

EMULSÃO DERMATOLÓGICA À BASE DE COPAÍBA

► Resumo

Foram preparadas emulsões dermatológicas com diferentes componentes: óleo de copaíba bruto, frações diterpênicas e sesquiterpênicas do óleo bruto e óleo mineral. As frações diterpênicas e sesquiterpênicas foram obtidas por cromatografia em coluna. Os óleos de copaíba bruto e comercial foram caracterizados por reologia e espectrofotometria na região do infravermelho e, por essas técnicas, verificou-se a não autenticidade do óleo comercial. A análise reológica das diferentes emulsões foi realizada a fim de avaliar a influência das diferentes composições no comportamento reológico das emulsões.

Palavras-chave: copaíba, emulsão, reologia

► Summary

Dermatological emulsions were prepared with different components: crude copaiba oil, crude oil diterpenic and sesquiterpenic fractions and mineral oil. The diterpenic and sesquiterpenic fractions were obtained by chromatography in column. The crude and commercial copaiba oils were characterized by rheology and infrared spectrometry and, by these techniques, no authenticity of commercial oil was verified. The rheological analysis of different emulsions was realized to evaluate the additive influence in the rheological behavior of emulsions.

Keywords: copaiba, emulsion, rheology

*Alexandre B. Pontes,
Denise Z. Correia,
Marcio S. Coutinho e
Cheila G. Mothé**

Universidade Federal
do Rio de Janeiro
Escola de Química

*Autor para correspondência:
UFRJ – Escola de Química
Centro de Tecnologia – Bloco E
Cidade Universitária
21949-900. Rio de Janeiro. RJ
E-mail: cheila@eq.ufrj.br

■ Introdução

Desde os tempos mais remotos, os gregos, egípcios e outros povos já utilizavam as plantas para o tratamento das doenças da humanidade. Estes conhecimentos foram levados ao novo mundo e usados, principalmente, pelas camadas menos favorecidas. Com o desenvolvimento da medicina moderna, dos antibióticos e com o advento da química sintética, a importância das plantas decresceu. Porém, devido aos problemas causados pelo uso indiscriminado e aos preços abusivos dos medicamentos de origem sintética, nas últimas décadas o uso das plantas medicinais ressurgiu (Rodrigues *et al.*, 2002).

A tendência mundial em busca de maior equilíbrio ecológico fez com que surgisse, principalmente nos países mais desenvolvidos, certa resistência por parte dos consumidores ao uso de produtos sintéticos, que estariam as-

sociados à contaminação do meio ambiente, provocando doenças através do consumo ou do uso em seres humanos (www.mre.gov.br, 2002).

Com o início do uso dos compostos medicinais, começaram a surgir os cosméticos – tal palavra tem origem grega *kosm tikos*, que significa ter o poder de decorar (Santos, 2002).

A nova configuração sócio-econômica associada às necessidades das pessoas em relacionar-se em seu ambiente de trabalho, em seus deslocamentos nas grandes metrópoles, mudou completamente o tradicional conceito de produtos de higiene pessoal, perfumaria e cosméticos. Deixaram de ser consumidos apenas como algo para “se enfeitar” para serem algo necessário para se “conviver”. Penetraram no cotidiano das pessoas e se tornaram um “abre portas”, pois passaram

a ser uma exigência do moderno convívio social. Uma nova dimensão estratégica da indústria da beleza é o surgimento de produtos associados à idéia de tratamento. A nova ordem agora não se limita apenas ao embelezamento, mas também ao cuidado com a saúde e ao bem estar (Cavalcanti, 2002).

O uso de plantas medicinais em tais produtos, então denominados de fitocosméticos, enquadrando-se na visão anterior, caracterizam uma nova classe para a indústria da beleza – a cosmeceutica - (do inglês, *cosmetics + pharmaceuticals*) (www.quimica.com.br, 2003).

A copaíba (*Copaifera sp.*), árvore bastante conhecida na região amazônica (Figura 1), é um exemplo de recurso que pode ser manejado dentro do conceito de sustentabilidade, representando uma alternativa viável de diversificação dos produtos não-madeireiros (www.mre.gov.br, 2002). O óleo de copaíba, em termos biológicos, é um produto de excreção ou desintoxicação do organismo vegetal, e funciona como defesa da planta contra animais, fungos e bactérias. O óleo-resina que é extraído da árvore possui propriedades medicinais reconhecidas na medicina popular desde a época do seu descobrimento, fato que sempre despertou interesse pela espécie, além de ter ampla utilização na fabricação de produtos cosméticos como sabonetes e xampus (www.s bq.org.br, 2002). O óleo de copaíba também é matéria-prima para vernizes, lacas, tintas, fixadores de perfumes, fabricação de papel e produtos medicinais, nos quais têm indicação para diversas enfermidades (Tabela 1) (Veiga Jr & Pinto, 2002; Veiga Jr, 1997).

O processo de extração do óleo de copaíba ainda é artesanal. Usando um furador, perfura-se a árvore a 60 ou 70 centímetros do chão, até o centro do caule. Em seguida, coloca-se um pedaço de metal ou um cano embaixo do orifício para que o óleo escoe até um recipiente colocado no chão. Se o óleo não sair, pode-se utilizar fogo na base do tronco para aquecer a resina. Deixa-se



Figura 1. Árvore de copaíba (*Copaifera sp.*) (www.amazonlink.org, 2002)

o óleo escorrer por alguns dias, e ao final da colheita, tampa-se o orifício com um pedaço de madeira para não desperdiçar o óleo e prevenir a infestação de insetos (www.mre.gov.br, 2002).

A produção e comercialização do óleo de copaíba estão concentradas nos estados do Amazonas (maior produtor), Pará e Rondônia. Existem poucas informações a respeito do óleo e produtos derivados de copaíba nos mercados nacional e internacional.

Tabela 1. Indicações etnofarmacológicas do óleo de copaíba (Veiga Jr & Pinto, 2002)

Local de ação	Propriedade farmacológica
Vias urinárias	Antiinflamatório
	Anti-séptico
	Cistite
	Incontinência urinária
	Sífilis
Vias respiratórias	Bronquite
	Pneumonia
	Sinusite
	Antiasmático
	Inflamações na garganta
Males da pele	Dermatite
	Psoríase

Historicamente, o Brasil tem sido o maior produtor e exportador de copaíba. Pequenas quantidades são produzidas pela Venezuela, Colômbia e Guianas. Estima-se que as exportações brasileiras de óleo de copaíba estejam por volta de 200 t/ano. Os maiores importadores do produto são Alemanha, Estados Unidos e França (www.mre.gov.br, 2002). Conforme informações da CODETEC (Companhia de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Estadual de Campinas), o quilo do óleo de copaíba vendido no Brasil por cerca de US\$ 3.00 o litro, alcança no exterior, depois de processo simples de purificação, o valor de US\$ 2.000/litro.

Dados atuais de fornecedores de óleo de copaíba revelam que um pequeno frasco com 30ml de óleo de copaíba custa cerca de R\$ 5,00 em diversas farmácias de produtos naturais do estado do Rio de Janeiro. O litro deste óleo em feiras populares da Amazônia custa em torno de R\$ 10,00.

A composição química do óleo de copaíba pode ter aproximadamente 72 sesquiterpenos (hidrocarbonetos) e 28 diterpenos (ácidos carboxílicos), sendo o óleo composto por 50% de cada tipo de terpenos. Os 28 diterpenos descritos nos óleos de copaíba estudados pertencem aos esqueletos caurano, labdano e cleorodano. Em estudos realizados com diversos óleos de copaíba de várias regiões do Brasil, o ácido copálico foi o único encontrado em todos os óleos analisados. Por esta razão, este diterpeno ácido pode ser usado como biomarcador de óleos de copaíba (Veiga Jr & Pinto, 2002; Veiga Jr, 1997).

Aos diterpenos são atribuídas a maioria das propriedades terapêuticas, fato já comprovado cientificamente (Maciel et

al. , 2002). Eles podem ser considerados como os responsáveis pela defesa contra predadores, fitófagos, patógenos e injúria mecânica. Entre os sesquiterpenos, algumas propriedades como antiúlcera, antiviral e anti-rinovírus são descritas (Veiga Jr & Pinto, 2002).

Este trabalho tem como principal objetivo desenvolver emulsões dermatológicas à base de copaíba com diferentes tipos de formulações, e avaliar o efeito das mesmas no comportamento reológico das emulsões.

Parte experimental

Índice de saponificação e índice de acidez do óleo de copaíba

Os índices de saponificação e acidez foram realizados segundo as normas ABNT (MB-74, 1951 e MB-75, 1951).

Separação das frações diterpênica e sesquiterpênica do óleo de copaíba bruto

A separação das frações diterpênica e sesquiterpênica do óleo de copaíba bruto foi realizada por cromatografia em coluna com sílica impregnada com KOH. As colunas de sílica foram realizadas conforme procedimento otimizado por Pinto et al. (1997), derivando da metodologia clássica de McCarthy & Duthie (1962) e Ramijak (1977).

Preparo da emulsão

A emulsão base foi preparada a partir da mistura a quente de duas fases distintas: uma fase aquosa e uma fase oleosa, e agitação mecânica até o resfriamento da mesma. Após a obtenção da emulsão base, foram acrescentados diferentes componentes: óleo de copaíba bruto, fração diterpênica, fração sesquiterpênica e óleo mineral, com concentração final de aditivo de 5 % p/v. No caso das frações diterpênica e sesquiterpênica, a concentração destas foi de 0,71% e 4,1%, respectivamente, e o restante para completar 5% foi completado com óleo mineral. O óleo de copaíba bruto foi proveniente do Acre, na Região Amazônica.

Espectrofotometria na região do infravermelho

Os ensaios de espectrofotometria na região do infravermelho foram realizados em um equipamento tipo FTIR 1720X da Perkin Elmer, com pastilhas de AgBr.

Análise reológica

O ensaio reológico do óleo de copaíba comercial e bruto foi realizado no reômetro Rheo Stress RS 150, da Haake, com sensores de cilindros concêntricos (DG 41 Ti) e taxa de cisalhamento de 0 a 300 s⁻¹. As emulsões foram analisadas no reômetro Rheo Stress RS 1, da Haake, com sensor cone/placa (C35/2° Ti) e taxa de cisalhamento de 0 a 200 s⁻¹. As emulsões com as frações diterpênica e ses-

quiterpênica ainda passaram por uma análise em regime oscilatório, com varredura de frequências de 1 a 100 Hz (tensão de cisalhamento = 10 Pa e 5 Pa para as frações diterpênica e sesquiterpênica, respectivamente). Todas as análises foram realizadas a 25°C, temperatura esta controlada por um dispositivo de termostatização: TC81 <---> RS150 (Peltier TC81)

Resultados e Discussão

Índice de saponificação e índice de acidez do óleo de copaíba

A partir dos valores dos índices de acidez e saponificação obtidos, Godinho & Vasconcelos (2002) sugerem algumas conclusões descritas na Figura 2.

Os resultados dos índices de acidez e saponificação encontrados para as amostras de óleo de copaíba bruto e comercial foram:

Óleo bruto

- Índice de acidez..... 81,4mg KOH/g
- Índice de saponificação8,8mg KOH/g

Óleo comercial

- Índice de acidez..... 85,3mg KOH/g

De acordo com a literatura, os dois óleos estariam adequados para o consumo. Pode-se perceber ainda que ambos estão concentrados em diterpenos, o que pode ser constatado pelos elevados valores de índice de acidez (o óleo comercial, por tal método, demonstra ser mais rico em diterpenos que o óleo bruto).

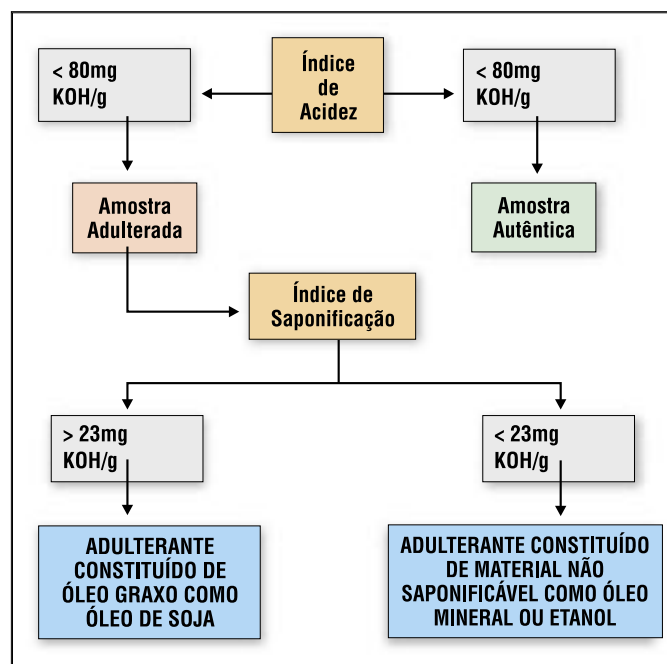


Figura 2. Diagrama de blocos para avaliação da autenticidade do óleo de copaíba (adaptado de Godinho & Vasconcelos, 2002)

Separação das frações diterpênica e sesquiterpênica do óleo de copaíba bruto

A análise por peso seco, verificada com a utilização de um evaporador rotatório constatou os seguintes resultados:

Partindo de 8g de óleo bruto obteve-se:

- 1,14g de diterpenos14,2%
- 6,58g de sesquiterpenos82,3%

Espectrofotometria na região do infravermelho

As Figuras 3 e 4 mostram os espectros de infravermelho do óleo de copaíba comercial e bruto, respectivamente. O óleo comercial apresentou as bandas características de sua composição, destacando-se as deformações axiais de 1640 cm^{-1} – característica de olefinas, 1741 cm^{-1} – característica de carboxila de ácidos carboxílicos ou ésteres, caracterizando a região dos diterpenos e as bandas 2953 , 2926 e 2859 cm^{-1} – características de deformações axiais de ligação C-H em hidrocarbonetos alifáticos, caracterizando a região dos sesquiterpenos.

O espectro de infravermelho do óleo bruto também apresentou as bandas características das regiões de hidrocarbonetos dos sesquiterpenos e de ácidos carboxílicos dos diterpenos, como encontradas no óleo comercial – 1695 e 1634 cm^{-1} – referentes à deformação axial de carbonila ácida, bandas estreitas e de forte intensidade em 2929 e 2859 cm^{-1} – característica das deformações axiais de hidrocarbonetos alifáticos, uma banda larga de fraca intensidade em 3416 cm^{-1} – característica de hidroxila associada, bandas fortes e estreitas em 1383 e 1367 cm^{-1} – idênticas ao óleo comercial – características de deformação angular de CH_3 e em especial a banda em 1367 cm^{-1} que nos diz que o CH_3 está ligado a carbonila e uma banda fina moderada em 887 cm^{-1} , igual ao óleo comercial, característica de deformações angulares de olefinas.

No espectro de infravermelho do óleo bruto as bandas foram mais finas do que as bandas do óleo comercial, principalmente na região das deformações axiais das ligações de hidrocarbonetos.

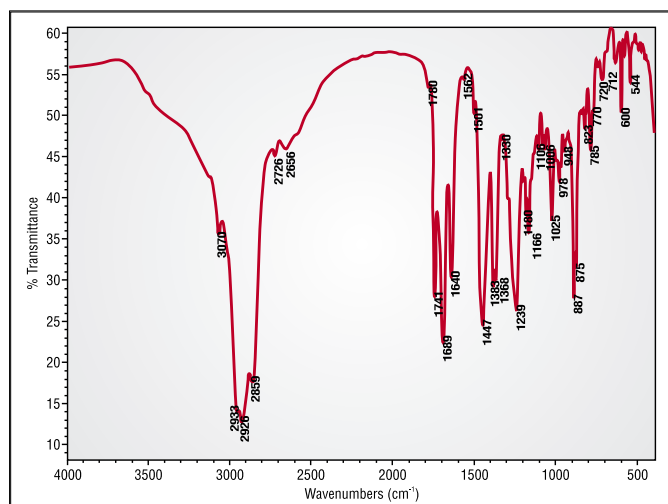


Figura 3. Espectro de infravermelho do óleo de copaíba comercial

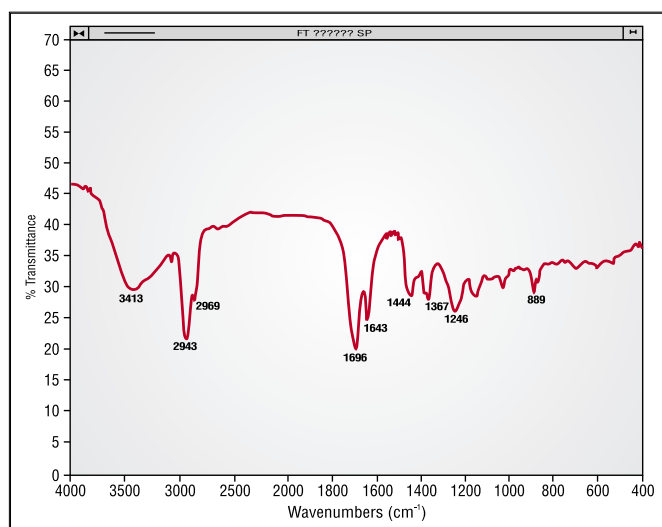


Figura 4. Espectro de infravermelho da fração diterpênica

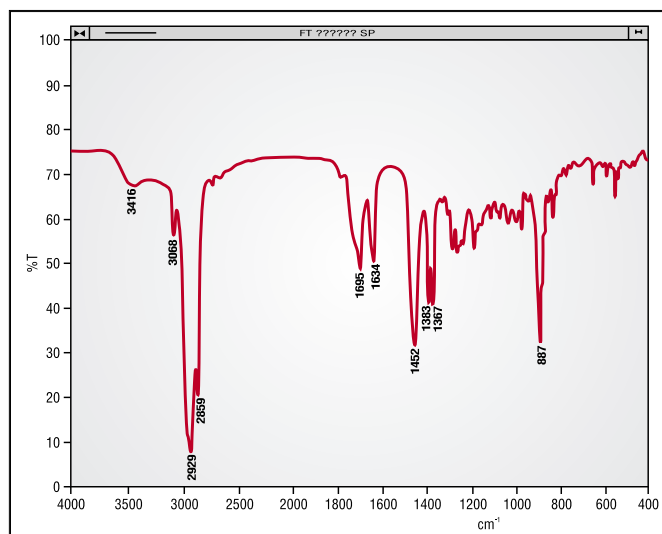


Figura 5. Espectro de infravermelho do óleo de copaíba bruto

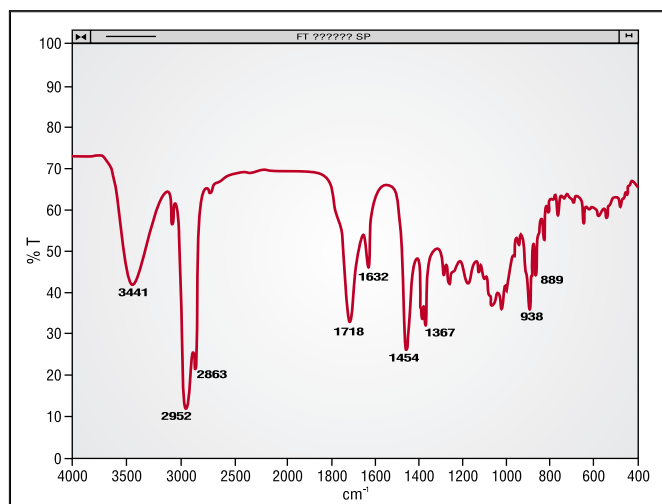


Figura 6. Espectro de infravermelho da fração sesquiterpênica

Esse fato ocorreu devido à maior pureza do óleo bruto. Uma outra observação importante é a presença de três bandas na região de carbonila ácida para o óleo comercial e apenas duas bandas na mesma região para o óleo bruto, fato que explica o valor do índice de acidez do óleo comercial ser da mesma ordem de grandeza do óleo bruto, apesar da grande diferença de viscosidade verificada entre os dois óleos pela análise reológica (tópico seguinte).

No caso das frações diterpênicas e sesquiterpênicas (Figuras 5 e 6, respectivamente), não foi possível a separação total das frações no ensaio de cromatografia extrativa, mas apenas um enriquecimento das mesmas, visto que os espectros apresentaram uma persistência nas bandas características de umas nas outras (em especial a fração sesquiterpênica com as bandas 1632 e 1718 cm^{-1} em forte intensidade, que são características de carbonilas de ácidos carboxílicos e ésteres).

Outro fato interessante é a forte presença da banda larga em torno de 3400 cm^{-1} , característica de hidroxila associada e livre, em ambas as frações, o que significa que ainda há resíduo do solvente utilizado na extração das frações, no caso, o metanol.

A fração diterpênica apresentou-se como a mais pura devido à fraca presença de bandas de hidrocarbonetos saturados (2943 e 2869 cm^{-1} para deformações axiais e 889 cm^{-1} para deformações angulares) e as bandas intensas de carbonilas ácidas, tanto nas deformações axiais como angulares em 1696 e 1643 cm^{-1} para axiais e 1246 cm^{-1} para ligação C-O.

Análise reológica

As Figuras 7 e 8 apresentam as curvas de fluxo do óleo de copaíba bruto e do óleo de copaíba comercial. As duas amostras apresentaram comportamento newtoniano. É interessante

observar a grande diferença de viscosidade entre os óleos bruto e comercial. Essa diferença está diretamente relacionada ao teor de diterpenos, substância responsável pela viscosidade do óleo – quanto mais diterpenos, mais viscoso é o óleo. O baixo valor de viscosidade do óleo comercial pode ocorrer devido à diluição desse óleo em óleo mineral ou óleo de soja. Segundo Godinho & Vasconcelos (2002), a adulteração do óleo pode ser verificada através dos índices de acidez e saponificação. Porém, tomando o índice de acidez calculado para o óleo comercial como referência, este seria considerado autêntico, o que não é confirmado pelos valores de viscosidade calculados para os óleos bruto e comercial.

As curvas de fluxo das emulsões dermatológicas com os diferentes componentes são exibidas na Figura 9. Percebe-se que todas as emulsões apresentaram comportamento pseudoplástico e que o produto que conferiu maior viscosidade à emulsão foi o óleo de copaíba bruto, seguido da fração diterpênica, óleo mineral e, finalmente, a emulsão com a fração sesquiterpênica foi a que se mostrou menos viscosa.

A Figura 10 exibe o resultado do ensaio em regime oscilatório da emulsão dermatológica com a fração diterpênica, na qual pode ser observado que o módulo de armazenamento (G') foi superior ao módulo de perda (G''), evidenciando que essa amostra apresentou um comportamento viscoelástico sólido – textura de creme espesso.

As curvas da emulsão com a fração sesquiterpênica (Figura 11) do mesmo ensaio em regime oscilatório mostra o módulo de perda (G'') superior ao módulo de armazenamento (G'), sugerindo que essa emulsão dermatológica apresentou um comportamento viscoelástico líquido – textura de creme leve, de fácil espalhamento.

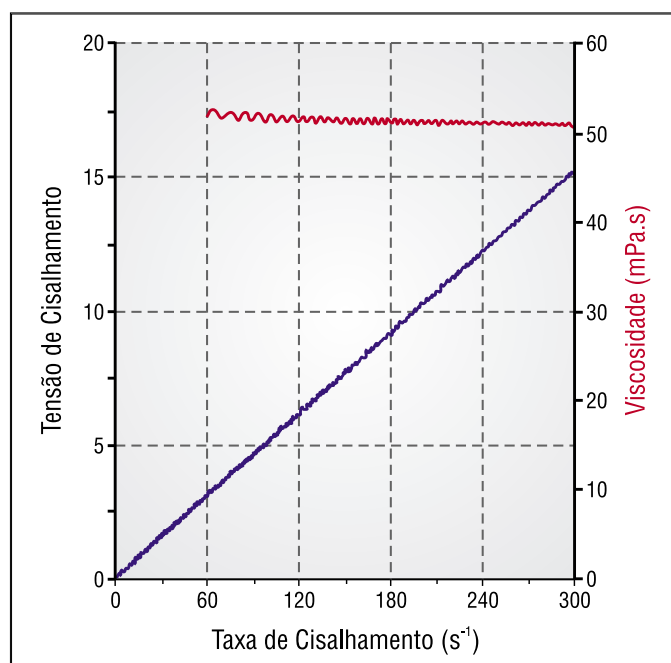


Figura 7. Curva de fluxo do óleo de copaíba bruto

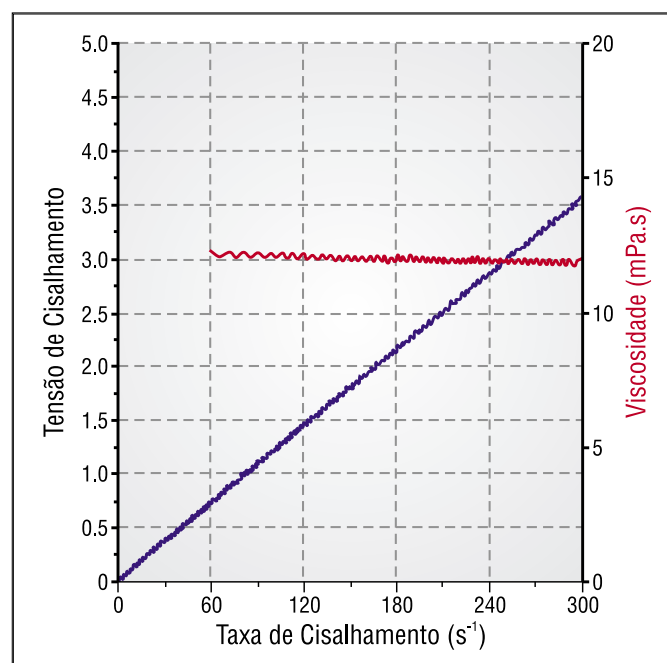


Figura 8. Curva de fluxo do óleo de copaíba comercial

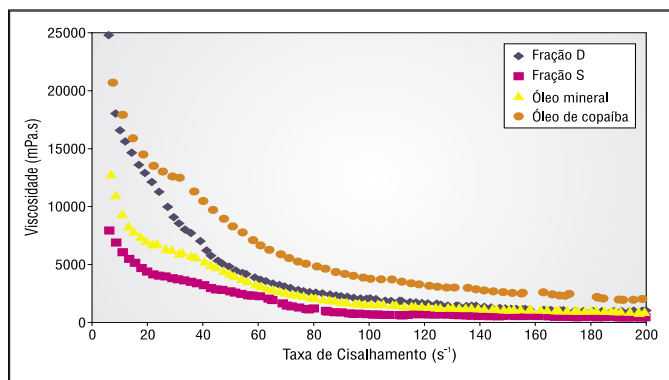


Figura 9. Curva de fluxo das emulsões com diferentes composições

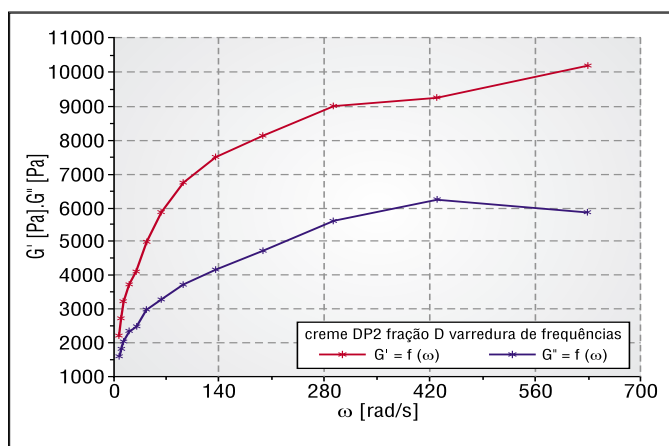


Figura 10. Curva de varredura de frequências da emulsão com fração diterpênica

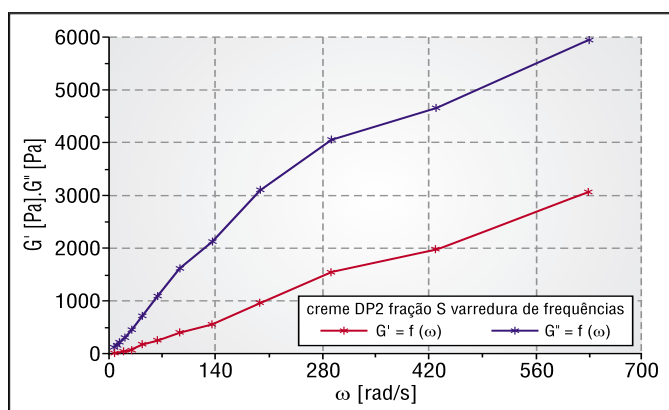


Figura 11. Curva de varredura de frequências da emulsão com fração sesquiterpênica

Considerando que o cruzamento das curvas de G' e G'' definem o rompimento da estrutura do material, quanto maior a distância entre tais parâmetros, mais estável é o material. As emulsões formuladas com as frações diterpênicas e sesquiterpênicas apresentaram boa estabilidade física para a faixa de frequências e para as tensões estudadas, visto que o cruzamento de G' e G'' não foi observado.

Conclusões

Os índices de saponificação e acidez se mostraram como uma forma primária de avaliação da autenticidade do óleo de copaíba, não devendo ser utilizados sem uma análise complementar como, por exemplo, a reologia. O índice de acidez do óleo comercial apresentou valor superior ao do óleo bruto, e ambos foram considerados autênticos. Entretanto, o óleo comercial não pode ser considerado como um óleo autêntico e mais rico em diterpenos devido ao baixo valor de viscosidade apresentado em relação à amostra do óleo bruto.

Os resultados da análise reológica foram bastante eficientes em relação à autenticidade do óleo de copaíba e ao comportamento das emulsões dermatológicas desenvolvidas neste trabalho, inclusive constatando uma boa estabilidade física das emulsões formuladas com as frações diterpênicas e sesquiterpênicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Diretor Klaus Gaiser da empresa Precitech Instrumental Ltda. pela realização das análises reológicas e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

- Rodrigues IA, Melo AM, Soares MHM. **Guia de Plantas Mediciniais, com ênfase às Espécies da Amazônia**. Centro de Pesquisas Agroflorestal da Amazônia Oriental (CPATU), Laboratório de Botânica, Setor de Plantas Mediciniais, Belém, PA. 2002.
- Textos do Indama / MRE; Brasil – *Novas oportunidades de investimentos na indústria extrativa vegetal da floresta amazônica*. <http://www.mre.gov.br/ndsg/textos/indama-p.htm>. Acesso: 24/10/2002.
- <http://www.amazonlink.org/sementesamazonia/copaiba.htm>. Acesso: 24/10/2002.
- Santos E. **Apostila do Curso de Tecnologia de Cosméticos – Semana da Química – IQ/UFRJ – 2002**.
- Cavalcanti FV. *A Cadeia Produtiva de Cosméticos no Brasil – Análise e Caracterização do Setor*. Dissertação de Mestrado. EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.
- Pachione R. *Indústria Avança em Direção ao Cosmético Verde*. <http://www.quimica.com.br/revista/qd401>. Acesso: 07/04/2003.
- Pinto AC, Veiga Jr VF. *O Olhar dos Primeiros Cronistas da História do Brasil sobre a Copaíba*. <http://www.sbj.org.br/PNNET/causo6.htm>. Acesso: 25/10/02.
- Veiga Jr VF, Pinto AC. *O Gênero Copaiifera I.*; Química Nova, v. 25, n. 2, p. 273-286, 2002.
- Veiga Jr VF. *Controle de Qualidade de Óleos de Copaíba por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução*. Dissertação de Mestrado. IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, 1997.
- Maciel MAM, Pinto AC, Veiga Jr VF. *Plantas Mediciniais: a Necessidade de Estudos Multidisciplinares*. Química Nova, v. 25, n. 3, p. 429, 2002.
- Normas MB-74 e MB-75 da Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1951.
- Pinto, A. C. et al. *Phytochemical Analysis*, n.8, p.14-17, 1997.
- Godinho OES, Vasconcelos AFF. *Uso de Métodos Analíticos Convencionais na Autenticidade do Óleo de Copaíba*. **Química Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1057-1060, 2002.