



Produção de nanoemulsão do óleo fixo do Cumaru (*Dipteryx odorata*)

Paulo H. S. Freitas^{1,2*}; Marisa C. Rodrigues^{1,2}; Valeria D. L. A. A. Palma^{1,2}; Gisele G. de Oliveira^{2,3,5}; Ana C. G. R. de Melo²; Antonio A. M. Filho.

¹Departamento de Química da Universidade Federal de Roraima- UFRR;

²Laboratório de Química Ambiental do Núcleo de Pesquisa e Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Roraima-UFRR;

³Fundação Oswaldo Cruz (Fiocruz/RO);

⁴Programa de Pós-graduação em Biodiversidade e Biotecnologia - Rede Bionorte (UFRR)

⁵Universidade Federal de Rondônia (UNIR)

paulohenrikdasilvafreitas@gmail.com

Palavras-chave: biotecnologia, nanotecnologia, sustentabilidade.

Introdução

A megadiversidade do território brasileiro sobressai-se pela presença de 11 dos 13 espécimes catalogados do gênero cumaru, integrante da família Fabaceae. Sob esse aspecto, a *Dipteryx odorata* destaca-se por sua estrutura de grande porte em florestas nativas, onde alcança marcas de 30 metros de extensão vertical e 60 centímetros no diâmetro do tronco. Por conta do uso recorrente no setor naval e na marcenaria fina, seu lenho ostenta elevado valor comercial (ZAU et al., 2014). Paralelamente à vocação florestal, a *D. odorata* gera drupas de tom verde-amarelado que, ao completarem o processo de dessecação após o amadurecimento, rompem-se para expor sementes envoltas em uma camada roxo-escura, lipídica e extremamente perfumada (ARAÚJO et al., 2004).

Essas amêndoas encontram forte utilidade nas indústrias alimentícia e fitoterápica, sendo compostas por uma fração lipídica entre 34% e 40% de tom amarelado pálido e odor característico que remete à baunilha (ARAÚJO et al., 2014). O perfil olfativo singular decorre do seu composto majoritário de natureza cristalina: a cumarina, alfa-lactona derivada do ácido cumárico com paladar amargo e fragrância marcante e duradoura (DA SILVA et al., 2021). Contudo, apesar de o extrato oleoso bruto da *D. odorata* carregar qualidades bioativas e composição graxa promissoras, sua incorporação direta em matrizes cosméticas e de medicamentos esbarra em gargalos operacionais, a exemplo da pouca afinidade com soluções aquosas e do risco de alteração físico-química perante intempéries.

Para contornar tais limitações, a nanotecnologia surge como uma alternativa estratégica. O desenvolvimento de nanoemulsões — sistemas coloidais com gotículas em escala nanométrica — permite encapsular o óleo fixo, aumentando sua estabilidade, melhorando sua dispersão em sistemas aquosos e potencializando sua biodisponibilidade. Contudo, ao modificar as propriedades físico-químicas de um insumo vegetal por meio da escala nanométrica. Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver e caracterizar nanoemulsões a partir do óleo fixo do cumaru (*Dipteryx odorata*), avaliando suas propriedades físico-químicas, visando à sua valorização biotecnológica e ao aproveitamento sustentável da biodiversidade da Amazônia, com ênfase no estado de Roraima.



Material e Métodos

Coleta e extração do material

O material (sementes de cumaru) foi obtido na Feira do Produtor em Roraima e adquirido pelo vendedor a 120 km da capital de Roraima, chamada Apiaú, no município de Mucajaí.

A extração do óleo fixo foi realizada por meio do método de Soxhlet, adaptado de Vieira (2006). Para cada batelada, 35 g da amostra moída de *D. odorata* foram acondicionados em cartuchos confeccionados em papel-filtro analítico. A extração ocorreu sob sistema de refluxo contínuo durante o período de 3 horas, utilizando-se o hexano como solvente orgânico de extração. A purificação do óleo foi feita em acapela, com auxílio de um banho-maria, deixando o óleo em banho a 40°C, evitando o contato direto com altas trocas de temperaturas.

Após a retirada do solvente orgânico, foi feita a desgomificação, por meio da adição de água osmolizada em tubo Falcon em conjunto com o óleo, e levados à centrífuga, assim separando o amido e as proteínas.

Preparo das nanoemulsões

Dentre os sistemas nanoestruturados, as nanoemulsões serão preparadas segundo a metodologia adaptada de Otoni e Azeredo (2022), baseada no combate à tensão interfacial por meio da ação de tensoativos. Inicialmente, os tensoativos serão devidamente pesados sendo eles Tween 80, Span 80 e, como co-solvente, glicerina, transferidos para banho-maria e mantidos sob homogeneização à temperatura de 75 °C. Em seguida, será adicionado o óleo fixo, permanecendo o sistema no banho-maria sob agitação manual pelo período de 10 minutos. Após esse período, é inserida água osmolizada (100°C) sob agitação de vortex. Para a redução e padronização do tamanho de gota, a dispersão será submetida ao ultrassom por 30 minutos a uma potência de 50 W. Ao término deste ciclo, a formulação passará por mais 5 minutos de agitação em vortex, sendo submetida, por fim, a um segundo ciclo no ultrassom sob as mesmas condições para a consolidação da nanoemulsão.

Avaliação da nanoemulsão

As amostras serão diluídas (20 µL em 980 µL de água destilada), mantidas em temperatura ambiente e homogeneizadas em banho ultrassônico por 5 minutos. A caracterização do tamanho médio de partícula e do Índice de Polidispersividade (PDI) será realizada por Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS). O Potencial Zeta (mV) será determinado por Espalhamento Eletroforético de Luz (ELS). As análises serão conduzidas no equipamento Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments Ltd.), operando com laser He-Ne (633 nm) sob temperatura controlada.



Determinação do Equilíbrio Hidrofílico e Lipofílico (EHL) requerido do óleo

Para o estudo do Equilíbrio Hidrofílico Lipofílico (EHL) dos óleos, serão usados tensoativos hidrofílico e lipofílico. O cálculo do EHL requerido dos óleos, será realizado diante dos valores de EHL de 11,0 até 13,0. Já as quantidades dos tensoativos hidrofílico e lipofílico necessárias para obtermos as emulsões em cada valor de EHL, será desenvolvido pelo o método de Griffin (1949), Equação 1.

$$MA.EHLA + MB.EHLB = EHL_{Final}$$

Equação 1

$$MA + MB$$

$$\text{Onde : } MA + MB = 10 \text{ g}$$

Em que:

MA = massa de tensoativo hidrofílico; MB = massa de tensoativo lipofílico;

EHLA = Equilíbrio Hidrofílico Lipofílico de A; EHLB = Equilíbrio Hidrofílico Lipofílico de B; EHL_{Final} = Equilíbrio Hidrofílico Lipofílico Final.

Potencial Hidrogeniônico (pH)

A análise de pH foi realizada em triplicata, seguindo recomendações de (MENDHAM, 2002).

Teste de Condutividade (EC)

A análise de teste foi realizada em triplicata, seguindo as recomendações da ABNT NBR 14340 (1999).

Resultados e Discussão

Foram separadas as sementes para preparar o material e extrair, logo envelopadas em papel filtro incluído no sistema de extração sohxlet (figura 1). Foi feita a extração do óleo fixo e obtidos aproximadamente 9,25 mL de óleo ao final de cada uma das extrações (avaliado o volume por meio de pipeta automática e proveta), que precederam os testes para definição do EHL e, então, formulação das nanoemulsões.

Figura 1. Separação e extração do material.





Determinação do EHL

Dado que testamos todas as proporções possíveis em tensoativos com a predisposição da informação de seus EHLs. A proporção de tensoativos em que havia 75% de Tween 80 e 25% de Span 80 sobre uma parte da nanoemulsão de 5% foi a que favoreceu uma boa estabilidade (figura 2), chegando a um EHL de 12,32 do óleo fixo.

Figura 2. Teste de solubilidade em tensoativos do óleo.



Preparo das nanoemulsões

Seguindo este processo (figura 3), foram testadas em todas as proporções de tensoativo e proporções de co-solventes com água. Sendo que a que apresentou melhor resultado foi a de EHL 12,32 para nanoemulsionar o óleo fixo de cumaru (figura 4).

Figura 3. Fluxograma do preparo das nanoemulsões.





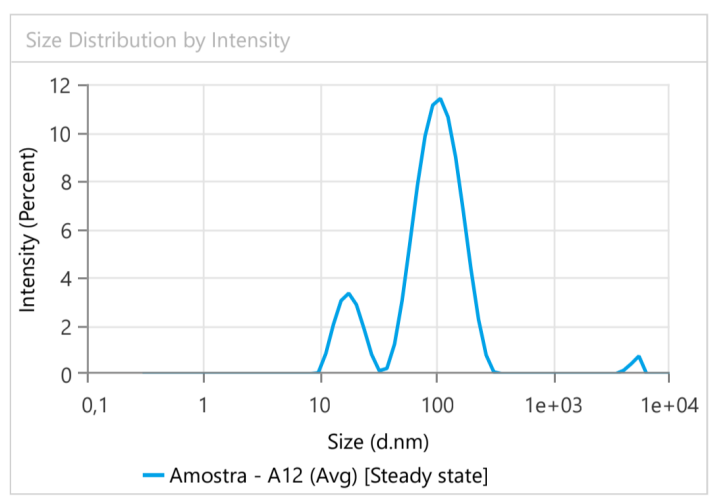
Figura 4. Nanoemulsão do óleo fixo de cumaru.



Validação da nanoemulsão (Zeta Sizer)

A análise do perfil de distribuição de tamanho por intensidade de luz espalhada (DLS) revelou um comportamento multimodal para a nanoemulsão, registrando um diâmetro hidrodinâmico médio (Z-average) de 66,89 nm e índice de polidispersão (PDI) de 0,455 (figura 5), ainda estando dentro da faixa segundo Mustafa e Hussein (2020) que indicam um ($PDI < 0,5$). A população, contendo a maior fração da intensidade de espalhamento, apresentou pico centrado em 113,4 nm, confirmando a formação predominante de nanoestruturas na faixa submicrômica. Adicionalmente, verificou-se uma população secundária de menor tamanho em 18,14 nm, possivelmente associada a micelas livres do agente tensoativo, bem como um traço residual de agregação.

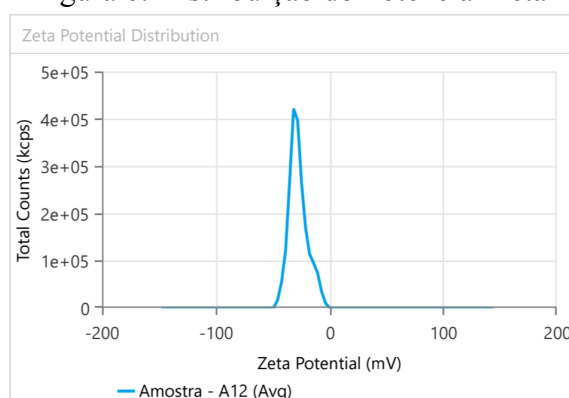
Figura 5. Distribuição do Tamanho de Partícula por Intensidade





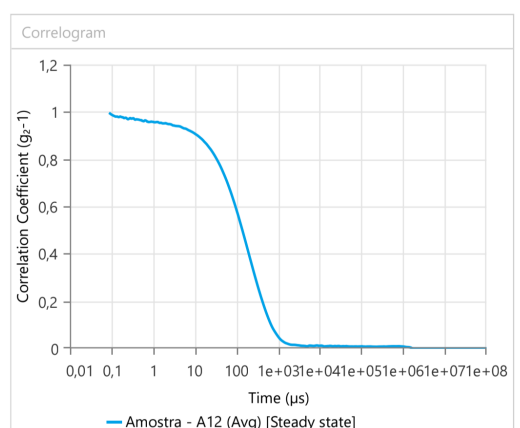
O potencial zeta médio obtido para a amostra foi de $-27,32 \pm 8,125$ mV (figura 6), evidenciando uma densidade de carga superficial predominantemente negativa e com distribuição monomodal (100% de área no pico principal). Este valor, próximo ao módulo limite de -30 mV consagrado por Hunter (1981) na literatura nanoquímica, indica uma repulsão eletrostática suficiente entre os glóbulos dispersos para mitigar fenômenos de instabilidade física. A carga negativa observada é crucial para garantir o impedimento de processos cinéticos de coalescência e floculação, mantendo a integridade da fase interna oleosa ao longo do tempo de armazenamento.

Figura 6. Distribuição do Potencial Zeta



A função de autocorrelação temporal do espalhamento dinâmico de luz exibiu elevada qualidade estrutural, com o intercepto da curva inicial ajustado próximo à unidade (0,9728) e um erro de ajuste residual extremamente baixo (0,0039). O decaimento suave e exponencial do coeficiente de correlação ($g_2 - 1$), ocorrendo entre 10 μ s e 1000 μ s, atesta o rápido e contínuo movimento browniano exercido pelas nanogotas no meio dispersante aquoso (BERNE; PECORA, 2000, p. 50). Este comportamento confirma a ausência de perturbações ópticas e a confiabilidade instrumental dos parâmetros de tamanho e polidispersão calculados pelo equipamento.

Figura 7. Correlograma





Teste de condutividade (EC)

Foram preparados 3 béqueres ambientados com água osmolizada e, assim, calibrado o medidor de condutividade, em que todos, sem desvio, apresentaram condutividade de $1\ \mu\text{S}$, como na (figura 8). E, em sequência, foi medida a condutividade da nanoemulsão, apresentando $10\ \mu\text{S}$ (figura 9) como esperado na faixa por (BERNE e PECORA, 2000).

Figura 8. Condutividade da água osmolizada.



Figura 9. Condutividade da nanoemulsão do óleo fixo do Cumaru.





Potencial Hidrogeniônico (pH)

Foram medidas com fitas de pH, que foram feitas em triplicata, apresentando nenhum desvio no valor. A nanoemulsão apresentou o valor de pH 5,0 (Figura 10).

Figura 10. Medição do potencial hidrogeniônico da nanoemulsão



Um ótimo resultado, visando a aplicação nanocosmética, e onde o principal benefício de uma nanoemulsão com pH de valor 5,0 é a sua perfeita compatibilidade biológica com tecidos humanos, especialmente a pele e a região ocular. O pH levemente ácido (na faixa de 4,7 a 5,7) imita o manto hidrolipídico natural do corpo, otimizando tratamentos sem causar irritações (PREETI *et al.*, 2023).



Conclusões

O desenvolvimento de sistemas coloidais a partir do óleo fixo de cumaru (*Dipteryx o.*) mostrou-se uma estratégia altamente eficaz para contornar seus gargalos de solubilidade aquosa e estabilidade físico-química. A padronização da extração por Soxhlet e o correto delineamento do EHL requerido (12,32) viabilizaram a obtenção de nanoemulsões estáveis com gotículas de escala nanométrica ($Z\text{-average}$) = 66,89 nm; pico principal em 113,4 nm). As propriedades de superfície, caracterizadas pelo potencial zeta de -27,32 mV, associadas aos parâmetros de condutividade (10 $\mu\text{S/cm}$) e pH (5,0), asseguram a estabilidade da fase interna oleosa sem indícios de degradação precoce.

Um dos grandes diferenciais do presente trabalho reside na viabilidade econômica e na reprodutibilidade da metodologia empregada para a obtenção da nanoemulsão do óleo de cumaru (*Dipteryx odorata*) e possibilidade de reprodução nos mais diversos óleos fixos que detêm essa barreira de aplicação. Ao contrário de métodos tradicionais de alta energia — que demandam equipamentos de elevado custo de aquisição e manutenção, como homogeneizadores de alta pressão (*Microfluidizers*) ou ultrassons de sonda de alta potência —, a padronização do processo baseou-se na combinação de agitação mecânica por *vortex*, banho-maria e um banho ultrassônico de bancada de baixa potência (50 W). Essa abordagem de baixo custo e alta eficiência comprovou que a aplicação otimizada da tensão interfacial via tensoativos (Tween 80/Span 80) e co-solvente (glicerina) permite alcançar a faixa nanométrica de tamanho de gota com infraestrutura laboratorial acessível, favorecendo a escalabilidade da formulação e a transferência tecnológica sem o encarecimento do processo produtivo.

Em suma, o trabalho atinge seus objetivos ao validar o processamento nanoquímico do insumo vegetal, abrindo diversas expectativas e perspectivas para sua aplicação em matrizes cosméticas, fitoterápicas e agrícolas, ao mesmo tempo em que fortalece a bioeconomia e a inovação tecnológica no estado de Roraima.

Agradecimentos

Agradeço ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro. A Universidade Federal de Roraima (UFRR), ao laboratório de química ambiental, onde todos participaram dessa caminhada científica. Aos meus professores, em suma, meu orientador, Prof. Dr. Titular: Antonio Alves e as minhas colegas veteranas de laboratório, Marisa e Valéria, pelo apoio técnico e científico.



Referências

VIEIRA, M. A. R. Caracterização dos ácidos graxos das sementes e compostos voláteis dos frutos de espécies do gênero *Passiflora*. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

ZAU, A. et al. Propriedades químicas, físicas e mecânicas de painéis aglomerados produzidos com resíduo de madeira amazônica – cumaru (*Dipteryx odorata*) – e adesivo poliuretânico à base de óleo de mamona. *Polímeros*, 24(6), 734–740, 2014.

ARAUJO, V.; ECHEVERRIA, R. M.; PASTORE, F. Sistemas de extração de sementes de Cumaru. In: *Produção não-madeireira e desenvolvimento sustentável na Amazônia*. Brasília: UnB, 2004.

PORTO, A. S. Desenvolvimento de nanoemulsão a base de óleo de copaíba (*Copaifera multijuga* Hayne) e nanopartícula de prata associada a itraconazol e terbinafina: ensaios antimicrobianos. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *ABNT NBR 14340: Água - Determinação da condutividade elétrica - Método de ensaio*. Rio de Janeiro: ABNT, 1999.

GRIFFIN, W. C. Classification of Surface-Active Agents by "HLB". *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, 1(5), 311–326, 1949.

BERNE, B. J.; PECORA, R. *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*. New York: Dover Publications, 2000.

HUNTER, R. J. *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. London: Academic Press, 1981.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *ISO 13099-1: Colloidal systems — Methods for zeta-potential determination — Part 1: Electroacoustic and electrophoretic phenomena*. Geneva: ISO, 2012.

MENDHAM, J. et al. *Vogel: Análise Química Quantitativa*. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

MUSTAFA, I. F.; HUSSEIN, M. Z. Synthesis and Technology of Nanoemulsion-Based Pesticide Formulation. *Nanomaterials*, 10(8), 1608, 2020.

PREETI et al. Nanoemulsion: An Emerging Novel Technology for Improving the Bioavailability of Drugs. *Scientifica*, v. 2023, p. 6640103, 2023.