

Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ
Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano – IMA

**Avaliação de nanoemulsões preparadas em
homogeneizador de alta pressão**

Loretta Raspa Kourniatis

Dissertação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob orientação conjunta da Professora Claudia Regina Elias Mansur e da Doutora Luciana dos Santos Spinelli.

Rio de Janeiro
2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Dissertação de Mestrado:

Avaliação de nanoemulsões preparadas em homogeneizador de alta pressão

Autor: Loretta Raspa Kourniatis

Orientador: Claudia Regina Elias Mansur

Co-orientador: Luciana Spinelli Ferreira

Data da defesa: 08 de agosto de 2008

Aprovada por:

Professora Claudia Regina Elias Mansur, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Orientadora/Presidente da Banca Examinadora

Luciana Spinelli Ferreira, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Co-orientador

Professor Luis Cláudio Mendes
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Professor Ricardo Cunha Michel
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Márcia Khalil de Oliveira
CENPES/PETROBRAS

Rio de Janeiro

2008

Kourniatis, Loretta Raspa.

Avaliação de nanoemulsões preparadas em homogeneizador de alta pressão / Loretta Raspa Kourniatis. Rio de Janeiro, 2008. xvi, 177 f.:il.

Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia e Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2008.

Orientador: Claudia Regina Elias Mansur
Co-orientador: Luciana Spinelli Ferreira

1. Nanoemulsões 2. Homogeneizador 3. Polímeros I. Mansur, Claudia Regina Elias (Orient.) e Ferreira, Luciana Spinelli (Co-orient.). II. Universidade Federal do Rio e Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano. III. Título.

Esta Dissertação de Mestrado foi desenvolvida nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio Janeiro, com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e do CENPES/PETROBRAS

Aos meus pais, Ernesto e Lily, e ao Bruno
pelo amor, apoio e incentivo.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro para a realização da pesquisa.

“Siga sua plenitude, e o Universo lhe abrirá
portas onde só havia paredes.”

Joseph Campbell

Agradecimentos

- Primeiramente a Deus pela proteção e força para que eu pudesse concluir este trabalho.
- À minha família, em especial aos meus pais e minha irmã Lori, pelo amor, carinho e incentivo.
- À Claudia Elias pela orientação, amizade e, principalmente, pelo indispensável apoio nas discussões dos resultados.
- À Luciana Spinelli pela co-orientação, amizade e atenção a mim dedicada na utilização dos equipamentos do laboratório e no desenvolvimento desta Dissertação.
- A todos os professores, em especial à Elizabete Lucas, pelo auxílio prestado no desenvolvimento da minha Dissertação.
- Aos professores Ricardo Michel e Luis Cláudio e a Dra. Márcia Khalil por terem aceitado participar da banca da minha Dissertação.
- À Beatriz Chagas pelas análises de microscopia ótica.
- Ao Eduardo Miguez pelas análises de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono.
- Aos alunos de Iniciação Científica Breno Reis e Priscila Santoro pelo auxílio no aprendizado nos equipamentos Nanosizer, Espectrofotômetro UV/visível e Tensiômetro.
- Às amigas Cíntia e Verônica, que desde da faculdade vem me dando apoio, auxílio e, principalmente, amizade.
- Aos amigos do LMCP, Greiciane, Socorro, Jaciene, Natalie, Roberta, Danielle, Fernanda, Michele, Ivie, Leyza, Carol, Rodrigo, Fernando e Yure pela amizade, apoio e colaboração para o desenvolvimento deste trabalho.
- Aos funcionários e alunos do IMA, que direta ou indiretamente auxiliaram na realização desta Dissertação.

Resumo da Dissertação apresentada no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (MSc), em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Avaliação de nanoemulsões preparadas em homogeneizador de alta pressão

Loretta Raspa Kourniatis

Orientadora: Claudia Regina Elias Mansur

Co-orientadora: Luciana Spinelli Ferreira

O uso de tensoativos na remediação de solos contaminados por petróleo tem apresentado grande potencial de aplicação, porém um dos maiores obstáculos desta técnica é o potencial de formação de macroemulsões. Nesta Dissertação, pretende-se desenvolver e avaliar as propriedades físico-químicas de nanoemulsões de óleo em água, as quais são cineticamente estáveis, para sua aplicação na remoção de petróleo de areia contaminada. Para tanto, dispersões de óleo em água (o/a) foram processadas em um homogeneizador de alta pressão (HAP), a fim de se obter emulsões com tamanhos de gotas reduzidos. As emulsões foram obtidas em presença, ou não, de tensoativos não-iônicos comerciais puros e com suas misturas, com diferentes valores de HLB, e utilizando-se como fase oleosa a mistura de solventes denominada de DTC (decano, tolueno e ciclohexano), óleo de laranja ou terpeno de laranja. As caracterizações dos tensoativos comerciais foram realizadas por meio da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e da determinação da sua solubilidade em solução aquosa e da sua atividade na interface óleo/água. As fases oleosas foram também caracterizadas quanto à estrutura e valores de HLB. Emulsões o/a foram preparadas na ausência de tensoativo, e tamanhos de gotas reduzidos foram obtidos com a fase oleosa DTC, porém, com pouca estabilidade. Em geral, a presença dos tensoativos puros e de suas misturas promoveu a formação de nanoemulsões estáveis, com tamanhos das partículas e distribuição de tamanhos reduzidos e este comportamento foi dependente do sistema tensoativo e das fases oleosas utilizadas. Foi observado que a função principal do tensoativo mais hidrófobo nestas misturas foi a redução da tensão interfacial o/a e a do tensoativo mais hidrófilo foi a estabilização estérica do sistema. As eficiências de limpeza de sistemas contaminados com petróleo foram altas (acima de 95%), para todos os sistemas de limpeza. Porém, os melhores resultados foram obtidos utilizando nanoemulsões óleo de laranja/água, as quais apresentaram maior estabilidade e maior eficiência (98%).

Abstract of Dissertation presented to Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano of Universidade Federal do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirement for the degree of Master in Science (MSc), Science and Technology of Polymers.

Evaluated of nanoemulsions obtained by high pressure homogeniser

Loretta Raspa Kourniatis

Advisor: Claudia Regina Elias Mansur

Co-advisor: Luciana dos Santos Spinelli

The surfactants use in the remediation of polluted soils for petroleum has been presenting great application potential; however one of the largest obstacles of this technique is the potential of macro emulsions formation. In this dissertation, is intended to develop and to evaluate the physicochemical properties of oil in water (o/w) nanoemulsions, which are stable kinetically, for its application in the removal of petroleum from polluted sand. For so much, oil dispersions in water were processed in a high pressure homogenizer (HPH), in order to obtain emulsions with reduced sizes of drops. The emulsions were obtained in presence, or not, of commercial nonionic surfactants pure and with their mixtures, with different values of HLB, and being used as oily phase the mixture of solvents denominated DTC (decane, toluene and cyclohexane), orange oil or orange terpene. The characterizations of the commercial surfactants were accomplished through the spectroscopy of nuclear magnetic resonance (NMR) and of the determination of its solubility in aqueous solution and of its activity in the interface oil/water. The oil phases were also characterized as for the structure and values of HLB. O/w emulsions were prepared in the surfactant absence, and reduced sizes of drops were obtained with DTC as the oily phase, however, with low stability. In general, the presence of the pure surfactants and of their mixtures promoted the formation of stable nanoemulsions, with reduced particle size distribution and this behavior was dependent of the surfactant system and of the used oily phases. It was observed that the main function of the more hydrophobic surfactant in these mixtures was the reduction of the o/w interfacial tension and of the most hydrophilic surfactants was the steric stabilization of the system. The efficiency of all the systems used in the removal of the contamination with oil was high (above of 95%). However, the best results were obtained using orange oil/water nanoemulsions, which presented the largest stability and efficiency (98%).

Partes desta Dissertação de Mestrado foram apresentadas nos seguintes Congressos:

9º Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol – 2007

“Avaliação da estabilidade de nanoemulsões obtidas a partir de misturas de tensoativos não-iônicos a base de polióxidos”

Claudia R. E. Mansur, Luciana S. Spinelli, Breno D. Reis, Loretta R. Kourniatis, Gaspar González, Elizabete F. Lucas

7-11 outubro/2007 Campina Grande/PB

2ND French Brazilian meeting on Polymer – FBPol – 2008

“Nanoemulsions obtained in a high-pressure homogenizer”

Claudia R. E. Mansur, Luciana S. Spinelli, Breno D. Reis, Loretta R. Kourniatis, Gaspar González, Elizabete F. Lucas.

20-25 abril/2008 Florianópolis/RS

Participação no Evento de Extensão: 1º Semana de Polímeros, como componente de mesa.

“Polímeros e o cotidiano” - UFRJ/IMA

“Polímeros no mundo infantil”

Claudia R. E. Mansur, Luciana S. Spinelli, Loretta R. Kourniatis, Jaciene J.F. Cardoso, Maria do Socorro Garreto, Larissa Baruque.

26-28 novembro/2007

Partes desta Dissertação de Mestrado foram apresentadas em Jornada de Iniciação Científica da UFRJ por alunos de graduação:

XXIX Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica e Cultural da UFRJ, 2007, Rio de Janeiro. “**Avaliação de métodos de preparo de nanoemulsões que utilizam alta energia**”.

Claudia R. E. Mansur, Luciana S. Spinelli, Breno D. Reis, Elizabete F. Lucas.

O desenvolvimento desta Dissertação de Mestrado contribuiu para a realização do seguinte projeto:

”Desenvolvimento de nanoemulsões para tratamento de sistemas contaminados com petróleo - Nanoemulsa”

Projeto CENPES/IMA - Nº 8737 (COPPETEC) 01.05.0815.00

Coordenador do projeto no CENPES/Petrobras: Gaspar González

Coordenador do projeto no IMA/UFRJ: Prof.^a Elizabete Fernandes Lucas

Período: 12/2005 a 06/2008

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	1
2- OBJETIVOS	5
3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1- NANOEMULSÕES: ESTRUTURA E PROPRIEDADES FÍSICAS	7
3.2- ESTABILIDADE DE NANOEMULSÕES	8
3.3- PREPARAÇÃO DE NANOEMULSÕES	13
3.3.1- Métodos de emulsificação de baixa energia	14
3.3.1.1- Método de inversão de fase catastrófica	14
3.3.1.2- Método de inversão de fase transitiva induzida	15
3.3.2- Métodos de emulsificação de alta energia	16
3.3.2.1- Rotor-Estator	16
3.3.2.2- Geradores de Ultrassom	17
3.3.2.3- Homogeneizadores de alta pressão	19
3.3.3- Comparação entre os métodos de preparação de nanoemulsões	24
3.4- CARACTERIZAÇÃO DE NANOEMULSÕES	26
3.5- APLICAÇÃO DE NANOEMULSÕES	29
3.5.1- Aplicações em indústrias químicas	30
3.5.2- Aplicações na indústria de petróleo	31
3.6- PROPRIEDADES DE TENSOATIVOS	33
3.6.1- Tensão superficial e interfacial	33
3.6.2- Atividade superficial e interfacial dos tensoativos	34
3.6.3- Solubilidade de tensoativos não-iônicos em solução aquosa	36
3.6.4- Balanço hidrófilo-lipófilo (HLB) dos tensoativos	39
3.7- PROPRIEDADES DOS ÓLEOS ESSENCIAIS	42
3.7.1- Origem e propriedades químicas e físico-químicas	42
3.7.2- Determinação do valor de HLB da fase oleosa	45
4- MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1- PRODUTOS QUÍMICOS	48
4.2- EQUIPAMENTOS	49

4.3- METODOLOGIA	50
4.3.1- Caracterização química dos materiais	50
4.3.2- Preparação das misturas de tensoativos comerciais	51
4.3.3- Caracterização físico-química	52
4.3.3.1- Construção de diagramas de fases temperatura <i>versus</i> concentração de tensoativo.	52
4.3.3.2- Determinação do valor de HLB das fases oleosas	52
4.3.3.3- Medidas de tensão interfacial óleo/água	55
4.3.4- Equipamento homogeneizador de alta pressão (HAP)	56
4.3.5- Preparação das emulsões óleo/água no equipamento HAP	59
4.3.6- Caracterização das emulsões óleo/água	61
4.3.6.1- Determinação do índice de refração	61
4.3.6.2- Determinação da viscosidade	61
4.3.6.3- Análise de tamanho das partículas	62
4.3.6.4- Microscopia óptica	63
4.3.7- Avaliação da influência da temperatura sobre a formação de emulsões óleo/água	64
4.3.8- Avaliação do desempenho das nanoemulsões na limpeza de areia contaminada com petróleo	65
5- RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
5.1- CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS	68
5.1.1- Tensoativos não-iônicos	68
5.1.2- Óleo de laranja e terpeno de laranja	70
5.2- CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	76
5.2.1- Diagrama de fases temperatura <i>versus</i> concentração de tensoativo	76
5.2.2- Determinação dos valores de HLB das fases oleosas	78
5.2.3- Medidas de tensão interfacial óleo/água	82
5.3- DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DO USO DO HOMOGENEIZADOR DE ALTA PRESSÃO NA FORMAÇÃO DE NANOEMULSÕES	88
5.4- PREPARAÇÃO DAS EMULSÕES O/A NA AUSÊNCIA DE	89

TENSOATIVO	
5.5- PREPARAÇÃO DAS EMULSÕES O/A EM PRESENÇA DE TENSOATIVO	96
5.5.1- Emulsões preparadas utilizando os tensoativos puros	96
5.5.2- Emulsões O/A preparadas utilizando misturas de tensoativos	106
5.5.2.1- Emulsões DTC/água	107
5.5.2.2- Emulsões óleo de laranja/água	114
5.5.2.3- Emulsões terpeno de laranja/água	120
5.6- AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DAS EMULSÕES O/A	124
5.6.1- Análise de distribuição de tamanho das partículas	124
5.6.1.1- Estabilidade das emulsões DTC/água	125
5.6.1.2- Estabilidade das emulsões óleo de laranja/água	126
5.6.1.3- Estabilidade das emulsões terpeno de laranja/água	133
5.6.2- Microscopia Óptica	140
5.7- PREPARAÇÃO E ESTABILIDADE DAS EMULSÕES O/A EM TEMPERATURAS VARIADAS	143
5.7.1- Preparação das emulsões O/A em temperaturas variadas	144
5.7.2- Estabilidade das nanoemulsões produzidas sob influência da temperatura	150
5.8- AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DAS NANOEMULSÕES NA LIMPEZA DE AREIA CONTAMINADA COM PETRÓLEO	152
5.8.1- Processo de extração do óleo	155
5.8.2- Análise da eficiência das emulsões	157
6- CONCLUSÕES	160
7- SUGESTÕES	164
8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	165
9- ANEXO I	174

1. INTRODUÇÃO

Dispersão é um sistema polifásico na qual uma das fases (fase interna) encontra-se dispersa dentro da outra fase, dita contínua ou fase externa. O tamanho e a distribuição do tamanho das partículas da fase dispersa são parâmetros muito importantes no comportamento da dispersão [1].

Colóides são dispersões em que o tamanho da fase dispersa é demasiadamente grande para que seja uma solução convencional e demasiadamente pequena para que as partículas possam ser sedimentadas por ação de campo gravitacional normal. Neste grupo enquadram-se as emulsões (também chamadas de macroemulsões), as quais são misturas macroscópicas com tamanho de gota relativamente alto, entre 0,1 e 10 μm , formadas por dois ou mais líquidos imiscíveis [1,2].

As emulsões exibem todos os comportamentos clássicos dos colóides, tais como, movimento browniano e transições de fase reversível, como resultado de interações das gotas que podem ser modificadas fortemente; e transições irreversíveis, que geralmente envolve a sua destruição. Elas são obtidas por cisalhamento de dois fluidos imiscíveis para a fragmentação de uma fase na outra [3].

O tipo de emulsão depende dos fatores envolvidos na sua preparação: uma emulsão óleo em água (o/a) é aquela na qual gotas de óleo estão dispersas em uma fase contínua formada pela água e uma emulsão água em óleo (a/o) é a que apresenta como fase contínua o óleo contendo gotas de água dispersas. Além disso, existem regras empíricas que auxiliam na obtenção de emulsões [1,2]:

➤ a fase na qual o emulsificante apresenta maior solubilidade tem a tendência de se tornar a fase contínua. Em outras palavras, emulsões o/a são obtidas prontamente quando um tensoativo hidrófilo é usado, enquanto que a emulsão a/o é obtida facilmente com a adição de um tensoativo hidrófobo. Esta regra é conhecida como a regra de Bancroft.

- a fase contínua tende a ser formada pelo líquido que apresenta o maior volume na emulsão.
- o efeito da temperatura é particularmente alto em emulsões estabilizadas com tensoativos não-iônicos. Neste caso, emulsões a/o são formadas mais facilmente a temperaturas mais altas.

A propriedade física mais importante de uma emulsão é a sua estabilidade. Termodinamicamente, uma emulsão não é estável por apresentar alta energia interfacial, sendo a sua maior ou menor estabilidade dependente dos fatores físicos e interfaciais envolvidos [2,4].

Devido à instabilidade termodinâmica das emulsões, é necessário o emprego de energia para sua formação. A formação de emulsões, pelo menos em grande parte, é controlada pelo método de preparação, incluindo a quantidade de contribuição de energia, o método de fornecimento da energia, o volume da amostra e a temperatura [5]. Estas podem ser estabilizadas por um emulsificante que é freqüentemente um tensoativo, o qual influencia nas propriedades finais físico-químicas da emulsão [6].

Os fatores que favorecem a estabilidade de emulsões são: a tensão interfacial baixa, formação de filme interfacial mecanicamente forte, repulsão das duplas camadas elétricas, volume relativamente pequeno de fase dispersa, formação de gotículas pequenas e viscosidade newtoniana elevada [7].

Se uma emulsão é composta por uma fase dispersa com tamanhos de gotas reduzidos (em escala nanométrica), elas podem ser classificadas como microemulsões ou nanoemulsões [1].

Segundo Lowe et al. [8], microemulsões são definidas como dispersões opticamente transparentes de gotículas dispersas em um segundo líquido imiscível, nas quais seus tamanhos variam na faixa compreendida entre 10 e 100 nm. Outros autores [9] mostram que uma faixa de tamanho mais elevada, entre 10 e 300nm, pode também definir as microemulsões. São termodinamicamente estáveis e sua formação requer alta concentração de tensoativo (cerca de 20% m/m) e baixa tensão interfacial.

Geralmente, além de um tensoativo, o filme interfacial é constituído por um co-tensoativo, como por exemplo, um álcool de cadeia intermediária ou uma amina. Este aditivo tem a função de promover uma maior redução da tensão interfacial, além de diminuir a viscosidade interfacial. Os principais fatores que limitam o emprego do co-tensoativo, em maior escala, estão relacionados aos custos e à toxicidade dos produtos empregados [8].

As nanoemulsões apresentam um reduzido tamanho das gotas da fase dispersa, semelhantes às das microemulsões. No entanto, ao contrário das microemulsões, são apenas cineticamente estáveis e não necessitam da presença de um co-tensoativo. A sua formação depende dos métodos de preparação, na qual é necessário da aplicação de energia para que estas sejam formadas. Sua estabilidade é decorrente do diminuto tamanho das partículas, permitindo que a mistura não sofra efeitos gravitacionais, mantendo-as em constante movimento browniano [10]. Adicionalmente, também devido ao pequeno tamanho de gotas, as nanoemulsões ostentam uma larga variedade de aplicações, como por exemplo, em reações de polimerização e nas indústrias de cosméticos, farmacêuticas, alimentícias, na indústria de petróleo, entre outras [11].

Tensoativos têm sido empregados na remediação de solos e aquíferos contaminados por hidrocarbonetos ou por outros derivados de petróleo. Estes compostos apresentam afinidade tanto pela água quanto pelo óleo, pois suas moléculas são constituídas por dois grupos funcionais, uma parte hidrofílica e uma parte hidrofóbica, sendo assim conhecidos como moléculas anfifílicas. Esse arranjo estrutural cria uma monocamada na interface água-óleo, promovendo a redução da tensão interfacial e a mobilização do contaminante [12].

Embora o uso de tensoativos na remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos tenha apresentado grande potencial de aplicação, um dos maiores obstáculos desta técnica é o potencial de formação de macroemulsões e a tendência à formação de géis ou cristais líquidos. Macroemulsões são termodinamicamente instáveis podendo quebrar e formar duas fases imiscíveis, com óleo e água. Além disso, devido ao tamanho relativamente grande das gotas

na macroemulsão, entre 0,1 e 10 μm , essas tendem a obstruir os poros durante o seu transporte no solo, prejudicando assim o processo de remediação [12,13].

Em trabalho de pesquisa recente [13], foi avaliado o desempenho de microemulsões como processo alternativo para a remediação de áreas contaminadas por compostos orgânicos, especialmente as frações pesadas de petróleo. Neste estudo, foi identificado o grande potencial de aplicação da técnica para a remoção de hidrocarbonetos retidos em solos, subsolos e resíduos de processo da indústria de petróleo. Entre as vantagens da aplicação das microemulsões na remediação de solos contaminados está a alta capacidade de solubilização da fase óleo em sistemas aquosos e as altas eficiências de remoção atingidas em temperatura ambiente.

Nesta Dissertação, pretende-se desenvolver e avaliar as propriedades físico-químicas das nanoemulsões o/a para sua aplicação na remoção de petróleo de solos contaminados.

2. OBJETIVOS

O objetivo desta Dissertação é preparar nanoemulsões de óleo em água, em presença de tensoativo não-iônicos puros e de suas misturas, no equipamento homogeneizador de alta pressão. Para tanto, foram utilizados três tipos de óleos: DTC (mistura de solventes: decano, tolueno e ciclohexano), óleo de laranja e terpeno de laranja.

A estabilidade dos sistemas formados foi avaliada em função do tipo de tensoativo e de fase oleosa com a finalidade de se disponibilizar diferentes tipos de nanoemulsões o/a. Estes sistemas então foram empregados na remoção de petróleo de solo contaminado (areia).

2.1. Objetivos específicos

Os objetivos específicos foram divididos nas seguintes etapas de trabalho:

1- Caracterização química dos tensoativos e das fases oleosas utilizados nesta Dissertação foram caracterizados quanto à estrutura e composição química por meio de ressonância magnética nuclear de hidrogênio – RMN-¹H. As fases oleosas foram também analisadas por meio de RMN-¹³C.

2- Caracterização físico-química das soluções aquosas dos tensoativos comerciais por meio do uso de técnicas convencionais, tais como a determinação da temperatura de turvação das soluções aquosas contendo o tensoativo, utilizando método visual - construção de diagramas de fases temperatura *versus* concentração. E também por meio de medidas de tensão interfacial o/a (solução aquosa dos tensoativos/fases oleosas), em função da concentração de tensoativo, utilizando o tensiômetro.

3- Caracterização físico-química das fases oleosas através da determinação do seu balanço hidrófilo-lipófilo (HLB), por meio da avaliação da desestabilização de

emulsões contendo estes óleos e uma mistura de tensoativos com valores de HLB conhecidos.

4- Avaliação da influência da temperatura na formação e na estabilidade de nanoemulsões preparadas em homogeneizador de alta pressão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste tópico será apresentada a revisão bibliográfica sobre os conceitos básicos e as propriedades de nanoemulsões, seus métodos de preparação e suas aplicações. Além disso, será apresentado um breve levantamento sobre as propriedades de tensoativos não-iônicos e de óleos essenciais, os quais foram utilizados nesta Dissertação no preparo das nanoemulsões.

3.1. NANOEMULSÕES: ESTRUTURA E PROPRIEDADES FÍSICAS

A definição do termo *nanoemulsões* foi implementada devido à analogia em relação ao tamanho coincidente com o sistema métrico. Anteriormente, estas emulsões encontravam-se em um grande grupo denominado de microemulsões. Entretanto, com o desenvolvimento dos trabalhos e a percepção de sua diferenciação, recebeu diversos nomes tais como miniemulsão, emulsões ultrafinas, submicroemulsão, dentre outros [14,15].

Nanoemulsões são dispersões onde o tamanho das gotas dispersas estão em escala nanométrica, na qual a faixa de tamanho está compreendida entre 10 e 100 nanômetros. Para ser mais preciso sobre o tamanho, deve-se especificar se este está relacionado ao raio ou o diâmetro da partícula. Em geral, a definição mais flexível de uma nanoemulsão, é que, grande parte das gotas dispersas apresenta raios abaixo de 100 nanômetros [16].

As nanoemulsões têm algumas propriedades físicas interessantes que as distinguem das macroemulsões. Por exemplo, nanoemulsões apresentam área superficial de fase dispersa em relação ao volume total da dispersão muito maior do que a observada em macroemulsões. Assim, os fenômenos relacionados à deformação das gotas são tipicamente maiores para as nanoemulsões do que para as emulsões [16].

Além disso, as emulsões exibem espalhamento múltiplo da luz visível, e, em consequência, têm uma coloração branca. Espalhamento múltiplo ocorre quando a

luz é refratada várias vezes através das gotas da fase dispersa. Ao contrário, as gotas presentes em uma nanoemulsão são muito menores do que o comprimento de onda da luz visível, assim a maioria das nanoemulsões parecem opticamente transparentes. A Figura 1 mostra claramente as diferenças da coloração de nanoemulsões e macroemulsões, com tamanhos de gotas de 22 nm e 3,5 μm , respectivamente [16].

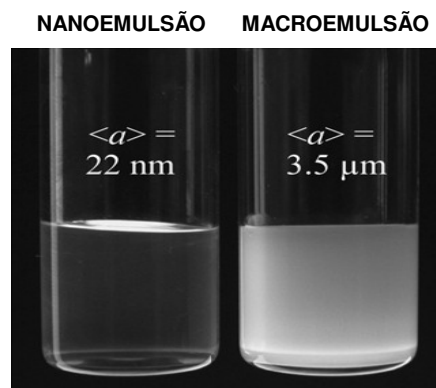


Figura 1. Foto de uma nanoemulsão (esquerda) e uma macroemulsão (direita) com diâmetros de gota de 22 nm e 3.5 μm , respectivamente [16]

3.2. ESTABILIDADE DE NANOEMULSÕES

Emulsões podem ser desestabilizadas por vários fenômenos diferentes, tais como: agregação da partícula, envolvendo migração irreversível, relacionada à modificação do tamanho da partícula; e floculação reversível de gotas, que pode ser seguida pela cremação ou sedimentação, de acordo com as densidades respectivas das fases dispersa e contínua [17,18]. A Figura 2 mostra um esquema dos fenômenos ocorridos na desestabilização de uma nanoemulsão [18]. Mudanças irreversíveis provocadas pela maturação de Ostwald conduzem à formação de gotas maiores, ou seja, a formação de emulsões menos estáveis, podendo ocorrer até a separação de fases. A inversão de fases pode ocorrer devido à variação de temperatura e/ou mudança de composição do sistema.

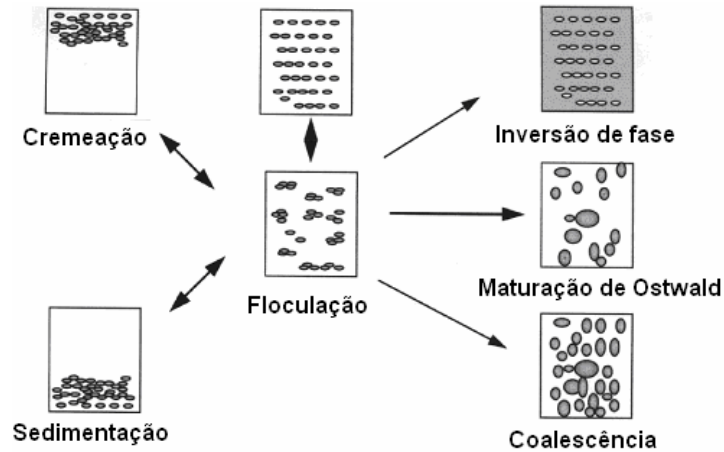


Figura 2. Fenômenos observados na desestabilização de nanoemulsões [18]

O processo de coalescência ocorre quando a energia de adesão entre as duas gotas é maior do que a energia turbulenta que causa a dispersão. Consiste na ruptura do filme fino entre as gotas adjacentes, o que leva duas gotas transformarem-se em uma única gota [19]. A origem do rompimento desse filme pode ocorrer devido à uma instabilidade mecânica na emulsão. Quando um número elevado de partículas coalesce, o resultado é a separação completa das fases [3].

As partículas presentes na fase interna da emulsão podem possuir valores de densidades diferentes e estão, portanto, propensas a passar por um processo denominado de cremação. As partículas menos densas tendem a deslocarem-se para a superfície da emulsão, e as mais densas deslocam-se para o fundo, o que gera o fenômeno chamado de sedimentação [3].

Em geral, a estabilidade de uma nanoemulsão depende dos seguintes fatores [18]:

- tamanho da gota;
- diferença de densidade entre fase dispersa e contínua;
- solubilidade da fase dispersa, isto é, quanto mais insolúvel esta for no solvente, menor será a taxa de crescimento das gotas;
- acima de tudo, da repulsão estérica e/ou eletrostática entre as gotas (para qual o tensoativo têm um papel principal).

O pequeno tamanho das gotas em uma nanoemulsão confere sua estabilidade, evitando a sedimentação (cremeação). A maturação de Ostwald, também conhecida como envelhecimento de Ostwald, é o mecanismo principal para a desestabilização de nanoemulsões, o qual surge da polidispersão de uma emulsão e da diferença de solubilidade e/ou dos potenciais químicos entre as partículas pequenas e grandes [14,17].

A maturação de Ostwald é o processo pelo qual as partículas maiores crescem a partir das gotas menores devido à maior solubilidade das partículas menores e pela difusão molecular da fase contínua. Neste processo, a transferência de óleo espalhado ocorre das gotas pequenas para as gotas grandes, fenômeno este que está associado à pressão capilar destas gotas (Equação 1). A velocidade de maturação depende do produto da solubilidade do óleo disperso na fase contínua aquosa e seu coeficiente de difusão. A massa transferida na emulsão não só pode ser dirigida por diferenças na curvatura da gota, mas também através de diferenças na sua composição [10,17,19].

Estudos [17,19] foram realizados para descrever e controlar o mecanismo de maturação de Ostwald. Estes indicam que a maturação de Ostwald também pode ser retardada ou interrompida através do tamanho, da viscosidade interfacial ou da elasticidade das partículas. Isto ocorre quando a tensão entre a fase dispersa e fase contínua se iguala a zero. Para um certo número de gotas da emulsão foi mostrado também que a maturação de Ostwald poderia ser interrompida pela elasticidade interfacial, até mesmo a tensões interfaciais finitas.

Experiências realizadas através de espalhamento de luz mostram que os dois processos de desarranjo mais prováveis para nanoemulsões são a coalescência e a maturação de Ostwald. Segundo Deminiere e colaboradores [20], se a coalescência fosse uma força motriz que provocasse a instabilidade, a mudança do tamanho da gota com o tempo pode seguir a Equação (2):

$$1/r^2 = 1/r_0^2 - (8\pi/3) \omega t \quad (\text{Equação 2})$$

onde r é o raio da gota, em um tempo t , r_0 é o raio a $t = 0$ e ω é a frequência de ruptura por unidade de superfície do filme.

Uma outra teoria foi proposta por Lifshitz-i Slezov e Wagner (LSW), a qual prediz que a taxa de maturação de Ostwald apresenta uma relação linear entre o cubo do raio da gota da fase dispersa, r^3 , e o tempo, t (Equação 3). A teoria LSW assume que as gotas da fase dispersa são esféricas e, além disso, a distância entre elas é maior do que os diâmetros destas gotas e a cinética é controlada por difusão molecular da fase dispersa na fase contínua. Ainda de acordo com esta teoria, a taxa de maturação de Ostwald em nanoemulsões de o/a é diretamente proporcional à solubilidade do óleo na fase aquosa [12, 20].

$$w = \frac{dr_c^3}{dt} = \frac{8c(\infty)\gamma V_m D}{\rho RT} \quad (\text{Equação 3})$$

onde r_c é o raio crítico do sistema em qualquer momento; $c(\infty)$ é a solubilidade da fase de maior volume; γ é a tensão interfacial; V_m é o volume molar; D é o coeficiente de difusão na fase contínua; ρ é a densidade da água; R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta.

Na literatura [8], foi obtida uma taxa experimental da maturação de Ostwald mais alta que a teórica calculada de acordo com a teoria de LSW. A discrepância foi atribuída a fatores não previstos nesta teoria, como o transporte de óleo devido à presença de micelas e/ou gotas de microemulsão na fase aquosa, aumentando o movimento browniano e reduzindo a elasticidade interfacial da fase dispersa.

Em mais um trabalho relacionado à estabilidade de nanoemulsões, Tadros e colaboradores [10] apresentaram dois métodos que tendem a retardar o aumento no tamanho das gotas. No primeiro, é adicionada à nanoemulsão uma outra fase dispersa que seja insolúvel na fase contínua. O fato de ser insolúvel faz com que as gotas mantenham-se em tamanho praticamente inalterado, gerando um equilíbrio no potencial químico devido à partição das fases dispersas. Este método tem aplicação limitada devido à dificuldade de se encontrar uma fase que atenda inteiramente a este processo.

A Figura 3 mostra como varia o raio da gota em função do tempo, à 25°C, de uma nanoemulsão de o/a com razão constante (20/80) e concentração de tensoativo a 4%p/v. A partir deste gráfico, pode ser observada a redução do processo de maturação de Ostwald pela adição ao sistema de uma pequena quantidade de um segundo óleo com baixa solubilidade na fase aquosa [14,21].

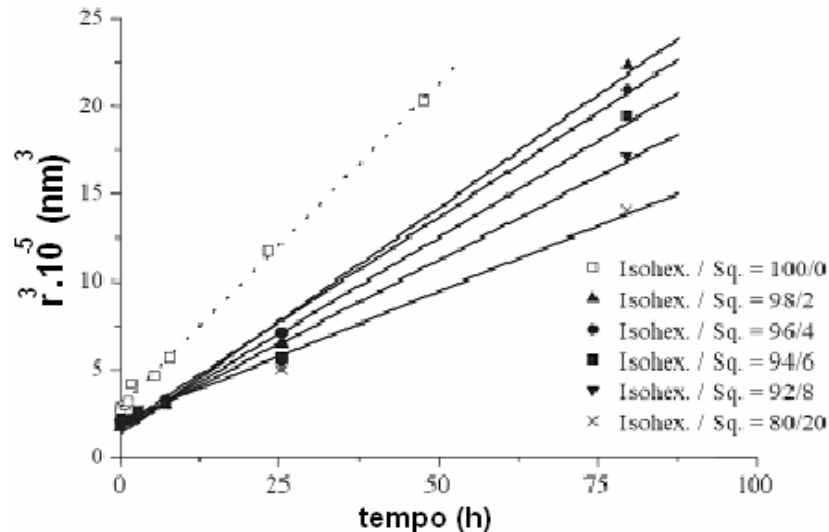


Figura 3. Raio da gota (r^3) em função do tempo de uma nanoemulsão de o/a variando-se as concentrações das fases oleosas squalano e isohexano e concentração de tensoativo a 4%p/v [14]

O segundo método consiste em modificar o filme interfacial entre o óleo e a água, adicionando-se um outro tensoativo, preferencialmente um copolímero em bloco do tipo A-B-A. O efeito seria a adsorção deste copolímero na interface o/a reduzindo a tensão interfacial e balanceando os efeitos de curvatura, o que reduziria a taxa de difusão da fase dispersa, minimizando a maturação das gotas [10].

Além disso, para um sistema contendo um tensoativo não-iônico a base de poli(óxido de etileno) (C_x -PEO), a taxa de maturação de Ostwald também pode ser diminuída somando um segundo tensoativo apresentando o mesmo grupamento hidrófobo (alquila - C_x) e com mais alto teor hidrófilo (cadeias de óxido de etileno) que o tensoativo primário [14].

3.3. PREPARAÇÃO DE NANOEMULSÕES

Para se preparar uma emulsão estável, um grande número de fatores devem ser controlados. Estes incluem a seleção de uma composição apropriada, o controle da ordem da adição dos componentes, a tensão interfacial baixa e a aplicação de uma taxa de cisalhamento capaz de deformar a partícula. Este último fator está relacionado à Teoria de Young-Laplace, a qual mostra que a diferença entre as pressões externa e interna de uma gota é função direta do raio da partícula (Equação 1) [10]:

$$P_i - P_e = \frac{2\sigma}{R} \quad (\text{Equação 1})$$

onde P_i , P_e , σ e R representam a pressão interna e externa, a tensão superficial e o raio da gota, respectivamente.

Emulsões cineticamente estáveis também são obtidas quando são adicionadas à dispersão moléculas essencialmente insolúveis na fase contínua, de modo que o fenômeno conhecido como maturação de *Ostwald* não ocorra rapidamente [16]. Este fenômeno é um processo de coalescência da dispersão, onde moléculas pequenas da fase dispersa se difundem para as gotas grandes devido à diferença de pressão interna entre as gotas de tamanhos diferentes. O mecanismo serve para minimizar a energia total do sistema, através da diminuição da área interfacial total [10,17].

Para formar nanoemulsões é necessária uma contribuição de energia, geralmente, de dispositivos mecânicos ou do potencial químico dos componentes [18]. Mecanicamente, o emprego de uma alta energia, para promover uma taxa de cisalhamento capaz de deformar a partícula, geralmente é alcançado através de homogeneizadores de alta-pressão ou geradores de ultra-som. A aplicação de alta energia gera forças que podem romper as gotas da fase dispersa, de forma que a diferença entre as pressões interna e externa da gota (Lei de Young-Laplace – Equação 1) seja superada. Porém, as nanoemulsões também podem ser obtidas alterando as propriedades físico-químicas do sistema e estes métodos são geralmente conhecidos como métodos de emulsificação de baixa energia [19]. Estes métodos são interessantes porque eles fazem uso da energia armazenada dentro

dos agregados moleculares, formados por moléculas de tensoativo presentes na emulsão, através da alteração das propriedades do meio que se encontra (temperatura e condutividade). Nestes sistemas, o processo pode ser catastrófico ou transicional [21]. Na prática, a combinação dos métodos de emulsificação de alta e de baixa energia tem provado ser um modo mais eficiente para obter nanoemulsões com gotas pequenas e uniformes [22].

Vários processos podem ocorrer durante a emulsificação, como a separação das gotas, a adsorção de tensoativos e a colisão das gotas formadas (que pode ou não conduzir à coalescência). Cada um destes processos ocorre em diversos tempos durante a formação da emulsão e a duração de cada processo é muito curta. Isto mostra que o processo de formação é um processo dinâmico e eventos que acontecem em tempos muito curtos são importantes [10].

3.3.1. Método de emulsificação de baixa energia

Os métodos de emulsificação de baixa energia ocorrem através da inversão das fases em uma emulsão, que pode ser alcançada de duas formas: inversão de fase catastrófica, que é induzida pelo aumento da fração volumétrica de fase dispersa; e a inversão de fase transitiva induzida, na qual são alterados fatores que afetam o balanço hidrófilo-lipófilo (HLB) do tensoativo, tais como a temperatura e/ou concentração [10].

3.3.1.1. Método de inversão de fase catastrófica

No método de inversão de fase catastrófica acrescenta-se solvente sob forte agitação à fase a ser dispersa de forma contínua até que esta se torne desproporcional. Isso faz com que a curvatura espontânea do tensoativo mude, isto é, as micelas do tensoativo se formam em curvatura inversa, o que leva ao rompimento das mesmas em estruturas menores obtendo, assim, emulsões com partículas em escala nanométrica [19].

3.3.1.2. Método de inversão de fase transitiva induzida

Para tensoativos não-iônicos, uma inversão de fases pode ser alcançada alterando a temperatura do sistema, forçando a transição de uma emulsão do tipo óleo em água, formada a baixas temperaturas, para uma emulsão do tipo água em óleo, formada a temperaturas mais altas. Este é um exemplo típico de um método de inversão de fase transitiva, conhecido como temperatura de inversão de fase (TIF) ou temperatura de HLB [19].

Os tensoativos não-iônicos são altamente dependentes da temperatura. Estes se tornam lipofílicos com o aumento da temperatura devido à desidratação da cadeia da parte polar do tensoativo (grupos óxido de etileno) [19].

A Figura 4 mostra um esquema de inversão de fase catastrófica e transitiva para a preparação de emulsões do tipo o/a. As linhas pretas indicam a região onde ocorre a inversão de fases e as linhas pontilhadas indicam as zonas de histerese. A tensão interfacial do sistema deve ser mínima para ocorrer a formação de gotas de tamanho reduzido na fase dispersa. Esta condição é alcançada na região de formulação ótima indicada neste esquema. Porém, para que a emulsão formada permaneça estável, as condições finais de temperatura e/ou concentração devem estar afastadas da região de formulação ótima [19].

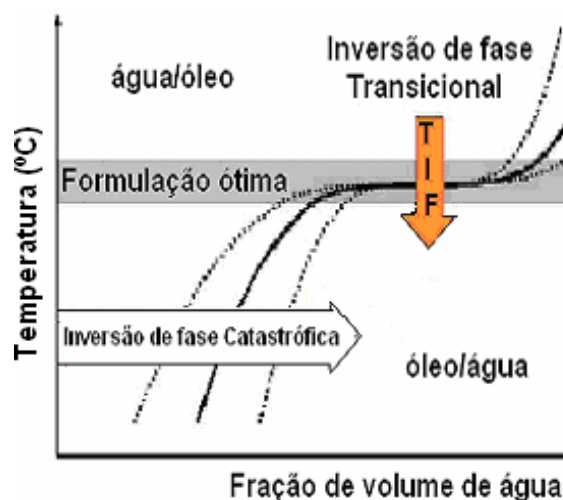


Figura 4. Produção de nanoemulsões pelos métodos transitivo e catastrófico [19]

Dentre os métodos de baixa energia, o processo mais utilizado é aquele que utiliza a variação de temperatura da emulsão para promover sua inversão de fase (TIF), o qual foi desenvolvido por Shinoda e colaboradores [23]. Este processo faz uso da energia térmica para a redução do tamanho das gotas da emulsão e, conseqüentemente maior estabilidade dos produtos finais. Em temperaturas acima da TIF, o tensoativo torna-se ainda mais lipofílico, fazendo com que as energias se igualem e a emulsão se organize em sistemas lamelares ou bicontínuos. Desta forma, a TIF está relacionada a uma certa temperatura em que o HLB do tensoativo, a tensão interfacial o/a e a distribuição do tamanho das partículas são mínimos. O método de inversão de fases consiste na preparação da nanoemulsão em uma temperatura de 2 a 4º C abaixo da TIF, visando a obtenção de uma dispersão na qual a tensão interfacial é muito baixa [24].

Apesar do método de temperatura de inversão de fases propiciar a obtenção de nanoemulsões com tamanhos de gotas reduzidos pelo fato de ser possível alcançar valores muito baixos de tensão interfacial, a taxa de coalescência das gotas formadas pode ser extremamente rápida. Para a obtenção da nanoemulsão deve-se resfriar rapidamente a dispersão água-óleo formada a partir de sua TIF, ou preferencialmente a uma temperatura logo abaixo da mesma. Com isso, o sistema lamelar ou o bicontínuo colapsa formando pequenas partículas cineticamente estáveis, produzidas com o tamanho da gota muito pequeno e distribuição de tamanho estreito. Se o processo de resfriamento não for rápido o suficiente, a coalescência predomina e obtém-se uma mistura polidispersa [14].

3.3.2. Métodos de emulsificação de alta energia

3.3.2.1. Rotor-estator

O rotor-estator é um equipamento onde um eixo externo cisalha, por impacto, as partículas de uma solução através de uma hélice que gira em alta rotação em um eixo interno. Este sistema apresenta melhores resultados quando aplicados na obtenção de macroemulsões [9].

A Figura 5 mostra um misturador rotor-estator Turbotest composto por um cabo homogenizador (eixo externo) e uma hélice (eixo interno), usado para homogeneizar a mistura inicial.

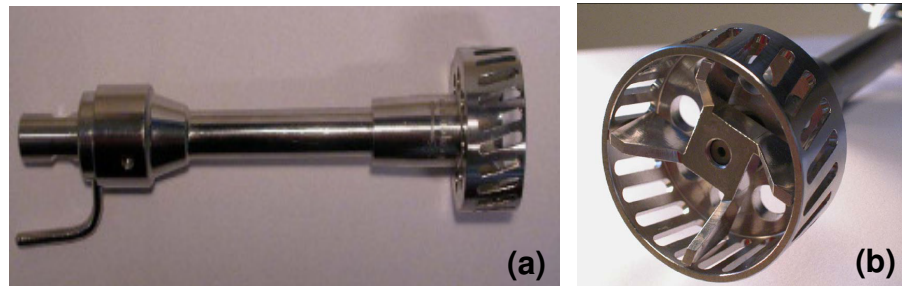


Figura 5. Misturador rotor-estator (a) cabo do misturador e (b) hélice do misturador [9]

Neste tipo de equipamento, a taxa de circulação é relativamente alta, mostrando que o fluido atravessa várias vezes a zona de agitação por segundo.

3.3.2.2. Geradores de ultra-som

O ultra-som é um método bastante usado para promover a redução de tamanho de partículas em dispersões, além de também ser usado na geração de nanomateriais, devido ao seu potencial de destruição de aglomerados de partículas [25-28]. Este aparelho produz ondas ultra-sônicas de comprimento de onda na ordem de 10 nm, que aumenta por um instante a temperatura do líquido, gerando, assim, diversas mini-implosões, que causam a separação das gotas através da cavitação [9].

Cavitação é a formação e o colapso de milhões de bolhas minúsculas dentro de um líquido. Ela é produzida pela alternância de ondas sonoras de pressões altas e baixas geradas pelo ultra-som. Estas ondas sonoras de alta frequência são produzidas por um gerador de ultra-som e, convertidas por um transdutor em ondas mecânicas no interior do líquido. Durante a fase de baixa pressão, as bolhas crescem, em tamanho microscópico, até que atinjam a fase de pressão alta, na qual elas são comprimidas e implodem. As cavidades formadas no interior de um líquido são maiores do que aquelas formadas em sua superfície [25].

Além de outros parâmetros, a viscosidade de um líquido pode afetar o início da cavitação. Viscosidade é uma medida qualitativa da interação molecular em um líquido. Quanto mais alta for a viscosidade deste líquido, maiores serão as forças de atração entre as moléculas e, então, será necessário alcançar mais alta intensidade das ondas ultra-sônicas para se ter o início do processo de cavitação [27,29].

Em geral, a formação de cavidades ultra-sônicas em um líquido pode causar: a dispersão temporária de agregados moleculares; a iniciação de várias reações químicas, visto que pode gerar radicais livres na solução; e a aceleração de reações químicas, por facilitar a mistura dos reagentes. Este fenômeno também pode ser utilizado para melhorar a difusão de partículas dispersas, auxiliando na produção de emulsões macroscópicas bem concentradas ou de dispersões uniformes em escala nanométrica [25].

A Figura 6 mostra o esquema completo de um ultra-som usado para a preparação de uma emulsão do tipo água em óleo [23].

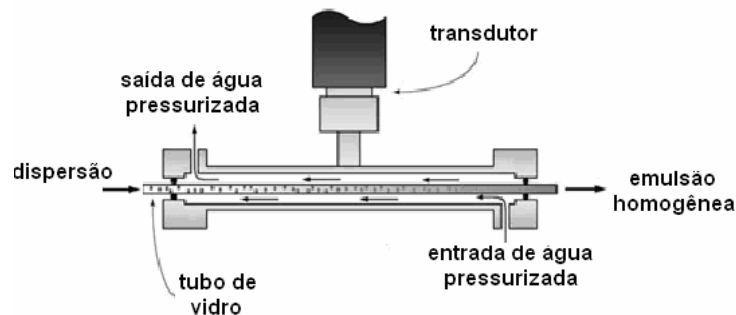


Figura 6. Esquema de um processador ultra-sônico usado no preparo de emulsões [23]

Na literatura [18] é mostrado que o preparo de uma emulsão utilizando-se um equipamento de ultra-som foi abordado pela primeira vez por Wood e Loomis. A primeira patente foi concedida em 1944 na Suíça e, desde então, muitos cientistas e industrialistas usaram tipos diferentes de dispositivos de ultra-som no preparo de emulsões.

Higgins e colaboradores [18] observaram que, em geral, a exposição de uma dispersão líquida às ondas ultra-sônicas por um período curto propicia a obtenção da fase dispersa com elevadas áreas superficiais, ou seja, com tamanhos reduzidos de gotas dispersas. Porém, foi observado que existe um tempo e uma quantidade ótima de energia de exposição para a obtenção de gotas com áreas superficiais altas. Acima destas condições, foi observado que o tensoativo pode se acumular na interface das bolhas geradas no processo de cavitação, onde pode ser degradado quimicamente pelos radicais produzidos pela decomposição térmica da água.

O dispositivo de ultra-som pode ser utilizado na produção de emulsões do tipo óleo em água (o/a) ou água em óleo (a/o), gerando gotículas monodispersas de tamanho reduzido e mais estáveis do que, por exemplo, aquelas preparadas com outros dispositivos mecânicos [30].

3.3.2.3. Homogeneizadores de alta pressão

Da mesma forma que o ultra-som, os homogeneizadores de alta pressão podem produzir emulsões com gotas de diâmetro reduzido e estreita distribuição de tamanho de partículas [31-33].

Basicamente, um homogeneizador de alta pressão consiste de um gerador de alta pressão e sistema de válvulas de homogeneização. O líquido processado passa sob alta pressão por uma seção convergente e então se expande. Alguns autores estudaram os processos físicos responsáveis para o rompimento das gotas em homogeneizadores de alta-pressão clássicos (APV-Gaulin, Rannie). Estes incluem cavitação, turbulência, tensões de cisalhamento, gradiente de pressão e outros [32]. Porém, a homogeneização usada com alta pressão gera um problema: o alto cisalhamento na parede do equipamento, resultante da fricção do líquido na superfície da válvula, leva ao aumento da temperatura local (mais de 20°C para 15000psi), o que muitas vezes, interfere no tamanho das partículas [33].

De acordo com a geometria do dispositivo de interação, os homogeneizadores de alta pressão podem ser divididos, principalmente, em duas categorias: equipamentos com uma válvula em forma de anel e equipamentos baseados em uma câmara de interação entre dois líquidos [34].

Homogeneizadores com válvula em forma de anel

Os homogeneizadores com válvula em forma de anel incluem os homogeneizadores de AVP-Gaulin e o Stansted, na qual uma válvula hidráulica ou eletrônica assegura uma constante e reproduzível pressão durante a homogeneização. A Figura 7 mostra o esquema destes dois tipos de homogeneizadores utilizados para produzir emulsões. Estes apresentam uma geometria diferente das válvulas de entrada e saída da amostra.

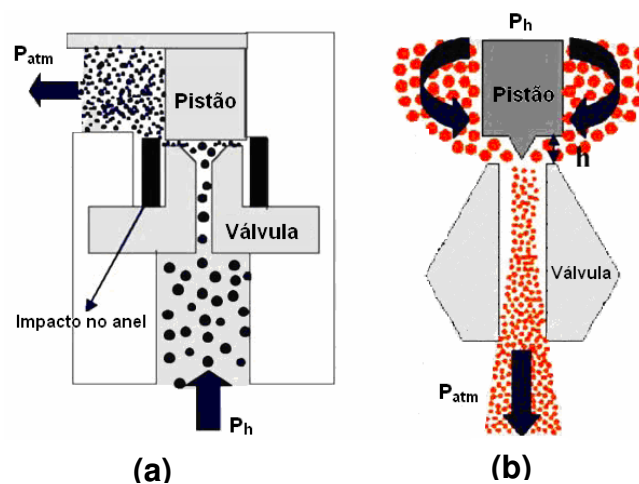


Figura 7. Geometria das válvulas de dois homogeneizadores: (A) homogeneizador AVP-Gaulin (B) homogeneizador Stansted [31]

Devido a essas diferenças de geometria, o homogeneizador Stansted permite que alcance uma homogeneização com uma maior pressão (até 50000 psi) que o clássico, em geral, 5000 – 15000 psi [31].

A operação com este tipo de homogeneizador ocorre em duas fases, envolvendo dois mecanismos principais: (i) cavitação e (ii) cisalhamento durante o fluxo laminar e turbulento.

Na primeira fase, a dispersão é forçada a passar através de alta pressão com alta velocidade por um orifício anular estreito. Devido à pressão, a válvula abre-se contra uma mola. A segunda fase ocorre paralelamente com a primeira: a uma alta velocidade de fluxo, a pressão estática no fluido é alterada. Se esta atingir valores próximo da pressão de vapor, surgirão bolhas cheias de vapor ou gás (cavitação) que aumentarão até que haja a implosão das mesmas. Dessas implosões, resulta uma alta tensão local que provoca a quebra e o rompimento das gotas, gerando a formação de novas gotas com tamanhos menores [34].

Homogeneizadores com câmara de interação

Para os homogeneizadores com câmaras de interação, a turbulência ocorrida durante o fluxo, e não a cavitação é responsável pelo rompimento das gotas. Um exemplo desses equipamentos é o Microfluidizer, no qual a homogeneização ocorre dentro de uma câmara de interação onde o fluxo líquido é guiado através de microcanais para uma área de convergência. O fluxo processado é liberado por uma bomba pneumática que é capaz de pressurizar o ar comprimido (80 -100 psi) para uma alta velocidade e pressão (10000 psi). Quando o fluxo em alta pressão entra na câmara de interação, ocorre uma colisão e um alto cisalhamento, resultando em partículas em escala nanométrica, dispersões estáveis ou emulsões. Neste estudo foi verificado que o Microfluidizer pode ser efetivo na produção de emulsões de o/a estáveis com diâmetros de gota reduzidos e, pouca coalescência das gotas com o passar do tempo [34,35].

Alguns autores acreditam que a emulsificação realizada através deste equipamento é mais eficiente porque as distribuições de tamanho das partículas de emulsões são menores quando comparadas com as partículas produzidas a partir dos homogeneizadores de alta energia tradicionais. Porém, foi mostrado também que o Microfluidizer não é favorável em circunstâncias específicas, com pressões mais altas e emulsificação mais longa, o que conduz a re-coalescência das gotas da emulsão e um aumento na distribuição de tamanho das partículas [35].

O tamanho das partículas e as suas distribuições de tamanho classificam-se segundo o número de ciclos e pressões usadas durante a homogeneização. Para

que as gotas tornem-se pequenas, são requeridas maiores quantidades de energia para o seu rompimento. Assim, com ciclos adicionais por um homogeneizador, a uma pressão constante, a partícula é rompida até que o equilíbrio seja alcançado. Porém, estes autores também afirmaram que a pressão em excesso ou homogeneização prolongada pode conduzir a emulsões onde o diâmetro das gotas aumenta e a distribuição é alargada novamente. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de grande parte das gotas já terem alcançado diâmetros mínimos, por exemplo, em 1 a 3 ciclos, e com a passagem da dispersão por mais ciclos, gotas de tamanho abaixo do raio crítico aparecerão, tornando o sistema instável e, conseqüentemente, com mais facilidade à coalescência. Essa instabilidade deve-se, provavelmente, a insuficiente concentração de tensoativo nessas novas interfaces óleo/água [34].

Segundo estudo citado na literatura [34], emulsões foram preparadas em homogeneizador de alta pressão APV Gaulim, com a mistura dos tensoativos Miglyol® 812 (Mi) e Lipoid E80® (E80) nas concentrações de 10%*m/m* e 1,2%*m/m*, respectivamente e homogeneizadas em até 15 ciclos à 7.552, 10.154 e 13.780 psi (Figura 8). Um comportamento semelhante foi verificado em todas as pressões testadas, o tamanho das partículas das nanoemulsões diminuiu com o aumento do número de ciclos de homogeneização. Takamura et al. [36] sugeriu que a redução do diâmetro da partícula da emulsão consideravelmente ocorre no primeiro ciclo. De maneira diferente, em outro estudo, Bock et al. [37] verificou que a partícula diminuiu de tamanho durante os primeiros três a cinco ciclos e se estabiliza em um maior número de ciclos (8 a 10 ciclos).

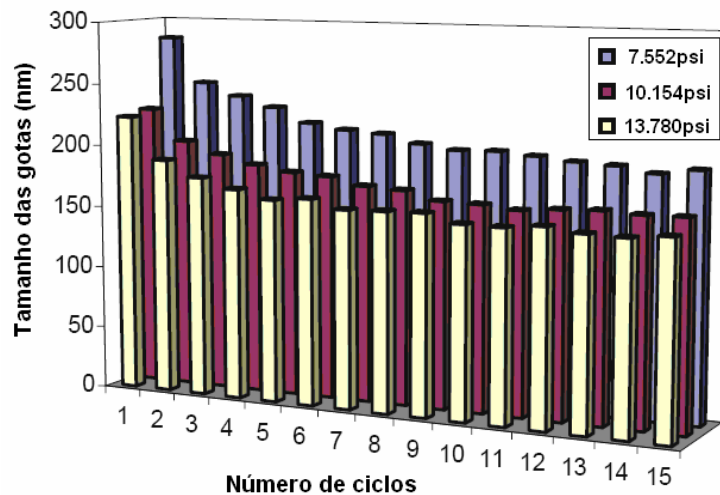


Figura 8. Variação do tamanho das partículas de nanoemulsões preparadas com a mistura dos tensoativos Mi + E80, em função do número de ciclos de homogeneização em diferentes pressões [34]

Ainda neste estudo foi observado que o tamanho de partícula da nanoemulsão diminuiu como o aumento da pressão de homogeneização, resultado de uma contribuição de energia mais alta para romper as gotas de emulsão em partículas menores. Quando a pressão de homogeneização foi aumentada de 7.552 para 10.154 psi, observou-se uma redução de tamanho notável de mais de 50 nm. Porém, quando a pressão aumentou de 10.154 para 13.780 psi, o grau de redução de tamanho de partícula foi muito menos pronunciado, apesar de uma maior diferença de pressão [34].

Isto indica que o efeito da redução de tamanho das partículas com o aumento da pressão de homogeneização, bem como o aumento do número de ciclos de homogeneização, é mais pronunciado no princípio com menores números de ciclos e mais baixas pressões e existe um ponto ótimo, que quando excedido pode gerar menor estabilidade das emulsões e o aumento da distribuição de tamanho das gotas [34].

Como foi dito anteriormente, um parâmetro que pode afetar o tamanho das gotas é o aumento da temperatura na câmara de interação. Isto ocorre de diferentes maneiras [31]:

- Aquecendo uma emulsão, há uma pequena redução linear na tensão interfacial entre as fases óleo e água, facilitando a produção de gotas pequenas.
- Além disso, certos tipos de tensoativos como proteínas ou polímeros, podem perder a sua habilidade na estabilização de emulsões contra a coalescência quando eles são aquecidos acima de uma temperatura crítica.

Em outro estudo, foi analisada a influência da concentração de tensoativo de emulsões preparadas em homogeneizador de alta pressão clássico. É observado que, com mais altas concentrações de tensoativo (Figura 9), ocorre a formação de emulsões com distribuição mais estreita de tamanhos das gotas dispersas. [18].

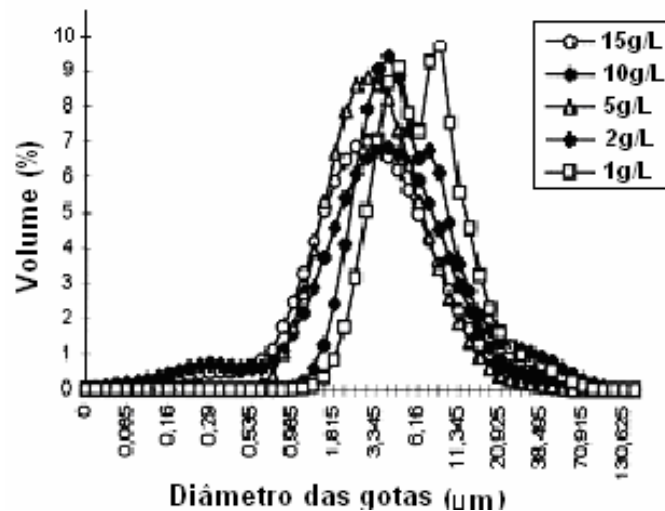


Figura 9. Distribuição de tamanho das gotas de emulsões de o/a em várias concentrações de tensoativo obtidas por agitação mecânica [18].

3.3.3. Comparação entre os métodos de preparação de nanoemulsões

Os processos de emulsificação de alta energia são diferentes com relação à densidade de energia e ao tempo de emulsificação: o homogeneizador de alta pressão microfluidizer, por exemplo, é um método de alta energia e baixo tempo de processo; o ultra-som é um método de alta energia e longo tempo de processo; e o rotor estator é um misturador que usa menos energia, requerendo tempos mais longos de processo.

Em estudo [35] comparando os diferentes métodos de emulsificação de alta energia (Figura 10), foi observado que o misturador de agitação mecânica simples promoveu tamanho de partículas maiores (em uma faixa acima de 10000 nm) porque, neste caso, a ação das forças são tensões de cisalhamento em fluxo laminar que não podem causar um bom rompimento das gotas. O rotor-estator mostrou-se mais eficiente que o misturador na formação de gotas menores ($\sim 1000\text{nm}$) e com distribuição de tamanho estreita, devido ao envolvimento de mais forças sobre o cisalhamento, por exemplo, forças inerciais.

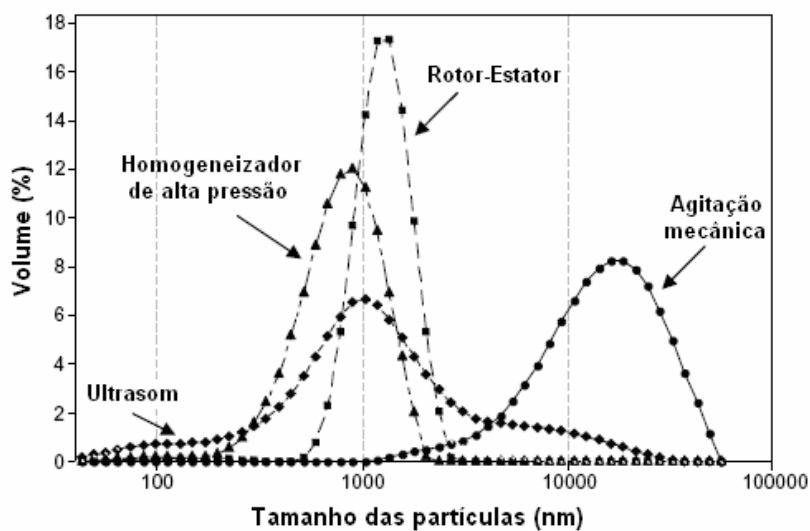


Figura 10. Tamanho e distribuição de tamanho de gotas de emulsões preparadas com a mistura dos tensoativos goma de milho modificada (Hi-Cap 100) na concentração de 10% m/m e maltodextrin (DE) na concentração de 30% m/m , tendo como fase oleosa o d-limoneno na concentração de 10% m/m [35]

Considerando os outros dois sistemas de emulsificação, o homogeneizador de alta pressão, Microfluidizer, forneceu tamanhos de partículas e distribuição de tamanhos menores que o ultra-som devido à maior eficiência no rompimento das gotas, ou seja, com processo de cavitação junto com cisalhamento e forças inerciais, além da maior densidade de energia. A partir destes resultados pode ser mostrado que a diferença no tamanho das gotas formadas está diretamente relacionada à densidade de energia, pois, com maior densidade de energia, menores serão as gotas formadas. A diferença nas regiões poderia estar relacionada ao tempo de emulsificação e ao volume de emulsão dispersada na zona do dispositivo do homogeneizador [35].

Comparando os dois métodos de emulsificação (alta e baixa energia), foi verificada a variação do raio da gota em função do tempo na formação de nanoemulsões preparadas usando o método da TIF e de homogeneização de alta pressão. Através do gráfico representado na Figura 11, pode-se observar que nos dois casos ocorre um aumento do raio das gotas da nanoemulsão após um determinado tempo de seu preparo. Porém, quando a emulsificação ocorre através da homogeneização de alta pressão, o tamanho da gota pode ser mantida a valores baixos por um maior período de tempo. Por outro lado, no preparo da emulsão pelo método da TIF ocorre uma desestabilização mais rápida do sistema [10].

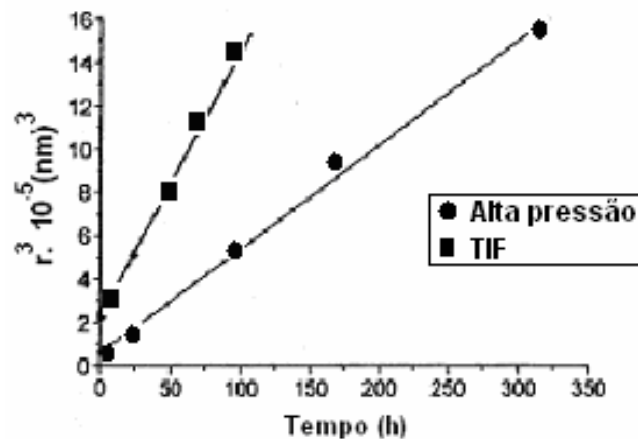


Figura 11. Variação do raio da gota em função do tempo na formação de nanoemulsões preparadas usando o método de TIF e homogeneização de alta pressão [10]

3.4. CARACTERIZAÇÃO DAS NANOEMULSÕES

As nanoemulsões podem ser caracterizadas segundo o tamanho e a distribuição do tamanho das gotas da fase dispersa, uma das mais importantes características físicas de uma nanoemulsão [38]. Para isso, podem ser utilizadas técnicas de microscopia ótica, microscopia eletrônica, espalhamento de raio-x e de nêutrons das emulsões líquidas e espalhamento de luz dinâmico, sendo esta última, a mais utilizada no estudo de nanoemulsões [11,16,20,22].

O espalhamento de luz dinâmico é baseado nas medidas de espectroscopia de correlação de fótons, PCS, causado pelo movimento browniano das partículas. A difusão de partículas isométricas pequenas é rápida, causando flutuações mais rápidas na intensidade de luz de espalhamento comparado com as partículas grandes que se difundem mais lentamente [39,40].

O equipamento analisador de tamanho de partícula baseia-se no princípio típico de espalhamento de luz dinâmico (DLS). Tal princípio compreende quatro componentes principais. O primeiro de todos é o laser, que é usado para prover a fonte de luz para iluminar as partículas dentro da célula. A maior parte do feixe laser passa retilíneo através da amostra, mas outra parte é espalhada por partículas presentes no meio. Um detector é usado para medir a intensidade de luz espalhada. Como uma partícula espalha luz em todas as direções, é possível colocar um detector em qualquer posição e ainda detectar o espalhamento [41].

No DLS, a posição do detector de 90° do feixe de luz incidente, é um arranjo de detecção clássico, porém apresenta uma faixa de tamanho detectável menor e só pode ser usado para concentrações da amostra não muito altas. Em um outro equipamento, também baseado no espalhamento de luz dinâmico, a posição do detector encontra-se a 173° do feixe de luz transmitida. A intensidade de luz espalhada deve estar dentro de uma faixa específica para que o detector possa medir com sucesso. Quando a quantidade de luz possível de ser detectada estiver fora desta faixa são usados atenuadores para reduzir a intensidade de luz do laser e assim reduzir a intensidade espalhada [41]. A Figura 12 mostra a posição dos detectores dos feixes de luz transmitidos nos ângulos de 90° e 173° .

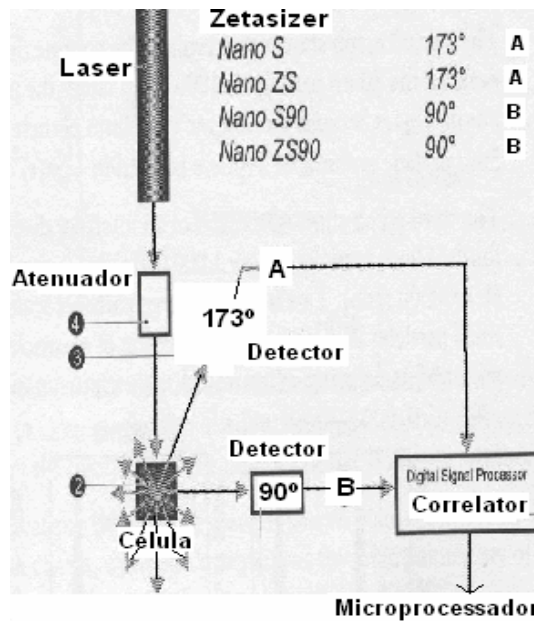


Figura 12. Esquema da posição do feixe de luz incidente a 90° e 173° [41]

A intensidade do sinal de espalhamento para o detector é passada por um processador de sinal digital chamado *correlator*. O *correlator* compara a intensidade de espalhamento em sucessivos intervalos de tempo para derivar a taxa na qual a intensidade está variando. A óptica de detecção deste equipamento mede a informação do espalhamento próximo a 180°, sendo conhecido como detecção por retroespalhamento, tecnologia patenteada conhecida como NIBS (retroespalhamento não-invasivo) [41].

Esta técnica é usada com diversas finalidades, uma delas é reduzir um efeito conhecido como espalhamento múltiplo, favorecendo medição de amostras com altas concentrações, amostras opacas ou escuras. Por ter esta característica, este equipamento pode ser usado na determinação de tamanho e dispersão das gotas da fase dispersa de emulsões, em qualquer tamanho de partícula e em qualquer concentração [41].

As emulsões também podem ser caracterizadas através de uma outra técnica, a microscopia óptica, a qual pode fornecer visualmente o tamanho e a distribuição das gotas em emulsões com diferentes tamanhos de partícula. A partir desta técnica também é possível avaliar a desestabilização das emulsões, na qual pode ser claramente observado o processo mais comum de desestabilização das emulsões: a coalescência das gotas. A Figura 13 mostra algumas microscopias ópticas de

emulsões de óleo em água com diferentes tamanhos de partículas, variando de 20 μm (macroemulsões) até menos de 1 μm (nanoemulsões).

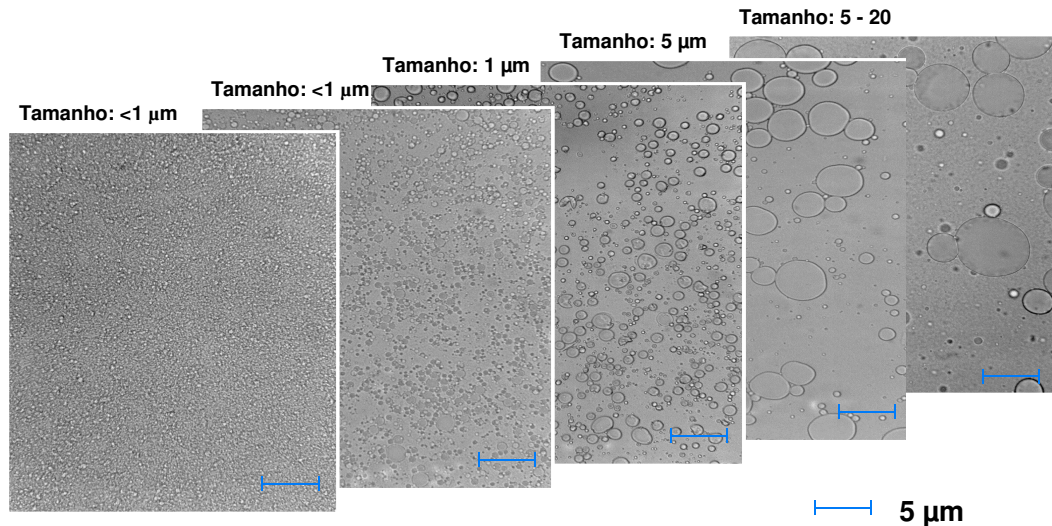


Figura 13. Tamanho de gotas de emulsões de o/a analisadas por microscopia óptica [42]

3.5. APLICAÇÃO DE NANOEMULSÕES

O pequeno tamanho da gota, a estabilidade cinética alta e a transparência óptica das nanoemulsões, comparadas às emulsões convencionais, lhes oferecem vantagens no seu uso em muitas aplicações tecnológicas [14].

As nanoemulsões têm diversas aplicações na indústria química, principalmente de cosméticos e farmacéutica, e na indústria de petróleo está recentemente sendo utilizada na área ambiental para o tratamento de solos contaminados com petróleo. A remediação dos solos contaminados com petróleo já foi estudada no tratamento com microemulsões, porém o emprego desta técnica em maior escala apresenta algumas limitações.

3.5.1. Aplicações em indústrias químicas

A maioria das publicações relacionadas às aplicações de nanoemulsões trata da preparação de nanopartículas de polímero a partir de um monômero como a fase dispersa (denominada de polimerização em microemulsão). Uma das primeiras aplicações de nanoemulsões de o/a foi na preparação de látex através da polimerização em microemulsão [11,14]. Em estudo realizado por Ugelstad e colaboradores [11], foi observado que o mecanismo envolvido em uma polimerização em microemulsão era bastante diferente de uma polimerização em emulsão convencional, sugerindo que o lugar principal de nucleação eram gotas em escala nanométrica em vez de micelas. Isto ocorre porque através destas gotas é possível a preservação do tamanho e da composição de cada gota durante a formação das partículas e, por conseguinte, gotas de nanoemulsão podem ser consideradas como pequenos nanoreatores.

Nanoemulsões podem ser aplicadas na liberação controlada de princípios ativos na área farmacêutica e de cosméticos. Isto se deve à grande área superficial das nanoemulsões e à baixa tensão interfacial das gotas de o/a, a qual permite a penetração rápida de princípios ativos. Devido ao seu pequeno tamanho, as nanoemulsões podem penetrar pela superfície áspera da pele e podem ser aplicadas também em formulação de perfumes livres de álcool [43].

Como as nanoemulsões são transparentes, são relacionadas a frescor, pureza e simplicidade. Elas podem ser esterilizadas através de filtração e conduzem a uma grande variedade de produtos a base de água. Uma grande variedade de produtos é obtida com o uso de nanoemulsões, tais como: loções, hidratantes e géis transparentes, com comportamento reológico diferenciado [44,45].

A taxa de penetração de uma nanoemulsão com 15% de óleo pode ser determinada pela medida do coeficiente de fricção dinâmico da pele durante a aplicação de vários produtos. Além disso, esta taxa pode ser comparada à apresentada por uma macroemulsão correspondente. A Figura 14 mostra um estudo comparativo do poder de hidratação de 3 diferentes produtos: um hidratante preparado a partir de uma nanoemulsão, um hidratante a base de leite e outro a base de água, ambos

preparados a partir de uma macroemulsão. Após 1 h, o poder de hidratação da nanoemulsão é sem dúvida mais alto que o poder de hidratação dos dois outros produtos. As medidas feitas depois de 24 h mostraram a duração do efeito do hidratante preparado a partir da nanoemulsão por muito tempo, comparado aos outros dois hidratantes [45].

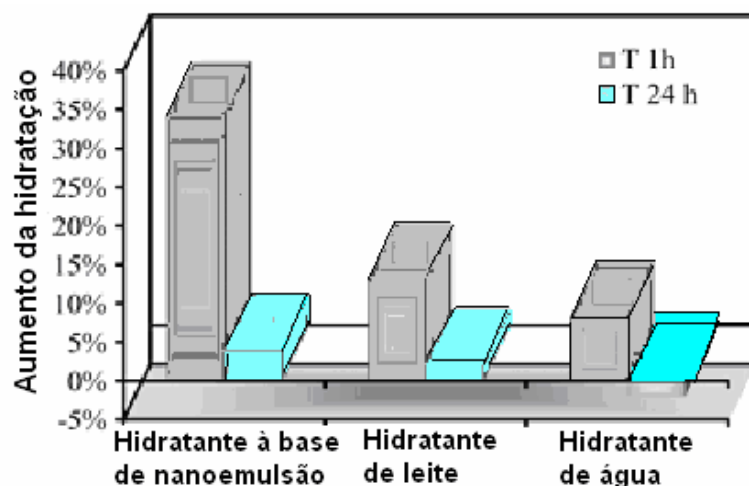


Figura 14. Aumento da hidratação da pele, por período de 1 e 24 h, após o tratamento com diferentes hidratantes [45]

A administração parenteral (ou injetável) de nanoemulsões é empregada para uma variedade de propósitos, isto é, nutrição (por exemplo na administração de gorduras, carboidratos, vitaminas, entre outros), liberação controlada de droga e na aplicação de drogas para efeito em locais específicos do corpo. As nanoemulsões são vantajosas para administração intravenosa devido às exigências rígidas desta rota de administração, particularmente a necessidade de um tamanho de gota na formulação abaixo de 1 μm . O benefício de nanoemulsões na administração oral de drogas também foi relatado na absorção da emulsão na área gastrointestinal que foi correlacionada ao tamanho da gota [14].

3.5.2. Aplicações na indústria de petróleo

A contaminação de solos por compostos orgânicos, frequentemente hidrocarbonetos de petróleo e organoclorados, é um problema mundial e de grande

importância ambiental. Portanto, evitar a contaminação e destruir ou remover os poluentes resultantes de determinadas atividades devem ser ações prioritárias.

A contaminação por petróleo pode ocorrer na superfície do solo por vazamentos acidentais durante as atividades de transferência de produtos ou falha em equipamentos, ou também, o petróleo pode ser lançado diretamente no subsolo por oleodutos e tanques de armazenamento [13].

Em geral, o tratamento do solo pode ser físico ou químico. Os tratamentos físicos são pouco evoluídos, tais como os processos de aquecimento que provocam a degradação térmica, vaporização e destilação dos componentes orgânicos. O tratamento químico pode envolver várias técnicas, como lavagem simples do solo com água, ou processos mais complexos envolvendo produtos químicos capazes de degradar, neutralizar e soltar os contaminantes. A lavagem simples com água só pode ser realizada em solos que apresentem contaminantes polares, que são solúveis em água. Sendo assim, sistemas contendo produtos tensoativos auxiliam na solubilização de contaminantes não-polares, em decorrência da redução da tensão interfacial [46].

A utilização de microemulsões já vem sendo aplicada para este tipo de tratamento com elevada eficiência, devido à suas características, principalmente, de alta capacidade de solubilização de compostos hidrofílicos e hidrofóbicos, de grande área interfacial e de tensão interfacial ultra baixa [13]. Porém, as microemulsões apresentam algumas limitações, as quais estão relacionadas à toxidez dos produtos empregados (co-tensoativo), aos custos e à recuperação do contaminante. Os custos de implementação desta técnica está relacionada à alta utilização de matéria-prima (concentração de tensoativo na faixa de 20%*m/m*) para a formação das microemulsões.

Uma alternativa ao uso de microemulsões no tratamento de solos contaminados é a utilização de nanoemulsões como solução de limpeza. As vantagens desse uso estão relacionadas à utilização de menor quantidade de matéria-prima (concentração de tensoativo em torno de 8 a 10%*m/m*) e à ausência de produtos tóxicos (co-tensoativos) na preparação de nanoemulsões.

3.6. PROPRIEDADES DOS TENSOATIVOS

Neste tópico serão estudados os conceitos básicos de tensão superficial/interfacial e as propriedades físico-químicas dos tensoativos, tais como a sua solubilidade, sua atividade superficial e interfacial em solução aquosa e seu balanço hidrófilo-lipófilo (HLB) ideal para formar emulsões e/ou nanoemulsões.

3.6.1. Tensão superficial e interfacial

Líquidos e sólidos possuem tensão superficial devido à energia coesiva presente entre suas moléculas, ou seja, resultante das forças de atração não-balanceadas ou não-equilibradas em regiões interfaciais, nas quais existe uma variação brusca da densidade. Desse modo, a força resultante em uma molécula próxima à superfície líquido/vapor é diferente daquela sobre uma molécula que se encontra em uma região completamente homogênea (seio da solução), na qual a força resultante é nula. A tensão superficial também pode ser definida como sendo o excesso de energia existente na superfície [2,7].

Líquidos tendem a adotar formas que minimizam sua área superficial, ou seja, um maior número de moléculas encontra-se no interior do líquido e, dessa forma, permanecem cercadas por outras moléculas. Gotas de líquidos, portanto, tendem a ser esféricas, porque uma esfera é a forma com a menor razão superfície/volume. Efeitos de superfície podem ser expressos de acordo com as energias de Helmholtz e Gibbs (Equação 4), na qual a ligação entre essas quantidades de energia e a área superficial é o trabalho (força) necessário para aumentar a área superficial (σ) de um líquido numa determinada quantidade [47].

$$dw = \gamma \cdot d\theta \quad (\text{Equação 4})$$

onde, w é o trabalho ou força aplicada; o coeficiente γ ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$) é a tensão superficial e θ é a área superficial.

O efeito da tensão superficial é minimizar a área superficial, resultando na formação de uma superfície curva, como em uma bolha. A intensidade dessa tensão depende do líquido que será tratado, da pureza e temperatura em que se encontra [47].

As mesmas considerações são válidas para a superfície de separação entre dois líquidos imiscíveis. Novamente, teremos forças intermoleculares em não-equilíbrio, mas agora de intensidade menor. As tensões interfaciais normalmente se situam entre as tensões superficiais individuais dos dois líquidos em questão [7].

3.6.2. Atividade superficial e interfacial dos tensoativos

Tensoativos são substâncias anfífilas que possuem grupamentos polares e apolares em sua estrutura e, devido à esta constituição molecular, eles tendem a migrar para as interfaces ou superfície do sistema, de tal forma que os grupamentos polares encontram-se orientados para a fase aquosa e os apolares, para a fase orgânica. A parte polar do tensoativo tem grande importância, pois a partir desta é definida a solubilidade em água e a classificação dos tensoativos, que podem ser divididos em iônicos (aniônicos e catiônicos), não-iônicos e anfóteros [48,49].

A baixas concentrações, as moléculas de tensoativos encontram-se solubilizadas no seio da solução sob a forma de unímeros (moléculas de tensoativos livres) e também adsorvidas na interface água-ar (Figura 15a). Com o aumento da concentração do tensoativo ocorre uma diminuição da tensão superficial da solução, representando sua adsorção na superfície. Ao atingir uma determinada concentração, é observado que a variação da tensão superficial é mínima em relação ao aumento da concentração, ou seja, a saturação da interface água-ar é atingida. Neste estágio, não mais se observa a adsorção do tensoativo na superfície e esta concentração é denominada de concentração micelar crítica (CMC), sendo observada a formação de agregados moleculares, conhecidos como micelas (Figura 15b) [47, 50].

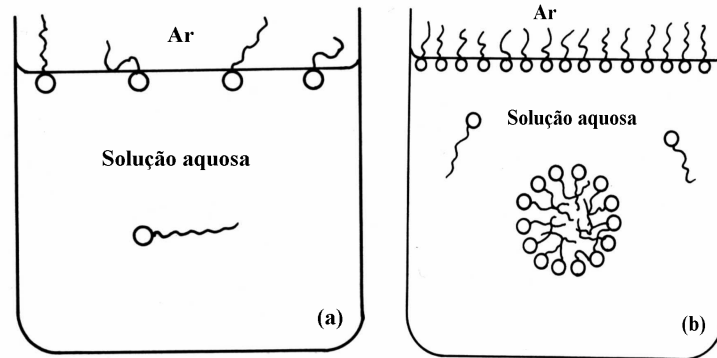


Figura 15. Modelo esquemático de tensoativos em solução aquosa. (a) A baixas concentrações; (b) a concentrações acima da CMC (concentração micelar crítica)

[47]

Estes agregados envolvem essencialmente dois tipos de grupos: grupos que não se misturam bem com o solvente atraem-se fortemente e produzem uma forma compacta estável; e os grupos que são muito solúveis e tendem a ficar externamente expostos produzindo uma partícula solúvel [50]. A dimensão das micelas e o número de moléculas de tensoativo por micela dependem do tipo de tensoativo e do ambiente físico-químico [43].

O tensoativo adsorvido na interface o/a diminui a tensão interfacial provocando um impedimento estérico ou repulsão eletrostática contra a coalescência. Estas barreiras não só impedem que as gotas de emulsão entrem em contato direto, mas também servem para estabilizar o filme líquido entre duas gotas adjacentes. [3,51]

A tensão interfacial é relacionada à quantidade de tensoativo adsorvido na interface e a natureza da camada interfacial (Figura 16). A tensão interfacial diminui com o aumento em carga na superfície. A carga de superfície é diretamente relacionada à concentração e tamanho do tensoativo embora, dependendo do tipo de tensoativo, muitos outros efeitos sejam importantes [3].

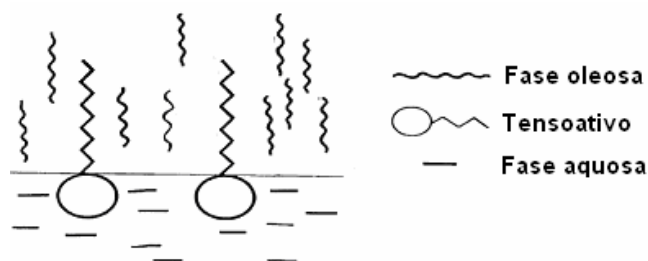


Figura 16. Representação esquemática de uma camada de tensoativo na interface água/óleo [3]

Pode-se dizer, então, que tensoativos possuem um papel muito importante na estabilização ou desestabilização de emulsões, aumentando ou diminuindo as repulsões eletrostáticas ou estéricas da interface, que são dependentes de sua estrutura (dupla camada elétrica, ramificação, aromaticidade), além de outros fatores como a presença e tipo de eletrólitos, pH, temperatura e presença de aditivos [1]. Os mais estudados para a formação de emulsões são os tensoativos não-iônicos.

3.6.3. Solubilidade de tensoativos não-iônicos em solução aquosa

A solubilidade dos tensoativos não-iônicos à base de poli(óxido de etileno), depende da hidratação dos grupos etoxilados da molécula. Estes tensoativos, em solução aquosa, apresentam separação de fases com o aumento da temperatura. A temperatura na qual ocorre este fenômeno é denominada temperatura de turvação ou ponto de névoa (*cloud point*) [52-54].

As curvas de ponto de névoa representam uma região de dois líquidos imiscíveis, onde uma fase é rica em água e outra rica em tensoativo. Os sistemas exibem uma baixa temperatura crítica de solução, e conseqüentemente, quando as soluções micelares são aquecidas, sua aparência torna-se turva, ou seja, ocorre a separação de fases. De acordo com a interpretação clássica, este fenômeno é atribuído a desidratação da cadeia do polióxido de etileno (EO) [55].

Existem três modelos estudados para expor o mecanismo deste comportamento. No primeiro modelo, foi demonstrado que a baixas temperaturas a água forma uma

estrutura ordenada em torno da cadeia de óxido de etileno e a mais alta temperatura, esta estrutura se quebra [56]. No segundo modelo, foi proposto que ocorre a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas da água e os oxigênios do EO, as quais são destruídas com o aumento da temperatura [57]. No terceiro modelo, foi demonstrado que ocorre mudança na estrutura conformacional da cadeia do EO como função da temperatura. A baixas temperaturas há uma conformação solúvel em água e com alto momento de dipolo. Com o aumento da temperatura, outras conformações com menor ou nenhum momento de dipolo e baixa solubilidade são energeticamente favorecidas [58].

Kun-Chih Hung et al. [52], avaliaram os pontos de névoa em função da concentração de três tensoativos do tipo não-iônicos biodegradáveis com semelhança molecular: Tergitol 15-S-7, Tergitol 15-S-9 e Neodol 25-7 (Tabela1).

Tabela 1. Propriedades dos tensoativos não-iônicos [52]

Tensoativo	Estrutura molecular	Massa molar (g/mol)	Valor de HLB	CMC (mg/L)
Tergitol 15-S-7	$C_{11-15} H_{23-31} O(CH_2CH_2O)_{7,3}H$	515	12,4	39
Neodol 25-7	$C_{12-15} H_{23-31} O(CH_2CH_2O)_{7,3}H$	524	12,3	9
Tergitol 15-S-9	$C_{11-15} H_{23-31} O(CH_2CH_2O)_{8,9}H$	584	12,3	56

A Figura 17 mostra curvas do ponto de névoa destes três tensoativos não-iônicos em água sem qualquer aditivo e com concentração de tensoativo na faixa de 0,1 a 7 %p/v. Abaixo da curva, existe somente uma fase líquida (fase micelar) geralmente denotada como fase L1 e a fase água (A), em regiões acima da curva.

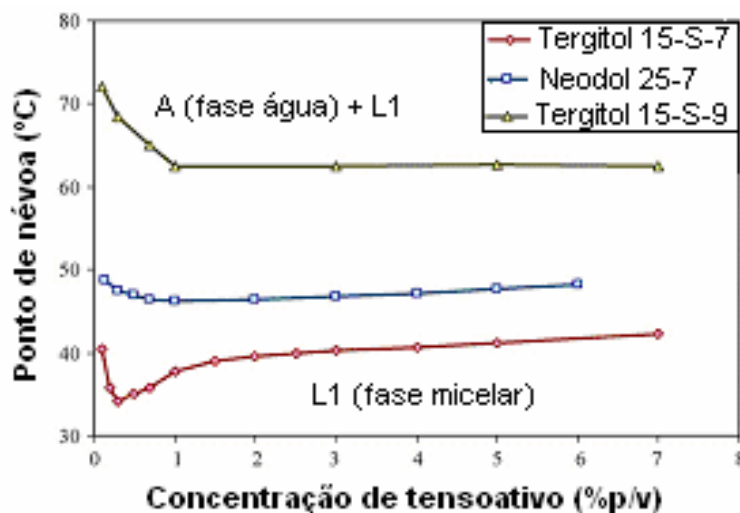


Figura 17. Ponto de névoa de tensoativos não-iônicos em função das suas concentrações [52]

Pode ser observado que o Tergitol 15-S-9, contendo entre 8 e 9 unidades de EO na molécula de tensoativo, apresentou as maiores temperaturas de ponto de névoa e, assim, é considerado como o mais hidrófilo entre os tensoativos avaliados. Seu ponto de névoa a 1 %p/v é 62,5°C. Igualmente, na concentração de 1 %p/v, os tensoativos Neodol 25-7 e Tergitol 15-S-7 apresentaram seus pontos de névoa em 46,2 e 37,8 °C, respectivamente.

Os pontos de névoa de tensoativos não-iônicos do tipo etoxilados são influenciados pelo seu tamanho, estrutura, isomerismo da cadeia hidrocarbônica e número de unidades de EO [59]. No mesmo estudo [59], a temperatura de turvação de tensoativos não-iônicos do tipo etoxilados foi também avaliada em função do número de unidades de óxido de etileno (EO) em suas cadeias.

Os tensoativos utilizados neste estudo foram o n-dodecil álcool e o tridecil álcool, com valores de HLB 9,8 e 9,6, respectivamente. A Figura 18 mostra a curva do ponto de névoa em função do número de unidades de EO nas cadeias destes tensoativos. Estas apresentam um aumento acentuado do ponto de névoa à medida que o número de EO aumenta, até uma determinada região (~30 EO) onde o aumento do ponto de névoa não é mais significativo. O tensoativo que apresenta um maior número de EO, n-dodecil, o qual possui também um maior valor de HLB,

apresenta o maior ponto de névoa, comparado com o tridecil, o qual possui menor quantidade de unidades EO em sua cadeia.

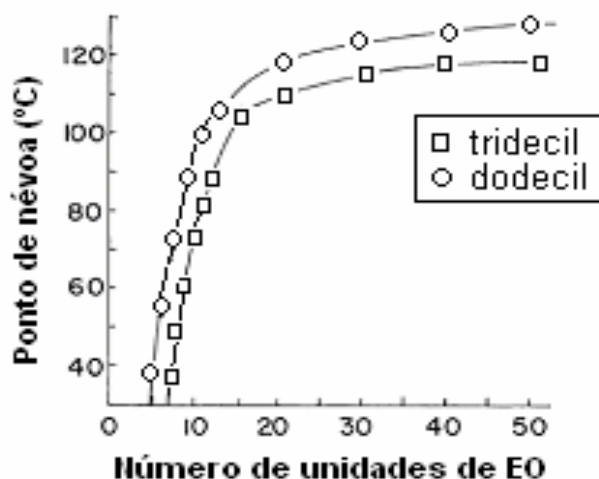


Figura 18. Pontos de névoa dos tensoativos não-iônicos etoxilados dodecil e tridecil, como uma função do número de unidades de óxido de etileno por molécula [59]

Este estudo confirmou que quanto maior for o número de unidades de EO nas cadeias dos tensoativos, maior sua solubilidade em água e, conseqüentemente, maior será seu ponto de névoa.

A presença de sais também apresenta um efeito marcante sobre o ponto de névoa das soluções de tensoativos não-iônicos. Os eletrólitos altamente hidratáveis, tendem a reduzir a hidratação dos grupos etoxilados da molécula, diminuindo conseqüentemente as interações entre o oxigênio do grupo polar do tensoativo e as moléculas de água, baixando seu ponto de névoa [60].

3.6.4. Balanço hidrófilo-lipófilo (HLB) dos tensoativos

Para se obter emulsões estáveis, moléculas de tensoativo devem se adsorver às interfaces entre as fases constituídas por água e óleo. Desta forma, a natureza hidrófila e lipófila devem ser equilibradas na molécula de tensoativo, para assim, tornar-se um bom emulsificante. Este equilíbrio hidrófilo - lipófilo de um tensoativo é chamado de HLB (balanço hidrófilo-lipófilo) [2]. O HLB é um sistema arbitrário que atribui um número a um componente ou mistura de componentes que se deseja

emulsionar e, baseado nele, pode-se escolher o melhor conjunto de emulsionantes. Apesar de não ser um método exato, é de grande auxílio e proporciona uma boa indicação na escolha de emulsionantes adequados ao processo [61].

A escala de HLB varia entre 0 e 20, sendo o valor de 10 o limite entre os sistemas lipófilos e hidrófilos. Tensoativos de HLB menor que 10, indicam que estes são menos hidrófilos, portanto são mais indicados para emulsões do tipo água em óleo, enquanto que aqueles que apresentam valor acima de 10 são mais hidrófilos, os quais favorecem a formação de emulsões do tipo óleo em água [2].

Normalmente, os tensoativos comerciais têm seu valor de HLB especificado, contudo existem métodos para determinar o HLB de um tensoativo ou de outras substâncias. Os métodos de determinação do valor de HLB são classificados em três categorias, sendo elas o método teórico, o qual relaciona o HLB de um tensoativo com sua estrutura molecular; o método direto, o qual compara visualmente o comportamento de tensoativos com padrões de HLB conhecidos; e o método indireto, o qual relaciona componentes físico-químicos mensuráveis com o HLB dos compostos [62].

Diversos trabalhos demonstram que misturas de tensoativos geram emulsões mais estáveis em relação ao emprego de um único tensoativo. Isto se deve ao fato de que a maioria dos óleos apresentam uma composição variada que não pode ser resumida apenas à sua estrutura molecular média. Logo, o uso de misturas de tensoativos com HLB distintos torna-se preferível [61].

Nanoemulsões são, em geral, também preparadas com misturas de tensoativos, normalmente não-iônicos, não demandando nenhum outro tipo de agente interfacial (um co-tensoativo, por exemplo, como no caso das microemulsões). As massas de óleo e água utilizadas neste processo são muito próximas enquanto que a quantidade de tensoativo está na faixa de 3 a 10% da massa total da mistura [63].

Os sistemas de tensoativos freqüentemente usados para a produção de nanoemulsões são combinações com HLB dentro da faixa ideal (10-12). A Tabela 2

mostra alguns exemplos de combinações de tensoativos comerciais utilizados na obtenção de nanoemulsões e o HLB do sistema [64].

Tabela 2. Exemplos de combinações de tensoativos utilizados na obtenção de nanoemulsões [64]

Tensoativo lipossolúvel			Tensoativo hidrossolúvel		HLB da mistura
Formulação	Produto	HLB(25°C)	Produto	HLB(25°C)	
1	Lipoid S75 ^(a)	7	Pluronic F68 ^(d)	19	15,00
2	Span 80 ^(b)	4,3	Tween 80 ^(e)	15	11,03

Composição dos produtos:

(a) Lipoid S75 - $C_{26}H_{28}O_{11}$

(b) Span 80 - $C_{24}H_{44}O_6$

(c) Span 85 - $C_{60}H_{108}O_8$

(d) Pluronic F68 - $(C_3-H_6-O.C_2-H_4-O)_x$

(e) Tween 80 - $C_{64}H_{124}O_{26}$

(f) Tween 20 - $C_{58}H_{114}O_{26}$

Para mostrar a influência do valor de HLB no preparo de emulsões, foi realizado um estudo da variação do tamanho das gotas de uma emulsão em função do HLB de misturas de tensoativos. As emulsões foram preparadas com 20%p/v de óleo e 5%p/v de misturas contendo quantidades variadas de tensoativos, a diferentes temperaturas (30, 40 e 50° C). A Figura 19 apresenta os resultados obtidos neste estudo [19].

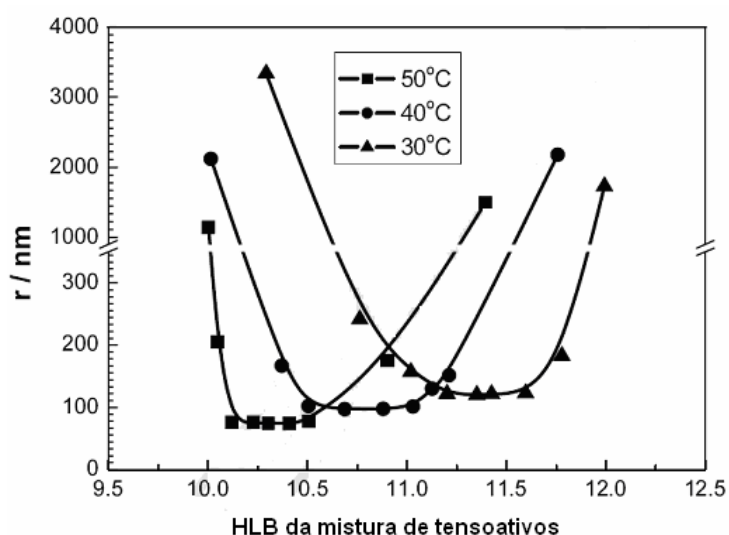


Figura 19. Raio da gota em função de misturas de tensoativos com diferentes valores de HLB, a diferentes temperaturas [19]

Emulsões com diâmetros de gota abaixo de 300 nm foram obtidas em todas as temperaturas com o ajuste dos valores do HLB da mistura de tensoativos. Além disso, foram obtidos tamanhos reduzidos de gotas dispersas em regiões estreitas de HLB, em cada temperatura. Abaixo e acima destas regiões, os tamanhos das gotas aumentam.

Ainda neste estudo [19] foi observado que o aumento da temperatura causou uma diminuição nos valores de HLB da mistura de tensoativo. Como já citado anteriormente, o HLB de tensoativos não-iônicos diminui com o aumento da temperatura e, conseqüentemente, desestabiliza emulsões óleo em água. Porém, apesar do aumento da temperatura ter provocado uma diminuição do HLB, houve a formação de emulsões estáveis de óleo em água, com tamanhos de gotas pequenos (abaixo de 100 nm). Este comportamento mostra que o valor de HLB não é o único fator determinante para a formação de nanoemulsões.

3.7. PROPRIEDADES DE ÓLEOS ESSENCIAIS

Para a formação de nanoemulsões podem ser utilizados diferentes tipos de fases oleosas: de origem sintética, vegetais ou essenciais. Neste tópico serão avaliadas a origem e as propriedades químicas e físico-químicas dos óleos essenciais, além da influência do seu valor de HLB para a formação de emulsões.

3.7.1. Origem e propriedades químicas e físico-químicas

Os óleos essenciais são substâncias voláteis extraídas de plantas aromáticas, constituindo matérias-primas de grande importância para as indústrias cosmética, farmacêutica e alimentícia. Essas substâncias orgânicas, puras e extremamente potentes são considerados a *alma* da planta e são os principais componentes bioquímicos de ação terapêutica das plantas medicinais e aromáticas [65].

Os métodos de extração variam conforme a localização do óleo volátil na planta e com a proposta de utilização do mesmo. Sendo que os métodos mais comuns são:

enfloração, destilação por arraste de vapor d'água (destilação azeotrópica); extração com solvente orgânico de forma contínua e descontínua; prensagem ou pressão e extração por CO₂ supercrítico [65].

A designação de óleo é dada graças a algumas características físico-químicas como, por exemplo: a de serem geralmente líquidos de aparência oleosa, à temperatura ambiente. Sua principal característica consiste na volatilidade, que o difere, assim, dos óleos fixos, que são misturas de substâncias lipídicas obtidas normalmente de sementes. Outra característica é dada graças ao aroma agradável e intenso da maioria dos óleos voláteis, sendo por isso, também chamados de essências. São ainda solúveis em solventes orgânicos apolares, como o éter, recebendo, por isso o nome de óleos etéreos ou, em latim, *aetheroleum*. Possuem uma solubilidade limitada em água, mas suficiente para aromatizar essas soluções (hidrolatos) [66].

Seus constituintes variam desde hidrocarbonetos terpênicos, álcoois simples e terpênicos, aldeídos, cetonas, fenóis, ésteres, éteres, óxidos, peróxidos, furanos, ácidos orgânicos, lactonas, cumarinas, até compostos sulfurados. Na mistura, esses compostos se apresentam em diferentes concentrações, e normalmente, um deles é o composto majoritário, sendo que outros estão em menores teores e alguns em baixíssimas quantidades [65].

Dentre os óleos essenciais, existem os cítricos, que possuem também incontáveis aplicações terapêuticas. As frutas cítricas são muito conhecidas e apreciadas há milênios devido ao seu aroma agradável e sabor apetitoso. O óleo essencial destas frutas é obtido principalmente do sumo das cascas de seu fruto, mas pode ser também conseguido das flores (néroli) ou folhas (petitgrain) [65].

No Brasil, a produção de óleo essencial teve início ao final da segunda década do século XX, tendo como base o puro extrativismo de essências nativas, principalmente do Pau-Rosa. Durante a Segunda-Guerra Mundial, o nosso país passou a ter a atividade mais organizada, com a introdução de outras culturas para obtenção de óleos de menta, laranja, canela sassafrás, eucalipto, capim-limão, patchouli, etc. Isto ocorreu em função da grande demanda imposta pelas indústrias

do ocidente, que se viram privadas de suas tradicionais fontes de suprimento, em virtude da desorganização do transporte e do comércio, ocasionada pela guerra. Dessa forma, inicialmente a produção de óleos essenciais no Brasil foi consolidada basicamente no atendimento do mercado externo [65]

Deve ser mencionado, entretanto, que no mercado interno a indústria nacional também tinha dificuldades para importar tais produtos, o que ocasionou um estímulo a mais para expansão da nossa produção. Na década de 50, importantes empresas internacionais especializadas no aproveitamento de óleos essenciais para produção de fragrâncias e aromas, destinadas as indústrias de perfumes, cosméticos, produtos alimentares, farmacêuticos e de higiene, se instalaram no país. Este fato provocou um aumento do consumo interno dos óleos essenciais, dando maior estabilidade à nossa produção [67,68].

Entre os óleos essenciais mais conhecidos estão os de laranja, limão, menta, eucalipto, hortelã, citronela, cravo, entre outros, como pode ser observado na Tabela 3. [67].

Tabela 3. Óleos essenciais [67]

Óleo essencial	Nome botânico
Laranja	Citrus sinensis (L.) Osbeck
Menta	Mentha arvensis L. f. piperascens Malinv.
Eucalipto cineol	Eucalyptus Labil., E. polbractes R.T. Baker and Eucalyptus species
Citronela	Cymbopogon winterianus Jowitt and C. nardus (L.) Rendle
Hortelã	Mentha xpiperita L.
Limão siciliano	Citrus Limon (l.) N.L. Burm.
Cravo folhas	Syzgium aromaticum (l.) Merr. and L. M.
Cedro virginia	Juniperus virginianaL. and J. ashei Buchholz

3.7.2. Determinação do valor de HLB de óleos

Os números correspondentes ao valor de HLB de alguns produtos são frequentemente indicados na literatura como “valores compreendidos em uma faixa entre dois pontos”, muitas vezes, não próximos, como para a família dos óleos de origem vegetal, em que a referência de HLB fica compreendida entre 6 e 12. Esta situação dificulta de maneira significativa a elaboração de sistemas emulsionados estáveis. Demonstra-se, portanto, a importância de resgatar técnicas que possam ser realizadas para possibilitar a obtenção de valores críticos de HLB de muitas substâncias, facilitando a escolha do tensoativo ideal na prática da emulsificação [62].

Zanin, et al. [62], realizou a determinação do valor de HLB do óleo de amêndoa doce, como ponto de partida e, de maneira reprodutível e aplicável a outros óleos de origem vegetal, tais como óleos de abacate, avelã, gergelim, girassol, semente de maracujá, jojoba e gérmen de trigo. A metodologia consistiu na preparação de emulsões seriadas do óleo em questão, obtidas a partir da mistura dos tensoativos, monoestearato de sorbitano (Span 60, HLB=4,7) e monoleato de poli(óxido de etileno sorbitano) (Tween 80, HLB=15,0) misturados em proporções variáveis de modo a originarem valores definidos e escalonados de HLB. As emulsões foram preparadas sob agitação e em seguida deixadas em repouso à temperatura ambiente.

Para determinar o valor de HLB do óleo em ensaio, toma-se como ponto de referência a emulsão que apresentar maior estabilidade, ou seja, não apresente aspecto grumoso nem registre separação de fases. Os resultados da análise das emulsões desenvolvidas com o óleo de amêndoa doce testado estão apresentados na Tabela 4 [62].

Tabela 4. Resultados dos ensaios [62]

Emulsão	Valor de HLB	Aspecto	Resultado
1	5,73	Relativa homogeneidade	Bom
2	6,76	Homogênea	Excelente
3	7,79	Homogênea	Excelente
4	8,82	Aspecto grumoso	Razoável
5	9,85	Separação de fases	Ruim
6	10,88	Separação de fases	Ruim
7	11,91	Separação de fases	Ruim

A partir destes resultados pode ser observado que o valor de HLB do óleo de amêndoa doce ficou compreendido entre 6,76 e 7,79. Este resultado mostrou que se pode chegar a uma faixa mais estreita de valor de HLB para um óleo e, portanto, a um valor mais crítico.

Em outro estudo [69], foram preparadas emulsões utilizando a mistura dos tensoativos Span 80 e Tween 80 na concentração de 1%p/v e os óleos de eucalipto, lippia e hortelã. Os resultados de valores de HLB destes óleos foram obtidos através da avaliação da turbidez das emulsões, método que tem sido bastante utilizado para a determinação de distribuição de tamanho das gotas de emulsões. A credibilidade por usar o método de turbidez na determinação da estabilidade das emulsões foi afirmada pela demonstração de existência de correlação entre o tamanho da gota e a turvação das emulsões: com a diminuição da turbidez de uma emulsão, está ocorrendo a diminuição do tamanho das gotas [69]. A Figura 20 mostra os resultados obtidos.

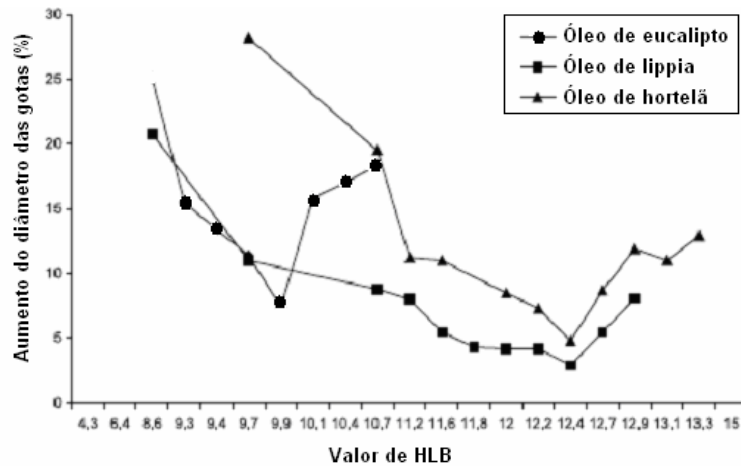


Figura 20. Influência do valor de HLB no tamanho das gotas das emulsões à base de óleo de eucalipto, lippia e hortelã [69]

Os valores mínimos de tamanho de gotas nas curvas foram obtidos nos valores de HLB 9,9, 12,4 e 12,4 para o eucalipto, lippia e hortelã, respectivamente. Estes resultados indicam que as emulsões preparadas com estes valores de HLB para cada óleo estudado apresentaram uma menor turbidez, o que indica um melhor comportamento com relação a homogeneidade, admitindo estes como sendo os valores de HLB das fases oleosas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. PRODUTOS QUÍMICOS

Os principais produtos usados na elaboração desta Dissertação estão relacionados a seguir:

- Água destilada e deionizada;
- Álcool etílico comercial;
- Areia particulada, procedência Mineração Jundu, na faixa granulométrica de 150 a 500 mesh;
- Ciclohexano P.A, procedência VETEC, usado como recebido;
- Clorofórmio deuterado, procedência Cambridge Isotope Laboratories, Inc., grau de pureza 99,8%, usado como recebido;
- Decano P.A, procedência VETEC, usado como recebido;
- DTC: mistura de solventes (decano, tolueno e ciclohexano), na proporção de 50:30:20;
- Óleo essencial de laranja, procedência All Flavors, usado com recebido;
- Petróleo proveniente de poço localizado na Bacia de Campos, doado pelo Cenpes/Petrobras, com as seguintes características: °API = 30,0; teor de asfalto < 0,5%*m/m*; teor de parafina = 3,6%*m/m*, usado como recebido;
- Terpeno de laranja, procedência All Flavors, usado como recebido;
- Tensoativos não-iônicos comerciais, procedência Oxiteno, usados como recebidos.

Estes tensoativos são do tipo éter laurílico etoxilado (linha UNITOL® L) e éter oléico etoxilado (linha UNITOL® O), os quais apresentam quantidades diferentes de unidades de óxido de etileno (EO) em suas cadeias. As descrições e valores de HLB destas amostras, fornecidas pelo fabricante, são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Tensoativos da linha Unitol® L Unitol® O

Nome ^(a)	Descrição ^(a)	HLB ^(a)
Unitol L20	Éter laurílico, com 2 unidades de EO	6,4
Unitol L60	Éter laurílico com 6 unidades de EO	11,5
Unitol L100 ^(b)	Éter laurílico com 10 unidades de EO	13,9
Unitol L230	Éter laurílico com 23 unidades de EO	16,9
Unitol O100	Éter Oléico com 10 unidades de EO	12,4

(a) Dados informados pelo fabricante

(b) As amostras usadas foram fornecidas pela Oxiteno e pela Sigma Aldrich.

- Tolueno comercial, procedência VETEC, destilado e seco no laboratório;

4.2. EQUIPAMENTOS

Além das aparelhagens comuns dos laboratórios de pesquisas, foram utilizados nesta Dissertação os seguintes equipamentos especiais:

- Analisador de tamanho de partícula Zetasizer Nano ZS, Malvern;
- Balança digital, Micronal, precisão: 0,0001 g;
- Banho de circulação Thermo Haake C10;
- Banho de circulação Thermo Haake RS C232;

- Espectrofotômetro de ultravioleta-visível Cary 50, Varian, equipado com acessório de sonda externo, com caminho ótico de 5mm;
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear, modelo Mercury 300, 300 MHz, Varian;
- Homogeneizador de alta pressão Emulsiflex C5;
- Microscópio Óptico modelo BX50, Olympus;
- Reômetro RS 600, Haake, equipado com o acessório DG-41-Ti;
- Refratômetro ABBE 32400;
- Tensiômetro digital modelo K10, Krüss;

4.3. METODOLOGIA

4.3.1. Caracterização química dos materiais

A caracterização química dos tensoativos comerciais e das fases oleosas, utilizados nesta Dissertação, foi realizada pelo método comum de identificação: a ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H), à uma frequência de 300 MHz. As análises foram realizadas usando soluções de clorofórmio deuterado (CDCl₃), à temperatura de 30°C ± 0,1°C. Foram realizadas análises quantitativas destes tensoativos para a identificação das suas estruturas, bem como a determinação de suas composições.

A composição dos tensoativos à base de óxido de etileno foi determinada pelo método de cálculo convencional baseado no princípio básico de que a área do pico é diretamente proporcional ao número de átomos de hidrogênio daquela região. As áreas dos picos foram calculadas por integrador acoplado ao equipamento.

Os óleos de laranja e terpeno de laranja também foram analisados por RMN-¹H e por ressonância magnética nuclear de carbono (RMN-¹³C). Estas análises tiveram a finalidade de identificar os compostos que constituem estes óleos.

4.3.2. Preparação das misturas de tensoativos comerciais

Como já mencionado na revisão bibliográfica, na literatura [61] é mostrado que emulsões contendo tamanho de partículas em escala nanométrica com maior estabilidade, são obtidas em presença de misturas de tensoativos não-iônicos. Além disso, também é conhecido que as emulsões de o/a são mais estáveis quando preparadas em presença destas misturas de tensoativos com valores de HLB na faixa de 10 a 12. [64]

Por este motivo, neste estudo foram preparadas emulsões de o/a contendo tensoativos não-iônicos comerciais puros e suas misturas na fase aquosa. Estas foram preparadas visando à obtenção de sistemas com valores de HLB próximos à faixa ideal citada na literatura. As misturas preparadas estão descritas na Tabela 6.

Tabela 6. Mistura dos tensoativos utilizados com seus valores de HLB

Tensoativo puro (Unitol)		Mistura de tensoativo	
Tensoativo A	Tensoativo B	Tipo de mistura	HLB da mistura
L100	L20	L100/L20	10, 11 e 12
L230	L20	L230/L20	9, 10, 11 e 12

O cálculo usado para determinar a quantidade necessária (em gramas) de cada um dos tensoativos para obter sistemas com valores de HLB desejados é realizado com auxílio da Equação 5 [61].

$$\text{concentração de tensoativo (\%) a} = \frac{(\text{HLB}^* - \text{HLB b})}{(\text{HLB a} - \text{HLB b})} \times 100$$

Equação 5

a – tensoativo a

HLB* - HLB desejado

HLBa – valor de HLB do tensoativo a

HLBb – valor de HLB do tensoativo b

As misturas foram preparadas diretamente em frascos de vidro transparentes de 50 mL de capacidade, sob agitação magnética. A massa calculada para cada tensoativo foi pesada em uma balança digital utilizando uma pipeta graduada de 2 mL. Após a pesagem, os frascos foram levados para um agitador magnético, mantendo-os a uma temperatura de 30-40°C por aproximadamente 5 minutos, para tornar a mistura homogênea.

4.3.3. Caracterização físico-química

4.3.3.1. Construção de diagramas de fases temperatura *versus* concentração de tensoativo.

As medidas do ponto de turvação (*cloud point*) foram obtidas utilizando-se um tubo de ensaio contendo a solução aquosa do tensoativo imerso em um becher contendo água aquecida em placa de aquecimento. As temperaturas foram determinadas por meio de um termômetro colocado na solução. Foram feitas duplicatas das soluções para cada ponto e duas medidas para cada solução. O ponto de turvação foi determinado pela média entre a medida em que apareceu o primeiro indício de turvação e a temperatura em que a turvação desapareceu (“desturvação”).

Para estas análises foram utilizadas soluções aquosas de tensoativos nas concentrações de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10% (p/v). A faixa de temperatura analisada foi de 25 a 80°C.

4.3.3.2. Determinação do valor de HLB das fases oleosas

Para determinar o valor de HLB das fases oleosas (óleo de laranja e terpeno de laranja) foram preparadas 50g de dispersões, formadas pelas soluções aquosas das misturas de tensoativos Unitol L100/Unitol L20 e o óleo, à concentração fixa de 10% m/m. As soluções aquosas foram preparadas utilizando-se quantidades de tensoativos apropriadas para a obtenção de soluções com valores de HLB conhecidos e compreendidos na faixa de 6,4 a 11,0.

As emulsões foram preparadas segundo as concentrações de tensoativos e valores de HLB indicados na Tabela 7 e para os três tipos de fases oleosas (óleo de laranja, terpeno de laranja e DTC) usados neste trabalho.

Tabela 7. Concentrações de tensoativos e valores de HLB das misturas utilizadas no preparo das emulsões o/a

Emulsão	Unitol L20(g)	Unitol L100(g)	Óleo (g)	Água (g)	HLB (mistura)
1	2,5	0,00	5,0	42,5	6,4
2	2,3	0,20	5,0	42,5	7,0
3	2,125	0,375	5,0	42,5	7,5
4	1,975	0,525	5,0	42,5	8,0
5	1,80	0,70	5,0	42,5	8,5
6	1,625	0,875	5,0	42,5	9,0
7	1,475	1,025	5,0	42,5	9,5
8	1,30	1,20	5,0	42,5	10,0
9	1,125	1,375	5,0	42,5	10,5
10	0,975	1,525	5,0	42,5	11,0

No caso particular das emulsões formadas com óleo de laranja foram preparadas novas formulações e a Tabela 8 mostra as concentrações de tensoativos e os valores de HLB usados no preparo destas emulsões.

Tabela 8. Concentrações de tensoativos e valores de HLB das misturas utilizadas no preparo das emulsões óleo de laranja/água

Emulsão	Unitol L20(g)	Unitol L100(g)	Óleo (g)	Água (g)	HLB (mistura)
11	1,965	0,535	5,0	42,5	8,0
12	1,935	0,565	5,0	42,5	8,1
13	1,900	0,600	5,0	42,5	8,2
14	1,865	0,635	5,0	42,5	8,3
15	1,835	0,665	5,0	42,5	8,4
16	1,800	0,700	5,0	42,5	8,5
17	1,765	0,735	5,0	42,5	8,6
18	1,735	0,765	5,0	42,5	8,7
19	1,700	0,800	5,0	42,5	8,8
20	1,665	0,835	5,0	42,5	8,9
21	1,635	0,865	5,0	42,5	9,0
22	1,600	0,900	5,0	42,5	9,1
23	1,565	0,935	5,0	42,5	9,2
24	1,535	0,965	5,0	42,5	9,3
25	1,500	1,000	5,0	42,5	9,4
26	1,465	1,035	5,0	42,5	9,5

As dispersões foram obtidas adicionando-se primeiramente os tensoativos na fase aquosa e, posteriormente, a fase oleosa, sob agitação constante com agitador magnético durante 15 minutos. Estas então foram deixadas em repouso por cerca de 24 horas.

Após o repouso, as dispersões foram avaliadas visualmente para identificar quais delas apresentaram maior estabilidade. O valor de HLB do óleo foi correspondente ao valor de HLB da dispersão que apresentou a maior estabilidade, ou seja, que apresentou a menor separação de fases.

4.3.3.3. Medidas de tensão interfacial óleo/água

Foram preparadas soluções aquosas dos tensoativos Unitol L100, Unitol L20 e Unitol O100 na concentração de 1%p/v em balões volumétricos de 50 mL e deixados em repouso, por uma noite, em geladeira, sem estarem completamente avolumados, para total solubilização. Após completa solubilização destas soluções-mãe, seus volumes foram acertados e feitas diluições sucessivas para todas as concentrações preparadas.

As medidas das tensões interfaciais óleo/solução aquosa em função da concentração dos tensoativos puros Unitol L100, Unitol L20 e Unitol O100 foram realizadas com a fase oleosa DTC e tiveram a finalidade de observar o comportamento destes compostos na interface deste óleo.

Soluções aquosas destes tensoativos, além do Unitol L60 e Unitol L230 na concentração de 8, 10 e 12%m/m e das misturas Unitol L100/Unitol L20 com valores de HLB 10, 11 e 12, e Unitol L230/Unitol L20 com valores de HLB de 9 a 12 nas concentrações de 8 e 10%m/m, foram também preparadas sem qualquer diluição posterior. Para essas soluções, as medidas de tensão interfacial óleo/solução aquosa de tensoativo foram realizadas com as fases oleosas DTC, óleo de laranja e terpeno de laranja e tiveram a finalidade de observar o comportamento destes compostos nas interfaces dos diferentes óleos e nas concentrações utilizadas para a formação das nanoemulsões.

As medidas de tensão interfacial foram realizadas em tensiômetro digital Krüss K10, (Figura 21). Este tensiômetro utiliza o método do anel de du Noüy.



Figura 21. Tensiômetro digital Krüss K10

Todas as medidas foram feitas, pelo menos, em triplicata e, para os valores de tensões interfaciais dos tensoativos puros Unitol L100, L20 e O100, construiu-se gráficos do valor mediano da tensão interfacial (em mN/m) contra o logaritmo da concentração (em %p/v) dos tensoativos. Os valores de tensão interfacial dos outros tensoativos e de suas misturas foram mostrados em forma de Tabela.

4.3.4. Equipamento homogeneizador de alta pressão (HAP)

Tendo em vista que a tensão de cisalhamento depende de uma combinação da taxa de cisalhamento empregada e das propriedades reológicas de uma emulsão, é possível produzir emulsões de líquidos fortemente imiscíveis em escala nanométrica através de homogeneizadores de alta pressão, os quais geralmente trabalham em uma faixa de pressão compreendida entre 7.000 e 50.000 psi [14, 70, 71].

Neste equipamento, a dispersão é forçada a passar por uma seção muito estreita e, com a rápida expansão, gera uma partição nas partículas dispersas. Desta forma, o raio das gotas geradas diminui sistematicamente com o aumento da taxa de

cisalhamento. Devido à falta de homogeneidade do fluxo, é geralmente necessário passar este fluido diversas vezes através do dispositivo até se obter uma faixa de tamanho de partículas adequada [9].

As Figuras 22 e 23 mostram o esquema do equipamento.

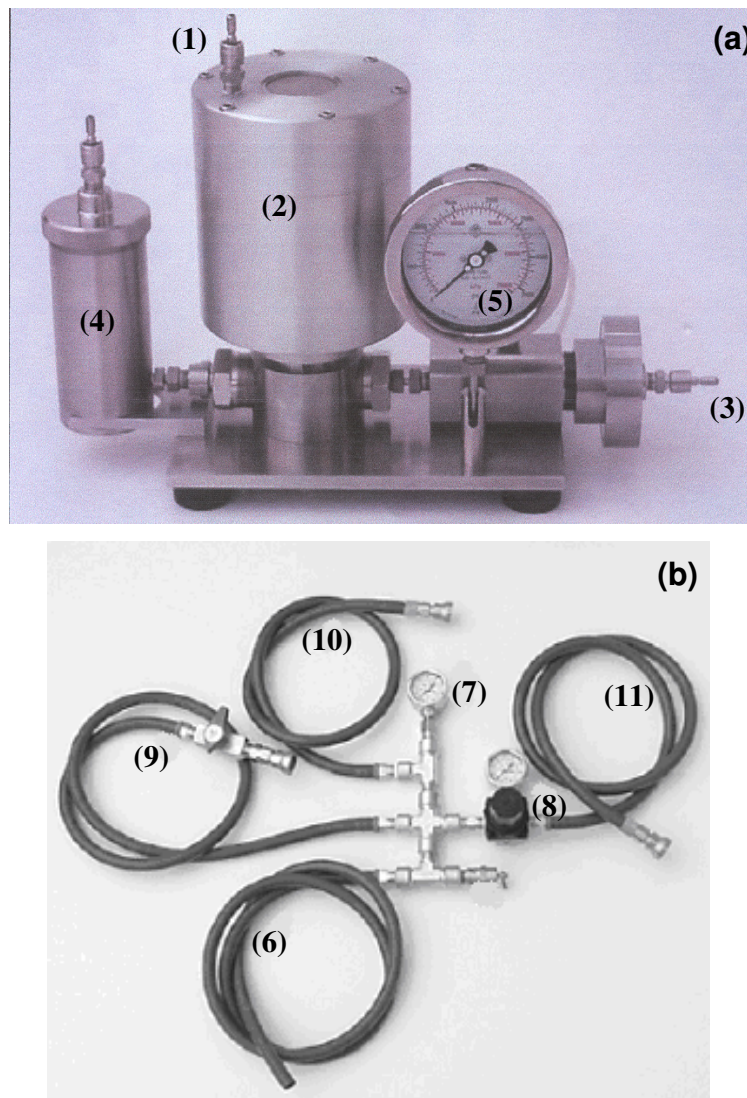


Figura 22. Homogeneizador de alta pressão (a) e mangueiras e conexões (b). (1) entrada de ar comprimido para o motor da bomba, utilizando mangueira com válvula *on-off* (9); (2) motor da bomba; (3) entrada de ar comprimido após controle pneumático; (4) cilindro para a amostra; (5) medidor da pressão de homogeneização; (6) mangueira de conexão de ar comprimido; (7) medidor de pressão da linha de ar comprimido; (8) manômetro usado para controle pneumático da pressão; (10) mangueira de conexão de ar comprimido; (11) mangueira de entrada de ar comprimido após controle pneumático

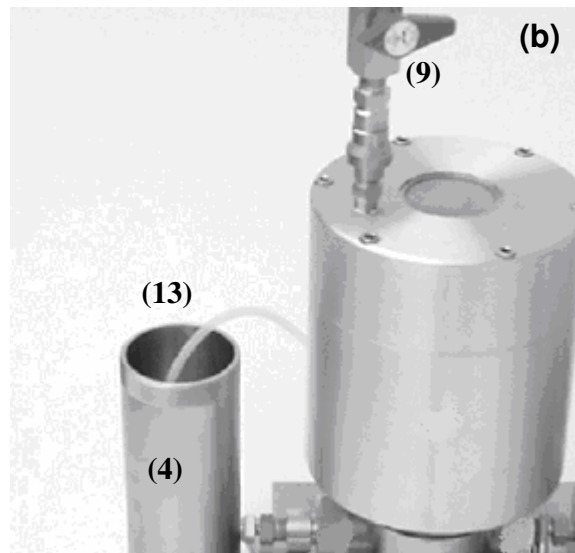
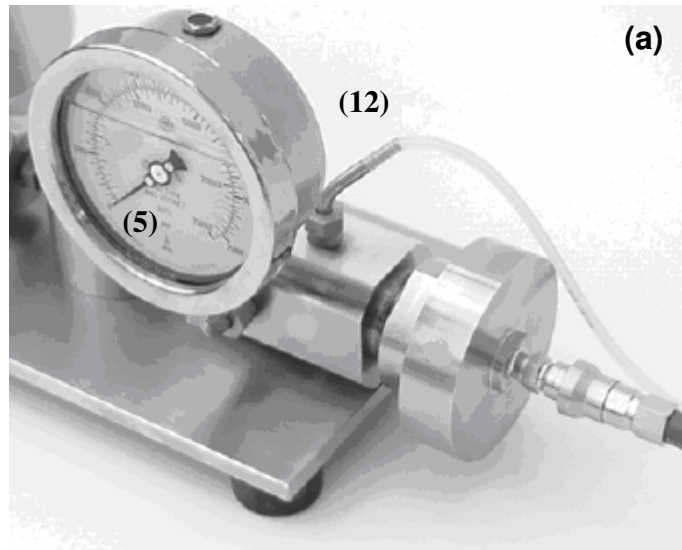


Figura 23. Detalhes do homogeneizador de alta pressão, evidenciando: (a) o local de saída da amostra em (12) e (b) o tubo de saída da amostra (13) em posição de circulação no cilindro de amostra

O método experimental para uso do equipamento, a partir da numeração dada a cada parte do mesmo, apresentada nas Figuras 22 e 23, encontra-se descrito a seguir:

- 1- A mangueira (10) é conectada no sistema/linha de ar comprimido do laboratório.
- 2- As mangueiras (9) e (11) são conectadas diretamente na entrada de ar comprimido para o motor da bomba (1) e para a entrada de ar comprimido após

controle pneumático (3), respectivamente. O controle pneumático é realizado com auxílio do manômetro (8).

3- A mistura-teste é disposta no cilindro de amostra (4), sem tampa.

4- Em seguida, o sistema/linha de ar comprimido é aberto e a pressão é lida no manômetro (7). Essa pressão, limitada pela variação de pressão da linha de ar comprimido, é mantida dentro da faixa de 70-80psi.

5- A válvula *on-off* (9) é aberta e inicia-se a circulação da mistura-teste pela mangueira de silicone (13), após o local de saída (12), sendo inserida no cilindro da amostra (4), para recirculação do fluido.

6- Assim que começa a recirculação do fluido, é realizado o controle pneumático através do manômetro (8), para alcançar a pressão requerida no medidor de pressão de homogeneização (5). O ajuste do controle pneumático é realizado por meio do valor da pressão máxima lida no manômetro (5).

7- Para retirada da amostra já homogeneizada, a mangueira de silicone de (4) é retirada e colocada no interior de uma proveta.

8- Ao final do teste, todo o fluido é drenado para fora do sistema e a válvula *on-off* (9) é fechada.

O primeiro fluido ou mistura-teste que deve ser passado pelo HAP é a água destilada/deionizada (líquido lubrificante do sistema) durante, pelo menos, um minuto.

A água destilada e deionizada deve ser sempre o fluido utilizado na limpeza do HAP, podendo também ser utilizado o etanol para arrastar qualquer tipo de impureza presente no equipamento.

4.3.5. Preparação das emulsões óleo/água no equipamento HAP

Antes da preparação de emulsões de óleo em água (o/a) no equipamento HAP, foram determinados os tempos de cada ciclo, em segundos, da passagem de um volume definido de amostra, a uma determinada pressão.

As emulsões o/a foram produzidas no HAP colocando-se as dispersões recém-preparadas no cilindro de amostra (4) (Figura 22a), sendo em seguida aberta a válvula *on-off* (9) (Figura 23b). Como já foi dito, a pressão utilizada no processamento da amostra é regulada através de controle pneumático (8) (Figura 23b). Ao atingir a pressão requerida, inicia-se a contagem do tempo com auxílio de um cronômetro, para se controlar o número de ciclos que a amostra irá passar por todo o sistema. Ao final, fecha-se a válvula (9) do equipamento. Com auxílio de uma pipeta graduada de 10 mL, toda a amostra do cilindro (4) é retirada e colocada no mesmo frasco de vidro, porém já lavado e seco.

Inicialmente foram produzidas emulsões de óleo em água (o/a) na ausência do tensoativo. As fases oleosas utilizadas foram DTC, óleo de laranja e terpeno de laranja. Dispersões de água com diferentes fases oleosas foram homogeneizadas no HAP para dar início à formação de emulsões, na ausência do tensoativo. Para tanto, foram preparadas 30 g de dispersões em frascos de vidro transparentes de 50 mL de capacidade, contendo fase oleosa nas concentrações de 5, 10 e 15%*m/m*.

O mesmo procedimento foi realizado quando foram formadas emulsões contendo os tensoativos comerciais e suas misturas em solução aquosa.

Como a estabilidade das nanoemulsões requer a presença do tensoativo, foram então preparadas dispersões de água e óleo, adicionando-se os diferentes tensoativos puros e suas misturas nas concentrações 8, 10 e 12%*m/m* de tensoativo. A fase oleosa foi usada na concentração fixa de 14%*m/m*.

A ordem de adição dos componentes é muito importante no preparo das dispersões, pois alguns tensoativos utilizados nesta Dissertação não apresentam boa solubilidade em água. Desta forma, foi necessário primeiramente solubilizar o tensoativo na água, mantendo a solução por pelo menos 24h em geladeira, tendo em vista que os tensoativos utilizados nesse estudo apresentam maior solubilidade em temperaturas reduzidas.

Após esse tempo, a solução contendo o tensoativo é retirada da geladeira e, após atingir a temperatura ambiente, é adicionada à fase oleosa.

4.3.6. Caracterização das emulsões óleo/água

As emulsões de o/a produzidas foram caracterizadas utilizando um analisador de tamanho de partículas a fim de se obter a faixa de tamanho das gotas dispersas na emulsão, bem como a sua distribuição de tamanho.

Além disso, a estabilidade destas emulsões o/a foi também avaliada por meio do monitoramento do tamanho e da distribuição de tamanho das partículas em função do tempo. Os tempos usados neste estudo foram: ao término do preparo da emulsão (tempo 0), e após 1, 2, 24, 48, 72h e, assim sucessivamente, até a observação visual da completa separação de fases do sistema.

A estabilidade das emulsões o/a com tamanhos de gotas reduzidas (nanoemulsões) foram também observadas por microscopia óptica.

4.3.6.1. Determinação do índice de refração

A determinação do índice de refração (IR) dos sistemas foi realizada em refratômetro ABBE 32400, na temperatura de 25°C.

Com uso de uma micropipeta foi condicionada a amostra a ser analisada sobre a lente do refratômetro. Após a leitura, a lente foi devidamente limpa com uso de água destilada/deionizada e lenço de papel e, em seguida, foi colocado o solvente etanol para facilitar sua secagem.

4.3.6.2. Determinação da viscosidade

As análises de viscosidade foram realizadas em Reômetro RS-600, utilizando o acessório de cilindros coaxiais DG-41 (double-gap 41) Ti, na temperatura de 25°C. O volume da amostra utilizado para a análise foi de 6,3 mL.

Os resultados obtidos são fornecidos pelo equipamento através de gráficos de viscosidade (μ) em função da taxa de cisalhamento (γ).

4.3.6.3. Análise de tamanho das partículas

A caracterização de emulsões pode ser realizada pela determinação do tamanho e da distribuição das gotas formadas nestes sistemas em analisador de tamanho de partículas Zetasizer Nano ZS.

As análises realizadas nesta Dissertação foram feitas a partir de leituras automáticas do próprio equipamento, nas quais foram selecionados o melhor atenuador, o número ideal de corridas e o tempo de análise (Figura 24).

O equipamento pode fornecer os resultados de tamanho em forma de tabelas ou gráficos percentuais de intensidade de luz espalhada, volume e número de partículas em função do tamanho (nm).

Para que sejam obtidos os gráficos de volume ou de número de partículas, deve-se informar o índice de refração e a viscosidade da amostra e do solvente, além da absorvância do sistema, visto que o equipamento utiliza o método PCS (photon correlation spectroscopy).

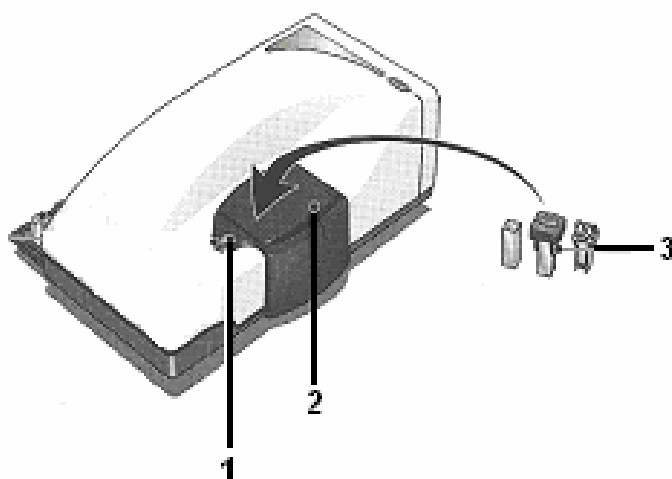


Figura 24. Analisador de tamanho de partícula Zetasizer Nano ZS: 1- botão para abertura do compartimento da célula e indicador de funcionamento; 2- área da célula; 3- células e cubetas [41]

Este método consiste em determinar a distribuição de velocidade de movimento de partículas pela medida dinâmica das flutuações de intensidade da luz espalhada. As partículas, ou macromoléculas dispersas em um meio líquido, sofrem o movimento Browniano, o que provoca oscilações de concentração das partículas, resultando em não-homogeneidades locais de índice de refração. Este, por sua vez, resulta em variações de intensidade da luz espalhada. A largura do pico relativo à intensidade de luz espalhada Γ (definida como a meia largura a meia altura) é proporcional ao coeficiente de difusão das partículas D (Equações 6 e 7), e k é o vetor de onda do espalhamento [72,73]:

$$\Gamma = Dk^2 \quad (\text{Equação 6})$$

onde

$$k = (4\pi n/\lambda) \text{sen}(\theta/2) \quad (\text{Equação 7})$$

Onde, n é o índice de refração do meio, λ o comprimento de onda do laser, θ o ângulo de espalhamento. Com o pressuposto de que as partículas são esféricas e não-interagem, a média do raio é obtido a partir da equação Stokes-Einstein [73,41]:

$$R = k_b T / 6\pi\eta D \quad (\text{Equação 8})$$

Onde k_b é a constante de Boltzmann, T a temperatura e η a viscosidade do solvente.

Nos ensaios, o número de análises seqüenciais foi de 3 e a cubeta utilizada foi a de vidro. A esta cubeta adicionou-se a amostra a ser analisada até aproximadamente 1/3 do seu volume total. Após o término da análise, a cubeta foi devidamente lavada com água destilada e deionizada e com etanol e, em seguida, seca com ar comprimido.

4.3.6.4. Microscopia óptica

A análise de microscopia óptica foi realizada com as nanoemulsões que apresentaram alguma estabilidade nos ensaios de distribuição de tamanho das partículas descritos no item 4.3.6.3. Estas análises foram realizadas com o objetivo

de confirmar a distribuição e tamanho das gotas formadas e verificar visualmente a sua coalescência após a desestabilização destas emulsões. As observações foram feitas com e sem lamínula, ampliação de 20X e 40X e as fotos foram tiradas no modo automático e com flash.

4.3.7. Avaliação da influência da temperatura sobre a formação de emulsões óleo/água

A influência da temperatura na produção de emulsões o/a estáveis e de tamanho reduzido de gotas dispersas foi também avaliada.

Esta avaliação foi feita, preparando-se as nanoemulsões no HAP imerso em um banho termostático (Figura 25) e variando-se a temperatura dentro da faixa que inicia em 15°C e termina em temperaturas +/- 5°C abaixo das temperaturas de turvação dos tensoativos (*cloud point*). Antes de iniciar a preparação das nanoemulsões, as dispersões foram, primeiramente, acondicionadas no mesmo banho na temperatura desejada, para então serem levadas ao cilindro de amostra (4) da Figura 22a.

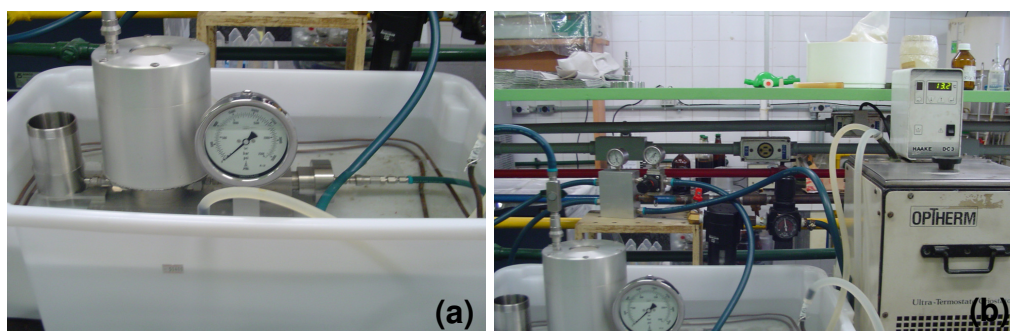


Figura 25. (a) HAP imerso em um banho, (b) HAP acoplado ao banho termostático da Opherm

Em seguida, essas nanoemulsões foram levadas ao analisador de tamanho de partícula para observar o aumento ou redução do tamanho das gotas com a variação de temperatura. Foi tomado um cuidado especial com as amostras de nanoemulsões preparadas para que não houvesse muita variação de temperatura no momento em que estas eram levadas ao analisador de tamanho de partículas. A

temperatura de análise foi a mesma utilizada no preparo das nanoemulsões. Na avaliação da estabilidade em função do tempo, as amostras foram deixadas à temperatura ambiente.

4.3.8. Avaliação do desempenho das nanoemulsões na limpeza de areia contaminada com petróleo

Os ensaios para o estudo da remoção de petróleo de um sistema particulado (areia) foram realizados em cinco etapas:

1. Contaminação da areia;
2. Mistura da areia contaminada com a emulsão de limpeza;
3. Separação da emulsão de limpeza da areia;
4. Lavagem da areia com água;
5. Quantificação do teor de contaminante residual na areia.

As análises de tratamento da areia foram realizadas com as nanoemulsões o/a, que apresentaram o menor e mais estreito tamanho de partícula e maior estabilidade. Além disso, foi também preparada uma macroemulsão o/a por meio da mistura dos componentes por agitação manual, com a finalidade de comparar as eficiências dos sistemas de tratamentos.

➤ Contaminação da areia particulada

Inicialmente, foram realizados experimentos de adsorção do contaminante na areia em diferentes razões, onde a concentração de areia foi constante para diferentes concentrações de petróleo. As proporções usadas foram (em massa (g)), de areia:óleo: 5:5, 5:4, 5:3, 5:2, 5:1. A menor proporção de areia/óleo utilizada (5:1) mostrou que o adsorvente (óleo) ainda se apresentava em excesso com relação ao adsorvato (areia), sendo assim, determinou-se uma nova proporção de areia/óleo, de 20:1, a qual apresentou um melhor comportamento de adsorção do óleo na areia particulada.

Em 4 erlenmeyers de 50 mL foram colocados 10 g de areia e 0,5 g de óleo, na proporção indicada anteriormente (1:20), os quais foram agitados manualmente até completa contaminação da areia pelo óleo.

➤ Mistura da areia contaminada com a emulsão de limpeza

Aos erlenmeyers contendo a areia contaminada com óleo, foram adicionados os sistemas de limpeza na proporção 3g / g de areia. Os testes foram realizados com macroemulsões e nanoemulsões preparadas em duas pressões diferentes (5000 e 17500psi), com a finalidade de comparar a eficiência de emulsões contendo tamanho de partículas e estabilidades diferentes. Em seguida, os erlenmeyers foram colocados sob agitação em um banho shaker, em velocidade moderada de 70 ciclos/minuto, por 2 horas à temperatura ambiente.

➤ Separação da emulsão de limpeza e lavagem da areia

Após o tempo de 2 horas, a emulsão de limpeza foi retirada com uma pipeta e a areia foi lavada com água destilada e deionizada, para a remoção da emulsão de limpeza residual. Esta areia então foi seca em estufa, a 60°C, por aproximadamente um dia.

➤ Extração e quantificação do teor de contaminante residual na areia.

A quantificação do teor de óleo removido pelos sistemas de limpeza foi realizada pela extração do óleo residual contido na areia, adicionando-se diretamente aos erlenmeyers, 5 mL de tolueno seco, e os sistemas foram mantidos sob agitação por um período curto de tempo. Após a extração, este óleo foi retirado com uma pipeta e colocado em um frasco. Para a verificação desta completa extração, foi necessário, ainda, adicionar mais uma alíquota de 5 mL de tolueno seco.

➤ Análise da eficiência

Primeiramente, foi construída uma curva de calibração de intensidade de absorção em função da quantidade de óleo dissolvido em tolueno, no espectrômetro de ultravioleta/visível. O comprimento de onda utilizado nestas medidas foi de 450 nm.

A espectroscopia UV/visível é baseada na medida de absorbância (A) de soluções contidas em células transparentes tendo um caminho ótico de b cm. A concentração c de um composto está relacionada linearmente à sua absorbância, segundo a equação da Lei de Beer [74] (Equação 9), onde ϵ é a absortividade molar.

$$A = -\log T = \epsilon bc \quad (\text{Equação 9})$$

O óleo extraído da areia não necessitou de diluição e foi diretamente analisado no UV/visível, no mesmo comprimento de onda (450nm). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Os valores de intensidade de absorção lidos a 450nm destas soluções foram inseridos na curva de calibração construída, sendo obtidas as concentrações de óleo presentes em cada sistema.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho foram tensoativos não-iônicos de diferentes estruturas e grau de etoxilação; óleos utilizados na preparação das dispersões água/óleo, areia de granulometria 150-500 mesh e petróleo utilizado na contaminação do sistema particulado. Este último foi caracterizado nos laboratórios do CENPES/PETROBRAS e esta caracterização é mostrada no item 4.1.

5.1.1. Tensoativos não-iônicos

A caracterização química quanto à estrutura dos tensoativos utilizados neste trabalho foi realizada a partir de análises de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H).

As Figuras 26 e 27 mostram os espectros de RMN-¹H característicos de dois tipos de tensoativos utilizados nesta Dissertação (éter laurílico etoxilado e éter oléico etoxilado, respectivamente), solubilizados em clorofórmio deuterado à temperatura de 30°C. Os demais espectros estão apresentados no Anexo I. No espectro 26, o qual refere-se ao tensoativo éter laurílico etoxilado, quatro regiões principais são observadas: os hidrogênios metilênicos (CH₂) do PEO (e) e os hidrogênios metilênicos da cadeia hidrocarbônica próximos ao PEO (d) estão localizados na mesma região, em torno de 3,5 ppm; os outros hidrogênios presentes, os metilênicos (c) e (b) e os metílicos (CH₃) (a) da cadeia hidrocarbônica estão localizados em regiões 1,6, 1,2 e 0,9 ppm respectivamente. O espectro obtido para o tensoativo éter oléico etoxilado (Figura 27) apresenta deslocamentos químicos semelhantes aos apresentados na Figura 26: hidrogênios metilênicos (b) (c) (d) (e) e metílicos (a), porém é observado também um pico relativo aos hidrogênios metínicos (CH) (f) da cadeia hidrocarbônica localizado em 2,0 ppm.

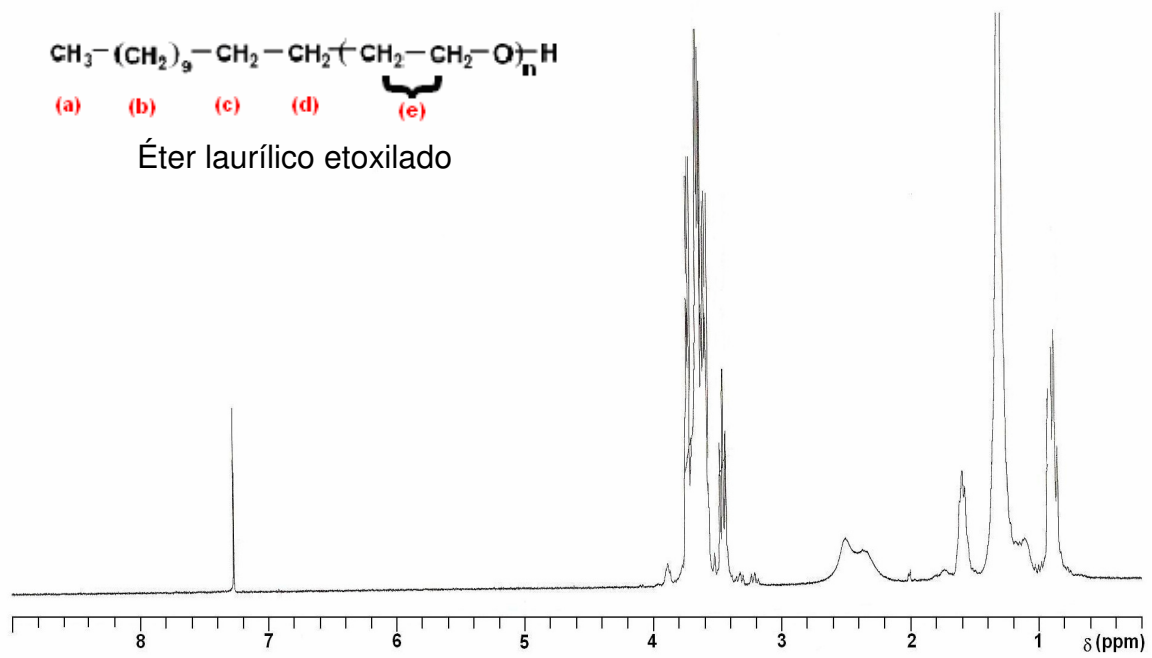


Figura 26. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do tensoativo comercial éter laurílico etoxilado (Unitol L100)

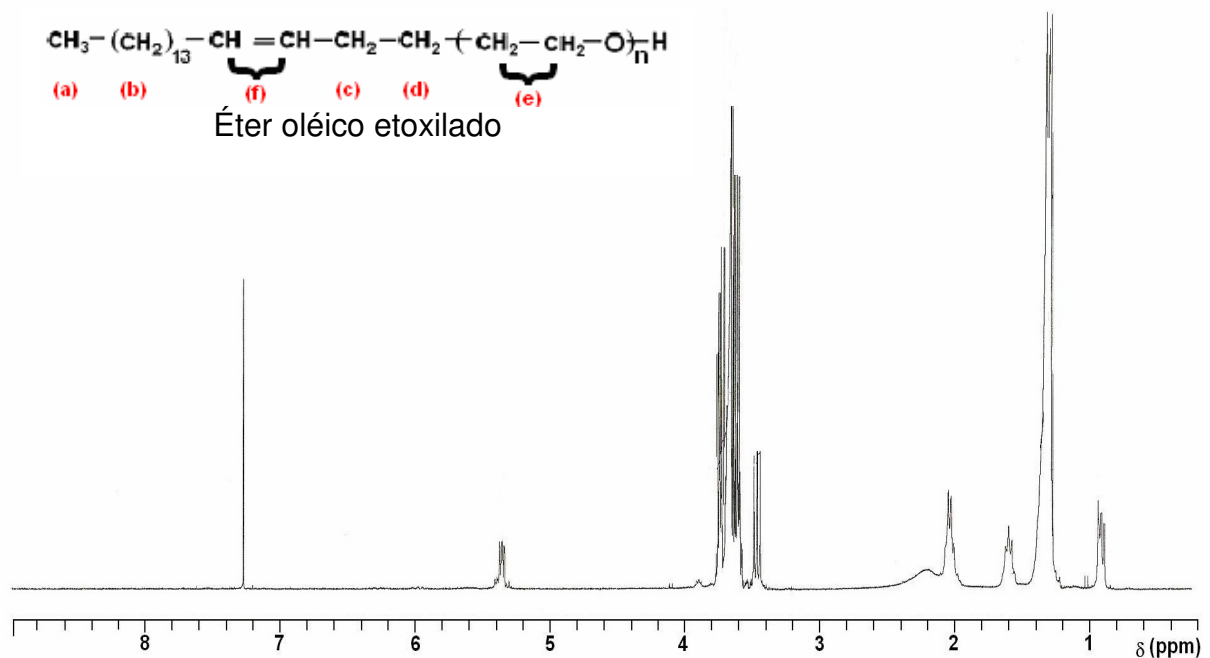


Figura 27. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do tensoativo comercial éter oléico etoxilado (Unitol O100)

A partir da identificação de cada região dos espectros dos tensoativos e com as áreas relativas de cada pico foi possível calcular o número de hidrogênios presentes em cada parte das moléculas. Assim, foram confirmados os teores de unidades de óxido de etileno e o tamanho das cadeias hidrocarbônicas presentes nas moléculas dos tensoativos Unitol L20, Unitol L60, Unitol L100 e Unitol O100, corroborando os valores fornecidos pelo fabricante. Apenas para o Unitol L230, houve uma diferença no número de unidades de EO significativa: em vez das 23 unidades previstas pelo fabricante, pelos cálculos com RMN-¹H, obteve-se o valor de 28 unidades de EO.

De acordo com esse último resultado, a amostra de tensoativo Unitol L230 usada neste trabalho apresenta uma hidrofiliidade um pouco maior, sendo seu valor de HLB um pouco maior do que aquele informado pela empresa Oxiteno (HLB=16,9). Para a determinação dos valores de HLB das misturas contendo este tensoativo foi utilizado ainda o valor de HLB de 16,9, porém na discussão dos resultados, sua maior hidrofiliidade será levada em consideração.

5.1.2. Óleo de laranja e terpeno de laranja

A caracterização do óleo de laranja e do terpeno de laranja utilizados neste trabalho foi realizada por RMN-¹H e RMN-¹³C, com a finalidade de se indicar a composição aproximada destes óleos.

Um óleo essencial é todo o líquido de características hidrofóbicas, não diluído (concentrado), formado por compostos químicos à base de aromáticos e voláteis que são extraídos, especialmente, das plantas (folhas, flores, madeiras, ramos, galhos, frutos, rizomas) [75].

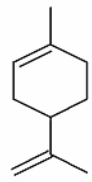
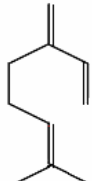
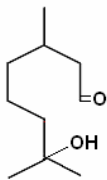
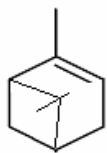
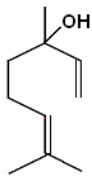
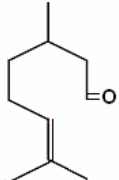
A composição química dos óleos essenciais é, geralmente, formada por terpenos (mono-, sesqui-, di-, tri- etc.), os quais são considerados como derivados do isopreno e os terpenóides, derivados do benzeno, carotenóides, compostos graxos, açúcares, ceras, outros compostos orgânicos [75]. O esqueleto da cadeia hidrocarbônica dos terpenos pode ser composto de duas, três, quatro e seis unidades de isopreno, e

estes compostos são chamados de monoterpenos, sesquiterpenos, diterpenos e triterpenos, respectivamente [76].

O nome terpeno pode ser limitado a hidrocarbonetos insaturados e na prática inclui não só oligômeros isopreno, mas também seus derivados oxigenados (álcoois, cetonas, aldeídos, ácidos, etc), os quais são freqüentemente chamados de terpenóides [76].

Segundo a literatura [77], o óleo essencial de laranja apresenta na sua composição 96,08% de um tipo de monoterpeno, o qual é chamado de limoneno (4-isopropenil-1-metil ciclohexeno). Neste óleo, também estão presentes outros compostos, como os derivados oxigenados do terpeno, porém em concentrações menores (Tabela 9).

Tabela 9. Componentes presentes no óleo de laranja e suas estruturas químicas [76]

Componentes	Concentração (% p/p)	Estrutura química
d-limoneno	96,08	
mirreno	2,05	
octanal	1,03	
pineno	0,46	
linalol	0,23	
citronela	0,05	

Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H)

As composições aproximadas dos óleos essenciais foram determinadas por meio da espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H).

A Figura 28 mostra os espectros de RMN-¹H característicos aos dois tipos de óleos essenciais utilizados nesta Dissertação (óleo de laranja e terpeno de laranja), solubilizados em clorofórmio deuterado à temperatura de 30°C. Ambos os espectros apresentam as absorções características do composto d-limoneno: os hidrogênios metílicos (CH₃) da cadeia hidrocarbônica (a) estão localizados na região 1,6 e 1,7 ppm; os hidrogênios metínicos (CH) do anel (d) estão localizados na região 4,7 ppm; os outros hidrogênios presentes, os metilênicos (CH₂) da cadeia hidrocarbônica (c) e do anel (b) estão localizados em torno de 5,4 e 2,0 ppm.

Ressonância magnética nuclear de carbono (RMN-¹³C)

As composições dos óleos essenciais foram também confirmadas por meio da espectrometria de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN-¹³C).

Tal qual observado nos espectros de RMN-¹H, os espectros de RMN-¹³C (Figura 29) apresentam as mesmas absorções características aos dois tipos de óleos essenciais utilizados nesta Dissertação (óleo de laranja e terpeno de laranja), relativas ao composto d-limoneno: os carbonos quaternários (a) e (i) estão localizados nas regiões de 133,5 e 150,0 ppm; os carbonos (CH₃) da cadeia hidrocarbônica, (g) e (j) estão localizados nas regiões 23,3 e 20,6 ppm; os carbonos alifáticos (CH) (b) e (d) estão localizados nas regiões 120,5 e 40,9 ppm; os outros carbonos presentes, os carbonos alifáticos (CH₂) (c), (e) e (f) estão localizados nas regiões 30,4, 30,6 e 27,8 ppm e o carbono da dupla ligação (h) está localizado na região 108,2 ppm.

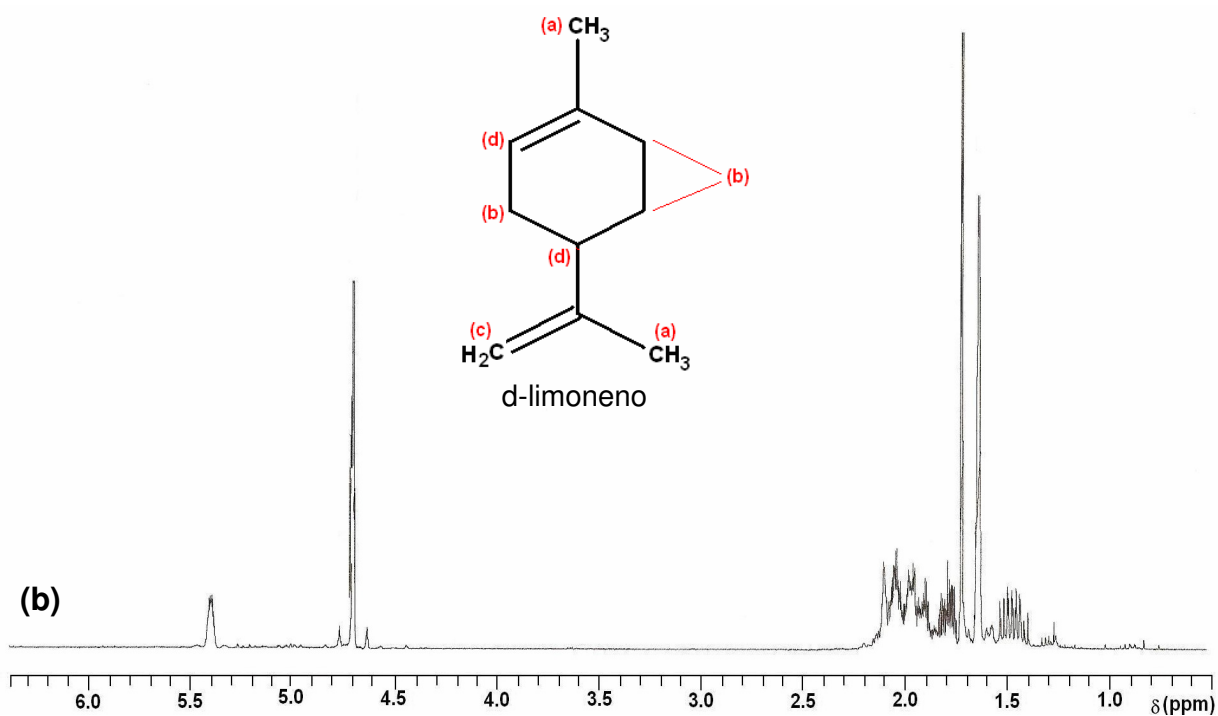
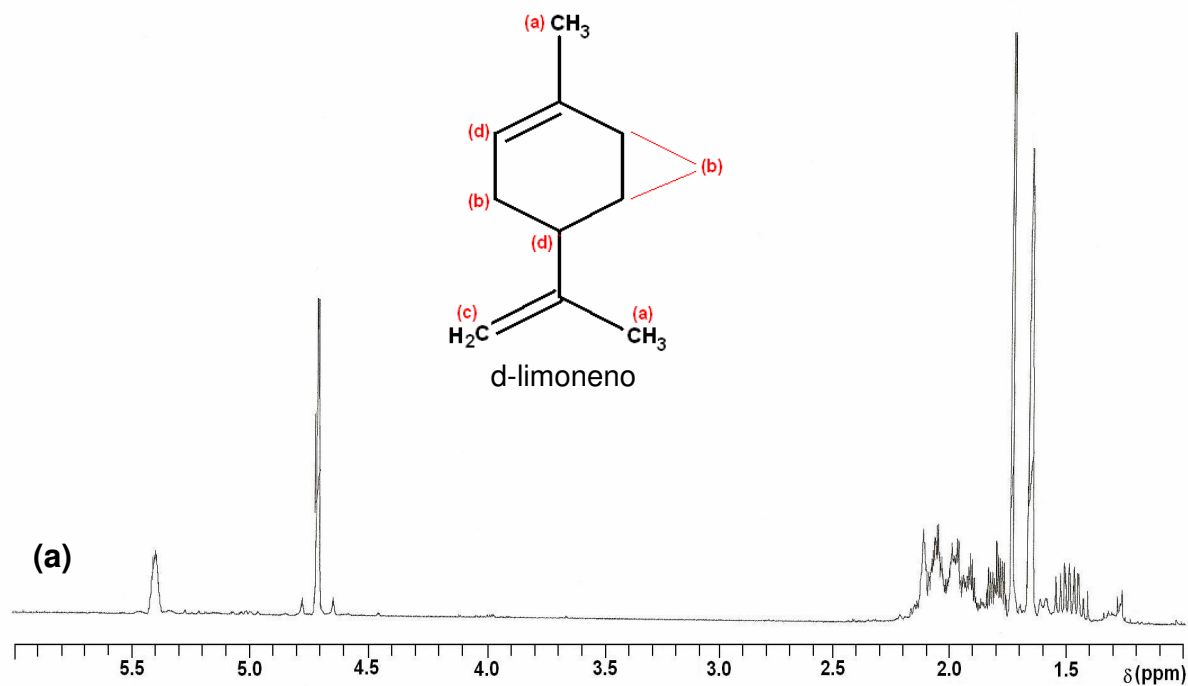


Figura 28. Espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio dos óleos essenciais: (a) óleo de laranja e (b) terpeno de laranja.

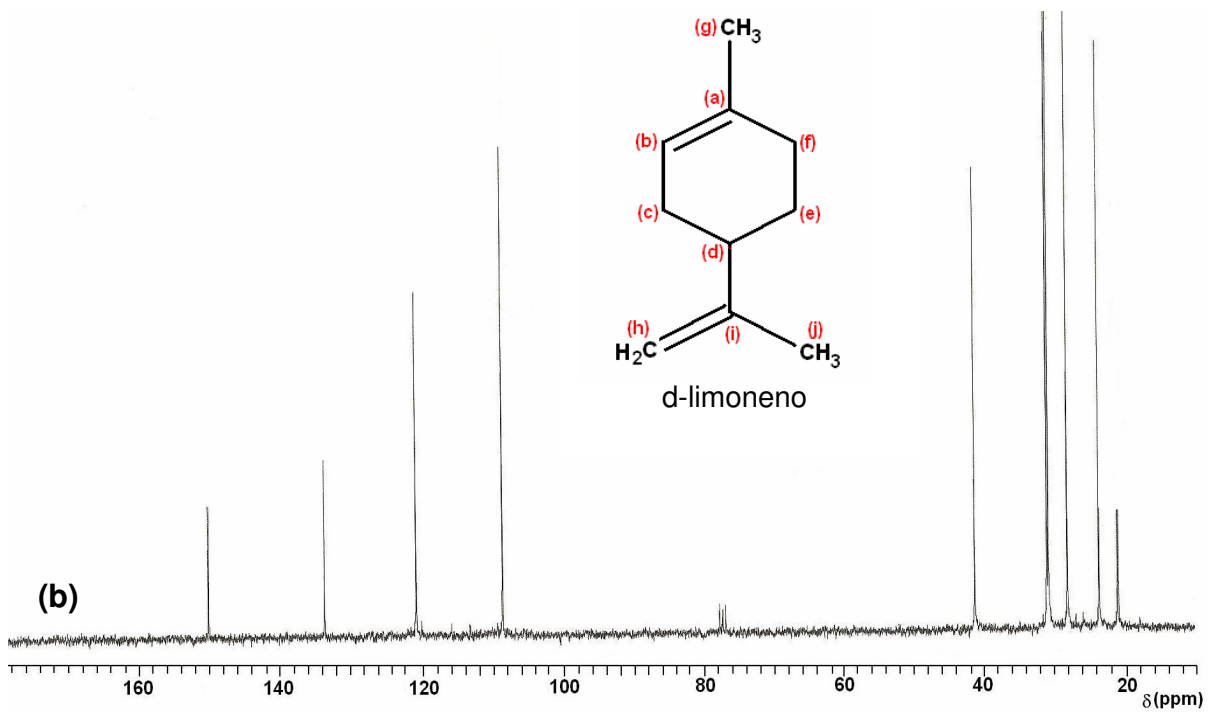
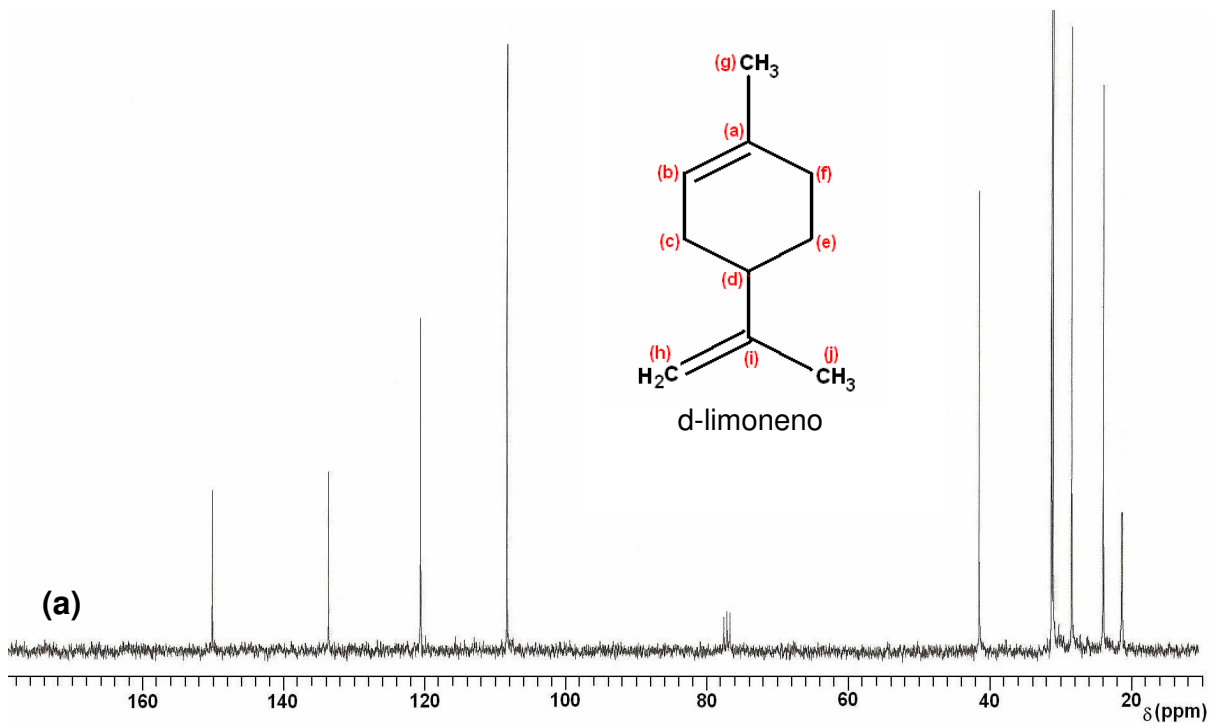


Figura 29. Espectros de ressonância magnética nuclear de carbono-13 dos óleos essenciais: (a) óleo de laranja e (b) terpeno de laranja.

De acordo com as análises de RMN de hidrogênio e de carbono-13, pode-se concluir que o óleo de laranja e o terpeno de laranja apresentam composições muito próximas. A diferença está, segundo a literatura [76], nos derivados oxigenados do terpeno presente no óleo de laranja, os quais não puderam ser identificados pela análise de RMN devido às suas baixas concentrações neste óleo. Estes derivados tornam o óleo de laranja menos hidrófobo que o terpeno de laranja.

5.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Neste tópico serão mostrados os resultados de caracterização físico-química dos tensoativos não-iônicos, obtidos por meio da avaliação da solubilidade destes tensoativos em solução aquosa e por medidas das tensões interfaciais óleo/solução aquosa de tensoativo.

5.2.1. Diagrama de fases temperatura *versus* concentração de tensoativo

Os diagramas de fases em solução aquosa dos tensoativos comerciais Unitol L60, Unitol L100 e Unitol O100 são mostrados na Figura 30. As curvas delimitam a separação de fases de cada solução de tensoativo: nas temperaturas acima de cada curva a solução de tensoativo correspondente apresenta duas fases e abaixo apenas uma fase.

O diagrama de fases dos tensoativos comerciais Unitol L20 e Unitol L230 não foram mostrados devido à solubilidade destes compostos em água. O tensoativo Unitol L20 foi insolúvel em toda a faixa de temperatura e concentração analisada e este comportamento pode ser atribuído ao baixo teor de unidade de óxido de etileno presente nas cadeias deste tensoativo. Por outro lado, o tensoativo Unitol L230 apresenta alta polaridade, tendo em vista a quantidade de unidades de EO presente em suas cadeias (23). Por este motivo, este tensoativo apresentou-se solúvel em água em toda a faixa de temperatura e concentração analisada.

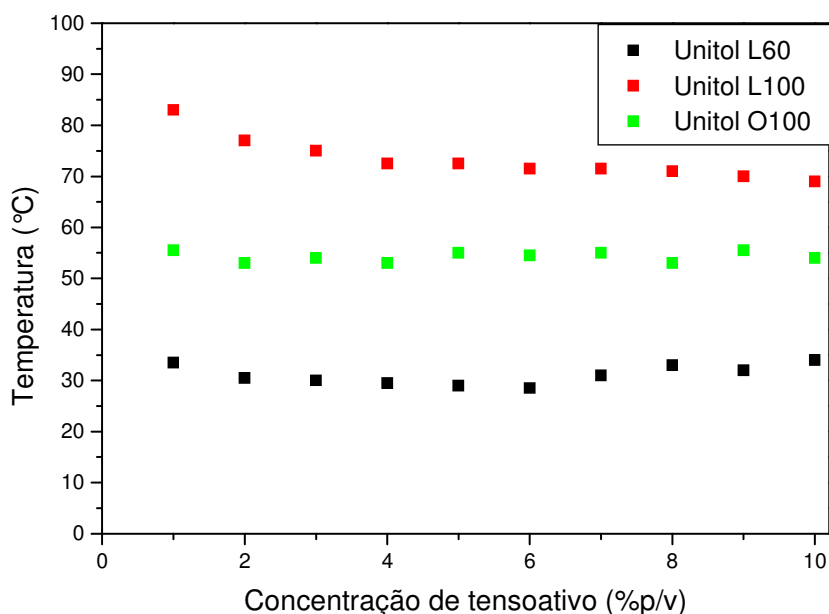


Figura 30. Diagramas de fases em solução aquosa dos tensoativos Unitol L60, Unitol L100 e Unitol O100

Analisando-se os resultados obtidos para os tensoativos com diferentes unidades de EO e cadeia hidrocarbônica (Figura 30), observa-se que a curva relativa ao tensoativo L100 apresenta uma redução nos valores de ponto de turvação com o aumento de sua concentração em solução até atingirem uma concentração onde esses valores não apresentaram mais variação significativa. Por outro lado, os pontos de turvação obtidos para os tensoativos Unitol L60 e Unitol O100 não apresentaram variação significativa com o aumento de suas concentrações.

Comparando-se os resultados obtidos para os tensoativos com o mesmo número de unidades EO, Unitol L100 e Unitol O100 e diferentes tamanhos de cadeia hidrocarbônica é observado que o Unitol L100 apresenta a maior solubilidade em água, como esperado, tendo em vista que este possui uma cadeia hidrocarbônica de menor tamanho (C_{12}) comparado com a cadeia do Unitol O100, o qual apresenta uma cadeia C_{18} . Desta forma quanto menor for a cadeia hidrocarbônica do tensoativo, maior será a relação parte polar/parte apolar deste composto, aumentando sua interação com a água, e conseqüentemente, o seu ponto de turvação.

Com relação aos resultados dos tensoativos Unitol L60 e Unitol L100, ambos contendo cadeias hidrocarbônicas de mesmo tamanho, o Unitol L100 apresentou um maior ponto de turvação. Este fato pode ser devido ao maior número de unidades de EO em suas cadeias propiciando a formação de um maior número de ligações hidrogênio com água para sua solubilização, sendo necessária maior temperatura para que estas sejam rompidas, e assim, perder a sua solubilidade em fase aquosa.

5.2.2. Determinação dos valores de HLB das fases oleosas

Os valores de HLB das fases oleosas utilizadas (óleo de laranja, terpeno de laranja e DTC) foram determinados pelo método visual a partir da formação e avaliação da estabilidade de emulsões o/a obtidas em presença das misturas de tensoativos Unitol L100/Unitol L20. A Tabela 10 mostra os resultados obtidos para cada emulsão o/a avaliada.

Tabela 10. Resultados dos ensaios de determinação de HLB dos óleos

Emulsão	HLB (mistura)	Aspectos da emulsão o/a		
		Óleo de laranja	Terpeno de laranja	DTC
1	6,4	Separação de fases	Relativa homogeneidade	Pequena separação de fases
2	7,0	Separação de fases	Separação de fases	Separação de fases
3	7,5	Separação de fases	Separação de fases	Separação de fases
4	8,0	Separação de fases	Separação de fases	Separação de fases
5	8,5	Relativa homogeneidade	Separação de fases	Separação de fases
6	9,0	Relativa homogeneidade	Separação de fases	Separação de fases
7	9,5	Separação de fases	Separação de fases	Separação de fases
8	10,0	Separação de fases	Separação de fases	Separação de fases
9	10,5	Separação de fases	Separação de fases	Separação de fases
10	11,0	Separação de fases	Separação de fases	Separação de fases

Analisando-se os resultados obtidos para cada tipo de emulsão o/a preparada, foi observado que as emulsões DTC/água apresentaram separação de fases em toda a

faixa de HLB analisada, como mostrado também na Figura 31, indicando que o óleo DTC apresenta um valor de HLB $< 6,4$.



Figura 31. Emulsões DTC/água preparadas a partir da mistura de tensoativos Unitol L100/Unitol L20 com diferentes valores de HLB: faixa de 6,4 a 8,0

Porém, a emulsão preparada com o tensoativo Unitol L20 puro (emulsão 1, HLB=6,4) apresentou a menor separação de fases, indicando que o valor de HLB do DTC não é muito inferior a este valor.

O mesmo comportamento foi observado para as emulsões terpeno de laranja/água sendo que neste caso, em HLB=6,4 a emulsão apresentou uma relativa homogeneidade, como mostrado na Figura 32. Portanto, pode-se concluir que o valor do HLB do terpeno de laranja é aproximadamente 6,4.



Figura 32. Emulsões terpeno de laranja/água preparadas a partir da mistura de tensoativos Unitol L100/Unitol L20 com valores de HLB 6,4, 7,0 e 7,5

Para se determinar os valores de HLB dos óleos DTC e terpeno de laranja de forma mais precisa, seria necessário a utilização de um tensoativo de menor valor de HLB ($< 6,4$) no preparo das emulsões. No entanto, com base nos resultados obtidos pode-se concluir que os valores de HLB destes óleos são menores que 6,4 e que o HLB do terpeno de laranja é maior que o HLB do DTC.

Estes resultados podem ser explicados baseando-se na polaridade das substâncias presentes nestes óleos: d-limoneno e decano, ciclohexano e tolueno. Para tanto, foram calculados os valores dos momentos dipolares de cada substância utilizando-se o programa Chem 3D Ultra 7.0, que, segundo a literatura [78], pode ser usado com confiabilidade para este fim. O valor de momento dipolar calculado para o d-limoneno foi de 0,321 e estes valores calculados para os solventes que compõem o DTC foram: decano (momento dipolar=0), tolueno (momento dipolar=0,3) e ciclohexano (momento dipolar=0). A partir destes valores observa-se que o d-limoneno apresenta maior polaridade que a mistura de solventes DTC, ou seja, é mais hidrófilo e deve possuir maior HLB, como foi observado experimentalmente.

Os resultados contidos na Tabela 10 para as emulsões óleo de laranja/água mostraram que estas emulsões apresentaram relativa homogeneidade no intervalo de HLB compreendido entre 8,5 e 9,0, o qual pode ser confirmado pela Figura 33.



Figura 33. Emulsões óleo de laranja/água preparadas a partir da mistura de tensoativos Unitol L100/Unitol L20 com diferentes valores de HLB: (a) HLB na faixa de 6,4 a 11,0 (b) HLB na faixa de 8,0 a 9,0

Por este motivo, o teste para as emulsões óleo de laranja/água foi repetido, porém em uma faixa menor de HLB, compreendido entre 8,0 e 9,5, com o objetivo de se determinar o valor de HLB mais preciso do óleo de laranja. Os resultados são mostrados na Figura 34, onde pode ser observado que a emulsão que apresentou a maior homogeneidade foi preparada com a mistura de tensoativos de HLB 8,7. Portanto, pode ser considerado que o valor de HLB do óleo de laranja utilizado nesta Dissertação é igual a 8,7.



Figura 34. Emulsões óleo de laranja/água preparadas a partir da mistura de tensoativos Unitol L100/Unitol L20 com diferentes valores de HLB: na faixa compreendida entre 8,5 e 9,1

O valor de HLB mais alto obtido para o óleo de laranja, quando comparado ao valor de HLB do terpeno de laranja determinado ($\approx 6,4$), era esperado tendo em vista que na composição deste óleo, além do d-limoneno, estão presentes outros compostos polares, tais como os derivados oxigenados do terpeno, mirceno, octanal, linalol, entre outros, os quais estariam elevando seu valor de HLB.

5.2.3. Medidas de tensão interfacial óleo/água

O fenômeno de tensão interfacial tem sido muito usado na observação do comportamento da adsorção de materiais tensoativos na interface de emulsões óleo/água. De acordo com a teoria de tensão interfacial, que mostra uma tendência de contração das moléculas de uma das fases na interface entre os dois líquidos, pode-se entender que quanto menor for a tensão interfacial, maior será a adsorção de materiais tensoativos nesta interface [7].

Para a produção de nanoemulsões estáveis é necessário que a tensão interfacial água/óleo seja mínima [7]. Desta forma as análises de tensão interfacial são muito importantes, visto que nos fornece as concentrações de tensoativo nas quais poderão ser atingidos estes baixos valores de tensão interfacial.

Inicialmente, as interfaces analisadas foram DTC com as soluções aquosas dos tensoativos puros Unitol L20, Unitol L100 e Unitol O100, com a finalidade de avaliar a atividade interfacial destes tensoativos. As curvas obtidas de tensão interfacial em função do logaritmo da concentração para cada tensoativo estão apresentadas na Figura 35.

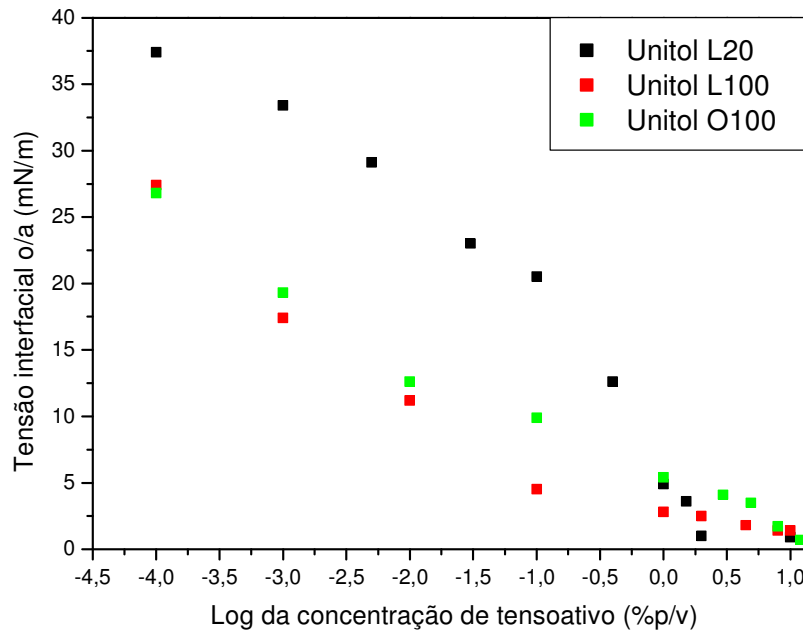


Figura 35. Tensão interfacial entre a solução aquosa dos tensoativos Unitol L100, Unitol L20 e Unitol O100 e a fase oleosa DTC

A Figura 35 mostra que a tensão interfacial água/DTC (30,1 mN/m - Tabela 11) foi reduzida para valores mínimos em altas concentrações dos tensoativos, e pode ser observado também que as curvas obtidas apresentam perfis diferentes. Inicialmente, o tensoativo Unitol L20 apresenta a mais baixa atividade na interface água/DTC, porém este tensoativo, em concentrações de 2% p/v, reduziu a tensão interfacial água/DTC para 1 mN/m, além de, por ser mais hidrófobo, ter promovido a saturação da interface mais rapidamente. Os demais tensoativos (Unitol L100 e Unitol O100) somente alcançaram valores próximos a 1,4 mN/m e a saturação da interface em concentrações acima de 10% p/v (ou 8% m/m).

Este comportamento está de acordo com a literatura [79], onde os tensoativos não-iônicos derivados de EO (óxido de etileno condensado de álcoois hexadecanol e dodecanol) apresentam menores áreas na interface água/ar quando se analisam os

derivados de hexadecanol, apesar da diferença ser pequena. De acordo com este trabalho, a área ocupada por uma molécula de tensoativo diminui com a redução do tamanho da cadeia de EO, o que acarreta em um maior empacotamento na interface. Segundo a isoterma de adsorção de Gibbs (Equações 10 e 11) [89,81], quanto menor esta área, maior será a redução da tensão interfacial.

$$\Gamma = \frac{-2,3RT}{N_A} \left(\frac{\Delta \log C}{\Delta \gamma} \right) \quad (\text{Equação 10})$$

onde, Γ é a concentração superficial (adsorção), γ é a tensão superficial, C é a concentração da solução preparada, T é a temperatura na qual se realizou a medida e R a constante universal dos gases.

$$A = 1/\Gamma_a N_A \quad (\text{Equação 11})$$

onde A = área ocupada por uma molécula de tensoativo

O comportamento inicial observado na curva obtida em baixas concentrações do tensoativo Unitol L20 pode ser atribuído à conformação das moléculas na interface água/ar que estariam mais estendidas.

As interfaces DTC, óleo de laranja e terpeno de laranja com as soluções aquosas dos tensoativos Unitol L20, Unitol L60, Unitol L100, Unitol L230 e Unitol O100 foram também analisadas em concentrações maiores: 8%, 10% e 12% em massa. Estas análises tiveram a finalidade de avaliar o comportamento dos tensoativos nas interfaces formadas entre a água com os diferentes óleos, nas concentrações usadas para preparar as emulsões estudadas neste trabalho e mostradas mais adiante. Os resultados das tensões interfaciais água/óleo obtidos para cada concentração de tensoativo e fase oleosa estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Valores das tensões interfaciais óleo/solução aquosa dos tensoativos

Tensoativo	Fase oleosa (a)	Tensão interfacial (nN/m)			
		0 %m/m (b)	8 %m/m (b)	10% m/m (b)	12% m/m (b)
Unitol L20	DTC	30,1	1,0	0,9	—
	Óleo de laranja	5,4	1,0	(c)	(c)
	Terpeno de laranja	15,5	(c)	(c)	(c)
Unitol L60	DTC	30,1	1,3	1,3	
	Óleo de laranja	5,4	(c)	(c)	(c)
	Terpeno de laranja	15,5	1,1	1,1	1,3
Unitol L100	DTC	30,1	1,5	1,4	1,3
	Óleo de laranja	5,4	(c)	(c)	(c)
	Terpeno de laranja	15,5	1,9	1,8	1,7
Unitol L230	DTC	30,1	7,1	6,5	6,1
	Óleo de laranja	5,4	1,8	1,8	1,8
	Terpeno de laranja	15,5	4,3	4,1	4,0
Unitol O100	DTC	30,1	1,3	1,2	1,2
	Óleo de laranja	5,4	1,6	1,2	1,3
	Terpeno de laranja	15,5	2,1	2,2	2,2

(a) Relação de fase aquosa / fase oleosa constante de 1:1

(b) Concentração de tensoativo na dispersão

(c) Tensões muito baixas (< 1,0 mN/m)

Analisando-se os valores de tensão interfacial o/a na ausência de tensoativos, pode ser observado que, como esperado, o maior valor foi obtido na interface formada pela água com o DTC, o qual apresenta o menor valor de HLB (< 6,4, determinado no item 5.2.2), seguido pelo terpeno de laranja e, por fim, do óleo de laranja, o qual é o óleo de caráter menos hidrófobo (HLB=8,7).

Todos os tensoativos utilizados reduziram as tensões interfaciais o/a para valores muito baixos e, como já observado anteriormente, o tensoativo que promoveu a maior redução nestes valores foi aquele que apresentou o menor teor de unidades de EO em suas cadeias (Unitol L20). Por outro lado, o tensoativo Unitol L230, mais hidrófilo, foi o que apresentou a menor atividade nas interfaces o/a formadas. A presença dos demais tensoativos (Unitol L60, Unitol L100 e Unitol O100) nas interfaces o/a, não causou diferenças significativas nos valores das tensões interfaciais, por conterem teores de unidades de EO muito próximas em suas cadeias.

Comparando-se a eficiência dos tensoativos pode ser observado que apesar do DTC apresentar o caráter mais hidrófobo, os valores de tensão interfacial água/DTC foram reduzidos de forma mais significativa. Por exemplo, o Unitol O100, o qual apresenta a maior cadeia hidrocarbônica como parte apolar, reduziu as tensões interfaciais água/DTC para valores $\sim 1,2$, enquanto na interface água com terpeno de laranja estes valores foram maiores, $\sim 2,2$. Este comportamento pode ser explicado, principalmente, tendo em vista a maior interação entre a parte apolar dos tensoativos, formadas por cadeias hidrocarbônicas lineares, e as cadeias dos solventes que constituem a fase oleosa DTC, reduzindo assim em maior intensidade as forças intermoleculares em não-equilíbrio.

Como neste trabalho foram preparadas emulsões o/a contendo misturas dos tensoativos comerciais na fase aquosa, os valores das tensões interfaciais contendo estes sistemas também foram medidos e são mostrados na Tabela 12. As interfaces analisadas foram óleo de laranja, terpeno de laranja e DTC com as soluções aquosas das misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20 preparadas nos valores de HLB 10, 11 e 12, nas concentrações de 8% e 10%_{m/m}. Também foram analisadas as interfaces óleo de laranja com as soluções aquosas das misturas dos tensoativos Unitol L230/Unitol L20 preparadas na faixa de HLB compreendida entre 8 e 12, na concentração 10%_{m/m}.

Tabela 12. Tensões interfaciais óleo/solução aquosa das misturas de tensoativos

Mistura de tensoativos	Fase oleosa	HLB da mistura	Tensão interfacial (nN/m)	
			8% m/m (a)	10% m/m (a)
Unitol L100 e Unitol L20	DTC	10	4,0	3,8
		11	3,1	2,7
		12	2,7	2,4
	Óleo de laranja	10	0,8	0,6
		11	(b)	(b)
		12	(b)	(b)
	Terpeno de laranja	10	3,4	3,2
		11	2,9	2,7
		12	2,6	2,3
Unitol L230 e Unitol L20	Óleo de laranja	8	(c)	3,9
		9	(c)	3,5
		10	(c)	2,6
		11	(c)	1,7
		12	(c)	1,6

(a) Concentração de tensoativo na dispersão

(b) Valores de tensões muito baixas (< 0,6 mN/m)

(c) Medidas não realizadas

Na literatura [61] é mostrado que tensoativos de menores cadeias e mais hidrófobos podem ser utilizados em conjunto com tensoativos mais hidrófilos com a finalidade de reduzir a tensão interfacial de dois líquidos imiscíveis. Como mostrado anteriormente (Figura 35), o tensoativo Unitol L20 causou uma maior redução de tensão interfacial nos sistemas água/DTC e pode ser utilizado com este propósito.

Nos resultados mostrados na Tabela 12 é observado um comportamento incomum para as misturas analisadas, as quais promoveram a formação de interfaces com valores de tensão mais altos, quando comparados aos valores obtidos de tensão interfacial para os sistemas o/a em presença dos tensoativos puros (Tabela 11). Este comportamento pode ser atribuído à formação de micelas mistas tensoativo hidrófobo (Unitol L20)/ tensoativo hidrófilo (Unitol L100 e Unitol L230) no seio da solução aquosa, a qual estaria acarretando no aumento de solubilidade do

tensoativo Unitol L20. Com isso, a saturação da interface o/a analisada e, conseqüentemente, a redução dos valores de tensão interfacial desta interface seriam mais lentas.

A saturação da interface água/óleo de laranja foi alcançada com a adição das duas misturas, quando os valores de tensão interfacial não apresentaram mais variação significativa em valores de HLB acima de 11. Estes valores de tensão interfacial foram ligeiramente menores àqueles obtidos com o tensoativo hidrófilo puro (Tabela 11), indicando que o tensoativo hidrófobo causou uma redução também pequena nos valores de tensão interfacial final destes sistemas.

5.3. DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE USO DO HOMOGENEIZADOR DE ALTA PRESSÃO NA FORMAÇÃO DE NANOEMULSÕES

As condições de processamento do homogeneizador de alta pressão (HAP), tais como pressão, tempo e número de ciclos, foram avaliadas para posterior utilização destas condições na produção das nanoemulsões.

Como mostrado nas Figuras 22 e 23 do item 4.3.4, o HAP é conectado a uma linha de ar comprimido, o qual gera a pressão para o processamento da amostra. Durante o controle pneumático, há uma grande variação na leitura da pressão de processamento da amostra (em um dos manômetros presentes no equipamento e mostrado na Figura 22). Por este motivo, nesta Dissertação, a pressão definida como sendo a pressão em que a dispersão foi processada, foi a máxima lida neste medidor de pressão. Esta escolha, ao invés da média das leituras destas pressões, deve-se ao fato de que a mistura-teste já foi processada em um mais alto valor, dentro da faixa de oscilação de pressão.

Segundo o manual, a pressão de processamento máxima no HAP é de 25.000psi. Porém, em pressões elevadas, a vazão de saída da amostra homogeneizada foi muito baixa, o que tornava seu uso inviável. Sendo assim, a pressão mais alta em que foi possível gerar uma maior vazão dos fluidos foi de 17.500psi. Neste estudo,

então, foram selecionadas para os experimentos as pressões de 5.000, 10.000 e 17.500psi, as quais equivalem à pressão baixa, média e alta neste equipamento.

Para controlar o número de ciclos de processamento se fez necessário realizar as medidas dos tempos de um ciclo, ou seja, o tempo que uma alíquota de amostra leva para percorrer todo o sistema do homogeneizador em uma dada pressão na bomba. Esses tempos foram determinados com a passagem de água destilada e deionizada em dois volumes distintos: 30 e 100mL, variando-se a pressão da bomba e os resultados são mostrados na Tabela 13.

Tabela 13. Tempo médio de 1 ciclo nas diferentes pressões de operação do HAP

Volume (mL)	Tempo médio(s)		
	5000 psi	10000psi	17500psi
30	24	31	52
100	80	111	165

Para se obter, por exemplo, quatro ciclos de processamento, a dispersão é forçada a passar por todo equipamento no tempo 4 vezes maior do que o tempo de um ciclo medido, naquela determinada pressão e volume de dispersão.

Para a produção de nanoemulsões foram utilizadas as três pressões estabelecidas nestes testes preliminares e o menor volume de amostra (30 mL), com a finalidade de evitar gastos de matéria-prima.

5.4. PREPARAÇÃO DAS EMULSÕES O/A NA AUSÊNCIA DE TENSOATIVO

Inicialmente foram preparadas emulsões o/a em homogeneizador de alta pressão (HAP) na ausência do tensoativo, ou seja, dispersões formadas somente pelas fases oleosas selecionadas para este trabalho (DTC, óleo de laranja e terpeno de laranja) e água foram submetidas ao equipamento.

As condições de processamento utilizadas no preparo das dispersões foram: pressões de 5000, 10000 e 17500psi; número de ciclos de 1 a 4; e concentrações de fase oleosa de 5, 10 e 15% em uma massa total de 30g de emulsão.

Todas as emulsões o/a preparadas foram caracterizadas quanto ao tamanho de partículas da fase dispersa. As Figuras 36 a 40 mostram as curvas de distribuição de tamanho das fases oleosas DTC, óleo de laranja e terpeno de laranja, respectivamente. Estes gráficos foram construídos de modo que as curvas obtidas na pressão de processamento mais baixa (5000psi) estejam localizadas na parte inferior do gráfico, seguidos dos resultados obtidos nas pressões de 10000psi e 17500psi. Além disso, o número de ciclos utilizado no processamento das dispersões está indicado ao lado de cada valor de pressão mostrado nos gráficos. Por exemplo, na pressão de 5000psi, com um (1) ciclo de processamento (em preto), a curva foi denominada de 5000psi/1c.

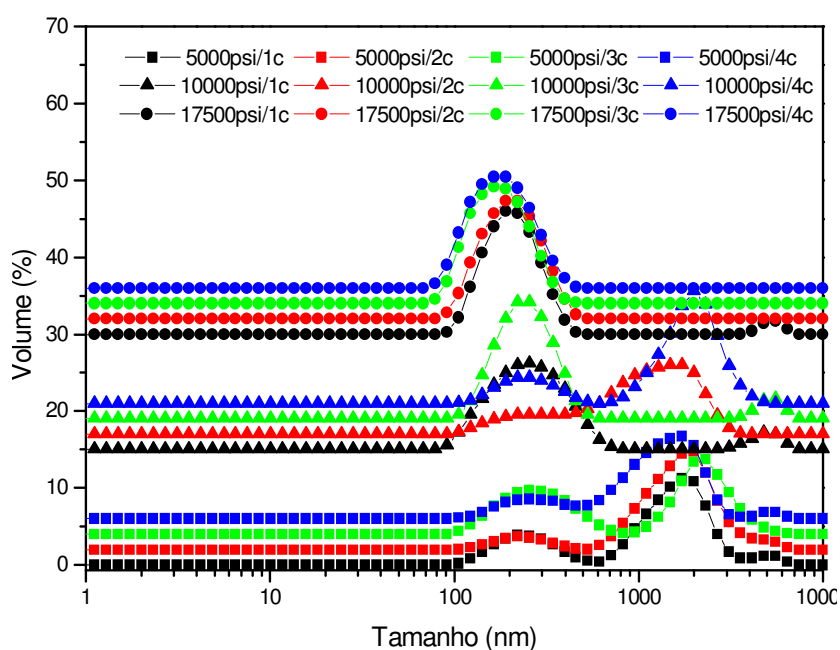


Figura 36. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões DTC/água preparadas em HAP, na concentração de fase oleosa: 5% em massa. Número de ciclos 1: (1c) – curvas em preto; 2: (2c) – curvas em vermelho; 3: (3c) – curvas em verde; 4: (4c) – curvas em azul

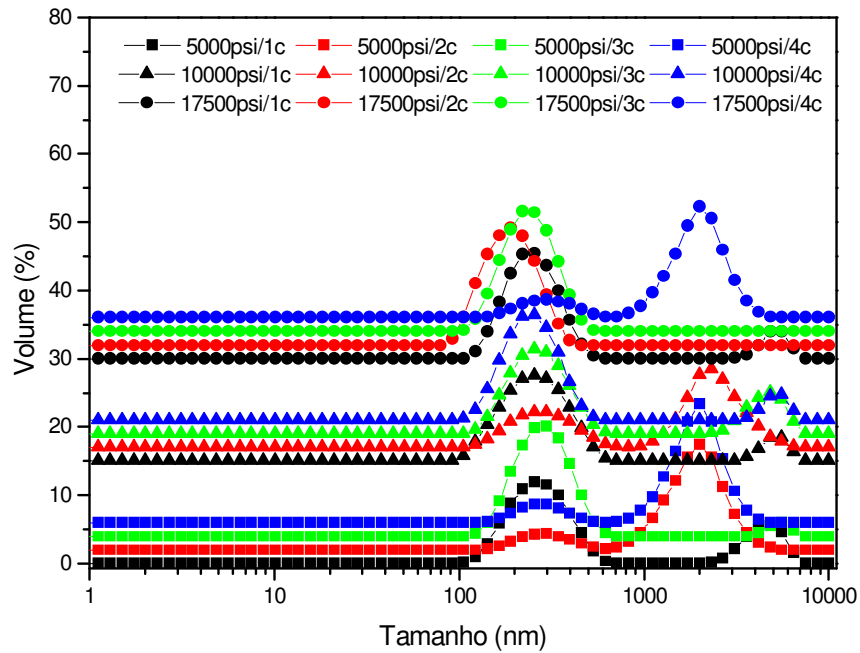


Figura 37. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões DTC/água preparadas em HAP, na concentração de fase oleosa: 10% em massa. Número de ciclos 1: (1c) – curvas em preto; 2: (2c) – curvas em vermelho; 3: (3c) – curvas em verde; 4: (4c) – curvas em azul

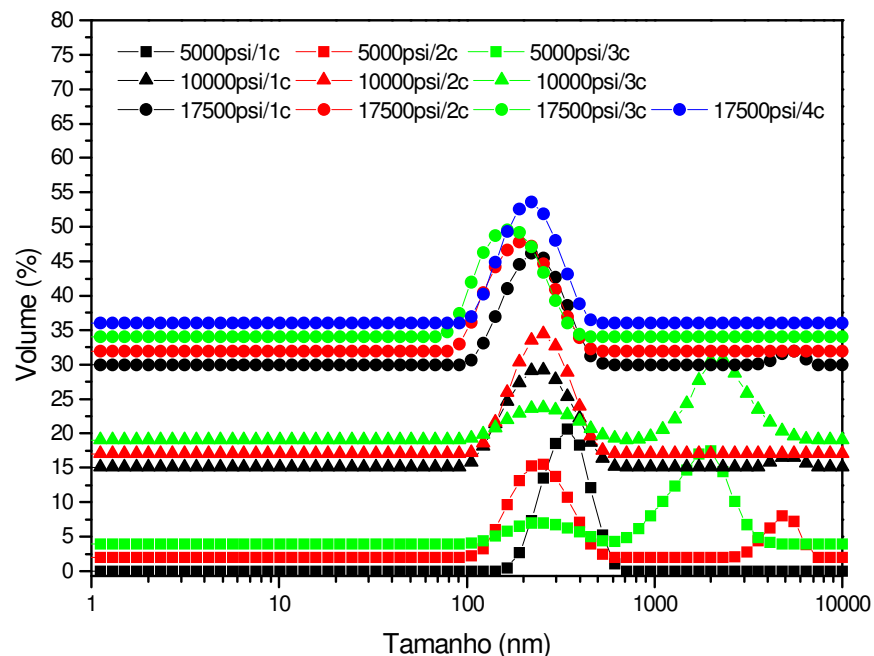


Figura 38. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões DTC/água preparadas em HAP, nas três concentrações de fase oleosa: 15% em massa. Número de ciclos 1: (1c) – curvas em preto; 2: (2c) – curvas em vermelho; 3: (3c) – curvas em verde; 4: (4c) – curvas em azul

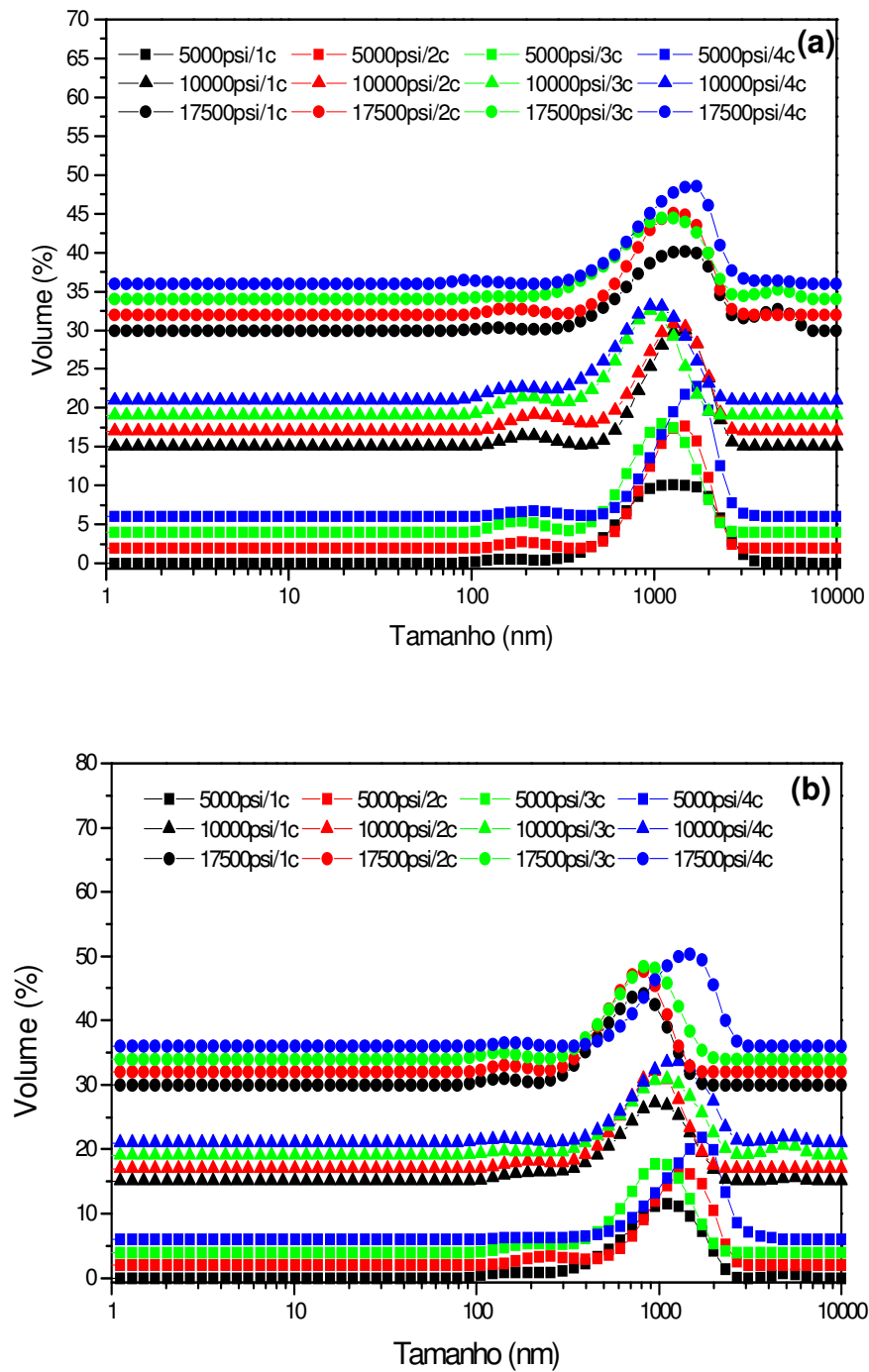


Figura 39. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água preparadas em HAP, em duas concentrações de fase oleosa: (a) 5% e (b) 10% em massa. Número de ciclos 1: (1c) – curvas em preto; 2: (2c) – curvas em vermelho; 3: (3c) – curvas em verde; 4: (4c) – curvas em azul

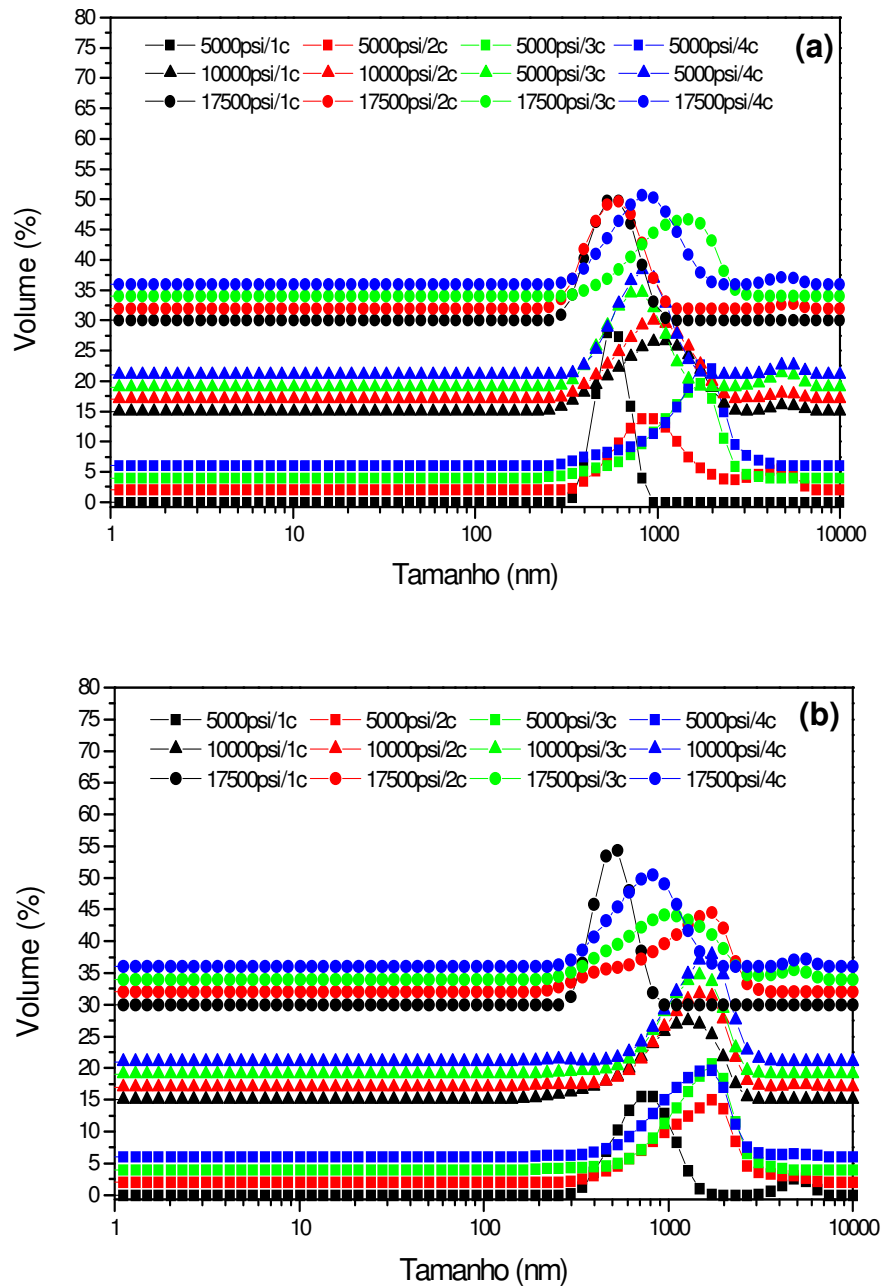


Figura 40. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões terpeno de laranja/água preparadas em HAP, em duas concentrações de fase oleosa: (a) 5% e (b) 10% em massa. Número de ciclos 1: (1c) – curvas em preto; 2: (2c) – curvas em vermelho; 3: (3c) – curvas em verde; 4: (4c) – curvas em azul

Ao término do processamento de todas as dispersões no HAP foram observadas pequenas concentrações de óleo residual no fundo do cilindro de amostra, mostrando que, devido à baixa estabilidade das emulsões formadas, estas

apresentavam uma concentração de óleo ligeiramente inferior à concentração inicial de entrada no equipamento. Este comportamento foi principalmente observado para as dispersões preparadas com os óleos essenciais na concentração de fase oleosa de 15%*m/m* e, por este motivo, não foram realizadas as análises de distribuição de tamanho de partículas destas dispersões.

Analisando-se os resultados obtidos no processamento das dispersões DTC/água (Figuras 36, 37 e 38) pode-se observar que, a mais baixa pressão (5000psi) e nas concentrações de fase oleosa de 5 e 10%*m/m*, o sistema apresentou alta dispersão de tamanhos, observada pela presença de partículas de tamanho acima de 1000nm, e um pequeno volume de partículas contendo tamanhos médios de 200nm. Com o aumento da pressão para 10000psi é observado uma melhor homogeneização destas dispersões, aumentando o volume de partículas de tamanhos menores. Por fim, no processamento à mais alta pressão (17500psi) ocorreu a formação de uma nanoemulsão com uma distribuição monomodal dos tamanhos das partículas de DTC, com tamanho médio de 200nm. Para as dispersões preparadas com 15%*m/m* de DTC (Figura 38) foi observada uma melhor homogeneização, mesmo a baixas pressões.

Com relação ao número de ciclos, observou-se que, em geral, tanto para as dispersões mais heterogêneas, quanto para as nanoemulsões obtidas, um aumento no tempo de processamento não causou uma melhora significativa na homogeneidade da emulsão gerada. Ao contrário, em alguns casos o sistema se apresentou mais instável e com maiores tamanhos de partículas (Figuras 36 a 38) em processamentos acima de três ciclos. Este comportamento está de acordo com o que já foi mostrado na literatura [34], onde um maior número de ciclos causou uma maior distribuição no tamanho das partículas, reduzindo assim sua estabilidade.

No processamento das dispersões à base de óleo de laranja (Figura 39), em nenhuma pressão empregada, houve a formação de nanoemulsões na ausência de tensoativo. Neste caso, as emulsões obtidas apresentaram tamanhos médios de partículas em torno de 1000nm e uma larga distribuição destes tamanhos (entre 300 e 3000nm). Estes tamanhos médios foram ligeiramente reduzidos quando foram utilizadas mais altas pressões. Por exemplo, nas emulsões obtidas nas

concentrações de fase oleosa de 10%*m/m*, em 17500psi, o tamanho médio das partículas passou a ser de 800nm, ao invés do valor de 1000nm, obtido em pressão de processamento de 5000psi. Além disso, este comportamento foi melhor observado também em até 3 ciclos de processamento.

As dispersões à base de terpeno de laranja (Figura 40) apresentaram comportamento semelhante ao observado na Figura 39: as emulsões obtidas nas pressões de 5000 e 10000psi apresentaram uma larga distribuição de tamanhos (entre 300 e 3000nm). No entanto, com o aumento da pressão de processamento para 17500psi, a emulsão formada apresentava-se com uma faixa de tamanho de partículas menor (compreendida entre 300 e 1000nm) e tamanho médio de 500nm, nos menores números de ciclos. As emulsões obtidas em maiores tempos de processamento apresentaram uma maior quantidade de óleo residual, ou seja, uma maior separação de fases.

De uma forma geral, todas as emulsões formadas com os três tipos de fase oleosa (DTC, óleo de laranja e terpeno de laranja) apresentaram rápida separação de fases ao final do processamento no HAP, ou seja, nenhum sistema apresentou estabilidade.

Os resultados obtidos comprovam que é possível produzir nanoemulsões na ausência do tensoativo no HAP, como no caso das nanoemulsões formadas à base de DTC. Porém, neste caso, para que a nanoemulsão formada apresente estabilidade, é necessário o uso de tensoativos não-iônicos, por exemplo, para promover a estabilização estérica deste sistema. Além disso, a redução da tensão interfacial o/a pode auxiliar na obtenção de partículas dispersas de menores tamanhos.

Neste estudo foi também observado que as emulsões à base de DTC, o qual é menos solúvel na fase aquosa ($HLB < 6,4$), foram as que apresentaram o menor tamanho de partículas e a menor dispersão de tamanhos. Em contrapartida, as emulsões contendo partículas de maiores tamanhos foram àquelas preparadas com óleo de laranja, cujo valor de HLB é 8,7 (item 5.2.2). Este comportamento pode ser atribuído à menor interação do óleo DTC com a água causar a redução na área

interfacial, facilitando a formação de gotas nesta emulsão, tendo em vista a maior contração das fases existente nesta interface.

5.5. PREPARAÇÃO DAS EMULSÕES O/A EM PRESENÇA DO TENSOATIVO

Na formação de nanoemulsões empregando a emulsificação de alta energia, o tensoativo é utilizado para que ocorra uma melhor homogeneização entre o óleo e água e a emulsão permaneça estável por um longo período de tempo. Para isso, eles promovem a redução nas tensões interfaciais o/a e, no caso dos tensoativos não-iônicos, promovem a estabilização estérica da fase dispersa. Assim, os processos de desestabilização naturais que ocorrem em emulsões (maturação de Ostwald e coalescência) são retardados.

Nesta Dissertação, foram preparadas emulsões o/a em presença dos tensoativos comerciais puros, à base de éteres laurílicos etoxilados e éteres oléicos etoxilados, os quais apresentam seus valores de HLB definidos na faixa de 6 a 17 (Tabela 5, mostrada anteriormente no item 4.1) e, também, contendo suas misturas.

A caracterização das emulsões o/a obtidas foi realizada em analisador de tamanho de partículas, sendo todas as análises realizadas em triplicata. Portanto, nos gráficos obtidos, são apresentadas as curvas médias de distribuição de tamanho de partículas das emulsões, com as respectivas barras de erro.

5.5.1. Emulsões preparadas utilizando os tensoativos puros

As emulsões o/a foram preparadas em presença dos tensoativos comerciais puros utilizando para seu processamento as pressões baixa, média e alta (5000, 10000 e 17500psi) e os maiores tempos (número de ciclos iguais a 2, 3 e/ou 4). A concentração de fase oleosa foi constante em todos os sistemas e igual a 14%*m/m*, visando a produção de emulsões em concentrações mais altas de fase dispersa.

Inicialmente, foram preparadas emulsões óleo de laranja/água utilizando os tensoativos que apresentam em suas estruturas a mesma cadeia apolar (lauril) e diferentes teores de EO (Unitol L60, Unitol L100 e Unitol L230). A concentração de tensoativo utilizada neste preparo foi de 10%*m/m*, na qual todos os sistemas apresentam baixos valores de tensão interfacial, como mostrado na Tabela 11, do item 5.2.3.

Não foi possível preparar emulsões utilizando o tensoativo Unitol L20 puro devido a sua difícil solubilização em água, por conter a menor cadeia polar (composta por duas unidades de EO) em sua estrutura.

As Figuras 41 a 43 mostram os gráficos obtidos de distribuição de tamanho de partículas das emulsões óleo de laranja/água contendo os tensoativos Unitol L60, Unitol L100 e Unitol L230, respectivamente. A partir destes resultados pode ser observado que a formação de nanoemulsões com distribuição de tamanho monomodal (com uma única faixa de tamanho de partículas, compreendida entre 10 e 60nm) foi obtida apenas ao ser utilizado o tensoativo Unitol L60 (Figura 41), a qual foi independente da pressão utilizada no processamento. As emulsões óleo de laranja/água formadas com os tensoativos Unitol L100 e Unitol L230 (Figuras 42 e 43, respectivamente) apresentaram distribuições de tamanho de partícula heterogêneas. Além disso, os maiores tamanhos de partículas de fase dispersa foram obtidos para as emulsões preparadas com o tensoativo Unitol L230 (Figura 43).

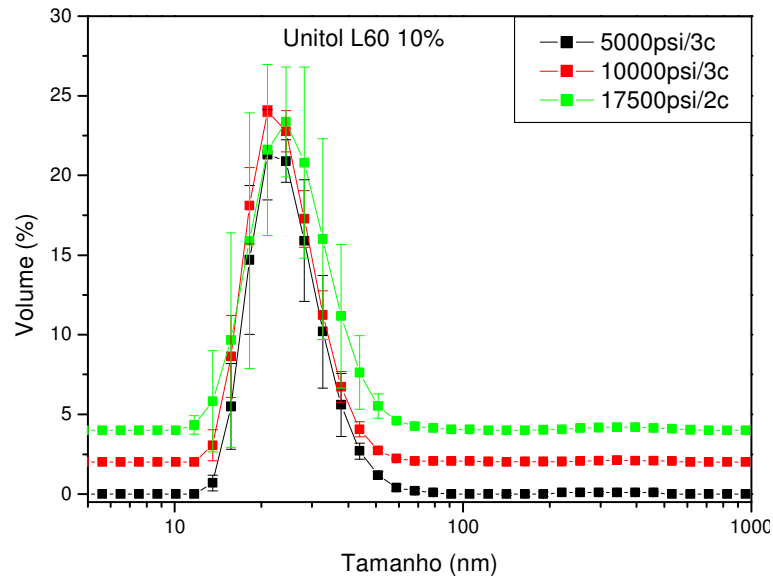


Figura 41. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, preparadas em HAP, nas três diferentes pressões (5000, 10000, 17500psi), utilizando-se o tensoativo Unitol L60, na concentração de 10% m/m.

Número de ciclos igual a 3

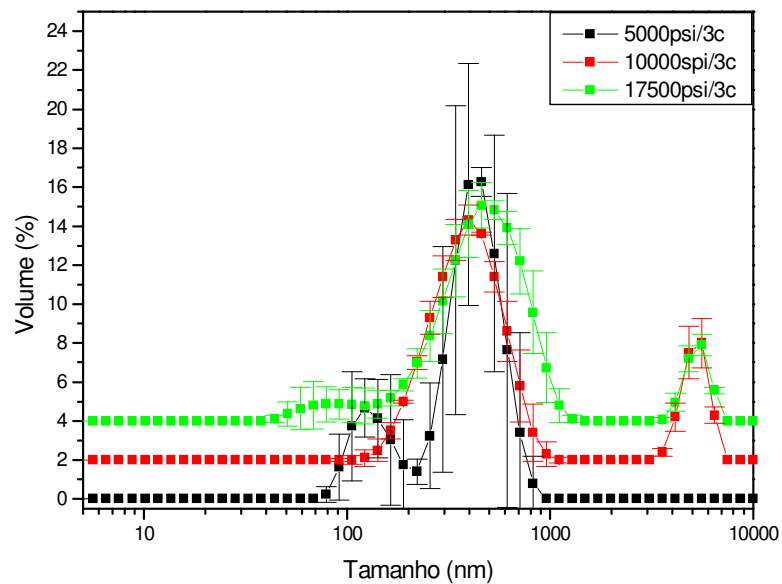


Figura 42. Distribuição do tamanho das partículas das nanoemulsões à base de óleo de laranja preparadas em HAP, nas três diferentes pressões (5000, 10000, 17500psi), utilizando-se Unitol L100 em concentrações de 10% m/m. Número de ciclos igual a 3

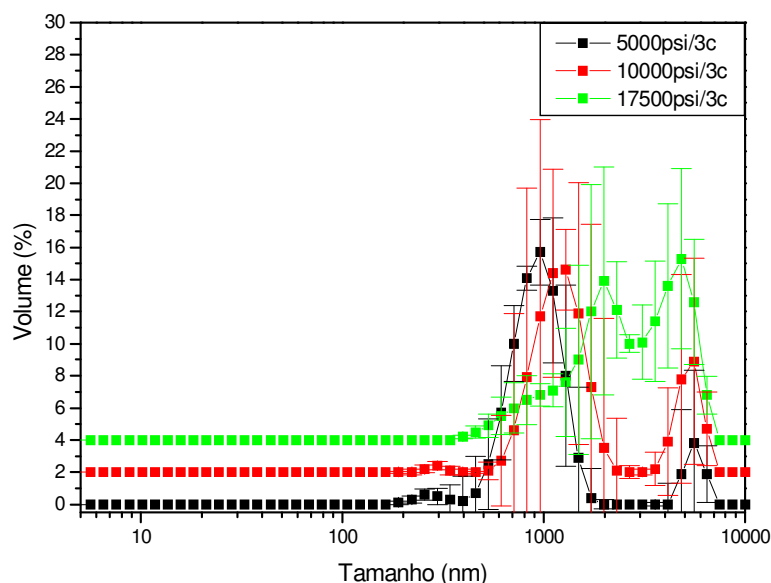


Figura 43. Distribuição do tamanho das partículas das nanoemulsões à base de óleo de laranja preparadas em HAP, nas três diferentes pressões (5000, 10000, 17500psi), utilizando-se Unitol L230 em concentrações de 10%*m/m*. Número de ciclos igual a 3

Os resultados obtidos podem ser explicados com base nos valores das tensões interfaciais óleo de laranja/água (Tabela 11, do item 5.2.3): o menor valor de tensão interfacial deste sistema foi obtido em presença do tensoativo Unitol L60, o qual propiciou a formação de uma nanoemulsão. Por outro lado, o tensoativo Unitol L230, por conter em sua estrutura uma cadeia maior de EO, não causa uma redução no valor da tensão interfacial suficiente para a obtenção de sistemas contendo partículas dispersas de tamanhos reduzidos.

Estes resultados estão em concordância com aqueles obtidos na literatura [54], nos quais foram mostrados que nanoemulsões são obtidas quando preparadas por métodos de alta energia, contendo tensoativos em uma faixa de HLB ideal compreendida entre 10 e 12. Os tensoativos utilizados neste estudo apresentam valores de HLB dentro e acima desta faixa, como mostrado na Tabela 5, item 4.1: Unitol L60 (11,5), Unitol L100 (13,9) e Unitol L230 (16,9), sendo as nanoemulsões obtidas somente em presença do tensoativo Unitol L60.

Emulsões DTC/água foram preparadas em presença do tensoativo Unitol L60, também na concentração de 10%*m/m* (Figura 44). Este sistema foi selecionado devido à melhor eficiência apresentada por este composto na produção de nanoemulsões óleo de laranja/água. Os resultados obtidos mostraram a formação de sistemas heterogêneos, com alta dispersão de tamanhos. Foi observada a formação de partículas de tamanhos reduzidos, na faixa das nanoemulsões (abaixo de 100nm) e, também, um grande volume de partículas de tamanhos em torno de 1000nm. Este comportamento novamente pode ser baseado na tensão interfacial DTC/água, em presença do tensoativo Unitol L60, a qual apresentou valores ligeiramente superiores (1,3mN/m) àqueles obtidos em presença deste tensoativo nos sistemas óleo de laranja/água (<1mN/m) (Tabela 11, do item 5.2.3).

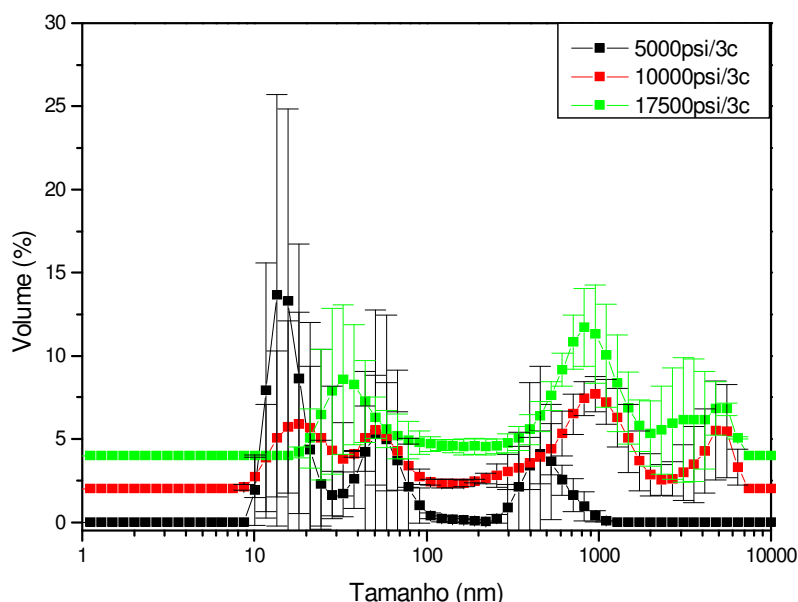


Figura 44. Distribuição do tamanho das partículas das nanoemulsões à base de DTC preparadas em HAP, nas três diferentes pressões (5000, 10000, 17500psi), utilizando-se Unitol L60 em concentrações de 10%*m/m*. Número de ciclos igual a 3

Emulsões utilizando-se o tensoativo Unitol O100 em sua formulação foram também preparadas. Este tensoativo apresenta como parte apolar uma cadeia hidrocarbônica contendo 18 átomos de carbono e como parte polar cadeias contendo 10 unidades de EO e seu valor de HLB (12,4) encontra-se próximo ao limite máximo da faixa ideal para a produção de nanoemulsões (10 a 12). As Figuras 45 a 53 mostram os gráficos de distribuição de tamanho de partículas obtidos para

as emulsões à base de DTC, óleo de laranja e terpeno de laranja, respectivamente, nas concentrações de tensoativo de 8, 10 e 12%*m/m*.

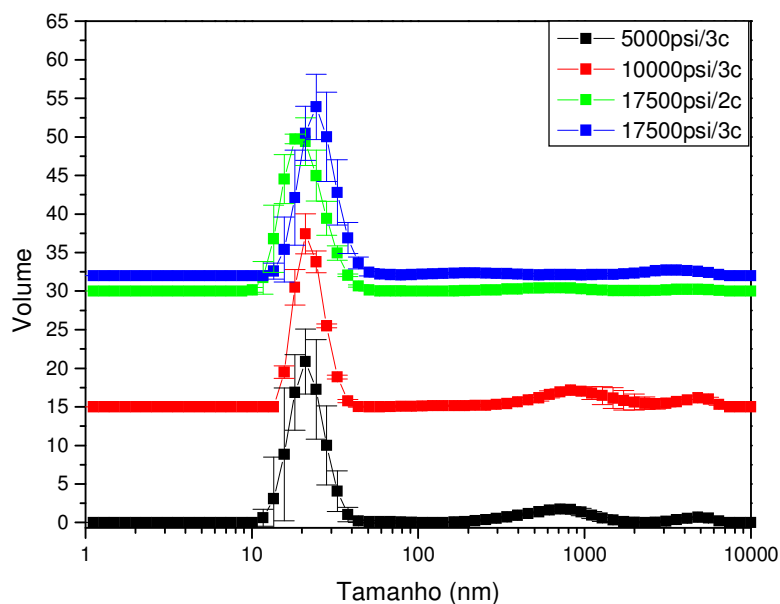


Figura 45. Distribuição do tamanho das partículas das nanoemulsões à base de DTC preparadas em HAP, nas três diferentes pressões (5000, 10000 e 17500psi), utilizando-se Unitol O100 na concentração de 8%*m/m*. O número de ciclos foi variado em cada pressão utilizada.

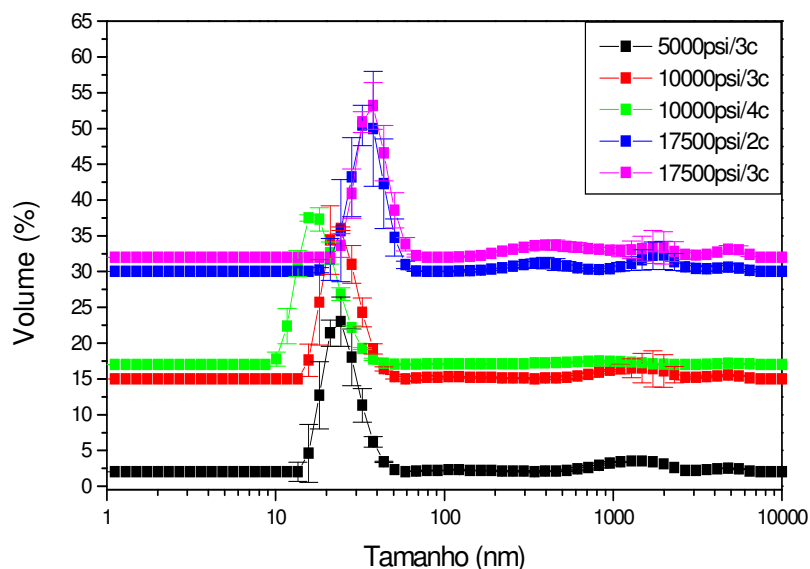


Figura 46. Distribuição do tamanho das partículas das nanoemulsões à base de DTC preparadas em HAP, nas três diferentes pressões (5000, 10000 e 17500psi), utilizando-se Unitol O100 na concentração de 10%*m/m*. O número de ciclos foi variado em cada pressão utilizada.

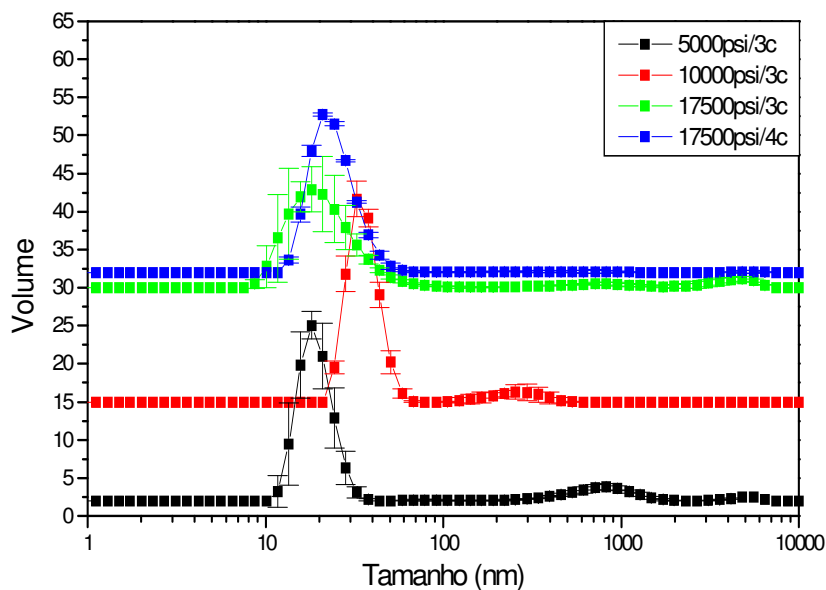


Figura 47. Distribuição do tamanho das partículas das nanoemulsões à base de DTC preparadas em HAP, nas três diferentes pressões (5000, 10000 e 17500psi), utilizando-se Unitol O100 na concentração de 12%*m/m*. O número de ciclos foi variado em cada pressão utilizada

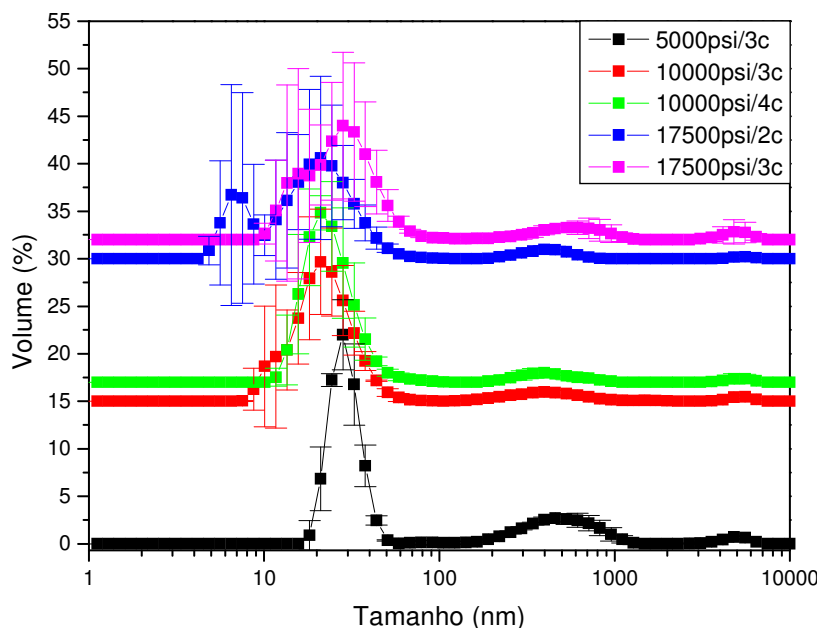


Figura 48. Distribuição do tamanho das partículas das nanoemulsões à base de óleo de laranja preparadas em HAP, nas três diferentes pressões (5000, 10000 e 17500psi), utilizando-se Unitol O100 na concentração de 8%*m/m*. O número de ciclos foi variado em cada pressão utilizada

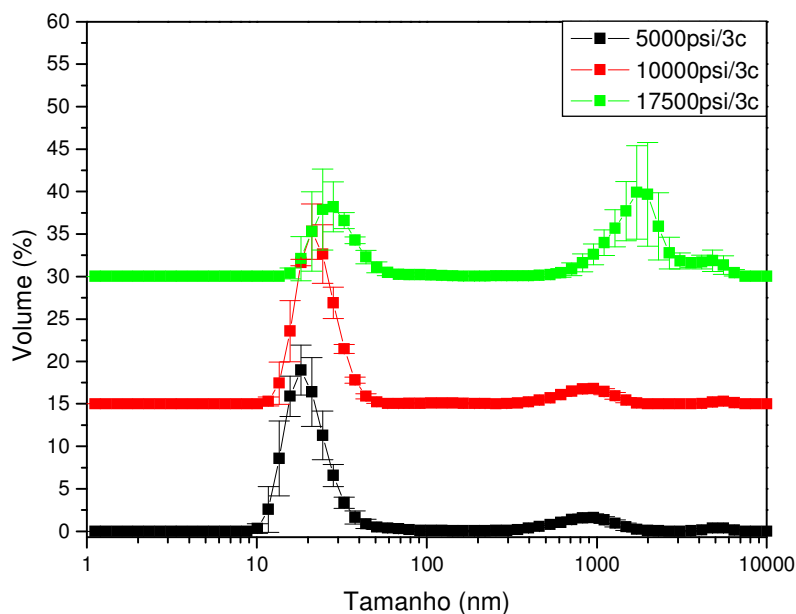


Figura 49. Distribuição do tamanho das partículas das nanoemulsões à base de óleo de laranja preparadas em HAP, nas três diferentes pressões (5000, 10000 e 17500psi), utilizando-se Unitol O100 na concentração de 10%*m/m*. Número de ciclos igual a 3

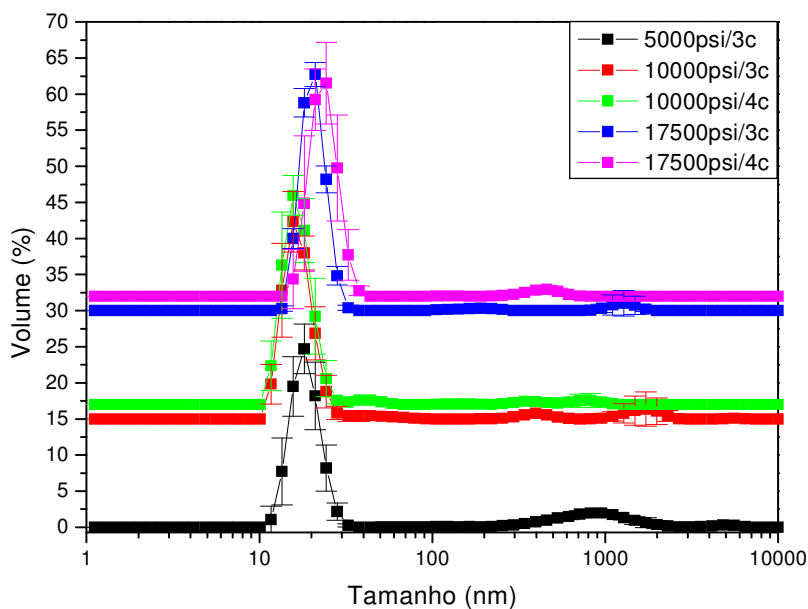


Figura 50. Distribuição de tamanho de partículas das nanoemulsões à base de óleo de laranja preparadas em HAP, nas três diferentes pressões, utilizando-se Unitol O100 na concentração de 12%*m/m*. O número de ciclos foi variado em cada pressão utilizada

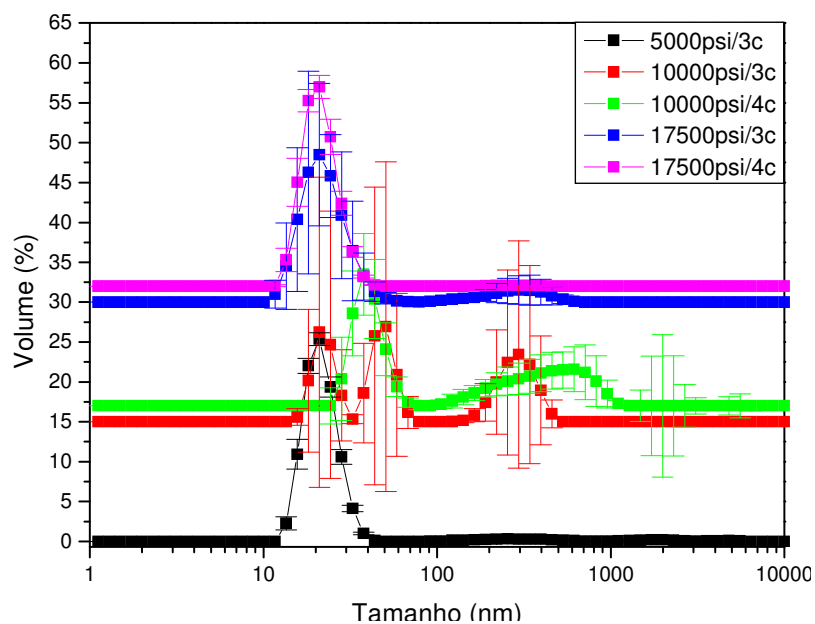


Figura 51. Distribuição de tamanho de partículas das nanoemulsões à base de terpeno de laranja preparadas em HAP, nas três diferentes pressões, utilizando-se Unitol O100 na concentração de 8%*m/m*. O número de ciclos foi variado em cada pressão utilizada

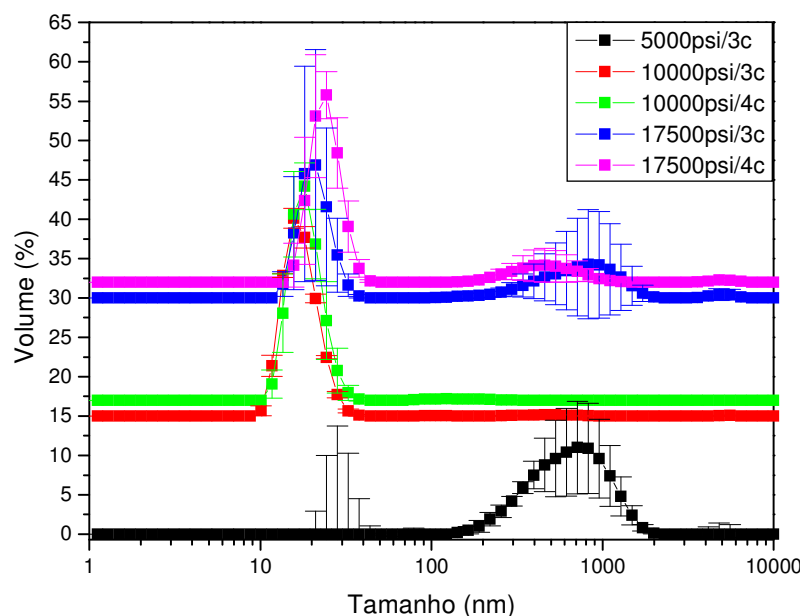


Figura 52. Distribuição de tamanho de partículas das nanoemulsões à base de terpeno de laranja preparadas em HAP, nas três diferentes pressões, utilizando-se Unitol O100 na concentração de 10%*m/m*. O número de ciclos foi variado em cada pressão utilizada

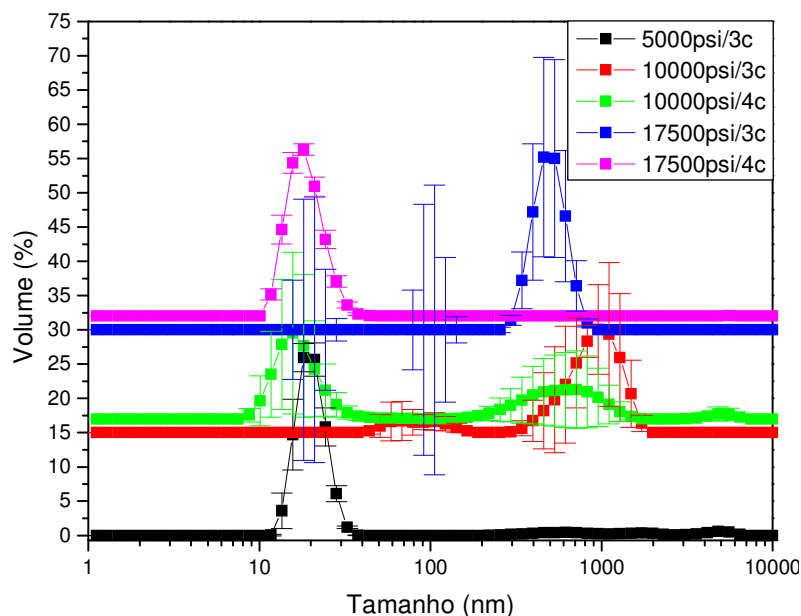


Figura 53. Distribuição de tamanho de partículas das nanoemulsões à base de terpeno de laranja preparadas em HAP, nas três diferentes pressões, utilizando-se Unitol O100 na concentração de 12%*m/m*. O número de ciclos foi variado em cada pressão utilizada

Os resultados apresentados nas Figuras 45, 46 e 47 mostram que foram obtidas nanoemulsões DTC/água, com distribuição estreita de tamanho e na faixa compreendida entre 10 e 60nm, nas três concentrações utilizadas de tensoativo. Porém, em todos os casos, foram observados pequenos volumes de partículas maiores presentes nas emulsões.

Comportamento semelhante foi observado para as emulsões preparadas com óleo de laranja (Figuras 48, 49 e 50), as quais também apresentaram reduzidos tamanhos de fase dispersa (na faixa compreendida entre 10 e 60nm), porém heterogêneas.

Os valores de tensão interfacial destes sistemas (DTC e óleo de laranja/água) em presença do tensoativo Unitol O100 (Tabela 11, item 5.2.3) foram baixos (1,2 e 1,3mN/m), à exceção do sistema óleo de laranja/água, com o tensoativo na concentração de 8%*m/m*, a qual teve seu valor medido em 1,6mN/m. Ao observar o comportamento das curvas obtidas para estes sistemas (Figura 48) pode ser observado que houve uma maior distribuição dos tamanhos das partículas, na faixa

menor de tamanho. Estes resultados confirmam que um ligeiro aumento no valor de tensão interfacial o/a causa uma maior heterogeneidade nos tamanhos das partículas dispersas.

A influência do tamanho da cadeia da parte polar do tensoativo na obtenção de nanoemulsões pode ser avaliada por meio dos resultados mostrados nas Figuras 44 e 45. Os tensoativos utilizados no preparo destas emulsões DTC/água (Unitol L60 e Unitol O100), reduziram a tensão interfacial destes sistemas de 30,1mN/m para 1,3mN/m (Tabela 11, item 5.2.3). Porém os sistemas processados em presença do tensoativo de maior cadeia polar (Unitol O100), apresentaram maior homogeneidade (Figura 45). Este fato pode ser atribuído à maior cadeia polar presente neste tensoativo, a qual, quando adsorvida às gotículas de DTC dispersas na água, causam um maior impedimento estérico, mantendo mais estáveis as gotas formadas de menor tamanho.

Nanoemulsões também foram obtidas à base de terpeno de laranja (Figuras 51, 52 e 53). Porém, estes sistemas se mostraram mais difíceis de serem processados, apresentando uma separação de fases muito rápida. Com a adição do tensoativo Unitol O100 a tensão interfacial dos sistemas terpeno de laranja/água foi reduzida para valores em torno de 2,2mN/m, os quais não foram tão baixos quanto àqueles obtidos para os sistemas à base de DTC e óleo de laranja. Daí a menor estabilidade destes sistemas.

Assim, as curvas obtidas apresentaram maiores barras de erro e resultados mais variados: partículas de menores tamanhos e de distribuição estreita foram obtidas nas concentrações de tensoativo Unitol O100 de 8% e 12% m/m, nas pressões de 5000 e 17500psi. Na concentração de tensoativo de 10% m/m os mesmos resultados foram obtidos somente ao utilizar a pressão de 10000psi.

5.5.2. Emulsões o/a preparadas utilizando misturas de tensoativos

Com o objetivo de produzir nanoemulsões contendo menores tamanhos de partículas e de distribuição mais estreita foram utilizadas, no preparo destes

sistemas, misturas de tensoativos com diferentes valores de HLB. As condições de preparo no HAP (pressão e número de ciclos) foram mantidas, assim como as fases oleosas utilizadas (DTC, óleo de laranja e terpeno de laranja) e sua concentração (14%*m/m*).

As misturas de tensoativos utilizadas foram Unitol L100/Unitol L20 e Unitol L230/Unitol L20. Cada tensoativo nesta mistura apresenta uma atividade principal, observada nos resultados obtidos anteriormente. A redução de tensão interfacial o/a é mais efetiva em presença do tensoativo Unitol L20 e o impedimento estérico, para evitar a coalescência das gotas dispersas, é melhor alcançado com os tensoativos Unitol L100 e Unitol L230.

5.5.2.1. Emulsões DTC/água

Para a produção das emulsões à base de DTC utilizou-se, inicialmente, misturas dos tensoativos Unitol L100 e Unitol L20, nas concentrações de 8 e 10% *m/m*. Foram preparadas também emulsões utilizando as misturas Unitol L230 e Unitol L20, na concentração de 10%*m/m*. Em ambos os casos foram variados os valores de HLB das misturas dentro da faixa que se considera a ideal para a obtenção de nanoemulsões: entre 10 e 12.

As Figuras 54 a 56 mostram os gráficos de distribuição de tamanho de partículas das nanoemulsões preparadas em HAP, utilizando as misturas de tensoativos Unitol L100 e Unitol L20. Por meio destes resultados foi observado que nanoemulsões com tamanhos reduzidos e de distribuição mais estreita foram produzidas em presença das misturas de tensoativos com valores de HLB 11 e 12, na concentração de 10%*m/m*. Como vimos anteriormente no item 5.4, nos sistemas DTC/água, gotas de tamanhos reduzidos são mais facilmente produzidas, quando processados em HAP. Nas misturas de HLB 11 e 12, nas mais altas concentrações, as micelas mistas formadas pelos tensoativos Unitol L100/Unitol L20 já estariam promovendo uma redução na tensão interfacial do sistema suficiente para auxiliar na produção de nanoemulsões contendo partículas de menores tamanhos. Além disso, o tensoativo mais hidrófilo está em maior concentração, o qual estaria promovendo melhor a estabilidade estérica das gotas dispersas.

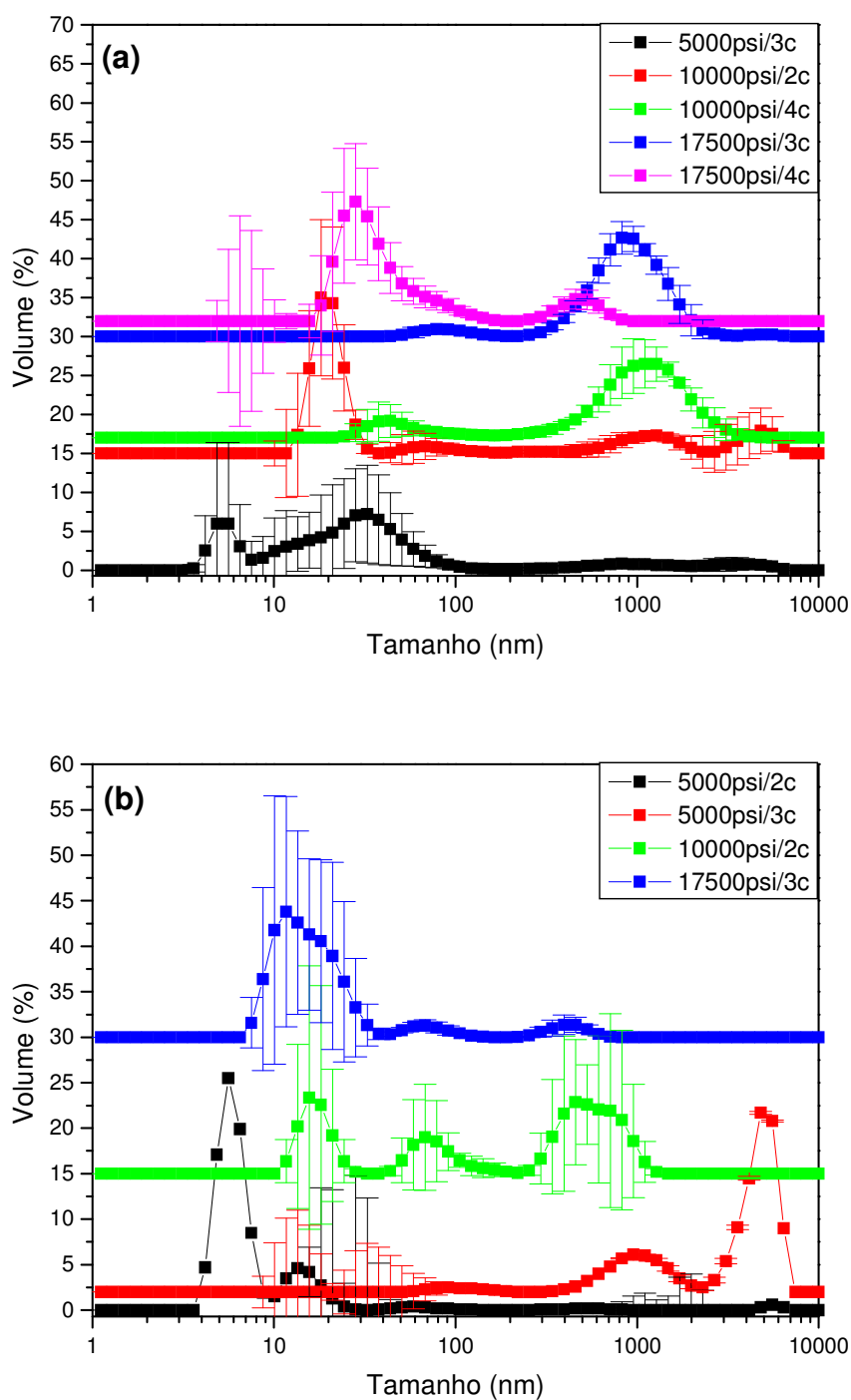


Figura 54. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões DTC/água preparadas em HAP, nas três diferentes pressões, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20, com valor de HLB 10, nas concentrações de: (a) 8% e (b) 10% m/m. O número de ciclos foi variado entre 2 e 4

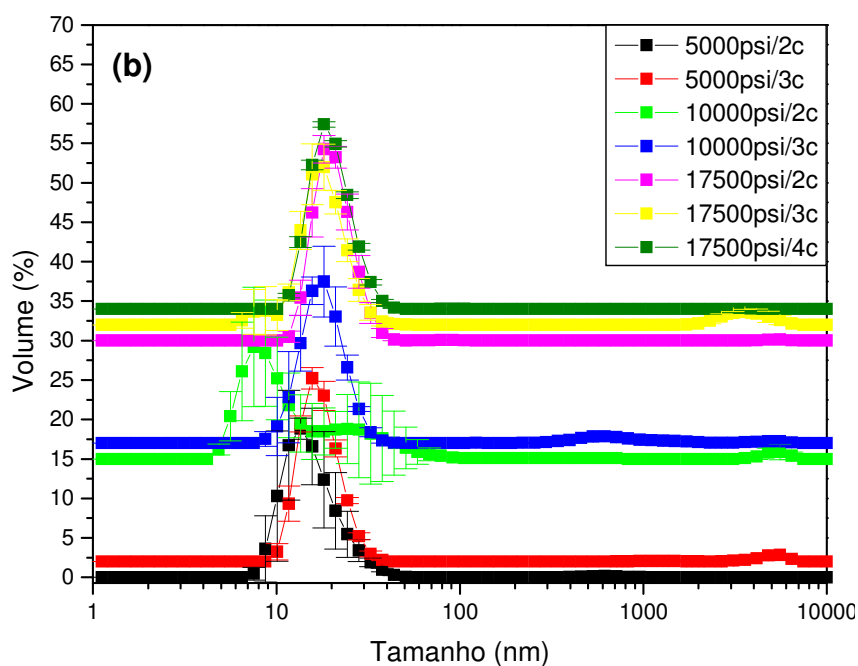
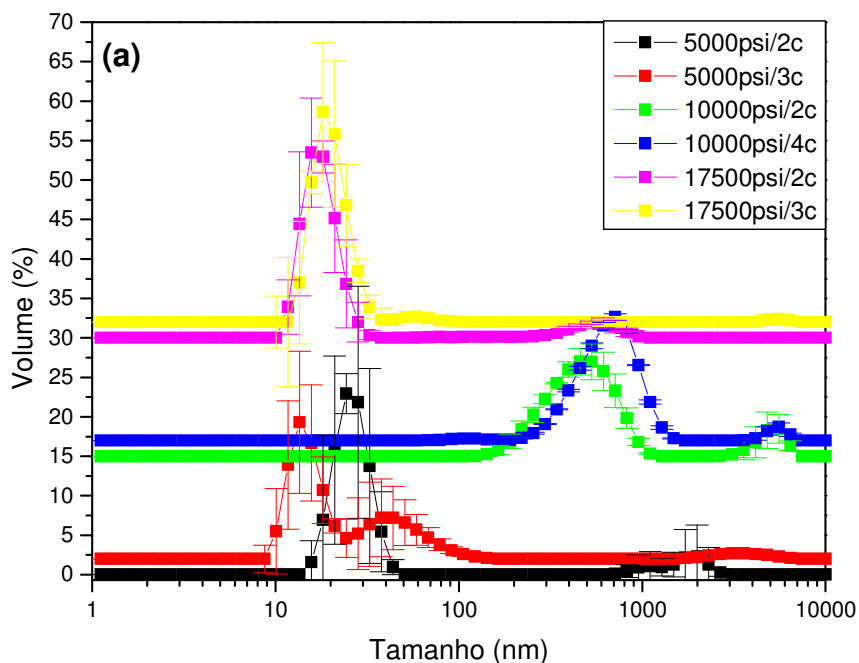


Figura 55. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões DTC/água preparadas em HAP, nas três diferentes pressões, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20, com valor de HLB 11, nas concentrações de: (a) 8% e (b) 10% m/m. O número de ciclos foi variado entre 2 e 4

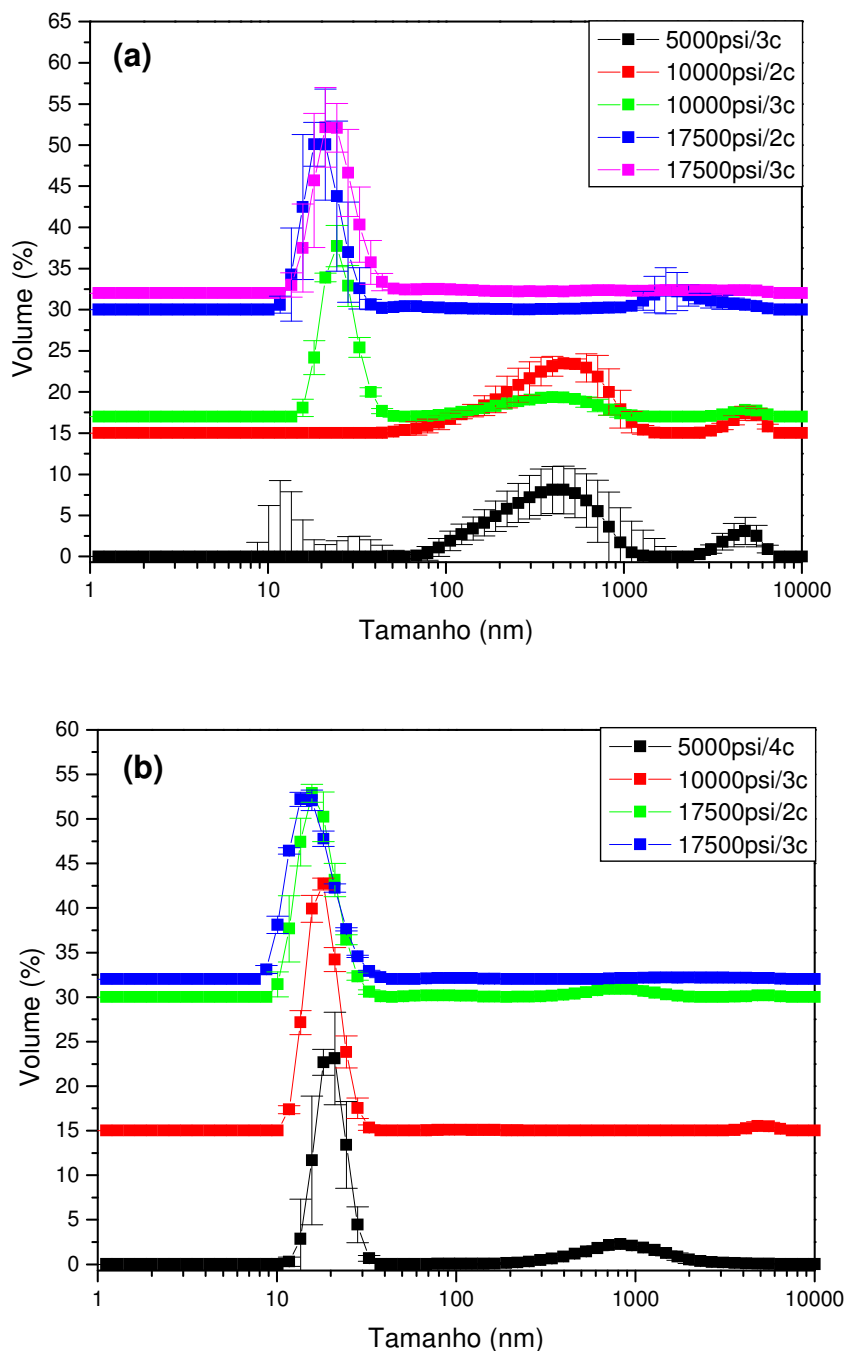


Figura 56. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões DTC/água preparadas em HAP, nas três diferentes pressões, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20, com valor de HLB 12, nas concentrações de: (a) 8% e (b) 10% m/m. O número de ciclos foi variado entre 2 e 4

As Figuras 57 a 60 mostram os gráficos de distribuição de tamanho de partículas das emulsões DTC/água, utilizando as misturas de tensoativo Unitol L230/L20, na concentração de 10%*m/m*, com valores de HLB compreendidos entre 9 e 12, respectivamente. Analisando-se os resultados obtidos pode ser observado que todos os sistemas apresentaram larga distribuição de tamanhos e pouca estabilidade. Este fato pode ser atribuído à menor redução da tensão interfacial DTC/água em presença destas misturas (Tabela 12, item 5.2.3).

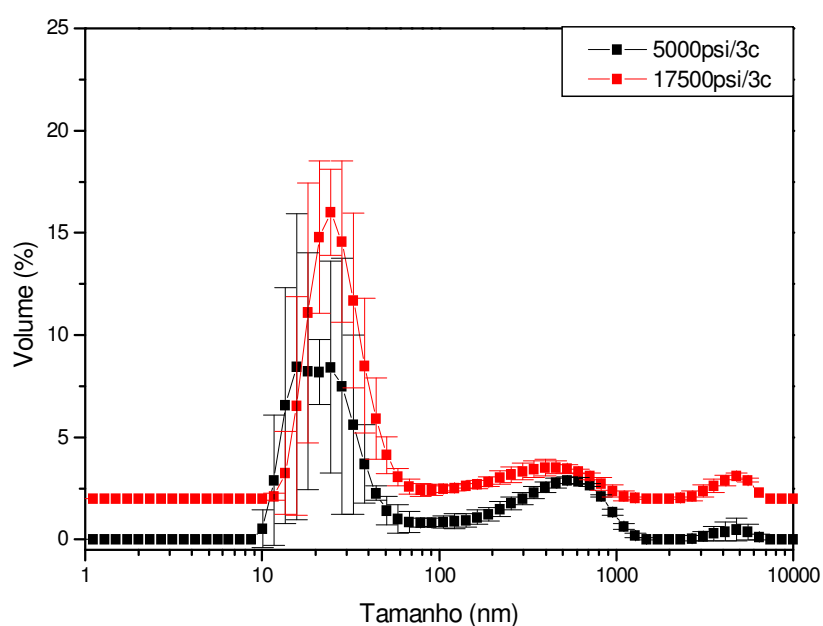


Figura 57. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões DTC/água preparadas em HAP, em duas diferentes pressões, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L230/Unitol L20, com valor de HLB 9, na concentração de 10%*m/m*. Número de ciclos igual a 3

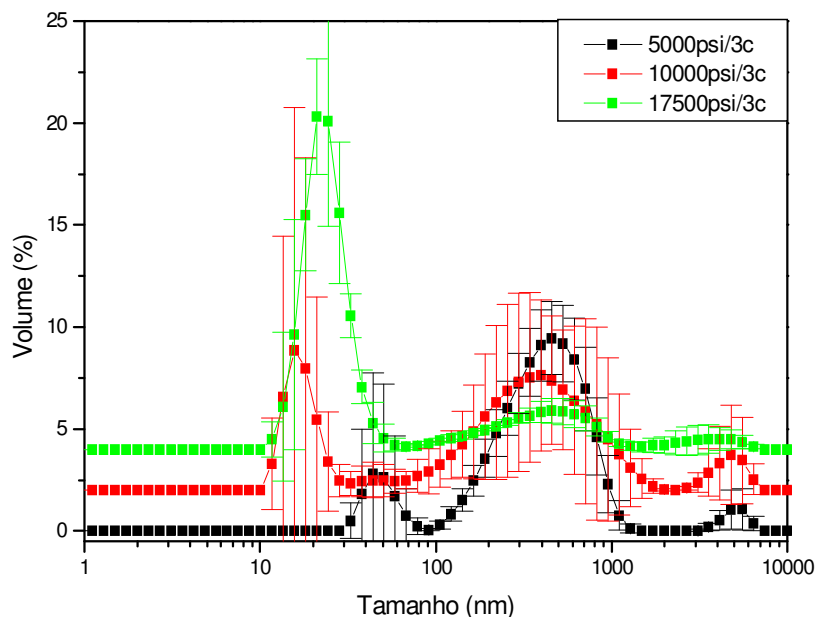


Figura 58. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões DTC/água preparadas em HAP, em diferentes pressões, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L230/Unitol L20, com valor de HLB 10, na concentração de 10%*m/m*. Número de ciclos igual a 3

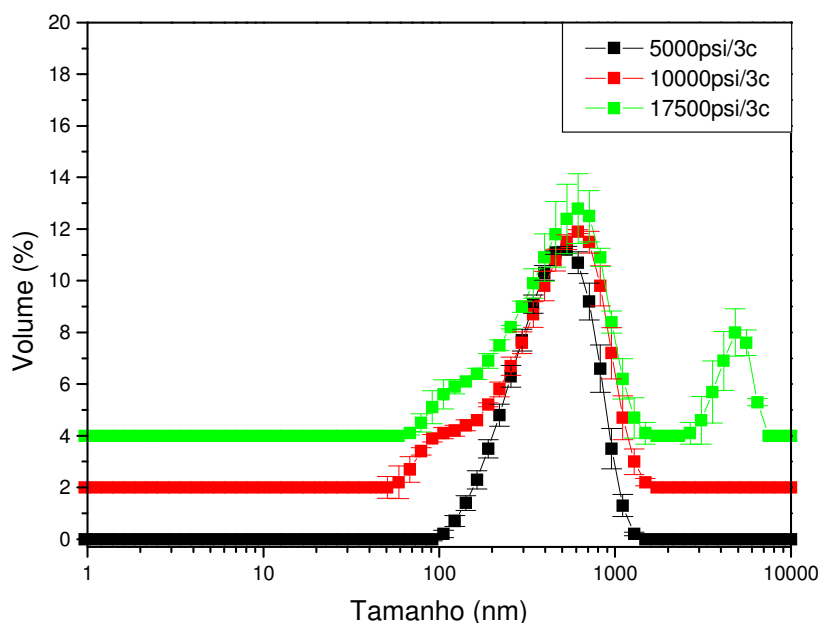


Figura 59. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões DTC/água preparadas em HAP, em diferentes pressões, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L230/Unitol L20, com valor de HLB 11, na concentração de 10%*m/m*. Número de ciclos igual a 3

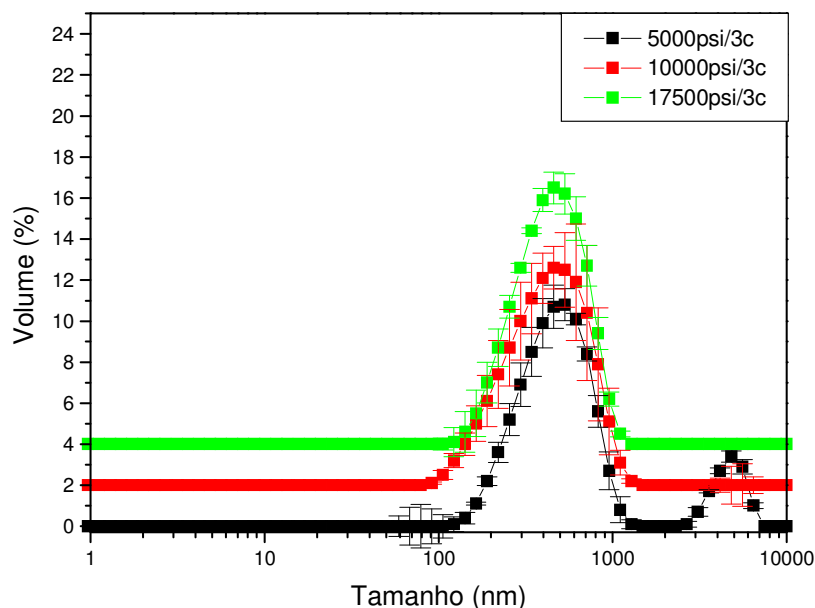


Figura 60. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões DTC/água preparadas em HAP, em diferentes pressões, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L230/Unitol L20, com valor de HLB 12, na concentração de 10%*m/m*. Número de ciclos igual a 3

Analisando-se os resultados obtidos para as misturas L230/L20 foi observado que a menor faixa de tamanhos de partículas foi obtida em HLB 9 (compreendida entre 10 e 60nm) (Figura 57), porém a emulsão também apresenta um volume considerável de partículas de maiores tamanhos. Nestas misturas, a quantidade de tensoativo mais hidrófobo (L20) nas micelas mistas formadas no seio da solução aquosa é maior, sendo por este motivo, a maior redução no tamanho das partículas.

Para que se mantenha o comportamento observado anteriormente, foi necessário o emprego da mais alta pressão nos sistemas contendo estas misturas de valor de HLB 10 (Figura 58). Devido à menor quantidade de tensoativo mais hidrófobo, os tamanhos de fase dispersa estariam maiores.

Este comportamento pode ser confirmado nas curvas de distribuição de tamanho obtidas para as misturas de HLB 11 e 12 (Figuras 59 e 60). Ambas apresentaram emulsões DTC/água contendo gotas dispersas de tamanhos médios em torno de 500nm.

Com base nestes resultados foi mostrado que no preparo das misturas de HLB dentro da faixa que é considerada ideal no preparo de nanoemulsões (10 a 12), quando foi usado como tensoativo mais hidrófilo aquele que apresenta a cadeia polar de menor tamanho (Unitol L100), os valores de tensão interfacial do sistema foram menores e foram produzidos sistemas contendo partículas de menores tamanhos.

5.5.2.2. Emulsões óleo de laranja/água

Emulsões óleo de laranja/água foram também obtidas utilizando-se as mesmas misturas de tensoativos: Unitol L100/Unitol L20, nas concentrações de 8 e 10% em massa e com valores de HLB 10, 11 e 12 (Figuras 61 a 63, respectivamente) e misturas Unitol L230/Unitol L20, com valores de HLB na faixa de 9 a 12 (Figuras 64 a 67, respectivamente).

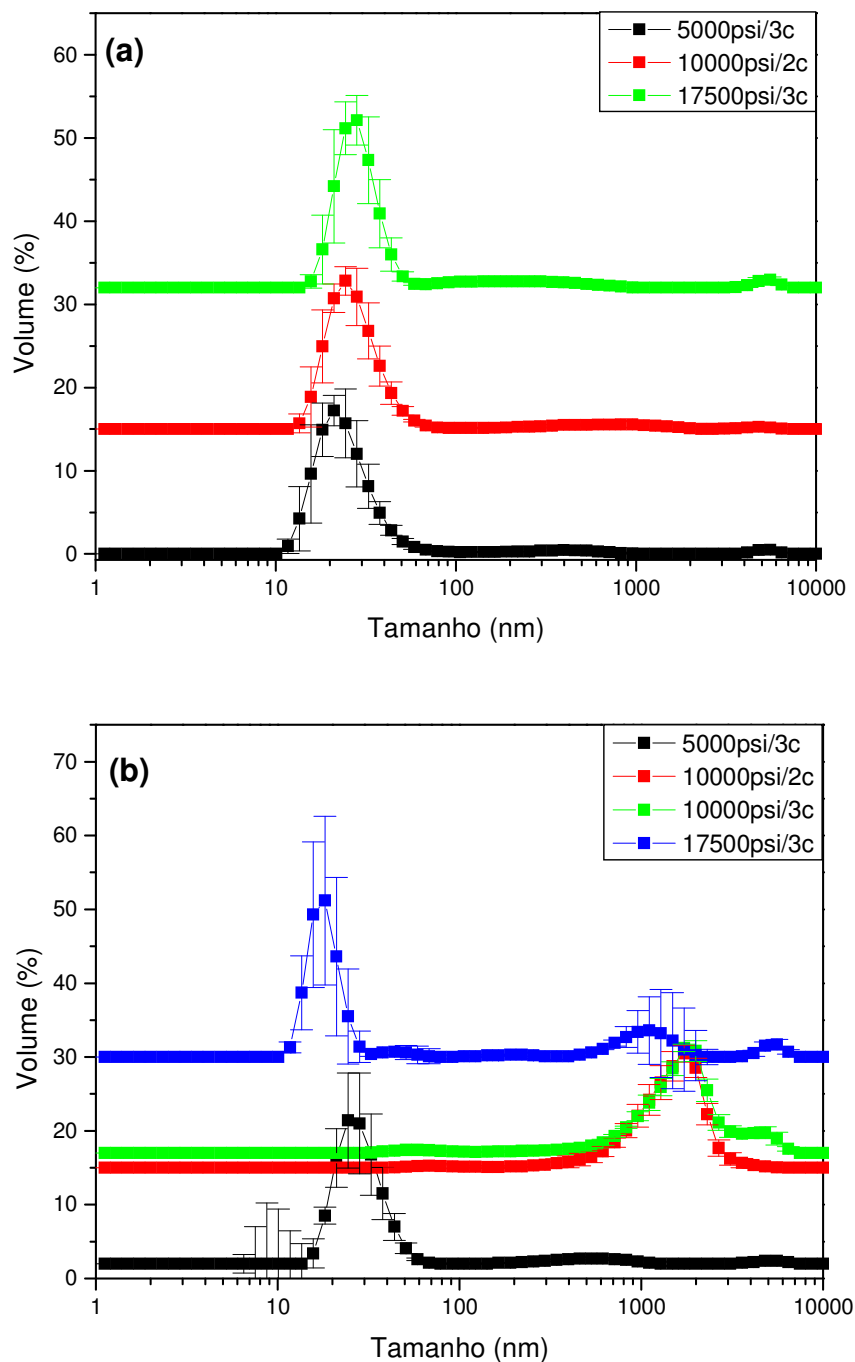


Figura 61. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água preparadas em HAP, nas três diferentes pressões, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 10, nas concentrações de (a) 8% e (b) 10% m/m. Números de ciclos iguais a 2 e 3

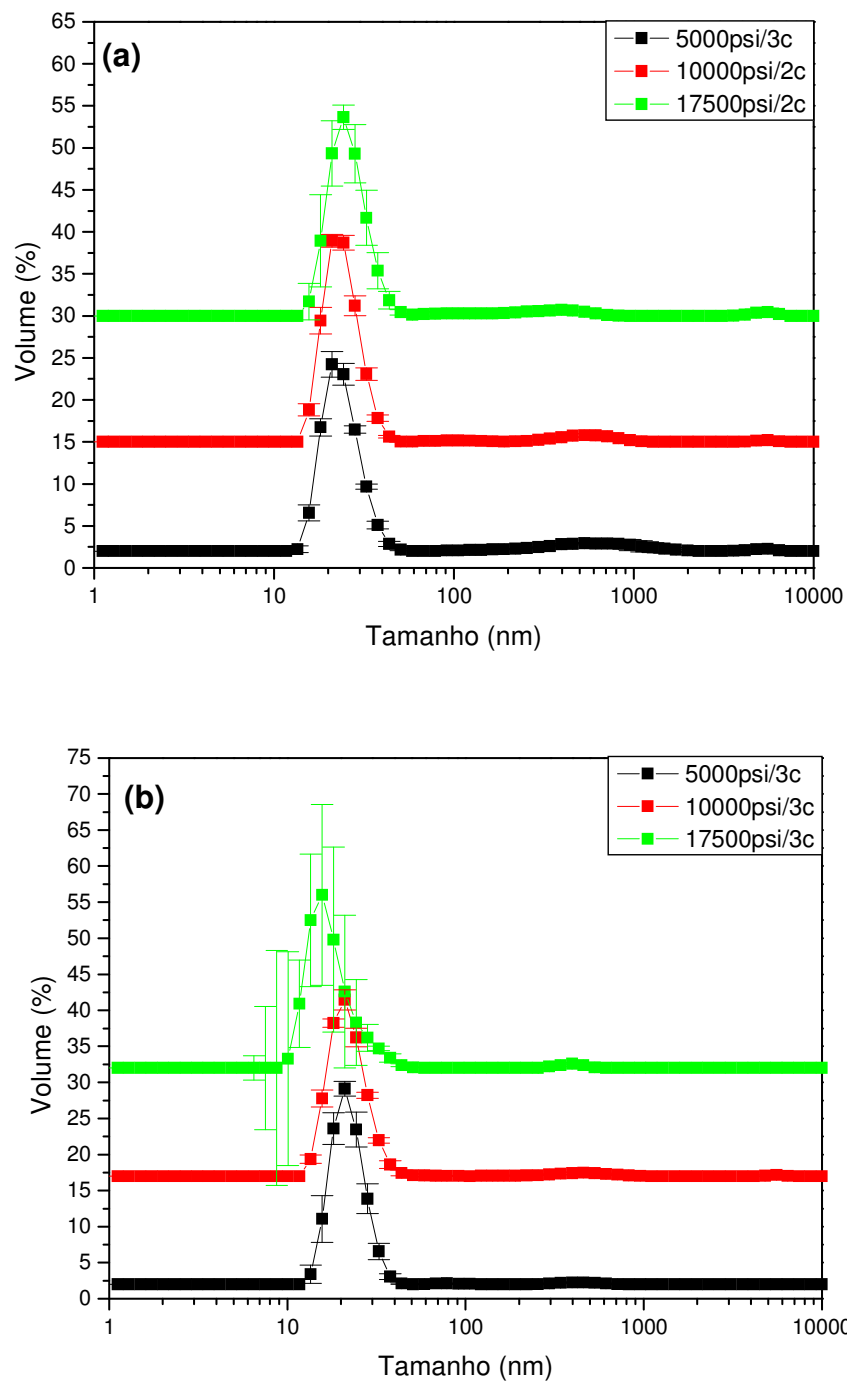


Figura 62. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água preparadas em HAP, nas três diferentes pressões, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20, com valor de HLB 11, nas concentrações de (a) 8% e (b) 10% m/m. Números de ciclos iguais a 2 e 3

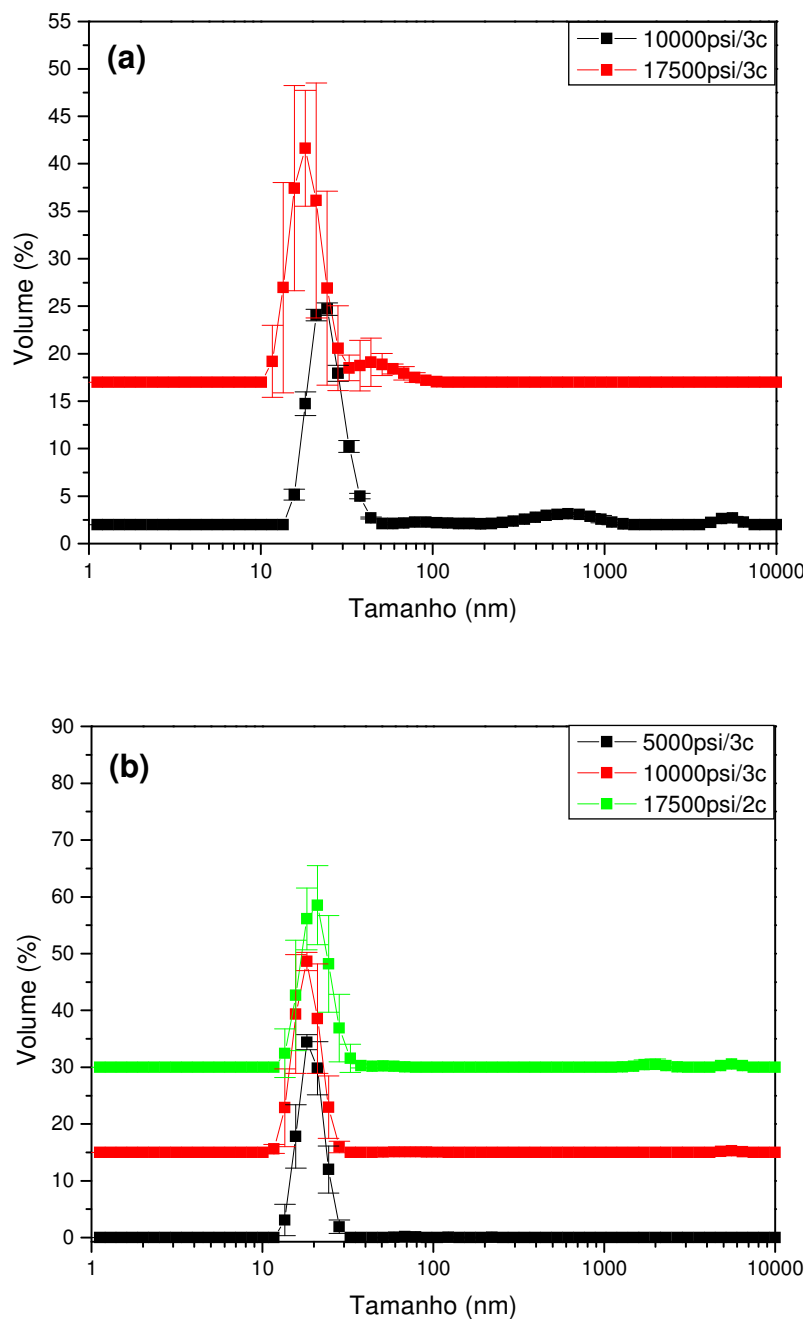


Figura 63. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água preparadas em HAP, nas três diferentes pressões, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 12, nas concentrações de (a) 8% e (b) 10% m/m. Números de ciclos iguais a 2 e 3

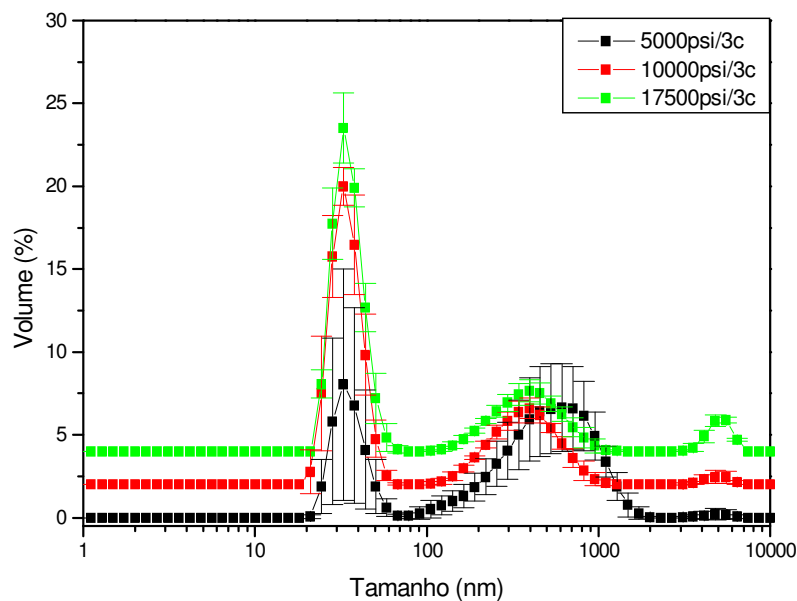


Figura 64. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água preparadas em HAP, nas três diferentes pressões, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L230/Unitol L20, de HLB 9, na concentração de 10%*m/m*. Número de ciclos igual a 3

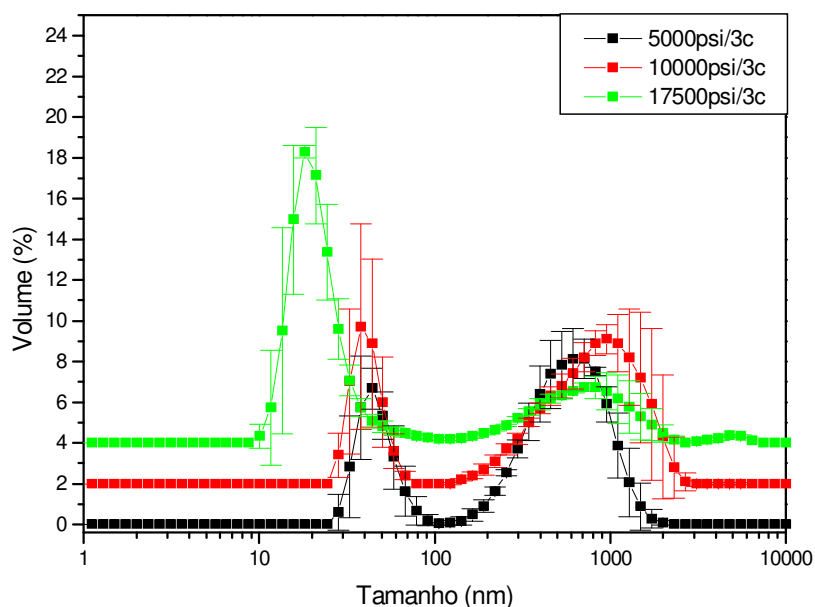


Figura 65. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água preparadas em HAP, nas três diferentes pressões, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L230/Unitol L20, de HLB 10, na concentração de 10%*m/m*. Número de ciclos igual a 3

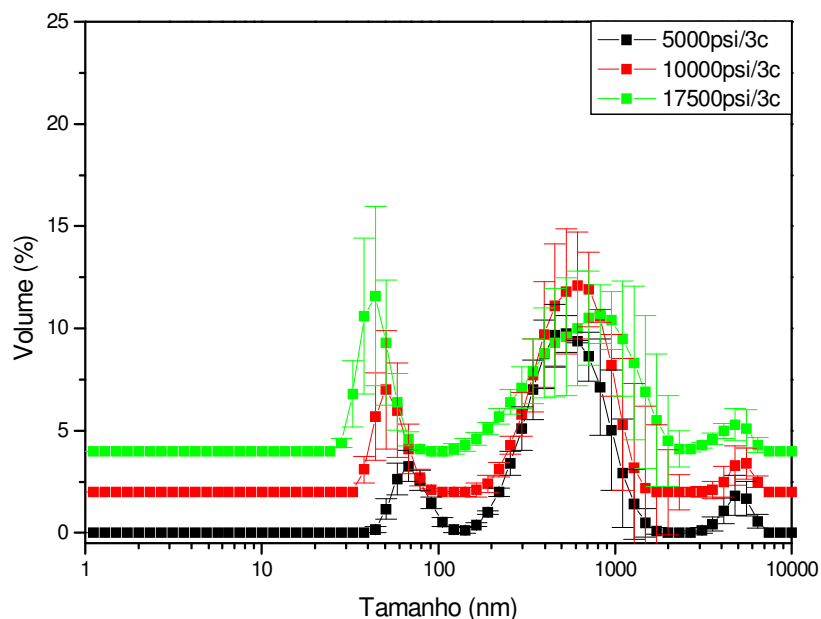


Figura 66. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água preparadas em HAP, nas três diferentes pressões, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L230/Unitol L20, de HLB 11, na concentração de 10% m/m. Número de ciclos igual a 3

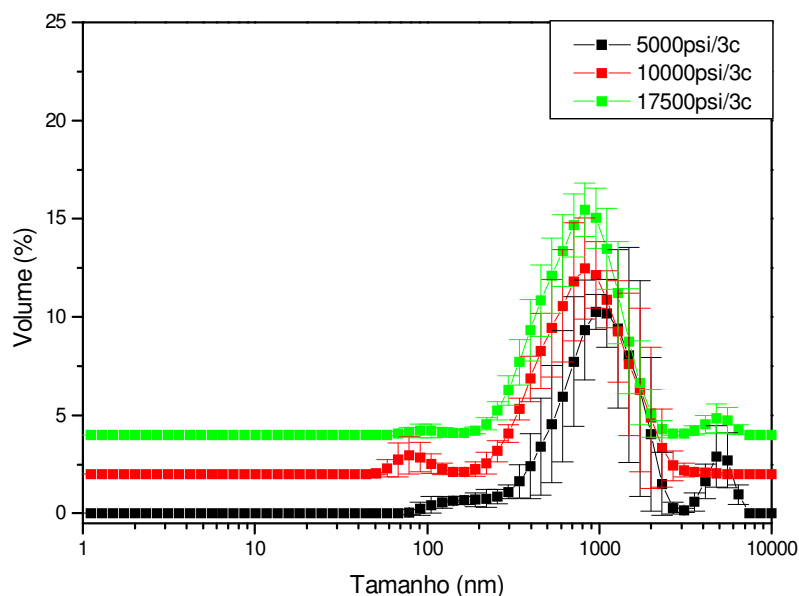


Figura 67. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água preparadas em HAP, nas três diferentes pressões, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L230/Unitol L20, de HLB 12, na concentração de 10% m/m. Número de ciclos igual a 3

Nas Figuras 61 a 63 pode ser observado que foram obtidas nanoemulsões para todos os sistemas preparados, com os menores tamanhos e distribuição de tamanhos de partículas. Neste caso, estas nanoemulsões foram produzidas mesmo em baixas pressões, devido às menores tensões interfaciais observadas nestes sistemas (Tabela 12, item 5.2.3). Além disso, foi observado o mesmo comportamento já apresentado anteriormente para as emulsões à base de DTC: em valores de HLB 12, na concentração de mistura L100/L20 de 10% em massa (Figura 63b), as emulsões óleo de laranja/água apresentaram distribuição estreita de tamanhos e em uma menor faixa (entre 15 e 28nm), confirmando a hipótese já levantada anteriormente.

Da mesma forma, como já observado para as emulsões DTC/água, as emulsões produzidas em presença das misturas L230/L20 (Figuras 64 a 67) também apresentaram uma maior volume de partículas menores, quando foi utilizado teor maior do tensoativo hidrófobo no preparo da mistura (HLB 9 -Figura 64). Com a redução neste teor, o volume destas partículas menores dispersas no meio aquoso também é reduzido, até que, no valor de HLB=12, este volume é mínimo, quando comparado à grande quantidade de partículas de tamanhos maiores (tamanhos médios em torno de 900nm).

5.5.2.3. Emulsões terpeno de laranja/água

Emulsões terpeno de laranja/água foram preparados somente com as misturas de tensoativos Unitol L100/Unitol L20, nas concentrações de 8 e 10% em massa e com valores de HLB 10 a 12 (Figuras 68 a 70). As misturas L230/L20 não foram usadas nestes sistemas, tendo em vista os resultados anteriores, os quais mostraram que nanoemulsões foram obtidas somente em presença das misturas contendo o tensoativo hidrófilo de menor cadeia polar (Unitol L100).

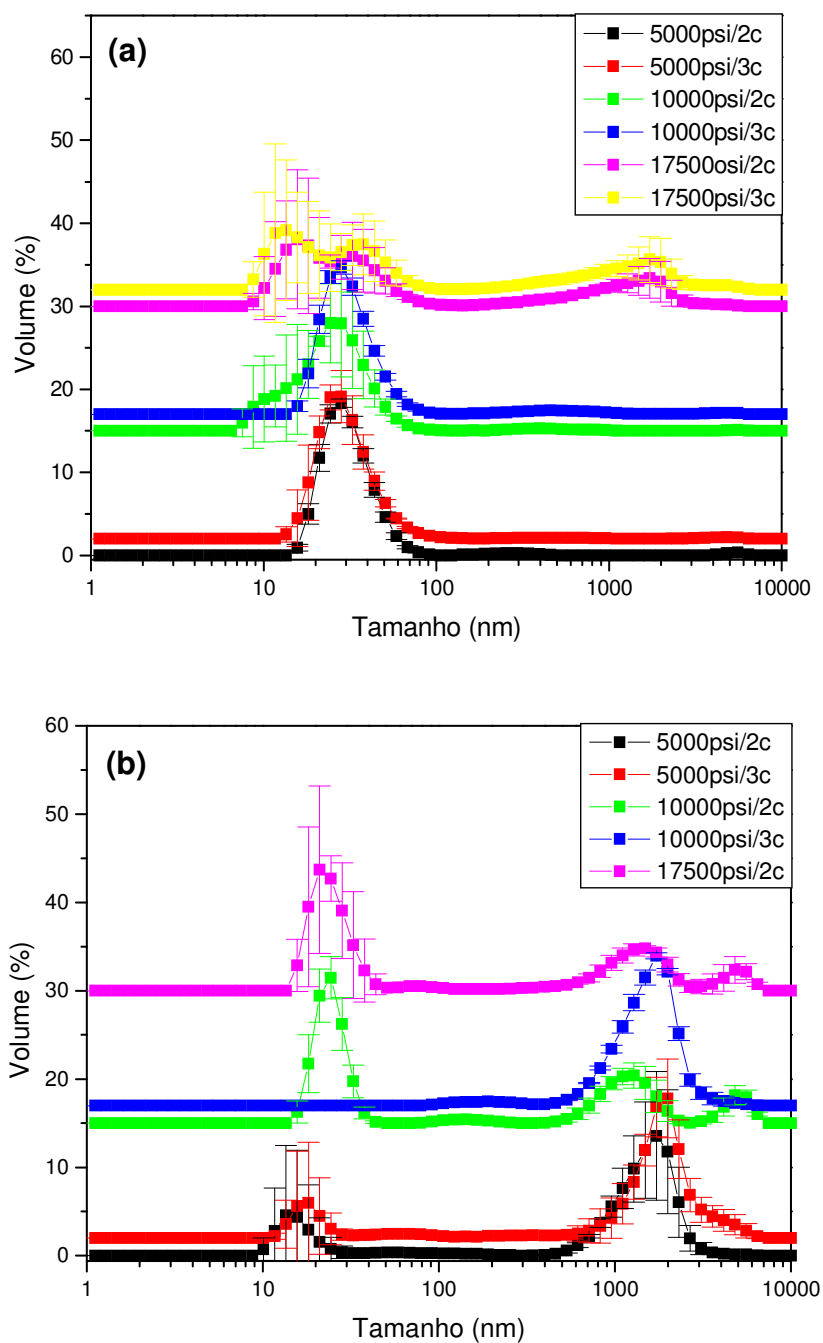


Figura 68. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões terpeno de laranja/água preparadas em HAP, nas três diferentes pressões, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 10, nas concentrações de (a) 8% e (b) 10% m/m. Números de ciclos iguais a 2 e 3

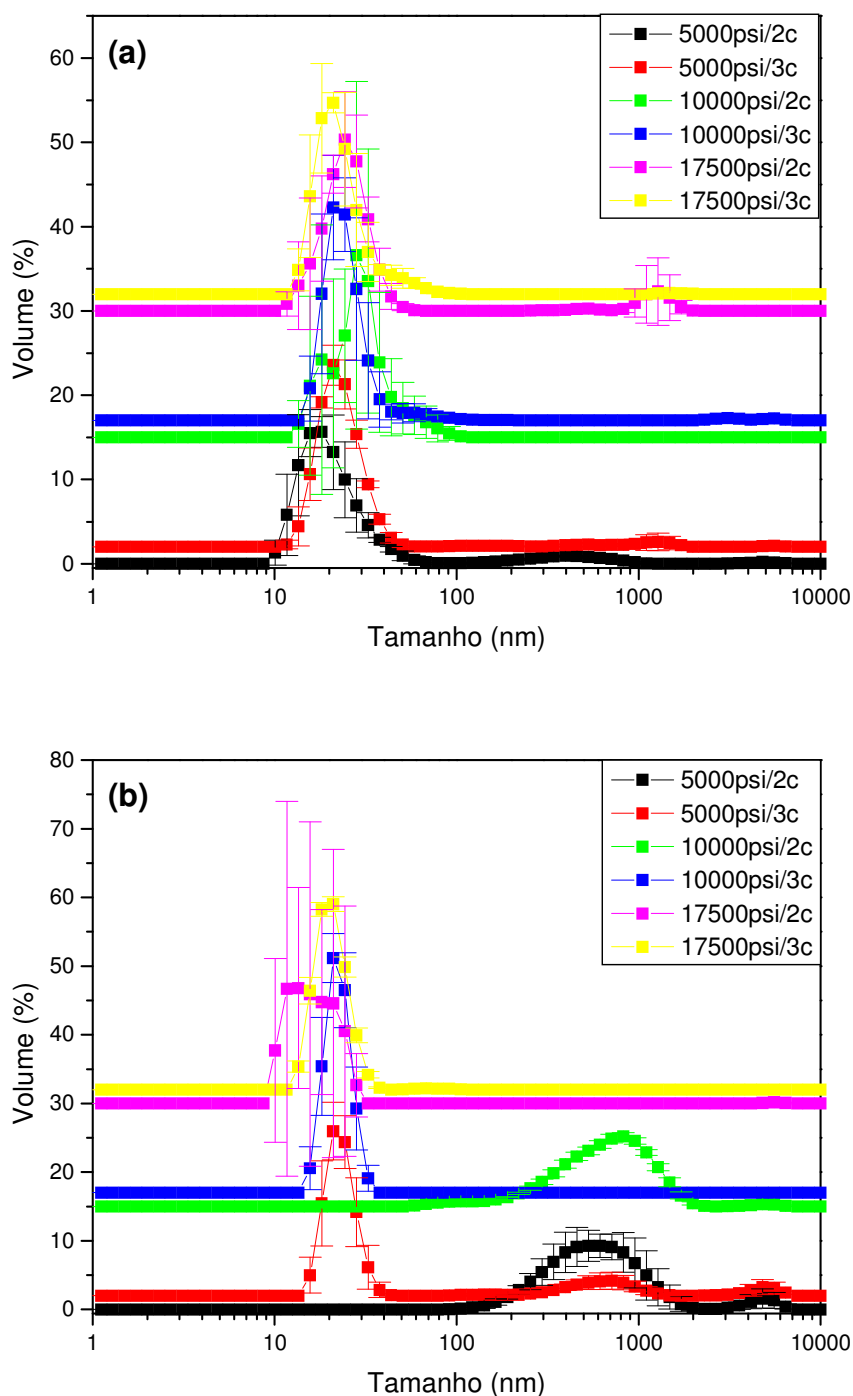


Figura 69. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões terpeno de laranja/água preparadas em HAP, nas três diferentes pressões, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 11, nas concentrações de (a) 8% e (b) 10% m/m. Números de ciclos iguais a 2 e 3

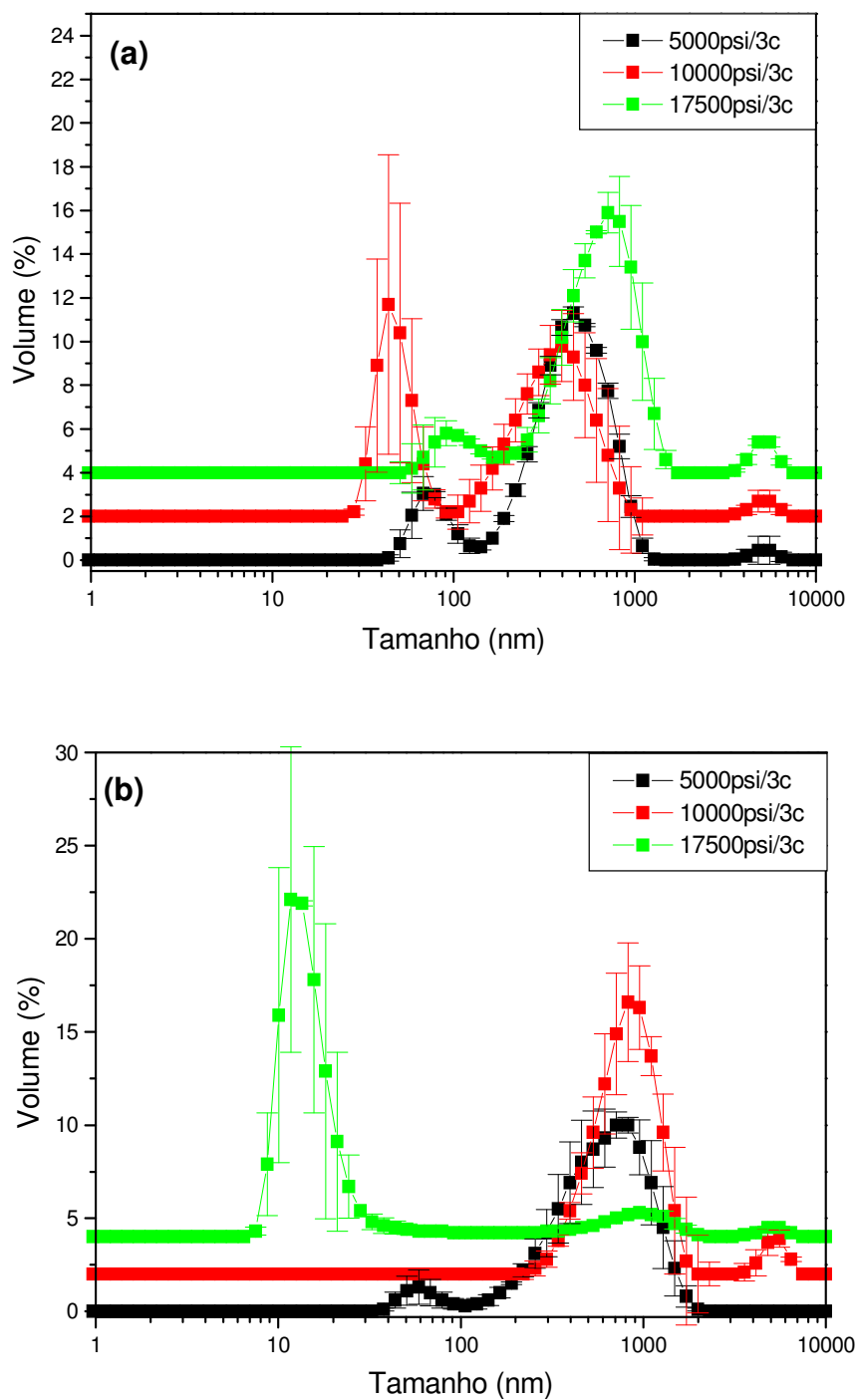


Figura 70. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões terpeno de laranja/água preparadas em HAP, nas três diferentes pressões, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 12, nas concentrações de (a) 8% e (b) 10% m/m. Número de ciclos igual a 3

As emulsões terpeno de laranja/água apresentaram os maiores tamanhos e sistemas mais heterogêneos em presença das misturas de tensoativos de HLB 12 (Figura 70). Nesta mistura, o tensoativo que está em menor quantidade é o tensoativo mais hidrófobo, o qual estaria contribuindo para a redução na tensão interfacial do sistema. Neste caso, a separação de fases destes sistemas foi observada rapidamente, mostrando que esta já pode estar ocorrendo também durante o processamento da amostra. Como este sistema apresenta uma alta instabilidade e de difícil processamento, como mostrado no item 5.4, se faz necessário uma maior redução da tensão interfacial para que sejam formadas gotículas de tamanhos menores e mais homogêneos.

5.6. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DAS EMULSÕES O/A

A estabilidade de todas as emulsões o/a obtidas foi avaliada quanto à distribuição de tamanho das gotas formadas em função do tempo de preparo. Alguns sistemas foram também analisados em microscópio óptico, a fim de ser verificado visualmente a sua distribuição de tamanho e a desestabilização destas emulsões.

5.6.1. Análise de distribuição de tamanho das partículas

A avaliação da estabilidade foi realizada analisando-se inicialmente a distribuição de tamanhos das partículas dispersas da emulsão tão logo ela tenha sido processada no HAP (tempo zero). Então, a emulsão foi deixada em repouso e novas análises foram realizadas de tempos em tempos, até a observação da separação de fases destes sistemas.

Estas análises foram realizadas somente para as emulsões que apresentaram uma distribuição homogênea e estreita de tamanho das partículas formadas. As demais emulsões, por apresentarem mais larga distribuição nestes tamanhos, perderam sua estabilidade rapidamente e, por vezes, em tempos muito curtos, antes mesmo do menor tempo avaliado (de 1 hora).

5.6.1.1. Estabilidade das emulsões DTC/água

As emulsões DTC/água somente apresentaram estabilidade ao ser adicionada a estas emulsões a mistura de tensoativos Unitol L100/Unitol L20, na concentração de 10% em massa e nos valores de HLB iguais a 11 e 12. Este resultado já era esperado, tendo em vista a menor distribuição no tamanho das partículas apresentada por estas emulsões (Figuras 56 a e b). A Figura 71 apresenta os resultados obtidos na pressão de 17500psi e números de ciclos iguais a 2 e 3 apenas para as emulsões de HLB=12. Pode-se observar que estes sistemas desestabilizaram com apenas 3 horas de repouso. Para as emulsões preparadas com valores de HLB=11, a separação de fases foi observada em tempos próximos à 1 hora.

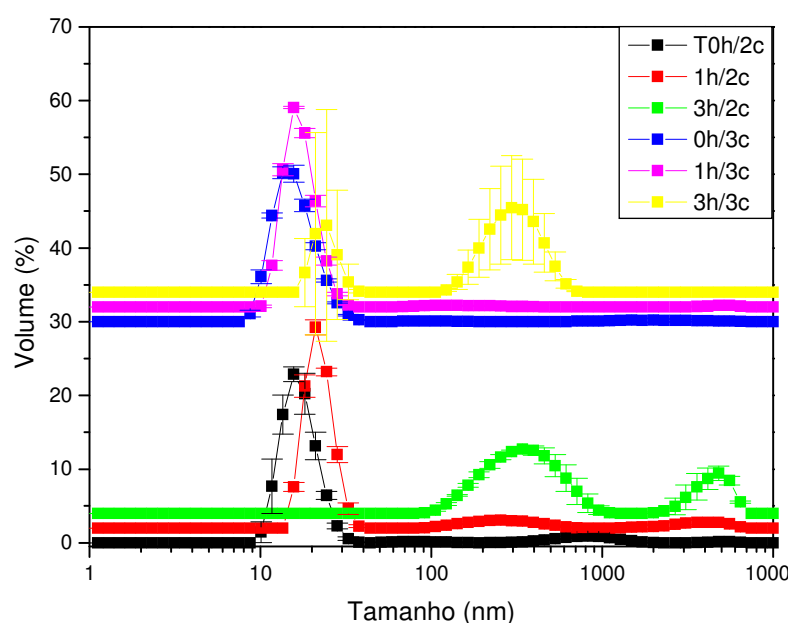


Figura 71. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões DTC/água, em função do tempo de preparo no HAP, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20, com valor de HLB 12, na concentração de 10%*m/m*. Pressão de 17500psi e número de ciclos igual a 2 e 3

5.6.1.2. Estabilidade das emulsões óleo de laranja/água

Nestas emulsões, os tensoativos Unitol L100 (Figura 42), Unitol L230 (Figura 43) e Unitol O100 (Figuras 48, 49 e 50), ao serem utilizados puros, não formaram emulsões estáveis, apesar do tensoativo Unitol O100 ter formado nanoemulsões

com distribuições de tamanho estreita, porém, não totalmente homogênea, levando a uma rápida separação de fases. Comportamento semelhante foi observado para as emulsões preparadas a partir das misturas de tensoativos Unitol L230/Unitol L20, as quais apresentaram distribuições de tamanho de partículas largas e, por conta disso, apresentaram uma rápida desestabilização.

Novamente, como esperado, nanoemulsões óleo de laranja/água estáveis foram obtidas quando foram utilizados o tensoativo puro Unitol L60, na concentração de 10%*m/m* e a mistura de tensoativos Unitol L100/Unitol L20, também na concentração de 10%, com valores de HLB 11 e 12. Cabe lembrar que o tensoativo Unitol L60 apresenta o valor de HLB igual 11,5, valor este intermediário aos das misturas Unitol L100/Unitol L20.

As Figuras 72 a 74 apresentam os resultados obtidos para as nanoemulsões óleo de laranja/água utilizando o tensoativo Unitol L60, na concentração de 10%*m/m*, preparadas sob as pressões de 5000, 10000 e 17500psi, respectivamente. Em todas as pressões utilizadas as nanoemulsões permaneceram estáveis por um período de 19 dias.

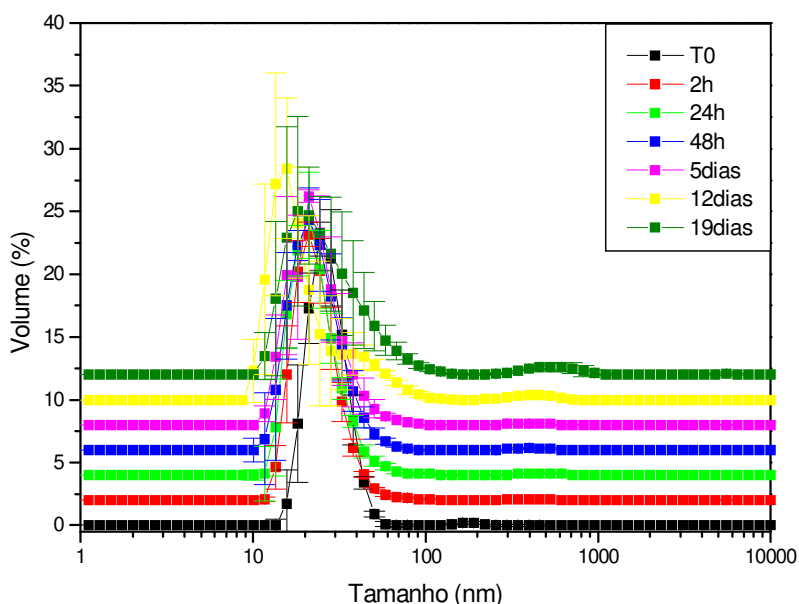


Figura 72. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo no HAP, utilizando-se o tensoativo Unitol L60, na concentração de 10%*m/m*. Pressão de 5000psi e número de ciclos igual a 3

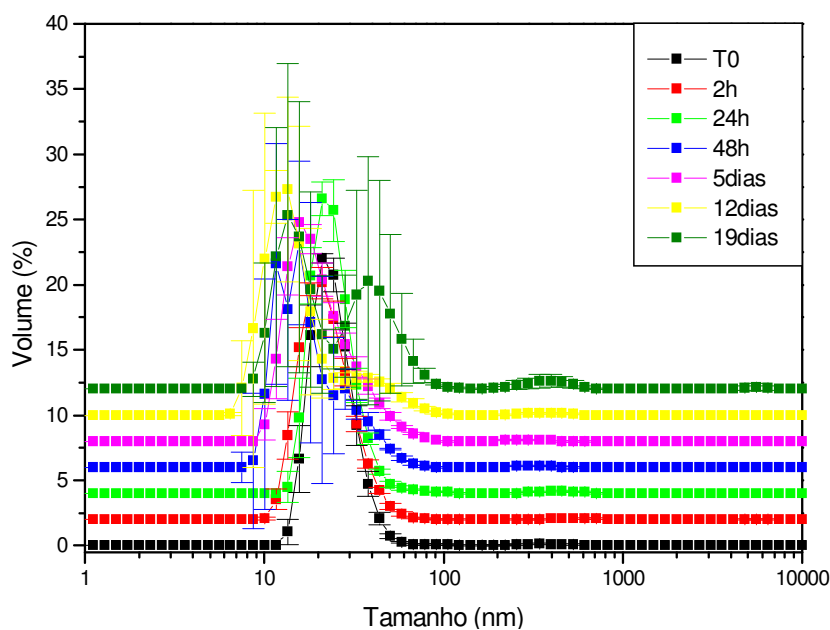


Figura 73. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo no HAP, utilizando-se o tensoativo Unitol L60, na concentração de 10% m/m. Pressão de 10000psi e número de ciclos igual a 3

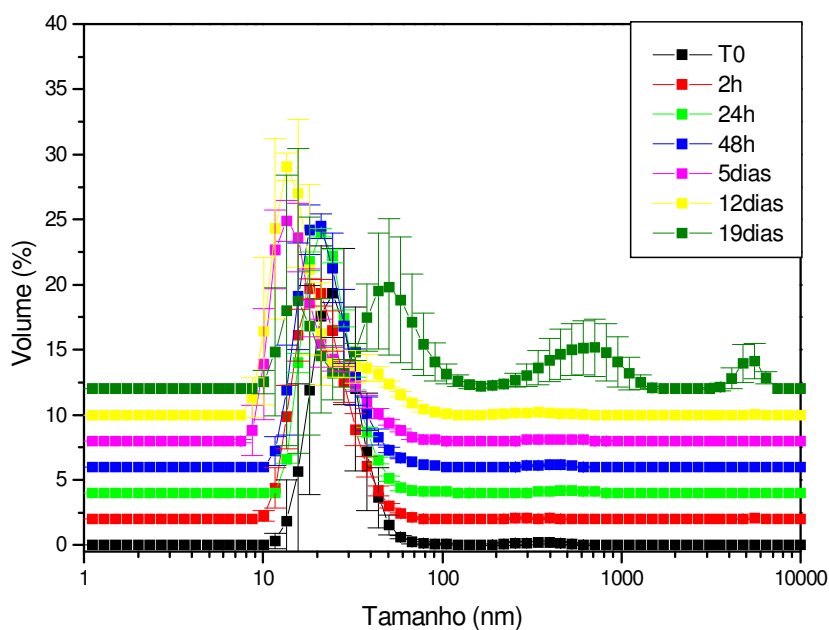


Figura 74. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo no HAP, utilizando-se o tensoativo Unitol L60, na concentração de 10% m/m. Pressão de 17500psi e número de ciclos igual a 3

Nanoemulsões óleo de laranja/água mais estáveis foram obtidas com as misturas de tensoativos Unitol L100/Unitol L20, na concentração 10%*m/m* e com valores de HLB 11 e 12, independente das pressões de processamento e do número de ciclos utilizados, como mostrado nas Figuras 75 a 80. Os sistemas apresentaram estabilidade de 22 e de 23 dias para as emulsões preparadas em HLB 11 e 12, respectivamente. Estes resultados confirmam o que já foi observado anteriormente, quando a quantidade maior de unidades de EO presentes na cadeia do tensoativo mais hidrófilo (Unitol L100) causou um maior impedindo estérico, retardando a coalescência das gotas dispersas.

Tendo em vista os baixos valores das tensões interfaciais das nanoemulsões óleo de laranja/água, obtidas em presença do tensoativo Unitol L60 e das misturas Unitol L100/Unitol L20 de HLB 11 e 12, o fator que mais contribuiu para o aumento da estabilidade destas emulsões foi o maior tamanho da cadeia polar presente na estrutura do tensoativo Unitol L100.

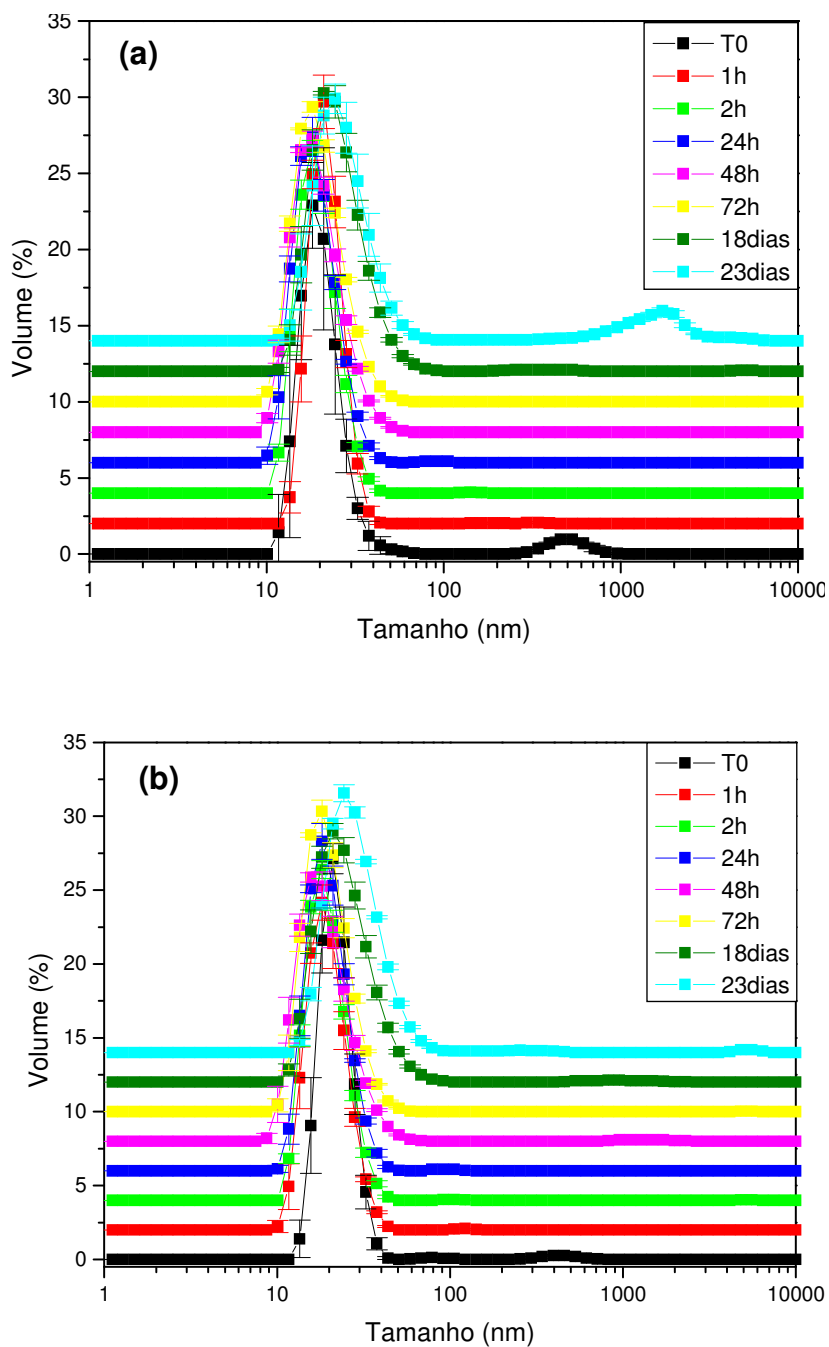


Figura 75. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo no HAP, utilizando-se as misturas de tensoativos Unitol L100/Unitol L20, com valor de HLB 11, na concentração de 10%*m/m*. Pressão de 5000psi e número de ciclos igual a (a) 2 e (b) 3

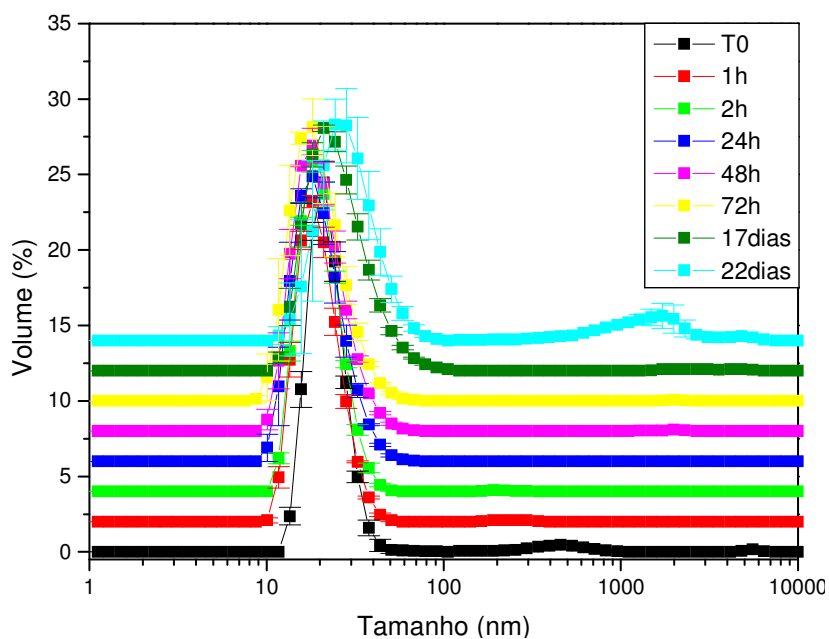


Figura 76. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo no HAP, utilizando-se as misturas de tensoativos Unitol L100/Unitol L20, com valor de HLB 11, na concentração de 10%*m/m*. Pressão de 10000psi e número de ciclos igual a 3

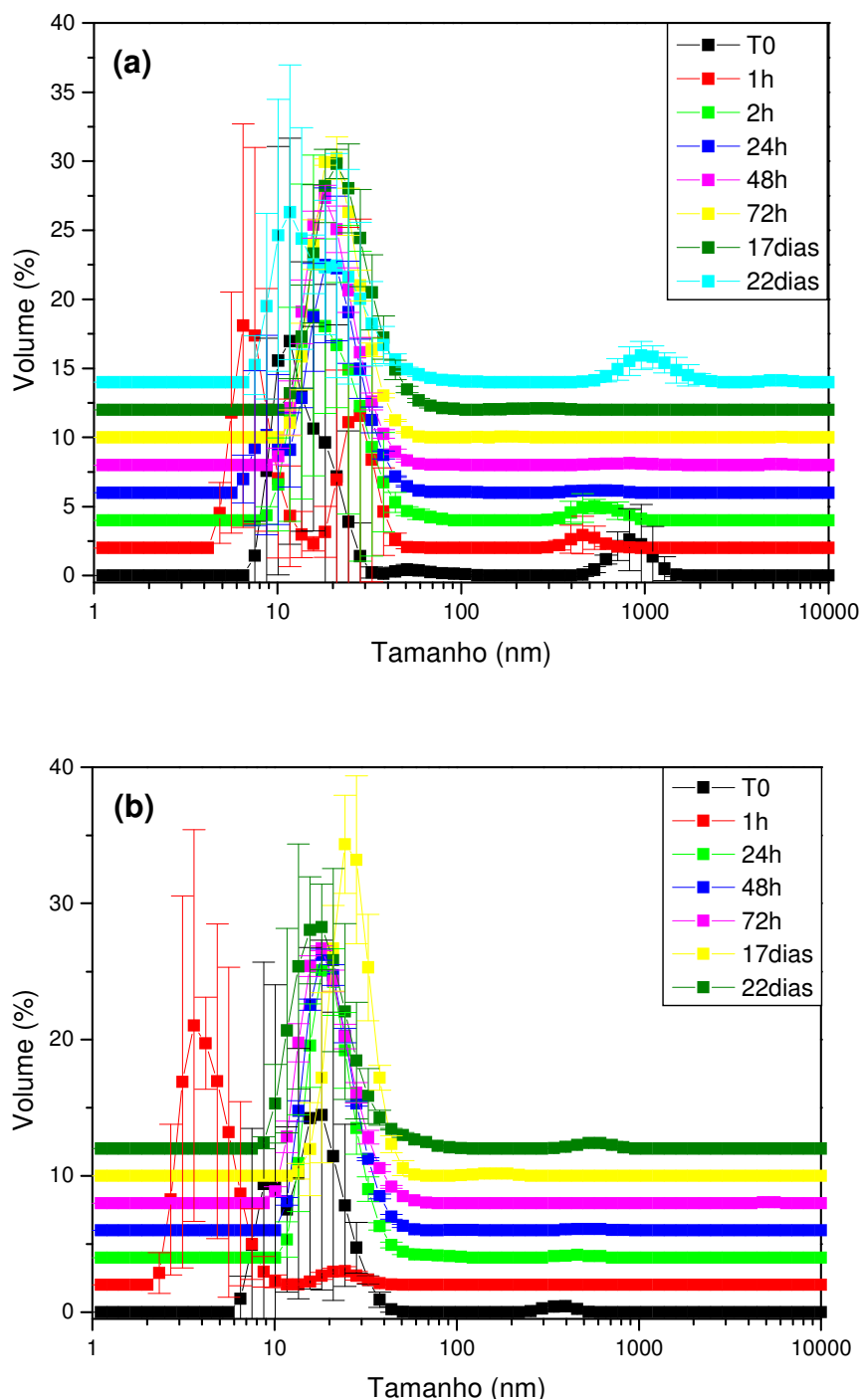


Figura 77. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo no HAP, utilizando-se as misturas de tensoativos Unitol L100/Unitol L20, com valor de HLB 11, na concentração de 10%*m/m*. Pressão de 17500psi e número de ciclos igual a (a) 2 e (b) 3

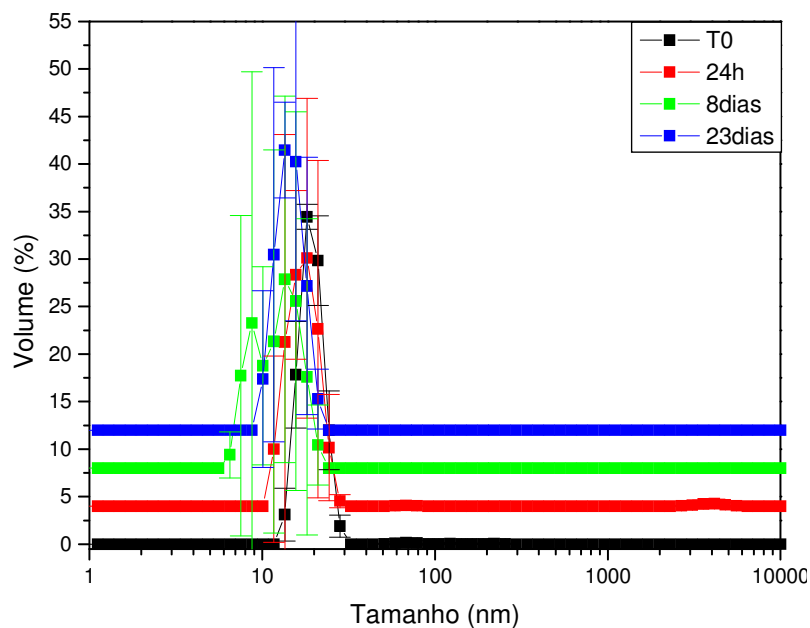


Figura 78. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo no HAP, utilizando-se as misturas de tensoativos Unitol L100/Unitol L20, com valor de HLB 12, na concentração de 10%*m/m*. Pressão de 5000psi e número de ciclos igual a 3

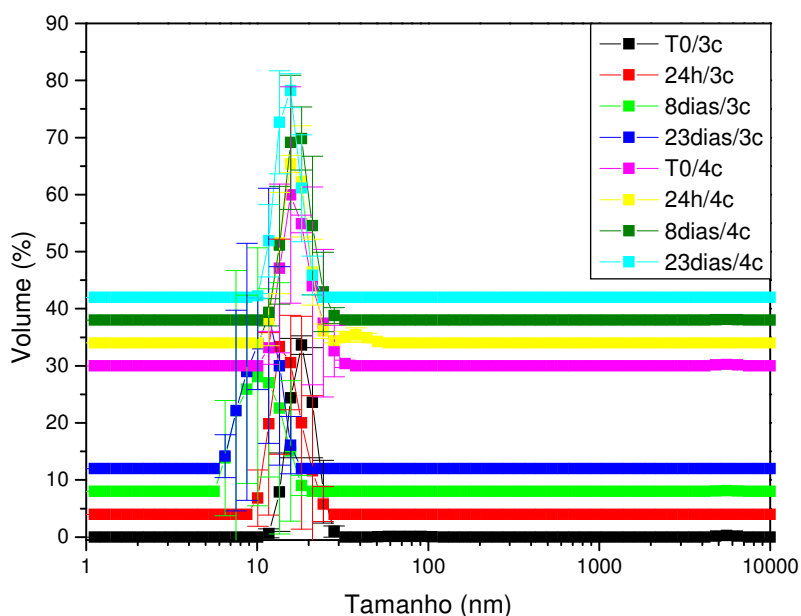


Figura 79. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo no HAP, utilizando-se as misturas de tensoativos Unitol L100/Unitol L20, com valor de HLB 12, na concentração de 10%*m/m*. Pressão de 10000psi e número de ciclos igual a 3 e 4

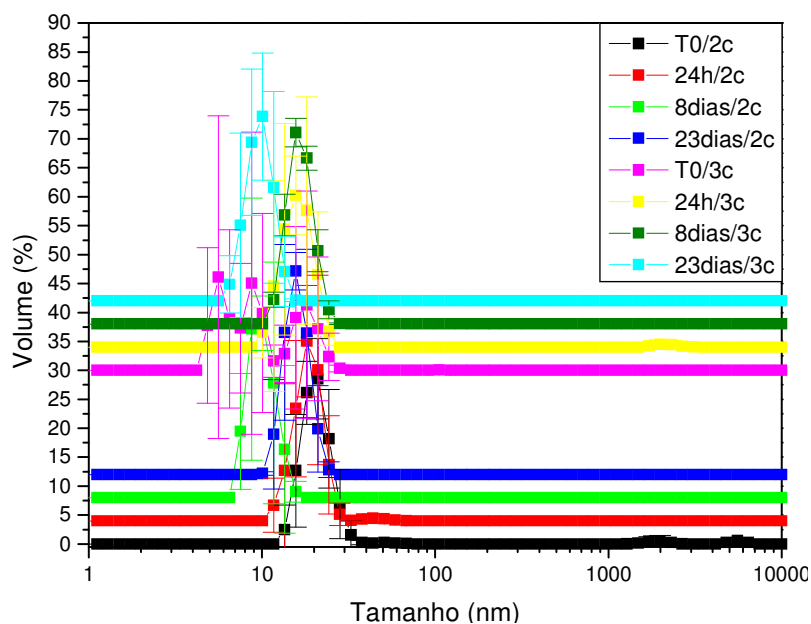


Figura 80. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo no HAP, utilizando-se as misturas de tensoativos Unitol L100/Unitol L20, com valor de HLB 12, na concentração de 10%*m/m*. Pressão de 17500psi e número de ciclos igual a 2 e 3

5.6.1.3. Estabilidade das emulsões terpeno de laranja/água

As nanoemulsões produzidas à base de terpeno de laranja apresentaram estabilidade ao utilizar a mistura de tensoativos Unitol L100/Unitol L20, na concentração de 8% em massa e com valores de HLB 10 e 11, e 10% em massa apenas com valor de HLB 11 (Figuras 81 a 87). Estes gráficos mostram a estabilidade das emulsões por diferentes formas de preparo (pressão e número de ciclos).

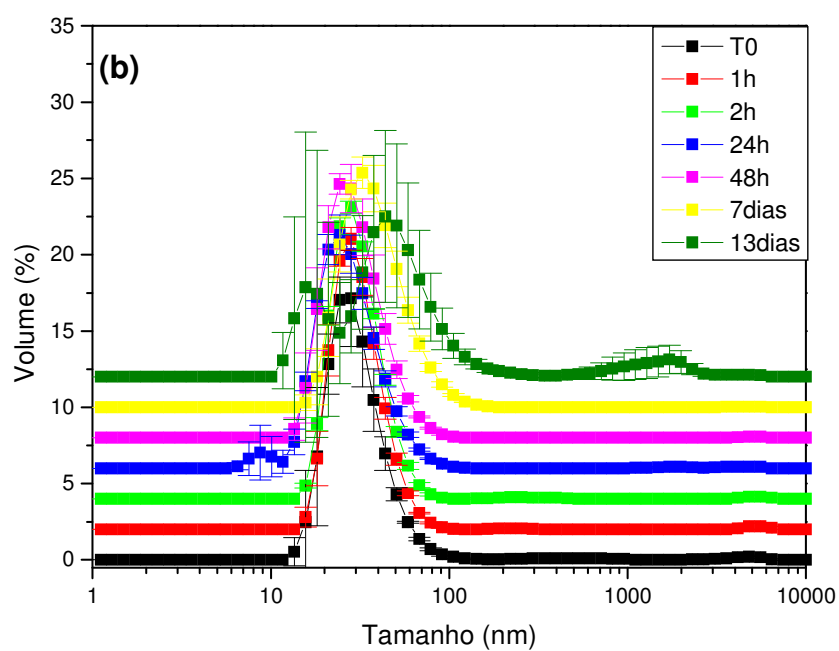
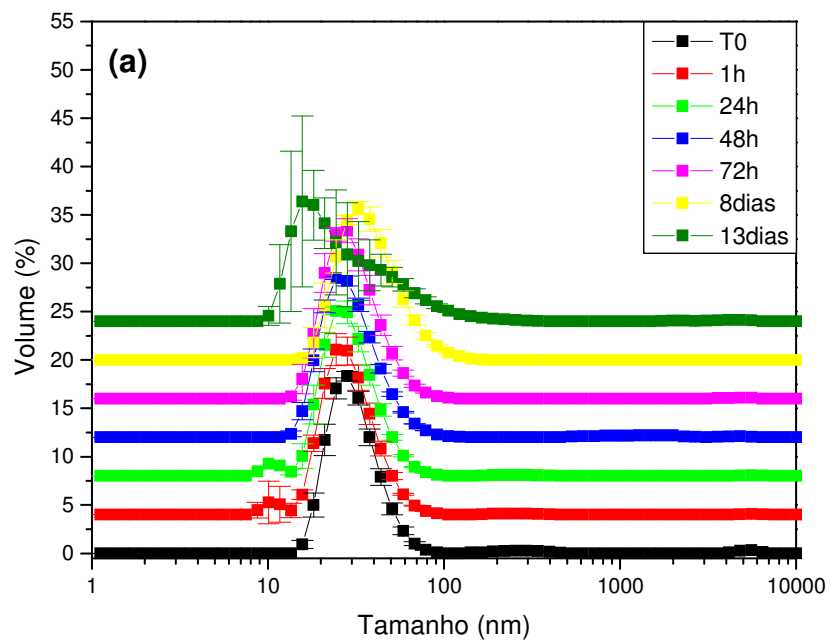


Figura 81. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões terpeno de laranja/água preparadas em HAP, na pressão de 5000psi, utilizando-se misturas de tensoativos Unitol L20 e Unitol L100, com valor de HLB 10, na concentração de 8% m/m. Número de ciclos igual a 2 (a) e 3 (b)

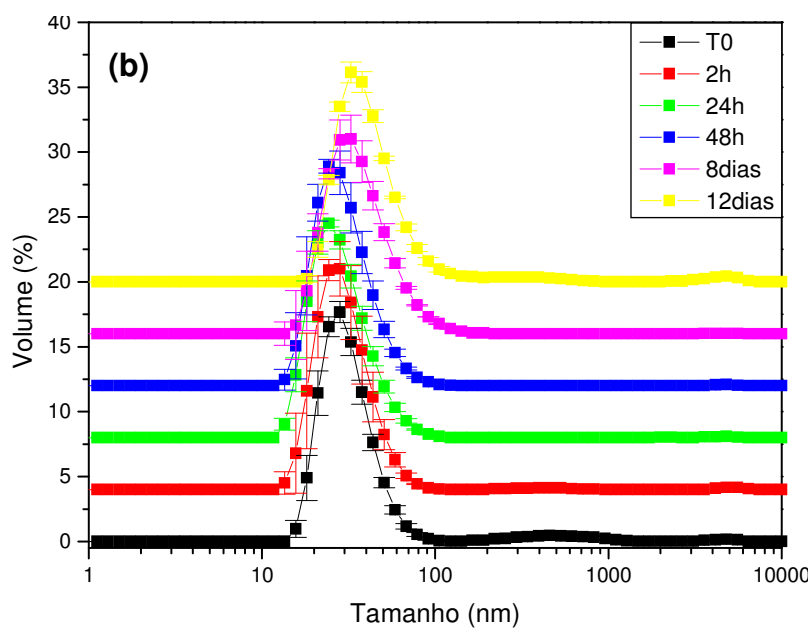
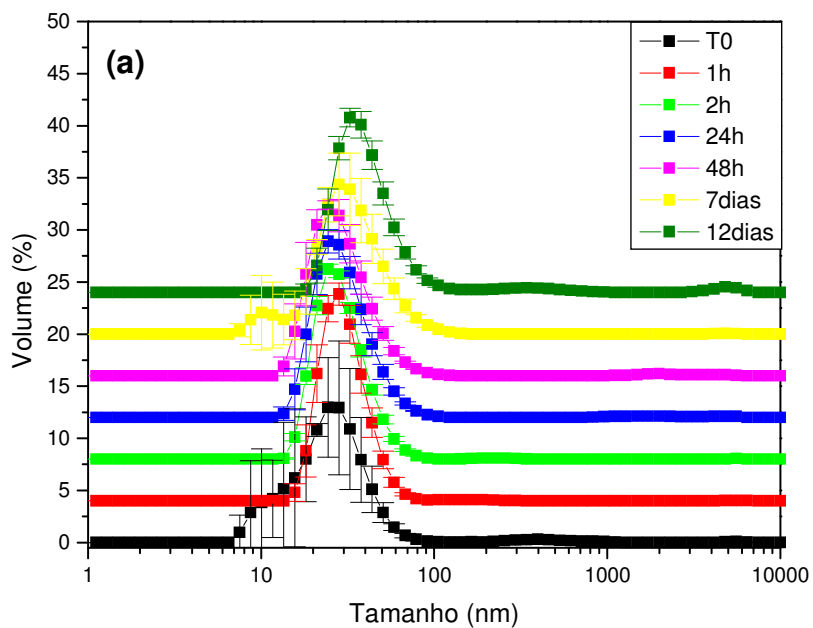


Figura 82. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões terpeno de laranja/água preparadas em HAP, na pressão de 10000psi, utilizando-se misturas de tensoativos Unitol L20 e Unitol L100, com valor de HLB 10, na concentração de 8%*m/m*. Número de ciclos igual a 2 (a) e 3 (b)

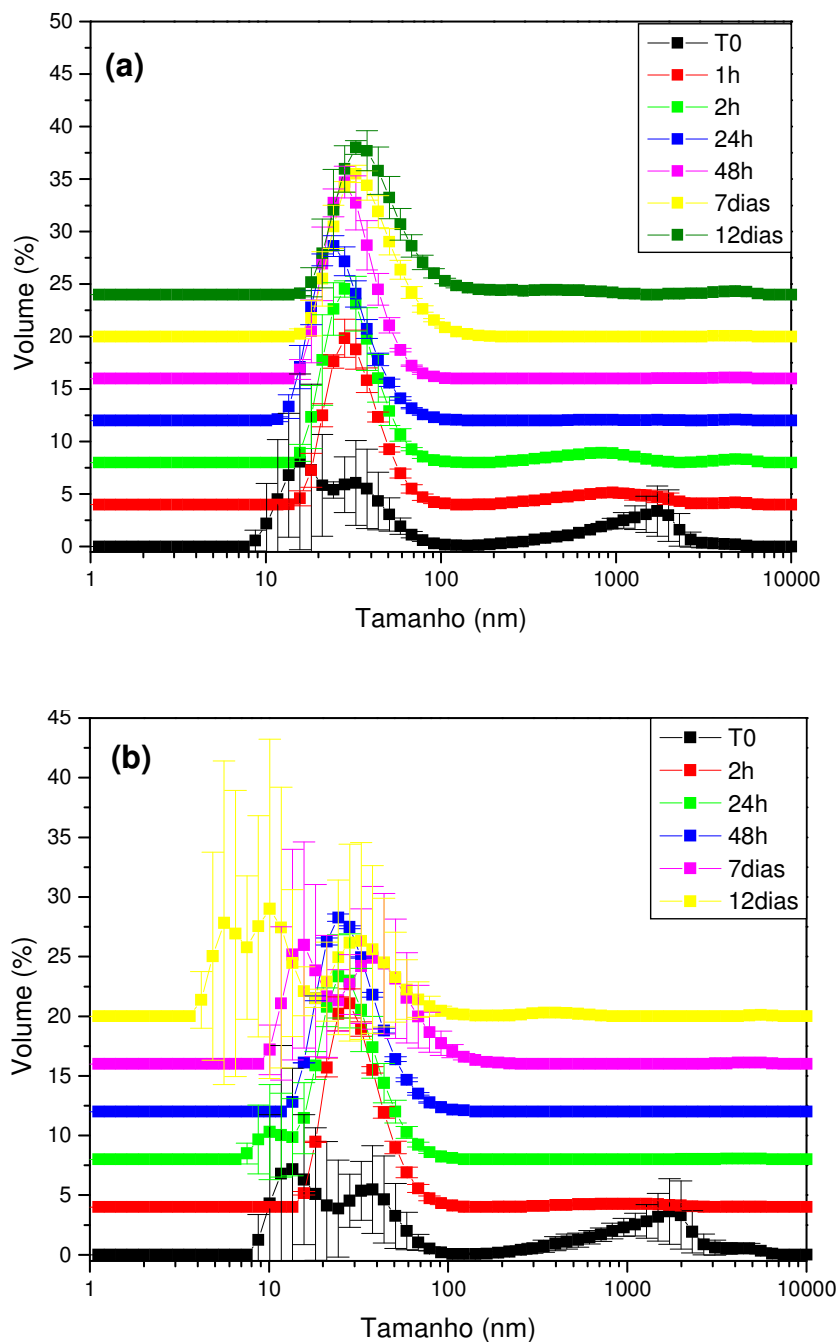


Figura 83. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões terpeno de laranja/água preparadas em HAP, na pressão de 17500psi, utilizando-se misturas de tensoativos Unitol L20 e Unitol L100, com valor de HLB 10, na concentração de 8%*m/m*. Número de ciclos igual a 2 (a) e 3 (b)

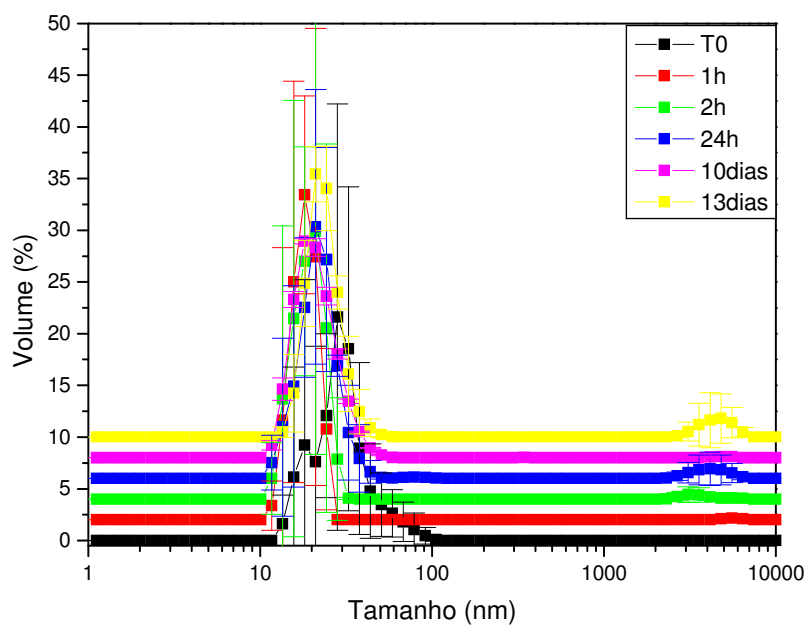


Figura 84. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões terpeno de laranja/água preparadas em HAP, na pressão de 10000psi, utilizando-se misturas de tensoativos Unitol L20 e Unitol L100, com valor de HLB 11, na concentração de 8% m/m. Número de ciclos igual a 2

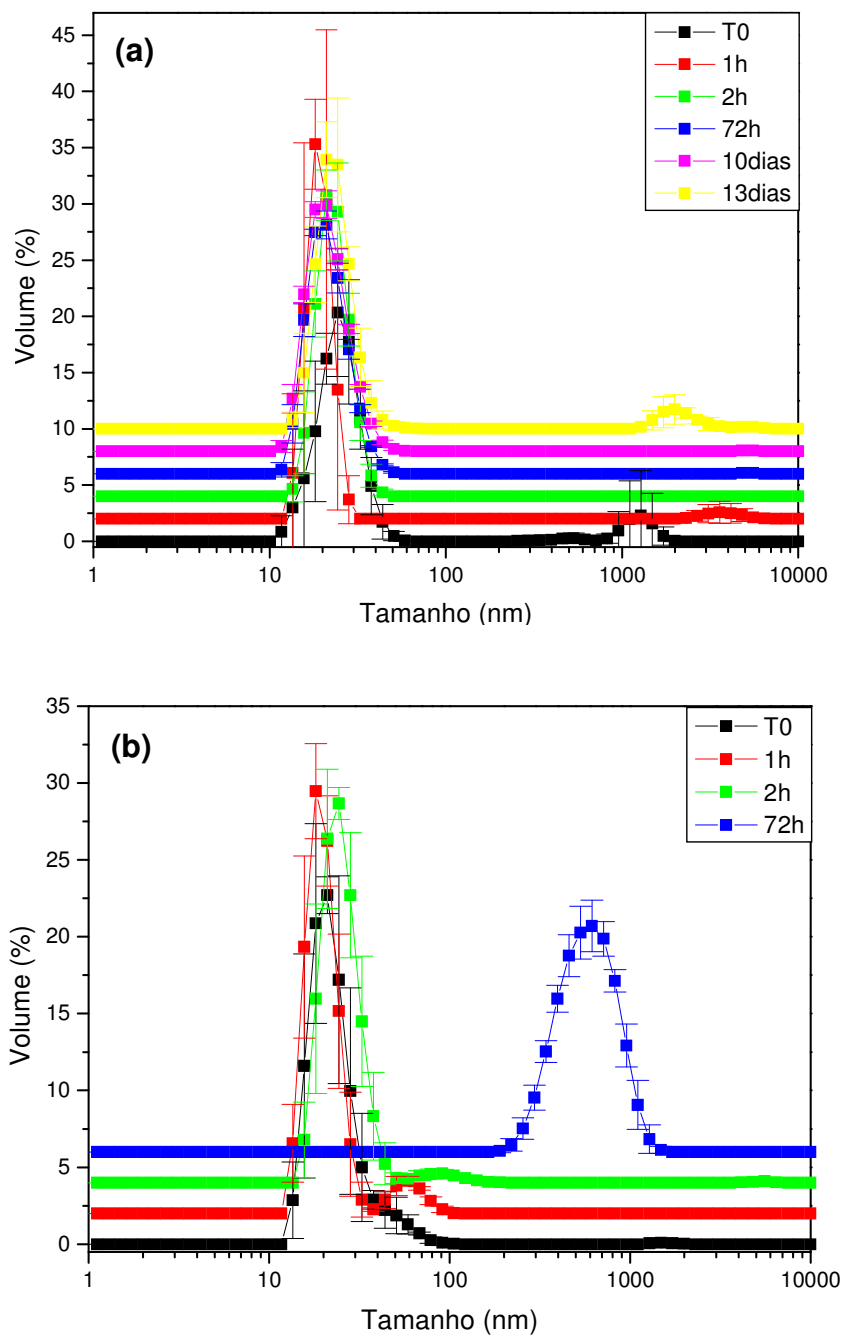


Figura 85. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões terpeno de laranja/água preparadas em HAP, na pressão de 17500psi, utilizando-se misturas de tensoativos Unitol L20 e Unitol L100, com valor de HLB 11, na concentração de 8%*m/m*. Número de ciclos igual a 2 (a) e 3 (b)

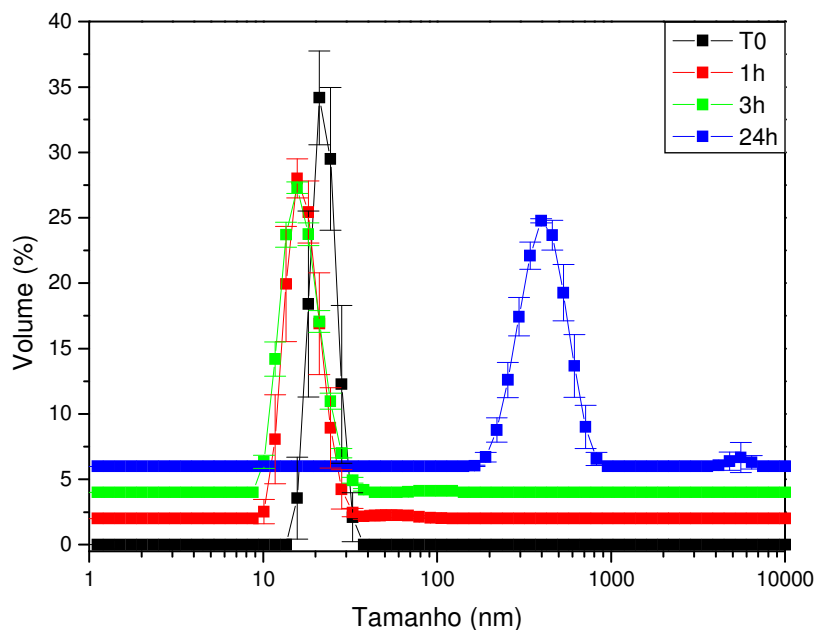


Figura 86. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões terpeno de laranja/água preparadas em HAP, na pressão de 10000psi, utilizando-se misturas de tensoativos Unitol L20 e Unitol L100, com valor de HLB 11, na concentração de 10% m/m. Número de ciclos igual a 3

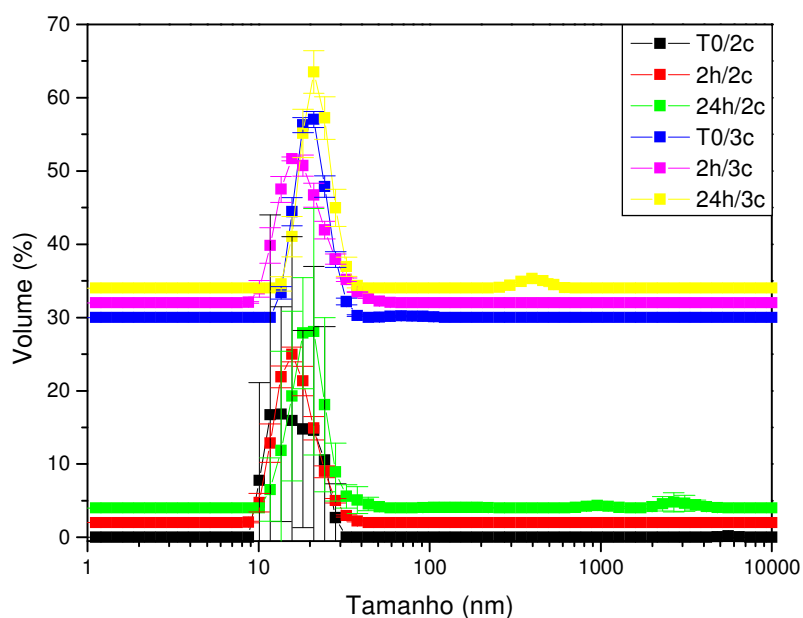


Figura 87. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões terpeno de laranja/água preparadas em HAP, na pressão de 17500psi, utilizando-se misturas de tensoativos Unitol L20 e Unitol L100, com HLB 11, na concentração de 10% m/m. Número de ciclos igual a 2 e 3

Pode-se observar que esses sistemas permaneceram estáveis por um menor período de tempo do que as nanoemulsões preparadas à base de óleo de laranja, devido, principalmente, à maior tensão interfacial água/terpeno de laranja do que água/óleo de laranja.

Para os sistemas preparados com o tensoativo Unitol O100 à base de terpeno de laranja como fase oleosa, foram produzidas nanoemulsões que não apresentaram nenhuma estabilidade. Estas emulsões apresentaram difícil interação água/óleo, havendo uma rápida separação de fases, e muitas vezes, ainda dentro do cilindro de amostra do HAP.

A rápida desestabilização das emulsões formadas em HAP com este tipo de tensoativo ocorreu principalmente, devido a alta tensão interfacial, de forma que o equipamento na maior pressão (17500psi) não foi capaz de particionar as gotas homoganeamente a tamanho reduzido para impedir a sua rápida coalescência e, conseqüentemente, a desestabilização da emulsão.

5.6.2. Microscopia Óptica

A estabilidade das nanoemulsões o/a foi também avaliada pela técnica de microscopia óptica. Foram selecionados quatro sistemas que apresentaram estabilidade com o tempo: nanoemulsões preparadas à base de DTC e óleo de laranja, a partir da mistura de tensoativos Unitol L100/Unitol L20, com valores de HLB 11 e 12.

Os resultados obtidos mostram que em todos os casos é possível observar que o aumento da pressão de processamento causa uma redução no tamanho das partículas dispersas.

Nas Figuras 88 a 91 são apresentadas as fotos de microscopia óptica das nanoemulsões preparadas à base de DTC e óleo de laranja, em diferentes pressões de processamento, a partir da mistura de tensoativos Unitol L100/Unitol L20 com valores de HLB 11 e 12 logo após o seu processamento.

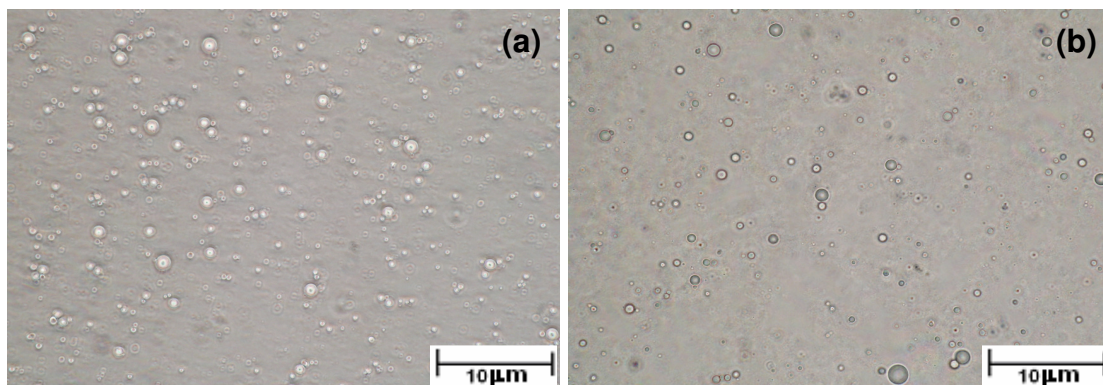


Figura 88. Microscopia óptica de nanoemulsões DTC/água contendo a mistura de tensoativos Unitol L100/Unitol L20 de HLB 11 e 10% m/m, logo após seu processamento: (a) 3 ciclos 10000psi (b) 3 ciclos 17500psi

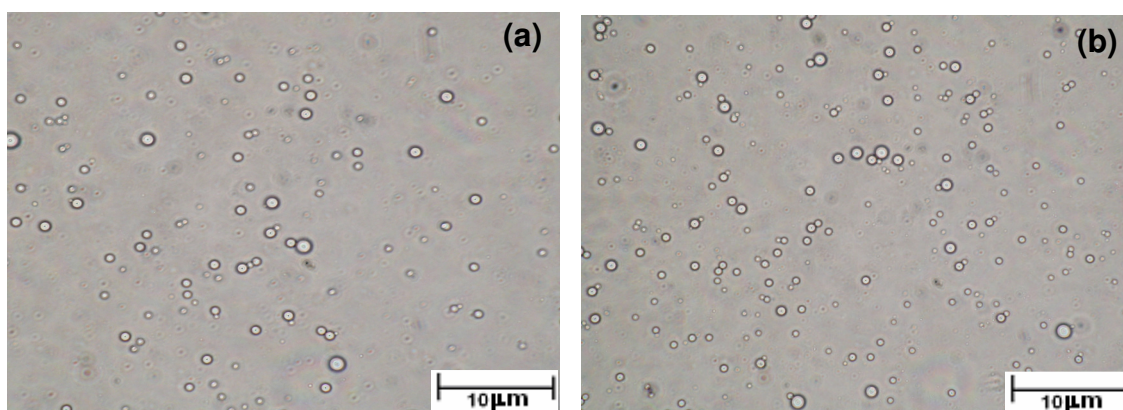


Figura 89. Microscopia óptica de nanoemulsões DTC/água contendo a mistura de tensoativos Unitol L100/Unitol L20 de HLB 12 e 10% m/m, logo após seu processamento: (a) 3 ciclos 5000psi (b) 3 ciclos 17500psi

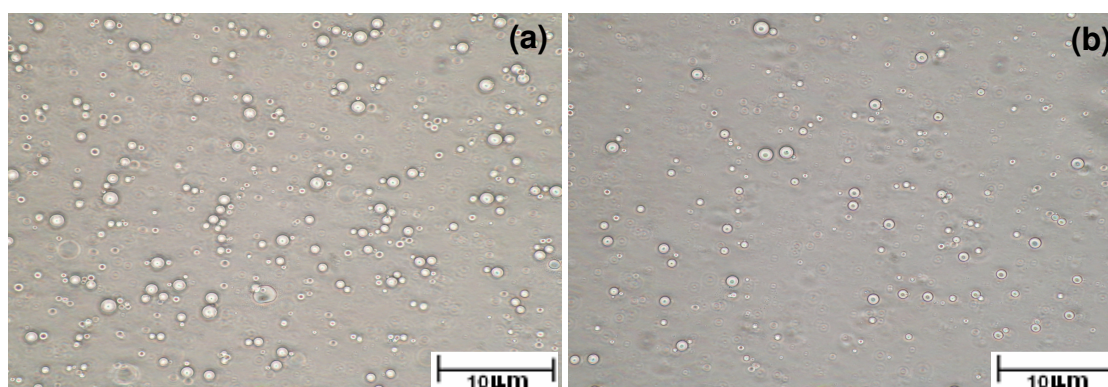


Figura 90. Microscopia óptica de nanoemulsões óleo de laranja/água contendo a mistura de tensoativos Unitol L100/Unitol L20 de HLB 11 e 10% m/m, logo após seu processamento: (a) 3 ciclos 10000psi (b) 3 ciclos 17500psi

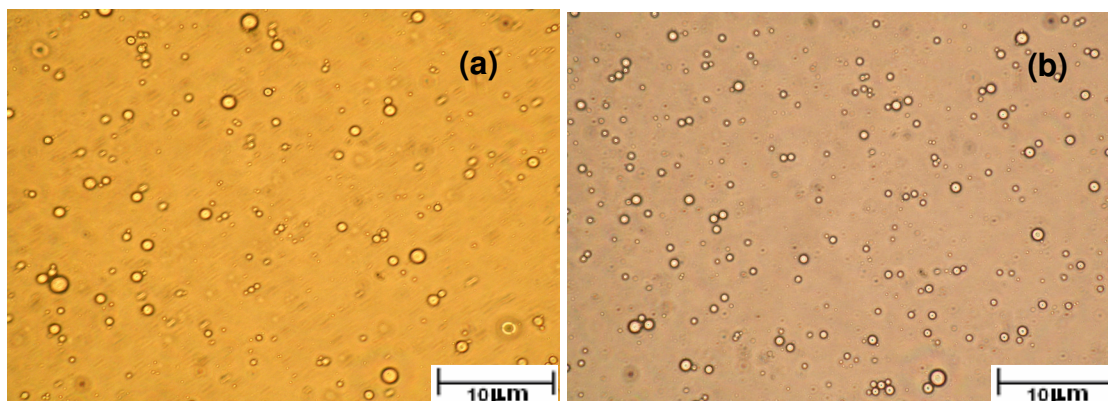


Figura 91. Microscopia óptica de nanoemulsões óleo de laranja/água contendo a mistura de tensoativos Unitol L100/Unitol L20 de HLB 12 e 10% m/m, logo após seu processamento: (a) 3 ciclos 5000psi (b) 3 ciclos 17500psi

Algumas nanoemulsões também foram analisadas através do microscópio óptico após a sua desestabilização, ou seja, quando estas apresentaram visualmente separação de fases. Estas nanoemulsões foram preparadas à base de óleo de laranja e mistura dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20 com valor de HLB 12 e 10% m/m e, como mostrado anteriormente nas Figuras 79 e 80, permaneceram estáveis por até 23 dias após o seu preparo (Figura 92).

A partir desta análise foi possível observar nitidamente a floculação das gotas formadas nas nanoemulsões preparadas nas duas diferentes formas de processamento (3 ciclos 10000psi e 3 ciclos 17500psi).

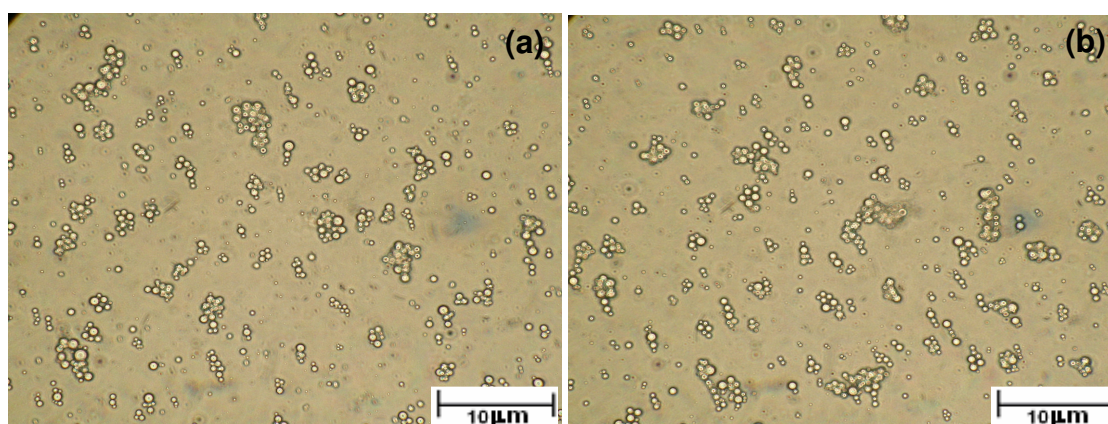


Figura 92. Microscopia óptica de nanoemulsões óleo de laranja/água contendo a mistura de tensoativos Unitol L100/Unitol L20 de HLB 12 e 10% m/m, após 23 dias de preparo: (a) 3 ciclos 10000psi (b) 3 ciclos 17500psi

5.7. PREPARAÇÃO E ESTABILIDADE DAS EMULSÕES O/A EM TEMPERATURAS VARIADAS

Emulsões o/a foram também preparadas em diferentes temperaturas. Para tanto, o equipamento HAP foi colocado dentro de um grande recipiente de plástico contendo água, como mostrado na Figura 25. O controle de temperatura foi realizado por meio de um banho termostático, conectado à uma serpentina colocada dentro do recipiente de plástico.

Para o preparo das emulsões, foram utilizadas as faixas de temperaturas onde os tensoativos não-iônicos ainda não apresentaram separação de fases. Estas foram selecionadas a partir dos diagramas de fases temperatura *versus* concentração, mostrados na Figura 30. À exceção do tensoativo L20, o qual mesmo na temperatura ambiente, já se apresenta insolúvel no meio aquoso. Por este motivo, este tensoativo mais uma vez só foi adicionado às emulsões na forma de misturas com um tensoativo não-iônico mais hidrófilo (Unitol L100).

Estas análises foram realizadas visando o aumento da estabilidade das nanoemulsões. Como mostrado anteriormente [31], o aquecimento de uma emulsão acarreta em uma pequena redução na tensão interfacial deste sistema, facilitando assim a produção de gotas dispersas menores.

5.7.1. Preparação das emulsões o/a em temperaturas variadas

Para a obtenção de emulsões o/a em diferentes temperaturas foram processadas as dispersões à base de DTC e óleo de laranja, em presença dos tensoativos: Unitol L60, Unitol L100 e misturas Unitol L100/Unitol L20, com valores de HLB compreendidos na faixa entre 10 e 12, todos na concentração de 10% em massa.

As condições de processamento em que as dispersões foram processadas foram: baixa pressão (5000psi) e número de ciclos igual a 3. Estas condições foram selecionadas tendo em vista o aumento significativo de viscosidade, observado para as dispersões contendo as misturas de HLB 10 e 11, ao serem processadas em

maiores pressões de operação e utilizando temperaturas elevadas de processamento.

Como observado pelas análises de microscopia ótica, em maiores pressões de processamento ocorre uma maior redução no tamanho das gotículas dispersas. Este comportamento, aliado ao aumento da temperatura do sistema, pode estar promovendo a formação de várias gotículas de tamanhos muito reduzidos, gerando um aumento significativo da viscosidade do sistema.

As Figuras 93 a 96 mostram as curvas de distribuição de tamanho obtidas em função da temperatura para os sistemas DTC/água contendo o tensoativo L60 e as misturas Unitol L100/Unitol L20, com valores de HLB 10, 11 e 12, respectivamente.

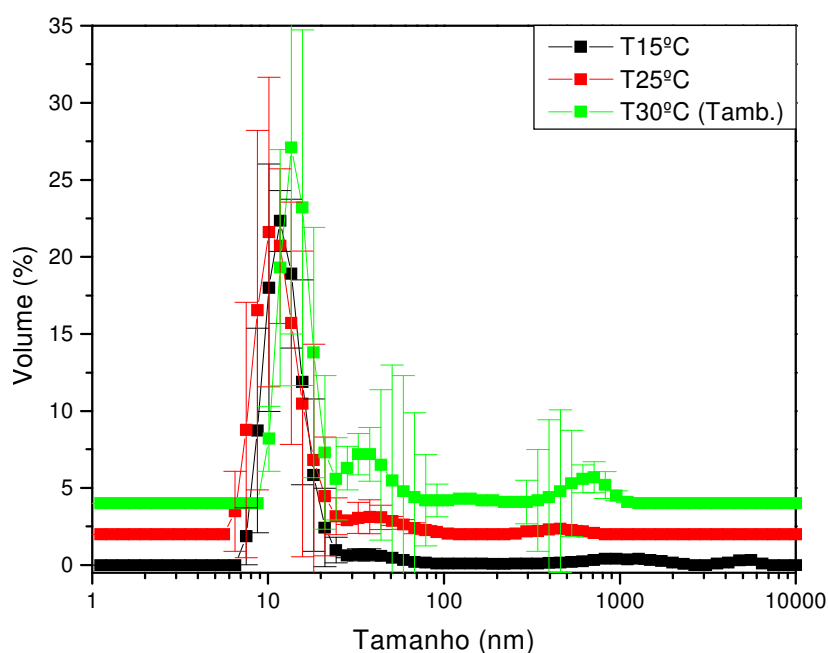


Figura 93. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões DTC/água, em diferentes temperaturas de preparo no HAP, utilizando-se o tensoativo Unitol L60.

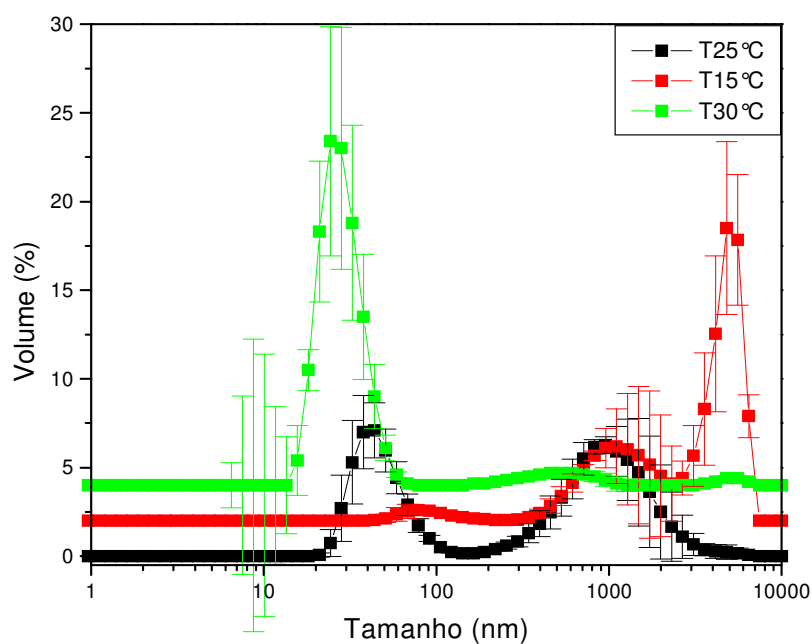


Figura 94. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões DTC/água, em diferentes temperaturas de preparo no HAP, utilizando-se a mistura de tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 10

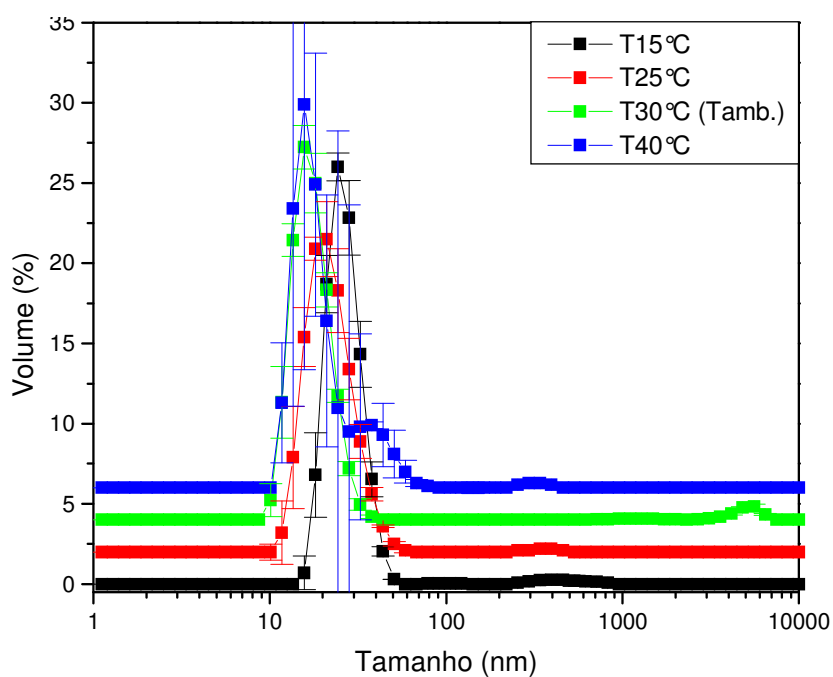


Figura 95. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões DTC/água, em diferentes temperaturas de preparo no HAP, utilizando-se a mistura de tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 11

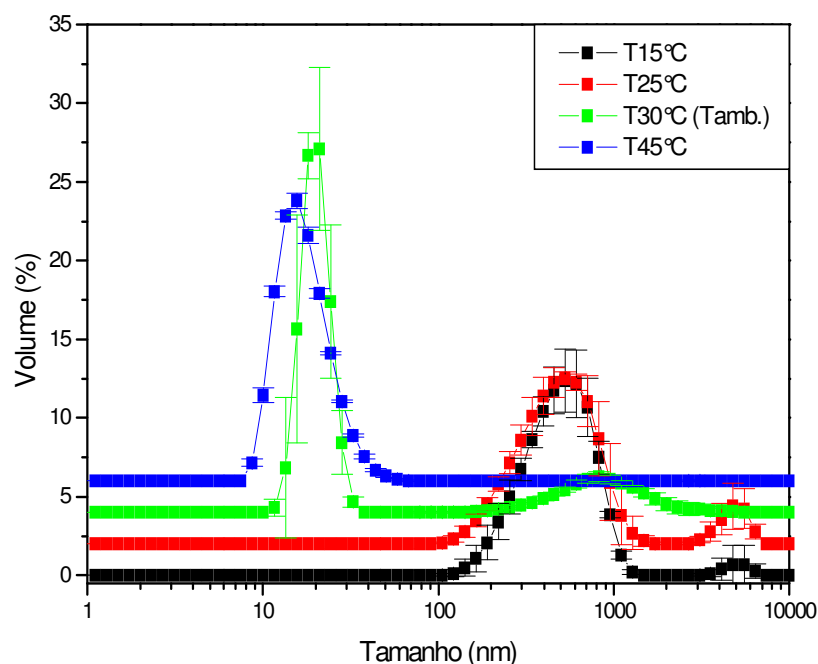


Figura 96. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões DTC/água, em diferentes temperaturas de preparo no HAP, utilizando-se a mistura de tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 12

Para as nanoemulsões preparadas com o tensoativo puro Unitol L60 (Figura 93), à medida que a temperatura de processamento diminui até a temperatura de 15°C, a distribuição de tamanho das partículas torna-se mais homogênea, ou seja, há uma redução no volume de partículas em uma faixa de tamanho maior. Este comportamento pode ser atribuído à uma maior hidratação das cadeias de óxido de etileno presentes neste tensoativo, a qual estaria promovendo uma maior estabilização estérica deste sistema.

Os resultados obtidos em presença das misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20 (Figuras 94 a 96) mostraram que, como esperado, com o aumento da temperatura destes sistemas, ocorreu uma maior redução no tamanho das partículas dispersas. Porém, foi observado também que ocorreu um pequeno aumento na distribuição dos tamanhos de partículas, principalmente quando são analisados os resultados obtidos para as misturas de HLB 11 e 12. Nestas misturas, o tensoativo Unitol L100 está em maior quantidade e a estabilização estérica promovida por este tensoativo estaria sendo reduzida, com o aumento da temperatura da emulsão.

As Figuras 97 a 101 mostram as análises de distribuição de tamanhos das partículas das emulsões preparadas à base de óleo de laranja. Foram utilizados neste preparo os tensoativos puros Unitol L60 e Unitol L100 e as misturas L100/L20 com valores de HLB iguais a 10, 11 e 12, respectivamente, na concentração de 10%*m/m*.

Analisando-se os resultados obtidos com a adição dos tensoativos puros às dispersões pode ser observado o mesmo comportamento apresentado pelas emulsões DTC/água mostrado anteriormente (Figura 93): com o aumento da temperatura, ocorre uma maior desidratação das cadeias polares do tensoativos, causando um aumento nos tamanhos das partículas dispersas.

Os resultados obtidos para as misturas se mostraram também concordantes àqueles já obtidos com os sistemas à base de DTC: com o aumento da temperatura ocorreu uma redução nos tamanhos das partículas. Além disso, ocorre também um pequeno aumento na distribuição de tamanhos das nanoemulsões preparadas.

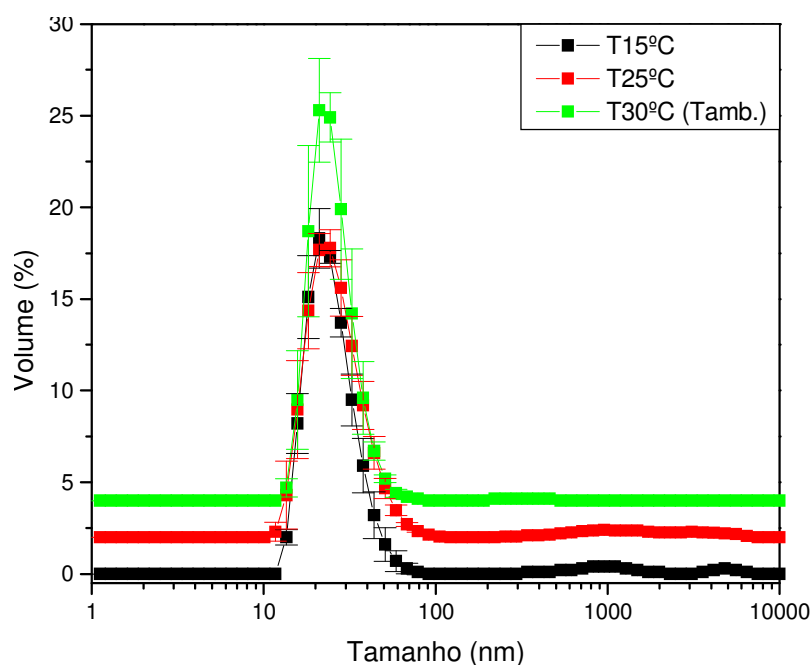


Figura 97. Distribuição do tamanho das partículas das nanoemulsões óleo de laranja/água, em diferentes temperaturas de processamento, utilizando-se o tensoativo Unitol L60.

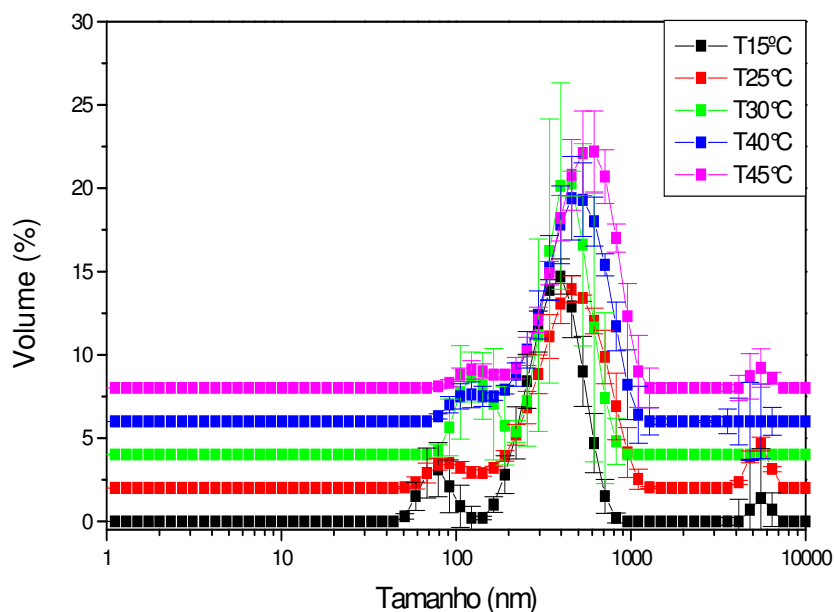


Figura 98. Distribuição do tamanho das partículas das nanoemulsões óleo de laranja/água, em diferentes temperaturas de processamento, utilizando-se o tensoativo Unitol L100

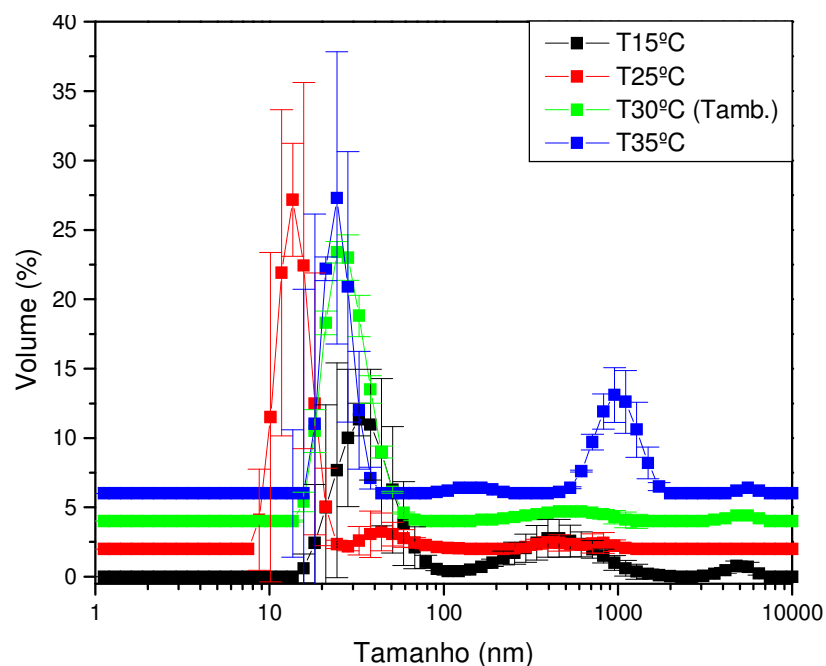


Figura 99. Distribuição do tamanho das partículas das nanoemulsões óleo de laranja/água, em diferentes temperaturas de processamento, utilizando-se a mistura de tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 10

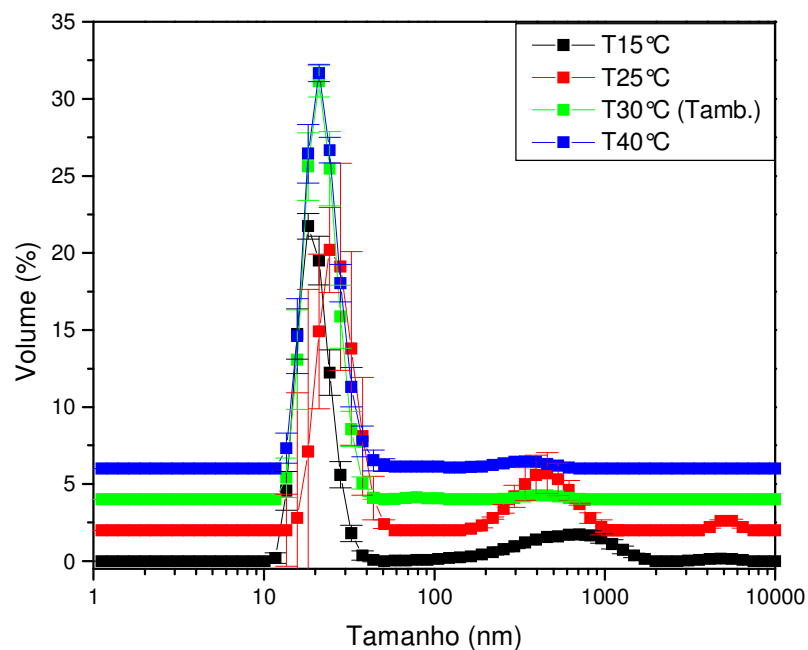


Figura 100. Distribuição do tamanho das partículas das nanoemulsões óleo de laranja/água, em diferentes temperaturas de processamento, utilizando-se a mistura de tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 11

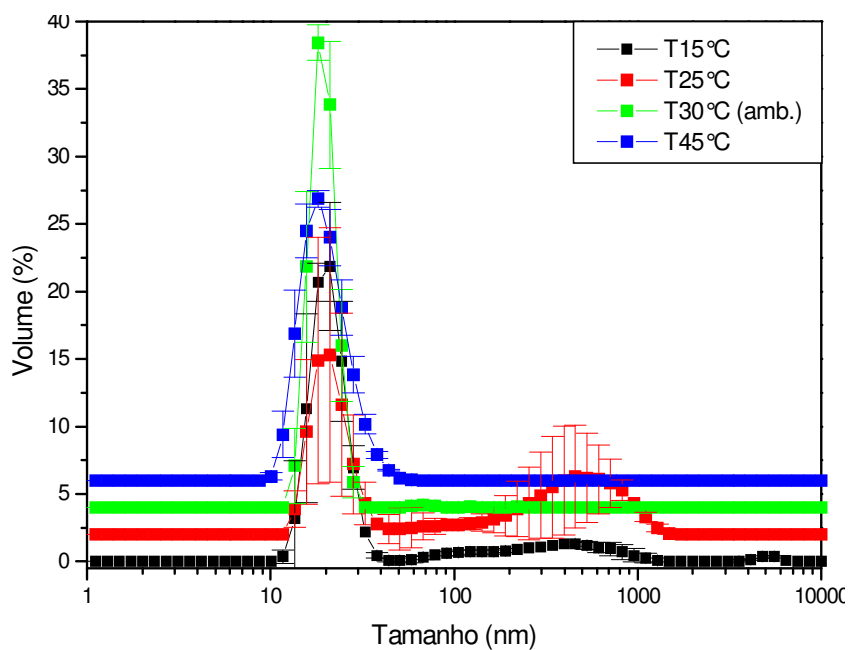


Figura 101. Distribuição do tamanho das partículas das nanoemulsões óleo de laranja/água, em diferentes temperaturas de processamento, utilizando-se a mistura de tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 12

5.7.2. Avaliação da estabilidade das emulsões o/a em temperaturas variadas

As nanoemulsões preparadas sob influência da temperatura não apresentaram estabilidade com o tempo, com exceção das nanoemulsões contendo os dois tipos de óleos, as quais foram preparadas com a mistura de tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 12, na temperatura de processamento de 45°C (Figuras 102 e 103).

Analisando-se a estabilidade dos sistemas preparados à base de DTC (Figura 102) pode ser observado que, apesar do aumento da distribuição do tamanho das partículas, ocorreu a formação de sistemas mais estáveis, quando comparados àqueles obtidos em temperatura ambiente (Figura 71), os quais apresentaram estabilidade por apenas 3 horas. Este comportamento pode ser atribuído à redução da tensão interfacial DTC/água, a qual era a mais alta de todos os sistemas estudados neste trabalho (30,1mN/m).

A Figura 103 mostra curvas muito semelhantes para os sistemas à base de óleo de laranja. Porém, estes sistemas tiveram sua alta estabilidade de 23 dias (Figura 78) reduzida para 6 dias. Este sistema óleo de laranja/água já apresenta baixo valor de tensão interfacial (5,4mN/m) e, neste caso, o fator que seria predominante seria a desidratação das cadeias de óxido de etileno presentes na molécula do tensoativo mais polar, reduzindo a estabilização estérica promovida por estas cadeias.

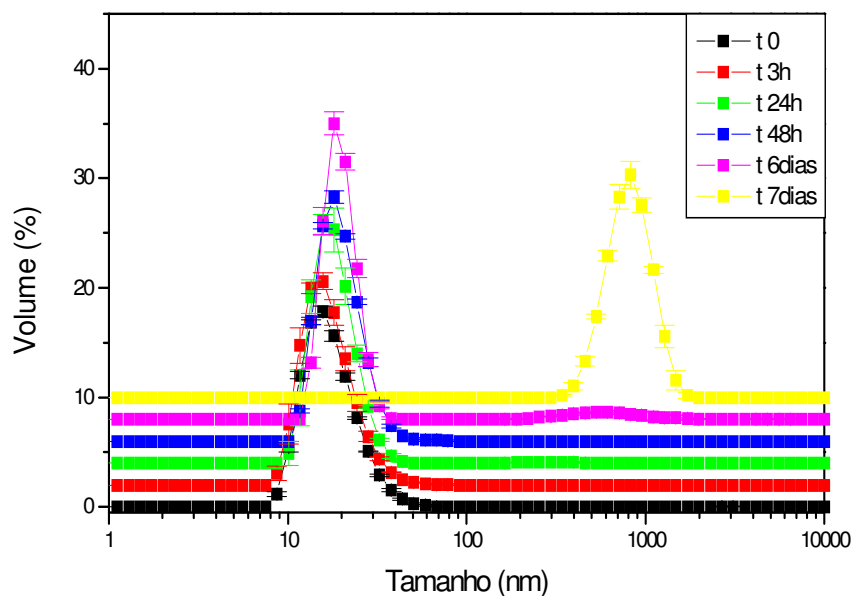


Figura 102. Distribuição do tamanho das partículas de nanoemulsões DTC/água, preparadas em HAP à 45 °C na pressão de 5000psi, utilizando-se misturas de tensoativos Unitol L20 e Unitol L100, com valor de HLB 12, em concentrações de 10% m/m.

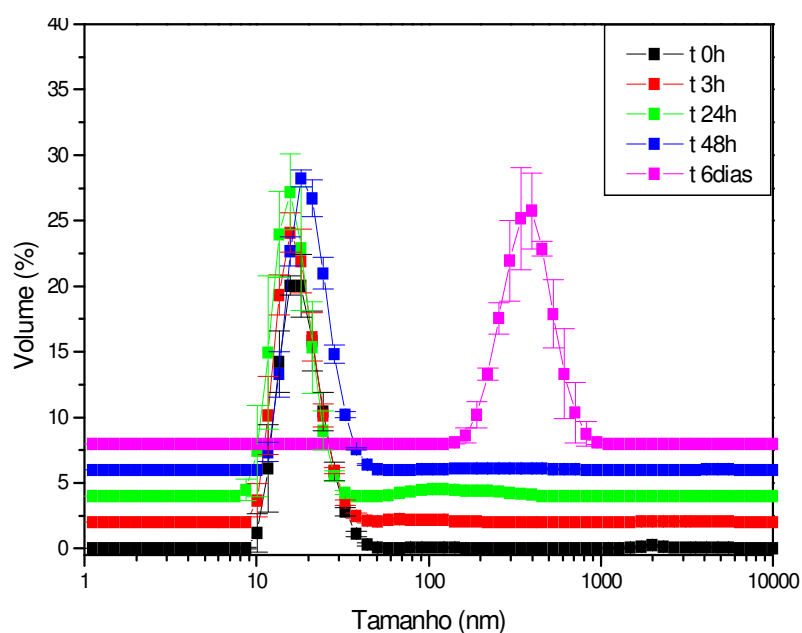


Figura 103. Distribuição do tamanho das partículas de nanoemulsões óleo de laranja/água, preparadas em HAP à 45 °C na pressão de 5000psi, utilizando-se misturas de tensoativos Unitol L20 e Unitol L100, com valor de HLB 12, em concentrações de 10% m/m.

5.8. AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DAS NANOEMULSÕES NA LIMPEZA DE AREIA CONTAMINADA COM PETRÓLEO

A contaminação dos solos por compostos orgânicos põe em risco a qualidade destes solos, da água subterrânea e da água superficial, limitando o seu uso e constituindo um grande risco de toxicidade para a saúde humana. São diversas as atividades industriais responsáveis por este tipo de contaminação, entre elas, a indústria de petróleo [13].

O estabelecimento de estratégias de recuperação dos solos vem sendo cada vez mais de grande importância. Nesta Dissertação, o tratamento químico que está sendo proposto é a remoção de contaminantes por meio do emprego de nanoemulsões.

Na contaminação de partículas de areia, por exemplo, o óleo é retido na sua superfície e, também, dentro de seus poros. O processo físico-químico que irá ocorrer na limpeza desta areia por meio do emprego de emulsões é a absorção deste óleo contaminante pelas gotículas de óleo dispersas nestes sistemas.

No processo de extração do contaminante, a amostra a ser limpa e a nanoemulsão são intensivamente misturadas e o contaminante passa das partículas sólidas para a nanoemulsão. Este processo está diretamente relacionado com a molhabilidade do solo, visto que, a partir do ângulo de contato de equilíbrio interfacial é possível avaliar o grau de interação do contaminante com as partículas sólidas. A possibilidade de molhar a superfície depende das forças coesivas do líquido e das interações entre a superfície sólida e o líquido.

A principal vantagem do emprego de nanoemulsões é que o tamanho reduzido da fase dispersa, além de absorver o óleo contido na superfície destas partículas, deverá ter uma maior facilidade em penetrar nos poros da areia, removendo também o óleo lá retido. A Figura 104 mostra a representação esquemática proposta para uma limpeza feita por uma nanoemulsão e por uma macroemulsão.

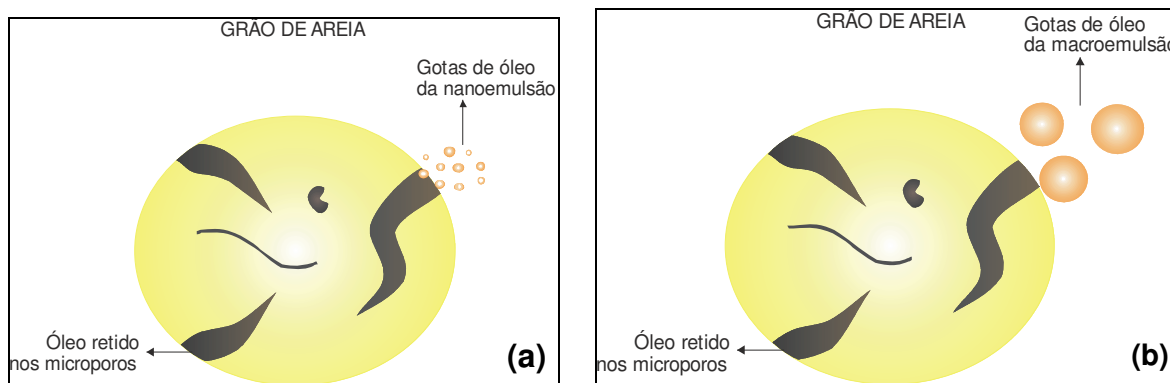


Figura 104. Representação esquemática de um grão de areia contendo óleo retido nos seus poros: (a) tratamento com nanoemulsões (b) tratamento com macroemulsões

Para avaliar o desempenho das nanoemulsões na limpeza de areia contaminada com petróleo foi inicialmente construída uma curva de calibração de intensidade de absorção em função da quantidade de petróleo em espectrômetro de ultra-violeta-visível (UV-vis).

Para a construção da curva de calibração, as soluções de óleo contaminante solubilizado em tolueno foram analisadas na faixa de comprimento de onda compreendida entre 100 e 800nm, a fim de se determinar o comprimento de onda que será utilizado na construção desta curva. Na Figura 105 pode ser observado que em comprimentos de onda acima de 400nm, as intensidades de absorção de óleo são mais baixas e encontram-se dentro do limite aceitável de intensidade de absorção (máximo de 1). Por este motivo, o comprimento de onda selecionado para ser usado nesta Dissertação foi de 450nm. Além disso, o óleo de laranja, uma das fases oleosas das emulsões preparadas, foi também analisado na mesma faixa de comprimento de onda e foi observado que este óleo não apresenta absorção no comprimento de onda selecionado (450nm). A curva de calibração construída é mostrada na Figura 106.

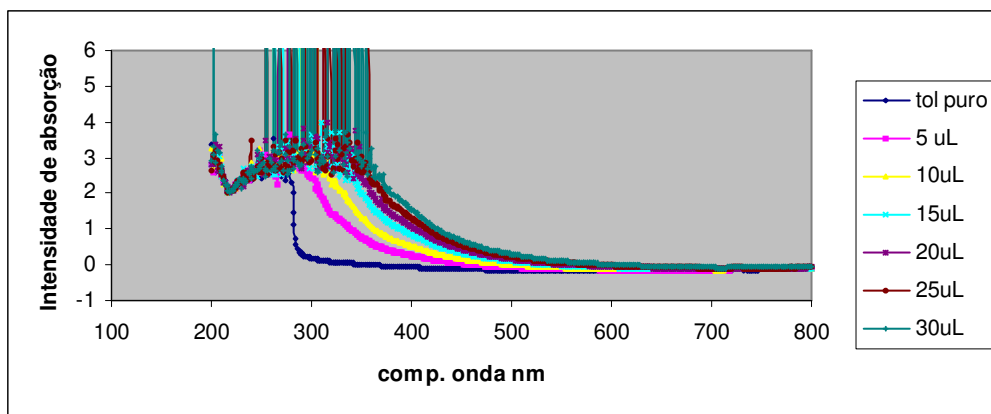


Figura 105. Intensidade de absorção de soluções de óleo de volumes conhecidos na faixa de comprimento de onda compreendida entre 100 e 800nm

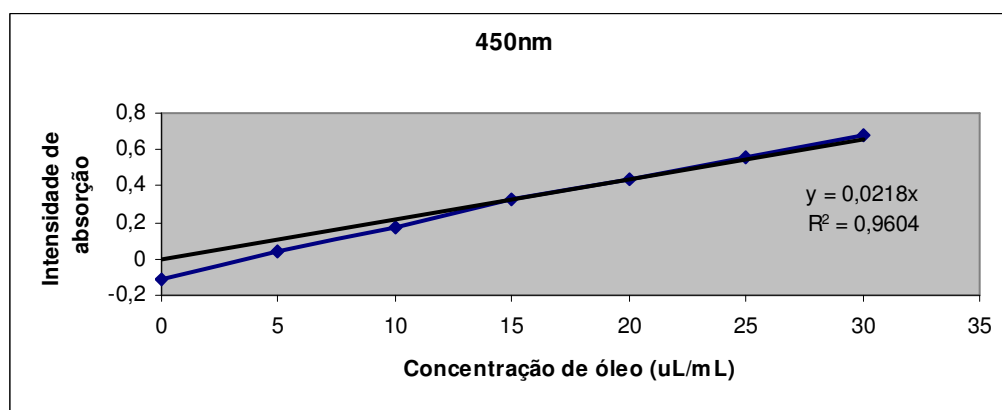


Figura 106. Curva de calibração de intensidade de absorção a 450nm em função do volume de óleo

As nanoemulsões, então, foram preparadas em HAP para serem utilizadas no tratamento da areia contaminada com petróleo. Além destas, foram também utilizadas macroemulsões a fim de ser comprovado o comportamento proposto no esquema mostrado na Figura 104.

Com base nos resultados obtidos anteriormente, foram selecionadas as nanoemulsões que apresentaram o menor tamanho de partículas e a maior estabilidade, ou seja, àquelas obtidas em presença da mistura de tensoativos Unitol L100/Unitol L20, com valor de HLB 12, e em 10%*m/m*. As fases oleosas utilizadas foram: DTC e óleo de laranja. O processamento utilizado no HAP para o preparo das nanoemulsões foi de 3 ciclos, sob duas diferentes pressões: 5000 e 17500psi. As macroemulsões óleo de laranja/água foram preparadas sob agitação manual.

A areia foi contaminada com o petróleo, como mostrado na Figura 107 e então, iniciou-se o processo de tratamento deste substrato em banho shaker com as emulsões preparadas. No final do tratamento, foi realizada a extração deste óleo, como já descrito anteriormente, no item 4.3.8.



Figura 107. Foto de areia antes da contaminação (esquerda) e depois da contaminação com petróleo (direita)

5.8.1. Processo de extração do óleo

A eficiência de remoção de óleo contaminante da areia foi calculada a partir da extração de óleo residual contido ainda nas partículas desta areia. Este cálculo também poderia ter sido feito a partir da extração do óleo da própria emulsão de limpeza. Porém, ao final dos testes, foi verificado que esta emulsão ainda apresentava-se estável, necessitando de uma etapa adicional de sua desestabilização para realizar o procedimento de extração de óleo. Acredita-se que mais esta etapa poderia levar a maiores erros no cálculo final.

A extração do óleo residual na areia, já lavada e seca, foi realizada adicionando-se 10 mL de tolueno seco, com agitação manual moderada. A fase oleosa foi removida com o auxílio de uma pipeta e os volumes retirados são mostrados na Tabela 14. Pode ser observado que o volume extraído em todos os casos é menor do que o volume total de solvente (tolueno) adicionado, podendo ser devido à perda de parte deste por absorção pelas partículas da areia.

Tabela 14. Volume total de extração de óleo residual da areia contaminada

Tipo de emulsão	Volume total de tolueno seco (mL)	Volume de óleo extraído + solvente (V_{e+s} , mL)
Nanoemulsão DTC/água-1	10	7,3
Nanoemulsão DTC/água-2	10	7,4
Nanoemulsão óleo de laranja/água-1	10	7,3
Nanoemulsão óleo de laranja/água-2	10	7,4
Macroemulsão óleo de laranja/água	10	7,3

A partir da curva de calibração construída, foi determinada a Equação 12, a qual relaciona a intensidade de absorção em 450nm com a concentração de petróleo. Sendo assim, pode-se obter a concentração residual de petróleo extraído da areia.

$$\text{Abs} = 0,0218 C_e \quad (\text{Equação 12})$$

Abs = Intensidade de absorção

C_e = concentração de óleo residual extraído ($\mu\text{L}/\text{mL}$)

De acordo com a Equação 12, a concentração residual de petróleo extraído foi obtida para 1 mL de tolueno seco (ou seja, o volume de solvente utilizado na preparação das soluções para a construção da curva de calibração). Para a determinação da massa de óleo residual na areia (em gramas), foram realizados os cálculos mostrados a seguir:

$$C_e, \frac{\mu\text{L}}{\text{mL}} \times \frac{1\text{mL}}{1000\mu\text{L}} \times 0,8797, \frac{\text{g}}{\text{mL}} \times V_{e+s}, \text{mL} = m_e, \text{g} \quad (\text{Equação 13})$$

Onde, m_e é a massa de óleo residual extraída.

Esta massa calculada para a determinação da concentração final de óleo residual extraído é mostrada na Tabela 15, juntamente com o tipo de emulsão utilizada, a forma de processamento e a intensidade de absorção lida no espectrômetro de ultravioleta.

Tabela 15. Intensidade de absorção a 450nm lida para cada emulsão de limpeza e massa do petróleo residual extraído

Tipo de emulsão	Pressão do HAP (psi)	Intensidade de absorção	Massa de petróleo inicial (g)	Massa de petróleo residual (g)
Nanoemulsão DTC/água-1	17500	0,0534	0,5	0,0159
Nanoemulsão DTC/água-2	5000	0,0604	0,5	0,0178
Nanoemulsão óleo de laranja/água-1	17500	0,0361	0,5	0,0106
Nanoemulsão óleo de laranja/água-2	5000	0,0398	0,5	0,0119
Macroemulsão óleo de laranja/água	-	0,0685	0,5	0,0201

Comparativamente pode ser observado que as nanoemulsões apresentaram maiores eficiências na remoção de óleo da areia, tendo em vista a menor massa deste óleo residual na areia. Além disso, é observado que a nanoemulsão à base de óleo de laranja foi mais eficiente na absorção deste contaminante.

5.8.2. Análise da eficiência das emulsões de limpeza

A eficiência (%) das emulsões na limpeza da areia contaminada com petróleo foi determinada de acordo com a Equação 14.

$$Ef (\%) = \left[\frac{m_i - m_f}{m_i} \right] \times 100 \quad (\text{Equação 14})$$

Onde, E_f = Eficiência de óleo extraído;

m_i = Massa de óleo contaminante inicial;

m_f = Massa de óleo residual final.

Os resultados da eficiência das emulsões na limpeza da areia estão mostrados no gráfico apresentado na Figura 108.

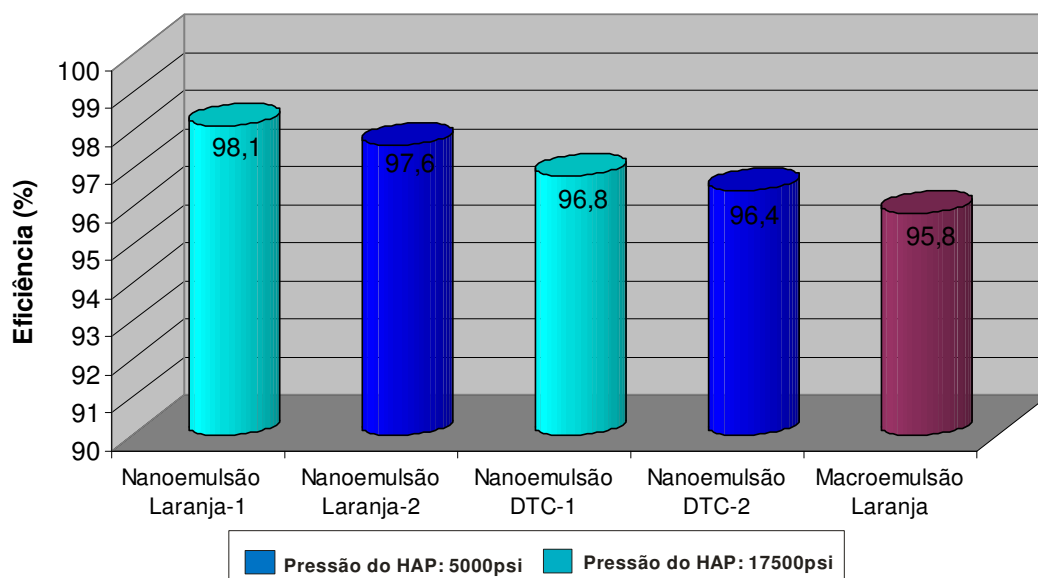


Figura 108. Eficiência da limpeza da areia calculada por meio da extração de óleo residual da areia

A partir destes gráficos podem ser observadas altas eficiências para todos os sistemas, provavelmente pelo fato da areia após o tratamento com as emulsões de limpeza ter sido lavada e seca. Após a lavagem, pode ter sido arrastado da areia óleo livre ainda presente. Além disso, para esta análise, não foi realizada a quantificação dos poros (microporos e/ou macroporos) presentes na areia utilizada, não sendo possível saber se esta apresenta uma quantidade suficiente de poros para a contaminação. Por este motivo, acredita-se então, que os resultados de eficiência foram muito próximos utilizando tanto nanoemulsões quanto a macroemulsão, pois, provavelmente a areia utilizada não apresentava uma quantidade suficiente de poros, na qual a contaminação pode ter sido mais intensa na sua superfície.

Valores de eficiência um pouco mais altos foram obtidos utilizando nanoemulsões à base de óleo de laranja como fase oleosa. A vantagem do uso das nanoemulsões sobre as macroemulsões está relacionada a sua maior estabilidade durante o tratamento.

A eficiência obtida a partir da emulsão de limpeza das nanoemulsões, à base de óleo de laranja e DTC, processadas em maiores pressões (17500psi) apresentou melhores resultados do que quando processadas em menores pressões (5000psi). Este comportamento pode ser associado ao menor tamanho de partículas observado para as nanoemulsões obtidas em maiores pressões de processamento, como já mostrado anteriormente.

A maior eficiência observada para as nanoemulsões à base de óleo de laranja pode ser atribuída à polaridade e composição deste óleo. O óleo de laranja é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos cíclicos e, também, oxigenados, (Tabela 9) os quais poderiam estar interagindo melhor tanto com os hidrocarbonetos presentes no petróleo, quanto com as partes mais polares, constituídos por asfaltenos e resinas.

Dentre as frações presentes no petróleo, os asfaltenos são as frações que apresentam maior massa molar (cerca de 900 – 3500) assim como maior polaridade. A estrutura básica dos asfaltenos consiste de anéis aromáticos condensados, ligados a muitas cadeias saturadas de diferentes comprimentos. Além disso, contém em suas moléculas grupamentos de enxofre, nitrogênio, oxigênio assim como complexos de ferro, níquel, vanádio, etc. Os asfaltenos são, em geral, insolúveis em alcanos de baixas massas molares, mas solúveis em solventes como tolueno e benzeno [82].

Outro componente com alta polaridade do petróleo são as resinas, as quais possuem estruturas similares aos asfaltenos, diferindo destes compostos por ter menor aromaticidade. As resinas são definidas como uma fração do petróleo que é insolúvel em acetato de etila e solúvel em hidrocarbonetos como pentano, heptano, benzeno e tolueno.

6. CONCLUSÕES

1- O homogeneizador de alta pressão (HAP) utilizado neste trabalho, o qual possui a geometria do dispositivo de interação com uma válvula em forma de anel, mostrou ser um equipamento capaz de produzir nanoemulsões o/a estáveis, cuja fase oleosa é constituída por DTC, óleo de laranja ou terpeno de laranja, em presença de tensoativos não iônicos à base de éter lauril etoxilados puros e de suas misturas.

2- A estabilidade das emulsões o/a e a distribuição no tamanho das partículas dispersas nestes sistemas, de uma forma geral, não apresentam variação significativa com o aumento da pressão de processamento no HAP (de 5.000 a 17.500psi). Por outro lado, o tempo de processamento, pode promover a maior dispersão no tamanho das partículas, reduzindo assim, sua estabilidade.

3- O método experimental baseado na estabilização de emulsões por misturas de tensoativos de valores de HLB conhecidos se mostrou eficiente na determinação dos valores de HLB dos óleos utilizados nesta Dissertação. Por meio desta técnica foi determinado que a fase oleosa mais polar utilizada no preparo das nanoemulsões o/a é o óleo de laranja, seguida do terpeno de laranja e do DTC. Conseqüentemente, os valores das tensões medidas nas interfaces formadas entre a água e estas fases oleosas apresentaram a seguinte ordem: água/óleo de laranja < água/terpeno de laranja < água/DTC.

4- O tensoativo que apresenta o maior teor de óxido de etileno em suas cadeias (Unitol L230), como esperado, apresentam a maior solubilidade em água. Por outro lado, o tensoativo mais hidrófobo, Unitol L20, não é solúvel em água em toda a faixa de concentração e temperatura avaliada (1 a 10%p/v e 25 a 80°C, respectivamente).

5- Todos os tensoativos utilizados nesta Dissertação reduzem as tensões interfaciais o/a dos sistemas avaliados para valores muito baixos. O tensoativo Unitol L20, devido à sua maior hidrofobicidade, promove a maior redução nestes valores, além de saturar estas interfaces mais rapidamente. Este comportamento é atribuído à menor área ocupada pelas moléculas deste tensoativo na interface água/ar, o que acarreta em um melhor empacotamento na interface. Por outro lado, o tensoativo

Unitol L230, mais hidrófilo, é o que apresenta a menor atividade nas interfaces avaliadas. A presença dos demais tensoativos (Unitol L60, Unitol L100 e Unitol O100), não causa diferenças significativas nos valores das tensões interfaciais, por conterem teores de unidades de EO muito próximos em suas cadeias.

6- Antes da saturação das interfaces o/a, os valores de tensão medidos em presença das misturas de tensoativos não-iônicos Unitol L20/Unitol L100 na solução aquosa, apresentam valores mais altos do que quando estas medidas foram realizadas em presença dos tensoativos puros. Este comportamento pode ser explicado pela formação de micelas mistas de tensoativo hidrófobo (Unitol L20) e tensoativo hidrófilo (Unitol L100) no seio da solução aquosa, acarretando no aumento da solubilidade do tensoativo hidrófobo, promovendo um processo mais lento de saturação da interface o/a analisada.

7- A saturação da interface água/óleo de laranja foi alcançada com a adição das misturas dos tensoativos hidrófobo/hidrófilo, preparadas com valores de HLB iguais a 11, na solução aquosa. Neste caso, os valores de tensão interfacial foram ligeiramente menores do que aqueles obtidos com o tensoativo hidrófilo puro, indicando que o tensoativo hidrófobo causa redução nos valores da tensão interfacial final destes sistemas.

8- Todas as emulsões o/a preparadas em HAP, na ausência de tensoativo, não apresentam estabilidade com o tempo. Nesta condição, as emulsões o/a obtidas com o óleo mais apolar (DTC) apresentam os menores tamanhos de partículas e de distribuição mais estreita do que as emulsões preparadas com os óleos mais polares (terpeno de laranja e óleo de laranja). Este comportamento pode ser atribuído à menor área interfacial entre DTC/água, o que facilita a formação de gotas.

9- A faixa ótima de valor de HLB dos tensoativos não-iônicos puros, e de suas misturas, para a obtenção das nanoemulsões o/a estáveis contendo as fases oleosas DTC, óleo de laranja e terpeno de laranja, independente das condições de processamento, está compreendida entre 10 e 12. Melhores resultados foram obtidos com as misturas Unitol L100/Unitol L20, nos quais o tensoativo hidrófobo

propicia maior redução dos valores de tensão interfacial e o tensoativo hidrófilo promove a estabilização estérica do sistema.

10-As nanoemulsões mais estáveis preparadas neste trabalho são constituídas por óleo de laranja/água, as quais em presença das misturas de tensoativo Unitol L100/Unitol L20, de valores de HLB 11 e 12, se apresentam estáveis por cerca de 23 dias. Boa estabilidade (de 19 dias) é também obtida quando se utiliza apenas o tensoativo puro Unitol L60 nos sistemas óleo de laranja/água. Outros sistemas estáveis foram obtidos à base de terpeno de laranja em presença das mesmas misturas de tensoativos, de HLB 10 e 11, por cerca de 13 dias.

11- A mistura dos tensoativos Unitol L230/Unitol L20, em toda a faixa de HLB preparada, não foi eficiente na produção de nanoemulsões o/a estáveis com nenhuma das fases oleosas e em todas as condições de processamento, devido à menor redução dos valores de tensão interfacial promovida por estas misturas.

12-O aumento da temperatura de preparo das nanoemulsões DTC/água para 45°C, em presença das misturas L100/L20, promove a obtenção de sistemas mais estáveis do que aqueles obtidos em temperatura ambiente. Estes sistemas tiveram sua estabilidade aumentada de um período de 3 horas para cerca de 7 dias. Este comportamento é atribuído à redução mais significativa da tensão interfacial DTC/água.

13-Por outro lado, as nanoemulsões óleo de laranja/água tiveram sua estabilidade reduzida, quando preparadas em temperaturas mais altas (45°C – cerca de 6 dias). Neste caso, como estes sistemas já apresentam baixos valores de tensão interfacial, a desidratação das cadeias de óxido de etileno presentes nos tensoativos parece ter sido o fator predominante.

14-Por meio da técnica de microscopia óptica foi possível observar que as nanoemulsões preparadas em maiores pressões de processamento apresentam menores tamanhos de partículas dispersas. Este comportamento não é bem observado na técnica de espalhamento de luz, devido a estas análises mostrarem uma média de distribuição destes tamanhos.

15-Por meio da metodologia desenvolvida de contaminação de partículas de areia com petróleo e de limpeza destas partículas é possível avaliar a eficiência na remoção deste contaminante por nanoemulsões o/a.

16-A melhor eficiência na limpeza de areia contaminada com petróleo foi obtida utilizando-se as nanoemulsões à base de óleo de laranja, apesar de todos os sistemas de limpeza terem apresentado boas eficiências, acima de 95%. Estes sistemas, por apresentarem os menores tamanhos de fase dispersa, além de absorver o óleo retido na superfície das partículas, promovem melhor a absorção deste óleo presente nos poros da areia, aumentando sua eficiência.

17-A maior eficiência observada para as nanoemulsões à base de óleo de laranja pode ser atribuída à polaridade e composição deste óleo. O óleo de laranja é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos cíclicos e, também, oxigenados, os quais podem estar interagindo melhor tanto com os hidrocarbonetos presentes no petróleo, quanto com as partes mais polares deste óleo, constituídos por asfaltenos e resinas.

7- SUGESTÕES

1- Utilização de outros tensoativos não-iônicos do tipo etoxilados que apresentem menores valores de HLB, o que tornaria possível determinar os valores exatos de HLB das fases oleosas.

2- Realização do estudo da tensão interfacial de solução aquosa das misturas de tensoativos/óleo em temperaturas variadas para verificar a sua correlação na formação e estabilidade das nanoemulsões preparadas em diferentes temperaturas de processamento.

3- Preparação de nanoemulsões à base de outros tipos de óleos essenciais e, também vegetais, que apresentem valores de HLB variados com a finalidade de serem testados na lavagem de sistemas contaminados.

4- Testar outros tipos de contaminantes, como por exemplo, gasolina e diesel, para avaliar a eficiência das emulsões de limpeza nestes compostos.

5- Avaliação de outros métodos, ou combinação de métodos, de preparação de nanoemulsões, como por exemplo, a utilização de uma pré-homogeneização da emulsão em outro equipamento de alta energia, do tipo rotor-estator e, homogeneização no HAP.

6- Estudo sobre a separação do óleo contaminante das emulsões de limpeza após o tratamento do sistema contaminado: desestabilização da emulsão formada pela a adição de sais ou de misturas de sais com álcoois de cadeia pequena.

7- Utilização de outras amostras, com maior porosidade, para uma melhor contaminação pelo petróleo. Além disso, fazer a análise de caracterização destes poros, como por exemplo, através da técnica de MEV (Microscopia eletrônica de varredura).

8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1- SALAGER, J. L. **Emulsiones, Propiedades y Formulacion**. Cuaderno FIRP 231, 1993.

2- KAURU, T. **Surface Activity - Principles, phenomena, and Applications**. Academ. Press, 1998.

3- IGNÁC, C. **Degradation of kinetically-stable o/w emulsions**. Advances in Colloid and Interface Science 107, 2004. 125–155 p.

4- KITCHENER, J.A.; MUSSELLWHITE, P. R. **The Theory of Stability of Emulsions**. Imperial College of Science and Technology, London, 1972.

5- EN-HUI, L.; KATHRYN, M. M. **Emulsion microstructure and energy input, roles in emulsion stability**. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 262, 2005.101–112 p.

6- HOLGER, E.; KATHRYN, M. M. **Aging of oil-in-water emulsions: The role of the oil**. Journal of Colloid and Interface Science 299, 2006. 890–899 p.

7- SHAW. **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies**. Edgard Blücher Ltda, 1975.

8- LOWE, D. F. OUBRE, C. L., WARD, C.H. **Surfactants and cosolvents for NAPL Remediation: A Technology practices manual**. 1 ed., Boca Raton Lewis Publishers, Flórida, 1999.

9- OUZINEB, K. et. al. **Homogenisation devices for the production of miniemulsions**. Chem. Eng. Science, 2005.

10- TADROS T., et. al. **Formation and stability of nano-emulsions**. Advances in Colloid and Interface Science, 2004. 108 – 109, 303 – 318 p.

11- PORRAS, M. et. al. **Ceramic particles obtained using W/O nano-emulsions as reaction media.** Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 270–271, 2005. 189–194 p.

12- SCHRAMM L. L. **Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry.** 1 ed., Cambridge University Press, New York, 2000.

13- OLIVEIRA, M.C.K. **Remediação de solos contaminados por compostos orgânicos utilizando-se microemulsão.** Tese de Doutorado realizada na COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2003.

14- SOLANS, C. et. al. **Nano-emulsions.** Current Opinion in Colloid & Interface Science 10, 2005. 102 – 110 p.

15- VIPHOR K. S.; GAUTAM K.; DEELEEP R. **Detergency in spontaneously formed emulsions.** Journal of Colloid and Interface Science 304, 2006. 214–221 p.

16- MASON, T.G. et. al. **Nanoemulsions: formation, structure, and physical properties.** J. Phys.: Condensed Matter 18, 2006. R635–R666 p.

17- MARCEL B.J., MEINDERS T., VAN V. **The role of interfacial rheological properties on Ostwald ripening in emulsions.** Adv. in Colloid and Inter. Science, 2004. 108 –109, 119–126 p.

18- ABISMAIL, B. et. al. **Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability.** Ultrasonics Sonochemistry 6, 1999. 75–83 p.

19- WEIRONG L. et. al. **Formation and stability of paraffin oil-in-water nano-emulsions prepared by the emulsion inversion point method.** Journal of Colloid and Interface Science, 2006.

20- PORRAS, M. C. et. al. **Studies of formation of W/O nanoemulsions.** Colloids and Surfaces A: Phy. Eng. 249, 2004. 115–118 p.

- 21- IZQUIERDO, P. et. al. **The influence of surfactant mixing ratio on nano-emulsion formation by the pit method.** Journal of Colloid and Interface Science 285, 2005. 388–394 p.
- 22- SADURNÍ, N. et. al. **Studies on the formation of O/W nano-emulsions, by low-energy emulsification methods, suitable for pharmaceutical applications.** European Journal of Pharmaceutical Sciences 26, 2005. 438–445 p.
- 23- FREITAS, S. G. et. al. **Continuous contact - and contamination-free ultrasonic emulsification - a useful tool for pharmaceutical development and production.** Ultrasonics Sonochemistry 13, 2006. 76–85 p.
- 24- SALAGER, J. et. al. **Using emulsion inversion in industrial processes.** Advances in Colloid and Interface Science, 2004. 108 –109, 259–272 p.
- 25- HIELSHER, T. **Ultrasonic production of nano-size dispersions and emulsions.** Paris, France, december, 2005. 14-16 p.
- 26- Lin, C.; Chen, L. **Emulsification characteristics of three- and two-phase emulsions prepared by the ultrasonic emulsification method.** Fuel Processing Techn. 87, 2006. 309 – 317 p.
27. UTRERA M. A. M.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI, M. J. **The ultrasound effect on chemistry reactions.** Química Nova, 23(2), 2000. 251 p.
28. MASON T. J. **Review Developments in ultrasound-non-medical.** Progress in Biophysics and Molecular Biology, 2006.
- 29- BRIGGS, H.B.; JOHNSON, J.B.; MASON, W.P. **Properties of liquids at high sound pressure.** J. Acoust. Soc. Am. 19 (4), 1947. 664 p.
- 30- BEHREND, O.; SCHUBERT, H. **Influence of continuous phase viscosity on emulsification by ultrasound.** Ultrasonics Sonochemistry 7, 2000. 77–85 p.

- 31- FLOURY J. et. al. **Effect of high pressure homogenisation on methylcellulose as food emulsifier**. Journal of Food Engineering 58, 2003. 227–238 p.
- 32- FLOURYA, J.; LEGRANDB, J.; DESRUMAUX, A. **Analysis of a new type of high pressure homogeniser. Part B. study of droplet break-up and recoalescence phenomena**. Chemical Engin. Science 59, 2004. 1285 – 1294 p.
- 33- PERRIER-CORNET, J.M.; GERVAIS, P. **Influence of major parameters in emulsification mechanisms using a high-pressure jet**. Journal of FoodEngineering 53, 2002. 43–51 p.
- 34- WAN-HSU H. **Parenteral Nanoemulsions –Composition, Preparation and Cellular Uptake**. Inauguraldissertation zur Erlangung der Doktorwürde der Fakultät für Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br. Taipei /Taiwan, 2007.
- 35- JAFARI, S. M.; YINGHE, H.; BHANDARI, B. **Production of sub-micron emulsions by ultrasound and microfluidization techniques**. Journal of Food Engineering 82, 2007. 478–488 p.
- 36- TAKAMURA, A.; ISHII, F.; NORO, S. K. M. **Effect of homogenization conditions on the physicochemical properties of emulsion bases**. Chem Pharm Bull, 31, 1983. 2786-2792 p.
- 37- BOCK T.K. et. al. **High pressure homogenization of parenteral fat emulsions – Influence of process parameters on emulsion quality**. Eur J Pharm Biopharm, 40, 1994. 157-160 p.
- 38- LIEDTKE, S. et. al. **Influence of high pressure homogenisation equipment on nanodispersions characteristics**. Int. Journal of Pharm. 196, 2000.183–185 p.

39- POHLMANN, A. R. et. al. **Spray-dried indomethacin-loaded polyester nanocapsules and nanospheres: development, stability evaluation and nanostructure models**". European J. of Pharm. Sciences 16, 2002. 305–312 p.

40- BOUCHEMAL, K., et. al. **Simultaneous emulsification and interfacial polycondensation for the preparation of colloidal suspensions of nanocapsules**. Materials Science and Engineering C 26, 2006. 472 – 480 p.

41- **Zetasizer Nano Series**. User Manual. MAN0317 2.2, March 2005.

42- Disponível em: <<http://www.oboticario.com.br/emulsões.pdf>. Acesso em: 08 set. 2007.

43- MILLER, D. J.; HENNING, T.; GRÜNBEIN, W. **Phase inversion of W/O emulsions by adding hydrophilic surfactant — a technique for making cosmetics products**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Eng. Aspects 183–185, 2001. 681–688 p.

44- SCARPARO D. **Emulsões: Aplicações em cremes e loções cosméticas**. Artigo Técnico, CS008 – 12/04. Oxiteno S.A. Indústria e Comércio.

45- SONNEVILLE, O.; SIMONNET, J. T.; ALLORET, F. L. **Nanoemulsions: a new vehicle for skincare products**. Advances in Colloid and Interface Science 108 – 109, 2004. 145–149 p.

46- DIERKES, F.; HAEGEL, H.; SCHWUGER, M. J. **Low-temperature microemulsions for the in situ extraction of contaminants from soil**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. v. 141, n2, 1998. 217-225 p.

47- HUNTER, R. J. **Foundations of Colloid Science**. Thermodynamics of surfaces. v. 1, Clarendon Press, Oxford, 1986.

- 48- DUCK, W.E. **Emulsions polymerization**. In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, ed. H.F. Mark; N.G. Gaylord; N.M. Bilakes, Interscience Publishers, vol 5, New York, 1986. 801 p.
- 49- TADROS, T.F. **Surfactants, industrial applications**. In: Encyclopedia of Physical Science and Technology, ed. R.A. Meyers, Academic Press Inc., vol. 13, Orlando, 1987. 579-585 p.
- 50- LINSE, P.; MALMSTEN, M. **Temperature-dependent micellization in aqueous block copolymer solutions**. *Macromolecules* 25, 1992. 5434-5439 p.
- 51- VIPHOR, K. et. al. **Detergency in spontaneously formed emulsions**. *Journal of Colloid and Interface Science* 304, 2006. 214–221 p.
- 52- HUNGA, K.; CHENA, B.; LIYA, E. Y. **Cloud-point extraction of selected polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants**. *Separation and Purification Technology* 57, 2007. 1–10 p.
- 53- KJELANDER, R. **Phase Separation of Non-ionic Surf actant Solutions**. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1982. 2025-2042 p.
- 54- TASAKI, K. **Poly(oxyethylene)-Water Interactions: A Molecular Dynamics Study**. *J. Am. Chem. Soc.* 1996. 8459-8469 p.
- 55- INOUE, T.; OHMURA, H.; MURATA, D. **Cloud point temperature of polyoxyethylene-type nonionic surfactants and their mixtures**. *Journal of Colloid and Interface Science* 258, 2003. 374–382 p.
- 56- KJELLANDER, R.; FLORIN, E. **Water structure and changes in thermal stability of the system poly(ethylene oxide)-water**. *J.Chem.Soc. Far.Trans.* 77, 1981. 2053-2077 p.
- 57- GOLDSTEIN, R.E. **On the theory of lower critical solution points in hydrogen-bonded mixtures**. *J.Chem.Phys.* 80, 1984. 5340-5341p.

- 58- KARLSTRÖM, G.J. **A new model for upper and lower critical solution temperatures in poly(ethylene oxide) solutions**, J.Chem.Phys. 89, 1985. 4962-4964 p.
- 59- SCHOTT, H. **A linear relation between the cloud point and the number of oxyethylene units of water-soluble nonionic surfactants valid for the entire range of ethoxylation**. Journal of Colloid and Interface Science 260, 2003. 219–224 p.
- 60- IVANOVA, V. P.; TOPCHIYEVA, I. N. **Properties of block copolymers of ethylene oxide and propylene oxide in aqueous solutions of electrolytes**. Polymer Science U.S.S.R. 31, 1989. 2594-2599 p.
- 61- SILVA, A. L. C. **O significado do HLB – Suas vantagens e limitações**. Artigo técnico, CO004-04/04. Oxiteno S.A. Indústria e Comércio.
- 62- ZANIN S. M. W. et. al. **Ydrop – ILE- Lipop Balance (-LB) Determination of vegetable oil family**. Visão acadêmica Curitiba, v. 3, Jan-Jun, 2002. 3-8 p.
63. J. L. Salager. **Surfactantes en Solución Acuosa**. Cuaderno FIRP 201, 1993.
- 64- BOUCHEMAL, K.; BRIANÇON, S.; PERRIER, E.; FESSI, H. **Nano-emulsion formulation using spontaneous emulsification: solvent, oil and surfactant optimization**. International Journal of Pharmaceutics 280, 2004. 241–251 p.
- 65- Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%93leo_essencial>. Acesso em: 13 dez. 2007.
- 66- Disponível em:<<http://www.aromaesaude.com.br/index.phppagina=aromaterapia>> Acesso em: 13 dez. 2007.
- 67- Disponível em: <<http://www.ivsboe.padetec.ufc.br/palestras/mattoso.pdf>>. Acesso em: 13 dez. 2007.

- 68- LAWRENCE, B.M. **A planning scheme to evaluate new aromatic plants for the flavor and fragrance industries.** In: Janick, J.; Simon, J.E.; New crops, New York, Wiley, 1993.
- 69- ORAFIDIYA, L. O.; OLADIMEJI, F.A. **Determination of the required HLB values of some essential oils.** International J. of Pharmaceutics 237, 2002. 241–249 p.
- 70- LAMPRECHT, A. et. al. **Influences of process parameters on nanoparticle preparation performed by a double emulsion pressure homogenization technique.** International Journal of Pharmaceutics 196, 2000. 177–182 p.
- 71- CHAIX, C. et. al. **Surface functionalization of oil-in-water nanoemulsion with a reactive copolymer: colloidal characterization and peptide immobilization.** Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 29, 2003. 39 – 52 p.
- 72- MCDONALD, J. A.; RENNIE, A. R. **A structural study of mixed micelles containing C16TAB and C12E6 surfactants.** Langmuir, 11, 1995. 1493-1499 p.
- 73- LINDNER, P.; ZEMB, T. **Neutron X-Ray and light scattering introduction to investigate tool for colloidal and polymeric systems.** North-Holland Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1991. 301-348 p.
- 74- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental.** 5 ed., Editora Bookman, Porto Alegre, Brasil.
- 75- BARROS, C. B. **Óleos Essenciais Cítricos do Brasil.** 2 ed.
- 76- KIRK-OTTMER. **Stilbene derivatives to terpenes and terpenoids.** Encyclopedia of Chemical Technology, v. 19.
- 77- ALLURED. **Flavor and Fragrance Materials.** Allured Publishing Corporation, 1999. 545 p.

78- CARVALHO, I. et. al. **Introdução à modelagem molecular de fármacos no curso experimental de química farmacêutica**. Química Nova, v. 26, nº3, 2003. 428-438 p.

79- ALEXANDRIDIS, P. et. al. **Surface Activity of Poly(ethyleneoxide)-Block-Poly(propyleneoxide)-Block Poly(ethylene oxide) Copolymers**. Langmuir 10, 1994. 2604-2612 p.

80- ÓSCIK, J. **Adsorption**. John Willey & Sons, New York, 1982.

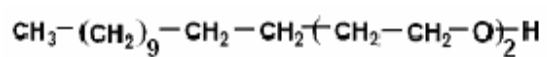
81- MOORE, W.J. **Physical Chemistry**. Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1972.

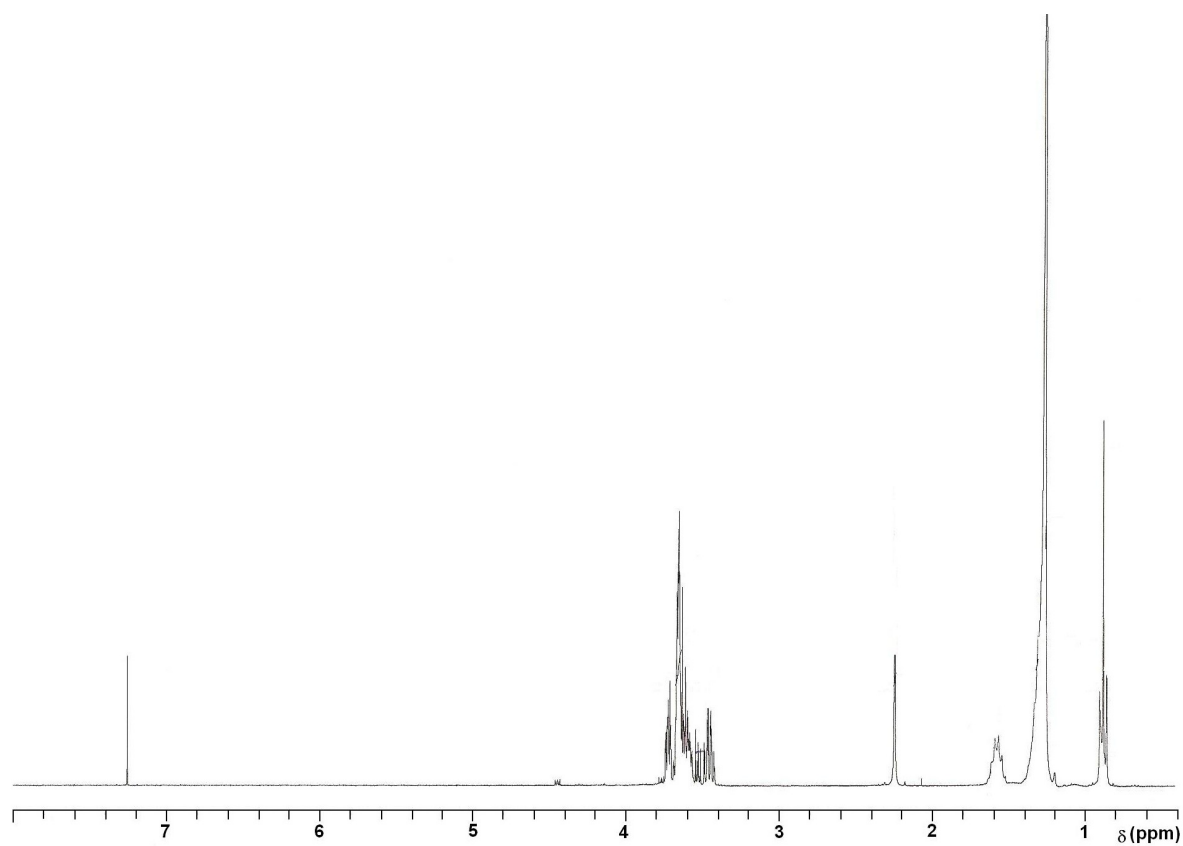
82- YEN, T. F. **Asphaltic material**. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. H. M. Mark, N. Y., 1990. 1-10 p.

Anexo I

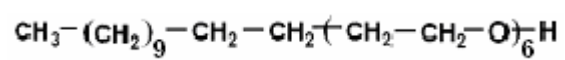
Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H -RMN)

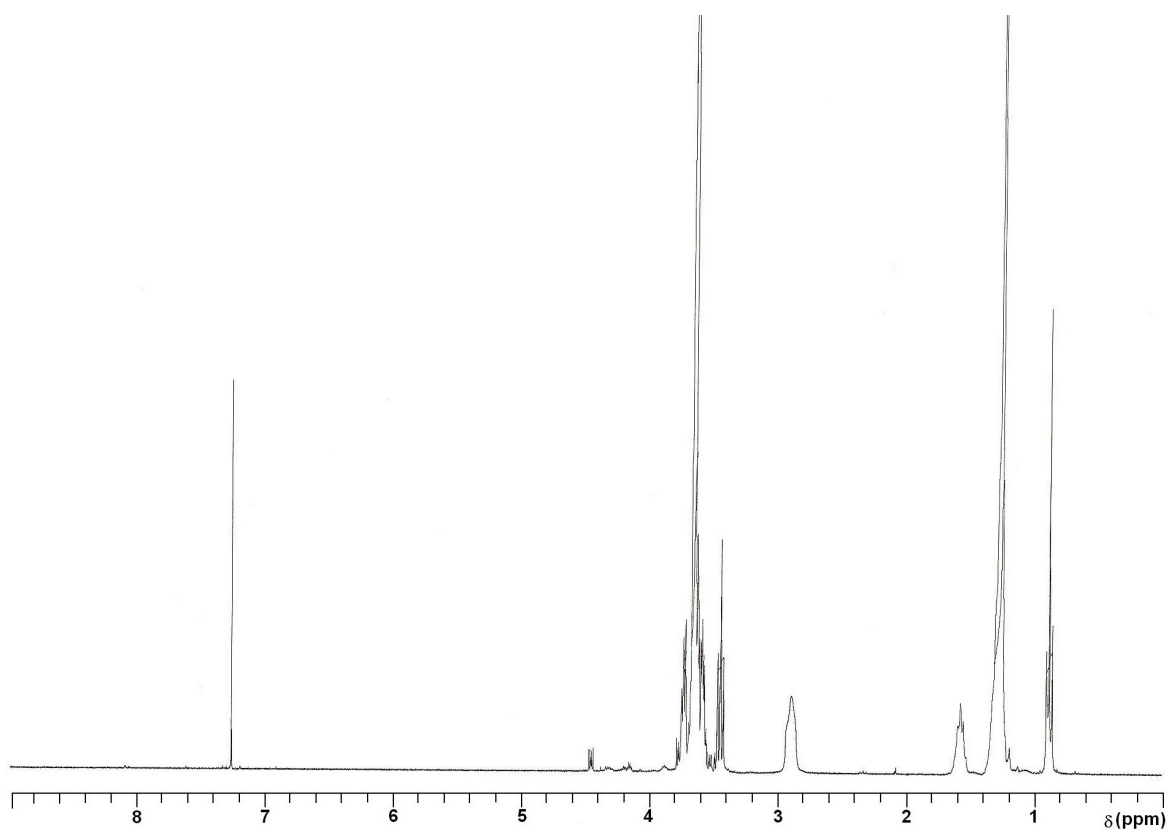
Tensoativo não-iônico Unitol L20



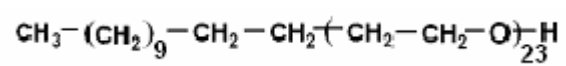


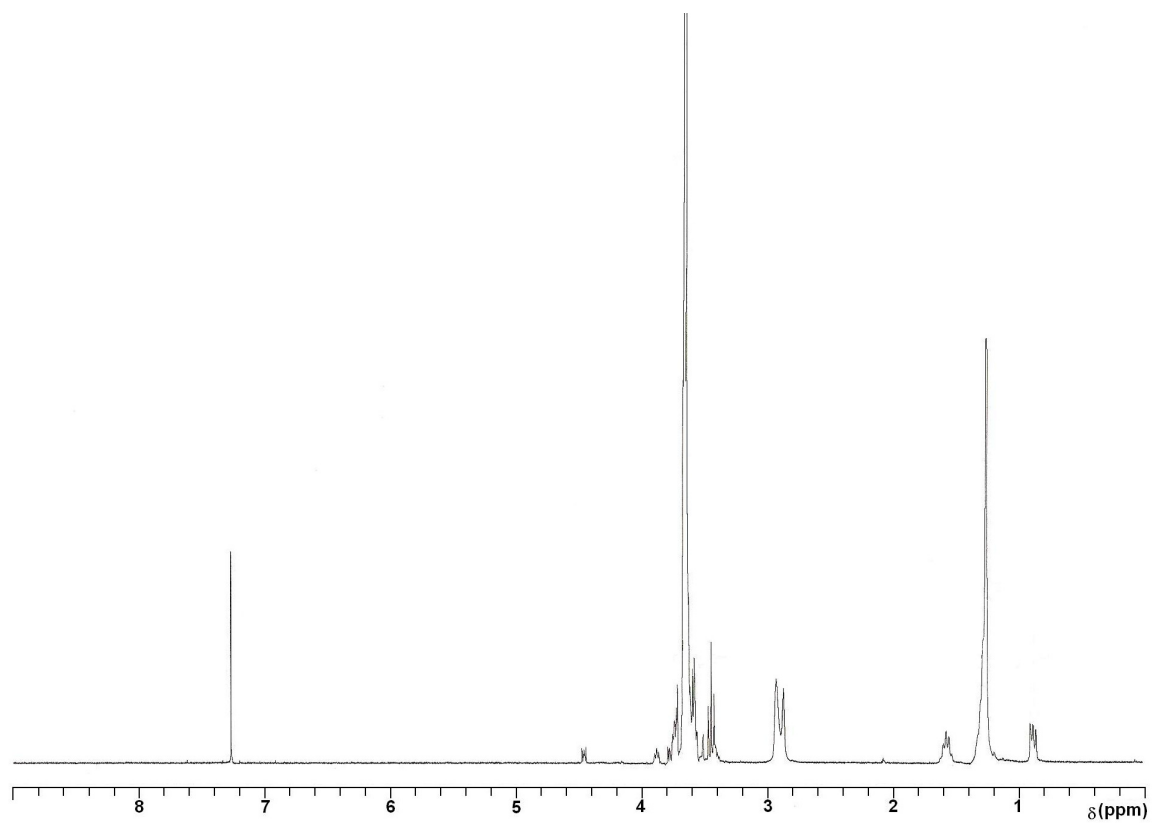
Tensoativo não-iônico Unitol L60





Tensoativo não-iônico Unitol L230





Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)