol (3,5,4'-trihidroxiestilbeno) é um polifenol que é encontrado na semente da uva, ele possui como propriedades: prevenção do câncer, ação anti-idade e atividade anti-inflamatória e antioxidante (MAHANNA, 2019).

O óleo de semente de uva é rico em proantocianidinas, elas são antioxidantes potentes, que possuem uma alta habilidade de remover radicais livres. Quando agregadas a outros óleos essenciais, estimulam o sistema imunológico e criam um ambiente purificador para a pele. Isso ajuda a pele oleosa e com feridas a se normalizar (PACKIANATHAN, 2011).

As recentes pesquisas mostraram que a produção do óleo de semente de uva tem crescido em cerca de 15% quando comparado com o mercado de vinhos e tem perspectiva de crescimento de 3,7% nos próximos cinco anos de acordo com o Mercado Global de Óleo de Semente de Uva de 2019 (MAHANNA, 2019).

2.5 ARGILAS

As argilas são materiais abundantes e de baixo custo, obtidas de fontes naturais, sem formação de resíduos tóxicos quando utilizadas. Possuem uma grande diversidade de

campos de utilização (VENEZUELA, 2018). Argila é material terroso, de granulação fina. Quando molhada apresenta plasticidade devido a sua hidrofiliçidade e contém em sua estrutura diversos íons (DA SILVA FAVERO, 2016), além de estar agregada a diferentes minerais, o que faz com que deva ser tratada antes da sua aplicação até atingir o grau de pureza necessário (DAS GRAÇAS SILVA-VALENZUELA, 2018).

No campo da saúde, as argilas são usadas tanto na área farmacêutica como dermatológica, como um material sensível a atividade biológica (proliferação de bactérias). São muito utilizadas no campo da cosmética pois é um material abrasivo, absorvente (incorpora a solução externa), adsorvente (retém a substância externa na sua superfície), mas deve receber a autorização de seu uso (depois de tratada) pela agência reguladora de saúde (GALINDO, 2007).

Dentre os metais presentes nas argilas que não são prejudiciais para a pele estão: o silício (reconstrução dos tecidos da pele, hidratação e efeito calmante), alumínio, ferro (anti-séptico, catalisador de renovação celular), zinco (revigorante), magnésio (revigorante), cálcio, potássio e titânio (DA SILVA FAVERO, 2016).

Algumas argilas são biocompatíveis e quando aplicadas na cosmética são usadas para limpeza da pele, protetor de radiação UV e auxilia em processos anti-inflamatórios. Como material cosmético, se apresenta na forma de pós, pastas, cremes e géis. As argilas não tratadas foram informalmente classificadas por cores, sendo artificialmente “tingidas” para serem diferenciadas suas propriedades. A argila amarela é efetiva no combate de infecção bacteriana; a vermelha é usada para limpeza da pele; a azul é utilizada no combate à acne; a verde é utilizada para reduzir a oleosidade liberada pelas glândulas sebáceas; e a preta é para a nutrição em geral (GAMOUDI, 2018).

As argilas de coloração verde são utilizadas na redução da oleosidade, se essa for liberada excessivamente pelas glândulas sebáceas presentes no rosto (GAMOUDI, 2018). E deste modo pode ser utilizada como máscara facial, o que atinge o objetivo deste projeto (REYT, 2017).

2.5.1 ARGILA BENTONITA

A argila Bentonita é constituída principalmente pelo argilomineral montmorillonita (Figura 5), e pode ser sódica ou cálcica (LUZ, 2005). Os argilominerais são muito

utilizados nas formulações farmacêuticas e cosméticas, pois estabilizam os sistemas dispersos e ajustam a reologia das formulações. A Bentonita é utilizada como um agente de suspensão em baixas concentrações (DA SILVA FAVERO, 2019). Ela é uma argila que é constituída por unidades empilhadas de íons coordenados octaédricamente entre duas camadas de íons coordenados tetraédricamente (LUZ, 2005).

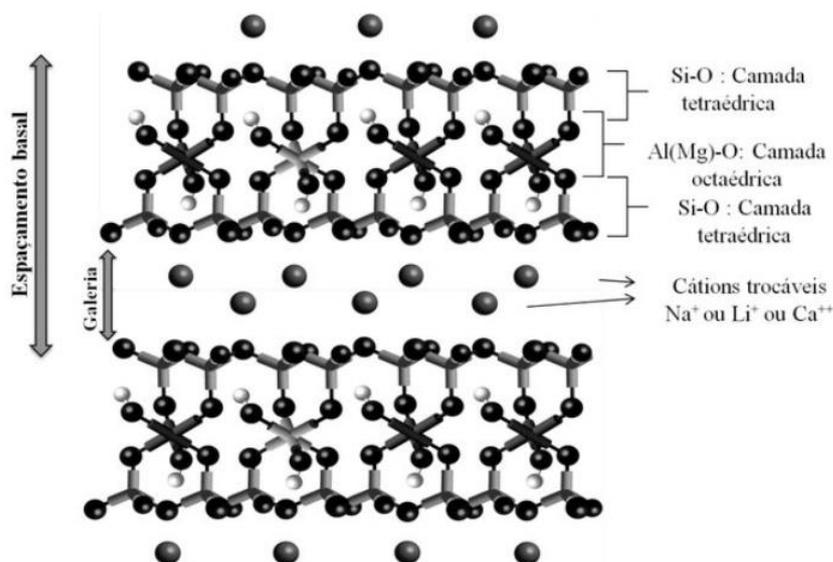


Figura 5: Estrutura química da montmorilonita. Fonte: DE PAIVA, 2008.

A montmorillonita é um silicato hidratado de alumínio. É muito utilizada devido a sua capacidade de troca iônica, área superficial específica, composição mineralógica, índice de intumescimento, capacidade coloidal e capacidades de absorção e adsorção (DARDIR, 2018). Os aluminossilicatos são formados por uma estrutura lamelar, onde duas camadas tetraédricas de sílica envolvem uma camada octaédrica de alumínio, que quando sob reação um quarto da camada de sílica, o silício é substituído por alumínio, facilitando assim a troca iônica com outros cátions para o equilíbrio da molécula (CAVALCANTE, 2005).

2.5.2 ARGILA Palygorskita

Ela é um argilomineral com morfologia fibrosa. Possui propriedade que são exclusivas, como alta estabilidade química, grande área superficial e estrutura porosa. Como vantagem comercial, apresenta baixo custo devido a sua vasta disponibilidade e facilidade de obtenção (SOUZA, 2019).

Ela é uma argila com arranjo tetraédrico-octaédrico-tetraédrico, baseada em silicatos de magnésio e alumínio (Figura 6). Possui arranjo tridimensional em escala nanométrica (GUEYE, 2017). Características importantes da argila palygorskita são seu tamanho de partícula, área superficial, porosidade, acidez, pois interferem diretamente no mecanismo de difusão e determinam a resposta de adsorção das moléculas presentes na argila. Essas características são afetadas por tratamentos térmicos e químicos, logo dependendo do que se deseja que a argila apresente, é possível tratá-la (FRINISRASRA, 2008).

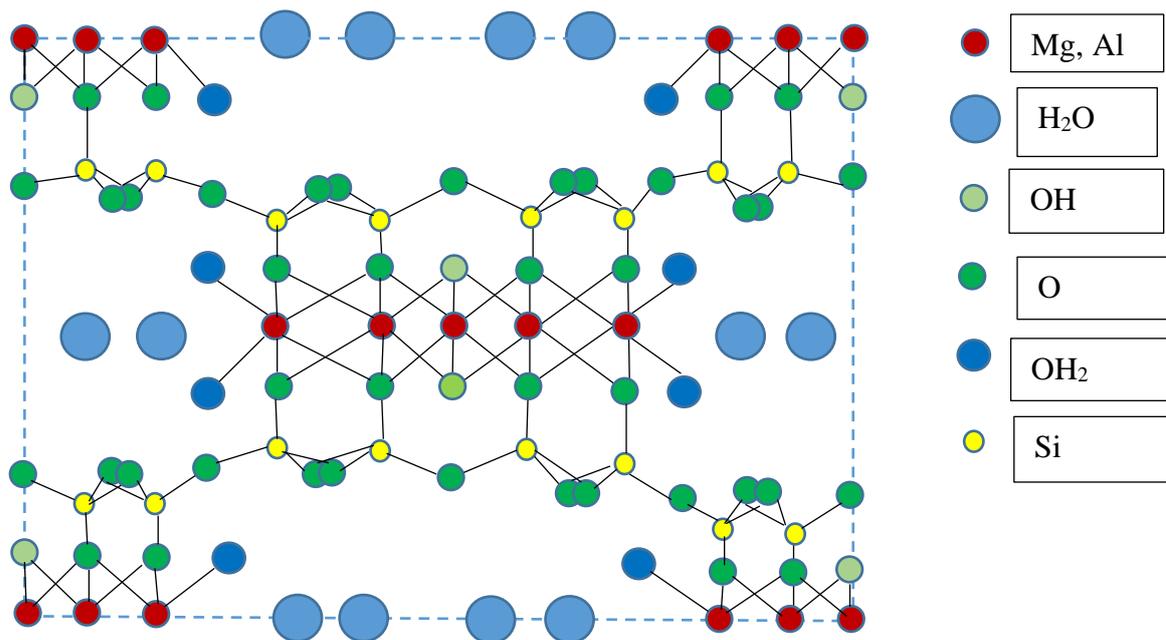


Figure 6: estrutura química da palygorskita.

Quando a palygorskita é dispersa em água há a formação de gel devido a ação de forças eletrostáticas e ligações de hidrogênio. Apresenta excelentes propriedades de suspensão e espessamento, sendo muito utilizada em dessecantes, adsorventes, medicamentos, cosméticos e tintas (CUI, 2020). No ramo da cosmética esta argila é muito utilizada na formulação de cremes (LI, 2015).

A Palygorskita é capaz de absorver impurezas, revigorar tecidos, e ativar a circulação, possuindo assim um potencial terapêutico quando aplicada em formulações cosméticas. Quando aplicada na pele, a suaviza, estimula e acalma devido as tensões resultantes de sua aplicação. É utilizada como um catalisador de reações químicas e possui potencial para absorver os óleos da pele (DA SILVA, 2014).

3- MATERIAS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Foram utilizados argila montmorillonita e palygorskita *in natura*, doados por CETEM, PVA 99% hidrolisado (Sigma-Aldrich), argila verde (Força da Terra Cosmética Natural), óleo de semente de uva (Benessere Comércio de Produtos Naturais LTDA) e Creme Lanette (Farmácia de Manipulação Arte & Vida). Todas as emulsões foram preparadas com água destilada preparada no próprio destilador presente no laboratório.

3.2- MÉTODOS

Os métodos foram divididos por materiais, sendo posteriormente analisada as emulsões e as películas.

3.2.1 ANÁLISES DAS ARGILAS

3.2.1.1 COMINUIÇÃO E PENEIRAMENTO

As argilas montmorillonita e palygorskita, foram cominuídas 3 vezes durante 5 minutos a temperatura ambiente em moinho, sem uso de corpos de moedores, Te408 (Tecnal[®]) do Laboratório de Termodinâmica (Coordenado pela professora Marisa Mendes/UFRRJ). Em seguida, o material, foi peneirado (peneira de 24 mesh) no Laboratório de Aulas Práticas da Engenharia Química/ Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. O material passante foi utilizado para a metodologia subsequente.

3.2.1.2 BET

Depois de moídas e peneiradas, as argilas montmorillonita e palygorskita e a argila verde comercial foram submetidas ao teste de BET realizado no Laboratório de Catálise/UFRRJ em atmosfera inerte (N₂) (Coordenado pelo professor Lindoval Domiciniano Fernandes), equipamento ASAP (micrometrics[®]). Este teste é conhecido por analisar a evolução da adsorção/absorção isotérmica de N₂ por uma superfície rugosa/ porosa.

3.2.1.3 DRX DAS ARGILAS

As amostras foram caracterizadas através de análise de Difração de Raios X-DRX com radiação na faixa de λ 1,5406 Å, faixa angular $2\theta = 5-70^\circ$, Laboratório CETEM, coordenado pelo professor Luiz Carlos Bertolino.

3.2.1.4 FTIR DAS ARGILAS

As argilas foram submetidas às análises de FTIR, este teste foi realizado no LabEVib/Central Analítica Multiusuário/IQ/UFRRJ (Coordenado pela professora Rosane Nora de Castro), para poder avaliar as interações entre grupos funcionais presentes nas argilas. Foi utilizado o equipamento FTIR-Vertex 70 Bruker, acessório ATR, na faixa de comprimentos de onda do infravermelho médio (4000 a 400 cm^{-1}).

3.2.2 ÓLEO DE SEMENTE DE UVA

O óleo de semente de uva foi analisado em FTIR. Essas análises foram realizadas no LabEVib da Central Analítica Multiusuário/IQ/UFRRJ (Coordenado pela professora Rosane Nora). Para o FTIR o equipamento utilizado foi o FTIR-Vertex 70 Bruker, na faixa de comprimentos de onda do infravermelho médio (4000 a 400 cm^{-1}).

3.2.3 ANÁLISE DAS MÁSCARAS

3.2.3.1 PREPARO DAS MÁSCARAS

Uma solução 10% PVA foi preparada a partir da diluição de 10g de PVA 99% hidrolisado em 100 mL de água destilada utilizando autoclave durante 50 minutos a 120°C (Stermax[®]). Com a diluição pronta, foram adicionados 1mL óleo de semente de uva sob agitação mecânica, 5 mg de argila e 15 mg de creme Lanette para a formação das misturas sob agitação mecânica. As misturas e suas composições estão descritas na tabela 1.

Tabela 1: Composição das máscaras.

Solução	PVA	Hidratante	Óleo de semente de uva	Argila Bentonita	Argila verde	Argila palygosrkita
A	100%					
B	q.s.p.	15%				
C	q.s.p.	15%		5%		
D	q.s.p.	15%			5%	
E	q.s.p.	15%				5%
F	q.s.p.	15%	1%	5%		
G	q.s.p.	15%	1%		5%	
H	q.s.p.	15%	1%			5%

3.2.3.2 TESTE REOLÓGICO

O teste reológico foi realizado utilizando um Reômetro (RheolabQC Anton Parr®) no Laboratório de Tecnologia de Materiais/UEZO (Coordenado pelo professor Alex Sirqueira), a solução foi colocada no recipiente próprio do Reômetro a 37°C e sofreu rotação por 1000 segundos. A temperatura e o tempo foram determinados a partir da temperatura corpórea dos seres humanos, que utilizarão o produto, e o tempo de aplicação do mesmo sobre a pele. Os resultados obtidos foram submetidos a dois modelos matemáticos: Ostwald-de Wale (1) e Cross (2).

$$\tau = k\gamma^n \quad (1)$$

Onde τ é a tensão de cisalhamento, k é o coeficiente de consistência, γ é a taxa de cisalhamento e n é o índice de escoamento do fluido.

$$\eta = \frac{\eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty)}{[1 + (K\gamma)^m]} \quad (2)$$

Onde η é a viscosidade, η_0 é a viscosidade em tensão zero, η_∞ é a viscosidade em tensões elevadas, K é a constante de tempo e m é a constante de dimensionamento.

3.2.4 FORMAÇÃO DE FILME

As dispersões preparadas foram espalhadas com o auxílio de uma espátula de silicone, sobre uma placa de silicone utilizando 2g da solução e espalhando-a até cobrir a placa inteiramente (2 cm de aresta). As amostras foram secas com auxílio de luz incandescente, a fim de fornecer o aquecimento necessário para alcançar a temperatura próxima à do corpo humano (~37°C).

5.2.5 TESTE DE INCHAMENTO

Pesou-se a película seca, sendo a mesma alocada em um recipiente contendo 10mL de água destilada. Após 10 minutos de contato com a água, retirou-se a película e secou-a superficialmente com o auxílio de um material não absorvente. Após secagem superficial, foi realizada a pesagem e retorno ao recipiente. Esse processo se repetiu a cada 10 minutos

até completar 1 hora de contato com a água. O índice de inchamento foi calculado conforme na equação 3:

$$\frac{(W_t - W_0)}{W_0} = \text{índice de inchamento} \quad (3)$$

Onde W_0 é a massa inicial da película e W_t é a massa da película em um tempo t . O índice de inchamento serviu para a realização do modelo matemático que foi desenvolvido para a curva obtida, e para isso as amostras foram testadas em triplicatas.

3.2.6 TESTE DE LIBERAÇÃO

A película seca foi imersa em um recipiente contendo 10mL de água destilada. Após 10 minutos, com o auxílio de uma pipeta, coletou-se 1 mL do líquido no recipiente e adicionou-o em uma cubeta, e esta foi analisada em um espectrofotômetro (Vis Spectrophotometer modelo IL-226-NM-BI, IonLab Equipamentos e Suprimentos para Laboratório®). A absorbância foi lida em comprimento de onda de 350 nm, que corresponde a maior transmitância (quando avaliados em toda faixa do visível) da mistura creme e óleo empregado nas películas, ou seja, a mistura concentrada foi exposta a comprimentos de onda variados até o valor máximo ser encontrado, então a transmitância deste comprimento de onda foi utilizada para a leitura dos comprimentos de onda das diluições. Foram preparadas diluições de concentrações conhecidas e as leituras de comprimento de onda foi realizado, desta forma uma curva de calibração foi construída (concentração x comprimento onda), e assim com os resultados do teste foi possível encontrar as concentrações liberadas pelas películas. O processo de leitura do líquido presente no recipiente repetiu-se de 10 em 10 minutos até completar 1 hora.

A equação 4, apresenta a equação encontrada e Figura 7 ilustra a curva de calibração.

$$Abs = -318874 C^4 + 60987C^3 - 3736,4C^2 + 91,409C + 0,0336 \quad (4)$$

Onde Abs é a absorbância obtida no tempo t a 350nm e C é a concentração de óleo e creme liberados no meio.

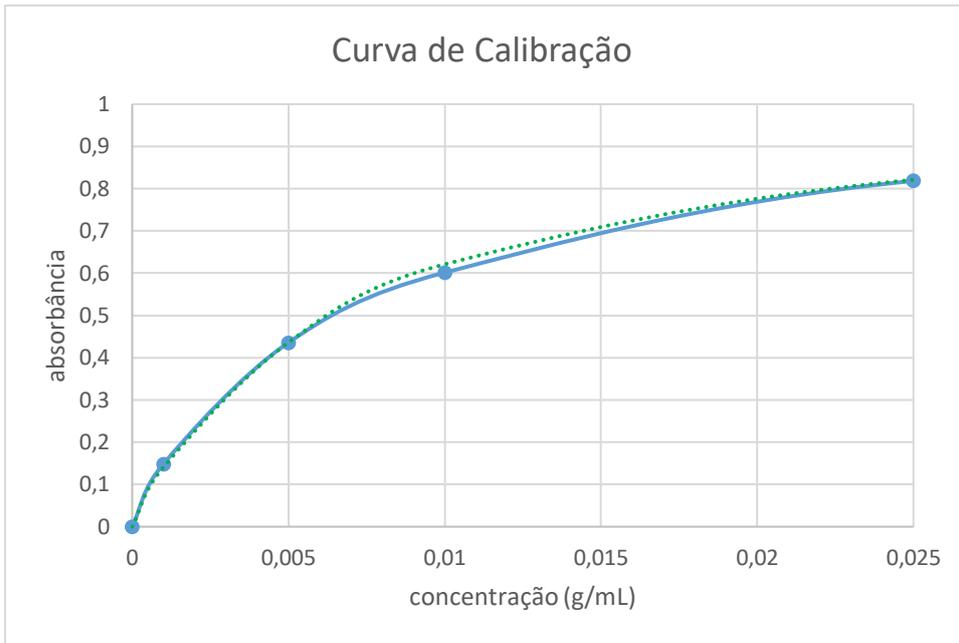


Figura 7: Curva de calibração de absorvância por concentração a 350nm. Linha cheia, média; linha pontilhada, desvio.

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ARGILAS

4.1.1 TESTE DE BET DAS ARGILAS

A área superficial BET da argila verde comercial é de 79,5742 m²/g e o diâmetro dos poros é de 6,63362 nm (mesoporo de acordo com a IUPAC, que está entre 2 e 50 nm (ZDRAVKOV, 2007) com uma distribuição de volume de 0,12 cm³/g. O perfil da curva coincide com a isoterma do tipo II na classificação de BET. Essa isoterma é típica de superfícies hidrofílicas e apresenta a forma sigmóide da adsorção e mesoporosidade (FAGERLUND, 1973).

A argila bentonita apresenta área superficial de 75,7705 m²/g, tamanho do poro calculado de 5,8735 nm (diâmetro) com volume de poros de 0,1 cm³/g, Figura 4. Semelhante a argila verde, a argila bentonita possui a mesma classificação baseada no tamanho de poro, ou seja, ela é um material mesoporo (LING, 2017) e a mesma classificação (tipo II) de acordo com a isoterma de adsorção (HAYATI-ASTIANI, 2011).

A área superficial BET da argila palygorskita é de 116,1182 m²/g e o diâmetro do poro é de 11,1424 nm (mesoporo de acordo com a IUPAC, que está entre 2 e 50nm (ZDRAVKOV, 2007), com volumes de poros de 0,323459 cm³/g, Figura 5. O perfil da curva coincide com o tipo II de acordo com a classificação de isoterma de adsorção (FRINISRASRA, 2008).

Tabela 2: Dados de porosidade para Isoterma de Adsorção em N₂

Argilas	Área superficial BET (m ² /g)	Volume total de poros de adsorção de ponto único (cm ³ /g)	largura média de poro de adsorção (Å)
Argila verde comercial	79,57	0,13	66,34
Argila Bentonita	75,77	0,10	53,98
Argila Palygorskita	116,12	0,32	111,42

4.1.2 FTIR DAS ARGILAS

4.1.2.1 ARGILA VERDE COMERCIAL

O material apresenta bandas de absorção entre 3700 e 3400 cm^{-1} , que mostram a presença do estiramento $\nu(\text{O-H})$ dos filossilicatos, provavelmente de ligações da estrutura octaédrica dos hidróxidos de alumínio ou de magnésio, Figura 8 (ALVES, 2011) (REYT, 2017). As bandas em 1637 cm^{-1} e 1438 cm^{-1} mostram a presença de água na argila (IFTIKHAR, 2020). As bandas na região entre 1000 e 900 cm^{-1} são relativas às ligações Si-O-Al. Sabe-se que a argila possui em sua constituição silicato e alumina. A conformação da alumina é tetraédrica, não influenciando nas bandas em números de onda da região de impressão digital. Logo a concentração de silicato está influenciando esta banda (IFTIKHAR, 2020).

5.1.2.2 PLYGORSKITA

O material apresenta bandas de vibrações em 3694 cm^{-1} , 3616 cm^{-1} , 3577 cm^{-1} , 3564 cm^{-1} , 3546 cm^{-1} . As bandas entre 3700 e 3500 cm^{-1} indicam a presença do estiramento hidroxila. Este estiramento pode ser encontrado nas ligações Al-OH-Al, $\text{Mg}_3\text{-OH}$ e Al-OH- Fe^{+3} (YAN, 2012). A banda em 1653 cm^{-1} , indica a presença de água, com alta presença de ligações de hidrogênio (IFTIKHAR, 2020). A amplitude do pico mostra a capacidade de absorção de água pela argila. E as bandas próximas à 1000 cm^{-1} (979 cm^{-1} e 913 cm^{-1}) correspondem a ligações Si-O de geometria tetraédrica e ligações Si-O-Si tetraédricas, Figura 8 (SUÁREZ,2006) (GUEYE, 2017).

5.1.2.3 BENTONITA

O material apresenta bandas de vibrações em 3695 cm^{-1} , 3647 cm^{-1} , 3620 cm^{-1} , 3553 cm^{-1} , 3418 cm^{-1} , 3395 cm^{-1} . As bandas localizadas entre 4000 e 3500 cm^{-1} indicam a presença do grupamento hidroxila ligado na estrutura. Bandas localizadas na região de 2000 e 1500 cm^{-1} (1634 cm^{-1} , 1436 cm^{-1}) indicam presença de ligações de hidrogênio, determinando presença de água na amostra. Bandas em 994 cm^{-1} , 911 cm^{-1} , 675 cm^{-1} , ou seja localizadas na região 1000 cm^{-1} estão relacionadas com vibrações tetraédricas de Si-O e Al-O, vibrações octaédricas de Al, Fe, Mg e Si-O-Si (BERRAAOUAN, 2020) (AHMAD, 2020) (CAVALCANTE, 2005).

Analisando a Figura 8, nota-se que as argilas possuem comportamentos parecidos em relação as bandas vibracionais. A argila palygorskita possui menos grupos hidroxilas presentes em sua estrutura enquanto a argila bentonita apresenta maior quantidade deste estiramento, isto se deve pela presença de silicato hidratado de alumínio na constituição da argila bentonita (DARDIR, 2018).

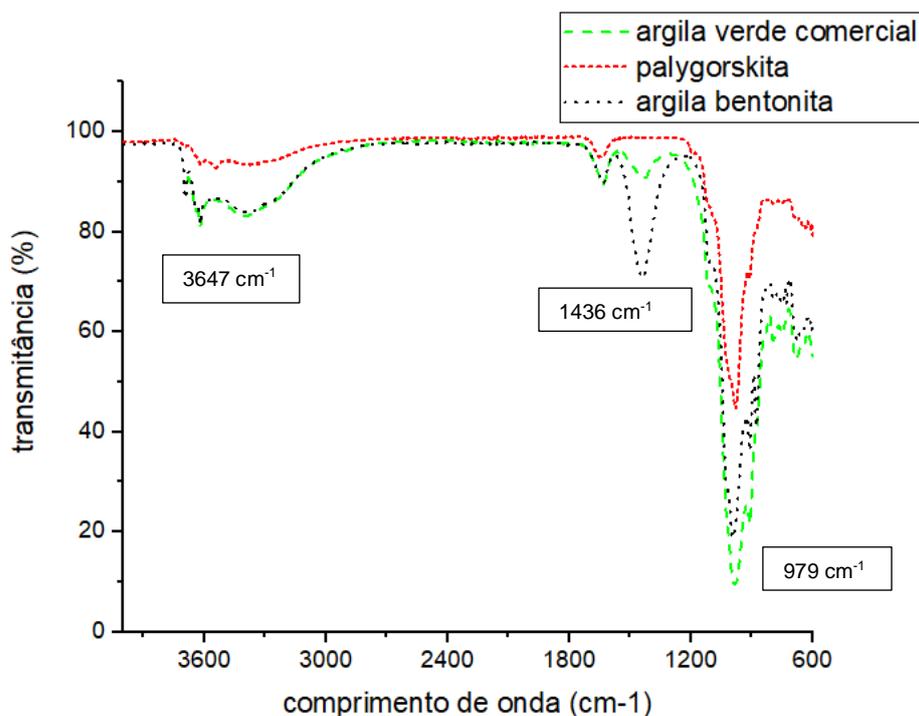


Figura 8: FTIR das argilas estudadas. Argila verde comercial (verde), argila palygorskita (vermelho) e argila bentonita (preto).

4.1.3 DRX

4.1.3.1 ARGILA VERDE COMERCIAL

A análise de difração de raio X é utilizada para verificar a mineralogia do material. A Figura 9, apresenta o difratograma da argila verde comercial. Nela são encontradas algumas fases: Caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (22° , 25° , 38°); Quartzo (SiO_2) (21° , 27° , 36°); e Ilita ($(\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$) (18° , 20° , 26°) (LARIBI, 2006), essas fases são caracterizadas pelos picos de maiores intensidades, dentro de uma faixa angular que representa cada um dos minerais citados (LING, 2017). Os minerais encontrados na argila verde comercial são importantes para tratamentos de pele. A caolinita, é um mineral abundante e barato, o que diminui os custos de produção dos cosméticos, possui o

tamanho de partícula de um pseudo-hexágono e sua estrutura superficial permite uma boa interação com moléculas orgânicas e possui boa adesão celular (AWAD, 2017). O quartzo é um material não mineral, que representa a presença de impureza na argila (DARDIR, 2018). E a Illita indica a presença de K_2O , que também pode ser considerado uma impureza da argila (GAMOUDI, 2018).

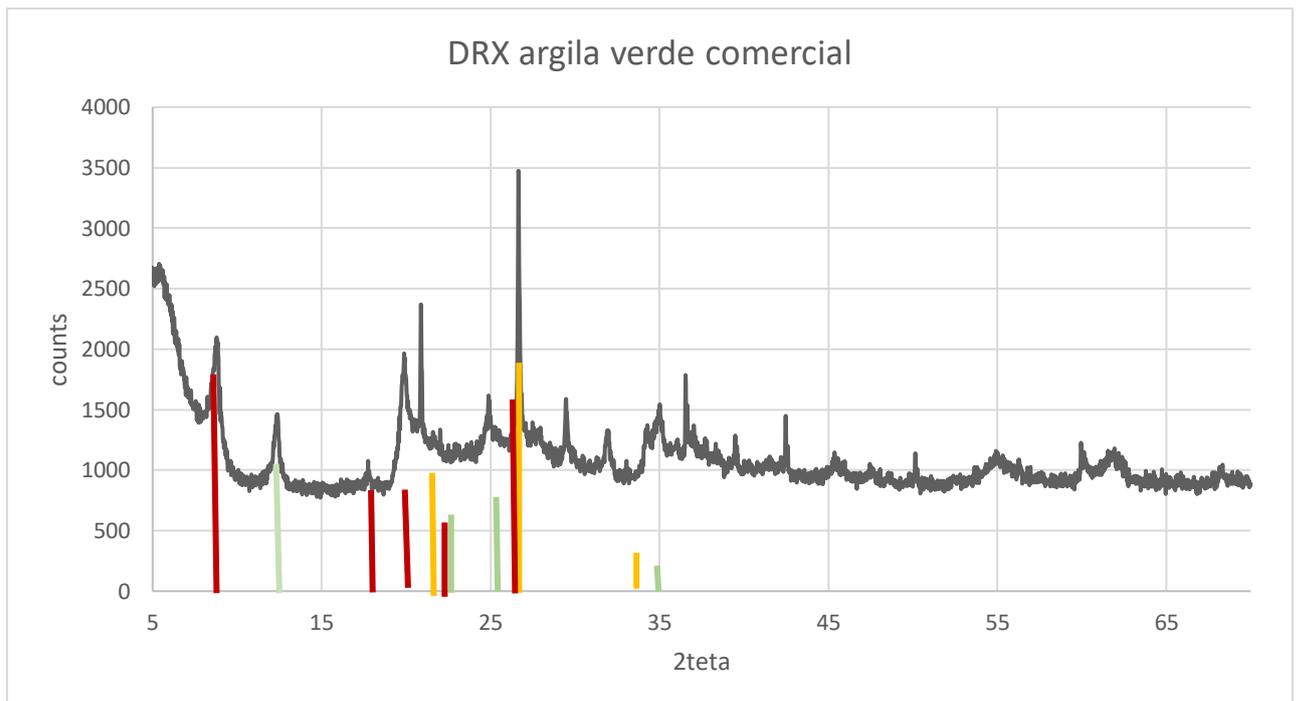


Figura 9: DRX de argila verde comercial. Amarelo (Quartzo), verde (Caolinita), e vinho (Illita).

4.1.3.2 ARGILA BENTONITA

O difratograma da argila bentonita é apresentado na figura 10. Observa-se algumas fases principais, Montmorillonita $((Na,Ca)_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O)$ (20° , 30° , 35°), Caolinita $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$ (22° , 25° , 35°), e Dolomita $(CaMg(CO_3)_2)$ (24° , 30° , 41°) (NAYAK, 2007). A dolomita é um carbonato dos de cálcio e magnésio e é utilizado nos cosméticos como excipiente para a ação adsorvente de cremes e pastas, pois tem facilidade de adsorver óleos e gorduras (DELGADO, 2020).

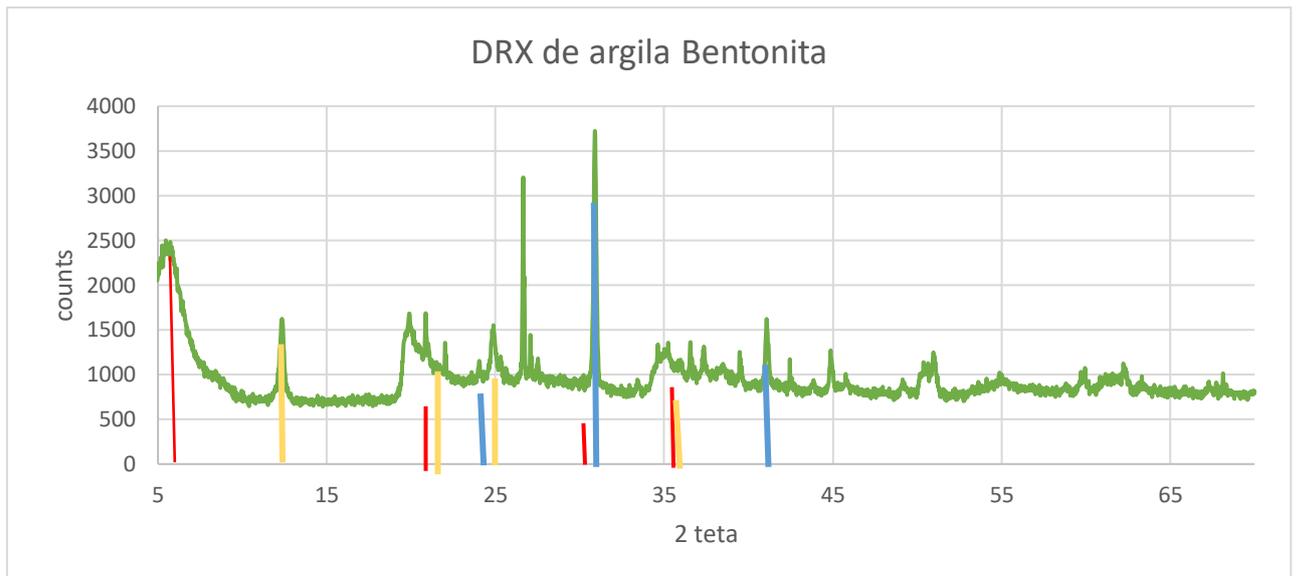


Figura 10: DRX de Bentonita. Vermelho (montmorilonita), azul (Dolomita), laranja (Kaolinita).

4.1.3.3 ARGILA PLYGORSKITA

Na Figura 11, é apresentado um difratograma típico de uma argila palygorskita. Qualitativamente as principais fases encontradas foram palygorskita ($(\text{Mg,Al})_5(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) (21° , 28° , 29°) (FRINISRASRA, 2008), quartzo (SiO_2) (21° , 27° , 37°) e Dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) (24° , 34° , 36°) (GUEYE, 2017). A argila palygorskita auxilia no tratamento facial, pela sua capacidade de absorver impurezas, deixando assim a pele mais limpa, além de acalmar e suavizar vermelhidões e feridas na pele (DA SILVA, 2014).

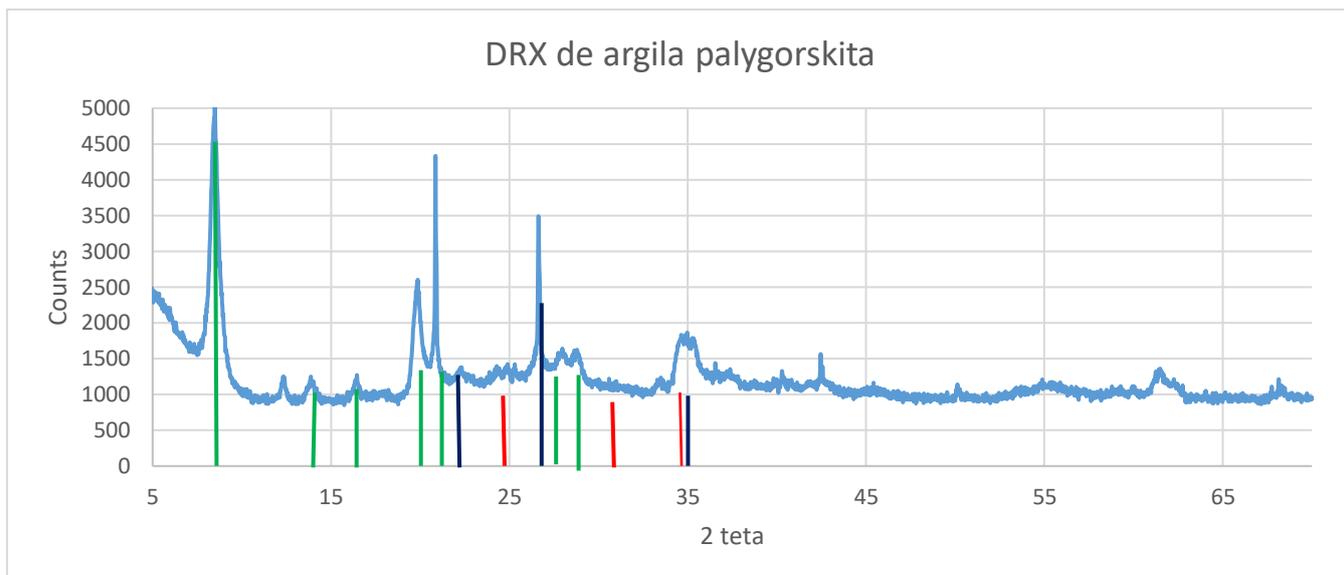


Figura 11: DRX de palygorskita. Verde (palygorskita), azul marinho (quartzo), vermelho (Dolomita)

Com os resultados obtidos em BET, FTIR e DRX pode-se observar que há diferenças entre as argilas utilizadas. O primeiro fator é a diferença do tamanho de poro, dado importante na capacidade de troca de absorção de água e adsorção de impurezas, como também pode interferir na capacidade da máscara em liberar óleo e creme hidratante na pele. Os resultados de FTIR das argilas não apresentou diferenças significativas em relação aos grupos funcionais presentes nas argilas, o que colocou-as em igualdade em termos de interação química com o óleo de semente de uva e o creme hidratante. O DRX comprova diferenças nas argilas devido a presença de variados minerais, todos os minerais presentes na argila têm alguma função para o tratamento dermatológico, e no conjunto todos eles têm a função de remover impurezas e auxiliar no tratamento de inflamações e feridas na pele.

4.2 ÓLEO DE SEMENTE DE UVA

4.2.1 FTIR

A análise de FTIR, tem o objetivo de caracterizar o material a partir das funções químicas apresentadas na substância. Na Figura 12 observa-se uma maior intensidade na banda próximo ao comprimento de onda de 2900 cm^{-1} , esta banda é caracterizada pelas maiores intensidades de vibrações de ligações de CH, característica básica de moléculas orgânicas

(LOJEWSKA, 2005). A intensidade das bandas entre 3400 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} é atribuída ao alongamento -OH pertencente à molécula de H_2O (GEORGAKOPOLOUS, 2003). Alguns picos foram detectados nas bandas de absorção entre $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, indicando a presença de vibrações de Carbono sp^3 e sp^2 (QASHOU, 2019).

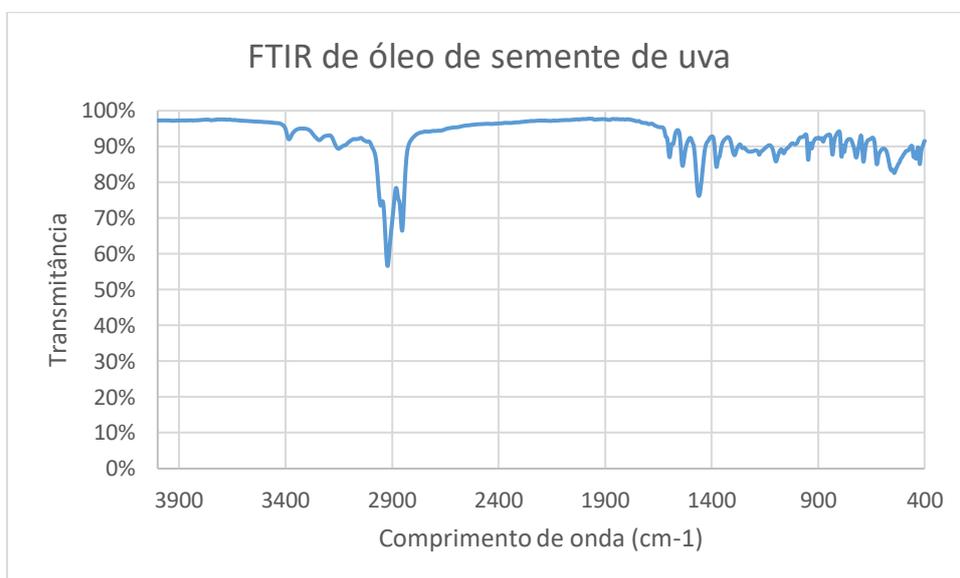


Figura 12: FTIR de óleo de semente de uva

4.3 FILMES

4.3.1 REOLOGIA DAS SOLUÇÕES / FILMES

O comportamento do fluido na formação do filme é uma importante propriedade a ser observada, pois afeta na emoliência, no espalhamento do produto, nas propriedades mecânicas dos filmes e na forma de aplicação da máscara. Devido a estes fatores é feito o estudo do comportamento reológico das máscaras (MA, 2017). Na Figura 13 é ilustrada a viscosidade aparente das máscaras faciais.

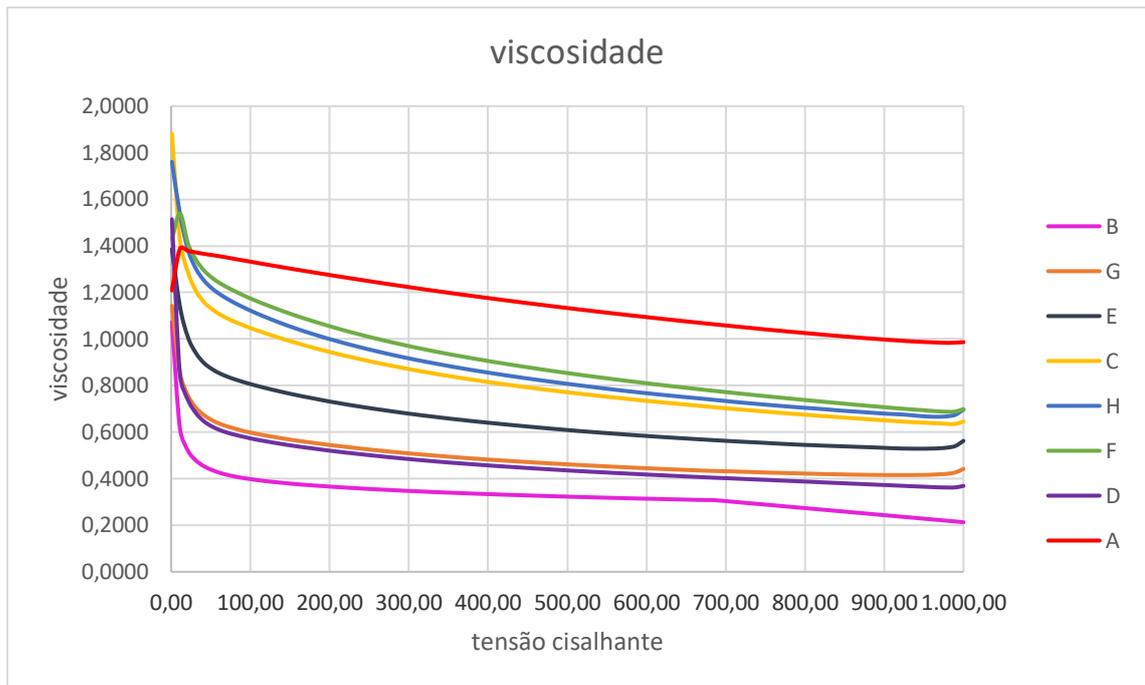


Figura 13: Viscosidade aparente das soluções de máscaras faciais.

Observa-se que o PVA puro possui a menor queda de viscosidade, enquanto as outras soluções não. As soluções contendo óleo de semente de uva apresentam uma viscosidade maior que a das que não contém óleo em sua composição. Isto pode ser devido as interações de ligação de hidrogênio entre o óleo e o PVA, impedindo assim a adsorção da água presente na preparação de PVA 10% (MA, 2017).

Todas as soluções apresentam comportamento de fluido não-newtoniano do tipo pseudoplástico, pois a medida que a tensão de cisalhamento aumenta a viscosidade diminui (SHARMA, 2020). Esse comportamento é caracterizado como tixotropia, que é um parâmetro muito importante para produtos cosméticos (DÂNILÂ, 2019). Para comprovar o comportamento pseudoplástico do fluido, foram utilizados dois modelos: Ostwald-de Wale e Cross e seus resultados foram apresentados na Tabela 3.

O comportamento tixotrópico descreve a degradação da amostra durante uma constante tensão, o que faz com que haja a diminuição da viscosidade com o tempo e que, depois de cessada a aplicação de tensão, o fluido consegue recuperar a viscosidade original (DÂNILÂ, 2019).

Tabela 3: Modelos de Ostwald-de Wale e Cross

Misturas	Ostwald-de Wale			Cross			
	N	K	R ²	n ₀	K	M	R ²
A	0,87	1,85	0,99	-	-	-	-
B	0,86	0,79	1	1,1	0,21	0,68	0,98
C	0,75	3,65	0,99	1,9	0,08	0,45	0,95
D	0,77	1,8	0,99	1,5	0,19	0,60	0,95
E	0,8	2,15	0,99	1,4	0,04	0,7	0,95
F	0,73	4,56	0,99	1,6	0,006	1,01	0,97
G	0,83	1,29	0,99	1,2	0,20	0,37	0,98
H	0,74	3,93	0,99	1,8	0,02	0,73	0,96

Observa-se que as soluções se ajustaram melhor no modelo de Ostwald-de Wale e todos os índices de escoamento foram menores que 1, indicando fluido não-newtoniano do tipo pseudoplástico (MA, 2016). A máscara facial contendo creme Lanette, óleo de semente de uva e argila bentonita obteve o menor índice de escoamento e no gráfico, apresentou a segunda maior viscosidade, sendo efetivamente um fluido bem mais viscoso que os demais. A solução contendo PVA puro, foi a que obteve maior índice de escoamento, o que já era previsto, pois 90% de sua composição é água, que é um fluido newtoniano (MA, 2017). A Figura 14 ilustra como a tensão de cisalhamento varia com a taxa de cisalhamento.

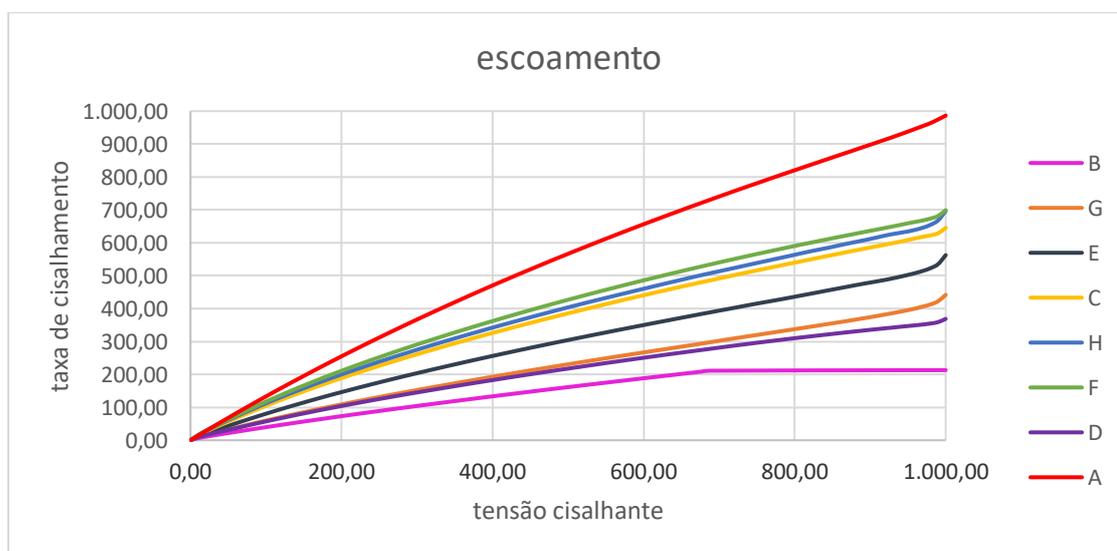


Figura 14: Tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento.

4.3.2 FTIR

A Figura 15 ilustra vibrações em torno de $3500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$, indicando grupos hidroxila livres (OH) presentes nas moléculas de água que se encontram nas películas (QASHOU, 2019), observa-se que há uma redução na intensidade no número de onda a medida que as argilas são adicionadas à solução, isto pode ser explicado pois a cristalinidade da película aumenta à medida que se coloca a argila (ASTHANA, 2020). Esta cristalinidade influencia diretamente na reologia das soluções, pois a solução contendo somente PVA apresentou maior viscosidade, enquanto as outras diminuíram a medida que se adicionou os outros insumos. As bandas de absorção em 3000 cm^{-1} correspondem a alongamentos de ligações CH (da cadeia principal da estrutura química do PVA) (AMIR, 2013) e curva de absorção em 2500 cm^{-1} , banda correspondente a C=O, presente no grupo de ácidos carboxílicos (JIANG, 2016), a película contendo PVA e creme Lanette foi a que obteve maior intensidade sendo seguida pela de PVA, argila palygorskita, creme Lanette e óleo. Outro aspecto observado, foi bandas de absorção em $1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ que usualmente é relacionada com a presença de grupos carbonilas, esta vibração só é verificada com maior intensidade na película contendo PVA, argila palygorskita, creme Lanette e óleo de semente de uva (RIHAWY, 2019). Bandas nesta região indicam a presença da reação de esterificação na película (CHATJIGAKIS, 1998).

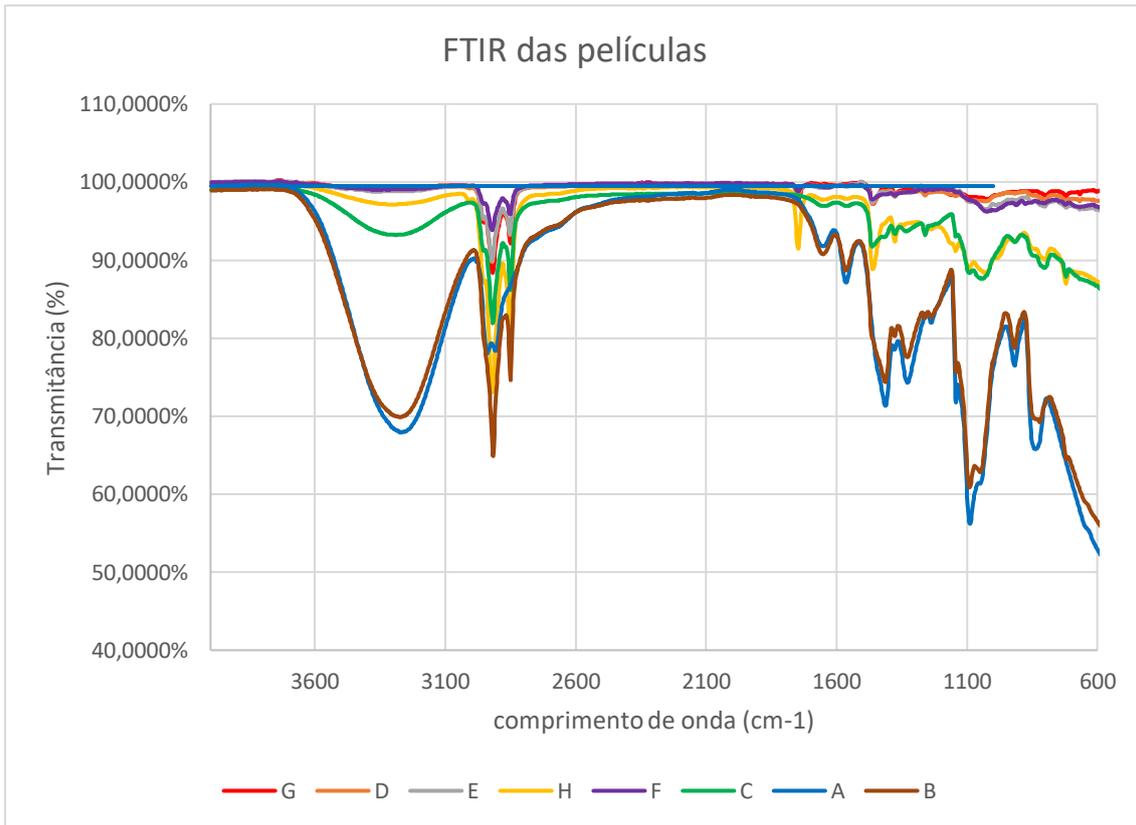


Figura 15: FTIR das películas

Para uma melhor observação dos picos de intensidade das películas, elas foram separadas por tipo de argila que a compõem e os resultados podem ser observados nas Figuras 16, 17, 18 e 19.

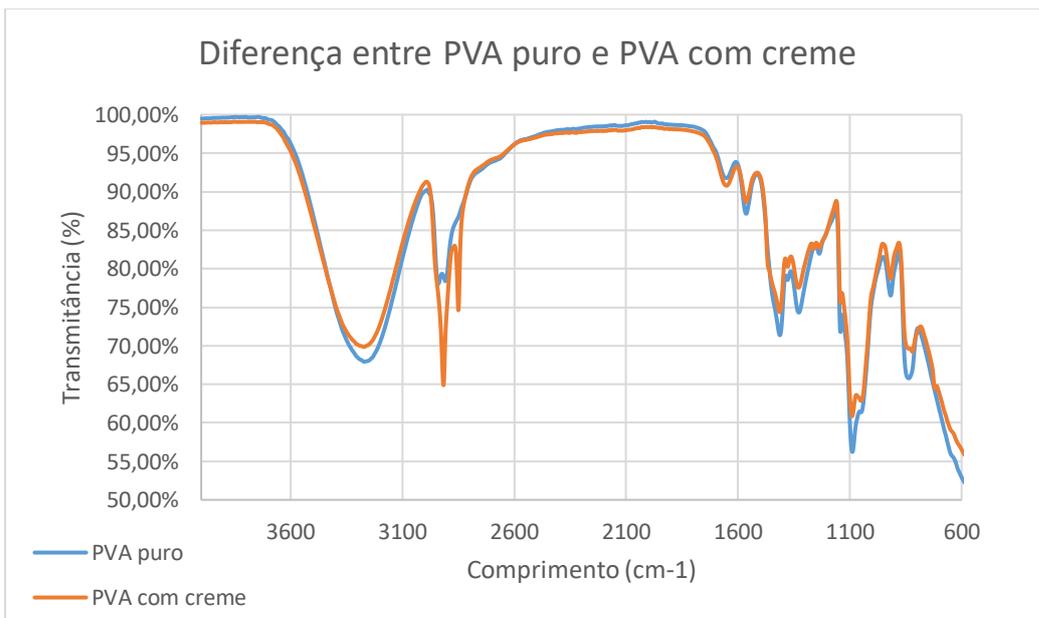


Figura 16: FTIR das películas de PVA puro e PVA com Creme Lanette®.

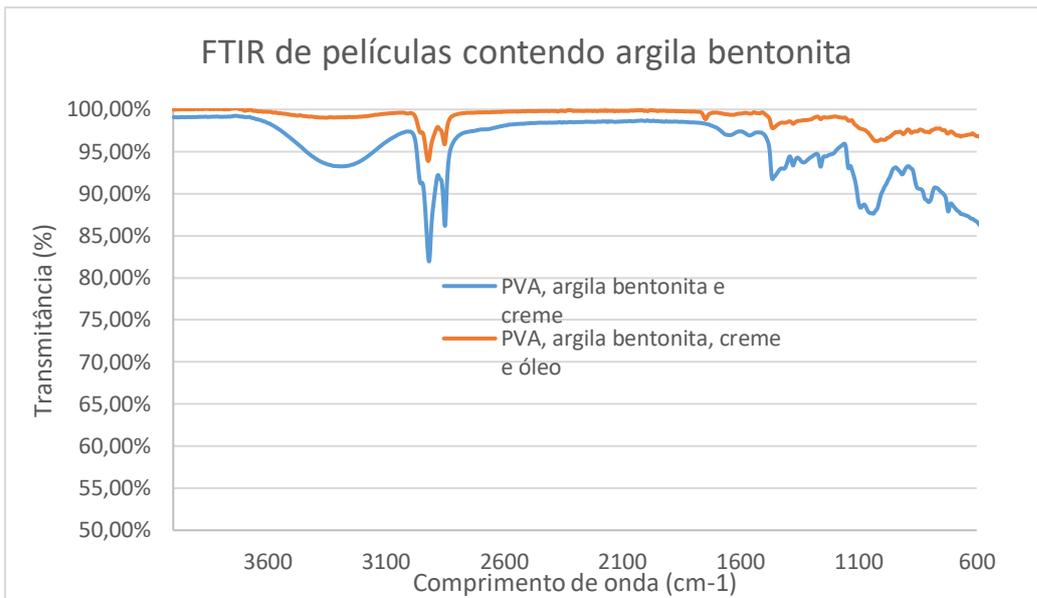


Figura 17: FTIR das películas com argila bentonita com e sem óleo de semente de uva.

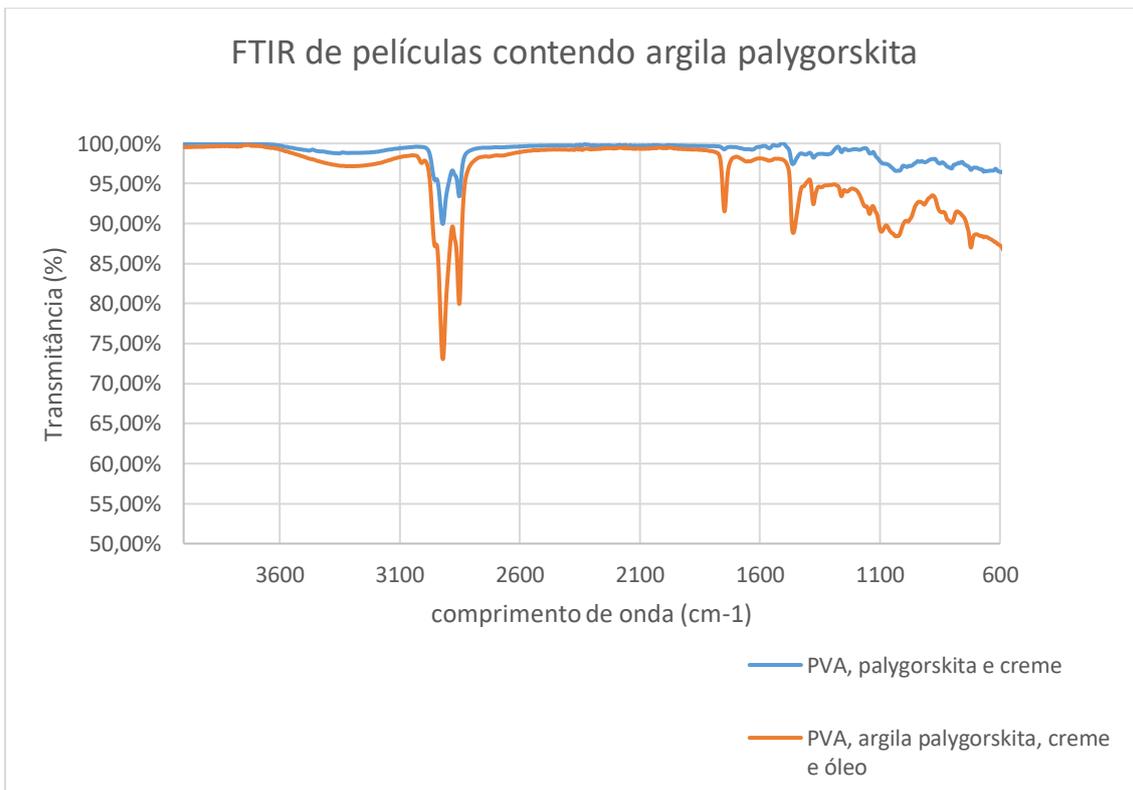


Figura 18: FTIR das películas contendo argila palygorskita com e sem óleo de semente de uva.

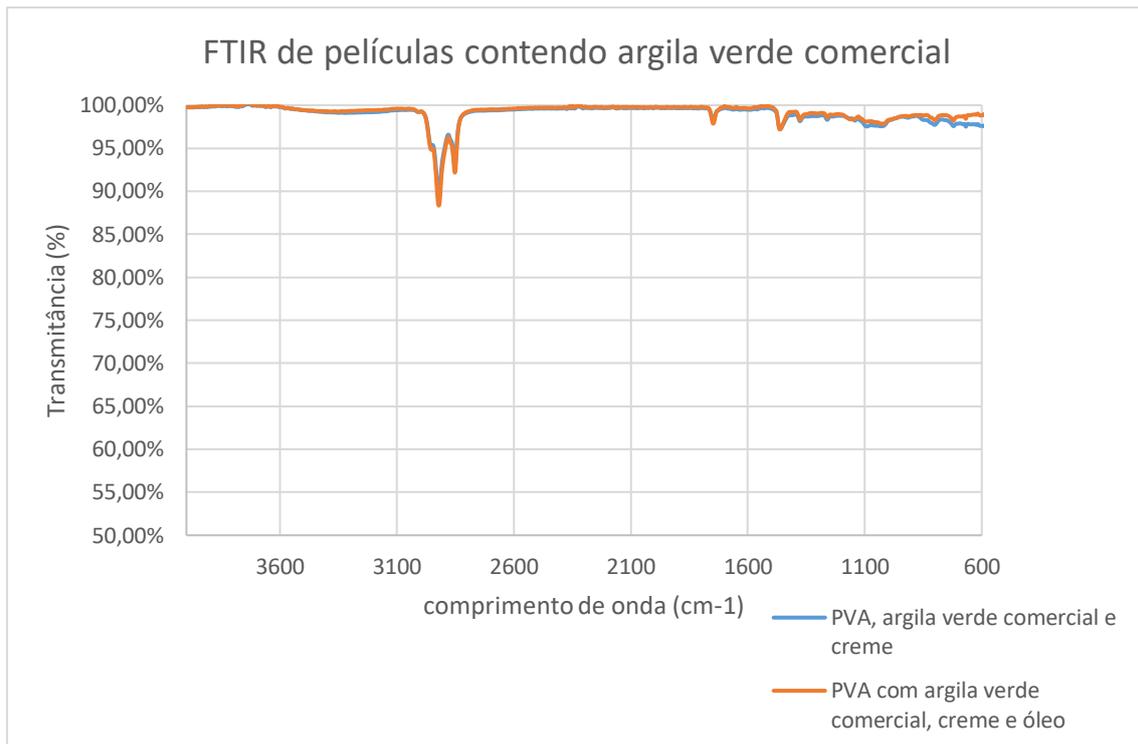


Figura 19: Diferença entre as curvas de FTIR das películas contendo argila verde comercial com e sem óleo de semente de uva

4.3.3 TESTE DE INCHAMENTO

O índice de inchamento (WUT) é dependente do tempo. Para obter os parâmetros para cada solução, estas foram modeladas no software R[®] e assim a equação 5 foi proposta.

$$WUT = WUTe \times (1 - e^{-(kt)^n}) \quad (5)$$

O parâmetro k é a constante de inchamento e n é o expoente de inchamento e WUTe é o índice de inchamento no infinito. O parâmetro n depende do mecanismo físico de captação de água. O mecanismo de Fickian é determinado quando n é próximo de 0,5 (AGUDELO, 2018).

Os dados coletados para a modelagem matemática foram em triplicata e aplicação de um desvio padrão foi realizada para garantir que as amostras eram de fato triplicata. Com essa confirmação os cálculos foram realizados com a média dos dados. A tabela 4 mostra as médias e os parâmetros obtidos juntamente com os ajustes obtidos para confirmação que a equação responde bem aos dados obtidos. E a Figura 20 ilustra o gráfico de WUT pelo tempo.

Os parâmetros obtidos nos modelos, possibilitaram determinar o tipo de difusão que ocorre na película. Quando $n=0,5$ significa que o mecanismo de Difusão de Fickian determina a troca de massa (AGUDELO, 2018). Esse mecanismo é determinado quando a dinâmica de inchamento é controlada pela difusão de água, embora nenhuma película tenha apresentado este comportamento (KHARE, 1995).

Quando $n=1$, o Caso II é o mecanismo de difusão, onde o transporte de massa é controlado pelos relaxamentos intramoleculares do polímero, no caso o PVA, mas este mecanismo também não foi observado nas películas em estudo (KHARE, 1995).

Para n entre 0,5 e 1, o mecanismo de difusão é não descrito por Fickian, e ambos relaxação do polímero e a difusão de água controlam o inchamento. Isto é observado nas películas de PVA puro; PVA, creme, argila palygorskita e óleo de semente de uva (KHARE, 1995). É possível observar que o PVA age como um substrato para a liberação do óleo, devido ao baixo inchamento observado na película contendo PVA puro, Figura 20 (AFRASHI, 2019). As fibras presentes na argila palygorskita são utilizadas como um revestimento de proteção para aumentar a estabilidade da película, controlar a liberação do óleo e aumentar a sua capacidade de absorção de água, este comportamento é ilustrado na Figura 16, na película contendo PVA, creme, argila palygorskita e óleo (PEREZ-MATU, 2019).

O mecanismo difusão de Quasi-Fickian ($n<0,5$) descreve um transporte estereosseletivo da molécula da matriz. Este mecanismo foi observado nas películas: PVA com creme lanette; PVA, creme lanette e argila verde comercial; PVA, creme, argila verde comercial e óleo de semente de uva; PVA, creme e argila bentonita; PVA, creme, argila bentonita e óleo (BUENO, 2013). Na Figura 20 observa-se que a película com menor taxa de inchamento foi a de PVA, creme, argila bentonita e óleo de semente de uva, isto pode significar que a água não conseguiu hidratar suficientemente a argila bentonita, devido ao seu menor tamanho de poro, e que o óleo pode ter formado uma barreira impedindo essa absorção, pois na película sem óleo a absorção foi maior (BESQ, 2003).

Tabela 4: Parâmetros de índice de inchamento para as películas

Parâmetros	WUTe	K	N	R²
PVA puro	4,33	0,27	0,71	0,999
PVA + creme	7,72	0,39	0,404	0,997
PVA+ creme + argila verde comercial	4,87	4,68	0,26	0,999
PVA+ creme + argila verde comercial + óleo	6,13	4,68	0,25	0,999
PVA+ creme + argila bentonita	5,48	0,39	0,404	0,98
PVA+ creme + argila bentonita + óleo	3,12	133,42	0,17	0,999
PVA + creme + argila palygorskita	9,24	0,15	2,50	1
PVA + creme + argila palygorskita + óleo	8,63	0,089	0,804	0,986

E o último mecanismo (Super Caso II) observado foi da película contendo PVA, creme e argila palygorskita. O mecanismo do Super Caso II ocorre quando o inchamento acontece muito rapidamente e o relaxamento das ligações intramoleculares do polímero controla o transporte de massa (BUENO, 2013). Pode-se observar na Figura 20 que a película que apresentou este tipo de mecanismo apresentou a maior taxa de inchamento, isso devido a presença de fibras de argila que aumentam a capacidade de esta absorver água (PEREZ-MATU, 2019).

Como foi visto no teste BET, as argilas possuem diferenças no tamanho de poro e área superficial, e esta diferença é observada ao longo dos testes, fornecendo resultados diferentes para cada película. As películas contendo argila palygorskita, absorvem mais água e apresentam maior interação com o polímero, como observado no FTIR das películas.

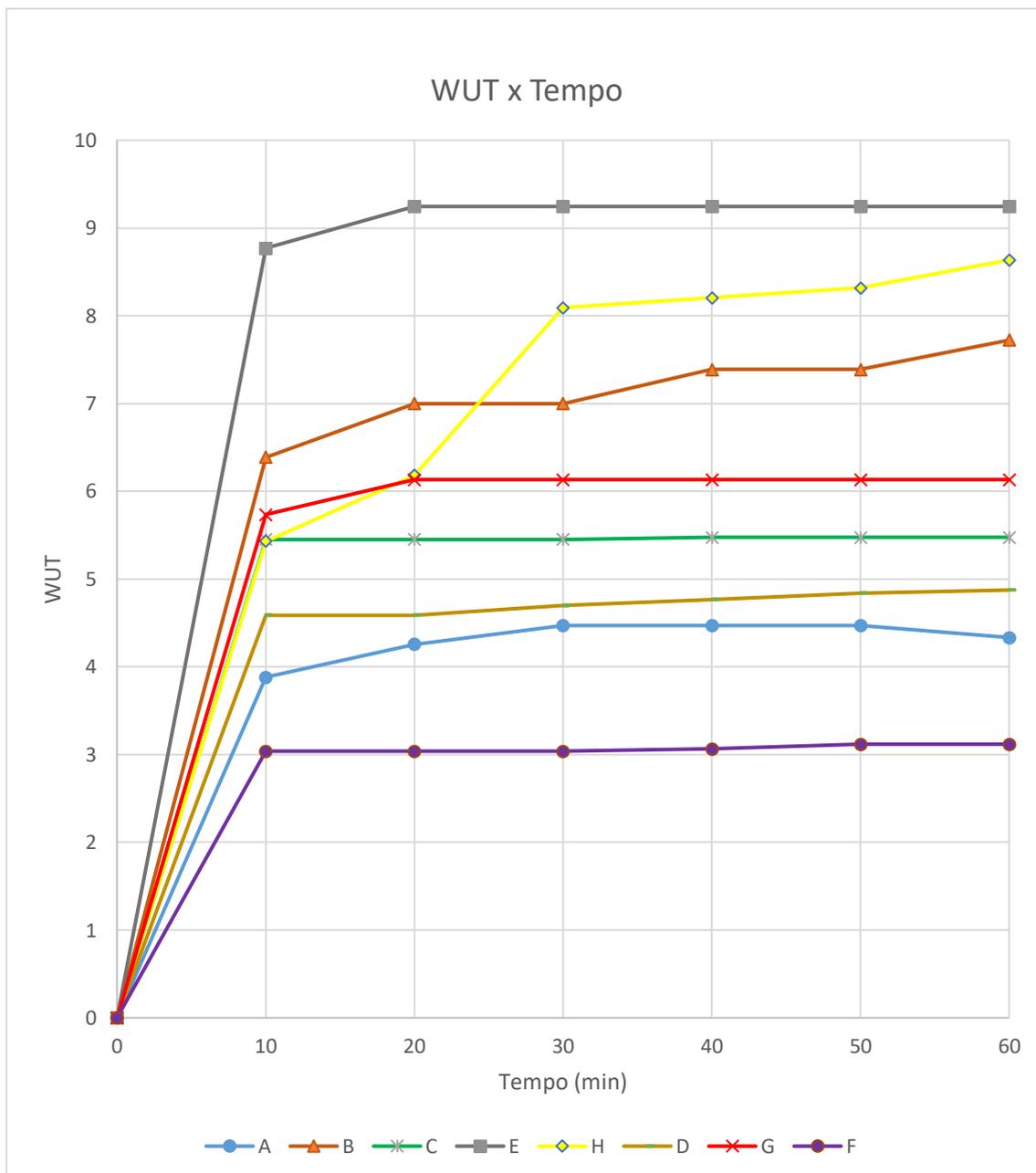


Figura 20: Grau de intumescimento das películas.

4.3.4 TESTE DE LIBERAÇÃO

Vale lembrar que só as amostras que continham óleo que demonstraram algum resultado, pois as amostras sem óleo obtiveram transmitância nula em 350nm. Logo, as amostras analisadas foram: PVA com argila verde comercial, creme Lanette e óleo de semente de uva; PVA com argila bentonita, creme Lanette e óleo de semente de uva; e PVA com argila palygorskita, creme Lanette e óleo de semente de uva. A concentração de creme e óleo liberados no meio é apresentada na Tabela 5.

As amostras foram analisadas em triplicata e depois de verificar o desvio padrão dos resultados obtidos, pôde-se então trabalhar com as médias a fim de analisar as diferenças entre as amostras. E a Figura 21 ilustra esta variação.

Tabela 5: Concentrações de óleo e creme liberados com a variação do tempo.

Tempo (min)	Concentração de óleo e creme liberados (g/mL)		
	Máscara com argila verde comercial	Máscara com argila bentonita	Máscara com argila palygorskita
10	0,042	0,0424	0,0424
20	0,042	0,0424	0,0423
30	0,042	0,0424	0,0423
40	0,042	0,0424	0,0423
50	0,042	0,0424	0,0422
60	0,042	0,0424	0,0422

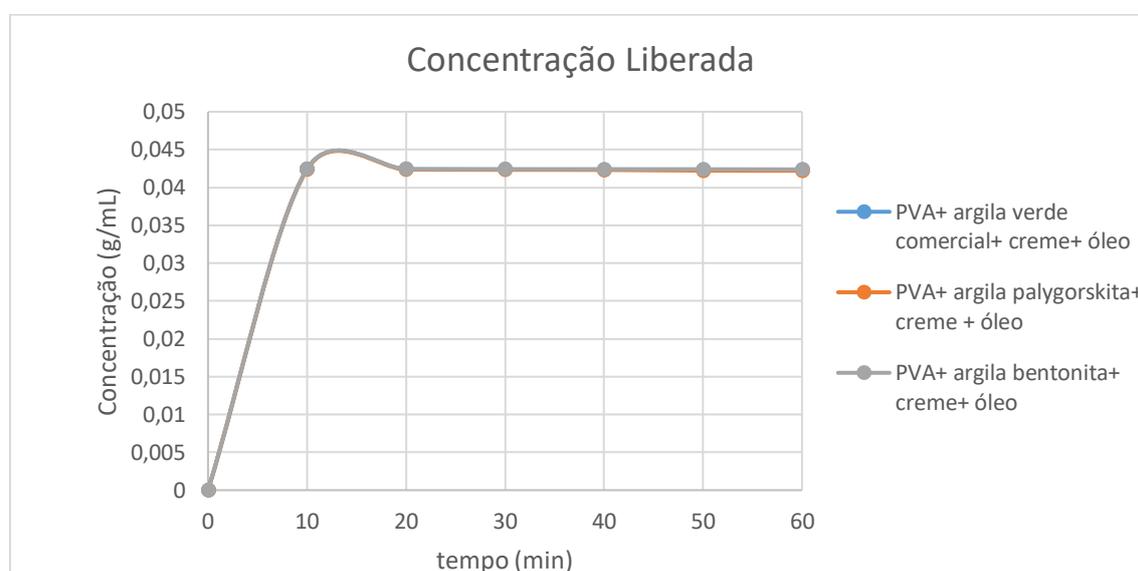


Figura 21: Variação da concentração de óleo e creme liberados com o tempo. Azul (película com argila verde comercial), laranja (película com argila palygorskita), cinza (película com argila bentonita).

Pode-se observar na tabela 5 que a película com maior liberação foi a que contém argila palygorskita e a que a de menor liberação foi a de argila bentonita, de acordo com o modelo proposto. Outro fator importante observado é que não há variação de

concentração considerável depois de um determinado tempo, o que significa que no primeiro contato com a água, a película libera uma concentração de óleo e com o tempo ele pode retornar para a película, o que implica que a cinética de liberação é controlada pelo PVA (ZHAN, 2021).

A amostra contendo palygorskita apresentou liberação de óleo maior do que as demais argilas. Isto é explicado devido a hidroafinidade da superfície da argila palygorskita, pois ela tem uma boa adsorção de água, logo essa superfície possui uma maior facilidade em adsorver água (WU, 2014).

Na película contendo argila bentonita houve uma interferência da argila na liberação do óleo e creme, pois a argila promoveu a interação entre o polímero e o soluto (argila e óleo), diminuindo assim a liberação do mesmo para o meio (LEE, 2003). Porém a diferença de concentração de soluto liberado nas três argilas foi muito pequena.

Os testes BET, indicam diferença entre as argilas, porém essas diferenças não interferem diretamente na liberação do óleo no meio. Por mais que a argila palygorskita tenha uma maior interação com os grupos funcionais presentes no óleo, corroborado pelos resultados de FTIR, essas ligações apresentam um comportamento semelhante na argila bentonita e argila verde comercial.

5- CONCLUSÃO

Ao término deste trabalho foram feitas algumas conclusões que serão explicitadas nesta sessão.

A morfologia das argilas impacta na reologia e no inchamento das películas. A argila palygorskita apresenta uma morfologia fibrosa, que é diferente da argila verde comercial e da argila bentonita. Essa estrutura pode alterar sua capacidade de adsorção e absorção de impurezas e água por parte da máscara facial. Enquanto a argila bentonita e a argila verde comercial possuem características similares.

Dentre todas as argilas, nenhuma interferiu na capacidade de liberação de creme e de óleo.

Na reologia, o comportamento pseudoplástico foi observado em todas as emulsões de máscara facial. A máscara contendo somente PVA obteve a maior viscosidade. A adição do creme Lanette® fez com que o fluido ficasse menos viscoso. A adição das argilas aumentou a viscosidade, sendo que a argila verde comercial impactou menos a viscosidade e a argila bentonita, mais. A adição de óleo em ambas as máscaras melhorou a viscosidade de todas na mesma proporção.

Os mecanismos de difusão de água, observado no teste de inchamento, houve variação no comportamento das películas. A película contendo argila palygorskita e óleo apresentou o mesmo comportamento de inchamento que o PVA puro, permitindo que tanto a água quanto o polímero controlassem a troca de massa. Neste caso a argila não interferiu no comportamento do PVA. As películas contendo as outras argilas, com e sem óleo, apresentaram o mesmo comportamento da película contendo apenas PVA e creme Lanette, onde a difusão ocorre por seletividade. Consegue-se observar que a adição do creme Lanette interfere no mecanismo de difusão da película e a única argila que impede esta interferência é a argila palygorskita. Quando se avalia o mecanismo de difusão da película contendo argila palygorskita (sem óleo) há um controle do polímero na troca de massa e essa troca ocorre muito rapidamente, fazendo com que ela absorva mais água que as demais películas. Foi observado que o óleo criou uma barreira protetiva evitando assim essa absorção acelerada, comportamento observado na película contendo argila palygorskita sem óleo.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO, C.R. et al. Biodegradable antioxidant chitosan films useful as an anti-aging skin mask. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 1262-1273, 2019.

AFRASHI, Mehran et al. Novel multi-layer silica aerogel/PVA composite for controlled drug delivery. **Materials Research Express**, v. 6, n. 9, p. 095408, 2019.

AGUDELO, Jorge Ivan Daza; BADANO, Juan Manuel; RINTOUL, Ignacio. Kinetics and thermodynamics of swelling and dissolution of PVA gels obtained by freeze-thaw technique. **Materials Chemistry and Physics**, v. 216, p. 14-21, 2018.

AHMAD, Sana; YASIN, Amina. Photocatalytic degradation of deltamethrin by using Cu/TiO₂/bentonite composite. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 11, p. 8481-8488, 2020.

AKIN, Gönül et al. Chemometric classification and quantification of cold pressed grape seed oil in blends with refined soybean oils using attenuated total reflectance–mid infrared (ATR–MIR) spectroscopy. **LWT**, v. 100, p. 126-137, 2019.

ALLEMANN, I. Bogdan et al. Antioxidants used in skin care formulations. **Skin Therapy Lett**, v. 13, n. 7, p. 5-9, 2008.

ALVES, M. C. et al. Estudo da influência das condições de síntese do método dos precursores poliméricos na formação de perovskitas do tipo LaNiO₃. **Cerâmica**, v. 57, n. 343, p. 305-309, 2011.

AMIR, Rai Muhammad et al. Application of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for the identification of wheat varieties. **Journal of food science and technology**, v. 50, n. 5, p. 1018-1023, 2013.

ASTHANA, Nidhi et al. Polyvinyl alcohol (PVA) mixed green–clay and aloe vera based polymeric membrane optimization: Peel-off mask formulation for skin care cosmeceuticals in green nanotechnology. **Journal of Molecular Structure**, v. 1229, p. 129592, 2021.

AVERINA, Elena; ALLÉMANN, Eric. Encapsulation of alimentary bioactive oils of the Baikal Lake area into pH-sensitive micro-and nanoparticles. **LWT-Food Science and Technology**, v. 53, n. 1, p. 271-277, 2013.

AWAD, Mahmoud E. et al. Kaolinite in pharmaceuticals and biomedicine. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 533, n. 1, p. 34-48, 2017.

BERINGHS, André O.'Reilly et al. Green clay and aloe vera peel-off facial masks: response surface methodology applied to the formulation design. **Aaps Pharmscitech**, v. 14, n. 1, p. 445-455, 2013.

BERRAAOUAN, Doha et al. Adsorption of carvacrol on modified bentonite in aqueous solutions. **Materials Today: Proceedings**, v. 31, p. S28-S32, 2020.

BESQ, A. et al. Physicochemical characterisation and flow properties of some bentonite muds. **Applied Clay Science**, v. 23, n. 5-6, p. 275-286, 2003.

BOISGARD, A.-S. et al. Innovative drug vehicle for local treatment of inflammatory skin diseases: Ex vivo and in vivo screening of five topical formulations containing poly (lactic acid)(PLA) nanoparticles. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 116, p. 51-60, 2017.

BUDIMAN, Arif et al. Peel-off gel formulation from black mulberries (*Morus nigra*) extract as anti-acne mask. **National Journal of Physiology, Pharmacy and Pharmacology**, v. 7, n. 9, p. 987-994, 2017.

BUENO, Vania Blasques et al. Synthesis and swelling behavior of xanthan-based hydrogels. **Carbohydrate polymers**, v. 92, n. 2, p. 1091-1099, 2013.

CAVALCANTI, P. M. T., BALTAR, C. A. M, SAMPAIO, J. A. Mica. **Rochas Minerais Industriais- CETEM**, cap. 25, p. 531-543, 2005.

CHATJIGAKIS, A. K. et al. FT-IR spectroscopic determination of the degree of esterification of cell wall pectins from stored peaches and correlation to textural changes. **Carbohydrate Polymers**, v. 37, n. 4, p. 395-408, 1998.

CHAUDHURI, Ratan K. Emblica cascading antioxidant: a novel natural skin care ingredient. **Skin Pharmacology and Physiology**, v. 15, n. 5, p. 374-380, 2002.

CHEN, Bingcan; MCCLEMENTS, David Julian; DECKER, Eric Andrew. Minor components in food oils: a critical review of their roles on lipid oxidation chemistry in bulk oils and emulsions. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 51, n. 10, p. 901-916, 2011.

CHENG, Yongliang et al. Electrospun polyetherimide electret nonwoven for bi-functional smart face mask. **Nano Energy**, v. 34, p. 562-569, 2017.

COLTELLI, Maria-Beatrice et al. Preparation of innovative skin compatible films to release polysaccharides for biobased beauty masks. **Cosmetics**, v. 5, n. 4, p. 70, 2018.

CUI, Jiarui; ZHANG, Zepeng; HAN, Feng. Effects of pH on the gel properties of montmorillonite, palygorskite and montmorillonite-palygorskite composite clay. **Applied Clay Science**, v. 190, p. 105543, 2020.

DA SILVA, Mirna Luciano de Gois et al. Palygorskite organophilic for dermatopharmaceutical application. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, n. 3, p. 2287-2294, 2014.

DA SILVA FAVERO, Juliana et al. Physical and chemical characterization and method for the decontamination of clays for application in cosmetics. **Applied Clay Science**, v. 124, p. 252-259, 2016.

DĂNILĂ, Elena et al. Formulation and characterization of some oil in water cosmetic emulsions based on collagen hydrolysate and vegetable oils mixtures. **Pure and Applied Chemistry**, v. 91, n. 9, p. 1493-1507, 2019.

DARDIR, Fatma M. et al. Cosmetic and pharmaceutical qualifications of Egyptian bentonite and its suitability as drug carrier for Praziquantel drug. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 115, p. 320-329, 2018.

DAS GRAÇAS SILVA-VALENZUELA, Maria et al. Enrichment of clay from Vitoria da Conquista (Brazil) for applications in cosmetics. **Applied Clay Science**, v. 155, p. 111-119, 2018.

DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, FR VALENZUELA. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 213-226, 2008.

DELGADO, Rafael et al. The quality of Spanish cosmetic-pharmaceutical talcum powders. **Applied Clay Science**, v. 193, p. 105691, 2020.

DEMERLIS, C. C.; SCHONEKER, D. R. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). **Food and chemical Toxicology**, v. 41, n. 3, p. 319-326, 2003.

DUBA, Kurabachew Simon; FIORI, Luca. Solubility of grape seed oil in supercritical CO₂: Experiments and modeling. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 100, p. 44-52, 2016.

DWECK, Anthony C. Isoflavones, phytohormones and phytosterols. **Journal of applied cosmetology**, v. 24, n. 1, p. 17, 2006.

FAGERLUND, Göran. Determination of specific surface by the BET method. **Matériaux et Construction**, v. 6, n. 3, p. 239-245, 1973.

FRINISRASRA, N.; SRASRA, Ezzedine. Effect of heating on palygorskite and acid treated palygorskite properties. **Электронная обработка материалов**, n. 1, 2008.

GAMOUDI, S.; SRASRA, E. Green synthesis and characterization of colored Tunisian clays: Cosmetic applications. **Applied Clay Science**, v. 165, p. 17-21, 2018.

GEORGAKOPOULOS, Andreas. Study of low rank Greek coals using FTIR spectroscopy. **Energy sources**, v. 25, n. 10, p. 995-1005, 2003.

GLAMPEDAKI, Pelagia; DUTSCHK, Victoria. Stability studies of cosmetic emulsions prepared from natural products such as wine, grape seed oil and mastic resin. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects**, v. 460, p. 306-311, 2014.

GRUBER, Florian; KREMSLEHNER, Christopher; NARZT, Marie-Sophie. The impact of recent advances in lipidomics and redox lipidomics on dermatological research. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 144, p. 256-265, 2019.

GUEYE, Rokhaya Sylla et al. Mineralogical and physico-chemical characterization of Mbodiene palygorskite for pharmaceutical applications. **Journal of African earth sciences**, v. 135, p. 186-203, 2017.

GUINAZ, M. et al. Tocopherols and tocotrienols in vegetable oils and eggs. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2098-2103, 2009.

HAYATI-ASHTIANI, Majid. Characterization of nano-porous bentonite (montmorillonite) particles using FTIR and BET-BJH analyses. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 28, n. 3-4, p. 71-76, 2011.

- IFTIKHAR, Sahar et al. Synthesis and characterization of sustainable geopolymer green clay bricks: An alternative to burnt clay brick. **Construction and Building Materials**, v. 259, p. 119659, 2020.
- JIANG, Xiuming et al. Determination of the acid values of edible oils via FTIR spectroscopy based on the OH stretching band. **Food chemistry**, v. 212, p. 585-589, 2016.
- KHARE, Atul R.; PEPPAS, Nikolaos A. Swelling/deswelling of anionic copolymer gels. **Biomaterials**, v. 16, n. 7, p. 559-567, 1995.
- KIM, Tae-Kyung et al. Effects of replacing pork fat with grape seed oil and gelatine/alginate for meat emulsions. **Meat science**, v. 163, p. 108079, 2020.
- KIM, Han-Seong et al. Preparation and release properties of arbutin imprinted inulin/polyvinyl alcohol biomaterials. **International journal of biological macromolecules**, v. 161, p. 763-770, 2020.
- KULKARNI, Sweta; GUPTA, Arun K.; BHAWSAR, Shubham. Formulation and Evaluation of activated charcoal peel off mask. **Int. J. Phytopharm. Res**, v. 9, p. 40-44, 2018.
- LARIBI, Saoussen et al. Effect of pH on the rheological behavior of pure and interstratified smectite clays. **Clays and Clay Minerals**, v. 54, n. 1, p. 29-37, 2006.
- LEE, Chia-Jung et al. The correlation between skin-care effects and phytochemical contents in Lamiaceae plants. **Food chemistry**, v. 124, n. 3, p. 833-841, 2011.
- LEE, Sang Gon et al. Hydrogel-based ultra-moisturizing cream formulation for skin hydration and enhanced dermal drug delivery. **Biological and Pharmaceutical Bulletin**, v. 37, n. 10, p. 1674-1682, 2014.
- LEE, Wen-Fu; CHEN, Yung-Chu. Effect of bentonite on the physical properties and drug-release behavior of poly (AA-co-PEGMEA)/bentonite nanocomposite hydrogels for mucoadhesive. **Journal of applied polymer science**, v. 91, n. 5, p. 2934-2941, 2004.
- LEITE, N. S. et al. Avaliação das atividades cicatrizante, anti-inflamatória tópica e antioxidante do extrato etanólico da *Sideroxylon obtusifolium* (quixabeira). **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 17, n. 1, p. 164-170, 2015.

- LI, Zhaohui et al. Palygorskite for the uptake and removal of pharmaceuticals for wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 101, p. 80-87, 2016.
- LING, Yew Pei et al. Evaluation and reutilization of water sludge from fresh water processing plant as a green clay substituent. **Applied Clay Science**, v. 143, p. 300-306, 2017.
- LODÉN, Marie. Barrier recovery and influence of irritant stimuli in skin treated with a moisturizing cream. **Contact dermatitis**, v. 36, n. 5, p. 256-260, 1997.
- LODEN, M.; ANDERSSON, A. C.; LINDBERG, M. Improvement in skin barrier function in patients with atopic dermatitis after treatment with a moisturizing cream (Canoderm). **The British journal of dermatology**, v. 140, n. 2, p. 264-267, 1999.
- ŁOJEWSKA, Joanna et al. Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach. **Polymer degradation and stability**, v. 88, n. 3, p. 512-520, 2005.
- LUZ, A. B., OLIVEIRA, C. H. Argila-Bentonita. **Rochas e Minerais Industriais-CETEM 2ª edição**, cap. 11, p. 239-253, 2008.
- MA, Qianyun et al. Rheology of film-forming solutions and physical properties of tara gum film reinforced with polyvinyl alcohol (PVA). **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 677-684, 2017.
- MATARASSO, Seth L. et al. The role of chemical peeling in the treatment of photodamaged skin. **The Journal of dermatologic surgery and oncology**, v. 16, n. 10, p. 945-954, 1990.
- MORAES, Izabel Cristina et al. Influência do grau de hidrólise do poli (vinil álcool) nas propriedades físicas de filmes à base de blendas de gelatina e poli (vinil álcool) plastificados com glicerol. **Food Science and Technology**, v. 28, n. 3, p. 738-745, 2008.
- MORGANTI, P. et al. Green Nanotechnology Serving the Bioeconomy: Natural Beauty Masks to Save the Environment. **Cosmetics**. v. 3, 41, 2016.
- MORGANTI, P. et al. Beauty Mask: Market and Environment. **Journal of Clinical Cosmetic Dermatology**, v. 3, p. 1-10, 2019.

NAIR, Bindu. Final report on the safety assessment of polyvinyl alcohol. **International Journal of Toxicology**, v. 17, n. 5_suppl, p. 67-92, 1998.

NAYAK, Preeti Sagar; SINGH, B. K. Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR. **Bulletin of Materials Science**, v. 30, n. 3, p. 235-238, 2007.

NOLAN, Katherine; MARMUR, Ellen. Moisturizers: reality and the skin benefits. **Dermatologic therapy**, v. 25, n. 3, p. 229-233, 2012.

PACHECO, Guilherme et al. Bacterial cellulose skin masks—Properties and sensory tests. **Journal of cosmetic dermatology**, v. 17, n. 5, p. 840-847, 2018.

PACKIANATHAN, Nilani; KANDASAMY, Ruckmani. Skin care with herbal exfoliants. **Functional Plant Science and Biotechnology**, v. 5, n. 1, p. 94-97, 2011.

PEREZ-MATU, R. R.; PEÑA-QUINTAL, A. E.; GONZALEZ-CHI, P. I. Cellular structure of PP/PPma/Palygorskite and its capacity to absorb water. **Materials Research Express**, v. 6, n. 10, p. 105357, 2019.

RADNER, Franz PW; FISCHER, Judith. The important role of epidermal triacylglycerol metabolism for maintenance of the skin permeability barrier function. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Molecular and Cell Biology of Lipids**, v. 1841, n. 3, p. 409-415, 2014.

QASHOU, Saleem I. et al. Methylsilicon phthalocyanine hydroxide doped PVA films for optoelectronic applications: FTIR spectroscopy, electrical conductivity, linear and nonlinear optical studies. **Physica B: Condensed Matter**, v. 571, p. 93-100, 2019.

RASHEED, Arun et al. Formulation and comparative evaluation of poly herbal anti-acne face wash gels. **Pharmaceutical biology**, v. 49, n. 8, p. 771-774, 2011.

RAWLINGS, A. V.; CANESTRARI, David A.; DOBKOWSKI, Brian. Moisturizer technology versus clinical performance. **Dermatologic therapy**, v. 17, p. 49-56, 2004.

REYT, Vincent. Propriétés et utilisations de l'argile verte. **Actualités Pharmaceutiques**, v. 56, n. 565, p. 45-47, 2017.

RIHAWY, M. S.; ALZIER, A.; ALLAF, A. W. Investigation of chloramphenicol release from PVA/CMC/HEA hydrogel using ion beam analysis, UV and FTIR techniques. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 153, p. 108806, 2019.

RODRÍGUEZ, Julia et al. Current encapsulation strategies for bioactive oils: From alimentary to pharmaceutical perspectives. **Food Research International**, v. 83, p. 41-59, 2016.

SHARMA, Bhasha. Viscoelastic investigation of graphene oxide grafted PVA biohybrid using ostwald modeling for packaging applications. **Polymer Testing**, v. 91, p. 106791, 2020.

SHENG, Xiaoyue et al. Vitamin E-loaded silk fibroin nanofibrous mats fabricated by green process for skin care application. **International journal of biological macromolecules**, v. 56, p. 49-56, 2013.

SILVA, Mayumi; ZISU, Bogdan; CHANDRAPALA, Jayani. Interfacial and emulsification properties of sono-emulsified grape seed oil emulsions stabilized with milk proteins. **Food chemistry**, v. 309, p. 125758, 2020.

SOUSA, Heldeney Rodrigues et al. Evaluation of methylene blue removal by plasma activated palygorskites. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 6, p. 5432-5442, 2019.

SOUZA NETO JÚNIOR, José de Castro et al. Ointment of Ximenes americana promotes acceleration of wound healing in rats. **Acta Cirurgica Brasileira**, v. 34, n. 3, 2019.

SUÁREZ, Mercedes; GARCIA-ROMERO, Emilia. FTIR spectroscopic study of palygorskite: influence of the composition of the octahedral sheet. **Applied Clay Science**, v. 31, n. 1-2, p. 154-163, 2006.

SURINI, Silvia; AULIYYA, Annisa. Formulation of an anti-wrinkle hydrogel face mask containing ethanol extract of noni fruit (*Morinda citrifolia* L) for use as a nutracosmeceutical product. **International Journal of Applied Pharmaceuticals**, v. 9, p. 74-76, 2017.

VELASCO, M. V. R. et al. Shor-term clinical of peel-off facial mask moisturizers. **International Journal of Cosmetics Sciences**. v. 36, n. 4, p. 355-360, 2014.

YAMINI, K.; ONESIMUS, T. Preparation and evaluation of herbal anti-acne gel. **International Journal of Pharma and Bio Sciences**, v. 4, n. 2, p. 956-60, 2013.

YAN, Wenchang et al. FTIR spectroscopy study of the structure changes of palygorskite under heating. **Spectrochimica acta part A: molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 97, p. 1052-1057, 2012.

WU, Jie et al. Preparation and drug release properties of chitosan/organomodified palygorskite microspheres. **International journal of biological macromolecules**, v. 68, p. 107-112, 2014.

ZDRAVKOV, Borislav et al. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. **Open Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 385-395, 2007.

ZHAN, Fuchao et al. Encapsulation of tangeretin in PVA/PAA crosslinking electrospun fibers by emulsion-electrospinning: Morphology characterization, slow-release, and antioxidant activity assessment. **Food Chemistry**, v. 337, p. 127763, 2021.