

Estabilidade Física de Emulsões de Ricinoleato de Sódio Adicionado ao Óleo Essencial de *Piper aduncum* L., em Diferentes Concentrações

Natália da Silva Maisforte¹, Murilo Fazolin², Maria Érica Costa de Lima³ e André Fábio Medeiros Monteiro⁴

¹Graduanda em Ciências Biológicas, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Acre, bolsista Pibic/CNPq na Embrapa Acre, Rio Branco, AC.

²Engenheiro-agrônomo, doutor em Entomologia, pesquisador da Embrapa Acre, Rio Branco, AC.

³Graduanda em Engenharia Agrônoma, Universidade Federal do Acre, bolsista Pibic/CNPq na Embrapa Acre, Rio Branco, AC.

⁴Biólogo, mestre em Ecologia, analista da Embrapa Acre, Rio Branco, AC.

Resumo – Os adjuvantes são substâncias adicionadas a uma solução de pulverização para aumentar a eficácia do ingrediente ativo. Quando adicionados como emulsificantes, a estabilidade física pode indicar a mitigação da fitotoxicidade. Este trabalho teve como objetivo avaliar a estabilidade da emulsão resultante da combinação do óleo essencial de *Piper aduncum* (Oepa), com diferentes concentrações de ricinoleato de sódio (RS), a fim de indicar aquela que possa mitigar os efeitos fitotóxicos causados pelo Oepa. Os experimentos foram conduzidos na Embrapa Acre e o delineamento foi o inteiramente casualizado (DIC) com cinco tratamentos e quatro repetições. As combinações foram depositadas em frascos tampados em um volume de 10 mL e agitados uniformemente durante 1 minuto, utilizando o dinamizador (braço mecânico). Os frascos foram mantidos em suporte de arame em descanso na posição vertical. Os resultados indicaram que a proporção de 50% de RS na combinação em volume com Oepa foi a mais estável na pulverização de plantas, para mitigar o efeito da fitotoxicidade. O tempo para a formação do corpo de fundo das diferentes emulsões resultantes dessa combinação em concentrações de Oepa acima de 1% v v⁻¹ foi de 1 hora.

Termos para indexação: formulação, Piperaceae, *Ricinus communis*.

Introdução

Os adjuvantes são substâncias ou compostos sem propriedade fitossanitária, adicionados (exceto a água) em uma preparação agrícola, para aumentar a eficiência ou modificar determinadas propriedades da solução, visando facilitar a aplicação. Trata-se de um ingrediente que melhora as propriedades físicas de uma mistura. Esses adjuvantes podem desempenhar várias funções distintas nas diferentes combinações a que são submetidos (Kissmann, 1997).

Há uma tendência, nas formulações, segundo Agrow (2014) e Hill (2006), de serem utilizados adjuvantes organossiliconados devido à redução da toxicidade e do impacto ambiental e, principalmente, da dose do ingrediente ativo. Os agentes emulsivos (tensoativos) servem para estabilizar as emulsões possuindo a propriedade de diminuir a tensão interfacial entre o óleo e a água. Os tensoativos são substâncias que possuem em sua estrutura uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica (Fracasso, 2010).

Para as emulsões podem ser considerados dois tipos de estabilidade: a física e a química, porém neste trabalho será considerada apenas a estabilidade física das emulsões, que consiste na propriedade que os produtos apresentam de reter de forma inalterada as características físicas após a sua produção (Sanctis, 1999).

Os emulsificantes são substâncias que promovem a suspensão de um líquido em outro. Esses produtos reduzem a tensão interfacial entre dois líquidos imiscíveis, proporcionando a formação de uma emulsão de um líquido em outro, como por exemplo, óleo em água por meio da combinação de grupos polares como apolares. Os emulsificantes também podem possuir atividade espalhante, adesiva e umectante (Vargas; Roman, 2006).

De acordo com Oliveira; Bleicher (2006), observa-se uma relação entre a estabilidade dos emulsificantes, ou seja, o tempo máximo de estabilidade das soluções atribuídas a eles, em função de uma concentração limite para cada um. Esse limite quando ultrapassado tende a decrescer a estabilidade da emulsão. Nesse caso, o acréscimo de emulsificantes representaria um prejuízo tanto econômico quanto para a estabilidade da emulsão.

Segundo Vieira et al. (2018), o ricinoleato de sódio (RS) é um emulsificante potencial para uso. Esse produto é fartamente disponível no comércio, não se acumula no ambiente e nos alimentos, sendo adequado nas formulações destinadas à produção de alimentos agroecológicos.

Este trabalho teve como objetivo determinar a estabilidade física de diferentes emulsões resultantes da combinação do óleo essencial de *Piper aduncum* L. (Piperaceae), Oepa, em concentrações acima de 1% v v⁻¹, com diferentes concentrações de ricinoleato de sódio, elegendo aquela que apresente maior estabilidade para uma etapa subsequente de avaliação da fitotoxicidade da emulsão.

Material e métodos

O experimento foi realizado no Laboratório de Entomologia da Embrapa Acre, município de Rio Branco, Acre, onde foi avaliada a estabilidade física de cinco diferentes concentrações de ricinoleato de sódio, que é um produto comercial, combinadas com o óleo essencial de *P. aduncum*.

O ricinoleato de sódio (C₁₈H₃₃NaO₃) foi adquirido diretamente da Distribuidora Industrial Paranaense Ltda. – Dipa Química. Esse produto químico é um tensoativo aniônico obtido pela reação do ácido ricinoleico com o hidróxido de sódio, quando puro. Pode ser produzido também por meio da reação do óleo de mamona com o hidróxido de sódio ou o carbonato de sódio, com uso do etanol como catalisador, por reação de saponificação, com posterior separação da glicerina formada. O ricinoleato de sódio é um líquido viscoso, de coloração castanha e com odor característico. É amplamente utilizado na fabricação de desinfetantes domésticos e industriais, especialmente como emulsionante e surfactante para formulações que contenham óleo essencial de pinho. É empregado como agente ativo em sabões transparentes e na produção de ricinoleatos metálicos atua como agente estabilizador para polioximetilenos (Dipa Química).

O delineamento utilizado foi o inteiramente casualizado (DIC) com cinco tratamentos e quatro repetições. Cada ensaio consistiu na emulsão de cinco concentrações (75%, 50%, 25%, 12,5% e 6,25% v v⁻¹) de ricinoleato de sódio, adicionado a cinco concentrações de Oepa (1,0%, 1,5%, 1,8%, 2,0% e 3,0% v v⁻¹), destilado em 2019 e armazenado a 25,0 ± 1 °C. As combinações foram depositadas em frascos tampados em um volume de 10 mL e agitados uniformemente durante 1 minuto, utilizando o dinamizador (braço mecânico AUTIC-DENISE 10-50).

Os frascos foram mantidos em suporte de arame em descanso na posição vertical. Após agitação foram realizadas verificações periódicas (tempo após a agitação: 1, 1:30, 2, 6, 12, 24 e 48 horas), a fim de detectar a separação visível de fases e/ou formação de precipitados. Decorridas 4 horas de experimentação, uma repetição de cada tratamento foi submetida a uma segunda agitação

mecânica. Depois de 1 hora e 30 minutos foram novamente avaliadas a separação visível de fases e/ou a formação de precipitados em intervalos de 4, 5, 12 e 24 horas.

O experimento foi desenvolvido em ambiente com luz artificial e temperatura de $22\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$, desligando-se a iluminação no período noturno. As observações geraram um relatório descritivo sem mensuração quantitativa das variáveis relativas à separação visível de fases e/ou formação de precipitados. Diante disso, foi necessário observar um número mínimo de quatro repetições e os tratamentos e essas repetições deveriam estar distribuídos de forma aleatória. Foi escolhida a instalação que por definição é o DIC.

Resultados e discussão

Após 1 hora da montagem, todos os tratamentos apresentaram corpo de fundo. Inicialmente com aparência cremosa clara e de volume crescente, proporcional à concentração de óleo na emulsão e pequenas gotas sobrenadantes de óleo. Considerando-se que o Oepa é mais denso que a água, esse depósito deveria estar localizado no fundo do tubo. Esse quadro não foi modificado após 48 horas de observação.

A partir da segunda hora nos tratamentos contendo 12,5% e 6,25% de RS ocorreu um depósito de “bolhas amareladas”, aparentemente de óleo, no meio da massa cremosa. Ao final de 24 horas a massa cremosa praticamente desapareceu dando lugar a uma gota grande de óleo nesse mesmo intervalo de concentrações do ricinoleato de sódio.

Quatro horas após a agitação, uma repetição de cada tratamento foi submetida a uma segunda agitação mecânica durante 1 minuto.

Depois de 1 hora e 30 minutos observou-se uma turbidez gradativa em função do aumento da concentração de Oepa na emulsão entre os tratamentos, nos intervalos entre 5,25% e 25% de RS. Após 24 horas da segunda agitação corpos de fundo semelhantes foram observados em todos os tratamentos, indicando não haver emulsificação adicional.

Considerando as concentrações de Oepa de 1,5% e 1,8% como as de maior probabilidade de serem utilizadas como inseticidas (menor quantidade compatível com volume de calda a ser usado no campo em 300 L de calda), a combinação com 50% de ricinoleato (Figura 1) se apresentou como a mais fisicamente estável, uma vez que após 48 horas do período experimental a massa cremosa do fundo não sofreu alterações quanto à formação de bolhas de óleo. Mesmo após a segunda agitação tal cenário não foi alterado.

Esses resultados indicaram que as proporções que utilizam, na combinação com Oepa, 50% de ricinoleato de sódio, seriam teoricamente mais adequadas para a pulverização de plantas a fim de mitigar o efeito da fitotoxicidade. Trabalho semelhante foi realizado por Oliveira; Bleicher (2006), quando essa proporção foi associada aos resultados de estabilidade do óleo de algodão, sendo observada a estabilidade física das concentrações associada à homogeneidade das combinações.

Diante disso, observa-se que o tempo máximo de deposição vai depender de uma concentração limite para cada concentração do emulsificante. Em uma emulsão, uma fase líquida (descontínua ou interna) é estabilizada em outra fase líquida (contínua ou externa) pela ação do emulsionante (Oliveira; Bleicher, 2006; Franzol; Rezende, 2015).

Partindo-se do princípio de que os agentes emulsivos (tensoativos) servem para estabilizar as emulsões, possuindo a propriedade de diminuir a tensão interfacial entre o óleo e a água, o efeito

do ricinoleato de sódio não seguiu essa tendência quando associado em menores concentrações ao Oepa, o que pode ser observado nos tratamentos entre 12,5% e 6,25% de RS, quando ocorreu a transformação da massa cremosa em gota de óleo depositada.

Há fatores que afetam a estabilidade das emulsões, sendo assim, uma emulsão é considerada fisicamente instável se a fase interna ou dispersa tender a formar agregados de gotículas, os quais podem vir a formar uma camada concentrada de fase interna, ou ainda quando todo ou parte do líquido da fase interna se separar e formar uma camada distinta na superfície ou no fundo do recipiente (Allen Junior et al., 2007).

Foto: Murrilo Fazolin



Figura 1. Ricinoleato a 50% v v⁻¹ emulsificando óleo essencial de *Piper aduncum* (Oepa) a 1%, 1,5%, 1,8%, 2% e 3% v v⁻¹ (sequência da esquerda para a direita), após 1 hora do processo de agitação.

Não foi detectado na literatura nenhum trabalho similar se propondo a desenvolver uma metodologia visando selecionar emulsificantes para óleos revelando suas proporcionalidades relativas. Essas informações provavelmente são restritas às empresas formuladoras de agroquímicos, que não são obrigadas a revelá-las. Segundo Oliveira; Bleicher (2006), essa metodologia utilizada se mostrou adequada e de rápida e fácil aplicação para selecionar emulsificantes para o óleo de algodão, nada impedindo que possa ser utilizada em outros óleos, incluindo-se os essenciais, além de proporcionar o conhecimento do tempo de estabilidade dessas emulsões. Hill (1983) reforça essa afirmativa quando adverte que é de suma importância que as emulsões sejam estáveis o bastante para serem aplicadas em condições de campo, tendo uma solução uniforme e concentração conhecida.

Conclusão

O tempo para a formação do corpo de fundo de diferentes emulsões resultantes da combinação do Oepa, em concentrações acima de 1% v v⁻¹ com diferentes concentrações de ricinoleato de sódio é de 1 hora. A concentração de 50% do RS v v⁻¹ em relação as cinco concentrações de Oepa (1,0%, 1,5%, 1,8%, 2,0% e 3,0% v v⁻¹) apresentou maior estabilidade física. Por esse critério de seleção, essas combinações apresentam potencial de mitigarem o efeito fitotóxico do óleo essencial de *P. aduncum* quando utilizado como inseticida.

Agradecimento

Os autores agradecem aos colaboradores do Laboratório de Entomologia da Embrapa Acre, o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de iniciação científica a primeira autora e a Embrapa Acre pela infraestrutura física para condução dos experimentos.

Referências

- AGROW. **Agra-net**. 2014. Disponível em: <https://agra-net.net/agrow/>. Acesso em: 28 set. 2021.
- ALLEN JUNIOR, L. V.; ANSEL, H. C.; POPOVICH, N. G. **Formas farmacêuticas e sistemas de liberação de fármacos**. 8. ed. Porto Alegre: Artmed, 2007. 776 p.
- FRACASSO, A. B. **Análise sensorial de emulsão com óleo de oliva**. 2010. 54 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Fundação Educacional do Município de Assis – FEMA, Assis.
- FRANZOL, A.; REZENDE, M. C. Estabilidade de emulsões: um estudo de caso envolvendo emulsionantes aniônico, catiônico e não-iônico. **Polímeros**, v. 25, p. 1-9, dez. 2015. Número especial. DOI: <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1669>.
- HILL, D. S. **Agricultural insect pests of the tropics and their control**. New York: Cambridge University Press, 1983. 746 p.
- HILL, R. M. **Contribution from David Stock of Syngenta, Jealott's Hill, UK and Executive Committee Member of the ISAA**: Agrow 2006. London: Informa UK, 2006. p. 114-115.
- KISSMANN, K. G. Adjuvantes para caldas de produtos agrotóxicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 21., 1997, Caxambu. **Palestras e mesas redondas...** Viçosa: Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 1997. p. 61-77.
- OLIVEIRA, J. N.; BLEICHER, E. Surfactants selection for cotton oil. **Revista Ciência Agronômica**, v. 37, n. 2, p. 171-176, nov. 2006.
- SANCTIS, D. S. Emulsões para uso externo. **Revista Racine**, n. 53, p. 53-62, nov./dez. 1999.
- VARGAS, L.; ROMAN, E. S. **Conceitos e aplicações dos adjuvantes**. Passo Fundo: Embrapa Trigo, 2006. 10 p. (Embrapa Trigo. Documentos, 56). Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/852510>. Acesso em: 28 set. 2021.

VIEIRA, L.; ROEL, A. R.; OLIVEIRA, J. B. de; MOTTI, P. R.; PORTO, K. R. de A. Efeito do ricinoleato de sódio sobre a biologia de *Spodoptera frugiperda* (J. E. Smith) (Lep.: Noctuidae) em dieta artificial. **Cadernos de Agroecologia**, v. 13, n. 2, dez. 2018. Edição dos anais do AGROECOL.