



Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA

**Avaliação de nanoemulsões óleo de laranja/água  
preparadas pelo método de temperatura de  
inversão de fases**

**Verônica Bomfim de Souza**

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 Spinelli Ferreira.

Rio de Janeiro

2009

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

**Dissertação de Mestrado:**

Avaliação de nanoemulsões óleo de laranja/água preparadas pelo método de temperatura de inversão de fases

**Autor:** Verônica Bomfim de Souza

**Orientador:** Claudia Regina Elias Mansur

**Co-orientador:** Luciana Spinelli Ferreira

**Data da defesa:** 12 de fevereiro de 2009

**Aprovada por:**

---

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

---

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

---

Professor Fernando Gomes de Souza Junior  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

---

Dra. Léa Maria de Almeida Lopes  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

---

Dra. Glória Maria Lucas  
CENPES/PETROBRAS

Rio de Janeiro

2009

## FICHA CATALOGRÁFICA

Souza, Verônica Bomfim de.

Avaliação de nanoemulsões óleo de laranja/água preparadas pelo método de temperatura de inversão de fases / Verônica Bomfim de Souza. – Rio de Janeiro, 2009.  
xiv, 85f.: il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2009.

Orientadores: Claudia Regina Elias Mansur  
Luciana Spinelli Ferreira.

1. Temperatura de inversão de fases. 2. Nanoemulsões óleo/água. 3. Tensoativos não-iônicos etoxilados. I. Mansur, Claudia Regina Elias (Orient.). e Luciana Spinelli Ferreira (Co-orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa 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

Dedico este trabalho aos meus pais,  
Milton e Célia, pelo constante incentivo.

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

“Quando você tem uma meta, o que  
era um obstáculo passa a ser uma  
etapa de um de seus planos”.

*Gerhard Erich Boehme*

## Agradecimentos

- Agradeço a Deus por ter me dado forças para a concretização deste trabalho.
- Aos meus pais (Milton e Célia) e irmãos (Daniela e Diego) pelo incentivo e compreensão.
- Ao Fábio por todo apoio e carinho.
- À Professora Claudia Elias e à Doutora Luciana Spinelli pela constante orientação, dedicação e confiança durante todo desenvolvimento desta Dissertação e, também, pela amizade.
- À Doutora Léa Lopes pelo apoio e ensinamento da técnica de reometria e à técnica de laboratório, Natalie Ramos, pelo treinamento no Reômetro RS600, Haake.
- À aluna de Iniciação Científica Sarah de Almeida, pelo grande auxílio na parte experimental deste trabalho, principalmente, nos testes de estabilidade de nanoemulsões e limpeza da areia.
- Às alunas de Iniciação Científica Caroline e Janaína pelo auxílio no aprendizado dos equipamentos tensiômetro e microcalorímetro.
- Às amigas do Laboratório J126, Danielle, Josane, Loretta, e Viviane, pela excelente convivência e amizade.
- A todos os alunos do laboratório LMCP, pela amizade, apoio e colaboração para o desenvolvimento deste trabalho.
- A todos os professores, 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 óleo de laranja/água preparadas pelo método de temperatura de inversão de fases**

Verônica Bomfim de Souza

Orientadora: Claudia Regina Elias Mansur

Co-orientadora: Luciana Spinelli Ferreira

Emulsões têm sido empregadas em vários setores industriais, sendo sua produção por vezes com alto custo. Processos alternativos mais baratos e eficientes podem ser obtidos com os métodos que utilizam baixa energia, tais como, o método de temperatura de inversão de fases (TIF). Nesta Dissertação, pretende-se desenvolver e avaliar as propriedades físico-químicas de nanoemulsões de óleo de laranja em água, preparadas pelo método da TIF. As emulsões foram obtidas em presença de tensoativos não-iônicos comerciais puros e com suas misturas, com diferentes valores de HLB (balanço hidrófilo-lipófilo). A caracterização dos tensoativos comerciais foi realizada 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. A fase oleosa foi também caracterizada quanto à estrutura e valor de HLB. Os valores de TIF, bem como o do ponto de turvação dos sistemas, foram determinados por reometria e por microcalorimetria, sendo obtidos valores concordantes. Além disso, foi avaliada a influência do teor de fase oleosa e de tensoativo, e do HLB das misturas de tensoativo, sobre estes valores. Em geral, a presença dos tensoativos puros e de suas misturas promoveu a formação de nanoemulsões estáveis, com tamanhos de partículas e distribuição de tamanhos reduzidos e este comportamento foi dependente do sistema tensoativo e da concentração de fase oleosa utilizada. Foi observada, na utilização de misturas de tensoativos, uma relação tensoativo hidrófilo/tensoativo hidrófobo ideal para a formação de emulsões estáveis e de tamanho reduzido de gotas. Por fim, foram feitos testes preliminares de aplicação dos sistemas preparados, na limpeza de areia contaminada com petróleo. As emulsões que contém maiores teores de óleo de laranja (20 e 30%*m/m*) apresentaram maior eficiência, porém, estas foram baixas, atingindo valores de no máximo 66%.

Rio de Janeiro

2009

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.

### **Evaluation of orange oil/water nanoemulsions prepared by phase inversion temperature technique**

Verônica Bomfim de Souza

Advisor: Claudia Regina Elias Mansur

Co-advisor: Luciana Spinelli Ferreira

Emulsions have been produced, in some cases with elevated costs and have been used in various industrial sectors. Alternated cheaper and efficient process can be obtained with methods that use low energy such as the method of phase inversion temperature (PIT). In this dissertation, is intended to develop and evaluate the physicochemical properties of orange oil in water (o/w) nanoemulsions, prepared by the PIT method. The emulsions were obtained in the presence of commercial nonionic surfactants pures and with their mixtures, with different HLB values( hydrophilic- lipophilic balance). 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 phase were also characterized as for the structure and values of HLB. The PIT and cloud point values of these systems were determined by rheology and microcalorimetry and it was obtained concordant values. Besides that, on these values, it was evaluated the influence of oily phase and surfactant content such as of HLB values of surfactant mixtures. 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 concentration of used oily phase. It was observed, using mixtures of surfactant, that exist the ideal rate hydrophilic surfactant/hydrophobic surfactant to formation of stable emulsions with reduced particle size. Finally, were done preliminar tests of application of prepared systems on the cleaning of sand contaminated with crude oil. The emulsions that contain higher orange oil content (20 and 30wt%) present higher efficiency, however with low values, obtaining just around 66% of efficiency.

Rio de Janeiro

2009

- Partes desta Dissertação de Mestrado foram apresentadas nos seguintes Congressos:

➤ 2<sup>nd</sup> French Brazilian Meeting on Polymer – FBPol – 2008

**“Orange oil/ water nanoemulsions obtained by low- energy method”**

V. B. Souza, L. S. Spinelli, G. Gonzáles, E. F. Lucas e C. R. E. Mansur.

20-25 abril/2008 Florianópolis/SC

➤ I Encontro Sobre Estruturas Auto-Organizadas em Soluções e Interface

AutoOrg – 2008

**“Determinação da temperatura de inversão de fases por reologia e microcalorimetria”**

Verônica B. Souza, Luciana S. Spinelli, Gaspar Gonzáles, Elizabeth F. Lucas e Claudia R. E. Mansur.

08-10 Outubro/2008 São Pedro/SP

- Artigos submetidos e em fase de redação:

- *Determination of the phase inversion temperature of orange oil/water emulsions by rheology and microcalorimetry*, por Verônica B. Souza, Luciana Spinelli e Claudia R. E. Mansur, submetido à revista *Analytical Letter*, em Janeiro/2009;
  
- *Stability of orange oil/water nanoemulsions prepared by PIT method*, por Verônica B. Souza, Sarah M. Almeida, Luciana S. Spinelli e Claudia R. E. Mansur, em fase final de redação.

- Participação de Eventos de Extensão:

- *2º Semana de Polímeros*, realizada de 07 a 09 de Outubro de 2008, como Monitor e no auxílio da Organização do Evento.
  
- *1ª Semana de Nanotecnologia*, realizada de 05 a 07 de Agosto de 2008, no auxílio da parte experimental do Curso de Extensão sobre Nanoemulsões.

- Co-Orientação da Aluna de Iniciação Científica da Escola de Química da UFRJ Sarah Medeiros de Almeida.

- 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.<sup>a</sup> Elizabete Fernandes Lucas

Período: 12/2005 a 06/2008

## LISTA DE ABREVIACÕES, SÍMBOLOS E SIGLAS

**A** – área ocupada por uma molécula de tensoativo na interface

**°API**- densidade API do petróleo

**a/o** – emulsão água em óleo

**CDCl<sub>3</sub>** -clorofórmio deuterado

**CMC** – concentração micelar crítica

**<sup>13</sup>C RMN** - ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13

**D** - coeficiente de difusão das partículas de uma emulsão

**DG 41**- acessório de cilindros concêntricos double gap

**DSC** - calorimetria diferencial de varredura

**DTA** – análise térmica diferencial

**DLS** – espalhamento de luz dinâmico

**EO** - óxido de etileno

**HLB** – balanço hidrófilo-lipófilo

**<sup>1</sup>H RMN** – ressonância magnética nuclear de hidrogênio

**IR**- Índice de refração

**PEO** - copolímero poli (óxido de etileno) – poli (óxido de propileno)

**PPO** - poli(óxido de propileno)

**o/a** - emulsão óleo em água

**T** - temperatura

**TIF** – temperatura de Inversão de Fases

$\gamma$  - tensão superficial da solução

$\gamma_{0-a}$  - tensão interfacial entre óleo e água

$\Gamma$  - largura do pico relativo à intensidade de luz espalhada

$\lambda$  - comprimento de onda do laser

$\theta$  - ângulo de espalhamento da partícula

$k_b$  - constante de Boltzmann

$\dot{\gamma}$  – taxa de cisalhamento

$\eta$  - viscosidade

## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| <b>1- INTRODUÇÃO</b>   | 1  |
| <b>2- OBJETIVOS</b>  | 4  |
| <b>2.1-Objetivos específicos</b>                                       | 4  |
| <b>3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>  | 6  |
| 3.1- EMULSÕES  | 6  |
| 3.2- NANOEMULSÕES  | 7  |
| 3.3- ESTABILIDADE DE NANOEMULSÕES                                      | 9  |
| 3.4- PROCESSO DE INVERSÃO DE FASES NA PRODUÇÃO DE NANOEMULSÕES         | 11 |
| <b>3.4.1- Método de inversão de fases catastrófica</b>                 | 12 |
| <b>3.4.2- Método de inversão de fases transitiva induzida</b>          | 13 |
| 3.4.2.1. Temperatura de inversão de fases (TIF)                        | 14 |
| 3.5. NANOEMULSÕES PREPARADAS A PARTIR DO MÉTODO DA TIF                 | 17 |
| 3.6- ATIVIDADE INTERFACIAL DOS TENSOATIVOS NA TIF                      | 20 |
| 3.7- TIF <i>VERSUS</i> ESTABILIDADE DE NANOEMULSÕES                    | 24 |
| 3.8- FATORES QUE AFETAM A TIF  | 26 |
| <b>3.8.1- Natureza da fase oleosa</b>                                  | 26 |
| <b>3.8.2- Variação do valor de HLB e da concentração de tensoativo</b> | 28 |
| <b>3.8.3- Influência da presença de aditivos</b>                       | 31 |
| 3.9- DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE INVERSÃO DE FASES                  | 34 |
| <b>4- MATERIAIS E MÉTODOS</b>  | 41 |
| 4.1- PRODUTOS QUÍMICOS   | 41 |
| 4.2- EQUIPAMENTOS  | 42 |
| 4.3- METODOLOGIA   | 43 |
| <b>4.3.1- Caracterização química dos materiais</b>                     | 43 |
| <b>4.3.2- Preparação dos sistemas óleo/tensoativo/água</b>             | 43 |
| 4.3.2.1- Seleção e preparação das misturas de tensoativos              | 42 |
| 4.3.2.2- Concentrações das fases óleo/tensoativo/água                  | 45 |

|   |    |
|---|----|
| <b>4.3.3- Determinação do valor de HLB da fase oleosa</b>   | 46 |
| <b>4.3.4- Caracterização físico-química</b>   | 48 |
| 4.3.4.1-Construção de diagramas de fases temperatura <i>versus</i> concentração de tensoativo.      | 48 |
| 4.3.4.2- Medidas de tensão interfacial óleo/água  | 48 |
| <b>4.3.5- Determinação da temperatura de inversão de fases (TIF)</b>                                | 49 |
| 4.3.5.1- Determinação da TIF por reologia   | 49 |
| 4.3.5.2- Determinação da TIF por microcalorimetria  | 51 |
| <b>4.3.6-Preparação das emulsões óleo/água pelo método de inversão de fases</b>                     | 52 |
| <b>4.3.7- Caracterização das emulsões óleo/água</b>   | 53 |
| 4.3.7.1- Determinação do índice de refração   | 56 |
| <b>4.3.8- Avaliação da influência da temperatura de armazenamento da nanoemulsão</b>                | 57 |
| <b>4.3.9- Avaliação do desempenho das nanoemulsões na limpeza da areia contaminada por petróleo</b> | 58 |
| 4.3.9.1- Contaminação da areia  | 58 |
| 4.3.9.2- Mistura da areia contaminada com sistema de limpeza  | 59 |
| 4.3.9.3- Separação do sistema de limpeza contendo o óleo contaminante                               | 59 |
| 4.3.9.4- Quantificação do teor de óleo contaminante removido da areia                               | 60 |
| <b>5- RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>   | 62 |
| <b>5.1- CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS</b>  | 62 |
| <b>5.1.1- Tensoativos não-iônicos</b>   | 62 |
| <b>5.1.2- Óleo essencial de laranja</b>   | 65 |
| <b>5.2- CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA</b>   | 69 |
| <b>5.2.1- Determinação do ponto de turvação (<i>cloud point</i>) dos tensoativos não-iônicos</b>    | 69 |
| <b>5.2.2- Determinação dos valores de HLB das fases oleosas</b>                                     | 71 |
| <b>5.2.3- Medidas de tensão interfacial óleo/água</b>   | 73 |
| <b>5.3- DETERMINAÇÃO DA TIF</b>   | 79 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>5.3.1- Determinação da TIF por reologia</b>   | 79  |
| 5.3.1.1- Determinação da TIF para dispersões contendo tensoativos puros                    | 79  |
| 5.3.1.2- Determinação da TIF para dispersões contendo misturas tensoativos                 | 86  |
| <b>5.3.2- Determinação da TIF por microcalorimetria</b>                                    | 94  |
| 5.4- DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA DE OBTENÇÃO DE NANOEMULSÕES O/A A PARTIR DA TIF        | 99  |
| 5.5- PREPARAÇÃO E ESTABILIDADE DAS EMULSÕES O/A PELO MÉTODO DA TIF                         | 101 |
| <b>5.5.1- Emulsões o/a preparadas utilizando os tensoativos puros</b>                      | 102 |
| <b>5.5.2. Emulsões o/a preparadas utilizando misturas de tensoativos</b>                   | 114 |
| 5.5.2.1. Emulsões o/a preparadas utilizando mistura de tensoativos Unitol L100/Unitol L20  | 115 |
| 5.5.2.2. Emulsões o/a preparadas utilizando mistura de tensoativos Unitol L100/Unitol L60  | 133 |
| 5.6. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DAS NANOEMULSÕES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE ARMAZENAMENTO  | 139 |
| 5.7. AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DAS NANOEMULSÕES NA LIMPEZA DE AREIA CONTAMINADA POR PETRÓLEO | 141 |
| <b>5.7.1. Processo de extração do óleo contaminante</b>                                    | 145 |
| <b>5.7.2. Análise da eficiência dos sistemas de limpeza</b>                                | 148 |
| <b>6- CONCLUSÕES</b>   | 152 |
| <b>7- SUGESTÕES</b>  | 155 |
| <b>8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>   | 156 |

## 1. INTRODUÇÃO

Emulsões são utilizadas em diversos setores da indústria para a produção em larga escala, tais como: farmacêuticos, cosméticos, revestimentos, de alimentos e pesticidas. Os processos tecnológicos utilizados para a produção de emulsões estão sempre sendo aperfeiçoados devido a uma demanda crescente para a obtenção de sistemas estáveis e de baixo custo.

Normalmente, a produção destes sistemas é realizada com um consumo elevado de energia, fazendo uso de equipamentos mecânicos ou ultra-sônicos que geram cisalhamento ou diferença de pressão, particionando as estruturas emulsionadas. Devido ao seu alto custo, determinados fabricantes estão à procura de processos alternativos mais baratos e mais eficientes para a produção de emulsões. Neste contexto encontra-se o processo de inversão de fases, o qual é conhecido também como método de produção de emulsões que utilizam baixa energia. O método faz uso da energia interna das micelas por meio da alteração das propriedades do meio em que se encontra.

A inversão de fases é o fenômeno por meio do qual ocorre um intercâmbio entre as fases de uma dispersão líquido-líquido: a fase dispersa inverte para transformar-se em fase contínua e vice-versa, ou seja, uma emulsão de óleo em água (o/a) inverte em emulsão de água em óleo (a/o) sob circunstâncias determinadas por propriedades do sistema [1,2].

Há dois tipos de processo de inversão de fases. Quando a inversão de fases é promovida por uma mudança na fração volumétrica das duas fases, esta é denominada de inversão de fases catastrófica. Este tipo de inversão é irreversível e pode ocorrer sobre uma escala larga de frações volumétricas. A etapa principal deste processo de inversão de fases é a rápida coalescência das gotas da fase dispersa para dar forma à nova fase dispersante, com o aumento de seu volume [3,4].

Quando a inversão de fases é promovida pela variação da temperatura do sistema, causando uma mudança na afinidade dos tensoativos pelas duas fases, ocorre a inversão de fases transitiva, também conhecida como temperatura de inversão de fases (TIF). Este é provavelmente o processo de inversão de fases que melhor promove a formação de emulsões estáveis, o qual foi desenvolvido por Shinoda e colaboradores [5-8].

O processo de inversão de fases utilizado na produção de emulsões é promovido em presença de tensoativos não-iônicos, os quais como o próprio nome indica, não possuem cargas na parte polar de sua estrutura. Este tipo de tensoativo é formado pela adição de cadeias de óxido de etileno (parte polar) a compostos como alquifenóis, álcoois e ácidos graxos, mercaptans, aminas e amidas graxas, e polióis. O oxigênio do grupo éter do óxido de etileno é capaz de formar ligações hidrogênio, as quais são responsáveis pela solubilidade em água, que vem a ser a propriedade utilizada no processo de inversão de fases [9].

Se uma emulsão é composta por uma fase dispersa com tamanhos de gotas reduzidos (em escala nanométrica), ela pode ser classificada como microemulsão ou nanoemulsão [10].

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 nanômetros. 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 [11]. Este aditivo tem a função de promover uma maior redução da tensão interfacial, além de diminuir a viscosidade interfacial e desestabilizar as estruturas cristalinas lamelares. Os principais fatores que limitam o emprego desta técnica em maior escala estão relacionados à toxicidade dos produtos empregados, aos custos e à recuperação do contaminante [12].

As nanoemulsões apresentam características semelhantes às das microemulsões, tais como o reduzido tamanho de gotas da fase dispersa. No entanto, ao contrário das microemulsões, são apenas cineticamente estáveis e não necessitam da presença um co-tensoativo. Sua estabilidade é decorrente do diminuto tamanho das partículas, permitindo que a mistura não sofra efeitos gravitacionais, mantendo-as em constante movimento browniano [13].

Nesta Dissertação, foram preparadas nanoemulsões óleo de laranja/água pelo método da TIF, as quais foram caracterizadas quanto à sua estabilidade e tamanho de partículas. Para tanto, foram estudados os fatores que influenciam este processo, promovido pela variação da temperatura de sistemas contendo tensoativos não-iônicos etoxilados.

Além disso, foi feita uma avaliação preliminar quanto à utilização das emulsões preparadas no processo de limpeza de sistemas particulados contaminados com petróleo.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo desta Dissertação é preparar e caracterizar nanoemulsões óleo de laranja/água, estabilizadas por tensoativos não-iônicos do tipo éter laurílico etoxilado puros e suas misturas, pelo método de temperatura de inversão de fases (TIF). Para tanto, esta temperatura foi determinada por meio de duas técnicas.

A reometria, que já vem sendo utilizada para obtenção da TIF, e a microcalorimetria, que está sendo proposta como uma nova técnica.

Ainda, foi feito um estudo inicial no uso dos sistemas preparados no processo de limpeza de sistemas particulados contaminados com petróleo.

### 2.1. Objetivos específicos

Os objetivos específicos foram divididos nas seguintes etapas de trabalho:

1- Caracterização química dos tensoativos e da fase oleosa, quanto à estrutura e composição química, por meio de ressonância magnética nuclear de hidrogênio – RMN-<sup>1</sup>H. A fase oleosa foi também analisada por meio de RMN-<sup>13</sup>C.

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. E também por meio de medidas de tensão interfacial o/a (solução aquosa dos tensoativos/fase oleosa), em função da concentração de tensoativo, utilizando o método do anel du Noüy.

3- Caracterização físico-química da fase oleosa (óleo de laranja) através da determinação do seu balanço hidrófilo-lipófilo (HLB), por meio da avaliação da desestabilização de emulsões contendo este óleo e uma mistura de tensoativos com valores de HLB conhecidos.

4- Obtenção dos valores de temperatura de inversão de fases por meio das técnicas de reometria e microcalorimetria para diferentes composições dos sistemas óleo de laranja/tensoativo/água, bem como a influência dos fatores que afetam a TIF.

5- Avaliação da formação e estabilidade das nanoemulsões preparadas pelo método de temperatura de inversão de fases para diferentes composições dos sistemas óleo de laranja/tensoativo/água.

5- Avaliação da influência da temperatura de armazenamento na estabilidade de nanoemulsões preparadas pelo método da TIF.

6- Avaliação do desempenho das nanoemulsões, preparadas pela TIF, na limpeza de areia contaminada com petróleo.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. EMULSÕES

Emulsões são sistemas bifásicos líquido-líquido, constituídos geralmente por uma fase aquosa e por uma fase orgânica. Dois tipos principais de dispersões podem ser formados: emulsões de óleo em água (o/a), que consiste nas gotas do óleo (fase dispersa ou descontínua) dispersas na água (fase dispersante ou contínua) ou emulsões de água em óleo (a/o), nas quais as gotas de água encontram-se dispersas no óleo. Contudo, a partir destes sistemas podem também ser formadas emulsões múltiplas, as quais são definidas como emulsões na qual a fase dispersa contém pequenas gotas de uma outra fase dispersa em seu interior; esta segunda fase dispersa está fisicamente separada por uma fase dispersa de composição distinta. São sistemas nos quais os dois tipos de emulsões (a/o e o/a ou o/a e a/o) existem simultaneamente, constituindo emulsões do tipo a/o/a ou o/a/o [14] conforme ilustrado na Figura 1.

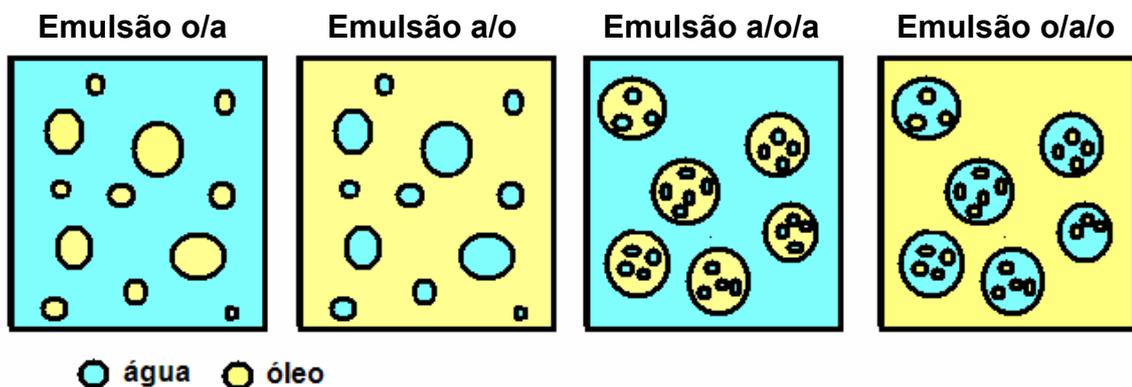


Figura1. Representação dos diferentes tipos de emulsões

Emulsões estáveis não podem ser formadas, a menos que um tensoativo esteja presente estabilizando estes sistemas, o qual tem por objetivo principal assegurar uma interação entre o óleo e a água, reduzindo a tensão interfacial do sistema, impedindo assim que a coalescência das gotas ocorra [15-17].

Um tensoativo é capaz de estabilizar uma emulsão por ser uma substância anfifílica, isto é, por possuir em sua estrutura química duas regiões de polaridades diferentes: uma polar e outra apolar. A região polar consiste de um grupo iônico ou polar ou uma combinação dos dois, enquanto que a região apolar constitui-se normalmente de cadeias hidrocarbônicas. A parte polar do tensoativo define a solubilidade em água e a classificação dos tensoativos, que podem ser divididos em iônico (aniônico, catiônico e anfótero), não-iônico e biológico [18,19].

Uma classificação empírica descrita por Griffin [20] para os tensoativos, que pode determinar o tipo de emulsão que irá se formar, é baseado no balanço hidrofílico-lipofílico do tensoativo (HLB), o qual 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.

A escala de HLB varia entre 0 e 20, sendo o valor de 10 o limite entre os sistemas lipófilos e hidrófilos. O tensoativo tenderá a estabilizar as emulsões nas quais a fase contínua é aquela onde sua solubilidade é maior: um tensoativo com baixo HLB, por apresentar uma maior afinidade pela fase óleo, estabiliza emulsões de a/o, enquanto que com HLB elevado apresenta uma afinidade maior pela fase água, estabilizando emulsões de o/a. Contudo, a afinidade do tensoativo também depende das condições dos sistemas tais como o tipo de óleo, a concentração de tensoativo, a temperatura, a fração volumétrica das duas fases da dispersão, e da presença de outros aditivos [21-24].

### 3.2. NANOEMULSÕES

Nanoemulsões, termo implementado devido à analogia em relação ao tamanho coincidente com o sistema métrico, consiste de emulsões muito finas com tamanho das gotas entre aquelas de emulsões convencionais e microemulsões, ou seja, com uma faixa de tamanho compreendida, principalmente entre 10 e 100 nanômetros [25,26]. Alguns autores consideram uma faixa de tamanho um pouco maior, entre 10 e 500 [26].

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 [27].

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 2 mostra claramente as diferenças da coloração de nanoemulsões e macroemulsões [28].



Figura 2. Foto de uma nanoemulsão (esquerda) e uma macroemulsão (direita) [28]

As propriedades reológicas das nanoemulsões são afetadas pelo pequeno tamanho das gotas dispersas. Como observado para as macroemulsões, as propriedades reológicas de nanoemulsões dependem fortemente das forças de interação entre as gotículas dispersas (forças de atração ou de repulsão). Um exemplo da resposta mecânica de uma nanoemulsão, pode ser observado através do estudo da variação

do módulo elástico em função do cisalhamento, no qual sistema foi exposto por N vezes em um determinado tempo. Após cada ciclo de cisalhamento, o módulo elástico da nanoemulsão foi determinado, sendo aplicada baixa tensão de cisalhamento ao sistema, com a finalidade de não perturbar a estrutura desordenada das gotas dispersas. Foi verificado que o módulo elástico não varia linearmente com a taxa de cisalhamento empregada [29].

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 [30]. Para isso, podem ser utilizadas técnicas de microscopia óptica, 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 [21,25,31,32].

### 3.3. ESTABILIDADE DE NANOEMULSÕES

Alguns aspectos físico-químicos das nanoemulsões são determinantes para sua estabilidade, quando comparadas às macroemulsões. O tamanho diminuto das gotas permite grande redução da força gravitacional sobre o sistema, na qual o movimento browniano seja superior a esta força gravitacional e, assim, capaz de evitar fenômenos como cremação ou sedimentação, de acordo com as densidades respectivas das fases dispersa e contínua [33].

A Figura 3 mostra um esquema dos fenômenos ocorridos na desestabilização de uma nanoemulsão [33]. 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.

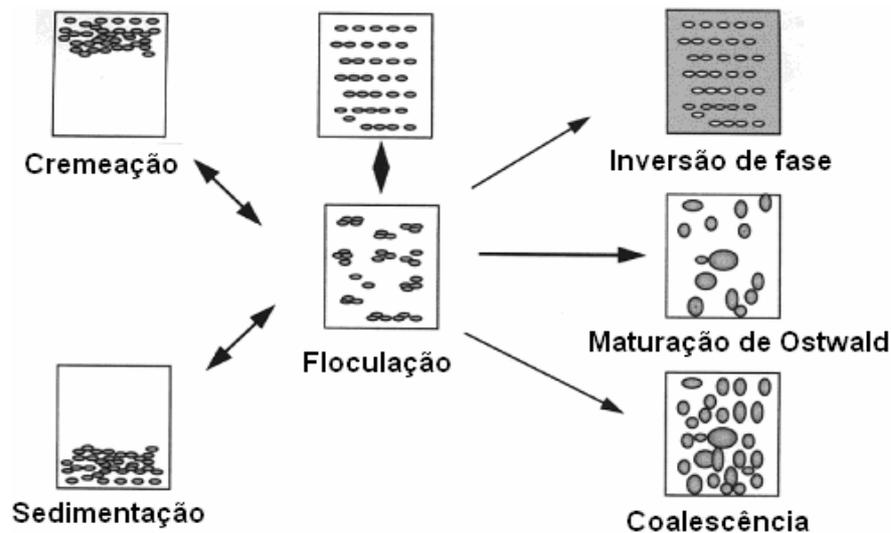


Figura 3. Fenômenos observados na desestabilização de nanoemulsões [33]

O processo de coalescência ocorre quando a energia de adesão entre duas gotas é maior do que a energia turbulenta que causa a dispersão. Consiste na ruptura do filme fino entre gotas adjacentes, o que leva duas gotas transformarem-se em uma única gota [34]. A origem do rompimento desse filme pode ser devida à uma instabilidade mecânica na emulsão. Quando um número elevado de partículas coalesce, o resultado é a separação completa das fases [11].

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 cremeação. 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 [11].

Em geral, a estabilidade de uma nanoemulsão depende dos seguintes fatores [33]:

- 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 ou cremação. 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 [24,27].

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 passiva da fase contínua ou mesmo através de transporte assistido por micelas. 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 [14].

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 [27,34, 35].

#### 3.4. PROCESSO DE INVERSÃO DE FASES NA PRODUÇÃO DE NANOEMULSÕES

As nanoemulsões não se formam espontaneamente, sendo necessária uma contribuição de energia, geralmente de dispositivos mecânicos ou do potencial químico dos componentes [33]. De acordo com a literatura podem ser preparadas pelo método de alta e baixa energia.

Os métodos que utilizam emulsificação de alta energia podem ser baseados na geração de energia mecânica através de alta tensão de cisalhamento, homogeneizadores de alta pressão, microfluidizadores, ou pela utilização de ultrassom [31]. A alta energia mecânica imposta ao sistema gera forças capazes de deformar e quebrar as gotículas da fase interna em partículas nanométricas pela superação da pressão de Laplace [36]. Contudo, estes métodos de emulsificação de

alta energia demandam alto investimento inicial o que pode tornar a viabilidade comercial limitada.

No entanto, as nanoemulsões também podem ser obtidas alterando as propriedades físico-químicas do sistema e este método, como já citado, é conhecido como emulsificação de baixa energia. Estes métodos fazem uso da energia armazenada dentro dos agregados moleculares formados por moléculas de tensoativo presentes na emulsão [37].

Dentre os métodos de emulsificação de baixa energia estão a 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 [35], o qual será dado mais ênfase nesta revisão.

#### **3.4.1. Método de inversão de fases catastrófica**

A inversão de fase catastrófica pode ocorrer quando há um aumento de volume da fase dispersa ou variações de volume da fase aquosa e oleosa. Isso faz com que a curvatura espontânea do filme de tensoativo da interface 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 [14,27]. Este tipo de inversão é irreversível e pode ocorrer em ampla faixa de frações volumétricas.

O termo catástrofe, neste caso, significa mudança brusca no comportamento de um sistema e ocorre como resultado de mudanças graduais nas condições de processo. Quando a fração da fase dispersa aumenta, as diferenças estruturais entre dispersões óleo/água (o/a) e água/óleo (a/o) tornam-se aparentes. A inversão de fases catastrófica, embora influenciada pela presença de tensoativo, é primordialmente dependente do tipo e distribuição de tamanho de gotas formadas, ou seja, quantidade e morfologia da fase em dispersão. Para um processo de

inversão catastrófica, a emulsão inverte de um sistema mais estável para um outro menos estável [14].

### 3.4.2. Método de inversão de fases transitiva induzida

Para tensoativos não-iônicos, uma inversão de fases pode ser alcançada mudando a temperatura do sistema, forçando a transição de uma emulsão do tipo o/a, formada a baixas temperaturas, para uma emulsão do tipo a/o, 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) [27].

Shinoda [15], juntamente com outros pesquisadores, desenvolveu amplo estudo de obtenção de emulsões, incluindo nanoemulsões, pela técnica de TIF, usando tensoativos poliméricos não-iônicos do tipo etoxilado. Seus trabalhos inspiraram muitos outros textos com diversas aplicabilidades.

A temperatura de inversão de fases (TIF) usa uma característica particular de emulsões estabilizadas por tensoativos não-iônicos etoxilados. Em uma composição fixa da emulsão, a afinidade relativa do tensoativo pelas fases diferentes é alterada e controlada pela temperatura [18,20]. Este fenômeno é observado devido à solubilidade específica de tensoativos não-iônicos em função da temperatura, refletindo no comportamento de fases de uma emulsão [38].

A solubilidade dos tensoativos não-iônicos deriva das interações entre o grupo éter do óxido de etileno e as moléculas de água (ligação hidrogênio). Com o aumento da temperatura ocorre o rompimento das ligações hidrogênio, acarretando na separação de fases do sistema. A temperatura na qual ocorre este fenômeno é denominada temperatura de turvação ou ponto de névoa (*cloud point*) [19,39].

A Figura 4 mostra o diagrama de fases temperatura *versus* concentração de copolímeros de poli(óxido de etileno)-bloco-poli(óxido de propileno) (PEO-PPO). Estes copolímeros fazem parte do grupo de tensoativos não-iônicos, nos quais o poli(óxido de propileno) (PPO), apesar de possuir estrutura semelhante a do

poli(óxido de etileno) (PEO), não é solúvel em água a temperaturas acima de 15°C, sendo então a parte hidrofóbica do tensoativo [40].

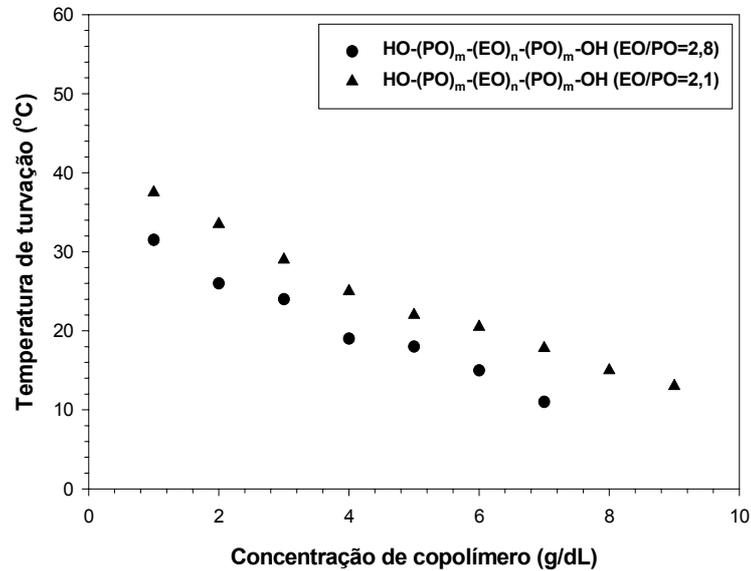


Figura 4. Diagrama de fases temperatura *versus* concentração de copolímeros de poli(óxido de etileno)-bloco-poli(óxido de propileno) (PEO-PPO) [40]

As curvas delimitam a separação de fases de cada solução de copolímero: nas temperaturas acima de cada curva, a solução de copolímero correspondente apresenta duas fases e abaixo, apenas uma fase. Neste diagrama é observado que a solubilidade destes copolímeros depende da hidratação dos grupos etoxilados e propoxilados (glicóis) da molécula. Além disso, quanto maior a relação EO/PO, maior o HLB do tensoativo e, conseqüentemente, maior sua solubilidade em água.

#### 3.4.2.1. Temperatura de inversão de fases (TIF)

A influência da temperatura sobre o comportamento ou grau de solubilidade de tensoativos não-iônicos etoxilados promove a inversão de uma emulsão o/a para a/o ou vice-versa em uma específica temperatura denominada temperatura de inversão de fases, também conhecida como temperatura de HLB [18].

Tendo em vista que, com o aumento da temperatura da dispersão, ou seja, em temperaturas acima da TIF, o tensoativo muda a sua solubilidade da água para o óleo e torna-se ainda mais lipofílico, deixando de estabilizar emulsões de o/a para

estabilizar emulsões de a/o. Além disso, a TIF está relacionada a uma dada temperatura em que a tensão interfacial o/a e a distribuição do tamanho de partículas são mínimos.

O fenômeno de inversão de fases promovido pela variação de temperatura foi mostrado com base em um diagrama de fases de um sistema composto por três componentes: água, óleo e tensoativo não-iônico [41]. Neste estudo foram usados alguns dados experimentais, tais como: o fenômeno de dispersão micelar, a temperatura de névoa e a dependência da temperatura de solubilização do óleo ou da água em soluções aquosas ou não-aquosas de tensoativos não-iônicos. A solubilização do óleo ou da água em soluções de tensoativo não-iônicos ocorre em uma temperatura ótima próxima à TIF.

A mudança nos tipos de dispersão composta por óleo, água e tensoativo não-iônico em função da temperatura é mostrada esquematicamente na Figura 5.

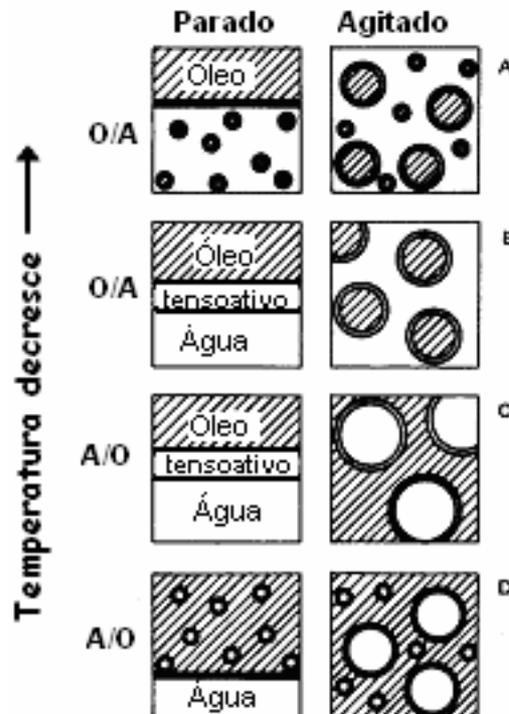


Figura 5. Diagramas das mudanças do estado de dispersão de um sistema composto por óleo/água/tensoativo não-iônico em função da temperatura [41]

Em temperaturas baixas, a hidratação da parte hidrofílica do tensoativo é maior e emulsões do tipo o/a são formadas, considerando a fase oleosa composta por um excesso de óleo que ultrapasse o limite de sua solubilização (Figura 5A). Uma condição existente acima da temperatura de névoa e abaixo da TIF é ilustrada na Figura 5B. Neste ponto, a fase composta pelo tensoativo se separa da solução e a curvatura da monocamada de tensoativo adsorvida é alterada para o plano da fase água.

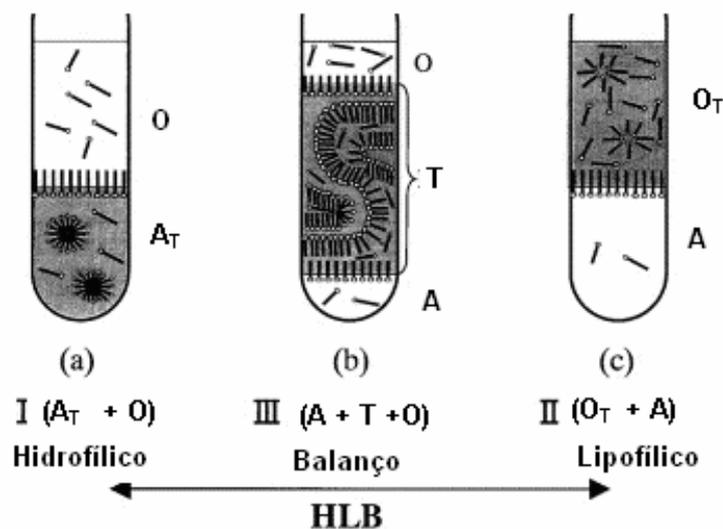
Em temperaturas mais elevadas, a hidratação da parte hidrofílica do tensoativo diminui, tornando assim o tensoativo mais lipofílico. Neste ponto, a curvatura das micelas é invertida, tornando-as lipofílicas, tendo por resultado a formação de uma emulsão do tipo a/o (Figura 5D). Os fenômenos relacionados com o aparecimento da terceira fase, tal como uma máxima solubilização do óleo ou da água na fase do tensoativo, e a mínima tensão interfacial, assemelham-se a fenômenos críticos em sistemas líquidos ordinários.

A partir da Figura 5, pode-se ainda observar alguns fenômenos físico-químicos relacionados ao processo de inversão de fases. A solubilização do óleo em uma fase aquosa micelar aumenta rapidamente com aumento de temperatura até que seja atingida a temperatura de névoa da solução. Acima desta temperatura, a fase aquosa é separada em duas fases: a chamada fase tensoativo e a fase água. Portanto, dentro de um estreito intervalo de temperatura, pode-se observar três fases em equilíbrio: óleo, tensoativo e água. Com o aumento da temperatura, maior será a interação entre as fases óleo e tensoativo, favorecendo o desaparecimento da fase óleo separada. A transição da fase aquosa micelar para a fase micelar reversa não-aquosa (fase de tensoativo solubilizado no óleo) não ocorre de forma brusca.

Além disso, a quantidade de tensoativo necessária para formar essa fase atinge um mínimo na TIF. Assim, em torno da TIF, uma região de três fases em equilíbrio coexiste, consistindo no tensoativo, no óleo e na água. Estes sistemas de equilíbrio entre óleo-água-tensoativo foram referidos por Winsor como três regiões distintas [42]:

- ◆ Winsor tipo I (fase emulsionada em equilíbrio com o óleo em excesso - emulsão o/a);
- ◆ Winsor tipo II (fase emulsionada em equilíbrio com a água em excesso - emulsão a/o);
- ◆ Winsor tipo III (três fases coexistentes, água, óleo e emulsão, estando a emulsão em uma fase intermediária - emulsão o/a e a/o).

As transições entre as regiões I-II-III são dependentes do caráter hidrofílico-lipofílico do tensoativo, como mostrada na Figura 6.



**Figura 6.** Sistemas de equilíbrios entre óleo- água-tensoativo referidos por Winsor [42]

### 3.5. NANOEMULSÕES PREPARADAS A PARTIR DO MÉTODO DA TIF

O método de baixa energia que altera o HLB do tensoativo com a variação da temperatura (TIF) produz nanoemulsões com tamanhos de gotas reduzidos, visto que permite a obtenção de tensões interfaciais extremamente baixas, sendo da ordem de  $10^{-2} - 10^{-5} \text{ mNm}^{-1}$  [43].

Embora o processo de emulsificação na TIF seja favorecido, para que ocorra a formação de emulsões cineticamente estáveis de o/a ou a/o, estas devem ser

resfriadas ou aquecidas rapidamente, respectivamente, para que apresentem tamanhos de gotas reduzidos. Caso contrário pode ocorrer a coalescência das gotas dispersas e, conseqüentemente, a instabilidade da emulsão [43].

Izquierdo [11] afirma que para se obter a nanoemulsão por este processo, o sistema (óleo e tensoativo) deve possuir HLB em torno de 10-12 para que se constitua, no momento da inversão de curvatura das micelas, um sistema lamelar ou bicontínuo, o que assegura a obtenção de nanoemulsão.

Estudos sistemáticos feitos por Morales e colaboradores [44] utilizando um sistema água/tensoativo ( $C_{16}E_6$ )/óleo mineral em função da relação de óleo/tensoativo e das concentrações de água e de tensoativos indicam que a exigência principal para a formação de nanoemulsões com tamanho reduzido de gota é a completa solubilização da fase do óleo em uma microemulsão bicontínua, independente se os equilíbrios iniciais das fases forem únicos ou multifásicos.

A Figura 7a mostra a variação do tamanho de gotas de óleo dispersas em uma nanoemulsão o/a em função da concentração de água. Pode ser observado, que com o aumento desta concentração, não ocorre uma variação significativa nos tamanhos das gotas dispersas.

Este comportamento foi confirmado com base em estudo apresentado na Figura 7b, a qual mostra o equilíbrio entre as fases nas TIF's de amostras monofásicas e bifásicas. Com a redução da temperatura destes sistemas para 40°C, as gotas de óleo foram dispersas na água, atingindo tamanhos médios de 40 nm, independente da concentração inicial de água. Estes resultados indicam que a formação da gota é controlada principalmente pela estrutura da microemulsão bicontínua (D) e que a água adicional age como um meio de diluição para as gotas dispersas do óleo.

O mecanismo proposto para a formação de uma nanoemulsão a partir dos sistemas mostrados na Figura 7b é que, com a redução da temperatura, ocorre o aumento da hidratação dos grupos etoxilados do tensoativos, promovendo desse modo o rompimento da microemulsão D e uma mudança na curvatura da monocamada do tensoativo, sendo formadas gotas de óleo dispersas.

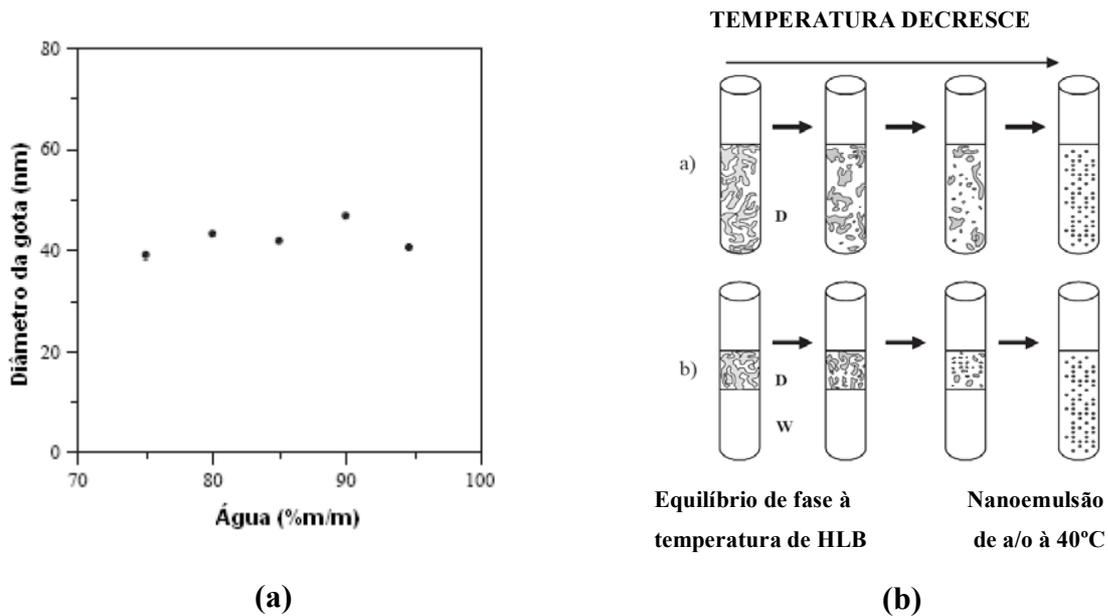


Figura 7. (a) Tamanho da gota em função do conteúdo de água em razão óleo-tensoativo constante e (b) representação esquemática do mecanismo proposto para formação de nanoemulsão o/a pela TIF: a) microemulsão D em um equilíbrio inicial e b) duas fases no equilíbrio inicial [44]

Izquierdo e colaboradores [45-47] estudaram extensivamente a formação de nanoemulsões de o/a pelo método de TIF. As propriedades hidrofílicas-lipofílicas foram alteradas misturando éteres laurílicos etoxilados com cadeias hidrocarbônicas contendo 12 átomos de carbono ( $C_{12}E_4$  e  $C_{12}E_6$ ). A emulsificação foi realizada utilizando uma concentração constante de óleo (20 %m/m).

Os resultados mostram que nanoemulsões com gotas de raio variando entre 60 e 70 nm e 25 e 30 nm foram obtidas quando utilizada uma concentração total de mistura de tensoativo de 4 e 8 %m/m, respectivamente. Isto indica que os sistemas com menores tamanhos de gotas dispersas e com menor índice de dispersão foram obtidos com o aumento da concentração de tensoativo. Além disso, estes sistemas foram os que apresentaram maior estabilidade com o tempo (Figura 8), devido ao aumento da área interfacial e à diminuição da tensão interfacial da fase dispersa promovida com o aumento da concentração de tensoativo.

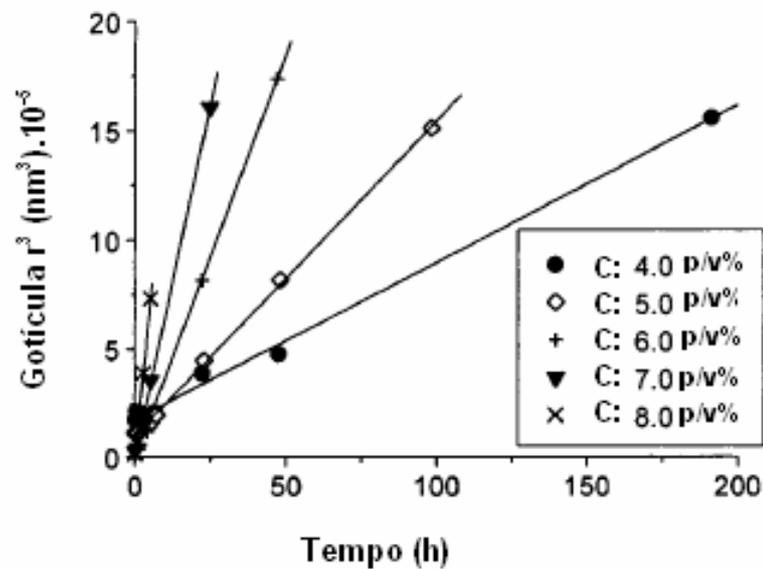


Figura 8. Raio da gota na noemulsão em função do tempo (25°C) no sistema água/ $C_{12}E_4$ /hexadecano em diferentes concentrações de tensoativo [46]

### 3.6. ATIVIDADE INTERFACIAL DOS TENSOATIVOS NA TIF

A baixas concentrações, as moléculas de tensoativo encontram-se solubilizadas no seio da solução sob a forma de unímeros (moléculas de tensoativo livres) e também adsorvidas na interface água-ar (Figura 9a). 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 9b) [48, 49].

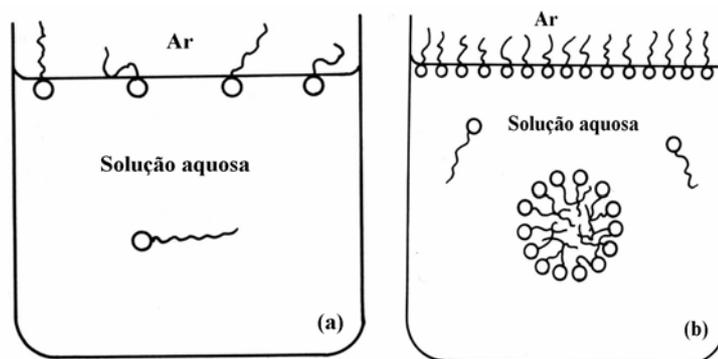


Figura 9. Modelo esquemático de tensoativos em solução aquosa. (a) a baixas concentrações; (b) a concentrações acima da CMC (concentração micelar crítica) [48]

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 [49]. A dimensão das micelas e o número de moléculas de tensoativo por micela dependem do tipo de tensoativo e do ambiente físico-químico [37].

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. [11,50]

A tensão interfacial está relacionada à quantidade de tensoativo adsorvido na interface e a natureza da camada interfacial (Figura 10) e 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 [11].

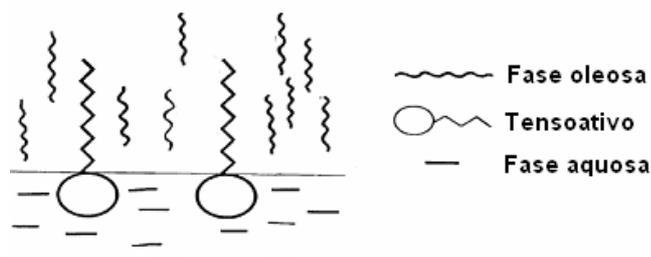


Figura 10. Representação esquemática de uma camada de tensoativo na interface água/óleo [11]

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 [10].

Alguns pesquisadores [51,52] encontraram que a tensão interfacial da fase óleo (O) e fase aquosa micelar (A(T)) diminui mediante aumento da temperatura. Os autores atribuem esse fato ao mútuo aumento da solubilidade, resultando em uma baixíssima tensão interfacial na temperatura onde ocorre o aparecimento das três fases.

As Figuras 11a e 11b mostram a variação da tensão interfacial em função da temperatura. Acima da temperatura de névoa, ocorre a formação da fase tensoativo e a tensão interfacial entre esta nova fase e o óleo ( $\gamma_{O-T}$ ) diminuiu devido a maior interação entre estas duas fases quando a temperatura é aumentada. Similarmente, a tensão interfacial entre a fase micelar reversa não-aquosa (O(T)) e a fase água (A) diminui em altas temperaturas, tornando-se muito pequena na região trifásica (Figura 11a).

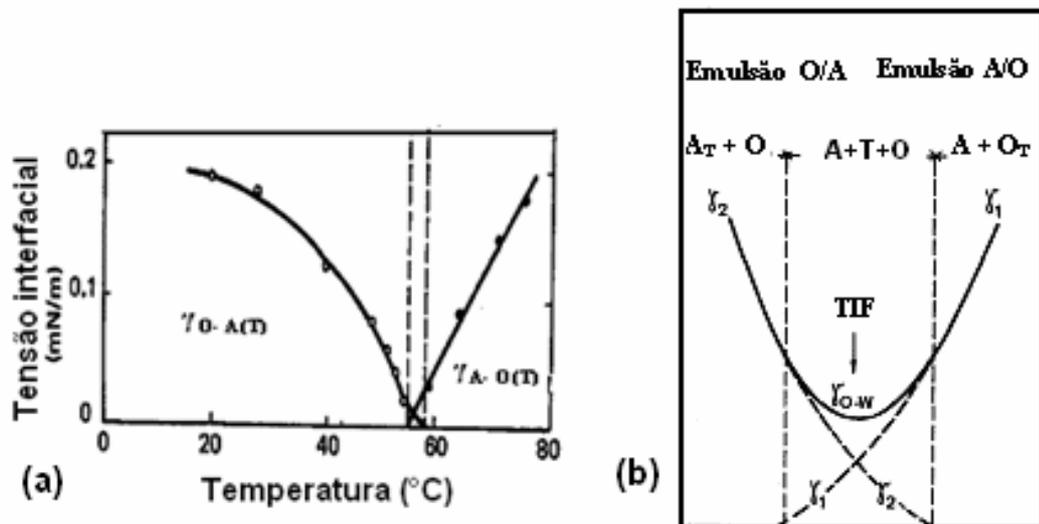


Figura 11. (a) Efeito da temperatura na tensão interfacial entre as três fases; (b) Mudança das tensões interfaciais da monocamada de tensoativo ( $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ) em função da temperatura [41]

Com a redução da temperatura, ainda em presença da fase tensoativo, a tensão entre esta fase e a água ( $\gamma_{T-A}$ ) diminui porque a fase tensoativo tem uma maior interação com a água. Assim, as tensões interfaciais ( $\gamma_{O-T}$  e  $\gamma_{T-A}$ ) são baixíssimas, próximas a TIF.

Segundo a regra de Antonoff [41], na região em que as três fases (óleo-água-tensoativo) estão equilibradas tem-se:

$$\gamma_{O-A} = \gamma_{O-T} + \gamma_{T-A} \quad (\text{Equação 1})$$

Hunieda e Shinoda [52] mostraram que se for considerado que a interface entre o óleo e a água é formada por uma fina película da fase tensoativo, a tensão entre a fase água e a monocamada de tensoativo adsorvido ( $\gamma_1$ ) e a tensão entre a fase óleo e a monocamada de tensoativo ( $\gamma_2$ ) tornam-se nulas, na respectiva temperatura crítica da solução. O equilíbrio destas duas tensões interfaciais na região onde ocorre o aparecimento destas três fases está relacionado diretamente ao processo de inversão de fase na emulsão, como mostrado esquematicamente na Figura 11b.

De acordo com a regra de Antonoff (Equação 1), a tensão interfacial entre o óleo e a água ( $\gamma_{O-A}$ ) atinge o seu mínimo no meio da escala de temperatura da região de três fases, onde  $\gamma_1 = \gamma_2$  (Figura 11b). Esta temperatura, em que o balanço hidrofílico-lipofílico é equilibrado, corresponde a TIF nas emulsões [52].

### 3.7. TIF *VERSUS* ESTABILIDADE DE EMULSÕES

A relação entre a TIF e a estabilidade das emulsões foi estudada por Saito e Shinoda [53] que constataram que, em temperaturas ligeiramente abaixo e acima da TIF, as gotas de óleo e as gotas de água coalescem rapidamente. Uma vez que o óleo e a água são fases pseudocontínuas em tal estrutura, a coalescência das gotas de óleo ou da água não pode satisfatoriamente ser suprimida pela fase tensoativo, a qual constitui uma terceira fase além do óleo e da água.

Tendo em vista que a estabilidade das emulsões é afetada em temperaturas próximas à TIF, esta temperatura pode ser útil na seleção do tensoativo. Segundo a literatura [45,54], a estabilidade de uma emulsão varia com a temperatura para determinados tensoativos e é maior para emulsões de o/a abaixo da TIF e para emulsões a/o, acima da TIF. Conseqüentemente, as temperaturas ótimas acima e abaixo da TIF para a formação de emulsões estáveis correspondem a cadeias mais curtas ou mais longas do óxido de etileno dos tensoativos, respectivamente.

Segundo Sher e colaboradores [55], para cada tipo de emulsão formada existe uma temperatura ótima de armazenamento. As emulsões de o/a são relativamente estáveis quando armazenados na temperatura de 20-35°C abaixo da TIF. Por exemplo, para as emulsões serem estáveis quando armazenadas em 25°C, estas devem ter uma TIF de valores entre 45-80°C e o valor de HLB do tensoativo que tem o valor da TIF indicado, pode ser o valor requerido de HLB para emulsionar o óleo. Por outro lado, emulsões estáveis do tipo a/o podem ser obtidas ou armazenadas em temperatura de 10-40°C acima da TIF. Em tal caso a TIF real desta emulsão estaria consideravelmente abaixo de 0°C e esta não pode ser medida experimentalmente [51].

A Figura 12 mostra esta dependência da estabilidade de emulsões em função da temperatura de armazenamento para uma emulsão formada a qual apresenta TIF variando entre 33 a 38 °C.

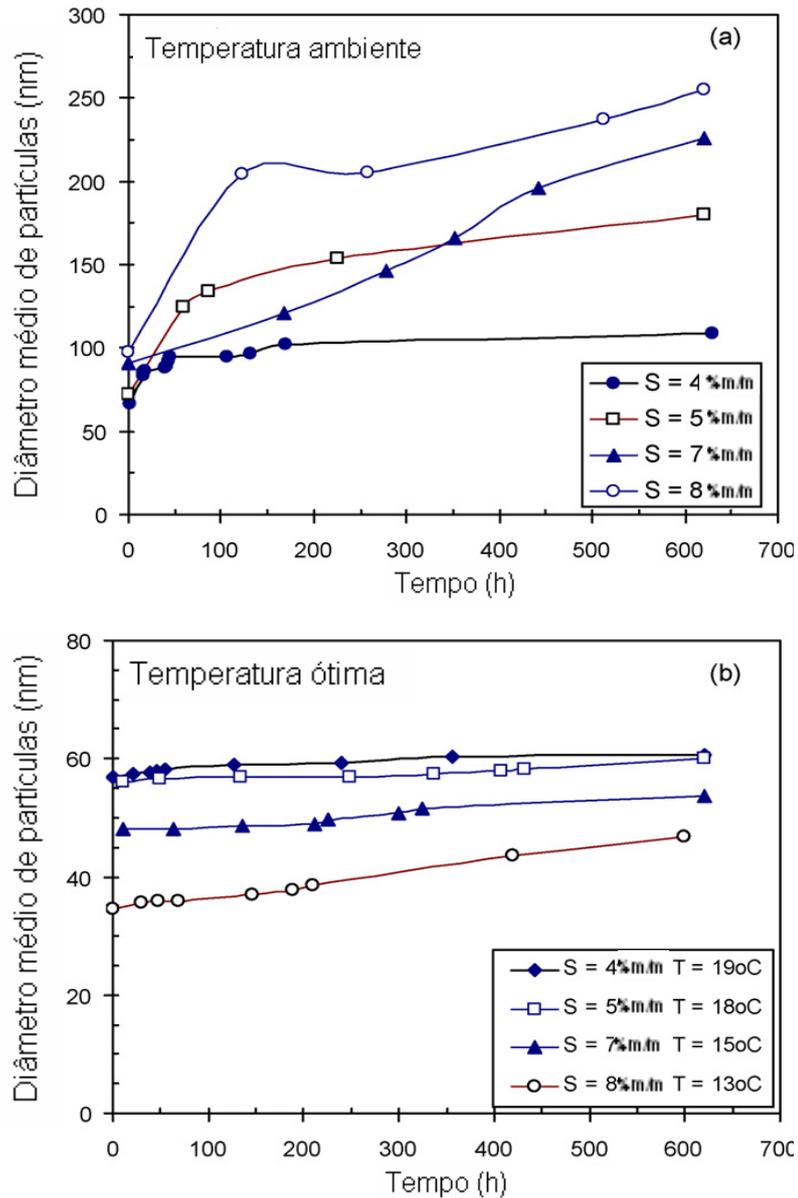


Figura 12. Variação do tamanho das gotas de óleo dispersas em função do tempo no sistema água/ $C_{12}E_4$ /decano a 20%*m/m* em diferentes concentrações de tensoativos, emulsões armazenadas em (a) temperatura ambiente e (b) temperatura ótima de armazenamento [55]

Nestes resultados pode ser observado que as nanoemulsões o/a armazenadas a temperatura ambiente apresentaram um rápido aumento no tamanho das gotas formadas enquanto que as armazenadas a uma temperatura mais baixa, a temperatura ótima, apresentaram uma variação de tamanho bem mais lenta, ou seja, ligeiro aumento somente foi observado, em alguns casos, após 600 horas.

### 3.8. FATORES QUE AFETAM A TIF

Neste tópico serão mostrados os fatores que afetam a temperatura de inversão de fases quando são variadas as composições dos sistemas óleo/tensoativo/água, tais como, natureza da fase oleosa, tensoativos com diferentes valores de HLB e em diferentes concentrações, a presença de aditivos no sistema e outros.

#### 3.8.1. Natureza da fase oleosa

O valor da TIF difere notavelmente para diferentes óleos, mesmo quando os tensoativos com o valor idêntico de HLB forem usados. Na literatura [32] foi avaliada a solubilidade de um tensoativo não-iônico do tipo nonil fenol etoxilado em vários tipos de óleo. A Figura 13 mostra os resultados obtidos da TIF em função da concentração de tensoativo. Neste estudo é mostrado que em solventes aromáticos, nos quais o tensoativo apresenta maior solubilidade, os valores de TIF foram menores. Por outro lado, quando a fase óleo é composta por solventes alifáticos, os valores da TIF são aumentados pelo fato do tensoativo agora apresentar menor solubilidade nesta fase. Este comportamento indica que a polaridade do óleo influencia a solubilidade do tensoativo não-iônico e, conseqüentemente, torna a TIF dependente desta polaridade [15, 41].

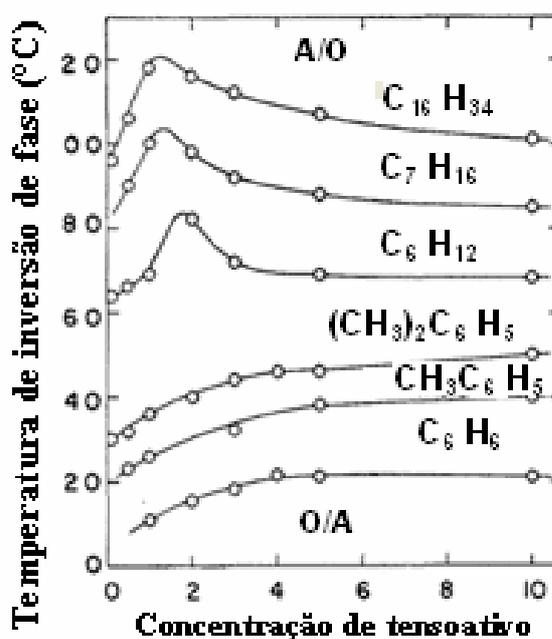


Figura 13. Efeito de diferentes tipos de óleo na temperatura de inversão de fase em função da concentração de poli(óxido de etileno) [41]

Além disso, na Figura 13 também pode ser observado que quanto maior a cadeia hidrocarbônica do óleo, maior a TIF. Esse comportamento também foi observado em um outro estudo [42], no qual foram avaliadas as TIF's de emulsões compostas por dois tipos de tensoativos (um a base de poli(óxido de etileno) (R<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>) e outro à base de poliglicerol (R<sub>12</sub>G<sub>1</sub>E)), ambos apresentando cadeias hidrocarbônicas compostas de 12 átomos de carbono, utilizando-se como fase óleo diferentes hidrocarbonetos, como mostra a Figura 14. Como esperado, foi observado também que os sistemas formados com o tensoativo mais polar, apresentaram maiores valores de TIF (R<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>).

Com estes estudos pode-se concluir que o valor requerido de HLB dos tensoativos não-iônicos varia de acordo com as mudanças no tipo e comprimento da cadeia hidrocarbônica do óleo. Além disso, este valor de HLB pode ser deslocado por mudanças na estrutura dos tensoativos, que será melhor discutido no próximo tópico.

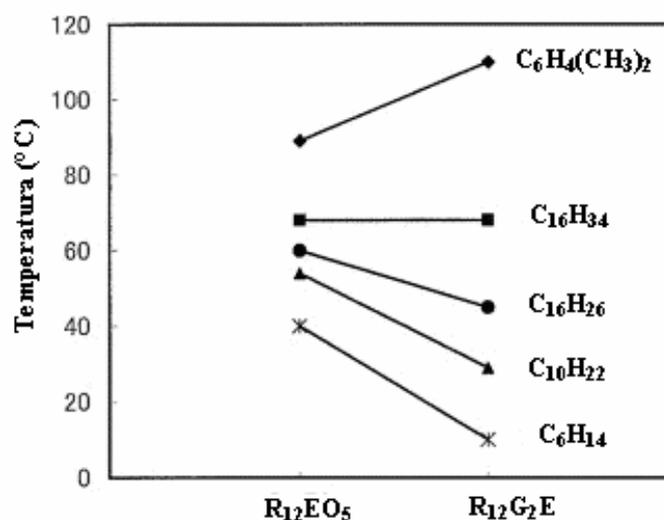


Figura 14. Variação da Temperatura de inversão de fase (TIF) de emulsões com diferentes tipos de óleo, estabilizada com R<sub>12</sub>EO<sub>6</sub> e R<sub>12</sub>G<sub>2</sub>E [42]

### 3.8.2. Variação do valor de HLB e da concentração de tensoativo

A influência do valor de HLB do tensoativo sobre a TIF foi avaliada utilizando tensoativos que apresentam comprimentos da cadeia de poli(óxido de etileno) diferentes, variando-se conseqüentemente sua polaridade e seu HLB [42]. Este estudo também foi realizado variando-se o tipo de óleo utilizado, mantendo-se o comprimento da cadeia hidrocarbônica do tensoativo.

Como descrito anteriormente, os tensoativos não-iônicos à base de poli(óxido de etileno) tipicamente apresentam inversão de fases com a variação da temperatura. Nestes compostos, a parte polar formada por grupos etoxilados sofre desidratação com o aumento da temperatura. Portanto, o efeito do comprimento da cadeia hidrofílica desse tipo de tensoativo vem sendo estudado.

De acordo com alguns autores [56], os valores da TIF aumentam linearmente com o aumento do comprimento de cadeia dos grupos etoxilados. Este efeito não é dependente do tipo de óleo, do grupo hidrófobo, da concentração dos tensoativos e da dispersão do tamanho da cadeia de poli(óxido de etileno) na estrutura do

tensoativo. Entretanto, a magnitude deste aumento é dependente destes parâmetros.

A Figura 15 mostra a variação da TIF de tensoativos não-iônicos à base de poli(óxido de etileno) com diferentes comprimentos de cadeia de EO, onde é observado um aumento no valor da TIF com o aumento do grau de etoxilação, além de confirmar o aumento da TIF com o aumento da cadeia hidrocarbônica do óleo utilizado, como mostrado anteriormente nas Figuras 13 e 14.

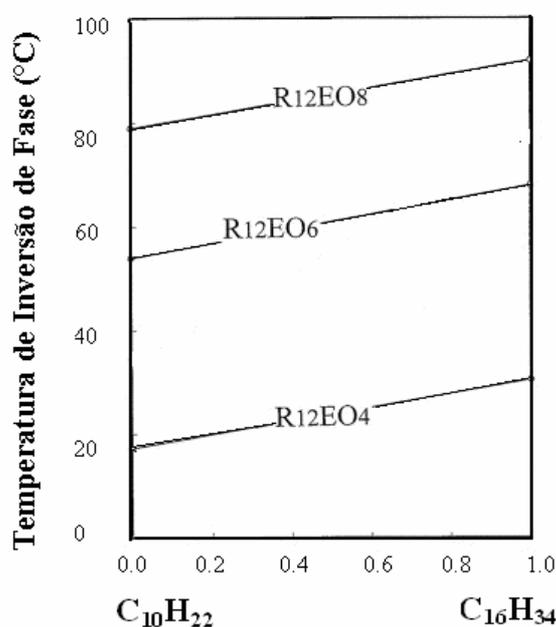


Figura 15. Efeito do grau de etoxilação do tensoativo  $R_{12}EO_n$  ( $n=4,6,8$ ) na TIF com frações de volume de n-hexadecano ( $C_{16}H_{32}$ ) e n-decano ( $C_{10}H_{22}$ ) [42]

A Figura 16 mostra o efeito da concentração de tensoativo nos valores de TIF para mistura de tensoativos  $C_{12}E_4$  e  $C_{12}E_6$  em diferentes valores de HLB. A partir destes resultados pode-se observar que um aumento da concentração de tensoativo promove a diminuição dos valores de TIF. Este comportamento foi atribuído à redução da solubilidade destes tensoativos em maiores concentrações, causado pelo aumento da saturação da solução aquosa. Pode-se observar também uma dependência linear da temperatura de inversão de fases quando variado o valor de HLB da mistura utilizada. Essa característica está relacionada ao fato de que aumentando o HLB da mistura, há um aumento da concentração do tensoativo mais

hidrófilo o qual necessita de uma maior temperatura para que ocorra a desidratação das cadeias de óxido de etileno, resultando em um maior valor de TIF.

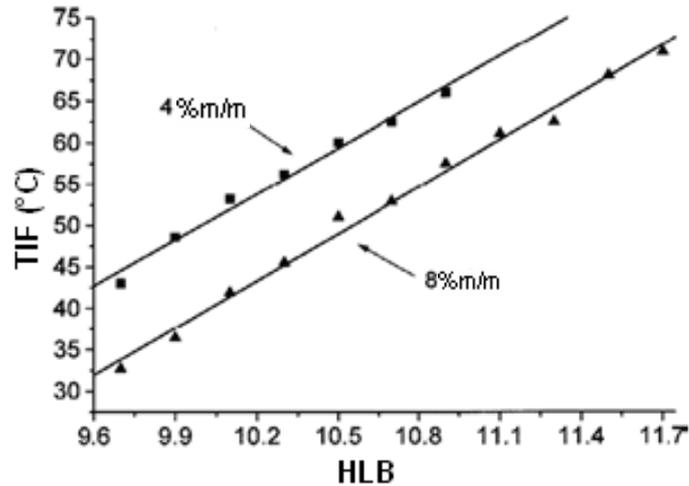


Figura 16. Temperatura de inversão de fases de misturas dos tensoativos  $C_{12}E_4$  e  $C_{12}E_6$  em função dos valores de HLB [45]

Dennis e colaboradores [57] avaliaram o tipo de emulsão formada em relação ao volume das fases e às propriedades dos tensoativos não-iônicos etoxilados por meio de um diagrama de inversão de fases, como mostrado na Figura 17. Pode ser observado que, em um determinado intervalo de razões do volume de fase, a inversão é causada por uma mudança nas propriedades hidrofílicas-lipofílicas do tensoativo (variações no HLB), a qual caracteriza a TIF (representada pela linha cheia). Entretanto, em razões extremas dos volumes de fase, ou seja, em elevados volumes de fase interna, a emulsão torna-se instável e é invertida, sendo este fenômeno atribuído à inversão de fases catastrófica (Figura 17a) [46].

A Figura 17b mostra como a composição de um tensoativo pode ser variada para controlar a inversão de fases. Como já citado, um tensoativo hidrofílico é utilizado para preparar emulsões do tipo o/a, enquanto que um tensoativo lipofílico uma emulsão a/o. Para que houvesse a inversão de fases da emulsão a/o, foi adicionada uma solução aquosa de tensoativo hidrofílico. Em concentrações baixas deste tensoativo (C1), o sistema permaneceu a/o. Aumentando-se a concentração para C2 já foi possível observar a inversão de fases, o que indica a existência de uma concentração definida para que tal inversão ocorra. Além disso, foi utilizada uma

concentração semelhante a C2, denominada de C3, que foi empregada em emulsões contendo volume de fases diferentes, onde foi observado que o mesmo tipo de emulsão foi obtido (o/a), independente da razão entre os volumes das fases presentes.

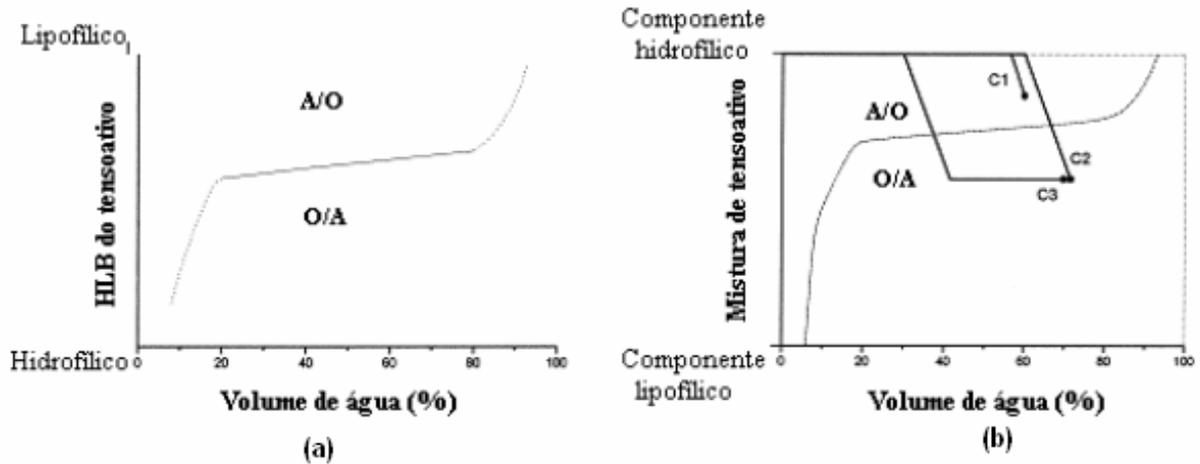


Figura 17. (a) Diagrama de inversão de fase de uma emulsão em função da relação do volume de fase; (b) inversão de fase com variação da composição do tensoativo [57]

### 3.8.3. Influência da presença de aditivos

A presença de aditivos afeta o equilíbrio e a estabilidade de uma emulsão. A solubilidade de um tensoativo não-iônico na fase óleo e na fase aquosa pode ser alterada com aditivos, obtendo-se assim uma condição ótima de máxima estabilidade da emulsão para um dado sistema.

Os efeitos causados por aditivos nos valores de HLB dos tensoativos não-iônicos e da TIF foram avaliados em presença de aditivos solúveis na água, tais como eletrólitos e em presença de aditivos solúveis no óleo, tais como álcoois e ácidos orgânicos.

Os sais solúveis na fase aquosa das emulsões contendo tensoativos não-iônicos podem reduzir ou aumentar a interação entre a parte hidrofílica destes tensoativos

com a água (efeito liotrópico ou hidrotrópico, respectivamente) e, conseqüentemente, alterar o valor da TIF de uma microemulsão [15, 58, 59].

Os eletrólitos aumentam a força iônica na fase aquosa de emulsões o/a comprometendo a repulsão eletrostática das gotículas dispersos em uma emulsão. Alguns eletrólitos se ligam a grupos carregados com carga oposta na superfície das gotas [14, 41, 60]. A influência de adição de eletrólitos em sistemas dispersos depende da quantidade empregada: a Figura 18 mostra o efeito da concentração e do tipo de eletrólitos sobre a TIF de emulsões contendo 3%*m/m* de nonil fenol etoxilado em solução aquosa.

A adição de sais à emulsão óleo-água promove um efeito de *salting out*, ou seja, a solubilidade em água do tensoativo não-iônico diminui, tornando seu HLB mais lipofílico, o que é comprovado pela redução dos valores de TIF (Figura 18). Esses sais apresentam o mesmo efeito sobre a temperatura de névoa e sobre a concentração micelar crítica (CMC), além de alterar também outras propriedades físico-químicas destes tensoativos. Tomando como exemplo o cloreto de sódio (NaCl), pode-se observar que em concentração de 6%*m/m* em água, este sal causa um decréscimo da TIF em torno de 14°C.

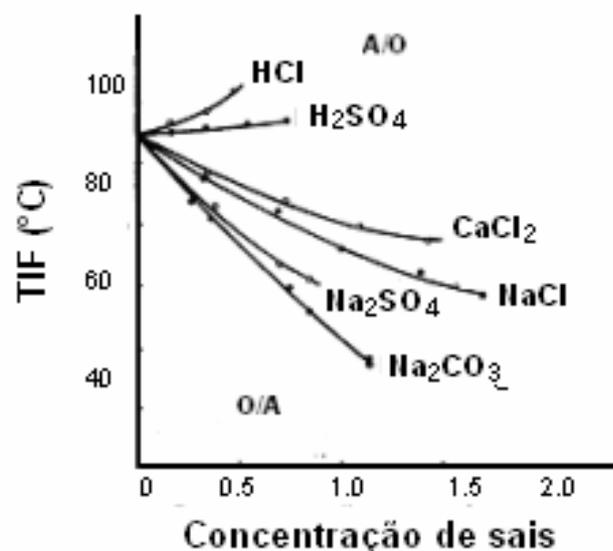


Figura 18. Efeito da adição de sais no valor da TIF em uma emulsão óleo-água contendo 3%*m/m* de nonil fenol etoxilado em água [41]

No estudo do comportamento de fases de um sistema água-óleo-tensoativo com baixíssimas tensões interfaciais, foi observado que eletrólitos tais como NaCl, KCl ou  $\text{CaCl}_2$  aumentam o particionamento do tensoativo na fase óleo, diminuindo seu HLB efetivo. Porém, este comportamento não pode ser generalizado para todos os tipos de eletrólitos. Alguns deles também aumentam o HLB de tensoativos não-iônicos sendo indicado pelo aumento da TIF e da temperatura de névoa, como também pode ser visto na Figura 18, com relação aos ácidos inorgânicos.

Assim como os ácidos inorgânicos, a presença de sais do tipo tiocianato de sódio (KSCN) altera a estrutura da água, diminuindo as interações existentes entre suas moléculas, aumentando assim a hidratação das cadeias de óxido de etileno nos tensoativos não-iônicos e, conseqüentemente, o valor da TIF. Por outro lado, compostos a base de nitratos de cátions polivalentes formam complexos estáveis com os átomos de oxigênio da cadeia de óxido de etileno, reduzindo o valor da TIF de uma emulsão.

A presença de álcoois (aditivos solúveis na fase óleo) também altera o valor da TIF de uma emulsão e a magnitude desse efeito depende da estrutura e das massas molares destes compostos [15]. Álcoois do tipo pentanol ou hexanol diminuem a afinidade dos tensoativos não-iônicos com a água e, por conseqüência, o valor da TIF, enquanto que álcoois com massas molares menores apresentam um efeito oposto, porém, substancialmente menor. Esses álcoois de massa molar moderada atuam como co-tensoativos hidrofóbicos, reduzindo a temperatura de névoa do tensoativo não-iônico e reduzindo o valor de TIF.

A influência da presença de aditivos solúveis na fase óleo sobre a TIF é mostrada na Figura 19. Neste estudo [15,41] foi utilizado um álcool e um ácido com massas molares elevadas e semelhantes (dodecanol e ácido dodecanóico, respectivamente). Os resultados mostraram que a presença do ácido gera um efeito maior na diminuição da TIF do que o álcool com o mesmo comprimento de cadeia hidrocarbônica.

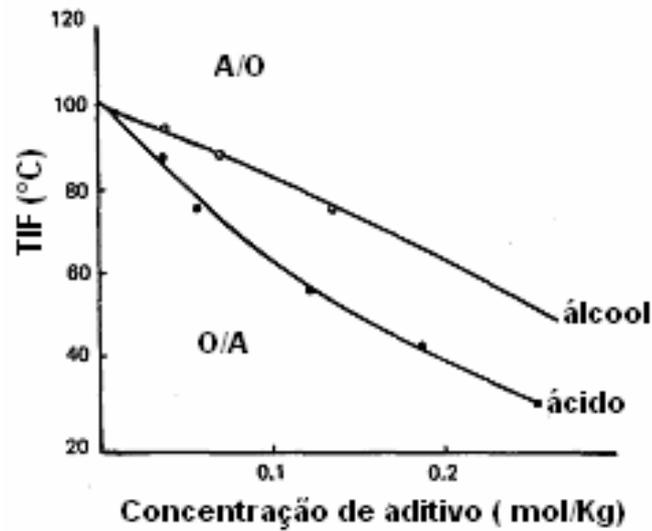


Figura 19. Efeito da adição de donecanol e ácido dodecanóico na TIF de uma emulsão o/a estabilizada com tensoativo não-iônico etoxilado [41]

### 3.9. DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE INVERSÃO DE FASES

A inversão de fases de uma emulsão pode ser acompanhada por acentuadas mudanças nas suas propriedades físico-químicas. Deste modo, a temperatura em que uma emulsão o/a é invertida em uma emulsão a/o pode ser determinada por um aumento acentuado da viscosidade ou por uma redução brusca da condutividade, além de também poder ser acompanhada pela redução da constante dielétrica do sistema, como mostrado na Figura 20.

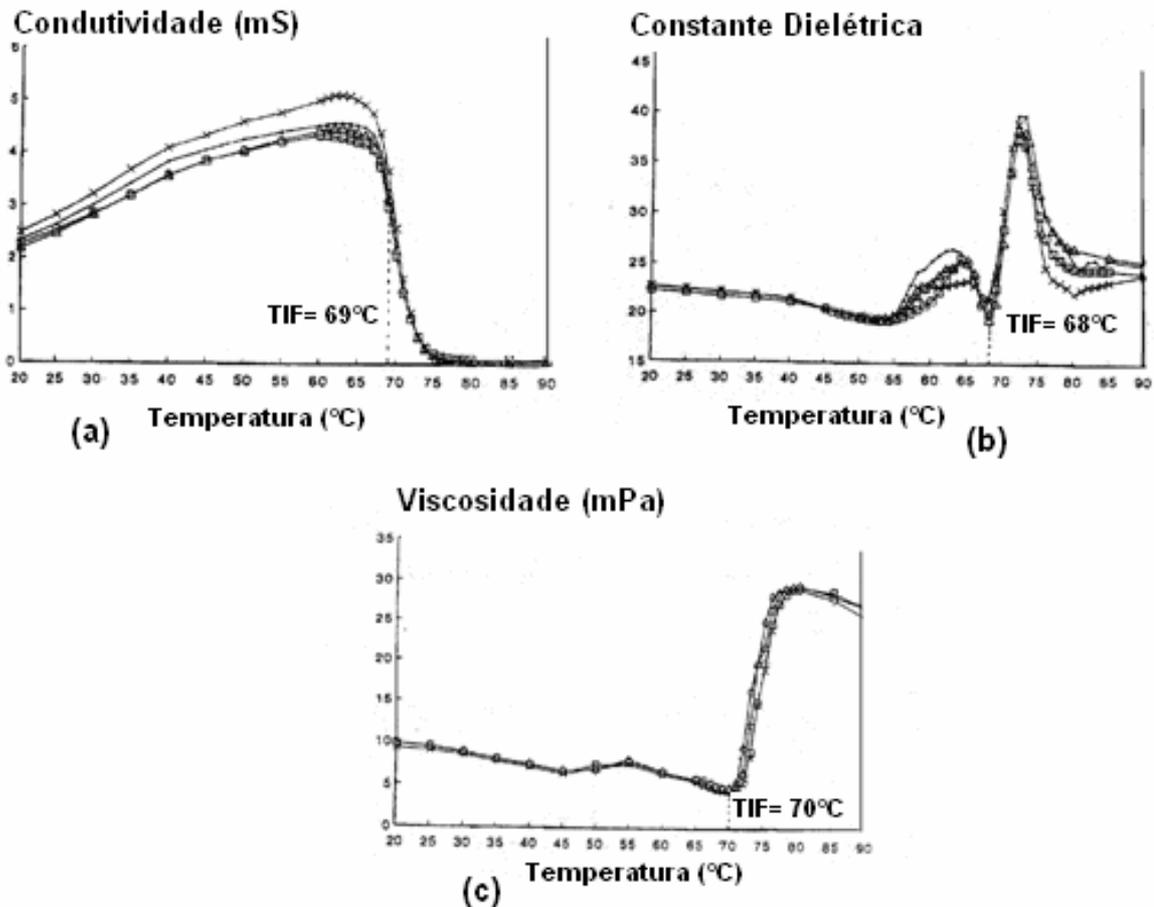


Figura 20. Determinação da TIF de uma emulsão 50/50 água/óleo e 6%*m/m* de tensoativo não iônico etoxilado por repetidas medidas de (a) condutividade, (b) constante dielétrica, (c) viscosidade [51]

O aumento da viscosidade na TIF é observado independente do tipo de emulsão inicial, ou seja, a inversão de fases pode ser de *a/o* para *o/a* e vice-versa. Este comportamento pode ser explicado pelo movimento hidrodinâmico do sistema. Enquanto as gotas de óleo, por exemplo, permanecem dispersas, o movimento hidrodinâmico da emulsão provoca apenas pequenas mudanças na interface, pelo qual as gotas de óleo fluem livremente na água sem mudanças na sua forma inicial. Na TIF, as gotas de óleo dispersas transformam-se em uma fase contínua, a qual coexiste com a fase água. Neste caso, cada movimento hidrodinâmico fica restrito, promovendo mudanças na interface e, conseqüentemente, aumentando bruscamente a viscosidade. Em temperaturas bem acima da TIF a viscosidade torna a diminuir, devido à formação de gotas de fase água dispersa que fluem livremente na fase óleo.

Por outro lado, as propriedades de condutividade elétrica e constante dielétrica de uma emulsão variam bruscamente na TIF e esta variação é dependente da fase contínua formada. Este comportamento é confirmado em dois estudos em que são avaliadas as inversões de fases a partir de emulsões do tipo o/a e a/o. No primeiro caso, mostrado na Figura 20, inicialmente, a fase contínua era composta por água e, na inversão de fases, passa ser o óleo, reduzindo estas propriedades da emulsão. No segundo caso (Figura 21), a inversão ocorre a partir de uma emulsão a/o, sendo aumentada a condutividade elétrica do sistema com a formação da nanoemulsão o/a.

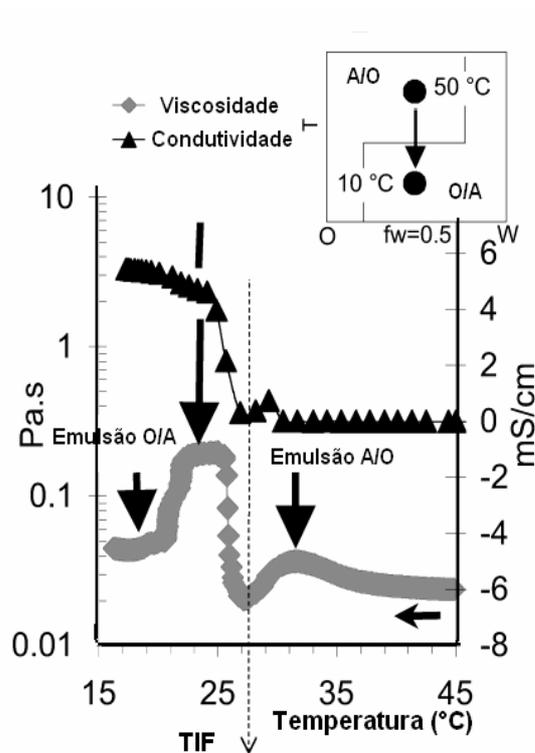


Figura 21. Variação da viscosidade (Pa.s) e da condutividade (mS/cm) na TIF na obtenção de nanoemulsão [61]

Essas duas técnicas (reologia e condutivimetria) são comumente utilizadas para a obtenção dos valores de TIF, porém, outras técnicas vem sendo empregadas, tais como a microscopia e a análise calorimétrica, pela avaliação dos calores envolvidos nos processos de separação e inversão de fases.

A microscopia é uma técnica já utilizada para acompanhar o fenômeno de inversão de fases com a variação de temperatura. Lehnert e colaboradores [51] mostraram micrografias ópticas (Figura 22) nas quais pode ser observada a mudança na fase óleo dispersa sob a forma de gotas (a 25°C) para a fase contínua da emulsão formada (a/o) (a 65°C).

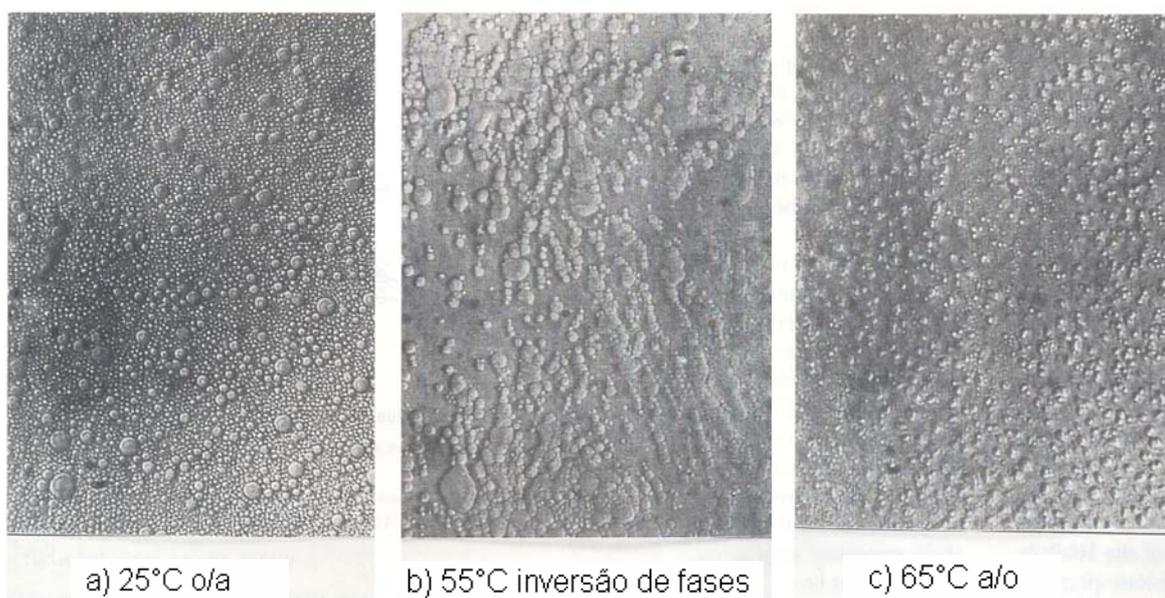


Figura 22. Micrografias ópticas de (a) emulsão o/a a 25°C; (b) na inversão de fases a 55°C e (c) emulsão a/o em 65°C [51]

A calorimetria diferencial de varredura é uma técnica muito útil na caracterização de soluções aquosas de tensoativos não-iônicos. Por meio de um calorímetro diferencial de varredura (DSC) podem ser determinados os valores de TMC, entalpia de micelização e entalpia de separação de fases. Além disso, outro equipamento denominado microcalorímetro vem a ser promissor a essas finalidades, pois, por apresentar maior sensibilidade nas análises, pode fornecer, além dos parâmetros já citados, informações sobre estruturas cristalinas, formadas principalmente de interações micela-micela a altas concentrações e temperaturas intermediárias [62-65]. Microcalorimetria é a técnica de medição de pequeníssimas quantidades de calor [66,67].

A Figura 23 mostra resultados obtidos por DSC da água e das soluções aquosas do copolímero  $C_{12-14}-(EO)_6-(PO)_5-OH$  a 10%p/v, usado como tensoativo, a específicas taxas de aquecimento e resfriamento de 5,0 e 7,5°C/min. No aquecimento foi observado um pico endotérmico de temperatura inicial de ~26°C, o qual não foi observado quando se analisou a água pura. Uma vez que a separação de fases deste copolímero ocorre em temperatura de 25°C, como observado pelo método visual, tal transição endotérmica foi atribuída a esse processo de separação de fases.

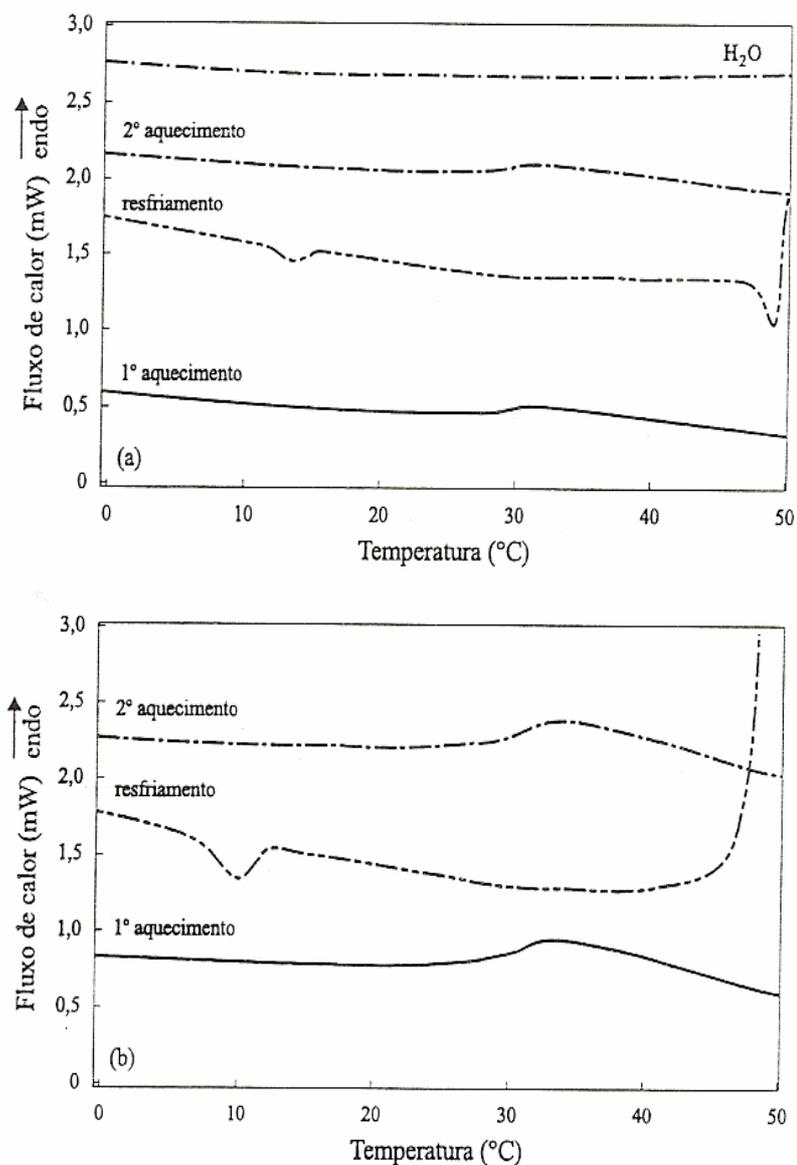


Figura 23. Resultados obtidos por DSC da água e das soluções aquosas do copolímero  $C_{12-14}-(EO)_6-(PO)_5-OH$  a 10%p/v, usado como tensoativo, a específicas taxas de aquecimento e resfriamento: (a) 5,0 e (b) 7,5°C/min [66]

A utilização de um microcalorímetro pode fornecer informações quanto à formação e crescimento das micelas e a formação de mesofases (Figura 24) [63,68]. A estrutura dos cristais líquidos é governada principalmente pela estrutura das micelas. Estruturas globulares, cilíndricas e lamelares resultam em estruturas cúbicas, hexagonais e lamelares da fase líquida cristalina dos tensoativos. Com base nesses estudos e utilizando as diferentes informações fornecidas pelo microcalorímetro é possível que se possa determinar com bastante precisão os calores envolvidos em uma transição de fases e, conseqüentemente, a temperatura de inversão de fases de diferentes sistemas.

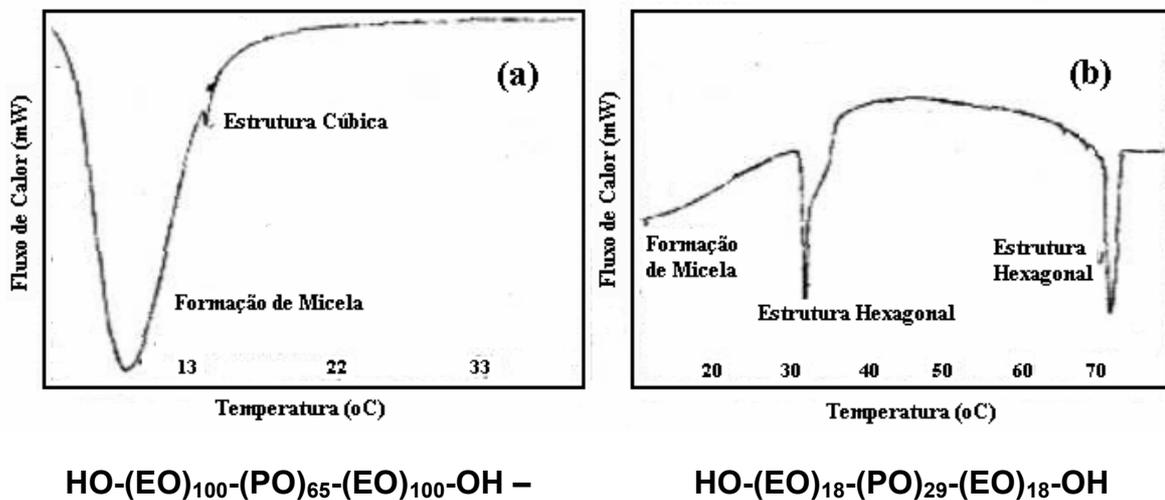


Figura 24. Curvas obtidas em microcalorímetro de soluções aquosas de copolímeros (a) 25 % de PLURONIC F127, (b) 50% PLURONIC P65 [69]

Dentre as técnicas calorimétricas, a análise térmica diferencial (DTA), já pode ser utilizada na determinação da temperatura de inversão de fases (TIF) de emulsões. A Figura 25 mostra curvas típicas de DTA obtidas para emulsões do tipo o/a preparadas com diferentes tensoativos não-iônicos e com suas misturas, a uma taxa de aquecimento de 0,72°C/min.

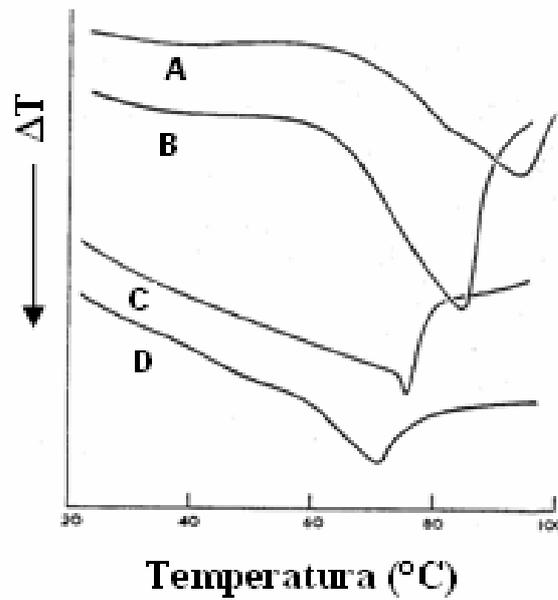


Figura 25. Curvas de DTA de emulsões do tipo o/a com diferentes tipos de tensoativos com diferentes valores de HLB: (A) – 11,1; (B) 8,6; (C) 9,7 e (D) 8,6 [70]

Foi observado um pico endotérmico nestas curvas, o qual foi atribuído ao processo de inversão de fases (TIF). A influência da natureza química dos tensoativos não-iônicos na TIF confirmou o que já foi mostrado anteriormente [70]: os valores de TIF aumentam quando os valores de HLB dos tensoativos ou de suas misturas aumentam.

## 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, de faixa granulométrica de 150 a 500 mesh; área superficial =  $0,2284 \text{ m}^2/\text{g}$ ; diâmetro de poros =  $77,8430 \text{ \AA}$ .
- Clorofórmio deuterado, procedência Cambridge Isotope Laboratories, Inc., grau de pureza 99,8%, usado como recebido;
- Óleo essencial de laranja, procedência All Flavors, usado como recebido;
- Petróleo proveniente de poço localizado na Bacia de Campos, doado pelo Centro de Pesquisas da PETROBRAS, com as seguintes características: °API = 23,9; teor de saturados = 47,1%; teor de aromáticos = 29,3%; teor de resinas = 22,3%; teor de asfaltenos = 1,3%, usado como recebido;
- Tensoativos não-iônicos comerciais, procedência Oxiteno, usados como recebidos. Estes tensoativos são do tipo éter laurílico etoxilado (linha UNITOL®L), 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 1.
- Tolueno comercial, procedência VETEC, destilado e seco no laboratório.

Tabela 1. Tensoativos da linha Unitol®

| <b>Nome</b> <sup>(a)</sup> | <b>Descrição</b> <sup>(a)</sup>      | <b>HLB</b> <sup>(a)</sup> |
|----------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
| Unitol®L20                 | Éter laurílico com 2 unidades de EO  | 6,4                       |
| Unitol®L60                 | Éter laurílico com 6 unidades de EO  | 11,5                      |
| Unitol®L100                | Éter laurílico com 10 unidades de EO | 13,9                      |

(a) Dados informados pelo fabricante

#### 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;
- Accelerated Surface Area and Porosimetry System (ASAP 2010), Micrometrics;
- Balança digital, Micronal, precisão: 0,0001 g;
- Banho Shaker, HAAKE, modelo SWB25m;
- Espectrofluorímetro, modelo Cary Eclipse da Varian;
- Espectrofotômetro de ultravioleta-visível Cary 50, Varian, equipado com acessório de sonda externa, com caminho óptico de 5mm;
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear, modelo Mercury 300, 300 MHz, Varian;
- Microcalorímetro  $\mu$ DSC-III, Setaram;
- Placas de agitação e aquecimento, IKA;

- Reômetro RS 600, Haake, equipado com o acessório de cilindros concêntricos 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 da fase oleosa, utilizados nesta Dissertação, foi obtida por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-<sup>1</sup>H), à uma frequência de 300 MHz. As análises foram realizadas solubilizando-se as amostras em clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>), à temperatura de 30,0°C ± 0,1°C.

A partir de análises quantitativas foram confirmadas as estruturas dos tensoativos e do óleo de laranja, bem como foram determinadas as composições dos grupos polares (óxido de etileno) e apolares (cadeias hidrocarbônicas) presentes nas estruturas dos tensoativos. Para tanto, foi utilizado o 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.

#### 4.3.2. Preparação dos sistemas óleo/tensoativo/água

##### 4.3.2.1. Seleção e preparação das misturas de tensoativo

Como já citado anteriormente, o objetivo dessa Dissertação é o estudo sistemático de nanoemulsões o/a preparadas pelo método de TIF. Os sistemas utilizados foram

compostos por tensoativos não-iônicos puros e suas misturas, solubilizados na fase aquosa (água destilada e deionizada) e óleo essencial de laranja, utilizado como a fase oleosa.

Após a seleção da família de éter laurílico etoxilado comercial (Unitol®L) para promover a estabilização dos sistemas o/a, a seleção dos tensoativos dentro deste grupo foi realizada por meio de seus valores de HLB. Estes foram utilizados puros e em misturas visando à obtenção de sistemas com valores de HLB próximos a faixa ideal citada na literatura (entre 10 e 12) [11]. As misturas preparadas estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2. 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              | 10,15; 10,90; 11,65;<br>12,40; 13,15; |
| L100                      | L60          | L100/L60              | 11,65; 12,40; 13,15;                  |

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 2 [71].

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

Equação 2

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 por aproximadamente 5 minutos, para tornar a mistura homogênea.

#### 4.3.2.2. Concentrações das fases óleo/tensoativo/água

Nas dispersões óleo/tensoativo/água utilizadas na preparação das emulsões o/a, as concentrações dos tensoativos puros e suas misturas, bem como a concentração da fase oleosa utilizada, foram variadas e sistematicamente estudadas para avaliação da influência destes na estabilidade das emulsões e sua eficiência na limpeza da areia contaminada. A Tabela 3 mostra todos os sistemas, bem como suas concentrações utilizadas nesta Dissertação.

Tabela 3. Concentrações de tensoativos, em diferentes valores de HLB, e fase oleosa utilizadas no preparo de emulsões o/a

| Tensoativo puro e misturas | Valores de HLB                             | Concentração de tensoativo (%m/m) | Concentração de óleo (%m/m) |
|----------------------------|--|-----------------------------------|-----------------------------|
| Unitol L60                 | 11,50                                      | 8 e 10                            | 14, 20 e 30                 |
| Unitol L100                | 13,90                                      | 8 e 10                            | 14, 20 e 30                 |
| Unitol L100/Unitol L20     | 10,15 / 10,90 /<br>11,65 /12,40 /<br>13,15 | 8 e 10                            | 14, 20 e 30                 |
| Unitol L100/Unitol L60     | 11,65 / 12,40 /<br>13,15                   | 8 e 10                            | 14                          |

As concentrações de tensoativos foram selecionadas com base na literatura [46], na qual é citada que para a preparação de nanoemulsões estáveis é necessário a utilização de concentrações de tensoativos acima de 8%*m/m*.

### 4.3.3. Determinação do valor de HLB da fase oleosa

Para determinar o valor de HLB da fase oleosa (óleo 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 de óleo de laranja foram preparadas segundo as concentrações de tensoativos e valores de HLB indicados na Tabela 4.

Tabela 4. 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          |

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 a temperatura ambiente.

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.

A fim de obter um valor de HLB do óleo mais preciso, foram preparadas novas formulações das emulsões, as quais são mostradas na Tabela 5.

Tabela 5. 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           |

#### 4.3.4. Caracterização físico-química

##### 4.3.4.1. Determinação do ponto de turvação (*cloud point*) dos tensoativos não-iônicos

A transição que antecede a inversão de fases do sistema óleo/tensoativo/água é a completa separação do tensoativo na fase aquosa, denominada ponto de turvação (*cloud point*), a qual é caracterizada pela coexistência das três fases do sistema em equilíbrio.

As medidas do ponto de turvação dos sistemas óleo/tensoativo/água foram realizadas por método visual utilizando-se um tubo de ensaio contendo a solução aquosa do tensoativo imerso em um becher com água aquecida em placa de aquecimento. A faixa de temperatura analisada foi de 20 a 90°

As temperaturas foram determinadas por meio de um termômetro colocado na solução. Foram feitas triplicatas das soluções para cada ponto e três 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”).

##### 4.3.4.2. Medidas de tensão interfacial óleo/água

As medidas de tensão interfacial óleo de laranja/solução aquosa de tensoativo foram realizadas para todos os tensoativos puros e suas misturas com a finalidade de observar o comportamento destes compostos nesta interface, em todas as concentrações de tensoativo e em todos os valores de HLB utilizados para a formação das nanoemulsões.

As medidas de tensão interfacial foram realizadas em tensiômetro digital Krüss K10, o qual utiliza o método do anel de du Noüy.

Foram preparadas 40g de soluções aquosas de tensoativos, as quais foram deixadas em repouso por 24h para completa solubilização. Todas as medidas foram

feitas, pelo menos, em triplicata e, todos os valores de tensões interfaciais dos tensoativos puros e suas misturas foram mostrados em forma de tabela.

#### **4.3.5. Determinação da temperatura de inversão de fases (TIF)**

Os valores de TIF dos sistemas utilizados na preparação de emulsões o/a foram determinados por reometria e microcalorimetria. Para tanto foram preparadas 20g de dispersões, formadas pelas soluções aquosas de tensoativo e pelo óleo.

As dispersões foram obtidas adicionando-se inicialmente os tensoativos na fase aquosa, mantendo esta solução por pelo menos 24h em repouso para completa solubilização dos tensoativos. Após esse tempo é adicionada a fase oleosa.

##### **4.3.5.1. Determinação da TIF por reometria**

Como já mencionado na revisão bibliográfica, a temperatura na qual ocorre o aumento súbito da viscosidade é denominada temperatura de inversão de fases (TIF) do sistema óleo/tensoativo/água [51].

Desta forma, curvas de viscosidade em função da temperatura dos sistemas estudados foram obtidas em reômetro RS 600, com o acessório de cilindros concêntricos DG41, utilizando-se taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) constante de  $30\text{s}^{-1}$ . Em todos os experimentos, o volume de amostra líquida utilizado foi de 20 mL e a temperatura do sistema foi variada na faixa compreendida entre 20 e  $80 \pm 0,1$  °C, taxa de aquecimento de  $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$ , com o auxílio de um banho termostático (Haake C25P PHOENIX II) acoplado ao reômetro.

No sistema do tipo DG (double gap), as amostras são colocadas entre duas superfícies interconectadas e coaxiais com simetria cilíndrica (representado esquematicamente na Figura 26). Um tubo coaxial (rotor) está localizado entre estas duas superfícies cilíndricas. O rotor pode rodar sobre o eixo do recipiente da amostra com uma velocidade angular selecionada ou sofrer pequenos

deslocamentos angulares harmônicos. A grande superfície de contato permite desenvolver estudos nas quais baixas medidas de tensão de cisalhamento são requeridas.

Portanto, o acessório utilizado apresenta grande área superficial, adequada para soluções de baixa viscosidade, como é o caso das dispersões utilizadas nesta Dissertação. A faixa de medida do acessório é mostrada na Figura 26.

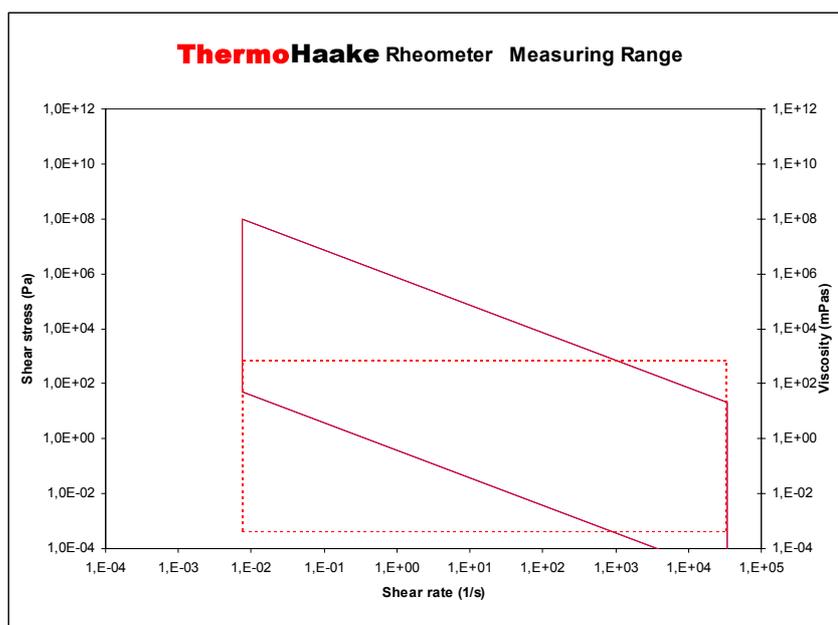
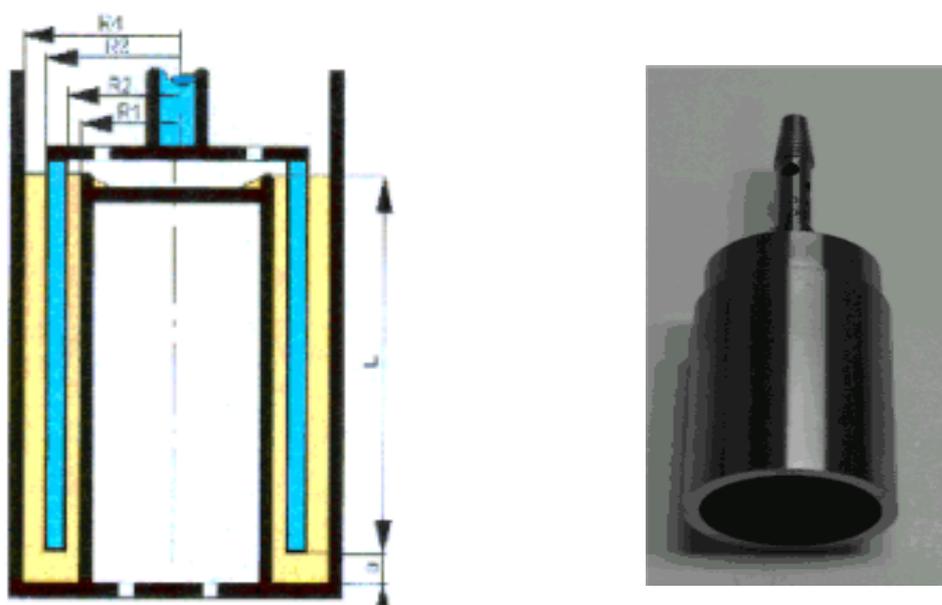


Figura 26. Esquema e foto do acessório de cilindros concêntricos DG41 e gráfico fornecido pelo fabricante do reômetro RS600, onde é mostrado a faixa de medida do acessório DG41 [72]

Os resultados obtidos foram fornecidos pelo equipamento, através de gráficos de logaritmo da viscosidade ( $\eta$ ) em função da temperatura (T).

#### 4.3.5.2. Determinação da TIF por microcalorimetria

A fim de confirmar os valores de TIF obtidos por reometria, e de propor um novo método para a determinação destes valores, estes também foram determinados por microcalorimetria. Por meio deste método podem ser medidos os calores envolvidos nas transições observadas no aquecimento das dispersões óleo/tensoativo/água. O Micro DSC III possui dispositivos que são sensores da transferência de calor que ocorrem nas transformações químicas estudadas.

O primeiro passo para a realização das medidas foi a secagem do microcalorímetro. Primeiro, é feita uma purga com nitrogênio por 1 hora, na vazão de 30psi, a temperatura ambiente. Após este procedimento, a vazão de nitrogênio é reduzida para 10psi e três rampas de temperatura são realizadas: (1) aquecimento de 20 a 80°C, a uma taxa de 0,5°C/min; (2) uma isoterma a 80°C por 1 hora e (3) resfriamento de 80 para 25°C, a uma taxa de 0,5°C/min. Após a secagem é feita a linha-base utilizando três rampas de temperatura, as quais são realizadas por três vezes: (1) aquecimento de 5 a 100°C, a uma taxa de 0,5°C/min; (2) uma isoterma a 100°C por 5 minutos e (3) resfriamento de 100 para 5°C, a uma taxa de 0,5°C/min. A realização destes procedimentos é necessária pelo menos a cada quinze dias de utilização do equipamento.

A calibração do equipamento foi feita com naftaleno como padrão, que apresenta ponto de fusão de 80,2°C.

As condições de operação utilizadas para determinação da TIF através de análises no microcalorímetro estão relacionadas a seguir:

- Faixa de temperatura: 20 a 80°C
- Taxas de aquecimento: 1°C/min
- Taxas de resfriamento: 3°C/min
- Referência: água destilada e deionizada
- Massa:  $\approx$  800 mg
- Atmosfera: Fluxo de N<sub>2</sub>

#### **4.3.6. Preparação das emulsões óleo/água pelo método de inversão de fases**

Segundo Shinoda [43], o processo de preparação de nanoemulsões o/a pelo método da TIF consiste em aquecer o sistema em temperaturas próximas à TIF, seguida do rápido resfriamento. Além disso, foi mostrada em outros estudos [44] que a condição principal para formação de nanoemulsão pela TIF é a completa solubilização do tensoativo no óleo, o qual promove a formação de uma microemulsão bicontínua.

Para cada sistema de óleo/tensoativo/água utilizados na preparação de nanoemulsão foram separados dois frascos transparentes com capacidade de 50mL. No primeiro frasco foi pesado, em balança digital, uma massa de óleo e tensoativo correspondente para cada concentração calculada para o sistema analisado e no outro frasco foi pesada a quantidade de água, de forma a completar uma massa total (massa de tensoativo, óleo e água) de 10g de dispersão.

A preparação de nanoemulsão o/a nesta Dissertação consistiu no aquecimento, com agitação branda, da fase oleosa contendo tensoativo ou mistura de tensoativos e da fase aquosa, a uma temperatura 15°C acima da TIF correspondente para cada sistema. Tal procedimento é contrário àqueles utilizados na determinação da TIF e do ponto de turvação, o qual o tensoativo foi solubilizado na fase aquosa, pois para a preparação das nanoemulsões o/a a condição essencial é a completa solubilização do tensoativo no óleo.

Esse procedimento foi realizado em placas com agitação e aquecimento controlados. Em seguida, as fases oleosa e aquosa foram misturadas e deixadas na própria placa, sob agitação, a fim de resfriar lentamente até 2 a 4°C antes da sua TIF pré-determinada. Após atingir esta temperatura, os sistemas foram resfriados rapidamente até a temperatura ambiente (25°C), com o auxílio de um banho de gelo.

Após o rápido resfriamento a emulsão formada foi mantida ainda sob agitação branda por mais 5 minutos, e em seguida foi levada ao analisador de tamanho de partículas, com a finalidade de se determinar o tamanho e a distribuição de tamanhos das gotas formadas.

A Figura 27 demonstra o procedimento utilizado para formação de nanoemulsão pelo método da TIF descrito acima. Pode ser observado em (d) que a dispersão obtida apresentava-se mais clara do que em (b), indicando que uma emulsão contendo partículas de tamanho reduzido foi obtida.

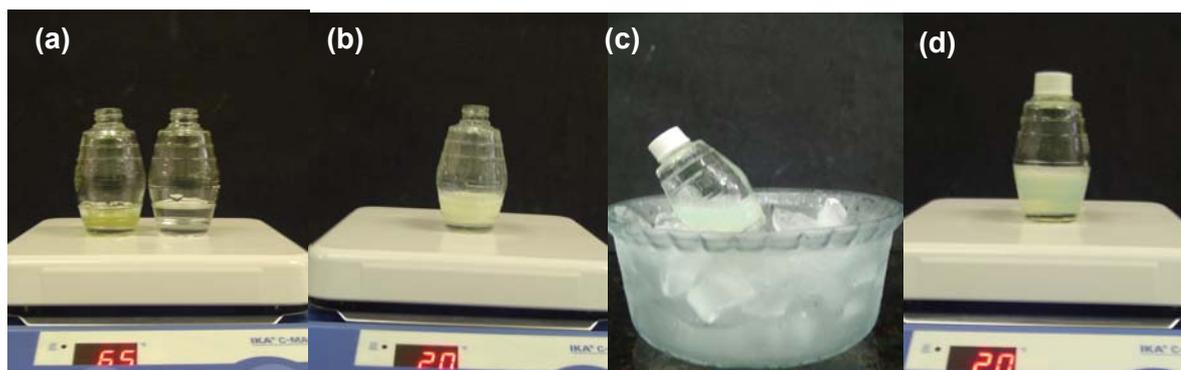


Figura 27. Etapas da metodologia utilizada para formação de nanoemulsão pelo método da TIF: (a) aquecimento das fases aquosa e oleosa em separado; (b) agitação da dispersão; (c) resfriamento da dispersão em banho de gelo e (d) agitação da emulsão após o resfriamento

#### 4.3.7. Caracterização das emulsões óleo/água

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

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. 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 [73].

No DLS, a posição do detector de  $90^\circ$  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  $173^\circ$  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 [73].

A Figura 28 mostra a posição dos detectores dos feixes de luz transmitidos nos ângulos de  $90^\circ$  e  $173^\circ$ .

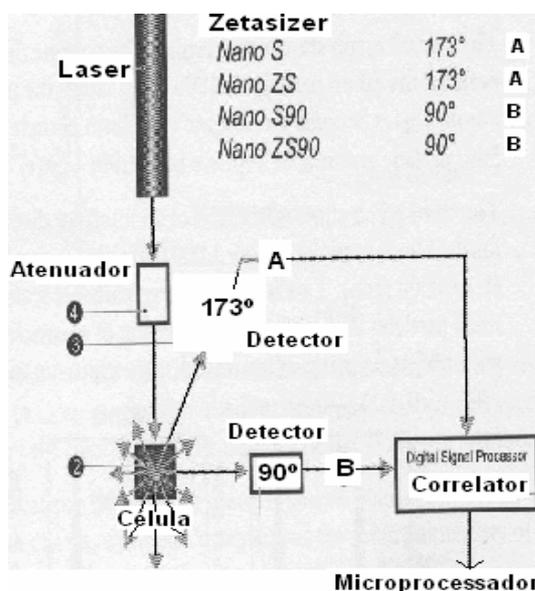


Figura 28. Esquema da posição do detector do feixe de luz espalhado a  $90^\circ$  e  $173^\circ$ [41]

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  $180^\circ$ , sendo conhecido como detecção por retroespalhamento, tecnologia patenteada conhecida como NIBS (retroespalhamento não-invasivo) [73].

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 [73].

A estabilidade das emulsões o/a foi 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.

Durante a avaliação da estabilidade das nanoemulsões, estas foram mantidas à temperatura ambiente (temperaturas entre 25 e 30°C) e foi tomado o cuidado para que não fossem submetidas a grandes variações de temperatura.

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 29).

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 (item 4.3.7.1) e a viscosidade das dispersões, as quais foram consideradas similares ao solvente (água), devido às baixas concentrações de fase oleosa, além da absorbância do sistema (obtida diretamente de leituras em espectrômetro de ultravioleta-visível), visto que o equipamento utiliza o método PCS (photon correlation spectroscopy).

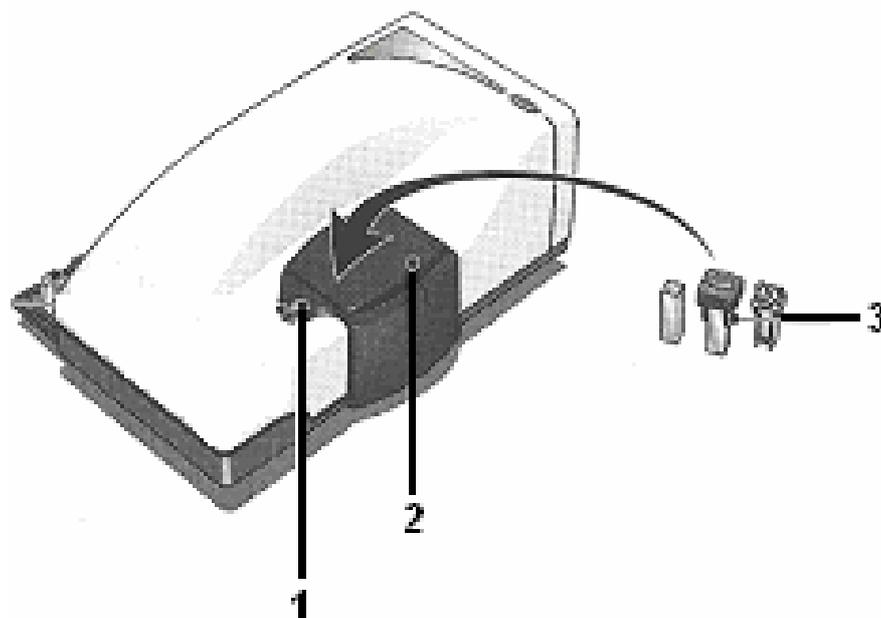


Figura 29. Analisador de tamanho de partícula Zetasizer Nano ZS: 1- botão para abertura do compartimento da célula e indicador de funcionamento; 2- área da célula; 3- células e cubetas [73]

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  $\Gamma$  (definida como a meia largura a meia altura) é proporcional ao coeficiente de difusão das partículas  $D$  (Equações 3 e 4), e  $k$  é o vetor de onda do espalhamento [74,75]:

$$\Gamma = Dk^2 \quad (\text{Equação 3})$$

onde

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

Onde,  $n$  é o índice de refração do meio,  $\lambda$  o comprimento de onda do laser,  $\theta$  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 [73,75]:

$$R = k_b T / 6\pi\eta D \quad (\text{Equação 5})$$

Onde  $k_b$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura e  $\eta$  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 1 ml da amostra a ser analisada. Após o término da análise, a cubeta foi devidamente lavada com água destilada e deionizada e, em seguida, seca com ar comprimido.

#### 4.3.7.1. 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.

#### **4.3.8. Avaliação da influência da temperatura de armazenamento da nanoemulsão**

A influência da temperatura de armazenamento das nanoemulsões o/a obtidas foram também avaliadas.

Como descrito na revisão bibliográfica, Sher e colaboradores [55], mostraram que a temperatura ótima de armazenamento das nanoemulsões consiste de 20 a 35°C abaixo da TIF.

Desta forma, para avaliar a influência da temperatura de armazenamento na estabilidade das nanoemulsões, foram selecionadas algumas nanoemulsões que apresentaram valores de TIF baixos, e que conseqüentemente as suas temperaturas

ótimas de armazenamento não se enquadravam na faixa de temperatura citada pela literatura, quando deixadas à temperatura ambiente.

Esta avaliação foi feita preparando-se as nanoemulsões conforme descrito no item 4.3.6 e deixando-as sob armazenamento na geladeira. Durante a avaliação da estabilidade, com o monitoramento do tamanho e da distribuição de tamanho das partículas em função do tempo, a temperatura de análise utilizada foi a mesma em que a nanoemulsão estava armazenada ( $\sim 10^{\circ}\text{C}$ ).

#### **4.3.9. Avaliação do desempenho das nanoemulsões na limpeza de areia contaminada por petróleo**

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

1. Contaminação da areia;
2. Mistura da areia contaminada com o sistema de limpeza;
3. Separação do sistema de limpeza contendo o óleo contaminante;
4. Quantificação do teor de óleo contaminante removido da areia;

A fim de avaliar a aplicação de nanoemulsões na limpeza de areia contaminada com petróleo foram testadas, para fins de comparação, diferentes volumes (15, 30 e 45 mL) e concentrações de fase oleosa (14, 20 e 30% $\text{m/m}$ ). O tensoativo selecionado para esses testes foi o Unitol L60, o qual apresenta valor de HLB compreendido na faixa ideal para produção de nanoemulsões estáveis.

As nanoemulsões selecionadas para o teste de remoção de óleo foram as que apresentaram distribuição de tamanho de partícula mais estreita e elevada estabilidade, com variação da concentração de fase oleosa.

#### 4.3.9.1. Contaminação da areia

Em três frascos com capacidade de 50 mL, foram adicionados 10g de areia e 2g de petróleo, a fim de se promover a adsorção de petróleo na areia. Essa proporção de areia/petróleo foi obtida em trabalho anterior [76], no qual a massa de areia foi mantida constante e diferentes quantidades de petróleo foram adicionadas, sendo que a proporção em massa de 5:1 a que apresentou um excesso de petróleo em relação à areia contaminada. Em seguida, estas misturas foram colocadas sob agitação, em um banho shaker, a uma velocidade moderada de 70 ciclos / minutos, por 3 horas, à temperatura ambiente.

Decorrido este tempo, os frascos contendo a areia contaminada com petróleo foram deixados em repouso durante 24 horas para que houvesse uma maior adsorção do contaminante na areia.

#### 4.3.9.2. Mistura da areia contaminada com o sistema de limpeza

Para cada frasco contendo a areia contaminada com o petróleo foram adicionados volumes diferentes de sistema de limpeza: 15, 30 e 45 mL. Estes frascos foram submetidos a uma agitação, em um banho *shaker*, com velocidade moderada de 70 ciclos / minutos, por 2 horas à temperatura ambiente.

Em seguida, os frascos contendo areia contaminada e sistema de limpeza foram também deixados em repouso durante 24 horas para que toda a areia fosse sedimentada no fundo do frasco, facilitando assim a etapa de separação do óleo contaminante.

#### 4.3.9.3. Separação do sistema de limpeza contendo o óleo contaminante

Após a sedimentação da areia, o sistema de limpeza contendo o óleo contaminante foi retirado com uma pipeta e colocado em funil de separação para que em seguida fosse realizada a extração do óleo contaminante presente.

Esta etapa foi realizada adicionando-se água, tolueno, etanol e cloreto de sódio ao sistema dentro do funil de separação. A água foi utilizada para aumentar o volume do sistema de limpeza e, assim, facilitar a separação; o tolueno foi usado para extrair o óleo do sistema; e o etanol e o cloreto de sódio foram usados para quebrar a emulsão formada quando misturados óleo, água e tensoativo.

O funil de separação contendo o sistema final foi agitado manualmente, a cada adição dos reagentes mencionados acima, e deixado em repouso até que houvesse a completa separação do óleo contaminante do sistema de limpeza.

A quantidade dos reagentes adicionados na etapa de quebra da emulsão formada e de separação do óleo foi proporcional à quantidade de sistema de limpeza utilizado e também às diferentes concentrações de fase oleosa presente, como mostrado na Tabela 6.

Tabela 6. Quantidade de reagentes adicionados na etapa de quebra da emulsão

| <b>Tipo de sistema de limpeza</b>        | <b>Quantidade de sistema de limpeza (mL)</b> | <b>Água (mL)</b> | <b>Tolueno (mL)</b> | <b>Etanol (mL)</b> | <b>Cloreto de sódio(g)</b> |
|--|--|------------------|---------------------|--------------------|----------------------------|
| Nanoemulsão L60 8%/ 14% óleo de laranja  | 15   | 9                | 6                   | 3                  | 1,5                        |
|  | 30   | 18               | 12                  | 6                  | 3                          |
|  | 45   | 27               | 18                  | 9                  | 4,5                        |
| Nanoemulsão L60 10%/ 20% óleo de laranja | 15   | 13               | 9                   | 4                  | 2                          |
|  | 30   | 26               | 17                  | 9                  | 4                          |
|  | 45   | 38               | 26                  | 13                 | 6                          |
| Nanoemulsão L60 10%/ 30% óleo de laranja | 15   | 19               | 13                  | 6                  | 3                          |
|  | 30   | 38               | 26                  | 13                 | 6,5                        |
|  | 45   | 58               | 38                  | 19                 | 9,5                        |

#### 4.3.9.4. Quantificação do teor de óleo contaminante removido da areia

Após a separação do óleo contaminante presente no sistema de limpeza, foi retirado, com o auxílio de uma pipeta volumétrica, 1mL do óleo extraído em tolueno, o qual foi colocado em balão volumétrico e posteriormente diluído com o mesmo

solvente na proporção de 1:1000. Em seguida, o teor de óleo contaminante carregado pelo sistema de limpeza foi quantificado em espectrofluorímetro.

Para tanto, foi necessário a construção de uma curva de calibração de intensidade de absorção em função da concentração do petróleo a partir de sucessivas diluições do óleo contaminante em tolueno nas concentrações de 0, 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 ppm.

Como determinado em trabalho anterior [77], para estas análises foi utilizado comprimento de onda de excitação de 350 nm com *slits* de excitação e emissão de 20 nm. O espectro de emissão foi obtido no intervalo de 360 a 600 nm, tendo tolueno puro (0 ppm) como branco. Para cada concentração foi obtido um espectro e os valores de intensidade de absorção para construção da curva de calibração foram lidos no comprimento de onda de 440 nm. Foi utilizada a tensão de 600 Volts, pois o tolueno puro não emite fluorescência em 440 nm nesta condição e, dessa maneira, se estabeleceu a linha de base. Nesse mesmo comprimento de onda, foi verificada a interferência dos tensoativos e do óleo de laranja e foi observado que estes não apresentam absorção.

O cálculo para obtenção da eficiência do sistema de limpeza sobre a remoção de óleo foi realizado a partir da correlação da intensidade de absorção a 440 nm da amostra contendo o óleo extraído e diluído com tolueno com a curva de calibração preparada em espectrofluorímetro.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho foram tensoativos não-iônicos, de diferentes graus de etoxilação, óleo essencial de laranja para o preparo das dispersões óleo/tensoativo/água, 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-<sup>1</sup>H).

As Figuras 30, 31 e 32 mostram os espectros de RMN-<sup>1</sup>H dos tensoativos não-iônicos do tipo éter laurílico etoxilado utilizados nesta Dissertação, solubilizados em clorofórmio deuterado à temperatura de 30°C. Nestes espectros, quatro regiões principais são observadas: os hidrogênios metilênicos (CH<sub>2</sub>) 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 (CH<sub>3</sub>) (a) da cadeia hidrocarbônica estão localizados em regiões 1,6, 1,2 e 0,9 ppm respectivamente.

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.

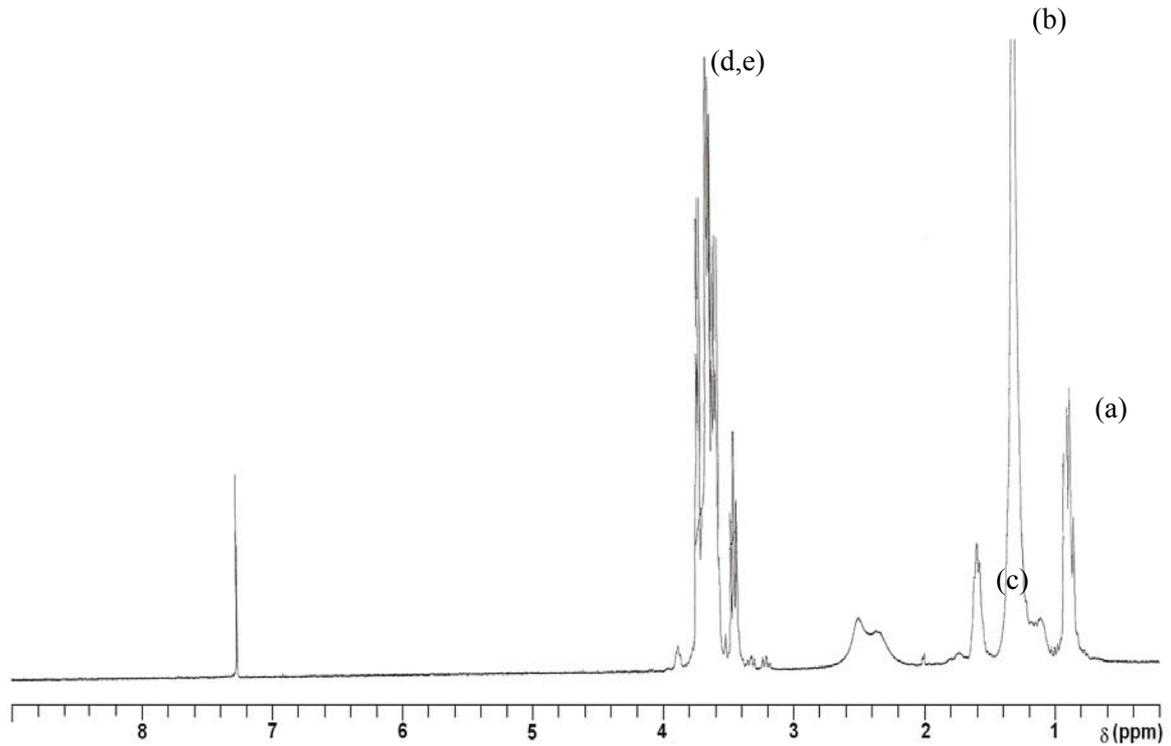


Figura 30. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do tensoativo comercial éter laurílico etoxilado (Unitol®L100)

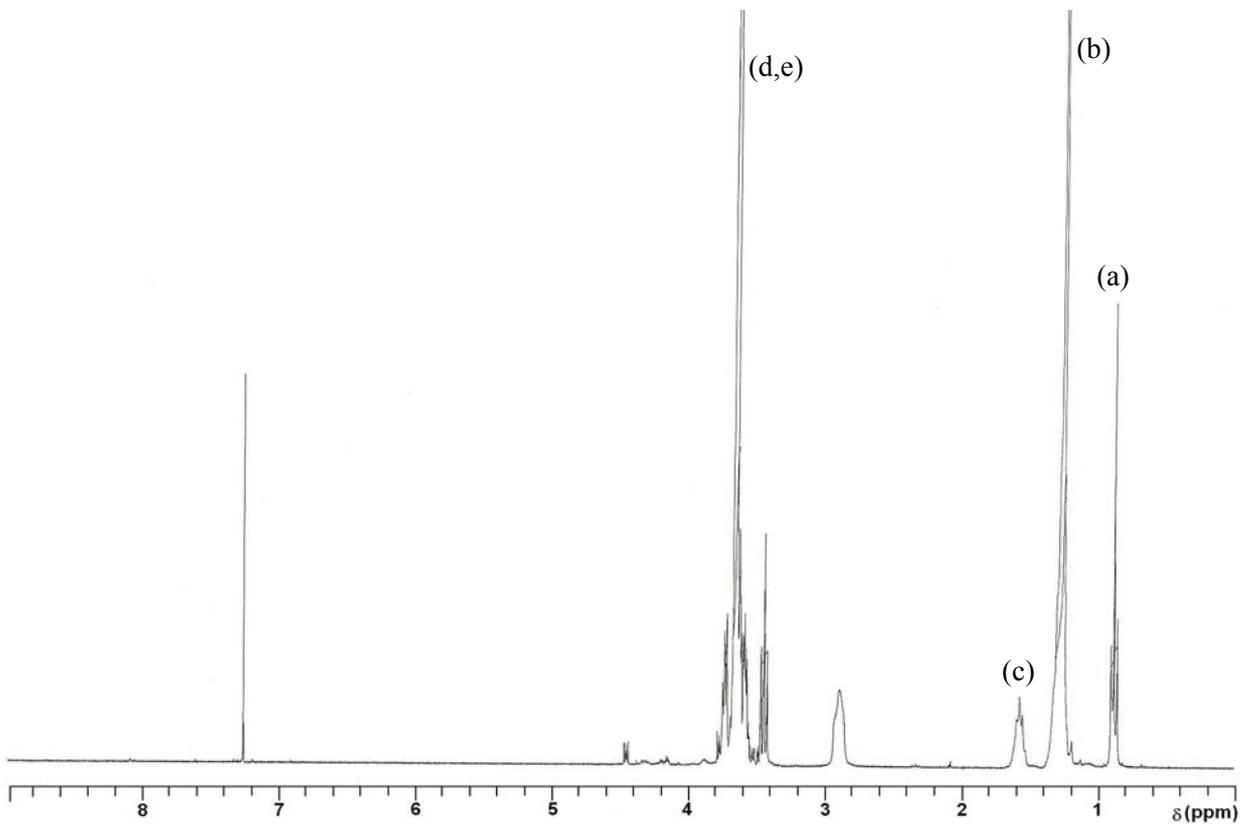


Figura 31. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do tensoativo comercial éter laurílico etoxilado (Unitol®L60)

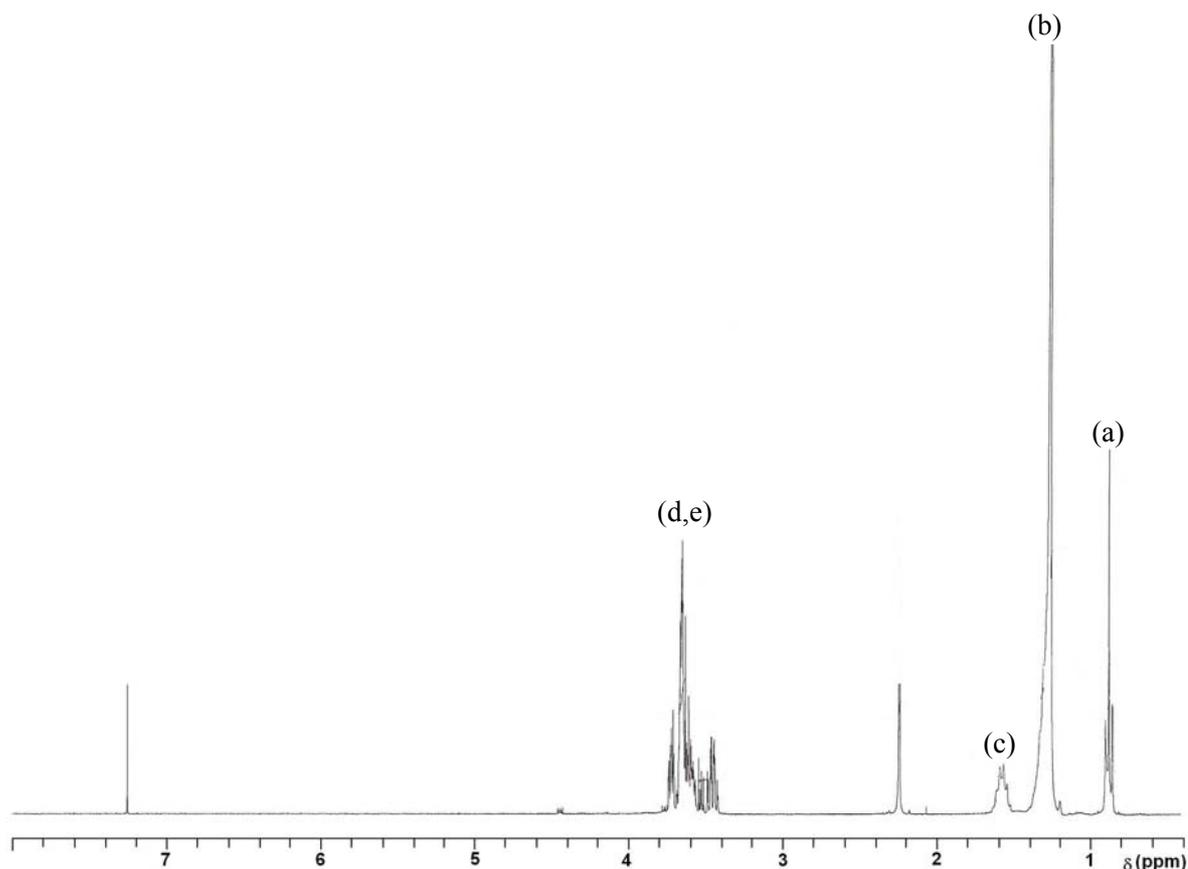


Figura 32. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do tensoativo comercial éter laurílico etoxilado (Unitol®L20)

Sabendo-se que a região (a) corresponde aos hidrogênios metílicos ( $\text{CH}_3$ ), pode-se atribuir que a área desta região dividida por 3 unidades irá fornecer a área correspondente a 1 hidrogênio ( $A_H$ ). A área relativa a 1 hidrogênio pode ser calculada também utilizando as áreas das regiões (c) e (d). A partir desta correlação pode-se determinar o número total de hidrogênios presentes na cadeia hidrocarbônica do tensoativo, com o auxílio da Equação 6, relacionado ao somatório das áreas correspondentes às regiões mostradas nos espectros relativas à cadeia hidrocarbônica, divididas pela área de 1 hidrogênio ( $A_H$ ). Com o número total de hidrogênios presentes na cadeia hidrocarbônica do tensoativo, pode-se determinar a quantidade de unidades metilênicas ( $N_{\text{CH}_2}$ ) presentes na cadeia hidrocarbônica de cada tensoativo (Equação 7).

$$N_{\text{H total}} = \frac{A_a + A_b + A_c + A_d}{A_H} \quad (\text{Equação 6})$$

$$N_{\text{CH}_2} = \frac{N_{\text{H total}} - 3}{2} \quad (\text{Equação 7})$$

O número de unidades de óxido de etileno ( $N_{\text{EO}}$ ) foi calculado usando o mesmo princípio de relação de áreas, utilizando a Equação 8, sendo  $A_e$ , a área da região (e) do espectro.

$$N_{\text{EO}} = \frac{A_e}{4A_H} \quad (\text{Equação 8})$$

Por meio destas Equações (7 e 8) foram confirmadas as composições dos tensoativos utilizados nesta Dissertação, quanto ao número de unidades metilênicas presentes na cadeia hidrocarbônica, bem como o número de unidades de EO, fornecidas pelo fabricante e citadas na Tabela 1, do item 4.1).

### 5.1.2. Óleo essencial de laranja

A caracterização do óleo de laranja utilizado neste trabalho foi realizada por RMN- $^1\text{H}$  e RMN- $^{13}\text{C}$ , com a finalidade de indicar sua composição aproximada.

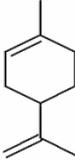
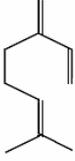
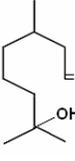
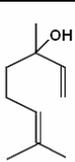
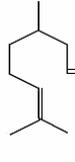
Um óleo essencial é todo o líquido de características hidrofóbicas, não diluído (concentrado), formado por compostos químicos à base de aromáticos e voláteis que são extraídos, especialmente, das plantas (folhas, flores, madeiras, ramos, galhos, frutos, rizomas) [78].

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 [78]. 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 [79].

Segundo a literatura [80], 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 7).

Tabela 7. Componentes presentes no óleo de laranja e suas estruturas químicas [79]

| 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-<sup>1</sup>H)

A composição aproximada do óleo essencial de laranja foi determinada por meio da espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-<sup>1</sup>H).

A Figura 33a mostra o espectro de RMN-<sup>1</sup>H característico ao tipo de óleo essencial utilizados nesta Dissertação, solubilizado em clorofórmio deuterado à temperatura de 30°C. Analisando o espectro, pode-se observar as absorções características do composto d-limoneno: os hidrogênios metílicos (CH<sub>3</sub>) 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 (CH<sub>2</sub>) 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-<sup>13</sup>C)

A composição do óleo essencial de laranja também foi confirmada por meio da espectrometria de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN-<sup>13</sup>C).

Tal qual observado no espectro de RMN-<sup>1</sup>H, o espectro de RMN-<sup>13</sup>C (Figura 33b) apresenta as absorções características ao tipo de óleo essencial utilizado nesta Dissertação, relativas ao composto d-limoneno: os carbonos quaternários (a) e (i) estão localizados nas regiões de 133,5 e 150,0 ppm; os carbonos (CH<sub>3</sub>) 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 (CH<sub>2</sub>) (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.

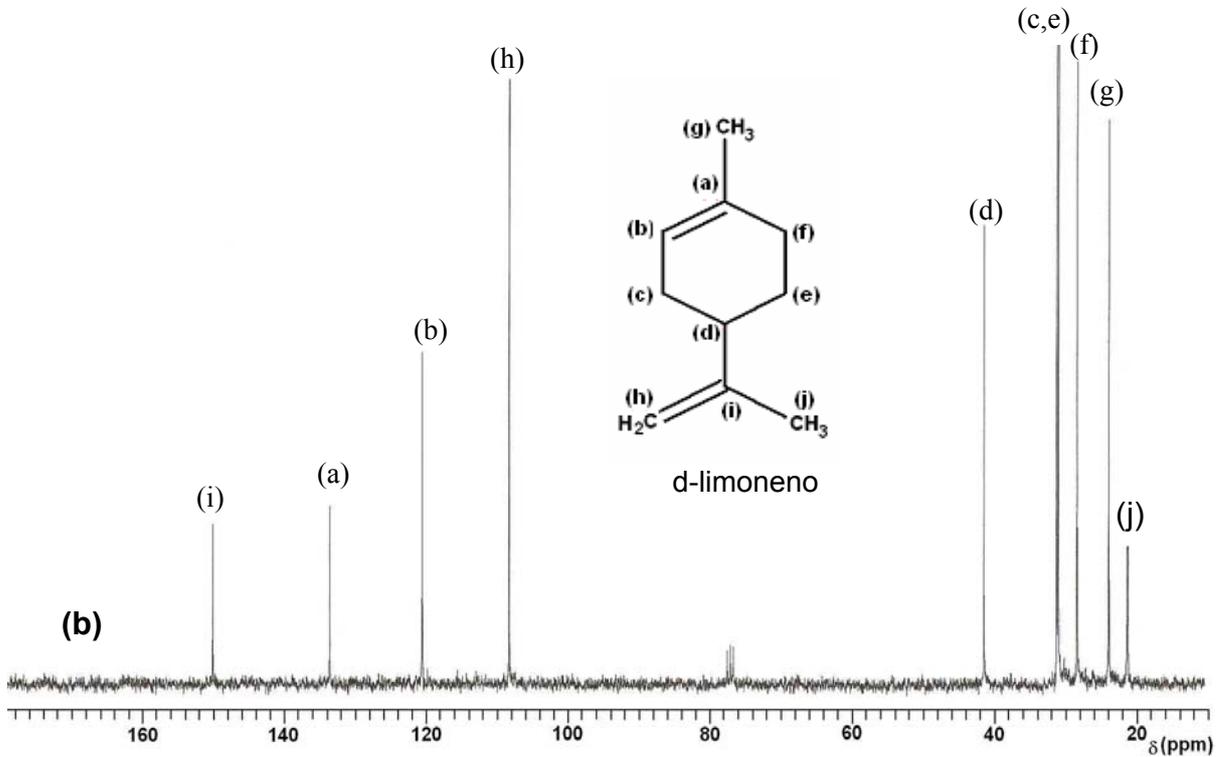
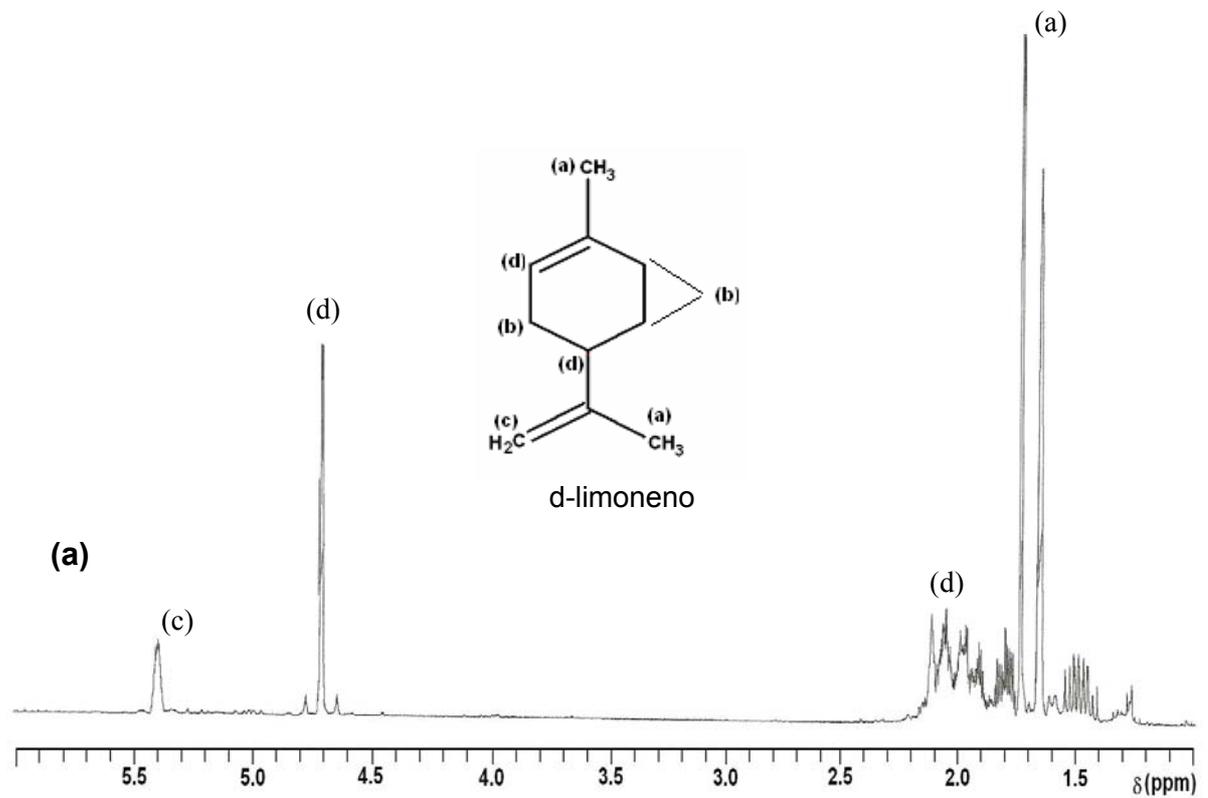


Figura 33. Espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do óleo essencial de laranja (a) e espectros de ressonância magnética nuclear de carbono-13 do óleo essencial de laranja (b)

## 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 de laranja/solução aquosa de tensoativo, além da determinação do valor de HLB da fase oleosa utilizada nesta Dissertação.

### 5.2.1. Determinação do ponto de turvação (*cloud point*) dos tensoativos não-iônicos

O ponto de turvação de soluções aquosas de tensoativos não-iônicos é observado com o aumento da temperatura destes sistemas e está relacionado à mudança no valor de HLB destes compostos. Com o aumento da temperatura há a gradativa desidratação das moléculas de óxido de etileno, responsável pela característica hidrofílica do tensoativo e, em consequência disso, o tensoativo passa a apresentar um caráter mais lipofílico, caracterizado a completa separação do tensoativo na solução aquosa do sistema (temperatura de turvação).

Os valores de ponto de turvação obtidos das soluções aquosas dos tensoativos comerciais puros Unitol L60 (HLB = 11,5) e Unitol L100 (HLB = 13,9) são mostrados na Tabela 8, enquanto que os valores obtidos para a mistura Unitol L100/Unitol L60 são mostrados na Tabela 9.

Nas Tabelas 8 e 9 é mostrada a composição das dispersões óleo/tensoativo/água, as quais foram utilizadas nesta Dissertação para obtenção de nanoemulsões o/a, porém, os ensaios de solubilidade foram realizados na ausência da fase oleosa. A Tabela foi construída mostrando a massa de fase oleosa com a intenção de facilitar a correlação dos resultados de ponto de turvação obtidos pelo método visual (apresentado neste tópico) e os obtidos pelas técnicas de reologia e microcalorimetria, os quais serão discutidos no item 5.3.

Os valores de ponto de turvação do tensoativo puro Unitol L20, bem como os de sua mistura com o tensoativo Unitol L100, não foram determinados devido à solubilidade deste composto em água. O tensoativo Unitol L20 foi insolúvel em toda a faixa de temperatura e concentração analisadas e este comportamento pode ser atribuído ao baixo teor de unidades de óxido de etileno presente nas cadeias deste tensoativo. Em relação à mistura, devido à presença do Unitol L20, as soluções aquosas das misturas de tensoativos Unitol L100/Unitol L20 já se apresentavam turvas em toda faixa de temperatura analisada.

Tabela 8. Valores de ponto de turvação dos tensoativos Unitol L100 e Unitol L60

| Massa de tensoativo (g) | Massa de água (g) | Ponto de turvação (°C) <sup>(a) (b)</sup> |      |
|-------------------------|-------------------|---|------|
|                         |                   | L60                                       | L100 |
| 8                       | 78                | 34  | 65   |
|                         | 72                | 35  | 66   |
|                         | 62                | 36  | 67   |
| 10                      | 76                | 31  | 62   |
|                         | 70                | 33  | 63   |
|                         | 60                | 35  | 68   |

(a) Valores de ponto de turvação das soluções aquosas de tensoativo, na ausência da fase oleosa.

(b) Erro das medidas de ponto de turvação das soluções aquosas de tensoativo =  $\pm 1^\circ\text{C}$

Tabela 9. Valores de ponto de turvação da mistura de tensoativos Unitol L100/ Unitol L60

| Massa de tensoativo (g) | Massa de água (g) | Ponto de turvação (°C) <sup>(a) (b)</sup> |           |           |
|-------------------------|-------------------|---|-----------|-----------|
|                         |                   | Mistura L100/L60                          |           |           |
|                         |                   | HLB 11,65                                 | HLB 12,40 | HLB 13,15 |
| 8                       | 78                | 37  | 51        | 62        |
| 10                      | 76                | 35  | 49        | 61        |

(a) Valores de ponto de turvação das soluções aquosas de tensoativo, na ausência da fase oleosa.

(b) Erro das medidas de ponto de turvação das soluções aquosas de tensoativo =  $\pm 1^\circ\text{C}$

Analisando-se os resultados obtidos para os tensoativos puros com diferentes unidades de EO, Unitol L60 e Unitol L100, ambos contendo cadeias hidrocarbônicas

de mesmo tamanho, o Unitol L100 apresentou maiores valores de ponto de turvação (Tabela 8). Este fato é devido ao maior número de unidades de EO em suas cadeias, as quais propiciam a formação de um maior número de ligações hidrogênio com água para sua solubilização, sendo necessária maior temperatura para que estas sejam rompidas e reduzam a sua solubilidade em fase aquosa.

Na Tabela 9, pode-se observar que quanto maior o valor de HLB da mistura de tensoativo Unitol L100/Unitol L60, maior o valor de ponto de turvação. Este comportamento deve-se ao fato de que aumentando o HLB da mistura, há um aumento da concentração do tensoativo mais hidrófilo (Unitol L100). Este tensoativo necessita de uma maior temperatura para que ocorra a desidratação das cadeias de óxido de etileno resultando assim no aumento do valor de ponto de turvação obtido.

### **5.2.2. Determinação do valor de HLB da fase oleosa**

Para a preparação de emulsão estável deve-se considerar o valor de HLB e a solubilidade da cadeia lipofílica do tensoativo na fase oleosa. O valor de HLB necessário para emulsificar um óleo pode ser determinado empiricamente, isto é, pela preparação de emulsões com misturas de tensoativos de valores de HLB conhecidos, e assim determinar qual o valor de HLB produz a emulsão mais estável [81].

O valor de HLB da fase oleosa utilizada (óleo essencial de laranja) foi determinado pelo método visual a partir da formação e avaliação da estabilidade de emulsões o/a obtidas em presença das misturas de tensoativos UnitolL100/UnitolL20. A Tabela 10 mostra os resultados obtidos para cada emulsão o/a avaliada.

Os resultados contidos nesta tabela 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 34.

Tabela 10. Resultados dos ensaios de determinação de HLB do óleo de laranja

| Emulsão | HLB<br>mistura Unitol<br>L100/Unitol L20 | Aspectos da emulsão<br>óleo de laranja/ água |
|---------|--|--|
| 1       | 6,4                                      | Separação de fases                           |
| 2       | 7,0                                      | Separação de fases                           |
| 3       | 7,5                                      | Separação de fases                           |
| 4       | 8,0                                      | Separação de fases                           |
| 5       | 8,5                                      | Relativa homogeneidade                       |
| 6       | 9,0                                      | Relativa homogeneidade                       |
| 7       | 9,5                                      | Separação de fases                           |
| 8       | 10,0                                     | Separação de fases                           |
| 9       | 10,5                                     | Separação de fases                           |
| 10      | 11,0                                     | Separação de fases                           |



Figura 34. 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

### 5.2.3. Medidas de tensão interfacial óleo/água

A propriedade tensão interfacial tem sido muito usada 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 maior for a adsorção de materiais tensoativos nesta interface, menor será a tensão interfacial, [82].

Para a produção de nanoemulsões estáveis é necessário que a tensão interfacial água/óleo seja mínima [82]. 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.

As interfaces óleo de laranja com as soluções aquosas dos tensoativos Unitol L20, Unitol L60 e Unitol L100, foram analisadas em concentrações de tensoativos variadas. As massas de tensoativo e de água mostradas na Tabela 11 foram calculadas com base nas massas utilizadas no preparo das dispersões óleo de laranja/solução aquosa de tensoativo, com concentração de óleo de 14, 20 e 30%*m/m*. Estas análises tiveram a finalidade de avaliar o comportamento dos tensoativos nas interfaces formadas entre a água e o óleo de laranja, considerando as mesmas quantidades de tensoativo usadas para preparar as emulsões estudadas neste trabalho e mostradas mais adiante.

Os resultados das tensões interfaciais óleo/solução aquosa de tensoativo obtidos para cada concentração de tensoativo correspondente às diferentes concentrações de fase oleosa usadas no preparo das dispersões estão apresentados na Tabela 11. Cabe ressaltar que as quantidades de óleo e solução aquosa de tensoativo utilizadas são iguais em todos os testes (~12mL), tendo em vista que as medidas são realizadas nas interfaces dos dois líquidos colocados sobrepostos em uma cubeta.

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

| Massa de tensoativo (g) <sup>(a)</sup> | Massa de água (g) <sup>(a)</sup> | Tensão interfacial (mN/m) <sup>(b)</sup> |            |
|--|----------------------------------|--|------------|
|  |                                  | Unitol L100                              | Unitol L60 |
| 8                                      | 78                               | 0,5                                      | 0,3        |
|  | 72                               | 0,6                                      | 0,4        |
|  | 62                               | 0,6                                      | 0,5        |
| 10                                     | 76                               | 0,5                                      | 0,3        |
|  | 70                               | 0,5                                      | 0,3        |
|  | 60                               | 0,6                                      | 0,4        |

(a) Massas de tensoativo e água relativos à preparação das dispersões contendo 8 e 10%*m/m* de tensoativo para 14, 20 e 30%*m/m* de óleo de laranja.

(b) Erro das medidas de tensão interfacial óleo de laranja/solução aquosa de tensoativo = 0,1 mN/m.

De acordo com a literatura [83], a área ocupada por uma molécula de tensoativo (A) 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 9 e 10) [84,85], quanto menor esta área, maior será a redução da tensão interfacial.

$$\Gamma = \frac{-2,3RT}{N_A} \left( \frac{\Delta \log C}{\Delta \gamma} \right) \quad (\text{Equação 9})$$

onde,  $\Gamma$  é a concentração superficial (adsorção),  $\gamma$  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.

$$A = 1/\Gamma_a N_A \quad (\text{Equação 10})$$

Analisando-se os valores de tensão interfacial o/a obtidos na Tabela 11, pode-se observar que os tensoativos Unitol L60 e Unitol L100, nas concentrações utilizadas, reduziram as tensões interfaciais o/a para valores muito baixos. Estes valores não apresentaram diferenças significativas quando foram variados as concentrações e o tipo de tensoativos presentes na solução aquosa. Este método foi pouco sensível à determinação da variação destes valores, principalmente quando avalia as diferenças nos dois sistemas de tensoativos.

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 com as soluções aquosas das misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20 preparadas na faixa de valores de HLB compreendida entre 10,15 e 13,15 e com as soluções aquosas das misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L60 preparadas na faixa de HLB compreendida entre 11,65 e 13,15.

Como já observado anteriormente, os resultados mostrados na Tabela 12 de tensão interfacial o/a para as misturas de tensoativos também foram muito baixos, os quais não apresentam variação significativa com o aumento da concentração de tensoativo em solução aquosa.

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

| Massa de tensoativo (g) <sup>(a)</sup> | Massa de água (g) <sup>(a)</sup> | Tensão interfacial (mN/m) <sup>(b)</sup> |       |       |                         |       |       |       |       |
|--|----------------------------------|--|-------|-------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|
|  |                                  | HLB da mistura L100/L60                  |       |       | HLB da mistura L100/L20 |       |       |       |       |
|  |                                  | 11,65                                    | 12,40 | 13,15 | 10,15                   | 10,90 | 11,65 | 12,40 | 13,15 |
| 8                                      | 78                               | 0,4                                      | 0,4   | 0,5   | 0,7                     | 0,5   | 0,4   | 0,3   | 0,4   |
|  | 72                               | (c)                                      | (c)   | (c)   | 0,8                     | 0,6   | 0,5   | 0,5   | 0,5   |
|  | 62                               | (c)                                      | (c)   | (c)   | 0,8                     | 0,7   | 0,6   | 0,5   | 0,6   |
| 10                                     | 76                               | 0,4                                      | 0,4   | 0,5   | 0,6                     | 0,5   | 0,3   | 0,3   | 0,4   |
|  | 70                               | (c)                                      | (c)   | (c)   | 0,6                     | 0,5   | 0,5   | 0,5   | 0,5   |
|  | 60                               | (c)                                      | (c)   | (c)   | 0,7                     | 0,7   | 0,5   | 0,5   | 0,6   |

(a) Massas de tensoativo e água relativos à preparação das dispersões contendo 8 e 10%*m/m* de tensoativo para 14, 20 e 30%*m/m* de óleo de laranja.

(b) Erro das medidas de tensão interfacial óleo de laranja/solução aquosa de tensoativo = 0,1mN/m.

(c) Medidas não realizadas.

Para as misturas L100/L60 pode ser observado que os valores de tensão interfacial foram semelhantes aos valores obtidos com os tensoativos puros (Unitol L60 e Unitol L100).

Analisando-se os resultados obtidos para as misturas de tensoativos Unitol L100/Unitol L20 pode ser observado valores de tensão interfacial maiores, quando em presença do tensoativo mais hidrófobo em maior teor (Unitol L20 – HLB = 10,15). Além disso, ocorre uma ligeira redução da tensão interfacial com o aumento do HLB da mistura, ou seja, com o aumento do teor de Unitol L100, para o valor de HLB = 12,40. Tal qual observado anteriormente este método não apresentou resultados conclusivos devido as baixas diferenças nos valores de tensão interfacial, principalmente observada na faixa de HLB 10,90 – 13,15, a qual está dentro da faixa do erro experimental.

A fim de auxiliar na explicação do comportamento das misturas, são mostradas na Figura 35 as soluções aquosas obtidas nestes diferentes valores de HLB. Pode-se observar que as soluções aquosas de valores de HLB iguais a 10,15 até 11,65 apresentaram-se turvas, devido a mais alta quantidade do tensoativo mais hidrófobo (Unitol L20), insolúvel em solução aquosa.

A turvação destas soluções foi reduzida com o aumento do valor de HLB até ser atingido o valor de 12,40, onde a solução apresenta-se completamente límpida. Este comportamento apresentado pelas misturas indica a formação de micelas mistas tensoativo hidrófobo (Unitol L20) / tensoativo hidrófilo (Unitol L100) no seio da solução aquosa, as quais estariam acarretando no aumento de solubilidade do tensoativo Unitol L20 na fase aquosa.

A partir destes resultados pode-se afirmar que a tensão interfacial medida pelo método do anel não foi sensível para mostrar as diferenças interfaciais das emulsões com a variação do HLB das misturas e dos sistemas tensoativo puro.

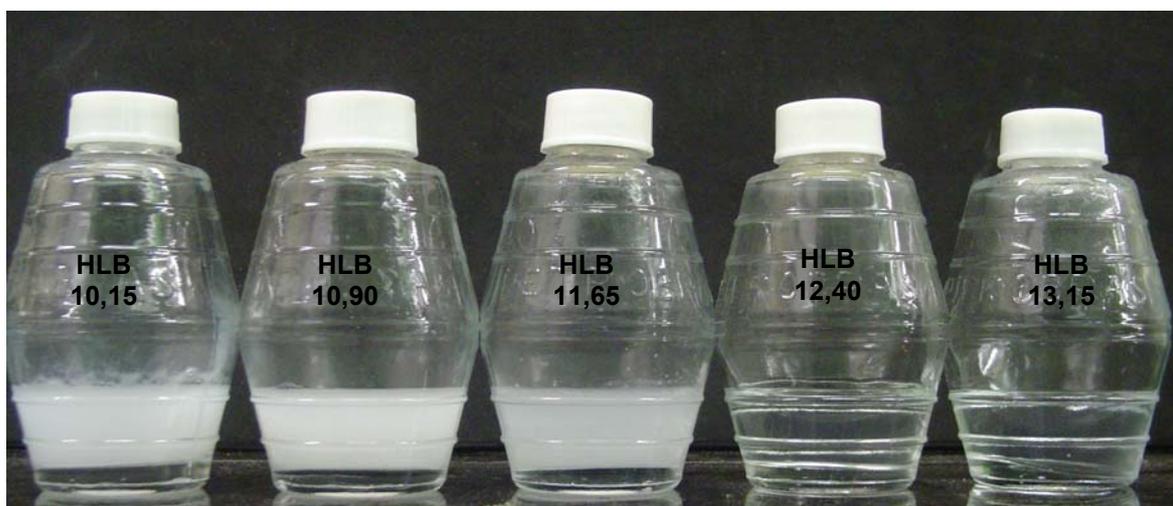


Figura 35. Aspectos das soluções aquosa de mistura de tensoativo Unitol L100/Unitol L20 nos diferentes valores de HLB

Na Figura 36 é proposto um esquema mostrando o comportamento na interface óleo de laranja/solução aquosa de tensoativo. Em valores de HLB mais baixos, na solução aquosa é observada a presença das micelas mistas contendo as cadeias dos tensoativos Unitol L100 e Unitol L20, bem como na interface o/a. O excesso de tensoativo mais hidrófobo, o qual não foi solubilizado na micela mista, encontra-se na fase onde apresenta maior afinidade (fase oleosa). Com o aumento no valor de HLB, a maior quantidade de tensoativo mais hidrófilo aumenta a solubilidade do tensoativo mais hidrófobo (o qual também está em menor quantidade).

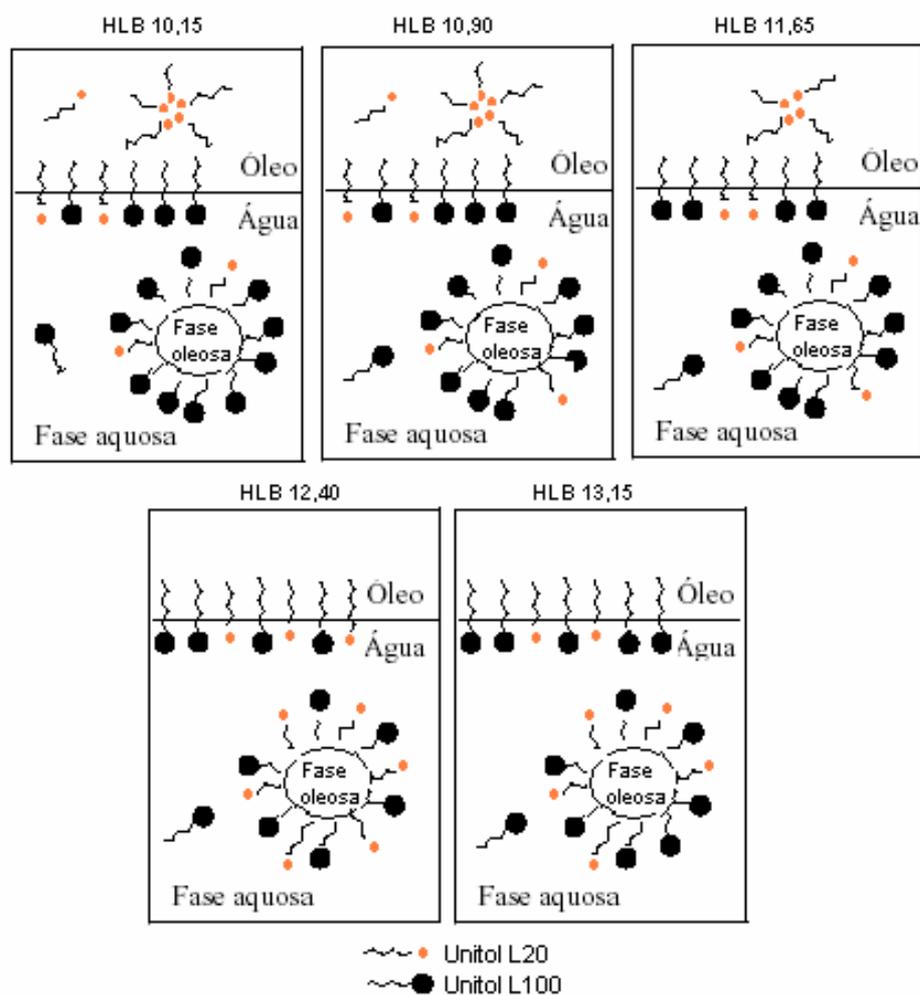


Figura 36. Comportamento na interface óleo de laranja/solução aquosa de mistura de tensoativo Unitol L100/Unitol L20 nos diferentes valores de HLB

Na solução preparada em  $HLB = 12,40$ , parece ter sido atingido uma relação tensoativo hidrófilo/tensoativo hidrófobo ideal com as cadeias do tensoativo Unitol L20 solubilizadas na micela mista, auxiliando na redução da tensão interfacial. Com o aumento do valor de HLB para 13,15, parece que a quantidade de Unitol L20 é insuficiente para manter a tensão interfacial nestes baixos valores, apesar da diferença dos valores obtidos nestes HLB's estarem dentro do erro de medida.

### 5.3. DETERMINAÇÃO DA TIF

Neste tópico serão mostrados os resultados de determinação da TIF de todos os sistemas utilizados para preparação de nanoemulsões óleo de laranja/água. Os valores de TIF dos sistemas óleo/tenssoativo/água foram determinados inicialmente por reometria, e a fim de avaliar a aplicação da técnica de microcalorimetria para determinação da TIF e compará-la com os valores obtidos nas análises reológicas, foram selecionados algumas dispersões para determinação da TIF em microcalorímetro.

#### 5.3.1. Determinação da TIF por reometria

Como já descrito anteriormente na revisão bibliográfica, a TIF usa uma característica particular de emulsões estabilizadas por tensoativos não-iônicos etoxilados para submeter-se a uma inversão de fases. Em uma composição fixa da emulsão, a afinidade relativa do tensoativo pelas diferentes fases é alterada e controlada pela temperatura devido ao comportamento especial de solubilidade destes tensoativos em função da temperatura.

A inversão de fases de uma emulsão pode ser acompanhada por mudanças acentuadas nas suas propriedades físico-químicas, dentre elas a viscosidade. Desta forma, os valores de TIF das dispersões óleo de laranja/água em presença dos tensoativos puros e suas misturas utilizadas nesta Dissertação, foram determinadas através das curvas de viscosidade em função da temperatura, realizadas em reômetro.

A princípio, estas análises foram realizadas em dois diferentes tipos de acessórios: cone/placa C35 1º e o acessório de cilindros concêntricos DG41. As curvas de viscosidade em função da temperatura apresentaram o mesmo comportamento e o acessório de cilindros concêntricos foi selecionado para a realização de todas as análises realizadas nesta Dissertação, tendo em vista a baixa concentração das dispersões.

### 5.3.1.1. Determinação da TIF para dispersões contendo tensoativos puros

Os valores de TIF das dispersões o/a em presença dos tensoativos puros (Unitol L60 e Unitol L100) nas concentrações de 8 e 10% m/m foram determinados por reometria. As curvas de viscosidade em função da temperatura destas dispersões, nas diferentes concentrações de fase oleosa: 14, 20 e 30% m/m, são mostradas nas Figuras 37 a 39, respectivamente.

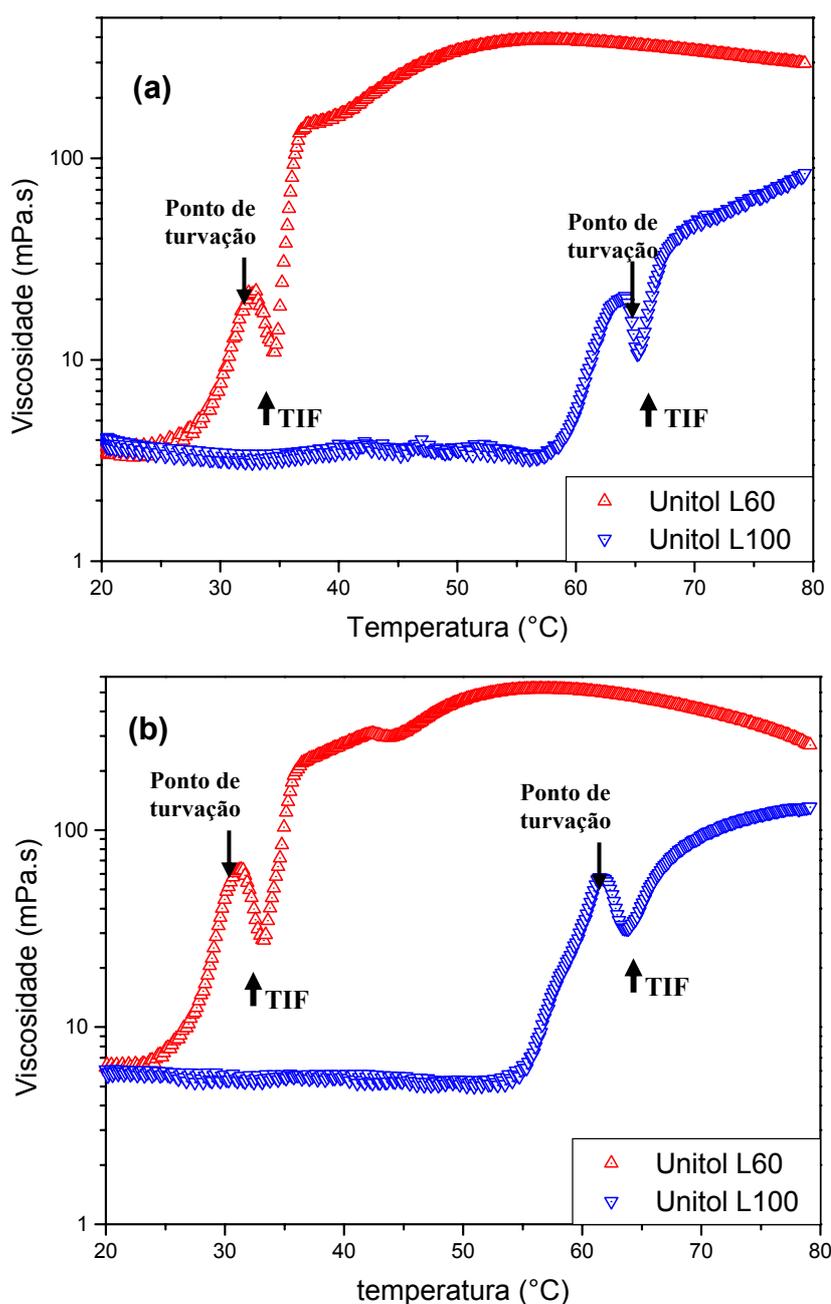


Figura 37. Determinação dos valores de TIF por reometria para os tensoativos Unitol L60 e Unitol L100 na concentração de 14% m/m de óleo de laranja: (a) 8% m/m de tensoativo; (b) 10% m/m de tensoativo

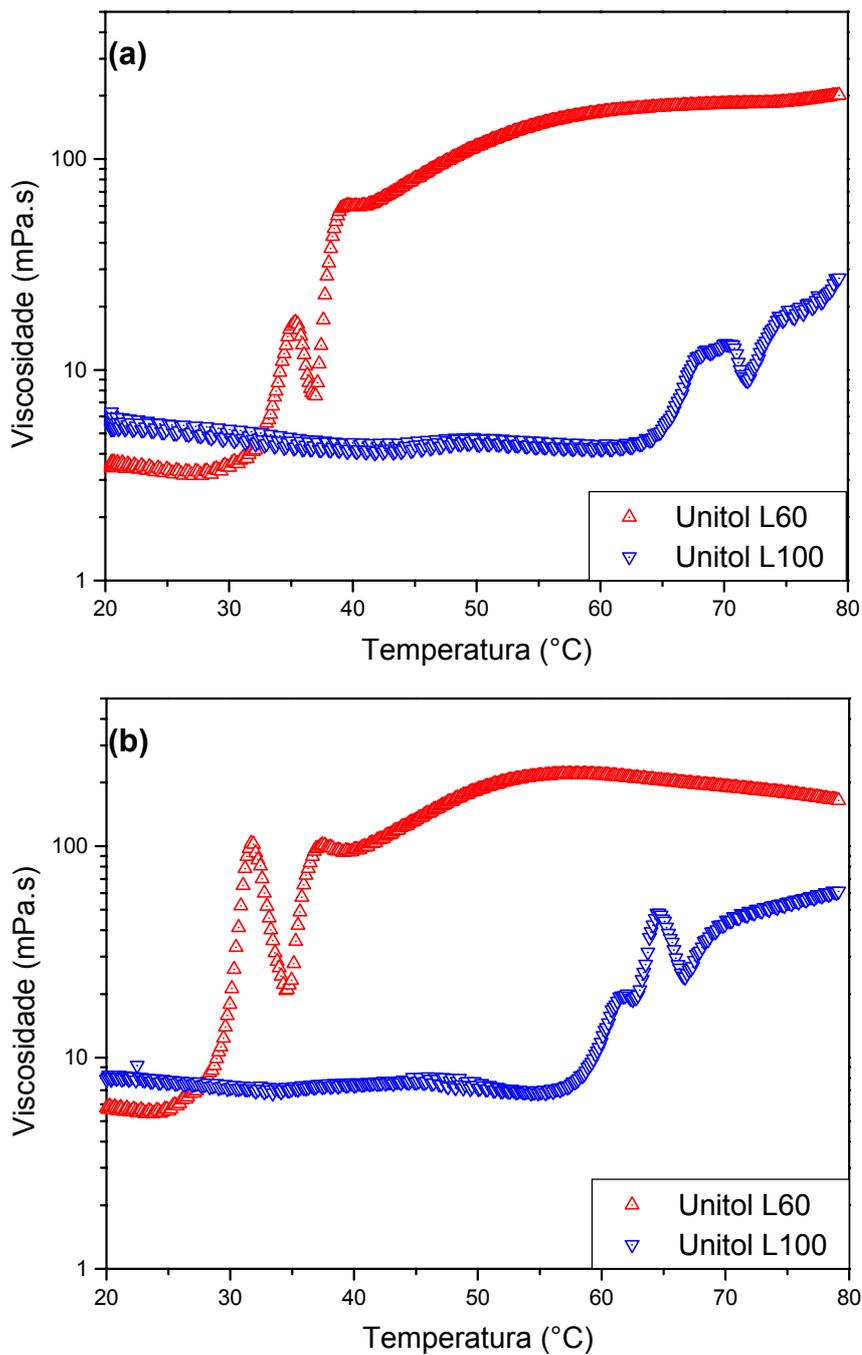


Figura 38. Determinação dos valores de TIF por reometria para os tensoativos Unitol L60 e Unitol L100 na concentração de 20% de óleo de laranja: (a) 8% $m/m$  de tensoativo; (b) 10% $m/m$  de tensoativo

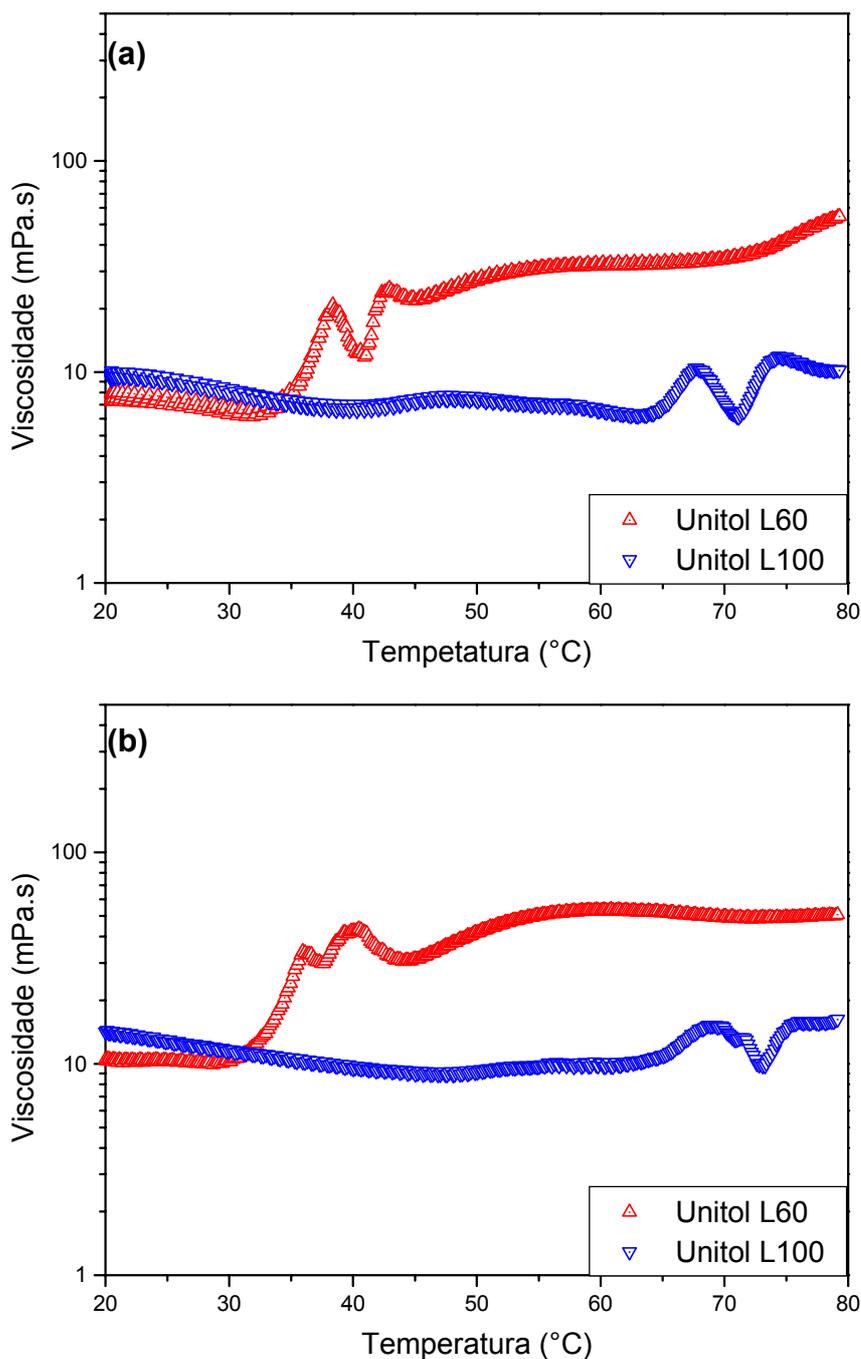


Figura 39. Determinação dos valores de TIF por reometria para os tensoativos Unitol L60 e Unitol L100 na concentração de 30% de óleo de laranja: (a) 8%*m/m* de tensoativo; (b) 10%*m/m* de tensoativo

Em todos os casos, com o aumento da temperatura, foram observados dois aumentos súbitos nos valores de viscosidade. O primeiro foi atribuído ao ponto de turvação, com auxílio dos resultados obtidos visualmente de ponto de turvação das

soluções aquosas do tensoativo Unitol L60 e Unitol L100, mostrados na Tabela 8, do item 5.2.1. Na Figura 37 para os sistemas contendo 8 e 10%*m/m* de tensoativo Unitol L60 e Unitol L100, em 14%*m/m* de óleo de laranja, as temperaturas nos primeiros picos foram de 34 e 31°C, para o tensoativo Unitol L60 e de 64 e 62 °C para o tensoativo Unitol L100 nas concentrações de 8 e 10%*m/m* respectivamente, sendo semelhantes aos valores de ponto de turvação obtidos pelo método visual (Tabela 8). Portanto, analisando-se as curvas obtidas em presença dos tensoativos puros (Unitol L60 e Unitol L100), foi possível atribuir as primeiras transições observadas nas curvas de viscosidade ao ponto de turvação destes tensoativos.

O segundo aumento súbito da viscosidade (Figuras 37 a 39) foi atribuído ao processo de inversão de fases dos sistemas, no qual a TIF foi determinada na temperatura inicial observada nesta transição.

O comportamento das curvas de viscosidade em função da temperatura, observado na TIF, pode ser explicado pelo movimento hidrodinâmico do sistema. Em uma emulsão óleo em água (o/a), enquanto as gotas de óleo permanecem dispersas, o movimento hidrodinâmico da emulsão provoca apenas pequenas mudanças na interface, pelo qual as gotas de óleo fluem livremente na água sem mudanças na sua forma inicial. Na TIF, as gotas de óleo dispersas transformam-se em uma fase contínua, a qual coexiste com a fase água. Neste caso, o movimento hidrodinâmico fica restrito, provocando mudanças na interface e aumentando bruscamente a viscosidade na TIF.

Na Figuras 37 a 39 pode-se observar que os sistemas contendo o tensoativo Unitol L100 apresentam valores de TIF maiores que os obtidos com tensoativo Unitol L60. Este comportamento está relacionado à quantidade de unidades de EO presente nas estruturas dos tensoativos. Como visto anteriormente, a solubilidade dos tensoativos não-iônicos deriva das interações entre o grupo éter do óxido de etileno e as moléculas de água (ligação hidrogênio). Assim, o tensoativo Unitol L100 por apresentar um maior teor de EO (10 unidades EO) em sua estrutura quando comparado ao tensoativo Unitol L60 (6 unidades EO), necessita de uma maior temperatura para que ocorra a desidratação das cadeias de óxido de etileno,

resultando na inversão da afinidade deste composto da fase aquosa para a fase oleosa e, em consequência disso, resultando em um maior valor de TIF do sistema.

Os resultados de TIF obtidos para todos os sistemas avaliados são mostrados na Tabela 13.

Tabela 13. Valores de TIF dos sistemas por reometria

| Tensoativo (%m) | Óleo (%m) | Valores de TIF (°C) |             |
|-----------------|-----------|---------------------|-------------|
|                 |           | Unitol L60          | Unitol L100 |
| 8               | 14        | 34                  | 67          |
|                 | 20        | 37                  | 72          |
|                 | 30        | 41                  | 73          |
| 10              | 14        | 33                  | 64          |
|                 | 20        | 35                  | 68          |
|                 | 30        | 37                  | 71          |

Analisando-se os resultados obtidos de TIF (Tabela 13), com o aumento da concentração de tensoativo nas dispersões óleo/água de 8 para 10%*m/m*, é observado que ocorre uma diminuição destes valores. Esta dependência observada para todos os sistemas estudados está em concordância com os resultados mostrados na literatura [45], na qual a diminuição do valor da TIF, decorrente do aumento da concentração de tensoativo, foi atribuída à redução da solubilidade destes tensoativos em maiores concentrações, acarretado pelo aumento da saturação da solução aquosa.

A influência da concentração de óleo nas dispersões também foi avaliada (Figura 40). Nestes resultados pode ser observado que para as mais baixas concentrações de óleo (14 e 20%*m/m*) o comportamento foi semelhante: quanto menor a concentração de óleo, maior a viscosidade. Porém, com o aumento da concentração de óleo para 30%*m/m* foi observado inicialmente um aumento nos valores de viscosidade das dispersões e com o aumento da temperatura houve uma redução nestes valores.

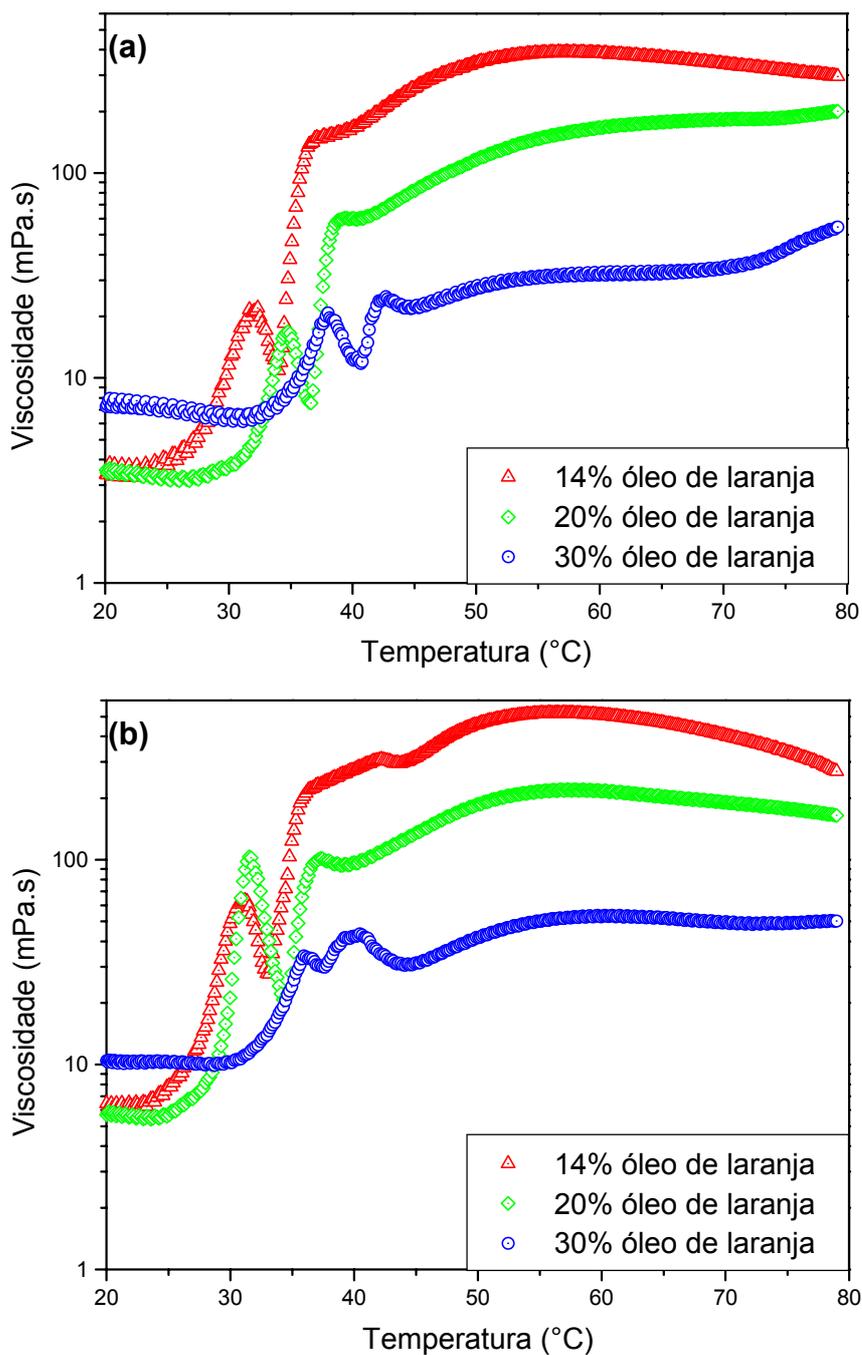


Figura 40. Determinação dos valores de TIF dos sistemas contendo tensoativo Unitol L60 em diferentes concentrações de fase oleosa: (a) 8% $m/m$  de tensoativo Unitol L60; (b) 10% $m/m$  de tensoativo Unitol L60

Na literatura [61] é mostrado que quanto menor o tamanho das partículas de uma emulsão, maior sua viscosidade.

Abaixo da TIF, o comportamento das emulsões preparadas com baixos teores de óleo pode ser atribuído à formação de emulsões múltiplas do tipo a/o/a, devido ao excesso de água contido nas dispersões (acima de 70%*m/m*), o que estaria acarretando em uma redução nos valores de viscosidade. Estas emulsões apresentam diminutas gotas de água inseridas na fase dispersa (óleo), propiciando maiores tamanhos de gotas desta fase, quando comparadas às emulsões do tipo o/a.

O comportamento das emulsões analisadas acima da TIF, ou seja, emulsões do tipo a/o, está relacionado à quantidade de óleo: quanto mais elevada, maior o tamanho das gotas geradas e, conseqüentemente, menor a viscosidade.

Nestas análises foi avaliado também o aumento na concentração de óleo, o qual promove um aumento no valor da TIF obtida em todos os sistemas (Tabela 13). Este comportamento pode ser atribuído a dois fatores: -com o aumento da concentração do óleo ocorre a formação de um maior número de interfaces, fazendo com que as moléculas de tensoativo fiquem mais bem distribuídas, retardando o processo de inversão de fases; - a maior viscosidade observada inicialmente nas dispersões com teores de óleo maiores pode estar dificultando a mobilidade do sistema, retardando o processo de inversão de fases.

#### 5.3.1.2. Determinação da TIF para dispersões contendo misturas de tensoativos

Os valores de TIF das dispersões óleo de laranja/água contendo misturas de tensoativos também foram determinadas por reometria. As misturas de tensoativos analisadas foram Unitol L100/Unitol L20 e Unitol L100/Unitol L60 nas mesmas concentrações de tensoativo e fase oleosa em que se pretendia preparar as nanoemulsões.

##### Mistura Unitol L100/Unitol L20

As curvas de viscosidade obtidas para as dispersões óleo/água contendo as misturas de tensoativo Unitol L100/Unitol L20, a 8 e 10%*m/m*, em diferentes valores

de HLB, e concentração de óleo de laranja de 14, 20 e 30%*m/m* são mostradas nas Figuras 41 a 43, respectivamente.

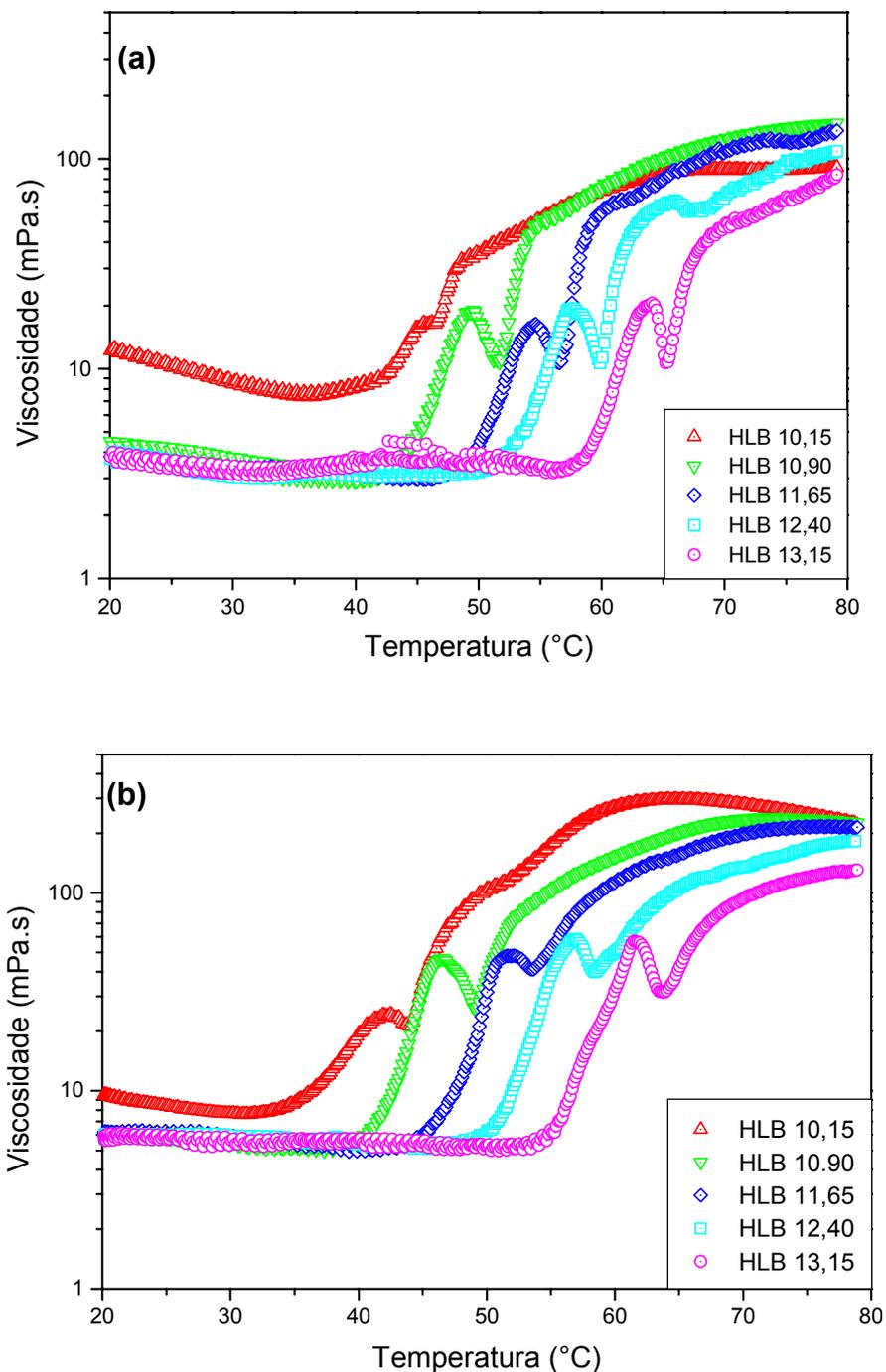


Figura 41. Determinação dos valores de TIF por reometria dos sistemas contendo misturas de tensoativos Unitol L100/Unitol L20 a 14%*m/m* de óleo de laranja em diferentes valores de HLB: (a) 8%*m/m* de mistura Unitol L100/Unitol L20; (b) 10%*m/m* de mistura Unitol L100/Unitol L20

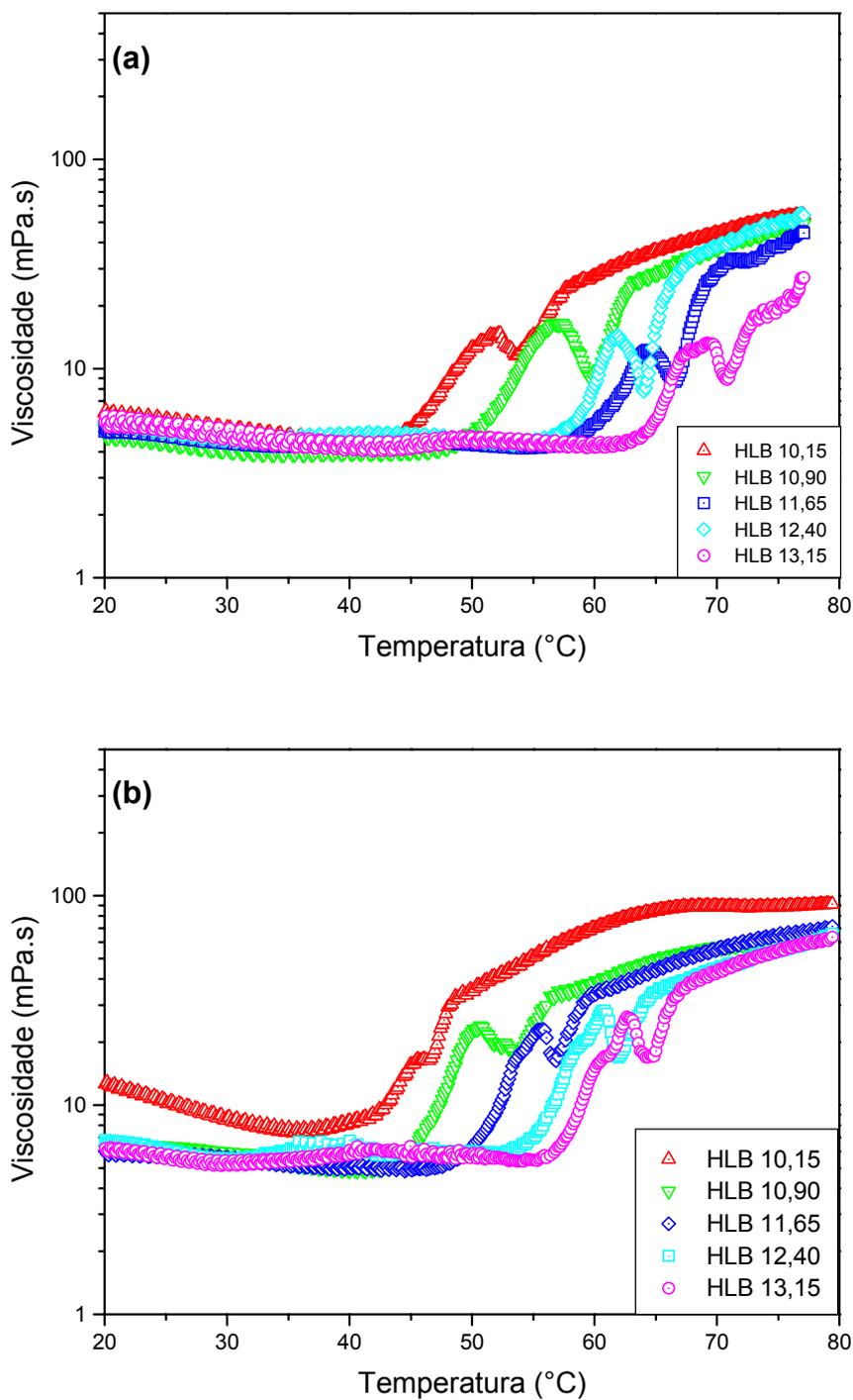


Figura 42. Determinação dos valores de TIF por reometria dos sistemas contendo misturas de tensoativos Unitol L100/Unitol L20 a 20%*m/m* de óleo de laranja em diferentes valores de HLB:(a) 8%*m/m* de mistura Unitol L100/Unitol L20; (b) 10%*m/m* de mistura Unitol L100/Unitol L20

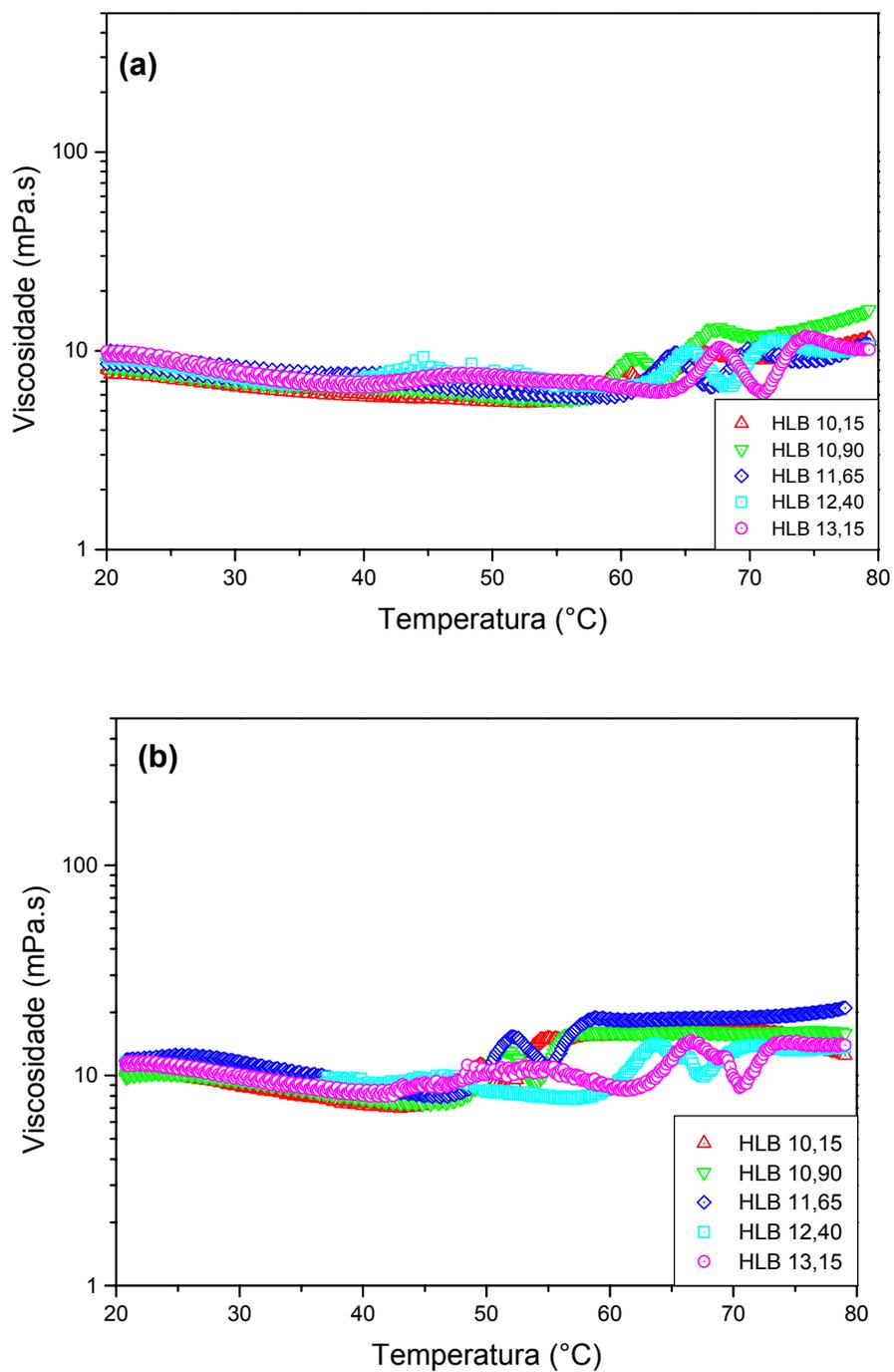


Figura 43. Determinação dos valores de TIF por reometria dos sistemas contendo misturas de tensoativos Unitol L100/Unitol L20 a 30%*m/m* de óleo de laranja em diferentes valores de HLB:(a) 8%*m/m* de mistura Unitol L100/Unitol L20; (b) 10%*m/m* de mistura Unitol L100/Unitol L20

As curvas obtidas para os sistemas em presença da mistura de tensoativo Unitol L100/Unitol L20 apresentam as mesmas características daquelas obtidas para os tensoativos puros: dois aumentos nos valores de viscosidade, os quais foram atribuídos ao ponto de turvação e à inversão de fases.

Contudo, apesar do ponto de turvação das misturas UnitolL100/Unitol L20 não ter sido determinado, por estas já se apresentarem turvas mesmo antes do aumento de temperatura, o primeiro máximo observado nas curvas de viscosidade em função da temperatura foi atribuído à completa separação de fases do sistema como um todo, ou seja, das cadeias de tensoativos presentes nas micelas mistas. Este assinalamento foi realizado com base naquele utilizado para os tensoativos puros (item 5.3.1.1.).

A Tabela 14 mostra os valores de TIF obtidos, onde pode ser observado para todos os sistemas (Figuras 41 a 43) que um aumento no HLB da mistura leva a um aumento no valor da TIF. Essa característica está relacionada ao fato de que aumentando o HLB da mistura, há um aumento da concentração do tensoativo mais hidrófilo (Unitol L100), o qual necessita de uma maior temperatura para que ocorra a desidratação das cadeias de óxido de etileno, resultando em um maior valor de TIF.

Tabela 14. Valores de TIF dos sistemas contendo mistura de tensoativo

| Tensoativo (%m) | Óleo (%m) | Valores de TIF obtidos por reologia (°C)                     |       |       |       |       |
|-----------------|-----------|--|-------|-------|-------|-------|
|                 |           | Mistura Unitol L100/Unitol L20 com diferentes valores de HLB |       |       |       |       |
|                 |           | 10,15  | 10,90 | 11,65 | 12,40 | 13,15 |
| 8               | 14        | 48   | 52    | 57    | 60    | 64    |
|                 | 20        | 53   | 57    | 61    | 66    | 70    |
|                 | 30        | 61   | 62    | 65    | 68    | 72    |
| 10              | 14        | 44   | 48    | 52    | 56    | 60    |
|                 | 20        | 46   | 53    | 57    | 62    | 65    |
|                 | 30        | 51   | 54    | 58    | 67    | 70    |

Nas Figuras 41 e 42, pode-se observar que as curvas de viscosidade das dispersões contendo a mistura de tensoativo com HLB 10,15, apresentou valores de viscosidade ligeiramente superiores aos obtidos nos outros valores de HLB da

mistura. Este comportamento pode ser atribuído ao maior teor de tensoativo Unitol L20 presente neste tipo de mistura (HLB 10,15) quando comparado aos outros valores de HLB. Como mostrado anteriormente, nesta mistura a maior quantidade de tensoativo Unitol L20 e menor quantidade de Unitol L100 acarreta na formação de micelas mistas, porém com uma grande quantidade do tensoativo mais insolúvel em água disperso no meio, acarretando esse aumento da viscosidade.

Como também já observado nos resultados obtidos para os tensoativos puros, os maiores valores de TIF são observados para as misturas contendo menor concentração de tensoativo e maior concentração de óleo de laranja. Além disso, em baixas concentrações de óleo nas dispersões ocorre também a formação de emulsões múltiplas, tendo em vista a inversão da viscosidade das dispersões antes e depois da TIF (Figura 44).

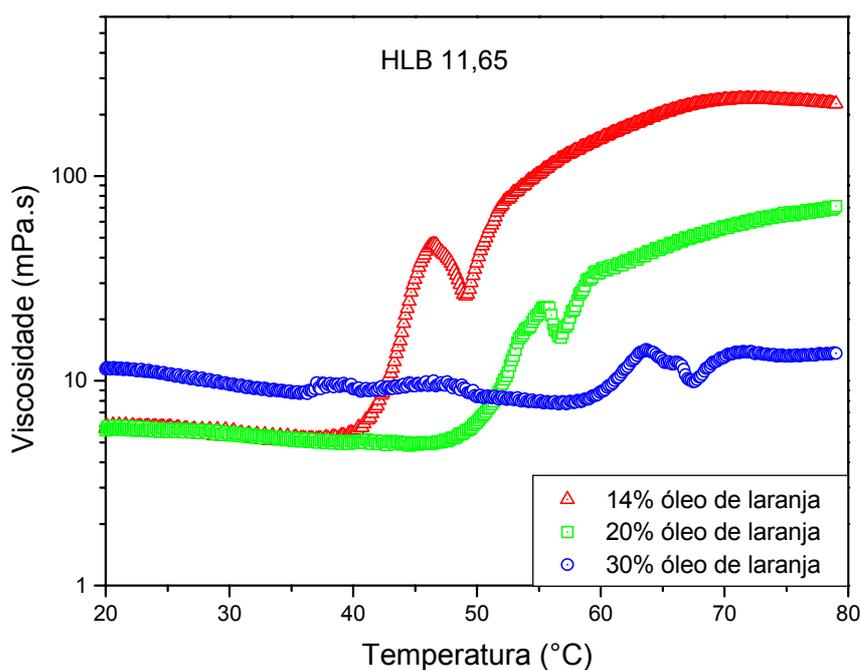


Figura 44. Determinação dos valores de TIF por reometria dos sistemas contendo misturas de tensoativo, HLB 11,65, em diferentes concentrações de fase oleosa: 14, 20 e 30%*m/m*

#### Mistura Unitol L100/Unitol L60

As dispersões contendo a mistura Unitol L100/Unitol L60 também tiveram os seus valores de TIF determinados por reometria. Essas dispersões foram avaliadas em

presença de 8 e 10%*m/m* de mistura de tensoativo com 14%*m/m* de óleo de laranja e em diferentes valores de HLB. (Tabela 15 e Figura 45).

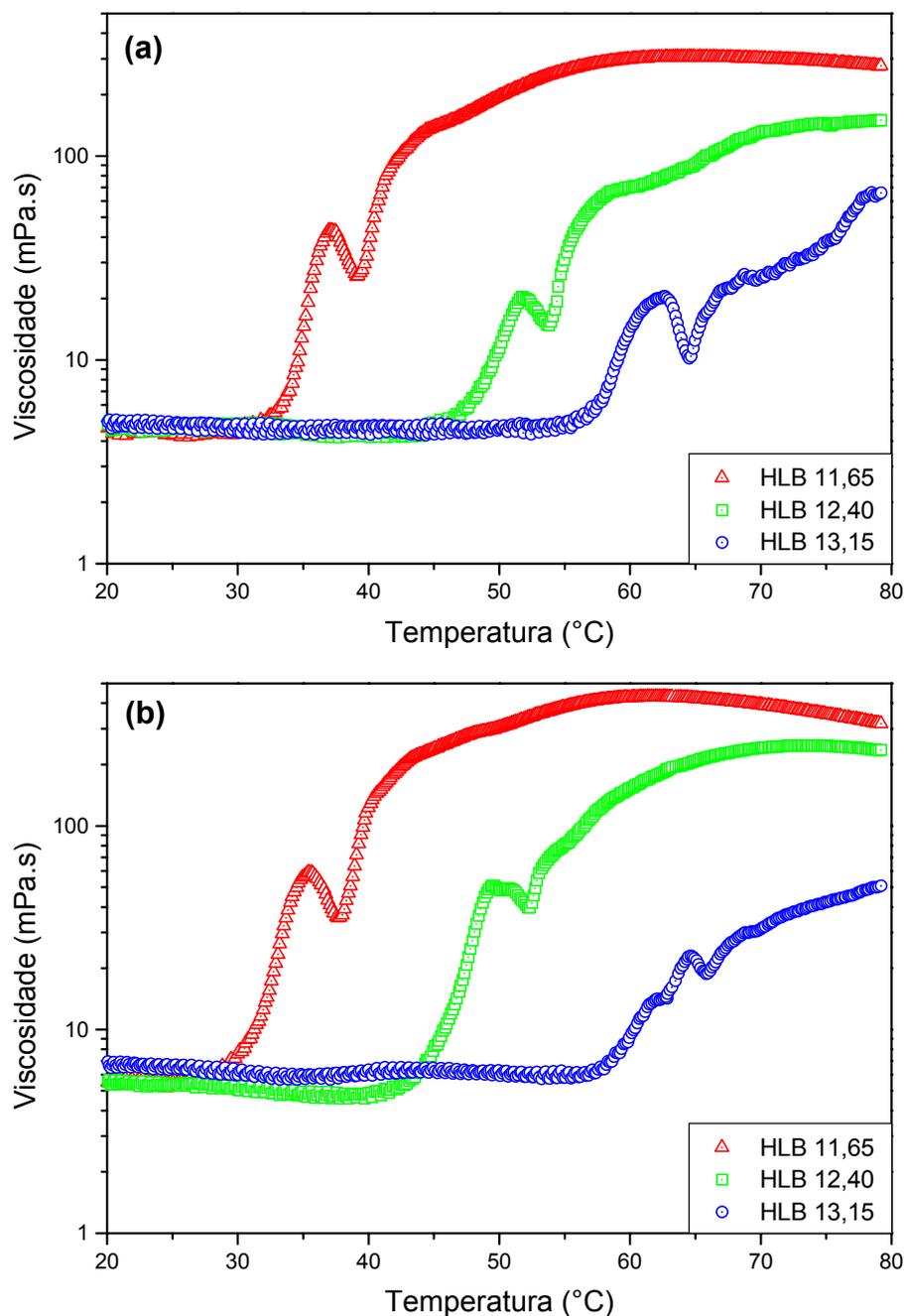


Figura 45. Determinação dos valores de TIF por reometria dos sistemas contendo misturas de tensoativos Unitol L100/Unitol L60 a 14%*m/m* de óleo de laranja em diferentes valores de HLB: (a) 8%*m/m* de mistura Unitol L100/Unitol L60  
(b) 10%*m/m* de mistura Unitol L100/Unitol L60

Tabela 15. Valores de TIF dos sistemas contendo mistura de tensoativo

| Tensoativo (%m) | Óleo (%m) | Valores de TIF obtidos por reometria (°C)                    |       |       |
|-----------------|-----------|--|-------|-------|
|                 |           | Mistura Unitol L100/Unitol L60 com diferentes valores de HLB |       |       |
|                 |           | 11,65  | 12,40 | 13,15 |
| 8               | 14        | 40   | 54    | 65    |
| 10              | 14        | 38   | 52    | 63    |

As curvas apresentaram resultados de temperatura de separação de fases concordantes com aqueles obtidos no item 5.2.1, o que confirma que a primeira transição observada nas curvas de viscosidade em função da temperatura está relacionada ao processo de separação de fases, também para as misturas.

Da mesma forma, como já observado para as mistura Unitol L100/Unitol L20, os valores de TIF obtidos das dispersões formadas em presença das misturas Unitol L100/UnitolL60 também apresentaram-se dependentes dos valores de HLB das misturas de tensoativo: quanto maior o HLB da mistura de tensoativo, maior o teor do tensoativo mais hidrofílico presente na mistura, o que resulta no maior valor de TIF do sistema.

### 5.3.2. Determinação da TIF por microcalorimetria

As medidas dos calores envolvidos no processo de inversão de fases também foram estudadas por microcalorimetria. Este estudo teve a finalidade de avaliar a aplicação da técnica de microcalorimetria para determinação da TIF e compará-la com os valores obtidos por reometria, Para tanto, foram selecionados alguns sistemas contendo tensoativo Unitol L60 puro e misturas de Unitol L100/Unitol L20.

Inicialmente foram avaliadas as dispersões formadas em presença de 8 e 10%*m/m* do tensoativo Unitol L60 puro em 20%*m/m* de fase oleosa (Figura 46).

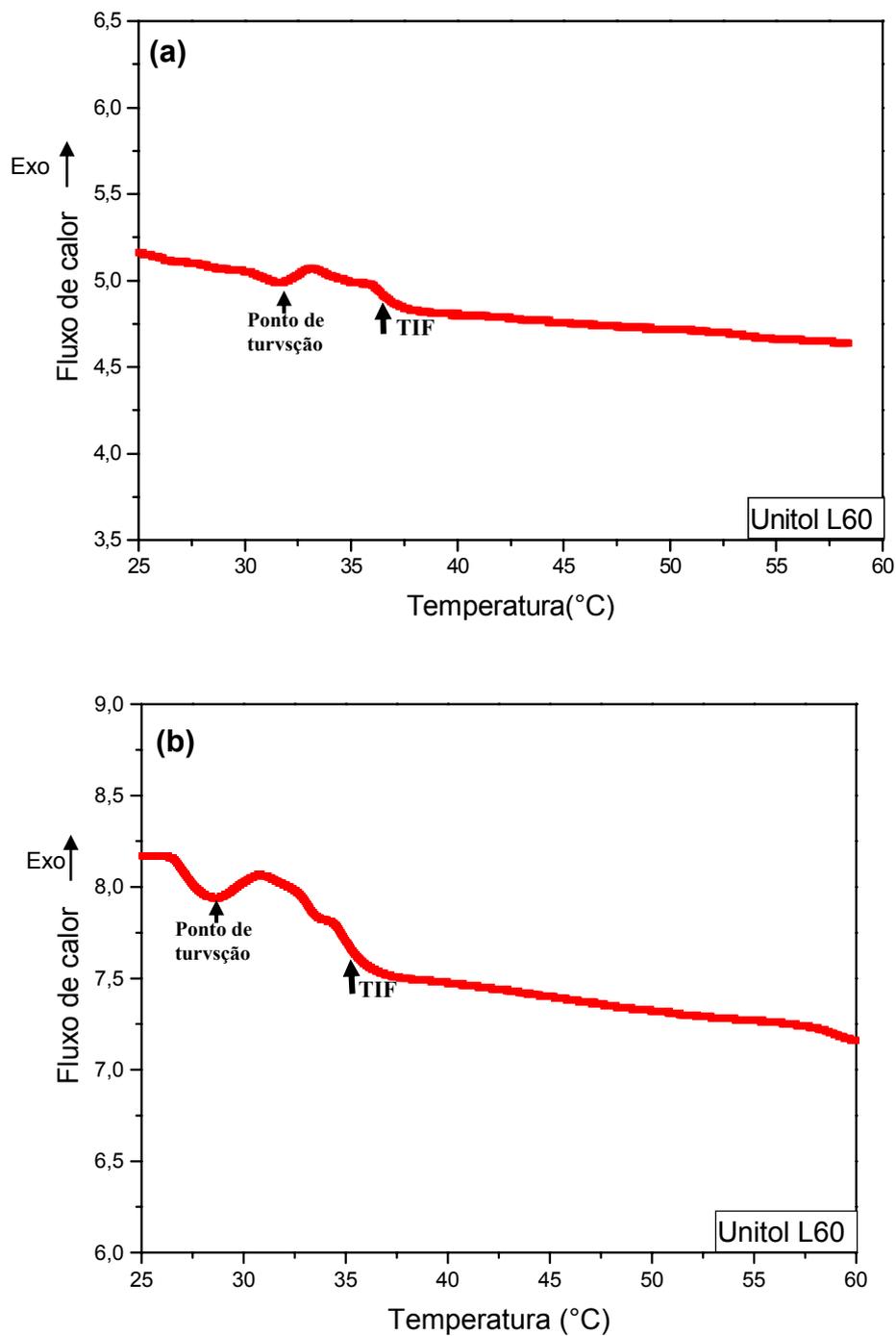


Figura 46. Determinação dos valores de TIF por microcalorimetria das dispersões óleo de laranja/água contendo o tensoativo Unitol L60, com 20% m/m de óleo de laranja: (a) 8% m/m tensoativo; (b) 10% m/m de tensoativo

Em ambos os casos foram obtidos inicialmente um pico endotérmico, no qual o mínimo deste pico, observado nas temperaturas de 31 e 29°C para 8 e 10%*m/m* de tensoativo, respectivamente, foi atribuído ao processo de separação de fases deste tensoativo. Este assinalamento foi realizado com base na literatura [68], na qual foi mostrada por análises de calorimetria (DSC), que a transição relacionada ao processo de separação de fases de soluções aquosas de tensoativos não-iônicos apresenta-se como um pico endotérmico.

Os resultados obtidos pela técnica de microcalorimetria estão em concordância com àqueles obtidos pelos ensaios de solubilidade em água – item 5.2.1 (32 e 31°C, respectivamente) e pela reometria (34 e 31°C). As diferenças observadas nestes valores são justificáveis pelo fato de cada método apresentar uma peculiaridade: no ensaio de solubilidade as medidas são realizadas por método visual, o que pode acarretar em maiores erros. Por outro lado, nas análises reológicas, além de terem sido realizadas em taxas de aquecimentos maiores (2,5°C/min) do que na microcalorimetria (1°C/min), o cisalhamento imposto aos sistemas pode estar deslocando ligeiramente os picos atribuídos ao processo de separação de fases, fazendo com que estes sejam observados um pouco mais tarde.

A transição endotérmica observada após o processo de separação de fases foi atribuída à TIF. Os valores determinados para os mesmos sistemas (8 e 10%*m/m* do tensoativo Unitol L60 puro, em 20%*m/m* de fase oleosa) foram assinalados no início desta transição (37 e 35°C, respectivamente) sendo os mesmos valores determinados pela análise reológica (Tabela 13).

As dispersões óleo de laranja/água em presença das misturas de tensoativos Unitol L100/Unitol L20 também foram avaliadas em microcalorímetro. Foram selecionados para a realização destes testes os sistemas formados em presença de 10%*m/m* de mistura de tensoativo em 20%*m/m* óleo de laranja, nos valores de HLB de 10,15, 10,90 e 11,65 (Figuras 47 a 49, respectivamente).

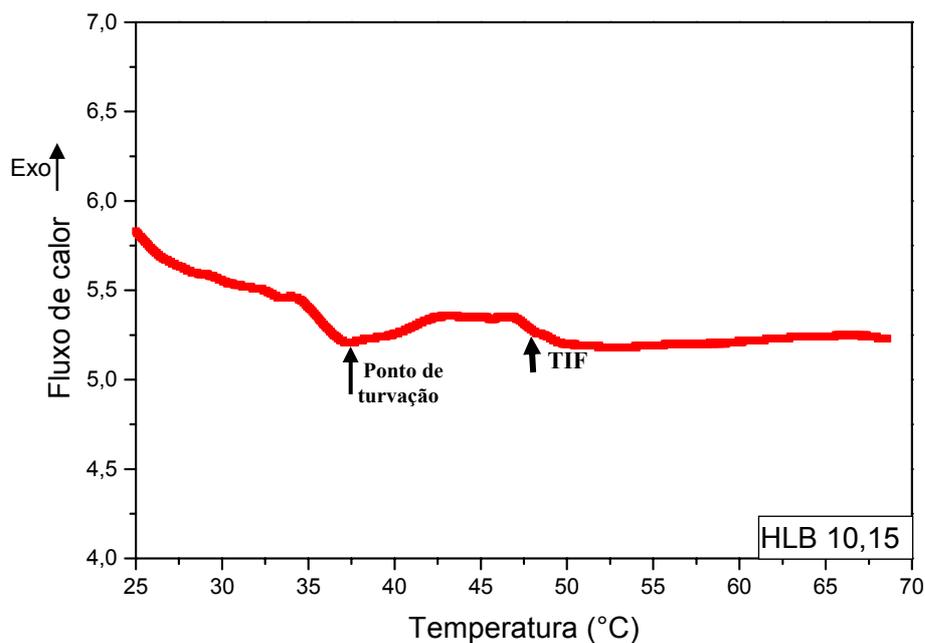


Figura 47. Determinação do valor da TIF por microcalorimetria da dispersão óleo de laranja/água contendo misturas de tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 10,15, a 20%*m/m* de óleo de laranja

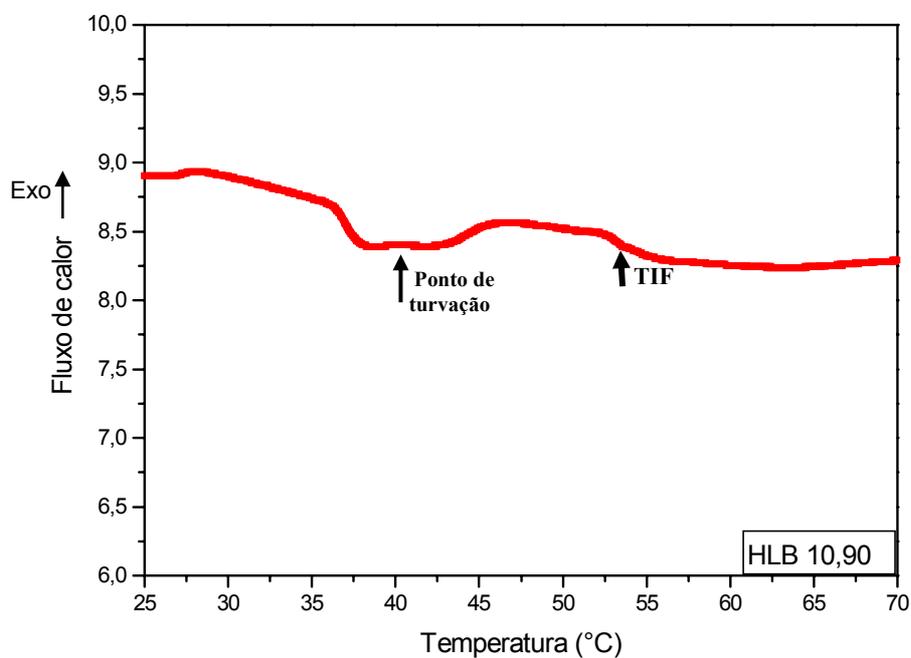


Figura 48. Determinação do valor da TIF por microcalorimetria da dispersão óleo de laranja/água contendo misturas de tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 10,90, a 20%*m/m* de óleo de laranja

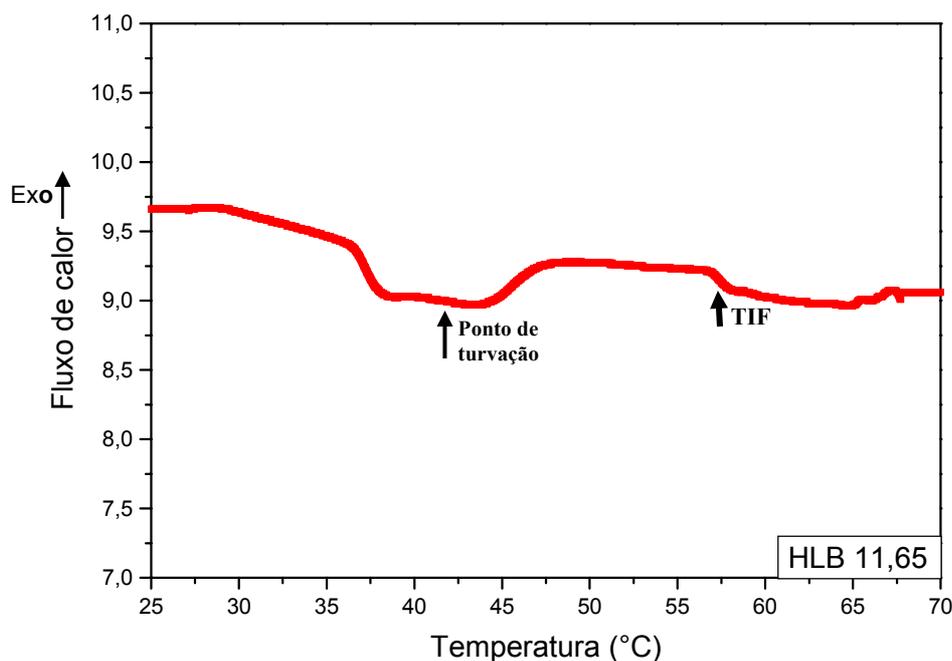


Figura 49. Determinação do valor da TIF por microcalorimetria da dispersão óleo de laranja/água contendo misturas de tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 11,65, a 20%*m/m* de óleo de laranja

O assinalamento da separação de fases e da TIF dos sistemas contendo as misturas de tensoativos (Figura 47 a 49) foi feito baseado naquele utilizado para o tensoativo puro, ou seja, o pico endotérmico sendo relacionado ao processo de separação de fases, seguido da transição endotérmica, atribuída à inversão de fases.

No caso das misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20, pode ser observado que a transição relacionada à separação de fases é mais larga e mal definida, quando comparada àquela observada para a solução do tensoativo puro. Este comportamento pode ser explicado pelo fato da dispersão ser constituída por moléculas de tensoativo de diferentes teores de EO em suas cadeias. Com isso, estariam sendo formadas no interior da solução aquosa micelas mistas compostas por moléculas do tensoativo mais solúvel (Unitol L100) e do tensoativo menos solúvel (Unitol L20). Com o aumento de temperatura, ocorre a desidratação das moléculas de óxido de etileno presentes nas estruturas dos dois tensoativos e,

devido à heterogeneidade das micelas formadas, o processo de separação de fases estaria ocorrendo de forma mais heterogênea.

Como já citado anteriormente, o processo de separação de fases das misturas de tensoativos não pode ser observado visualmente, já que as dispersões inicialmente já se encontravam turvas, podendo ser devido às moléculas do tensoativo menos solúvel não incorporadas às micelas mistas formadas. Portanto, tanto a técnica de microcalorimetria, como a técnica de reometria também estão sendo úteis para determinar este processo para as misturas de tensoativos.

Os valores de TIF obtidos por meio da microcalorimetria são mostrados na Tabela 16. Estes valores mostraram-se concordantes aos obtidos por reometria, o que torna a técnica de microcalorimetria aplicável na determinação da temperatura de inversão de fases de emulsões.

Tabela 16. Valores de TIF obtidos por microcalorimetria

| Tensoativo (%m) | Óleo (%m) | Valores de TIF obtidos por microcalorimetria (°C)            |       |       |
|-----------------|-----------|--|-------|-------|
|                 |           | Mistura Unitol L100/Unitol L20 com diferentes valores de HLB |       |       |
|                 |           | 10,15  | 10,90 | 11,65 |
| 8               | 20        | 49   | 53    | 57    |

#### 5.4. DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE OBTENÇÃO DE NANOEMULSÕES O/A A PARTIR DA TIF

Na literatura, uma das formas de obter nanoemulsões o/a é através do aquecimento da mistura óleo/tensoativo/água em proporções definidas até uma temperatura de dois (2) a quatro (4) graus Celsius abaixo da TIF, seguida de um rápido resfriamento até a temperatura ambiente. O resfriamento deve ser rápido para não ocorrer a coalescência das gotas, ou seja, de forma a manter as condições físico-químicas do sistema [43].

A fim de se desenvolver o melhor método para a obtenção de nanoemulsões neste trabalho, inicialmente, estas foram preparadas aquecendo-se toda a mistura composta por óleo/tensoativo/água até 2°C abaixo da TIF e então um rápido resfriamento foi realizado com o auxílio de um banho de gelo. A partir desse método foi observada a formação de nanoemulsões pouco estáveis (de no máximo 2 dias), com larga distribuição de tamanho de partículas e não foi observada reprodutibilidade dos resultados. Por este motivo, a metodologia final a ser empregada foi modificada e segue a metodologia descrita por Mason [44] e mostrada no item 4.3.6.

## 5.5. PREPARAÇÃO E ESTABILIDADE DAS EMULSÕES O/A PELO MÉTODO DA TIF

Nesta Dissertação foram preparadas emulsões óleo de laranja/água em presença dos tensoativos à base de éter laurílicos etoxilados puros e suas misturas, em diferentes valores de HLB, na faixa compreendida entre 10,15 e 13,90.

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.

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, a fim de acompanhar a variação da distribuição de tamanho das gotas dispersas e a desestabilização destas emulsões.

Esta avaliação foi realizada analisando-se inicialmente a distribuição de tamanhos das partículas dispersas da emulsão tão logo ela tenha sido preparada (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.

### 5.5.1. Emulsões o/a preparadas utilizando os tensoativos puros

As emulsões óleo de laranja/água foram preparadas em presença dos tensoativos comerciais puros que apresentam em suas estruturas a mesma cadeia apolar (lauril) e diferentes teores de EO (Unitol L60 – 6 EO e Unitol L100 – 10 EO) e conseqüente, diferentes valores de HLB (Unitol L60: HLB 11,50 e Unitol L100: HLB 13,15). A concentração de tensoativo era variada, utilizando-se neste preparo as concentrações de 8 e 10% m/m.

A fim de avaliar-se a influência da concentração de óleo na formação de emulsões com tamanhos nanométricos de partículas, a concentração da fase oleosa também era variada em: 14, 20 e 30% m/m.

As Figuras 50 e 51 mostram os gráficos de distribuição de tamanho de partículas em função do tempo de preparo das emulsões óleo de laranja/água, contendo 14% m/m de fase oleosa e os tensoativos Unitol L60 e Unitol L100, nas concentrações de 8 e 10% m/m, respectivamente.

A partir destes resultados pode ser observado que a formação de nanoemulsões estáveis e com distribuição de tamanho monomodal (com faixa única de tamanho de partículas, compreendida entre 10 e 70 nm) foi obtida ao ser utilizado o tensoativo Unitol L60 (Figura 50), a qual foi independente da concentração de tensoativo utilizada. As emulsões óleo de laranja/água formadas em presença do tensoativo Unitol L100 (Figura 51) apresentaram inicialmente formação de nanoemulsões, porém não totalmente homogêneas no que resultou no aumento do tamanho das gotas da fase dispersa em função do tempo.

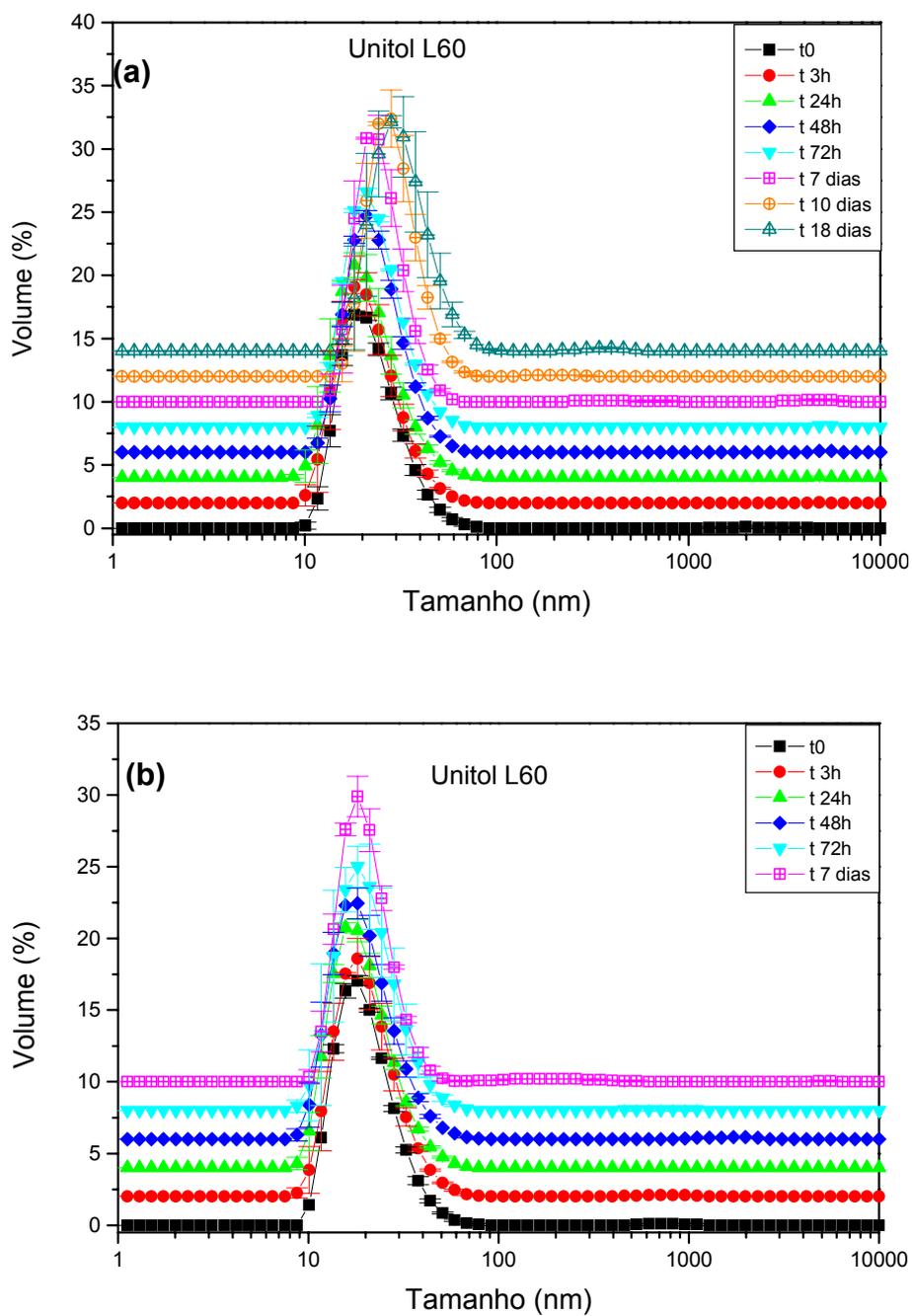


Figura 50. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo, utilizando-se o tensoativo Unitol L60 puro a 14% m/m de fase oleosa: (a) 8% e (b) 10% m/m de tensoativo

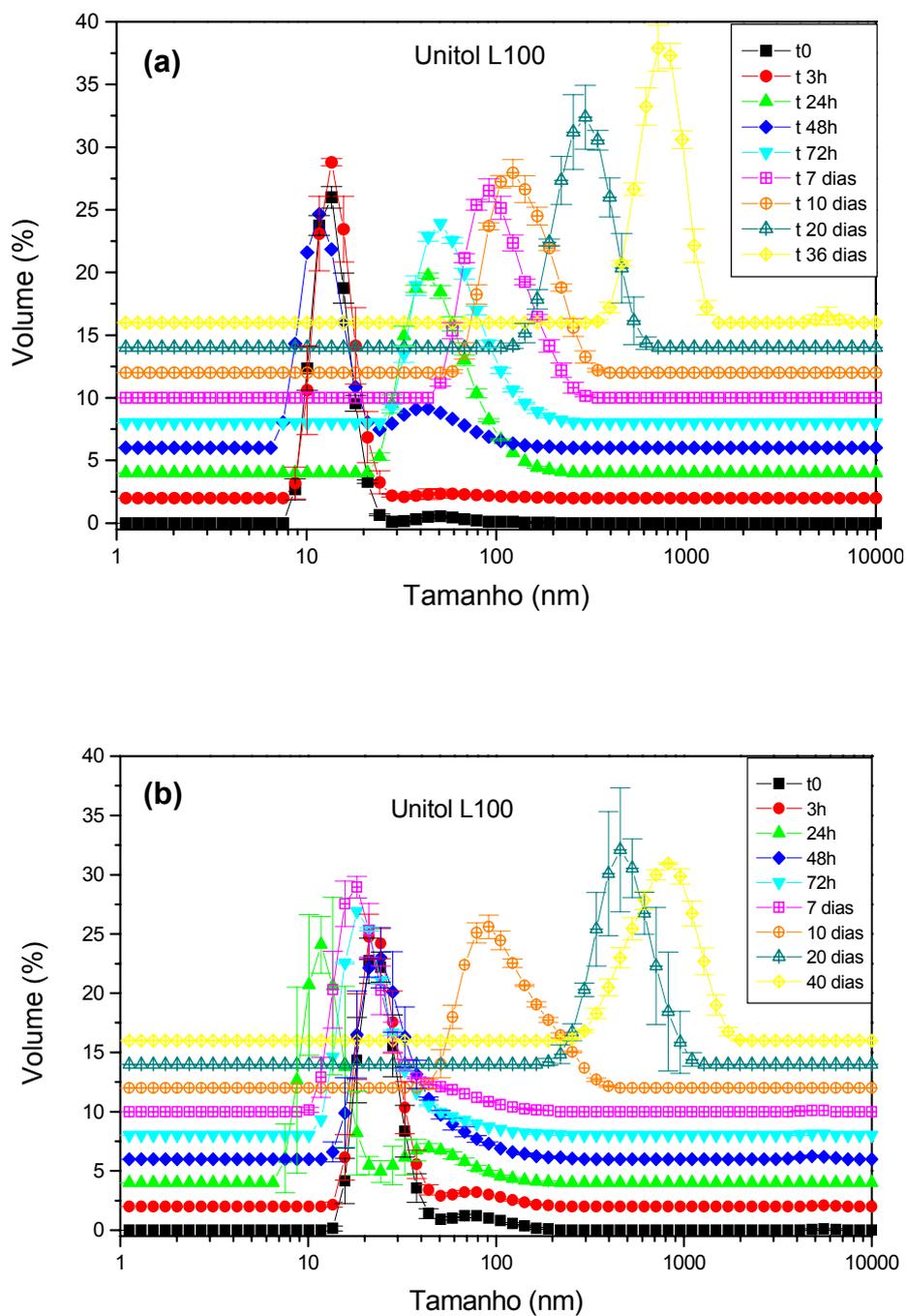


Figura 51. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo, utilizando-se o tensoativo Unitol L100 puro a 14% m/m de fase oleosa: (a) 8% e (b) 10% m/m de tensoativo

Para a formação de emulsões o/a estáveis, em presença de tensoativos não-iônicos, dois fatores são importantes: a estabilidade estérica promovida pela parte polar do tensoativo e a redução nos valores de tensão interfacial do sistema. Na literatura [54] foi mostrado que a combinação destes dois fatores levam a uma faixa de HLB ideal, compreendida entre 10 e 12, de tensoativos empregados para a formação de nanoemulsões.

Nos resultados obtidos foi observado que apesar do tensoativo Unitol L100 apresentar a cadeia polar de maior tamanho, o que acarreta em uma maior estabilidade estérica das gotas da emulsão, este apresenta valor de HLB acima da faixa ideal (13,90), o que pode justificar a formação de nanoemulsões heterogêneas e conseqüente baixa estabilidade.

Na avaliação da estabilidade das nanoemulsões formadas (Figuras 50 e 51) foi observado um comportamento oposto para os dois diferentes tensoativos utilizados, quando as suas concentrações foram variadas em 8 e 10%*m/m*. Na presença do tensoativo Unitol L60, nanoemulsões mais estáveis (18 dias) foram obtidas quando a concentração de tensoativo presente no sistema foi de 8%*m/m*, sendo esta estabilidade reduzida para 7 dias quando foi aumentada a concentração deste tensoativo para 10%*m/m* (Figura 50). Por outro lado, para as nanoemulsões formadas em presença do tensoativo Unitol L100 (Figura 51) apesar da larga distribuição de tamanho das partículas dispersas em função do tempo, a maior estabilidade destas emulsões formadas na faixa compreendida entre 10 e 100nm foi de 7 dias, quando a concentração deste tensoativo foi de 10%*m/m*. Na concentração de 8%*m/m* a estabilidade das emulsões, na faixa de tamanho de partículas compreendida entre 10 e 100nm, foi de apenas 24 horas.

Os resultados obtidos estão em concordância com aqueles citados na literatura [11], nos quais foram mostrados que existe uma concentração ótima de tensoativo para formar nanoemulsões estáveis e que conforme há o aumento da concentração de tensoativo uma maior redução da tensão interfacial óleo/água é promovida, o que conseqüentemente, leva a formação de emulsões com tamanhos de gotas reduzidos. Contudo, em sistemas com excesso de tensoativo, há maior formação de micelas, que podem facilitar a difusão das gotas de óleo menores para gotas

maiores (Maturação de Ostwald) [14] resultando no aumento dos tamanhos das gotas de óleo e, também, na dispersão de tamanhos, e conseqüentemente na desestabilização das emulsões.

Analisando-se os resultados obtidos para as emulsões formadas pelo tensoativo Unitol L60, pode-se observar que a desestabilização das emulsões, tanto para concentração de 8%*m/m* quanto para de 10%*m/m*, aconteceu antes mesmo de ocorrer um gradativo aumento do tamanho das gotas dispersas em função do tempo (Maturação de Ostwald), como foi observado para o tensoativo Unitol L100. Este comportamento pode ser atribuído aos baixos valores de ponto de turvação destes sistemas, os quais foram mostrados inicialmente nos testes de solubilidade (item 5.2.1): 33 e 31°C, para 8% e 10%*m/m* de tensoativo, respectivamente. Estes valores estão muito próximos da temperatura ambiente (~28°C), o que pode ter resultado na desestabilização inesperada e incomum dos sistemas. Esse fenômeno pode ainda acelerar a desestabilização do sistema contendo 10%*m/m* de tensoativo Unitol L60, devido à sua menor temperatura onde ocorre o processo de separação de fases.

No caso das emulsões formadas em presença do tensoativo Unitol L100 (Figura 51), o qual apresenta maior solubilidade em água e, conseqüentemente, maior temperatura de turvação, o processo de Maturação de Ostwald foi bem observado: ocorre um aumento gradativo do tamanho das partículas e da dispersão destes tamanhos em função do tempo. Para as emulsões formadas com 8%*m/m* de tensoativo estas apresentaram tamanhos compreendidos entre 8 e 30nm até o tempo de 24 horas, sendo observado a ocorrência de uma quantidade significativa de partículas de maiores tamanhos somente em tempos maiores do que 48 horas.

As emulsões contendo 10%*m/m* de tensoativo a faixa de tamanhos inicial, como esperado, é um pouco maior (entre 10 e 50nm, com uma pequena quantidade de partículas de 80nm). Porém, a estabilidade neste sistema é maior do que a do estabilizado com 8% deste tensoativo devido, provavelmente, à maior relação tensoativo/óleo.

Os resultados de distribuição dos tamanhos das partículas em função do tempo das emulsões óleo de laranja/água, contendo 20%*m/m* de fase oleosa e 8 e 10%*m/m* dos tensoativos puros Unitol L60 e Unitol L100 são mostrados nas Figuras 52 e 53, respectivamente.

Para todos os sistemas mostrados nas Figuras 52 e 53 houve formação de nanoemulsão tanto em presença do Unitol L60 quanto do Unitol L100. A maior estabilidade foi obtida quando estas nanoemulsões foram preparadas em presença do tensoativo Unitol L60 (Figura 52), sendo novamente este comportamento atribuído à menor tensão interfacial destes sistemas.

A maior estabilidade das nanoemulsões foi obtida na concentração de 10%*m/m* de tensoativo, independente do tipo de tensoativo utilizado. Além disso, as nanoemulsões preparadas com 20%*m/m* de fase oleosa permaneceram estáveis por um menor período de tempo do que as nanoemulsões preparadas com 14% *m/m* de fase oleosa (Figuras 50 e 51), exceto para o sistema Unitol L60 a 10%*m/m* (Figura 52b), o qual apresentou estabilidade de 18 dias.

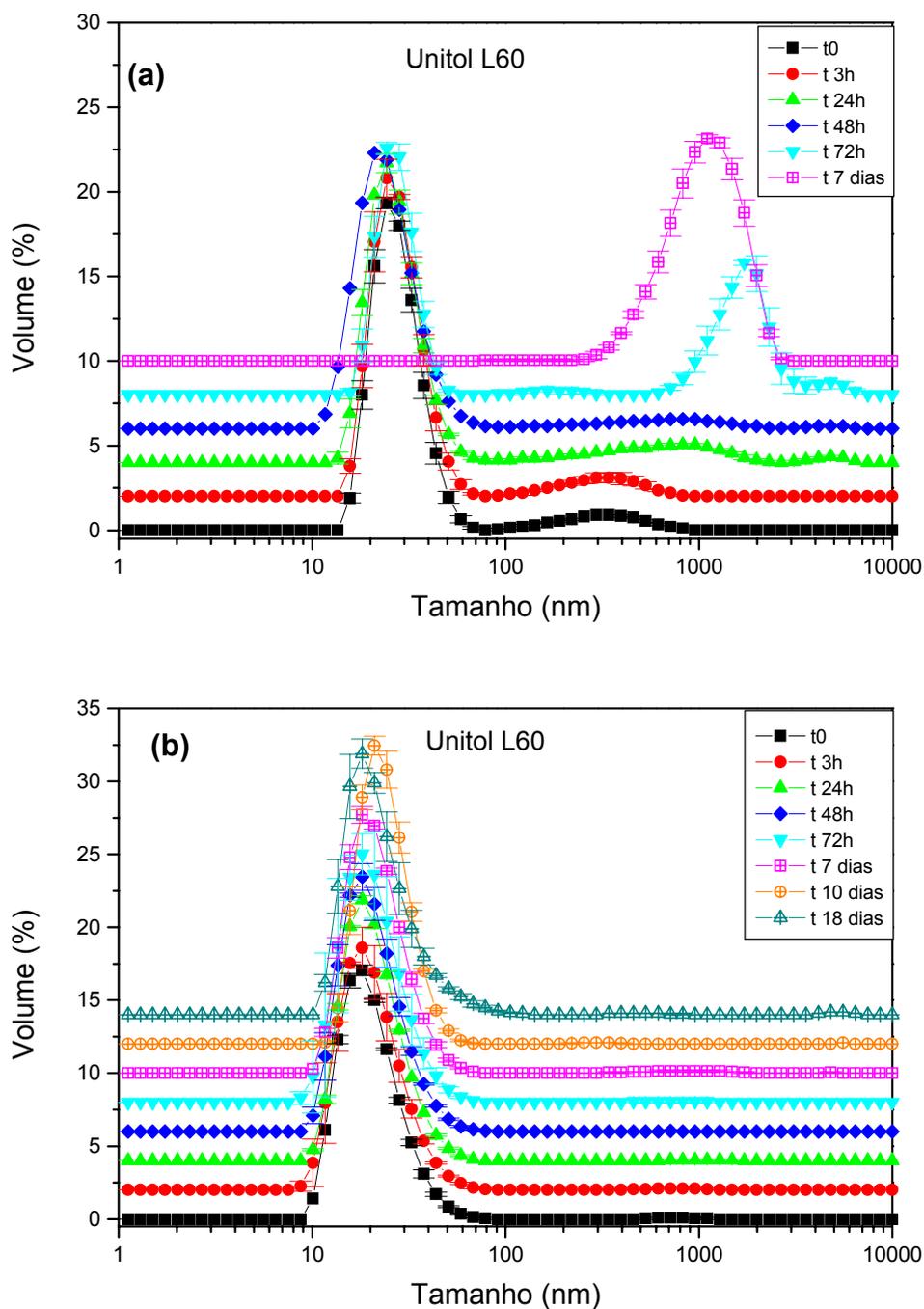


Figura 52. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo, utilizando-se o tensoativo Unitol L60 puro a 20% m/m de fase oleosa: (a) 8% e (b) 10% m/m de tensoativo

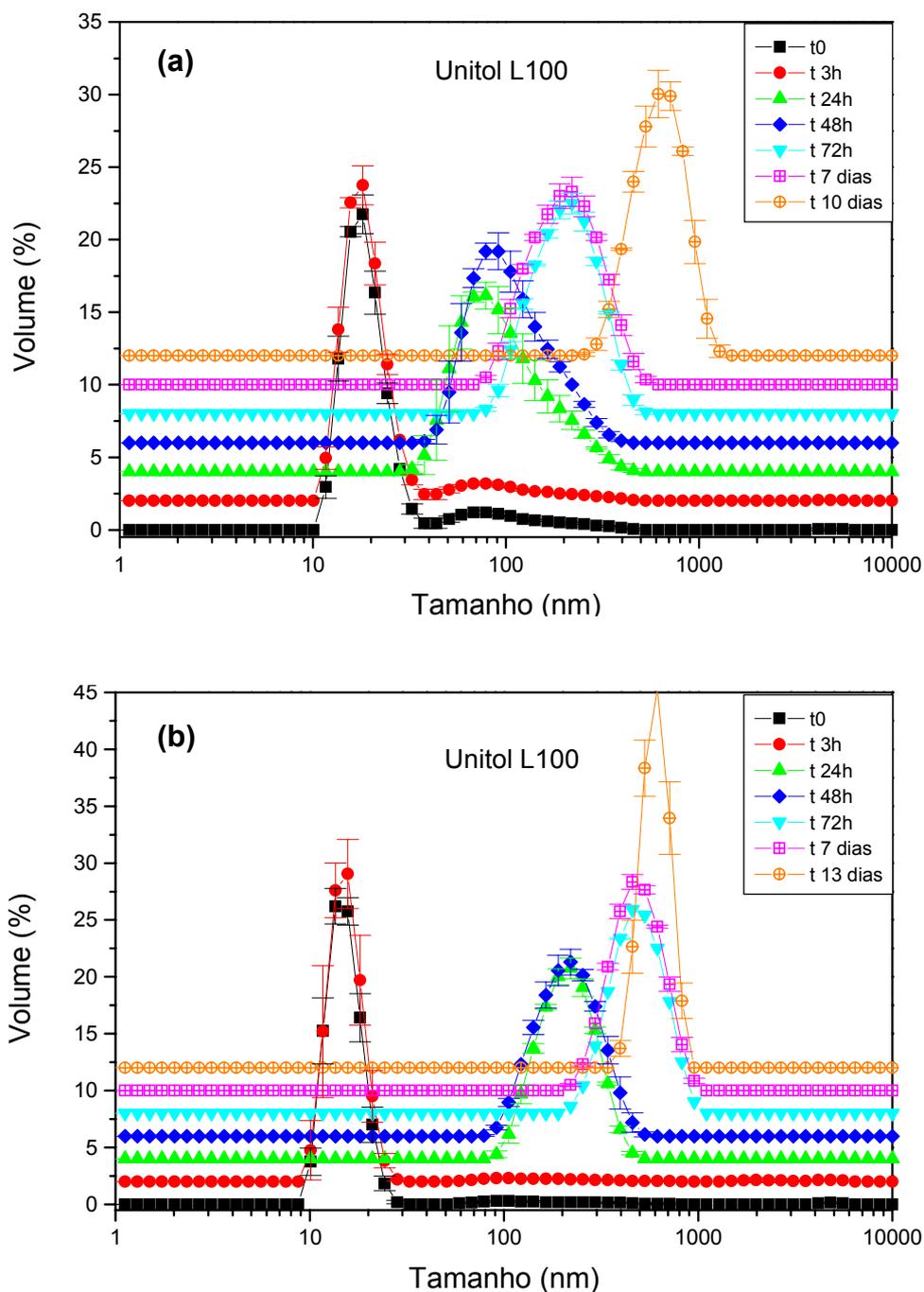


Figura 53. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo, utilizando-se o tensoativo Unitol L100 puro a 20% m/m de fase oleosa: (a) 8% e (b) 10% m/m de tensoativo

A desestabilização das emulsões contendo 20%*m/m* de fase oleosa ocorreu mais rapidamente devido à menor relação tensoativo/óleo presente nesse sistema. Este fato propicia a maior dispersão nos tamanhos de partículas. Com 20%*m/m* de óleo e 8%*m/m* de tensoativo Unitol L60 a distribuição de tamanhos inicial é bem mais larga (na faixa de 15 a 70nm e com presença de partículas com tamanhos médios de 300nm) do que àquela observada para este mesmo sistema preparado com 14%*m/m* de óleo (Figura 50a). O mesmo comportamento é observado para os sistemas preparados com o tensoativo Unitol L100.

O comportamento observado para o sistema óleo de laranja/água, contendo 10%*m/m* de tensoativo (Figura 52b), o qual apresenta a maior estabilidade, pode ser explicado com base nos valores de temperatura de turvação destes sistemas, que neste caso é de 33°C (temperatura maior do que àquela observada para o sistema contendo 10% de tensoativo e 14%*m/m* de óleo – 31°C).

A fim de avaliar a formação de emulsões obtidas em presença de uma maior quantidade de fase oleosa, foram também preparadas emulsões óleo de laranja/água utilizando-se 30%*m/m* de fase oleosa com os tensoativos Unitol L60 e Unitol L100 nas concentrações de 8 e 10%*m/m* (Figuras 54 e 55, respectivamente).

Nestas emulsões a presença do tensoativo Unitol L60 (Figura 54) promoveu inicialmente (nos tempos:  $t_0$  e 3h) a formação de sistemas heterogêneos, com relativa dispersão de tamanhos, nas duas concentrações de tensoativo utilizada. Foi observada a formação de partículas de tamanhos reduzidos, na faixa de nanoemulsões (abaixo de 100nm) e, também, um grande volume de partículas de tamanhos em torno de 1000nm, o que favoreceu a rápida separação de fases do sistema (72 horas).

Para os sistemas preparados com o tensoativo Unitol L100 (Figura 55), não houve formação de nanoemulsões em nenhuma das concentrações de tensoativo utilizada. Os resultados mostram a formação de emulsões com tamanhos elevados de partículas de fase dispersa, situados em torno de 1000nm, os quais se apresentaram estáveis por 43 e 45 dias para as concentrações de 8 e 10%*m/m* de tensoativo, respectivamente.

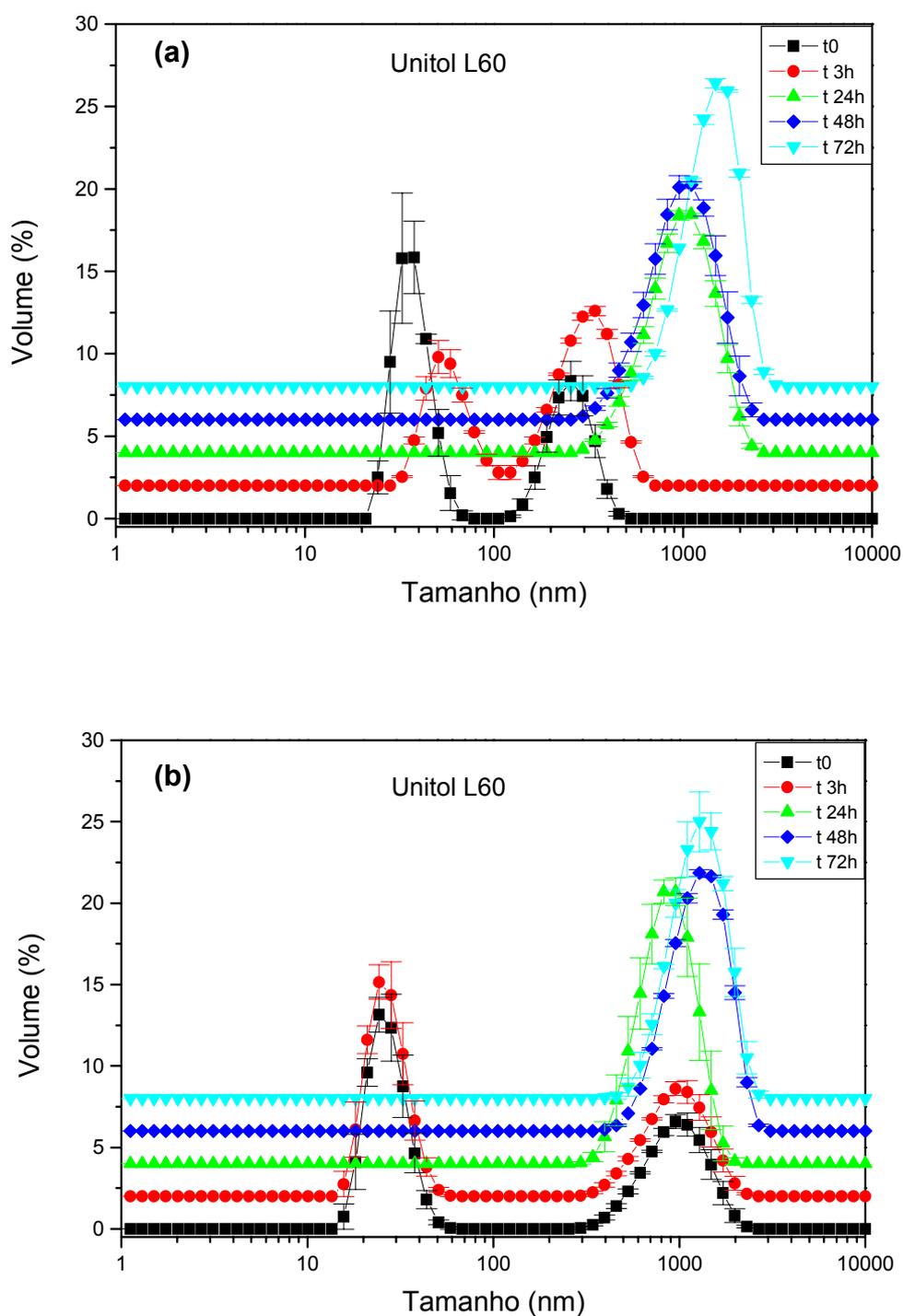


Figura 54. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo, utilizando-se o tensoativo Unitol L60 puro a 30% m/m de fase oleosa: (a) 8% e (b) 10% m/m de tensoativo

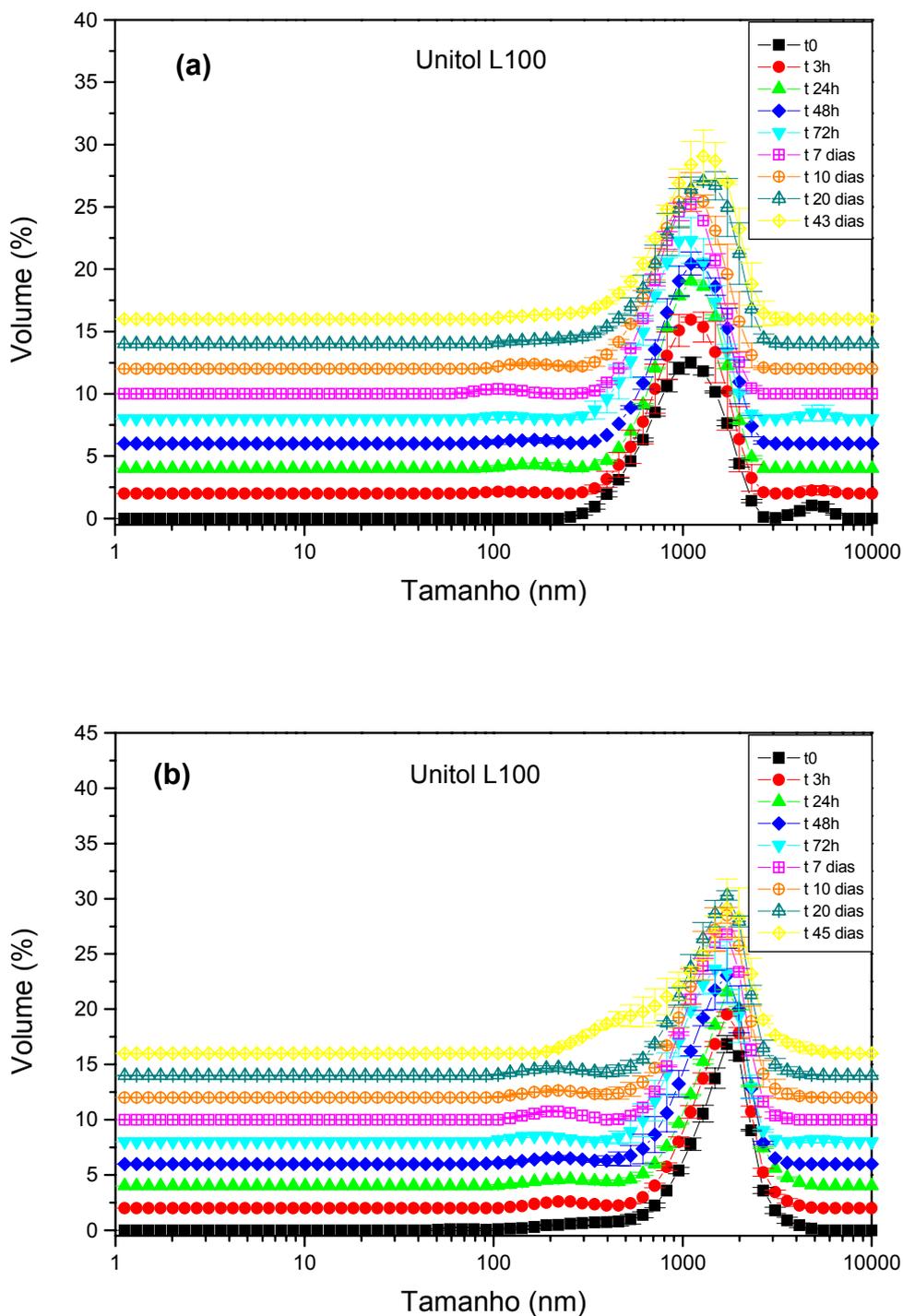


Figura 55. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo, utilizando-se o tensoativo Unitol L100 puro a 30% m/m de fase oleosa: (a) 8% e (b) 10% m/m de tensoativo.

A rápida desestabilização das emulsões formadas em presença do tensoativo Unitol L60 ocorreu principalmente, devido à heterogeneidade do sistema formado, o qual foi decorrente da menor relação tensoativo/óleo, que não foi capaz de promover a formação homogênea de tamanhos de gotas reduzidos para impedir a sua rápida coalescência, resultando na desestabilização da emulsão.

Os resultados da Figura 55 mostram que a presença do tensoativo Unitol L100 proporcionou a formação de emulsões homogêneas, que apesar de tamanhos elevados de partículas dispersas, apresentaram alta estabilidade, independente da concentração de tensoativo utilizada. Este fato pode ser atribuído à maior cadeia polar presente neste tensoativo (10 unidades de EO), a qual, quando adsorvida às gotas de óleo dispersas na água, causam um maior impedimento estérico, retardando a coalescência das gotas dispersas, e conseqüentemente, mantendo estas emulsões estáveis. Além disso, a formação de emulsões dentro de uma mesma faixa de tamanhos pode estar retardando o processo de Maturação de Ostwald.

Os resultados obtidos nas Figuras 50 a 55 foram resumidos nas Tabelas 17 e 18, as quais mostram a estabilidade das emulsões formadas em presença dos tensoativos Unitol L60 e Unitol L100, respectivamente. Estes foram apresentados na faixa de tamanho inicial, logo após o preparo, e final, logo antes da separação de fases destas emulsões.

Foi observado que a formação de emulsões com distribuição de tamanho de gotas reduzidas e mais homogêneas foi obtida quando utilizou uma menor concentração de fase oleosa, ou seja, uma maior relação tensoativo/óleo. Porém, pode-se concluir também que a temperatura de turvação dos tensoativos apresenta grande influência sobre a estabilidade das emulsões formadas, quando muito próximas à temperatura ambiente.

Tabela 17. Estabilidade das emulsões formadas com tensoativo Unitol L60

| Tensoativo (%m) | Fase oleosa (%m) | Tensoativo Unitol L60         |                             |                             |                             |
|-----------------|------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                 |                  | Faixa de tamanho inicial (nm) | Estabilidade <sup>(a)</sup> | Faixa de tamanho final (nm) | Estabilidade <sup>(b)</sup> |
| 8               | 14               | 10-70                         | 18 dias                     | 10-70                       | 18 dias                     |
|                 | 20               | 15-60 e 200-700               | 48 horas                    | 200-3000                    | 7 dias                      |
|                 | 30               | 20-70 e 100-500               | 3 horas                     | 600-1200                    | 72 horas                    |
| 10              | 14               | 10-60                         | 7 dias                      | 10-60                       | 7 dias                      |
|                 | 20               | 10-50                         | 18 dias                     | 10-50                       | 18 dias                     |
|                 | 30               | 20-70 e 400-1200              | 3 horas                     | 400-12000                   | 72 horas                    |

(a) Estabilidade das emulsões na faixa de tamanho inicial;

(b) Estabilidade das emulsões na faixa de tamanho final, ou seja, logo antes da separação de fases

Tabela 18. Estabilidade das emulsões formadas com tensoativo Unitol L100

| Tensoativo (%m) | Fase oleosa (%m) | Tensoativo Unitol L100        |                             |                             |                             |
|-----------------|------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                 |                  | Faixa de tamanho inicial (nm) | Estabilidade <sup>(a)</sup> | Faixa de tamanho final (nm) | Estabilidade <sup>(b)</sup> |
| 8               | 14               | 10-30                         | 3 horas                     | 400-1000                    | 36 dias                     |
|                 | 20               | 10-30 e 30-200                | 3 horas                     | 300-1000                    | 10 dias                     |
|                 | 30               | 200-1200                      | 43 dias                     | 200-1200                    | 43 dias                     |
| 10              | 14               | 10-40                         | 7 dias                      | 300-2000                    | 40 dias                     |
|                 | 20               | 10-30                         | 3 horas                     | 300-1000                    | 13 dias                     |
|                 | 30               | 700-1300                      | 45 dias                     | 700-1300                    | 45 dias                     |

(a) Estabilidade das emulsões na faixa de tamanho inicial;

(b) Estabilidade das emulsões na faixa de tamanho final, ou seja, logo antes da separação de fases

A Figura 56 mostra a aparência das emulsões preparadas com o tensoativo Unitol L60, a 10%*m/m*, nas diferentes concentrações de fase oleosa: 14, 20 e 30%*m/m*. Pode-se observar que as nanoemulsões mais estáveis e com menores tamanhos de

gotas dispersas foram aquelas preparadas em presença de 14%*m/m* de fase oleosa, que por sua vez apresentaram-se mais transparentes.

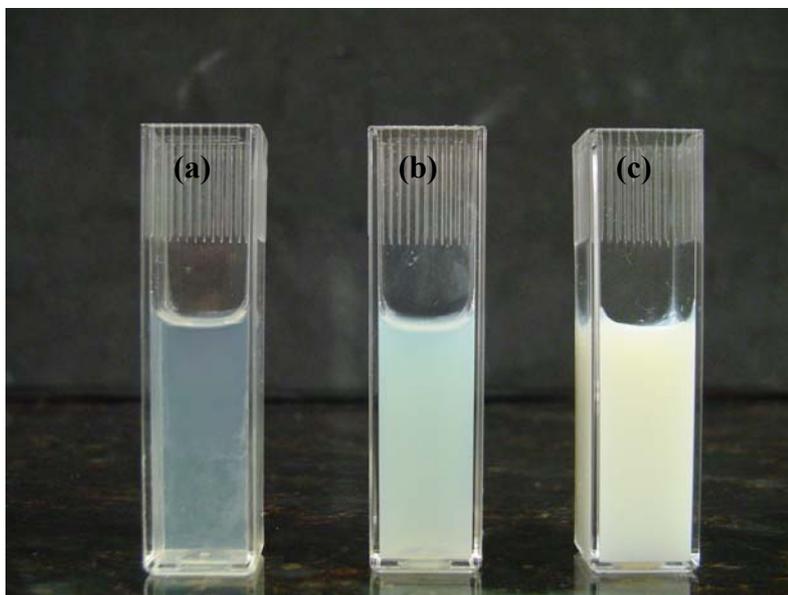


Figura 56. Aparência das emulsões formadas contendo Unitol L60 a 10%*m/m* em diferentes concentrações de óleo (a)14%*m/m*, (b)20%*m/m* e (c) 30%*m/m*.

### 5.5.2. Emulsões o/a preparadas utilizando misturas de tensoativos

Segundo a literatura, emulsões o/a mais estáveis são formadas com uma combinação de tensoativos lipofílicos (baixo valor de HLB) e tensoativos hidrofílicos (alto valor de HLB), visto que cada tipo de tensoativo se adsorverá mais fortemente à fase correspondente promovendo a formação de um filme interfacial coeso, ainda que seja possível obter emulsões o/a estáveis em presença de tensoativos puros [81].

Baseado neste conceito optou-se pela utilização de misturas de tensoativos contendo como tensoativo hidrofílico o Unitol L100 (HLB 13,90) associado ao tensoativo lipofílico Unitol L20 (HLB 6,4). Nesta mistura cada tensoativo apresenta uma atividade principal. 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 alcançada com o tensoativo Unitol L100.

Como observado nos resultados anteriores, a estabilidade de nanoemulsões em presença do Unitol L60 puro muitas vezes foi comprometida pelo baixo valor de temperatura de turvação do sistema. Por este motivo, além da mistura Unitol L100/Unitol L20, também foram preparadas emulsões o/a em presença da mistura Unitol L100/Unitol L60. Sendo neste caso, o objetivo principal do tensoativo Unitol L100 é de aumentar a temperatura de turvação do sistema, para a formação de nanoemulsões mais estáveis.

#### 5.5.2.1. Emulsões o/a preparadas utilizando mistura Unitol L100/Unitol L20

Para produção de emulsões o/a foram utilizadas misturas de tensoativo Unitol L100/Unitol L20, nas concentrações de 8 e 10%*m/m* de tensoativo, em diferentes concentrações de fase oleosa: 14, 20 e 30%*m/m*.

Com objetivo de avaliar a influência do valor de HLB do sistema na formação de nanoemulsões, foram preparadas emulsões com valores de HLB destas misturas dentro da faixa compreendida entre 10,15 e 13,90.

As Figuras 57 a 61 mostram os gráficos de distribuição de tamanho de partículas das nanoemulsões em função do tempo de preparo, utilizando 14%*m/m* de fase oleosa. A partir destes resultados foi observado que houve formação de nanoemulsão para todos os valores de HLB utilizado, nas diferentes concentrações de tensoativo.

Analisando-se inicialmente a influência da concentração de tensoativo foi observado o mesmo comportamento apresentado pelas nanoemulsões formadas em presença dos tensoativos puros: as emulsões apresentaram-se um pouco mais estáveis em menores concentrações de tensoativo, quando avaliado na faixa de tamanhos reduzidos.

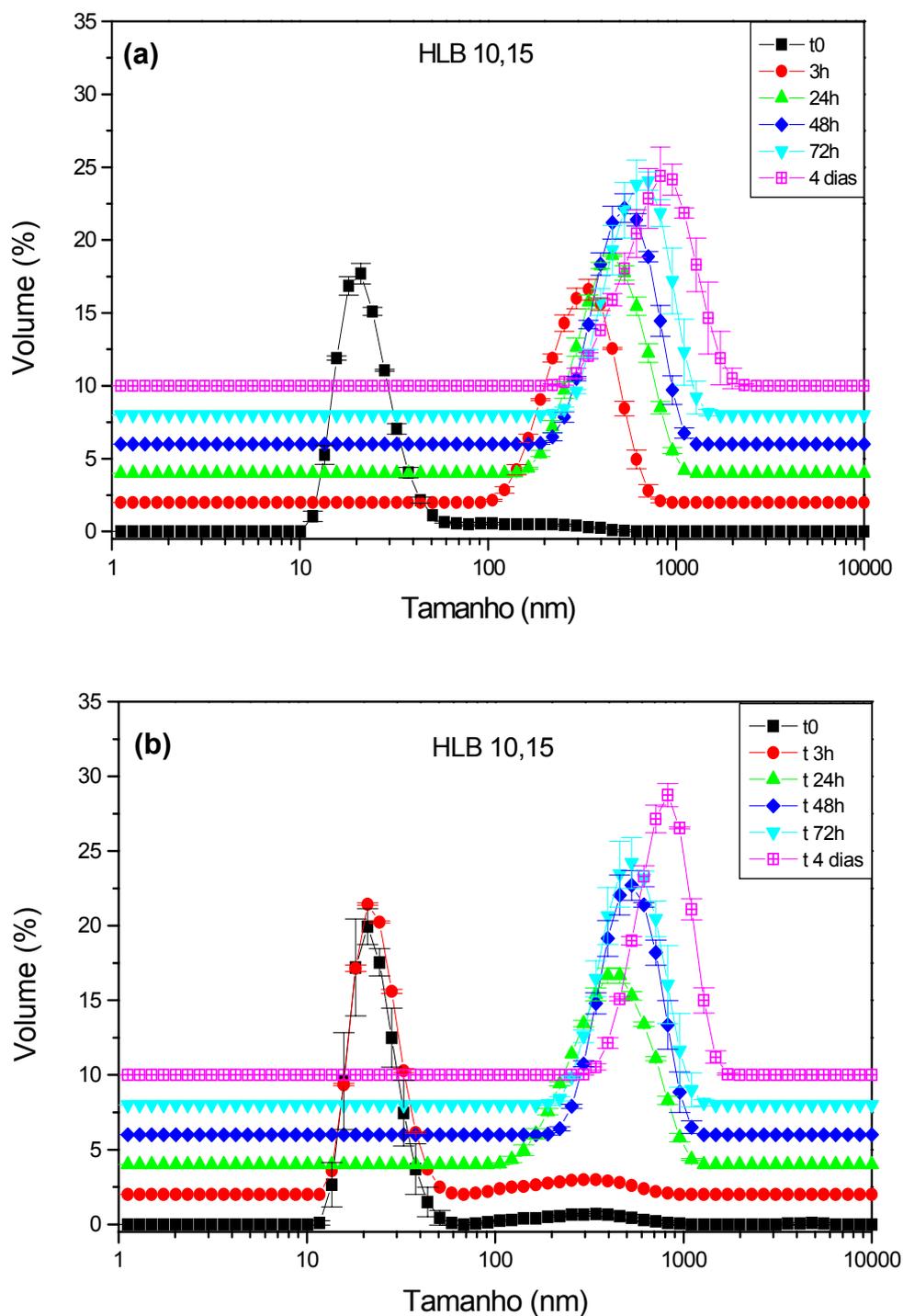


Figura 57. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 10,15, a 14% m/m de fase oleosa: (a) 8% e(b) 10% m/m de tensoativo

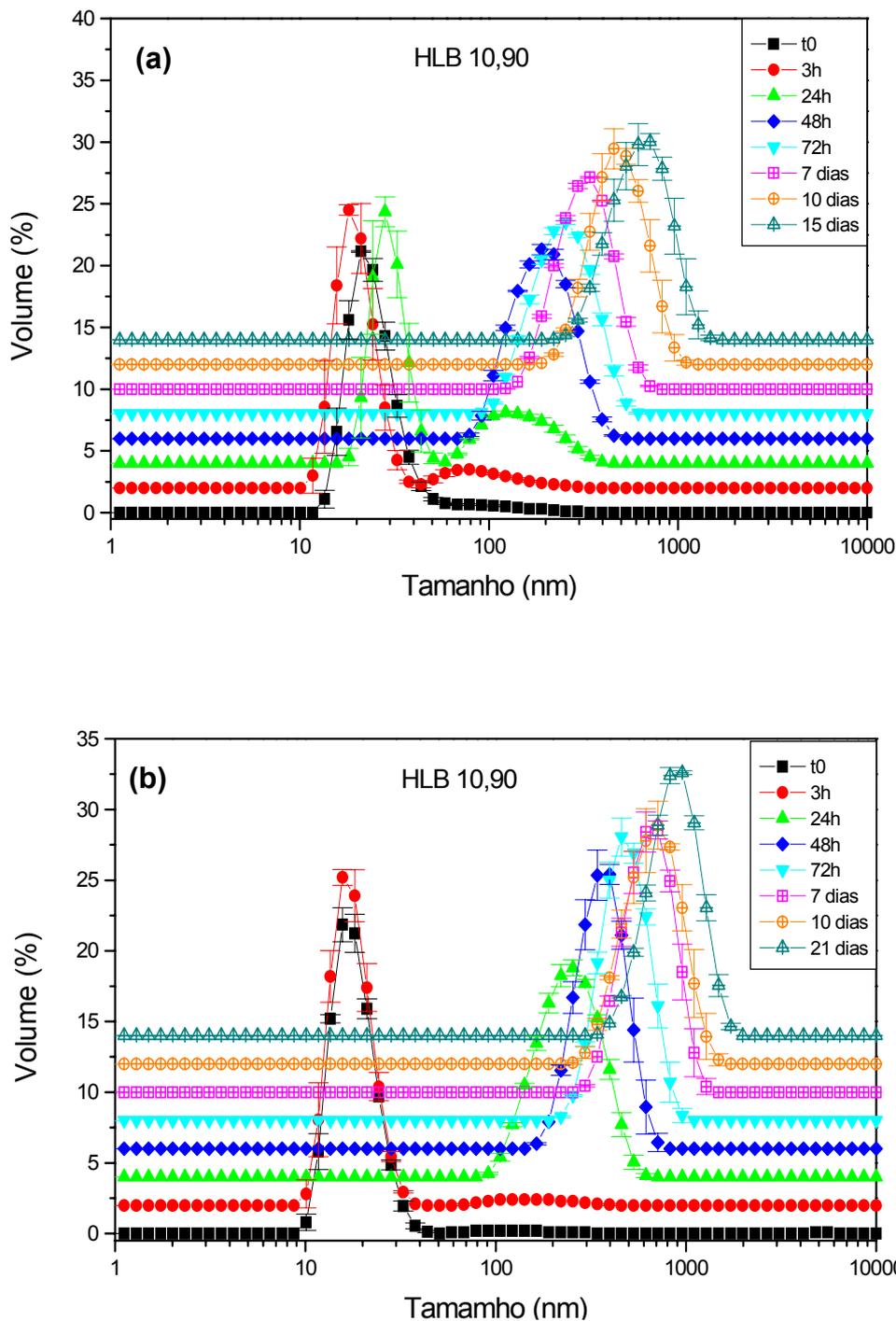


Figura 58. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 10,90, a 14% m/m de fase oleosa: (a) 8% e (b) 10% m/m de tensoativo

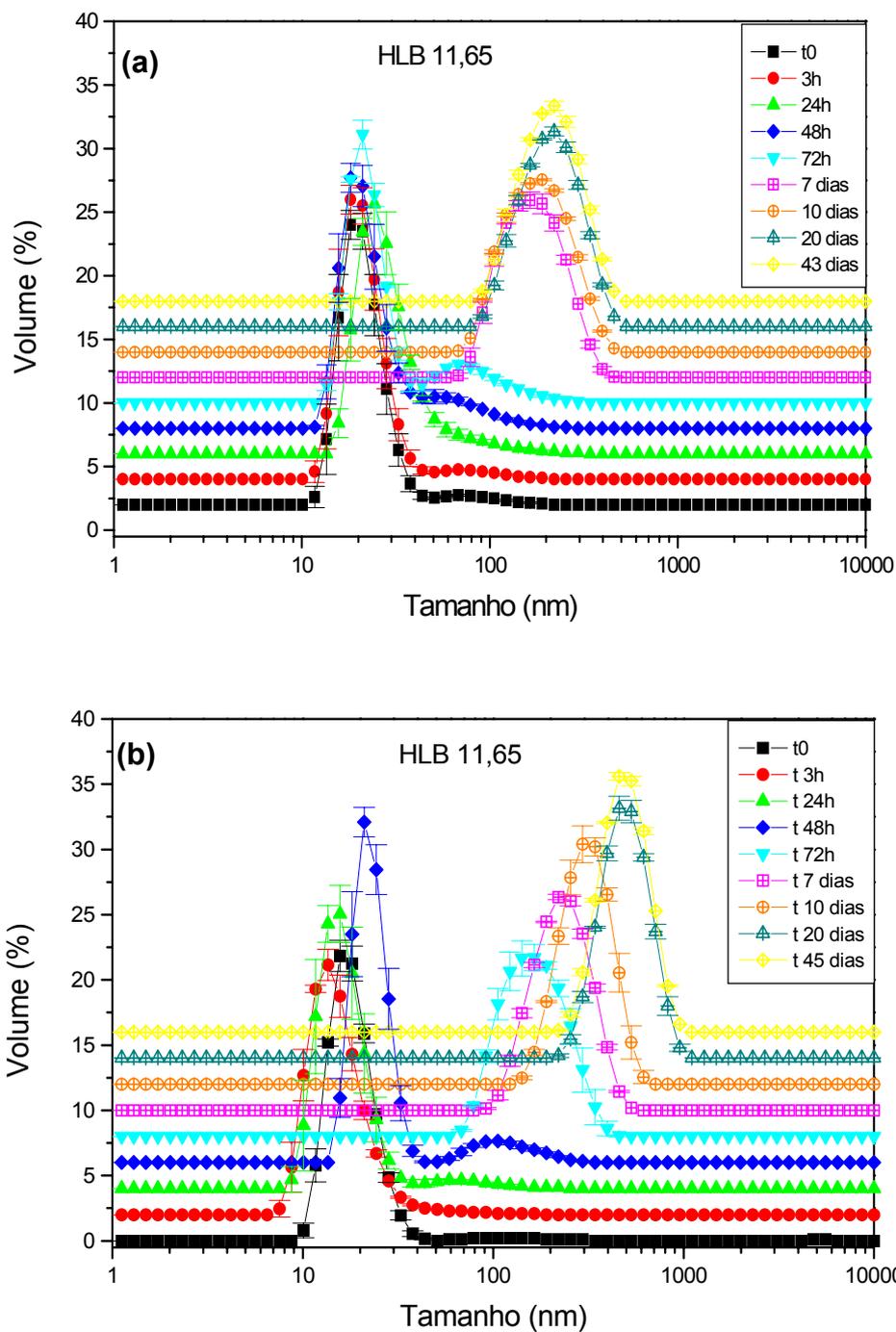


Figura 59. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 11,65, a 14% m/m de fase oleosa: (a) 8% e (b) 10% m/m de tensoativo

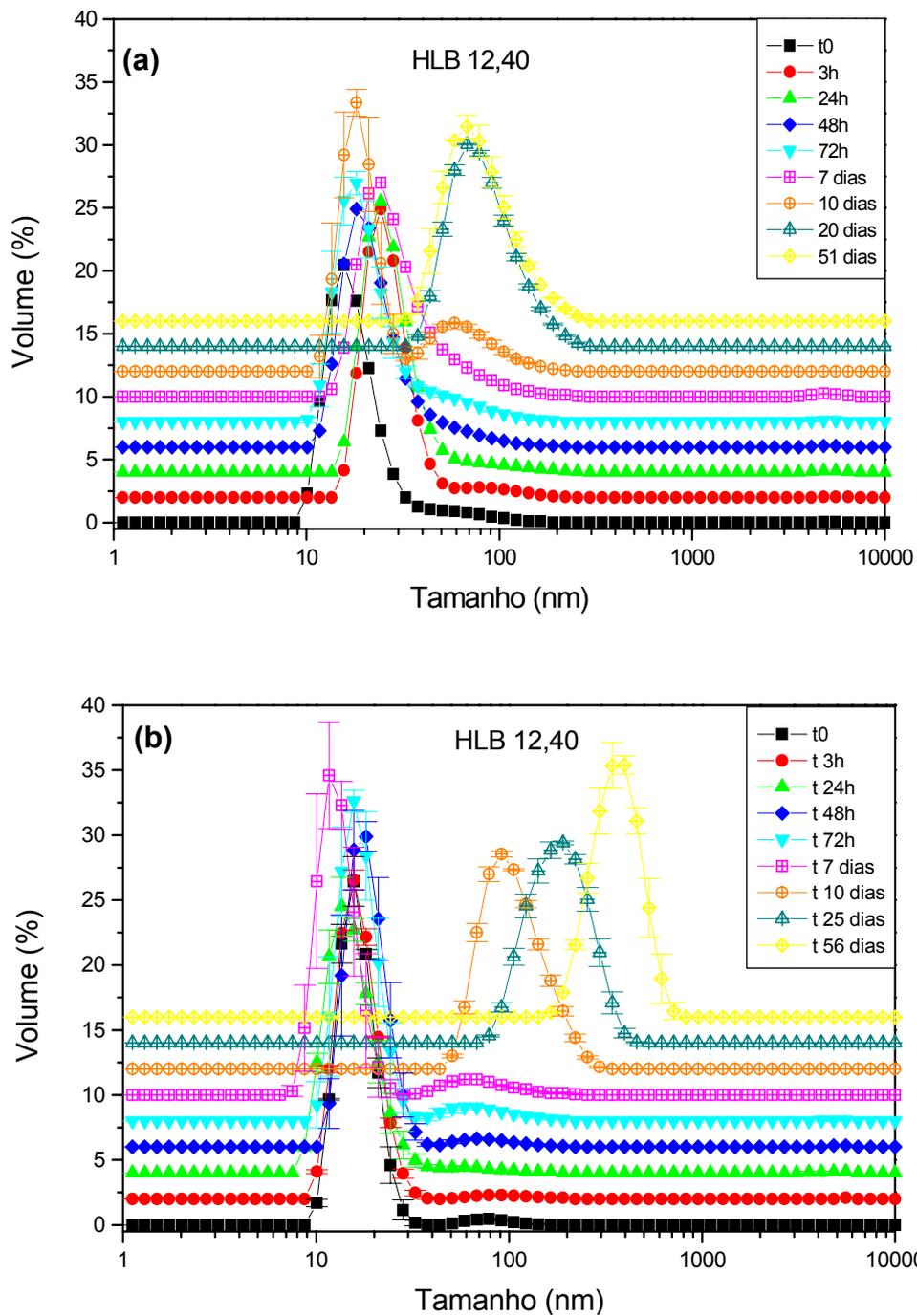


Figura 60. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 12,40, a 14% m/m de fase oleosa:

(a) 8% e (b) 10% m/m de tensoativo

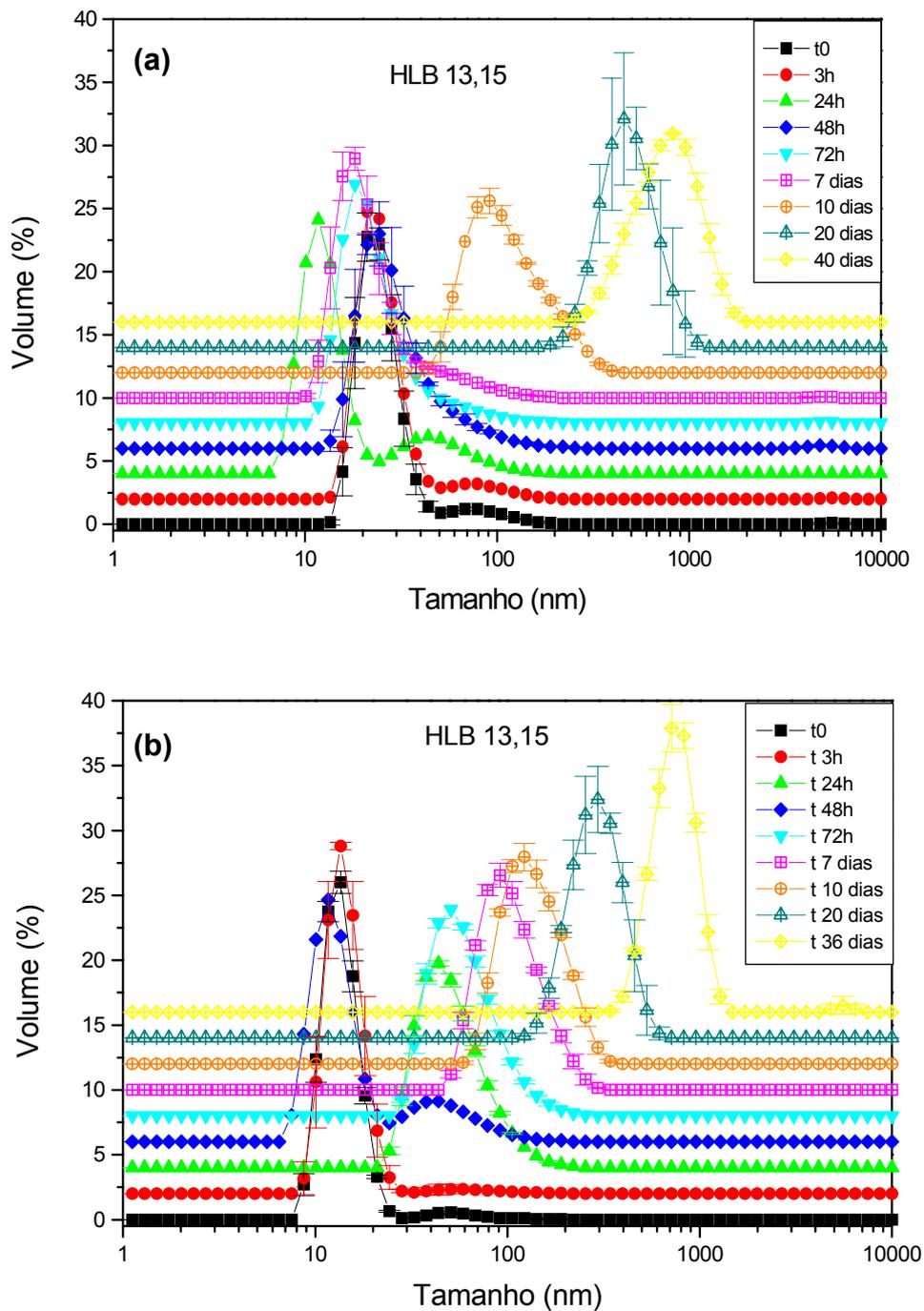


Figura 61. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 13,15, a 14% m/m de fase oleosa: (a) 8% e (b) 10% m/m de tensoativo

Nanoemulsões com distribuição de tamanhos reduzida e com maior estabilidade foram produzidas em presença das misturas de tensoativo com maiores valores de HLB: 11,65, 12,40 e 13,15. Mais especificamente, a nanoemulsão mais estável foi àquela produzida com misturas de HLB = 12,4, com partículas na faixa de tamanho compreendida entre 10 e 60nm (de 10 e 7 dias para as concentrações de 8 e 10%*m/m*, respectivamente). No caso da nanoemulsão preparada com 8%*m/m* de mistura de tensoativo foi observada uma estabilidade de 51 dias, em uma faixa um pouco maior de tamanhos (entre 40 e 300nm).

Estes resultados podem ser relacionados àqueles obtidos para as tensões interfaciais dos sistemas, onde foi mostrado que no HLB = 12,4 a mistura de tensoativo parece ter atingido uma relação tensoativo hidrófilo/tensoativo hidrófobo ideal com as cadeias do tensoativo Unitol L20 solubilizadas na micela mista, auxiliando na maior redução da tensão interfacial e, conseqüentemente, na redução do tamanho das gotas formadas. Com isso, a interface formada estaria apresentando um filme interfacial mais resistente, devido ao maior empacotamento das cadeias de tensoativo nesta interface.

No caso das emulsões preparadas com as misturas de HLB 11,65 e 13,15, pode ser observado que no primeiro caso, devido ao maior teor de cadeias de Unitol L20, inicialmente os sistemas formados apresentam-se com distribuição mais estreita de tamanhos, porém, devido à menor estabilidade estérica promovida por este tensoativo, o tamanho das partículas dispersas são aumentadas mais rapidamente. Por outro lado, as emulsões preparadas com as misturas de HLB = 13,15, por conter agora maior teor de Unitol L100, apresenta inicialmente sistemas mais heterogêneos, devido ao empacotamento mais irregular destas cadeias na interface, porém estes sistemas apresentam uma maior estabilidade estérica, com aumento no tamanho das partículas mais lento.

Emulsões óleo de laranja/água também foram preparadas utilizando-se as mesmas concentrações da mistura de tensoativos e valores de HLB e 20%*m/m* de fase oleosa (Figuras 62 a 66).

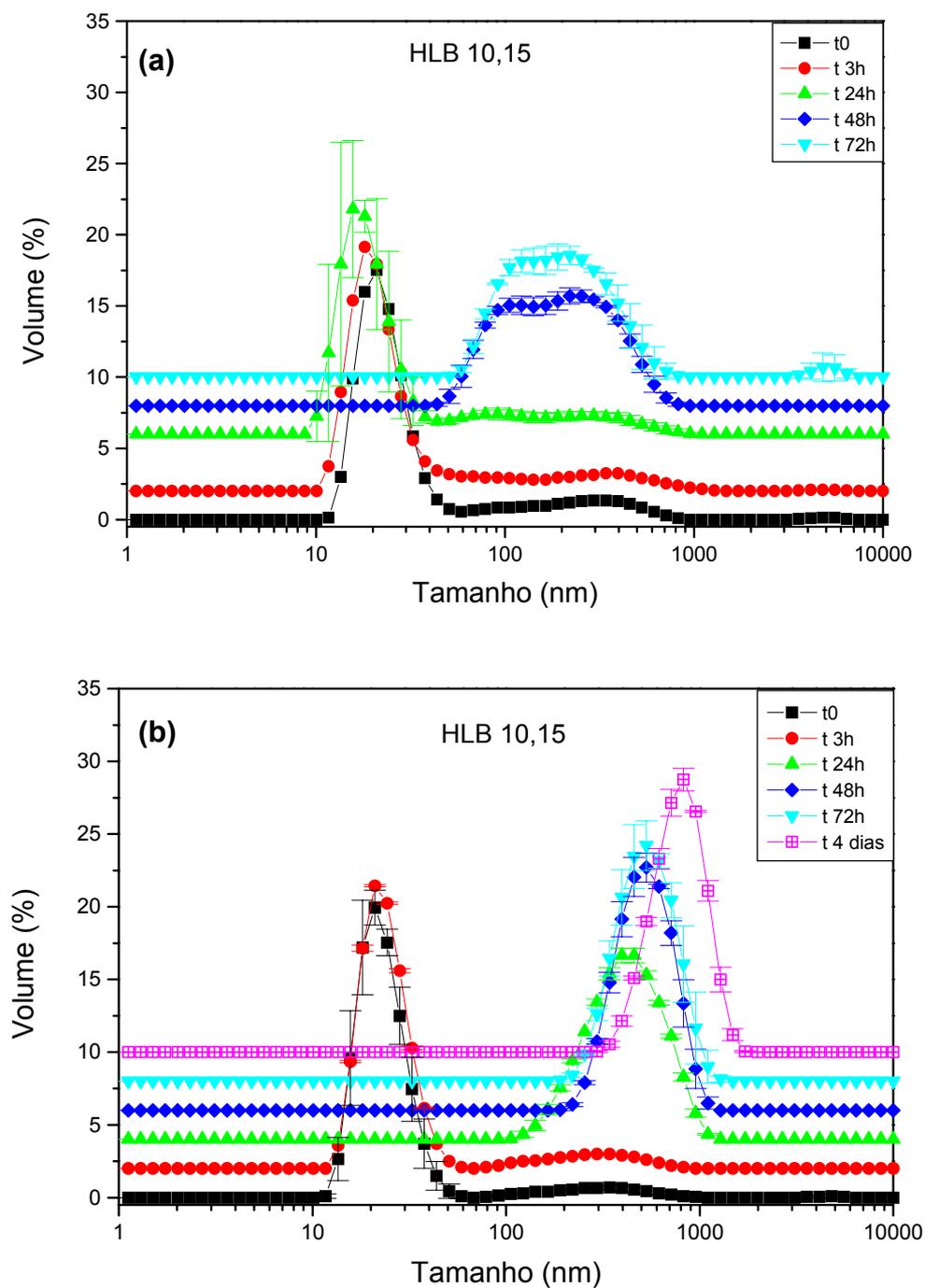


Figura 62. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 10,15, a 20% m/m de fase oleosa: (a) 8% e (b) 10% m/m de tensoativo

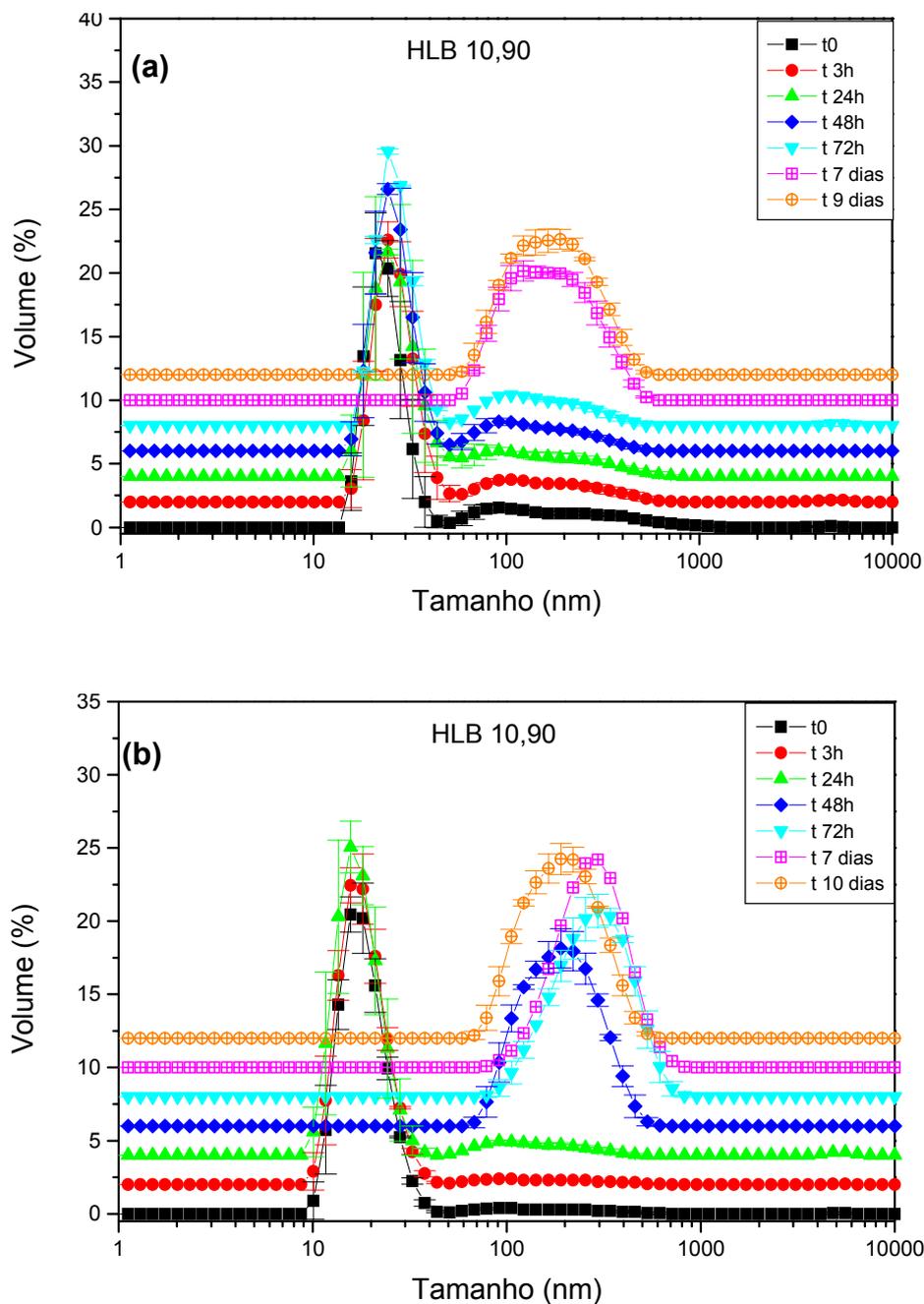


Figura 63. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 10,90, a 20% m/m de fase oleosa: (a) 8% e (b) 10% m/m de tensoativo

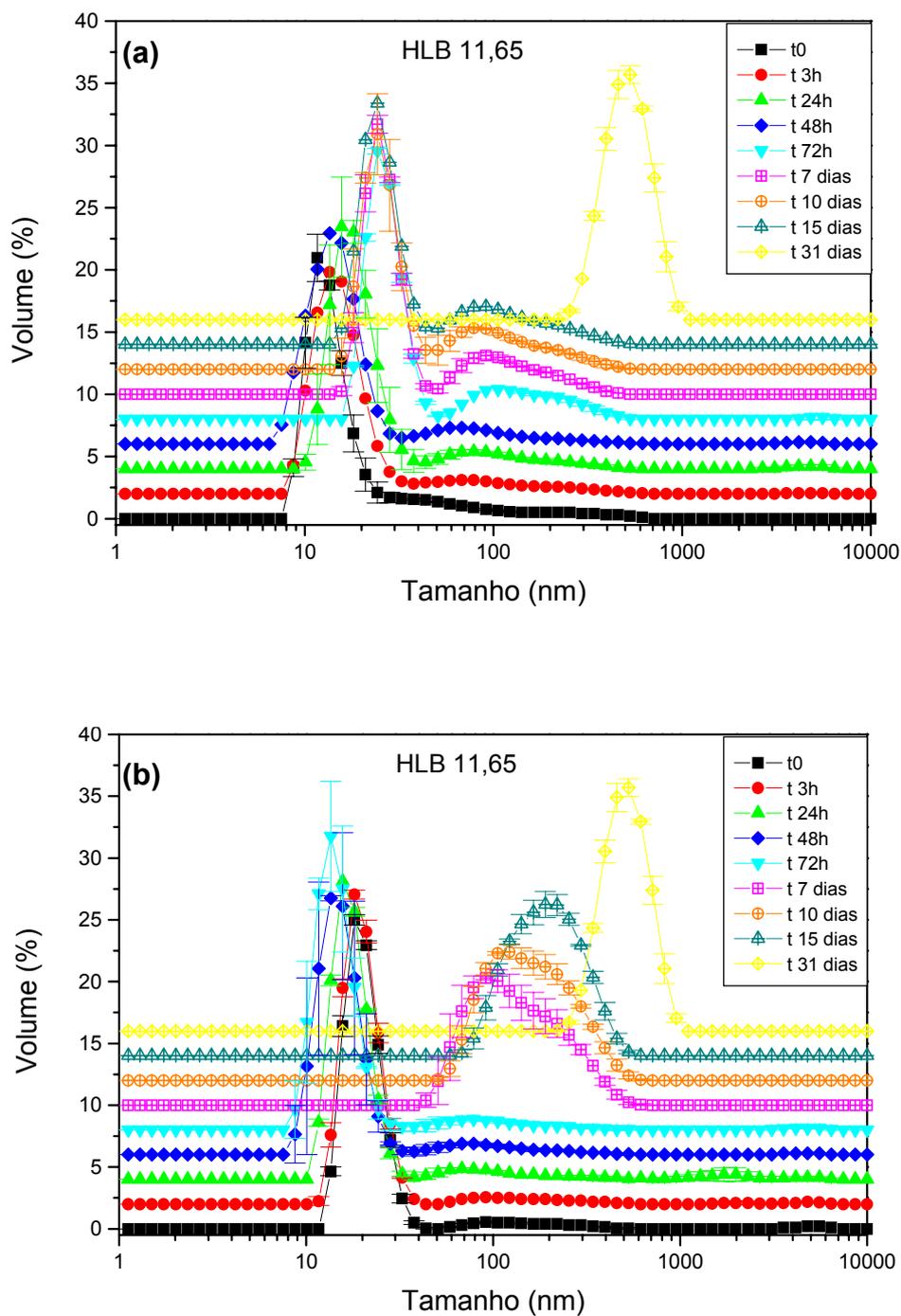


Figura 64. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 11,65, a 20% m/m de fase oleosa:

(a) 8% e (b) 10% m/m de tensoativo

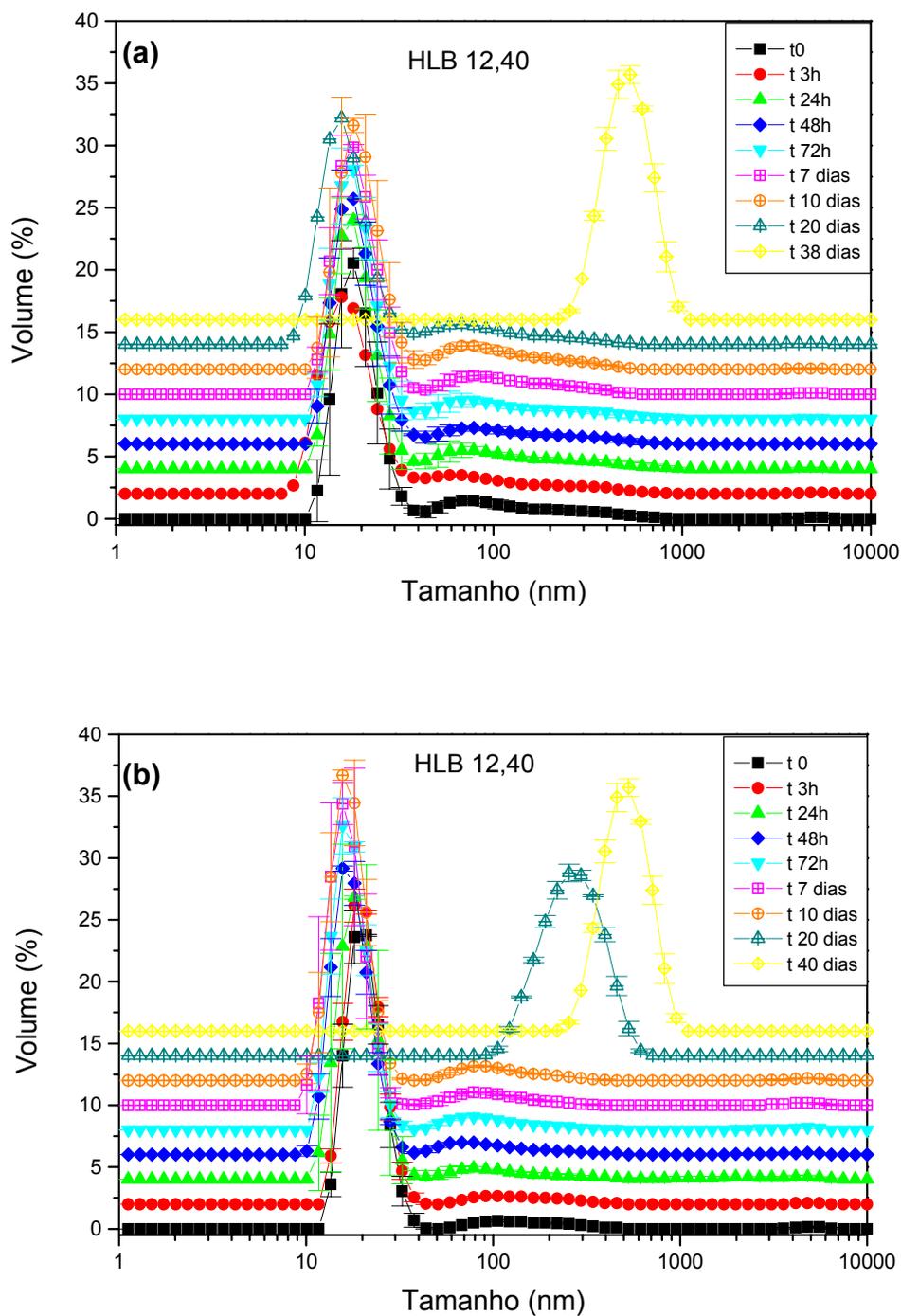


Figura 65. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 12,40, a 20% m/m de fase oleosa:

(a) 8% e (b) 10% m/m de tensoativo.

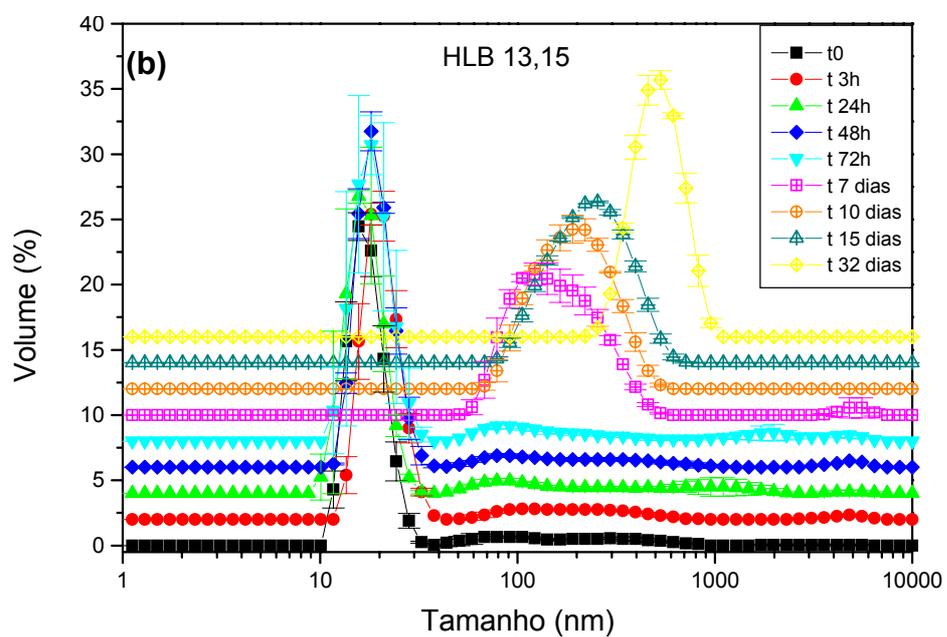
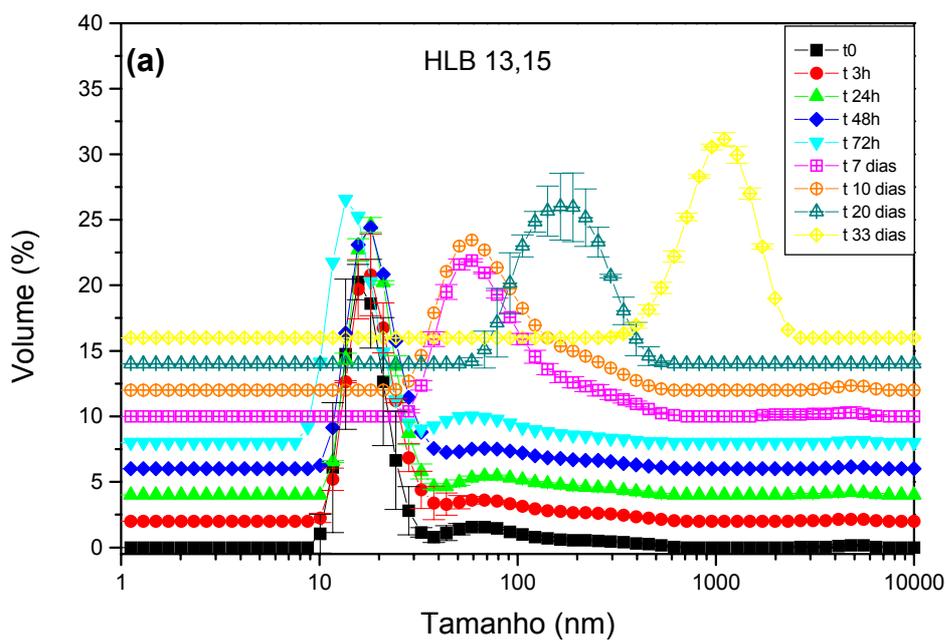


Figura 66. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 13,15, a 20% m/m de fase oleosa: (a) 8% e (b) 10% m/m de tensoativo.

Os resultados observados para estes sistemas foram semelhantes aos obtidos para as emulsões preparadas com 14%*m/m* de óleo, os quais as nanoemulsões que se mantiveram estáveis por um maior tempo na faixa de nanoemulsões (10 a 100nm) foram formadas na presença de 8%*m/m* das misturas de HLB 11,65, 12,40 e 13,15. Porém, como já esperado, a estabilidade das nanoemulsões contendo 20%*m* foi menor quando comparadas às obtidas em presença de 14%*m/m* de fase oleosa.

Esta menor estabilidade das nanoemulsões com 20%*m/m* de óleo, como já vista anteriormente, é decorrente da menor relação tensoativo/óleo, o que conseqüentemente levou a um ligeiro aumento da tensão interfacial do sistema (Tabela 12), permanecendo estas emulsões estáveis por um menor período de tempo do que aquelas preparadas com 14%*m/m* de óleo.

Emulsões com 30% de fase oleosa também foram avaliadas para os mesmos valores de HLB da mistura Unitol L100/Unitol L20, nas mesmas concentrações de mistura de 8 e 10%*m/m* (Figura 67 a 71).

Analisando os resultados obtidos, pode-se observar que não houve a formação de nanoemulsões em nenhum dos sistemas avaliados (Figuras 67 a 71). Este comportamento pode ser esperado, tendo em vista que o maior teor de fase oleosa estaria propiciando uma maior dispersão nos tamanhos das micelas contendo esta fase oleosa.

Como já observado para os outros sistemas contendo menores teores de fase oleosa, a maior estabilidade das emulsões foram alcançadas em presença das misturas de tensoativos com valores de HLB 11,65, 12,40, e 13,15.

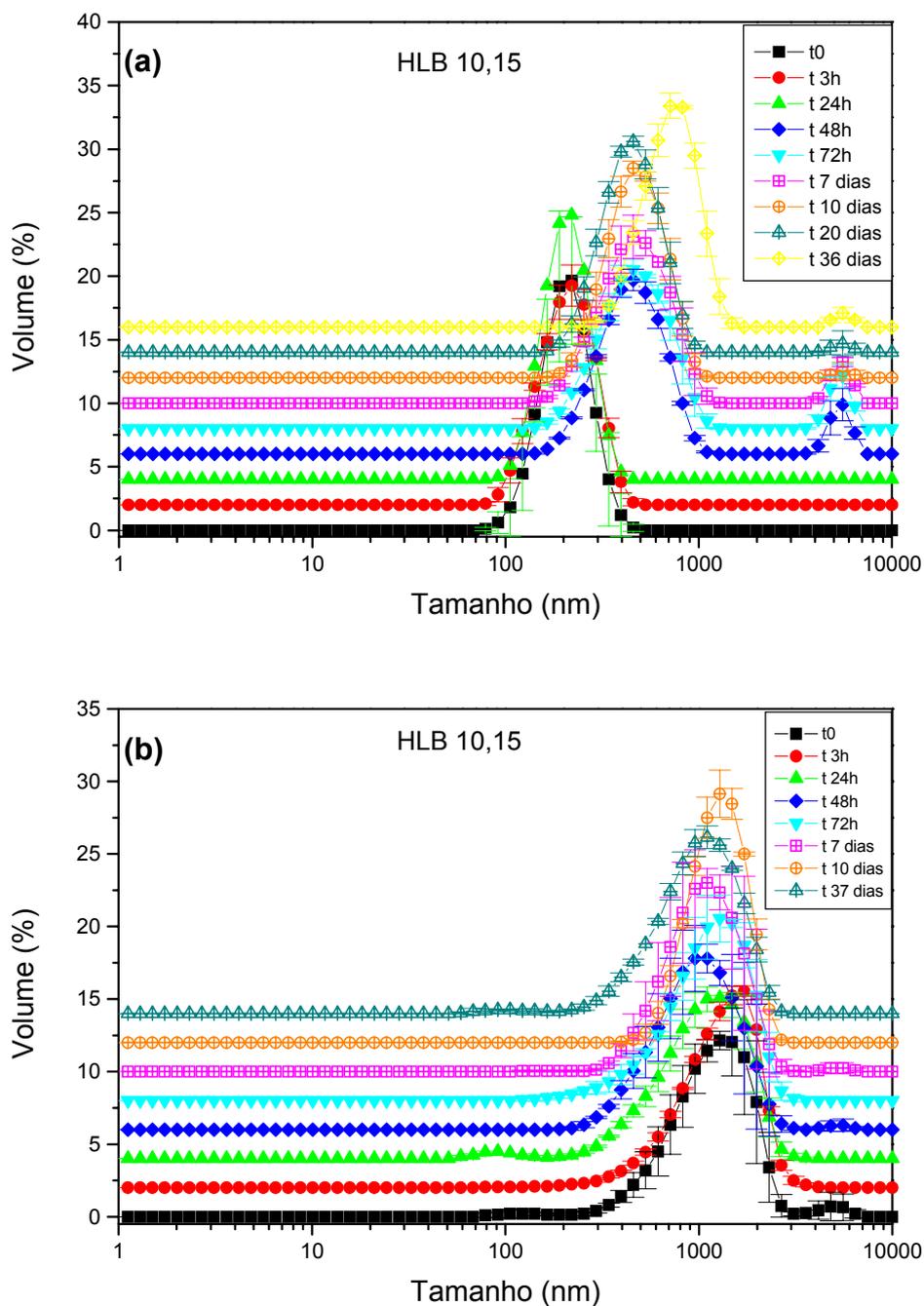


Figura 67. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 10,15, a 30% m/m de fase oleosa:  
 (a) 8% e (b) 10% m/m de tensoativo

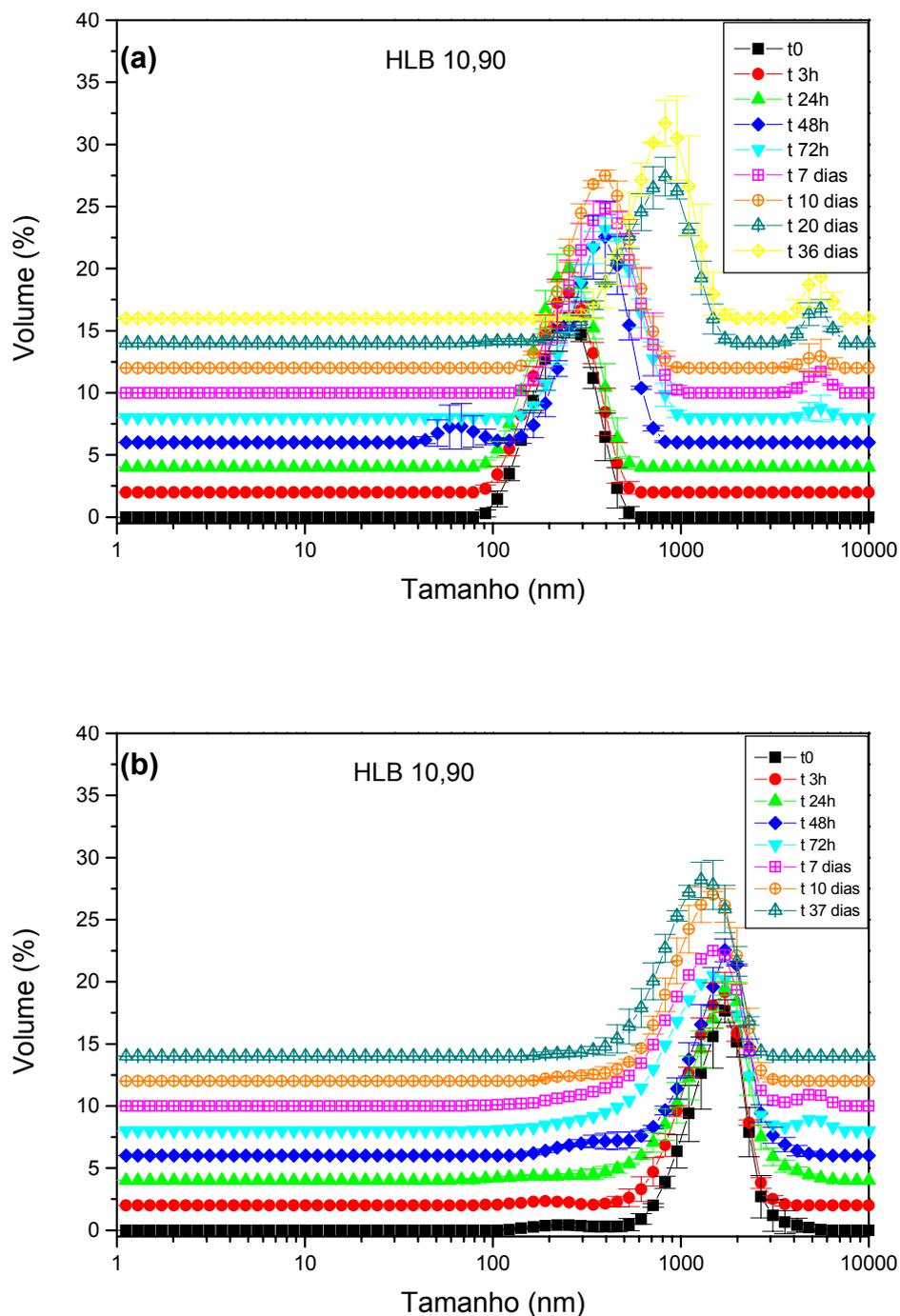


Figura 68. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 10,90 a 30% m/m de fase oleosa: (a) 8% e (b) 10% m/m de tensoativo

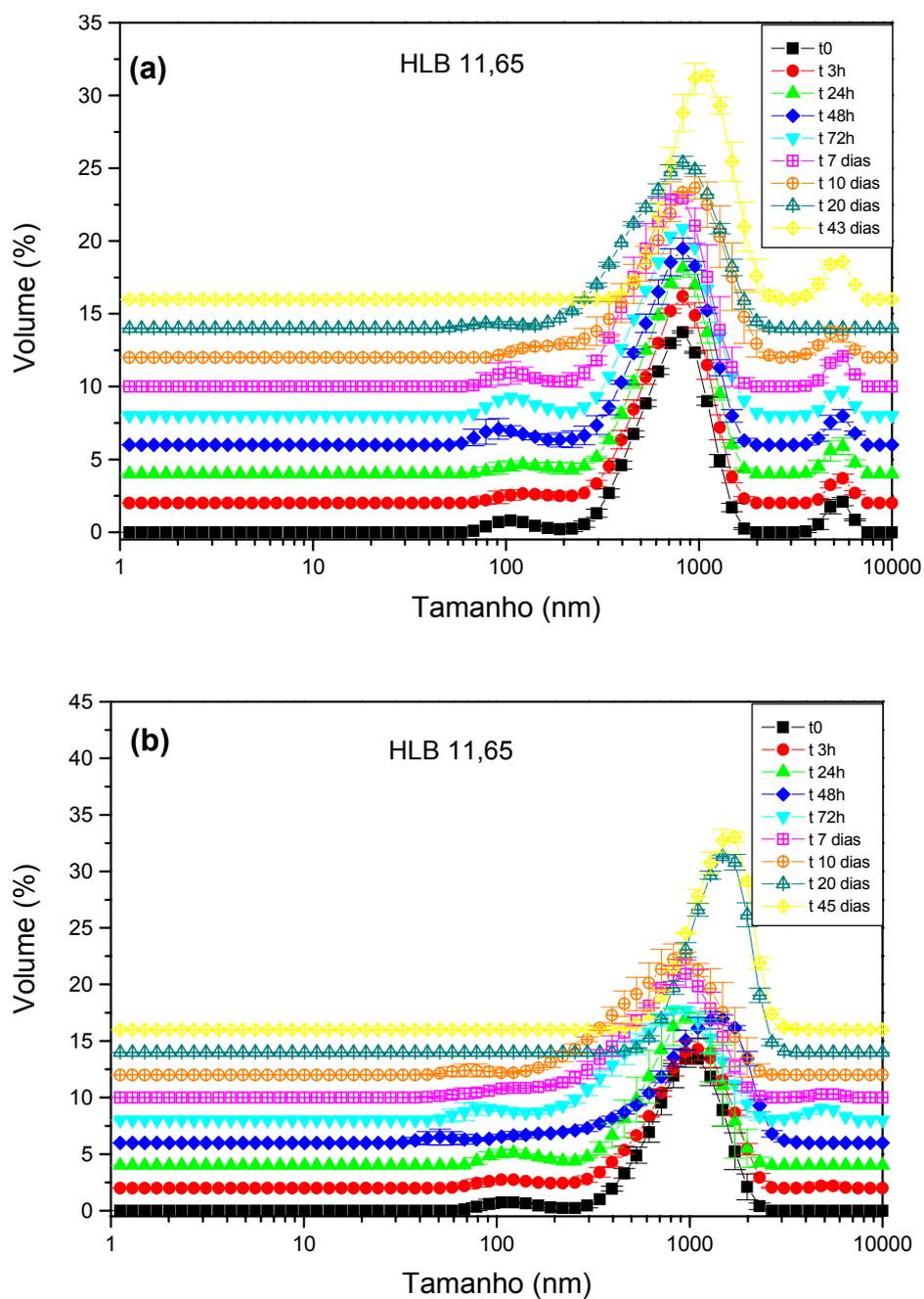


Figura 69. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 11,65 a 30%*m/m* de fase oleosa:

(a) 8% e (b) 10%*m/m* de tensoativo

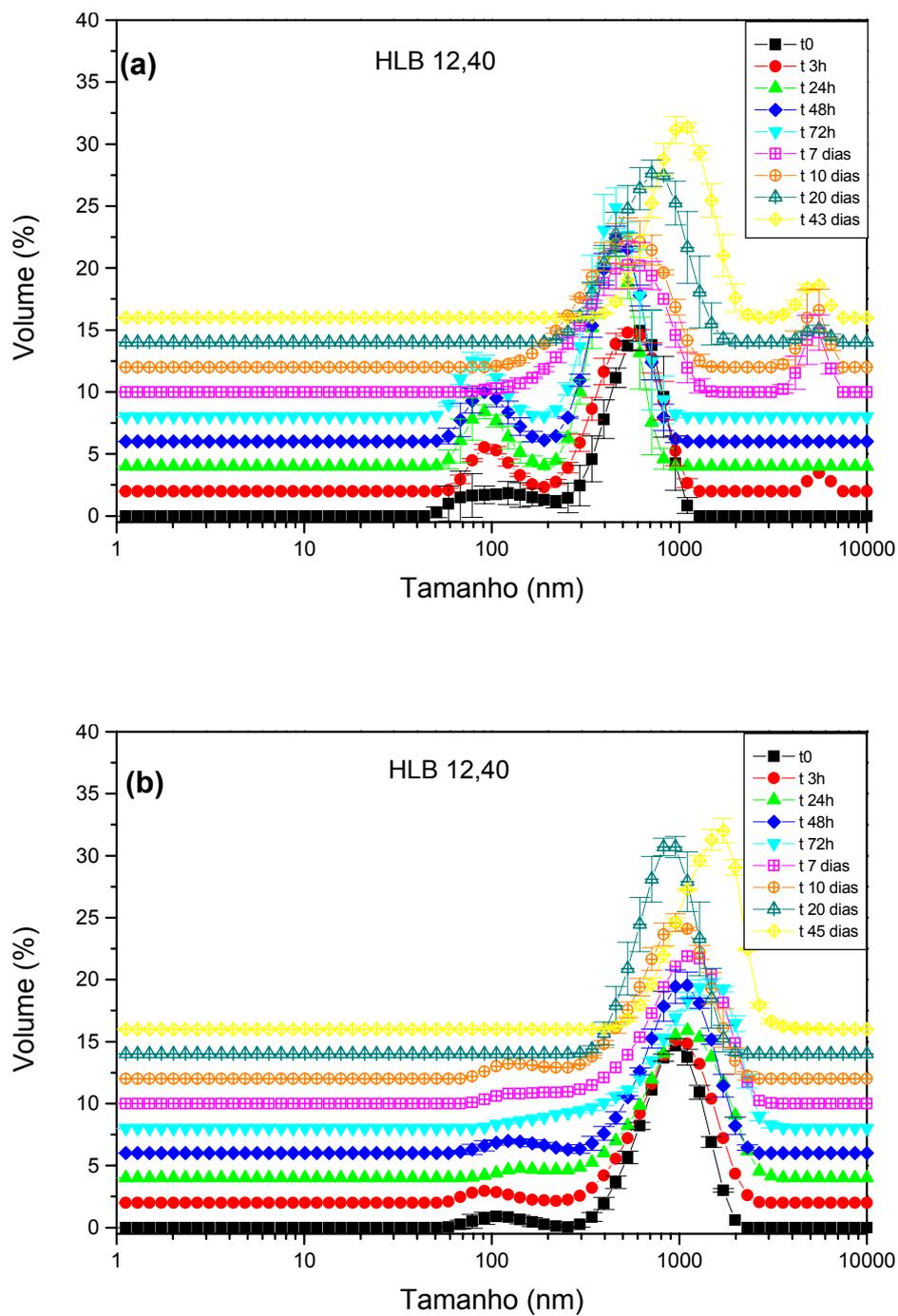


Figura 70. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 12,40, a 30% m/m de fase oleosa: (a) 8% e (b) 10% m/m de tensoativo

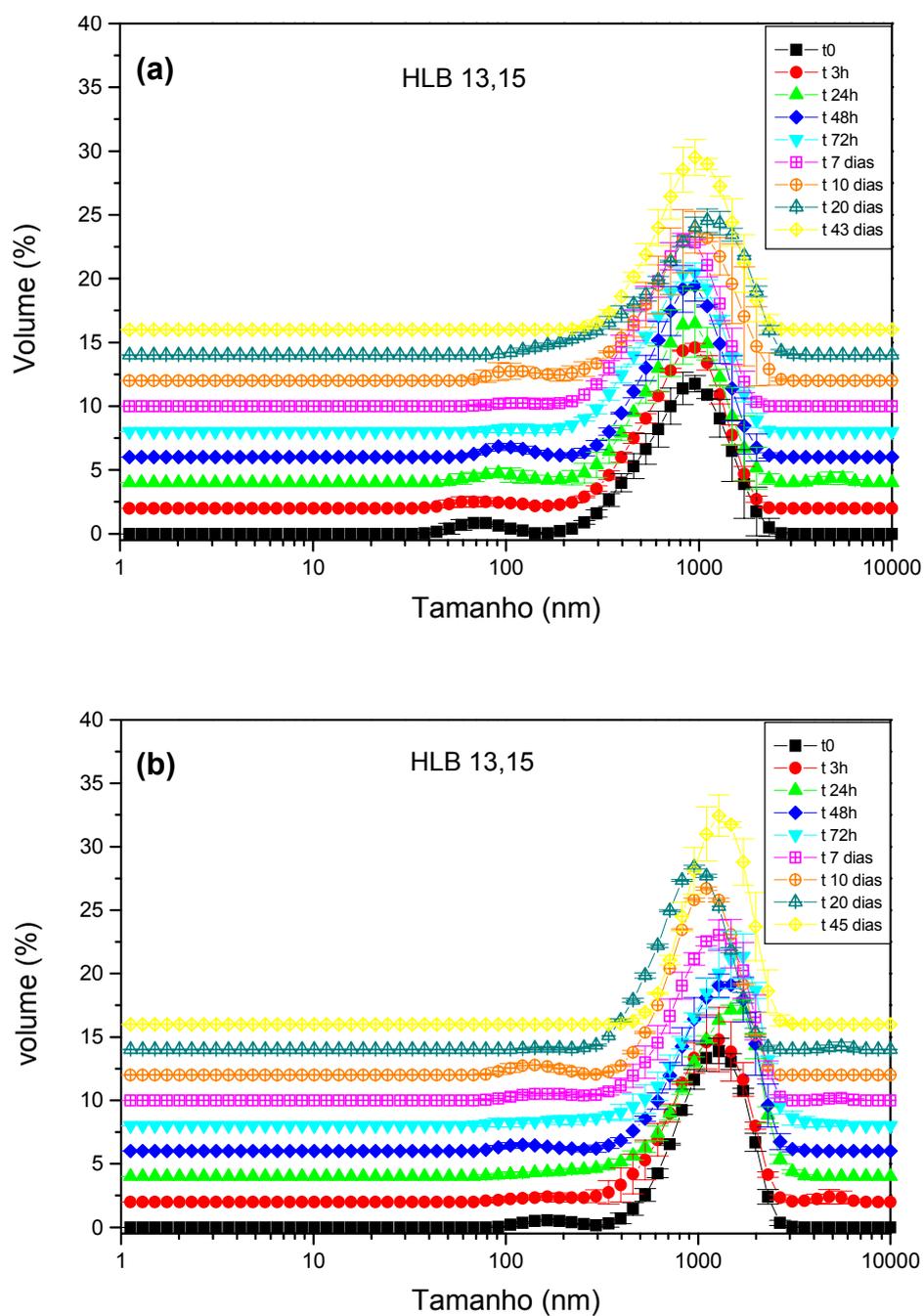


Figura 71. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L20, de HLB 13,15, a 30% m/m de fase oleosa: (a) 8% e (b) 10% m/m de tensoativo

Nos sistemas contendo 8%*m/m* de mistura de tensoativo, em todos os valores de HLB analisados, as emulsões formadas apresentaram distribuição polidispersa de tamanhos elevados. As misturas com HLB 10,15 e 10,90, apresentaram um maior volume de tamanho de partículas dispersas compreendidas na faixa entre 100 e 300nm, devido à maior presença do tensoativo mais hidrófobo (Unitol L20). Neste caso, o sistema parece estar mais heterogêneo, e com isso, poderiam ser formadas inicialmente partículas de menores tamanhos.

Por outro lado, para as misturas de HLB 11,65, 12,40 e 13,15, as emulsões formadas apresentaram uma maior porcentagem volumétrica de partículas dispersas situadas em torno de 800nm, além de um pequeno volume em 100nm, sendo o volume de partículas significativamente maior em torno de 100nm quando foi utilizada a mistura com valor de HLB 12,40. Neste caso, as micelas mistas são predominantes nestes sistemas, causando uma maior estabilidade das emulsões formadas.

As emulsões formadas em presença de 10%*m/m* de mistura de tensoativo apresentaram, de um modo geral, uma grande distribuição de tamanho de gotas na faixa de 1000nm, em todos os valores de HLB analisados.

Em resumo, foram construídas 5 Tabelas (Tabelas 19 a 23), contendo a faixa de tamanho e a estabilidade nos tempos inicial (logo após seu preparo) e final, antes de ocorrer a separação de fases do sistema, para cada mistura Unitol L100/Unitol L20 com diferentes valores de HLB: 10,15, 10,90, 11,65, 12,40 e 13,15, respectivamente.

A partir dos resultados obtidos na preparação das emulsões contendo mistura de tensoativos Unitol L100/Unitol L20, a estabilidade e a distribuição no tamanho das partículas dispersas nestes sistemas, de uma forma geral, apresentam-se dependentes da concentração de fase oleosa utilizada: as emulsões preparadas com 14%*m/m* de fase oleosa são as que apresentam menores tamanho de gotas de fase dispersa, quando comparados aos resultados obtidos em presença de 20 e 30%*m/m* de fase oleosa.

Tabela 19. Estabilidade das emulsões formadas com mistura de tensoativo Unitol L100/Unitol L20, valor de HLB 10,15

| Tensoativo (%m) | Fase oleosa (%m) | Mistura Unitol L100/Unitol L20 (HLB= 10,15) |                             |                             |                             |
|-----------------|------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                 |                  | Faixa de tamanho inicial (nm)               | Estabilidade <sup>(a)</sup> | Faixa de tamanho final (nm) | Estabilidade <sup>(b)</sup> |
| 8               | 14               | 10-50                                       | 2 horas                     | 200-1100                    | 4 dias                      |
|                 | 20               | 10-50 e 60-700                              | 3 horas                     | 60-800                      | 72 horas                    |
|                 | 30               | 100-400                                     | 24 horas                    | 40-1100                     | 36 dias                     |
| 10              | 14               | 10-50 e 100-600                             | 3 horas                     | 400-1100                    | 4 dias                      |
|                 | 20               | 10-50 e 100-600                             | 3 horas                     | 400-1100                    | 4 dias                      |
|                 | 30               | 500-1200                                    | 37 dias                     | 500-1200                    | 37 dias                     |

(a) Estabilidade das emulsões na faixa de tamanho inicial;

(b) Estabilidade das emulsões na faixa de tamanho final, ou seja, logo antes da separação de fases

Tabela 20. Estabilidade das emulsões formadas com mistura de tensoativo Unitol L100/Unitol L20, valor de HLB 10,90

| Tensoativo (%m) | Fase oleosa (%m) | Mistura Unitol L100/Unitol L20 (HLB= 10,90) |                             |                             |                             |
|-----------------|------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                 |                  | Faixa de tamanho inicial (nm)               | Estabilidade <sup>(a)</sup> | Faixa de tamanho final (nm) | Estabilidade <sup>(b)</sup> |
| 8               | 14               | 10-50                                       | 24 horas                    | 200-1100                    | 15 dias                     |
|                 | 20               | 10-40 e 40-500                              | 9 dias                      | 50-400                      | 9 dias                      |
|                 | 30               | 100-600                                     | 24 horas                    | 400-1100                    | 36 dias                     |
| 10              | 14               | 10-40                                       | 3 horas                     | 400-1100                    | 21 dias                     |
|                 | 20               | 10-40                                       | 24 horas                    | 70-500                      | 10 dias                     |
|                 | 30               | 700-1300                                    | 37 dias                     | 700-1300                    | 37 dias                     |

(a) Estabilidade das emulsões na faixa de tamanho inicial;

(b) Estabilidade das emulsões na faixa de tamanho final, ou seja, logo antes da separação de fases

Tabela 21. Estabilidade das emulsões formadas com mistura de tensoativo Unitol L100/Unitol L20, valor de HLB 11,65

| Tensoativo (%m) | Fase oleosa (%m) | Mistura Unitol L100/Unitol L20 (HLB= 11,65) |                             |                             |                             |
|-----------------|------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                 |                  | Faixa de tamanho inicial (nm)               | Estabilidade <sup>(a)</sup> | Faixa de tamanho final (nm) | Estabilidade <sup>(b)</sup> |
| 8               | 14               | 10-40                                       | 6 dias                      | 100-500                     | 43 dias                     |
|                 | 20               | 10-20                                       | 72 horas                    | 200-1000                    | 31 dias                     |
|                 | 30               | 70-200 e 300-1100                           | 20 dias                     | 300-1300 e 1300-1700        | 43 dias                     |
| 10              | 14               | 10-40                                       | 48 horas                    | 200-800                     | 45 dias                     |
|                 | 20               | 10-40                                       | 6 dias                      | 300-900                     | 31 dias                     |
|                 | 30               | 70-300 e 300-1100                           | 19 dias                     | 600-1200                    | 45 dias                     |

(a) Estabilidade das emulsões na faixa de tamanho inicial;

(b) Estabilidade das emulsões na faixa de tamanho final, ou seja, logo antes da separação de fases

Tabela 22. Estabilidade das emulsões formadas com mistura de tensoativo Unitol L100/Unitol L20, valor de HLB 12,40

| Tensoativo (%m) | Fase oleosa (%m) | Mistura Unitol L100/Unitol L20 (HLB= 12,40) |                             |                             |                             |
|-----------------|------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                 |                  | Faixa de tamanho inicial (nm)               | Estabilidade <sup>(a)</sup> | Faixa de tamanho final (nm) | Estabilidade <sup>(b)</sup> |
| 8               | 14               | 10-40                                       | 19 dias                     | 40-300                      | 51 dias                     |
|                 | 20               | 10-40                                       | 20 dias                     | 200-1000                    | 36 dias                     |
|                 | 30               | 60-200 e 200-1000                           | 72 horas                    | 400-1100                    | 43 dias                     |
| 10              | 14               | 10-30                                       | 9 dias                      | 200-700                     | 56 dias                     |
|                 | 20               | 10-40                                       | 19 dias                     | 300-900                     | 40 dias                     |
|                 | 30               | 60-200 e 200-1100                           | 10 dias                     | 500-1200                    | 45 dias                     |

(a) Estabilidade das emulsões na faixa de tamanho inicial;

(b) Estabilidade das emulsões na faixa de tamanho final, ou seja, logo antes da separação de fases

Tabela 23. Estabilidade das emulsões formadas com mistura de tensoativo Unitol L100/Unitol L20, valor de HLB 13,15

| Tensoativo (%m) | Fase oleosa (%m) | Mistura Unitol L100/Unitol L20 (HLB= 13,15) |                             |                             |                             |
|-----------------|------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                 |                  | Faixa de tamanho inicial (nm)               | Estabilidade <sup>(a)</sup> | Faixa de tamanho final (nm) | Estabilidade <sup>(b)</sup> |
| 8               | 14               | 10-50                                       | 9 dias                      | 200-1100                    | 40 dias                     |
|                 | 20               | 10-40                                       | 6 dias                      | 400-1100                    | 33 dias                     |
|                 | 30               | 60-200 e 200-1100                           | 10 dias                     | 200-1200                    | 43 dias                     |
| 10              | 14               | 10-30                                       | 24 horas                    | 400-1100                    | 36 dias                     |
|                 | 20               | 10-30                                       | 72 horas                    | 200-900                     | 32 dias                     |
|                 | 30               | 100-300 e 500-1200                          | 45 dias                     | 100-300 e 500-1200          | 45 dias                     |

(a) Estabilidade das emulsões na faixa de tamanho inicial;

(b) Estabilidade das emulsões na faixa de tamanho final, ou seja, logo antes da separação de fases

#### 5.5.2.2. Emulsões o/a preparadas utilizando mistura Unitol L100/Unitol L60

Como mostrado no item 5.5.1 as nanoemulsões formadas em presença do tensoativo puro Unitol L60 com 14%*m/m* de óleo, apresentaram distribuição de tamanhos de gotas reduzida, contudo, devido à temperatura na qual este tensoativo apresenta separação de fases ser muito próxima à temperatura ambiente (~28°C), estas nanoemulsões apresentaram uma desestabilização incomum do sistema.

Por este motivo, foram preparadas emulsões óleo de laranja/água a 14%*m/m* contendo misturas de tensoativo Unitol L100/Unitol L60 nas concentrações de 8 e 10%*m/m*. O objetivo da presença do tensoativo Unitol L100 era promover o aumento da temperatura de turvação do sistema e, conseqüentemente, uma maior estabilidade das emulsões formadas, devido ao maior teor de unidades EO presente em sua estrutura.

As Figuras 72, 73 e 74 mostram os resultados obtidos para as emulsões formadas pelas misturas Unitol L100/Unitol L60 nos valores de HLB: 11,65, 12,40 e 13,15.

Analisando-se os resultados obtidos, a distribuição de tamanhos de gotas e a estabilidade das emulsões obtidas nas diferentes concentrações de misturas de tensoativos utilizadas não apresentaram mudanças significativas, quando a concentração foi variada de 8 para 10%*m/m*.

De uma forma geral, todos os sistemas contendo misturas de Unitol L100/Unitol L60 nos diferentes valores de HLB e concentrações de tensoativo apresentaram estabilidade em torno de 19 e 20 dias.

A presença do tensoativo Unitol L100 nestas emulsões (Figura 71, 72 e 73), usado com o intuito de aumentar a temperatura de turvação dos sistemas formados em presença do tensoativo Unitol L60 (Tabela 9) e, conseqüentemente, melhorar a estabilidade das nanoemulsões, não promoveu a formação de emulsões com tamanhos de gotas reduzidos e com maior estabilidade (Figura 50). Apesar da boa estabilidade apresentada pelos sistemas contendo a mistura de tensoativo Unitol L100/Unitol L60, no valor de HLB 11,65 (Figura 71), estes sistemas são mais polidispersos do que aqueles formados com o tensoativo Unitol L60 puro.

Os melhores resultados, os quais se apresentaram mais semelhantes àqueles obtidos na Figura 50, foram observados nos sistemas contendo mistura de tensoativo Unitol L100/Unitol L60 no valor de HLB 12,40 (Figura 72). Entretanto, o aumento do tamanho das gotas de óleo dispersas ocorreu após 7 dias e a desestabilização das emulsões em 20 dias.

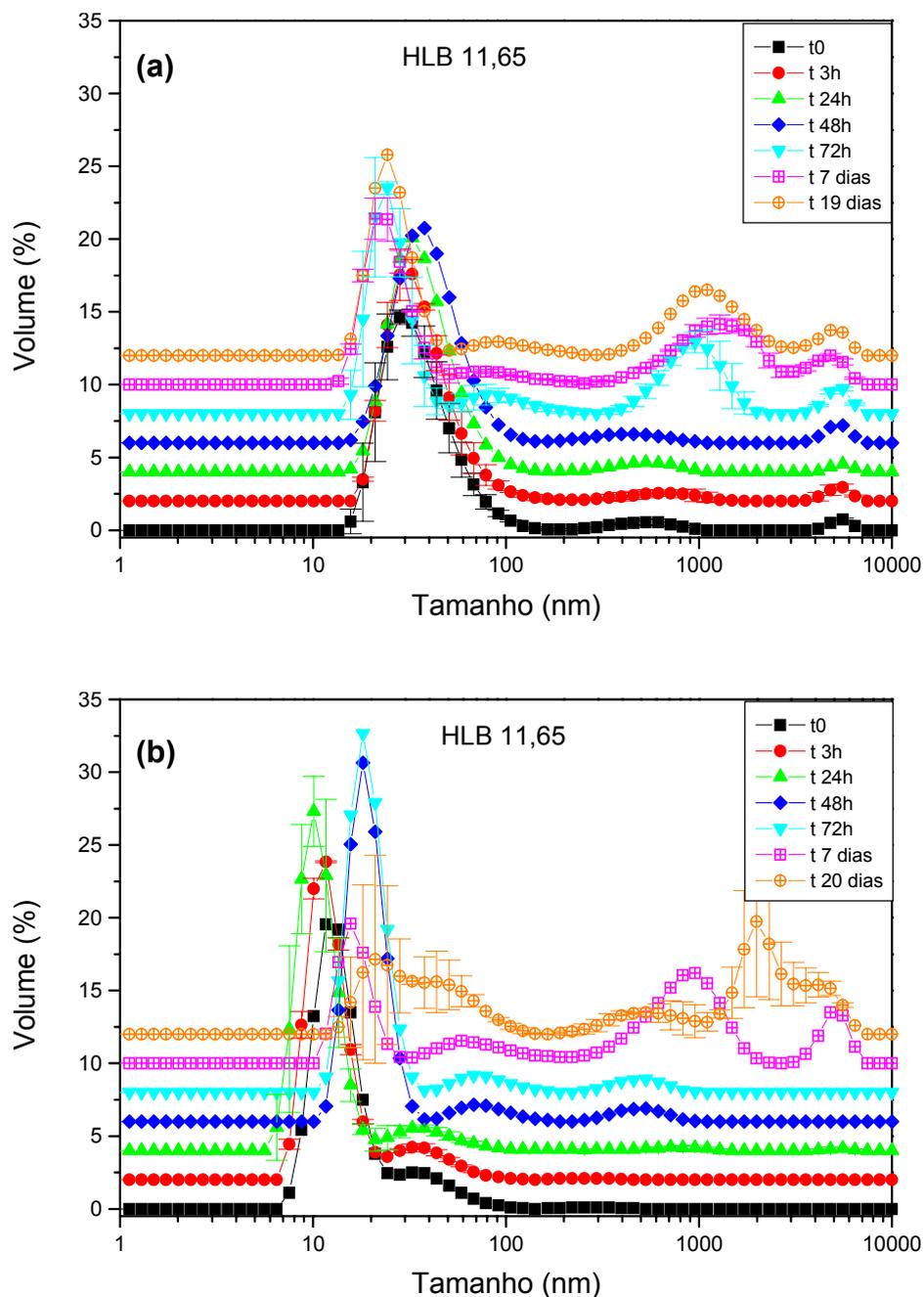


Figura 71. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L60, de HLB 11,65, a 14% m/m de fase oleosa: (a) 8% e (b) 10% m/m de tensoativo

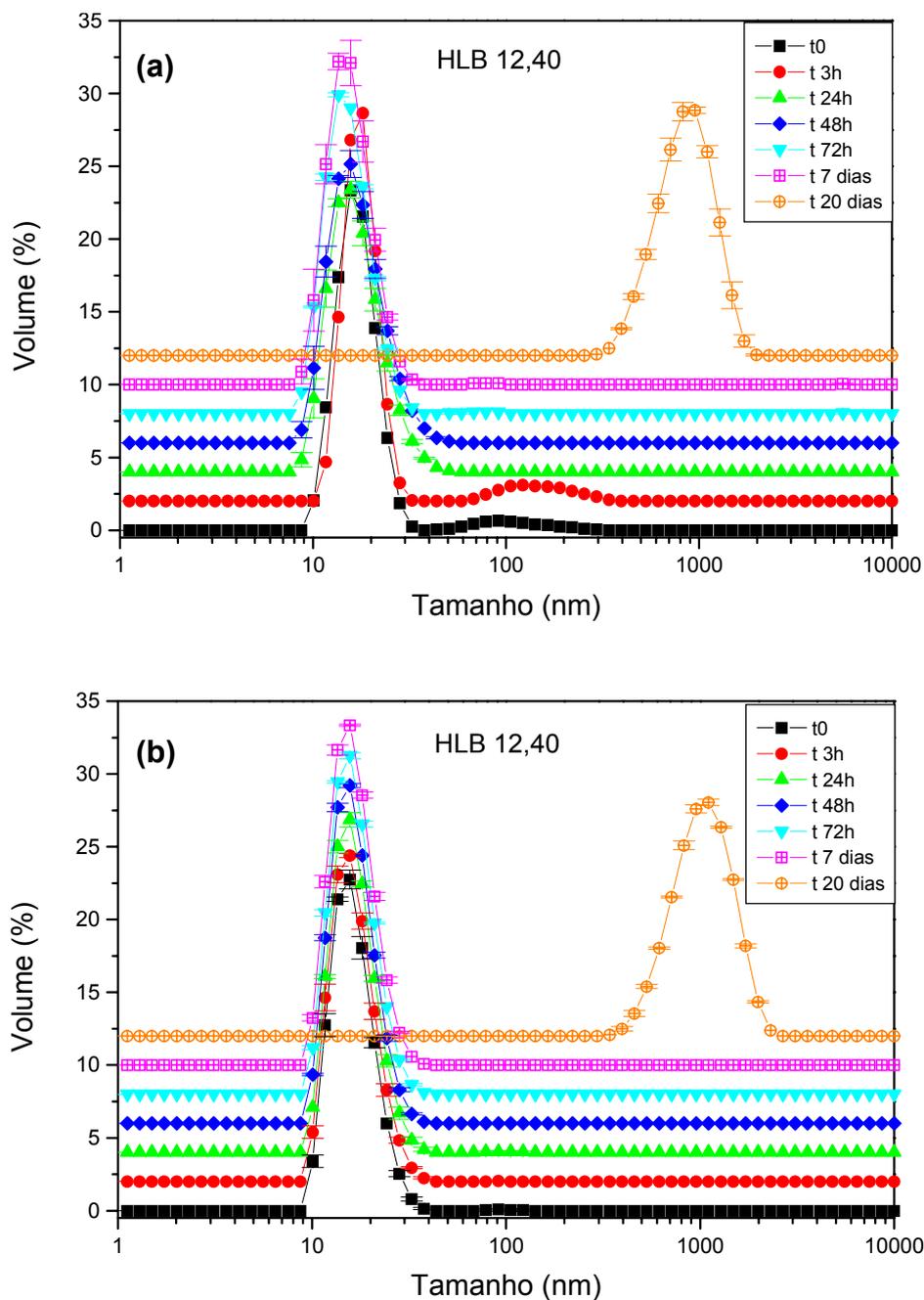


Figura 72. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L60, de HLB 12,40, a 14% m/m de fase oleosa: (a) 8% e (b) 10% m/m de tensoativo

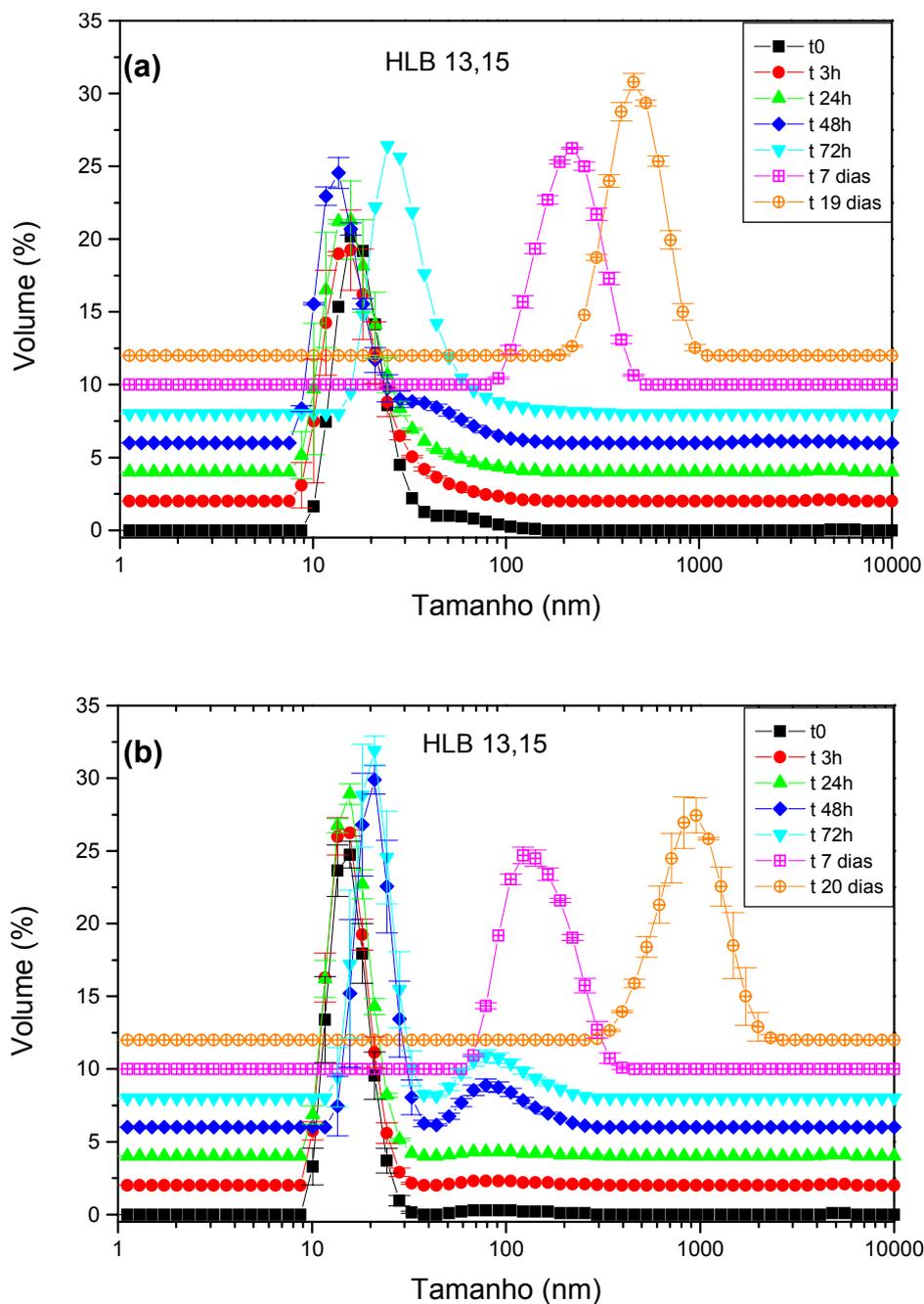


Figura 73. Distribuição do tamanho das partículas das emulsões óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo, utilizando-se misturas dos tensoativos Unitol L100/Unitol L60, de HLB 13,15, a 14% m/m de fase oleosa: (a) 8% e (b) 10% m/m de tensoativo

As Tabelas 24 a 26 mostram a distribuição do tamanho das gotas dispersas, bem como a estabilidade das emulsões formadas em presença da mistura Unitol L100/Unitol L60 no tempo inicial e antes de ocorrer a separação de fases do sistema (tempo final), com os valores de HLB de 11,65, 12,40 e 13,15, respectivamente.

A partir destes resultados pode-se concluir que a distribuição dos tamanhos das gotas e a estabilidade das nanoemulsões formadas foram comprometidas pela presença do tensoativo Unitol L100.

Tabela 24. Estabilidade das emulsões formadas com a mistura de tensoativos Unitol L100/Unitol L60 com valor de HLB 11,65

| Tensoativo (%m) | Fase oleosa (%m) | Mistura Unitol L100/Unitol L60 (HLB= 11,65) |                             |                             |                             |
|-----------------|------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                 |                  | Faixa de tamanho inicial (nm)               | Estabilidade <sup>(a)</sup> | Faixa de tamanho final (nm) | Estabilidade <sup>(b)</sup> |
| 8               | 14               | 20-100                                      | 48 horas                    | 20-40 e 500-1100            | 19 dias                     |
| 10              | 14               | 10-70                                       | 72 horas                    | 500-1100 e 1200-2000        | 20 dias                     |

(a) Estabilidade das emulsões na faixa de tamanho inicial;

(b) Estabilidade das emulsões na faixa de tamanho final, ou seja, logo antes da separação de fases

Tabela 25. Estabilidade das emulsões formadas com a mistura de tensoativos Unitol L100/Unitol L60 com valor de HLB 12,40

| Tensoativo (%m) | Fase oleosa (%m) | Mistura Unitol L100/Unitol L60 (HLB= 12,40) |                             |                             |                             |
|-----------------|------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                 |                  | Faixa de tamanho inicial (nm)               | Estabilidade <sup>(a)</sup> | Faixa de tamanho final (nm) | Estabilidade <sup>(b)</sup> |
| 8               | 14               | 10-40                                       | 19 dias                     | 300-1100                    | 20 dias                     |
| 10              | 14               | 10-40                                       | 19 dias                     | 400-1100                    | 20 dias                     |

(a) Estabilidade das emulsões na faixa de tamanho inicial;

(b) Estabilidade das emulsões na faixa de tamanho final, ou seja, logo antes da separação de fases

Tabela 26. Estabilidade das emulsões formadas com a mistura de tensoativos Unitol L100/Unitol L60 com valor de HLB 13,15

| Tensoativo (%m) | Fase oleosa (%m) | Mistura Unitol L100/Unitol L60 (HLB= 13,15) |                             |                             |                             |
|-----------------|------------------|---|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                 |                  | Faixa de tamanho inicial (nm)               | Estabilidade <sup>(a)</sup> | Faixa de tamanho final (nm) | Estabilidade <sup>(b)</sup> |
| 8               | 14               | 10-70                                       | 72 horas                    | 200-1000                    | 19 dias                     |
| 10              | 14               | 10-30                                       | 24 horas                    | 400-1100                    | 20 dias                     |

(a) Estabilidade das emulsões na faixa de tamanho inicial;

(b) Estabilidade das emulsões na faixa de tamanho final, ou seja, logo antes da separação de fases

A Figura 74 mostra a aparência das nanoemulsões formadas nos diferentes valores de HLB. Pode-se observar que as nanoemulsão com distribuição de tamanho de gotas de óleo mais homogênea, a qual foi preparada na mistura de HLB 12,40, foi a que apresentou-se mais translúcida.



Figura 74. Foto das nanoemulsões óleo de laranja/água contendo 10% de mistura de tensoativo Unitol L100/Unitol L60 em 14%*m/m* de fase oleosa

## 5.6. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DAS NANOEMULSÕES EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE ARMAZENAMENTO

A fim de avaliar a influência da temperatura de armazenamento na estabilidade das nanoemulsões formadas, foram selecionadas algumas nanoemulsões que apresentaram valores de TIF baixos, e que conseqüentemente a sua temperatura ótima de armazenamento (20 a 35°C abaixo da TIF) não se enquadravam na faixa de temperatura citada pela literatura, quando deixadas à temperatura ambiente. Assim as emulsões óleo de laranja/água foram preparadas em presença do tensoativo Unitol L60, a 8%*m/m*, contendo 14%*m/m* de óleo de laranja e, também, 10%*m/m* de tensoativo e 20%*m/m* de óleo de laranja, os quais foram armazenados na geladeira, à temperatura de ~ 10°C.

As Figuras 75 e 76 mostram as curvas de distribuição do tamanho de gotas dispersas em função do tempo de preparo para estes sistemas.

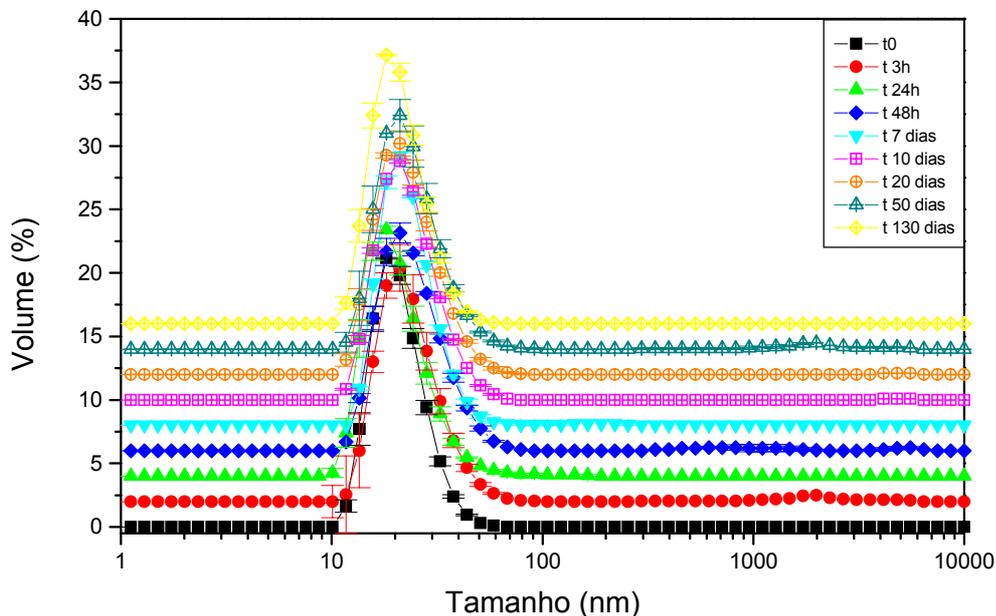


Figura 75. Distribuição do tamanho das partículas da emulsão óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo, utilizando-se 8%*m/m* de tensoativo Unitol L60 a 14% *m/m* de fase oleosa.

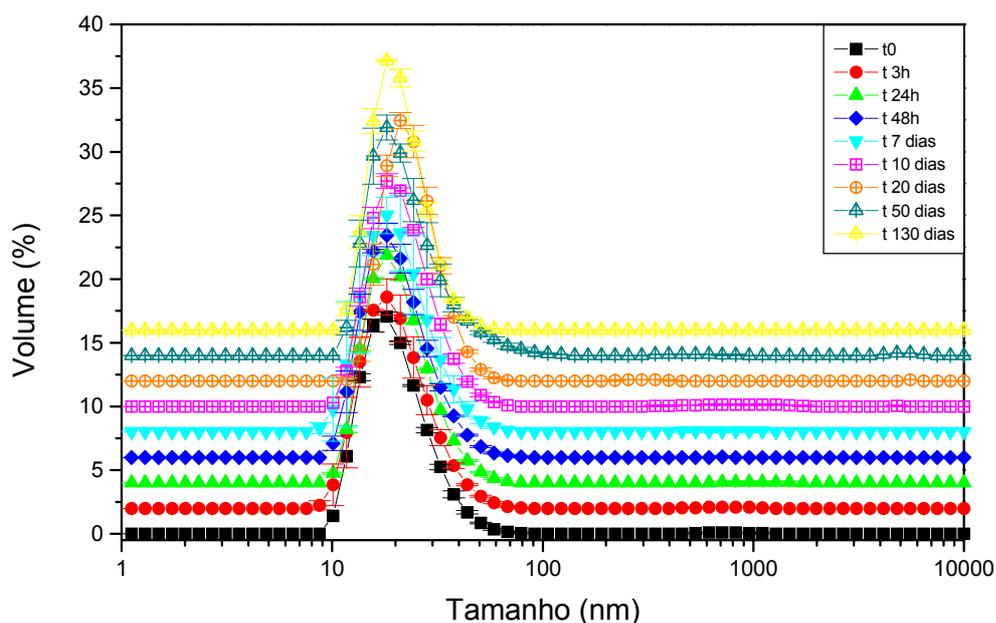


Figura 76. Distribuição do tamanho das partículas da emulsão óleo de laranja/água, em função do tempo de preparo, utilizando-se 10%*m/m* de tensoativo Unitol L60 a 20% *m/m* de fase oleosa.

A partir destes resultados pode-se observar a formação de nanoemulsões com tamanho de gotas dispersas monomodal com única faixa de tamanho de partículas, compreendida entre 10 e 60nm, as quais apresentaram elevada estabilidade. Os gráficos são mostrados até o tempo de 130 dias, porém estes sistemas ainda se apresentam translúcidos, não indicando que irão perder sua estabilidade.

Os resultados confirmam o que foi sugerido anteriormente para as emulsões preparadas com o tensoativo Unitol L60 puro (Figura 50a e Figura 52b): a temperatura de turvação baixa deste tensoativo em solução aquosa e, também sua TIF, tem uma forte influência na desestabilização das emulsões.

## 5.7. AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DAS NANOEMULSÕES NA LIMPEZA DE AREIA CONTAMINADA POR PETRÓLEO

A contaminação dos solos, por compostos orgânicos põe em risco a qualidade dos 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[86].

Nos últimos anos, diversas técnicas têm sido empregadas na remediação de solos contaminados, dentre elas pode-se destacar a utilização de tensoativos através dos quais, a solubilização das partículas hidrofóbicas do contaminante no interior das suas micelas formadas, promove a formação de uma monocamada na interface água-óleo e, conseqüente, redução da tensão interfacial e extração do contaminante.

A utilização de microemulsões também vem sendo estudada para este tipo de tratamento com elevada eficiência. Contudo, uma diferença importante entre a lavagem do solo com solução de tensoativo e microemulsão é a solubilidade adicional do contaminante na fase oleosa da microemulsão. [86]

Nesta Dissertação, o emprego de nanoemulsões foi testado de forma preliminar na remoção de contaminantes de um sistema particulado (areia). O processo físico-químico que deve ocorrer na limpeza da areia contaminada utilizando as nanoemulsões é o mesmo observado para as microemulsões: a solubilização do óleo contaminante pelas gotículas de óleo de laranja presentes nas micelas dispersas nestes sistemas.

A fim de avaliar a aplicação de nanoemulsões na limpeza de areia contaminada com petróleo foram testadas, para fins de comparação, três diferentes tipos de nanoemulsões, variando-se a concentração de fase oleosa e o volume de emulsão utilizada.

Com base nos resultados obtidos anteriormente, foram selecionadas as nanoemulsões formadas em presença do tensoativo Unitol L60, as quais apresentaram o menor tamanho de partículas e a maior estabilidade para as diferentes concentrações de fase oleosa utilizada. São eles: emulsões de tensoativo Unitol L60, na concentração de 8%*m/m* e 14%*m/m* de óleo de laranja e 10%*m/m* de tensoativo e concentrações de 20 e 30%*m/m* de óleo de laranja.

Para a obtenção do teor de óleo removido pela nanoemulsão, análises semi-quantitativas em espectrofluorímetro foram realizadas. Inicialmente, foi construída uma curva de calibração de intensidade de absorção em função da concentração de petróleo neste equipamento. Para cada concentração foi obtido um espectro, os quais são mostrados na Figura 77. A partir desses espectros a curva de calibração (Figura 78) foi construída com os valores de intensidade de absorção lidos no comprimento de onda de 440 nm.

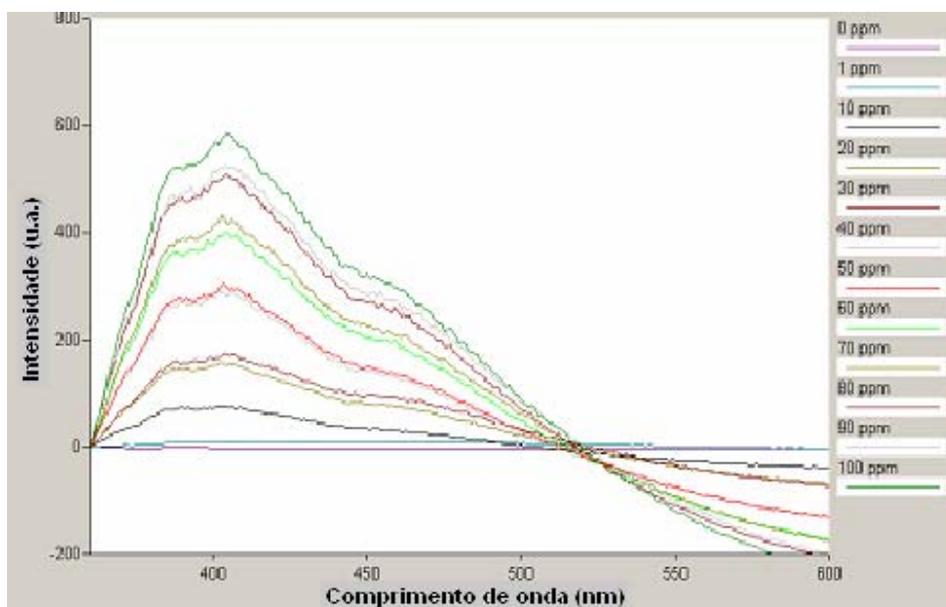


Figura 77. Espectro de emissão de fluorescência do óleo contaminante em tolueno

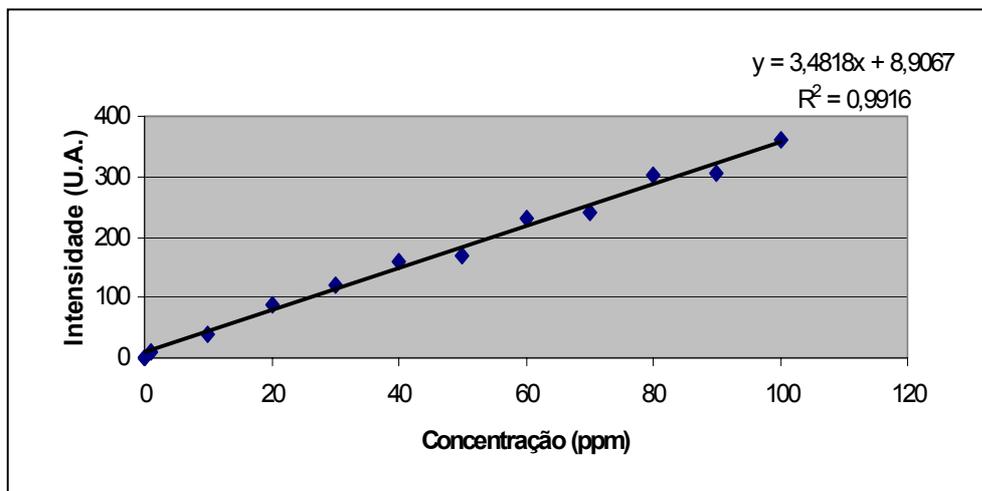


Figura 78. Curva de calibração do óleo contaminante diluído em tolueno (440nm)

Para realização destes testes foram preparadas 100mL de cada tipo de nanoemulsão, as quais foram caracterizadas inicialmente quanto à distribuição dos tamanhos de gotas dispersas, bem como a sua estabilidade, a fim de se confirmar os resultados já obtidos anteriormente.

A Figura 79 mostra a curva de distribuição de tamanhos de gotas dispersas em função do tempo para um dos sistemas utilizados (contendo 8% de tensoativo Unitol L60 em 14% m/m de óleo de laranja).

Os resultados mostram curvas semelhantes àquelas obtidas quando este mesmo sistema foi preparado em 10mL (Figura 50a), indicando que é possível a formação de nanoemulsões pelo método de TIF em maiores volumes de nanoemulsões, porém com uma pequena redução de sua estabilidade. Sendo assim, ainda é necessária uma adequação de metodologia para obtenção de nanoemulsões com volume maior pelo método da TIF. O comportamento dos outros dois sistemas utilizados foi semelhante: houve uma redução na estabilidade, porém o tamanho de partículas se manteve dentro da mesma faixa de distribuição de tamanhos.

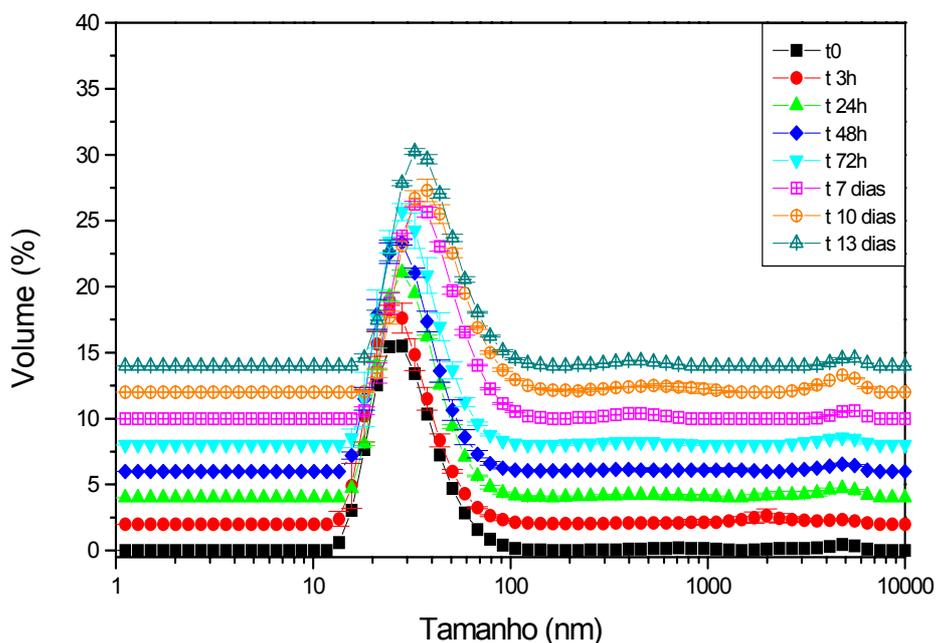


Figura 79. Distribuição do tamanho de gotas dispersas para o sistema contendo 8% de tensoativo Unitol L60 em 14% de óleo de laranja.

A areia foi contaminada com o petróleo, segundo a metodologia já descrita no item 4.3.9.1, e então, iniciou-se o processo de tratamento deste substrato em banho shaker com os três tipos de nanoemulsões preparadas. Na Figura 80 é mostrado o aspecto dos sistemas após a retirada do banho ao final do tratamento com dois tipos de nanoemulsões: contendo 8%*m/m* de tensoativo e 14%*m/m* de óleo de laranja e 10%*m/m* de tensoativo e 30%*m/m* de óleo de laranja, que são, respectivamente, o mínimo e o máximo de concentração de fase oleosa utilizada. Estes sistemas apresentam três fases: a areia no fundo do frasco, seguida da nanoemulsão contendo óleo removido e a terceira fase sobrenadante de nanoemulsão contendo um menor teor de óleo. Pode ser observado que o sistema que contém o maior volume de óleo de laranja foi o que parece ter removido um maior teor de óleo contaminante.



Figura 80. Aspecto dos sistemas de limpeza contendo a areia contaminada após o final do teste: (a) 10%*m/m* de tensoativo Unitol L60 e 30%*m/m* de óleo de laranja; (b) 8%*m/m* de tensoativo Unitol L60 e 14%*m/m* de óleo de laranja

### 5.7.1. Processo de extração do óleo contaminante

O processo de extração do petróleo contaminante do sistema de limpeza teve limitações, visto que foram formadas emulsões estáveis, principalmente após a adição do solvente extrator (tolueno). Essa extração foi realizada adicionando-se água, tolueno, etanol e cloreto de sódio ao sistema contendo o óleo carregado, conforme descrito no item 4.3.9.3. Essas emulsões tornavam-se mais estáveis à medida que foram utilizadas nanoemulsões com mais altos teores de fase oleosa (óleo de laranja). Portanto, a relação da quantidade dos reagentes adicionados na etapa da separação do óleo e, conseqüente quebra da emulsão formada, foi proporcional à quantidade de nanoemulsão utilizada e também às diferentes concentrações de fase oleosa presente.

A eficiência de remoção do petróleo da areia foi calculada a partir da extração deste óleo carregado pelos sistemas de limpeza utilizados.

A partir da curva de calibração construída foi determinada a Equação 11, a qual relaciona a intensidade de absorção em 440nm com a concentração de óleo contaminante. Sendo assim, pode-se obter a concentração do óleo contaminante extraído pelo sistema de limpeza.

$$\text{Abs} = 3,4818 C_{\text{oe}} + 8,9067 \quad (\text{Equação 11})$$

Abs=Intensidade de absorção

$C_{\text{oe}}$ = Concentração de óleo extraído (mg/L)

A concentração de óleo contaminante extraído foi obtida para 1mL de tolueno (ou seja, o volume de solvente utilizado na preparação das soluções para construção da curva de calibração). Para a determinação da massa de óleo contaminante (em gramas) pelos diferentes sistemas de limpeza utilizados, foram realizados os cálculos mostrados a seguir:

$$C_{\text{oe}}, \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{V_{\text{oe}} \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times V_{\text{Te}}, \text{ mL} \times \frac{1}{1000} \text{ g} \quad (\text{Equação 12})$$

Onde o  $V_{\text{oe}}$  utilizado foi de 1 mL.

A Tabela 27 mostra a concentração de óleo extraída juntamente com o volume e tolueno utilizado na extração e a intensidade de absorção para cada tipo de sistema de limpeza.

Tabela 27. Concentração de óleo extraída para cada tipo de sistema de limpeza.

| <b>Tipo de sistema de limpeza</b>        | <b>Quantidade de sistema de limpeza (mL)</b> | <b>Intensidade de Absorção</b> | <b>Volume de tolueno (<math>V_{Te}</math>, mL)</b> | <b>Concentração de óleo extraída (<math>C_{oe}</math>, g/mL)</b> |
|--|--|--------------------------------|--|--|
| Nanoemulsão L60 8%/ 14% óleo de laranja  | 15   | 463,1307                       | 6  | 0,7827   |
|  | 30   | 331,8911                       | 12   | 1,1072   |
|  | 45   | 224,3779                       | 18   | 1,1136   |
| Nanoemulsão L60 10%/ 20% óleo de laranja | 15   | 404,778                        | 9  | 0,9743   |
|  | 30   | 247,436                        | 17   | 1,1722   |
|  | 45   | 186,290                        | 26   | 1,3093   |
| Nanoemulsão L60 10%/ 30% óleo de laranja | 15   | 283,978                        | 13   | 1,0159   |
|  | 30   | 173,494                        | 26   | 1,2153   |
|  | 45   | 129,422                        | 38   | 1,3350   |

A Figura 81 mostra o aspecto da areia antes da contaminação, após a contaminação com petróleo e após o tratamento com o sistema de limpeza. Nesta foto é mostrado que a areia, mesmo após o tratamento, ainda apresenta um certo teor de óleo contaminante.

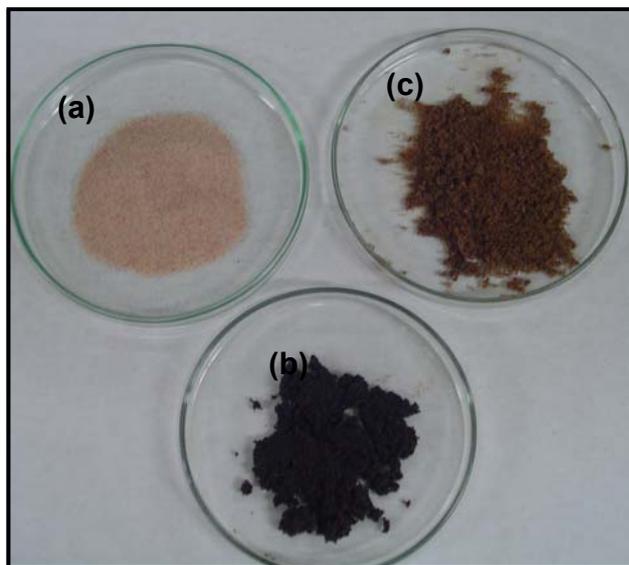


Figura 81. Foto da areia antes da contaminação(a); após a contaminação com petróleo(b) e após o tratamento com o sistema de limpeza(c)

### 5.7.2. Análise da eficiência dos sistemas de limpeza

A eficiência (%) das emulsões na limpeza da areia contaminada com petróleo foi determinada de acordo com a Equação 13.

$$Ef (\%) = \frac{mf}{mi} \times 100 \quad (\text{Equação 13})$$

Onde,  $Ef$  = Eficiência de óleo extraído;

$mi$  = Massa de óleo contaminante inicial;

$mf$  = Massa de óleo extraída.

Os resultados de eficiência das emulsões na limpeza da areia estão mostrados na Figura 82.

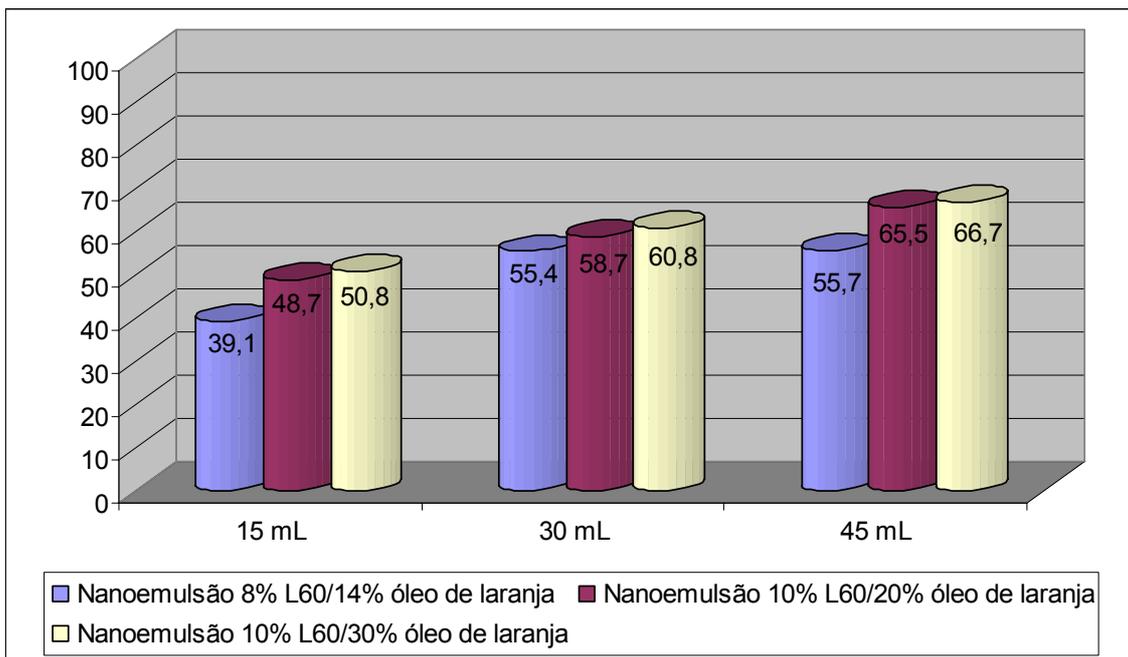


Figura 82. Eficiência da limpeza da areia contaminada com petróleo para os diferentes sistemas utilizados

Os resultados mostram que os maiores valores de eficiência foram obtidos para as nanoemulsões que apresentaram maiores concentrações de fase oleosa (20 e 30%*m/m*), independente da quantidade da emulsão de limpeza utilizada. Portanto, quanto maior a concentração de óleo de laranja utilizada no preparo da emulsão de limpeza, maior a solubilidade do contaminante na fase oleosa da nanoemulsão, resultando em maiores valores de eficiência.

Contudo, as nanoemulsões preparadas com 30%*m/m* de óleo de laranja não apresentaram valores de eficiência significativamente maiores do que aqueles obtidos para as nanoemulsões formadas em presença de 20%*m/m* de óleo de laranja. Esse resultado pode ser devido a dois fatores: 1) a nanoemulsão formada com 30%*m/m* de óleo de laranja apresentar distribuição de tamanho de gotas de óleo mais polidispersa e pouca estabilidade, como mostrado no item 5.5.1, além de tamanho de gotas elevado e 2) a solubilização do petróleo está próximo de um limite máximo quando utilizado nanoemulsão formada com 20%*m/m* de óleo de laranja.

Ainda na Figura 82 pode-se observar que há uma dependência da eficiência na limpeza com o volume de nanoemulsão utilizado, já que para todas as nanoemulsões quanto maior este volume, maior sua eficiência. No caso das emulsões contendo 14%*m/m* de óleo de laranja, parece que no volume de 30mL já foi atingido o máximo de sua eficiência.

Além de algumas observações quanto à eficiência de limpeza dos sistemas empregados, estes testes preliminares também serviram para apontar alguns ajustes que devem ser realizados no método de limpeza:

- a preparação em um volume maior das nanoemulsões óleo/água para o emprego no tratamento de sistemas contaminados levou a redução de sua estabilidade. Neste caso, acredita-se que um controle maior na agitação e no resfriamento do sistema até sua TIF possa promover uma melhor distribuição no tamanho das partículas do sistema gerado. Neste trabalho, este resfriamento foi realizado à temperatura ambiente, sem nenhum controle.

- o tempo e a temperatura empregados na lavagem do sistema contaminado devem ser estudados, a fim de se obter uma maior eficiência neste processo. Além disso, como se está empregando um banho shaker, com velocidade controlada, pode-se fazer também um estudo de variação da velocidade de agitação com o mesmo propósito.

- variação do volume de solução de limpeza a fim de se determinar a relação sistema de limpeza/areia contaminada ideal, ou seja, o volume máximo onde não se observa mais um aumento na eficiência de limpeza.

- na extração do óleo do sistema de lavagem por meio do emprego da mistura: tolueno, água, etanol e cloreto de sódio foram observadas perdas da solução de limpeza, principalmente no processo de separação desta mistura do sistema de lavagem.

- o desenvolvimento de um método de extração de óleo residual da areia contaminada seria uma alternativa para tentar minimizar os erros na avaliação da eficiência de limpeza.

## 6. CONCLUSÕES

1- O processo de inversão de fases promovido pela variação da temperatura de sistemas contendo tensoativos não-iônicos etoxilados (TIF) mostrou ser um método capaz de produzir nanoemulsões óleo de laranja/água estáveis, em presença de tensoativos não iônicos à base de éter lauril etoxilados puros e de suas misturas.

2- Para todas as dispersões óleo de laranja/água preparadas, as curvas reológicas obtidas com a variação da temperatura do sistema apresentam dois aumentos nos valores de viscosidade: um deles atribuído ao ponto de turvação e o outro ao fenômeno de inversão de fases da emulsão. Estes processos apresentam inflexões bem definidas, tanto para as dispersões constituídas pelo tensoativo puro quanto pelas misturas.

3- Pela técnica de microcalorimetria foram observadas duas transições endotérmicas, sendo uma de primeira ordem (ponto de turvação), seguido de uma transição de segunda ordem (TIF). Todos os resultados foram concordantes àqueles obtidos pela técnica de reometria. Esta técnica, mesmo nunca antes utilizada para este fim, mostrou ser bastante precisa na determinação da temperatura de inversão de fases de emulsões óleo/água.

4- Os valores de ponto de turvação, determinados no mínimo do pico endotérmico pela técnica de microcalorimetria, são mais bem observados para o tensoativo puro. Para as misturas de tensoativos, esta transição é mais larga e mal definida, estando relacionada à formação de micelas mistas.

5- A estabilidade das emulsões o/a e a distribuição no tamanho das partículas dispersas nestes sistemas, de uma forma geral, se apresentam dependentes da concentração de fase oleosa utilizada: as emulsões preparadas com 14%*m/m* de fase oleosa são as que apresentam menores tamanho de gotas de fase dispersa, quando comparados aos resultados obtidos em presença de 20 e 30%*m/m* de fase oleosa.

6- As nanoemulsões óleo de laranja/água preparadas com tensoativos puros foram mais estáveis em presença de 10%*m/m* de tensoativo Unitol L60, com 20% de fase oleosa (18 dias). A desestabilização destas emulsões ocorre antes mesmo de ser observado um gradativo aumento do tamanho das gotas dispersas em função do tempo, devido à baixa solubilidade do tensoativo em solução aquosa.

7- Nos sistemas com misturas de tensoativos, as nanoemulsões com maior estabilidade foram àquelas produzidas em presença das misturas Unitol L100/ Unitol L20 com maiores valores de HLB: 11,65, 12,40 e 13,15. Mais especificamente, a nanoemulsão mais estável foi àquela produzida com misturas de HLB = 12,40 (19 dias) e esta maior estabilidade deve-se aos mais baixos valores de tensão interfacial pela completa solubilização em micelas mistas do tensoativo mais hidrófobo.

8- A presença do tensoativo Unitol L100 nas emulsões formadas pela mistura de tensoativo Unitol L100/Unitol L60, apesar de ter aumentado a solubilidade do tensoativo mais hidrófobo (Unitol L60), não promoveu a formação de emulsões com maior estabilidade.

9- As nanoemulsões preparadas em presença do Unitol L60 e armazenadas em baixas temperaturas (10°C) apresentaram estabilidade maior do que 130 dias (tempo de medida), confirmando que a temperatura de turvação baixa deste tensoativo em solução aquosa e, também sua TIF, tem uma forte influência na desestabilização das emulsões.

10- As nanoemulsões óleo de laranja/água apresentam boa eficiência como sistemas de limpeza na remediação de areia contaminada com petróleo, sendo a maior eficiência (68%) observada quando utilizado um maior volume de sistema de limpeza (45mL), com maior teor de fase oleosa (30%*m/m*).

## 7- SUGESTÕES

- 1- Utilização de um outro método de obtenção de tensão interfacial, como por exemplo o método da gota pendente.
- 2- Utilização de outros tensoativos não-iônicos do tipo etoxilados na preparação de nanoemulsões, que apresentem faixa de temperatura de armazenamento em torno da temperatura ambiente.
- 3- Preparação de nanoemulsões à base de outros tipos de óleos essenciais e, também vegetais, com a finalidade de avaliar a influência das suas estruturas e de seus valores de HLB na formação e estabilidade de nanoemulsões.
- 4- Adequação da metodologia para obtenção de nanoemulsões com maior volume pelo método da TIF, para que seja possível obter nanoemulsões com boa estabilidade.
- 5- Analisar as dispersões óleo de laranja/água, preparadas com teor de fase oleosa baixo, por meio de microscopia ótica, a fim de se confirmar a formação de emulsões múltiplas.
- 6- Variação das condições da lavagem do sistema contaminado, quanto ao tempo, temperatura e número de ciclos, a fim de aumentar a eficiência do processo.
- 7- Avaliação das nanoemulsões na extração de diferentes tipos de contaminantes, como por exemplo petróleos de diferentes °API, resíduo asfáltico, entre outros, em diferentes sistemas particulados.

## 8- REFERÊNCIAS

- 1- LIU , L.; MATAR, O.K. ; PEREZ DE ORTIZ, E. SUSANA; HEWITT, G.F.  
Experimental investigation of phase inversion in a stirred vessel using LIF. **Chemical Engineering Science**. v. 60, n.1, p.85-94, 2005.
- 2- YEO, Y. L.; MATAR, O. K. ; PEREZ DE ORTIZ, E. SUSANA; HEWITT, G. F.. A description of phase inversion behaviour in agitated liquid–liquid dispersions under the influence of the Marangoni effect. **Chemical Engineering Science**, v.57, n.17, p. 3505-3520, 2002.
- 3- SAJJADI, S. Formation of fine emulsions by emulsification at high viscosity or low interfacial tension; A comparative study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 299, n.1, p.73-78, 2007.
- 4-BOUCHAMA, F. ; AKEN, A. V. ; AUTIN, A. J. E. ; KOPER, G. J. M. ; On the mechanism of catastrophic phase inversion in emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.231, n.1, p.11-17, 2003.
- 5- SILVA, A. L. C. O significado do HLB – Suas vantagens e limitações. Artigo técnico, CO004-04/04. **Oxiten S.A. Indústria e Comércio**
- 6- SALAGER, J.L.; FORGIARINI, A. ; MARQUEZ, L. ; PENA, A. ; PIZZINO, A. ; RODRIGUEZ, M.P. Using emulsion inversion in industrial processes. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 108, p.259-272, 2004.
- 7- FERNANDEZ, P. ; ANDRE, V. ; RIEGER, J. ; KÜUHNLE, A. Nano-emulsion formation by emulsion phase inversion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** v. 251, p. 53–58, 2004.
- 8- MORALES, D.; SOLANS, C. ; GUTIÉRREZ, J. M.; GARCIA-CELMA, M. J. ; OLSSON, U. Oil/Water Droplet Formation by Temperature Change in the Water/ C16E6/Mineral Oil System. **Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids**, v.22, n. 7, p.3014-3020, 2006.

- 9- FORSTER T. ; VON RYBNISKI, W. ; WADLE, A. Influence of microemulsion phases on the preparation of fine-disperse emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.58, p. 119-149, 1995.
- 10- SALAGER, J. L. Emulsiones, Propiedades y Formulacion. **Cuaderno FIRP 231**, 1993.
- 11- IGNÁC CAPEK. Degradation of kinetically-stable o/w emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.107, p. 125–155, 2004.
- 12- KITCHENER, J.A.& MUSSELLWHITE, P. R. The Theory of Stability of Emulsions. **Imperial College of Science and Technology**, London, 1972.
- 13- OUZINEB, K. ; LORD, C. ; LESAUZE, N. ; GRILLAT, C. ; PHILIPPE TANGUY A. ; MCKENNA, T. Homogenisation devices for the production of miniemulsions. **Chem. Eng. Science**, 2005.
- 14- AVENDANO-GOMEZ, J.R.; GROSSIORD, J.L.; CLAUSSE, D. Study of mass transfer in oil-water-oil multiple emulsions by differential scanning calorimetry. **J. Colloid Interface Sci.** v.290, p.533-545, 2005.
- 15- LIU, L.; MATAR, O.K. ; PEREZ DE ORTIZ, E. SUSANA; HEWITT, G.F.. Experimental investigation of phase inversion in a stirred vessel using LIF. **Chemical Engineering Science**. v. 60, n.1, p.85-94, 2005.
- 16-HU, B.; LIU, L.; MATAR, O.K ; ANGELI, P.; HEWITT, G.F.; PEREZ DE ORTIZ, E.S. Investigation of Phase Inversion of Liquid-Liquid Dispersions in Agitated Vessels. **Tsinghua Science & Technology**, v. 11,n. 2, p.202-206, 2006.
- 17- MORALES, D.; SOLANS, C.; GUTIÉRREZ, J. M.; GARCIA-CELMA, M. J.; OLSSON, U. Oil/water droplet formation by temperature change in the water/C<sub>16</sub>E<sub>6</sub>/ mineral oil system. **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**, v.22 n.7, p.3014-3020, 2006.

18- DUCK, W.E.. Emulsion Polymerization. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, vol.5, p. 801, 1986.

19- TADROS, T.F. Surfactants, Industrial Applications. **Encyclopedia of Physical Science and Technology**, vol.10, pp. 462-585, 1987.

20- GRIFFIN, W.C. Classification of surface active agents by HLB. **J. Soc. Cosmet. Chem.** V.5, p. 249, 1954.

21- PORRAS, M.; MARTÍNEZ, A. ; SOLANS, C. ; GONZÁLEZ, C. ; GUTIÉRREZ, J.M. Ceramic particles obtained using W/O nano-emulsions as reaction media. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* v. 270–271, p. 189–194, 2005.

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

23- Oliveira, M.C.K. **Remediação de solos contaminados por compostos orgânicos utilizando-se microemulsão**. Tese de Doutorado.COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2003.

24- SOLANS, C.; IZQUIERDO, P. ; NOLLA, J. ; AZEMAR, N.; GARCIA-CELMA, M.J. Nano-emulsions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science** v.10, p. 102 – 110, 2005.

25- MASON, T.G.; WILKING, J.N.; MELESON, K.; CHANG, C.B.; GRAVES, S.M. Nanoemulsions: formation, structure, and physical properties. **J. Phys.: Condensed Matter** v.18, p.635–666, 2006.

26- MORAES, J.M.; DAVID, H.S.; DELICATO, T.; AZZINI, R.G.; ALVES, P.R. Physicochemical Characterization of Canola Oil/Water nano-Emulsion Obtained by Determination of HLB number and Emulsion Phase Inversion Methods. **Journal of Dispersion Science and Thecnology**. V. 27, p. 109- 115. 2006.

- 27- MARCEL B.J.; MEINDERS; TON; VAN VLIET. The role of interfacial rheological properties on Ostwald ripening in emulsions. **Adv. in Colloid and Inter. Science**, p. 108 –109, 119–126, 2004.
- 28- SOLANS , C. ; IZQUIERDO, P.; NOLLA, J.; AZEMAR, N.; GARCIA-CELMA M.J. Nano-emulsions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. v. 10, p.102 – 110 2005.
- 29-ABSMAIL, B. [et al]. Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability. **Ultrasonics Sonochemistry** v.6, p. 75-83, 1999.
- 30- LIEDTKE, S.; WISSING, S.; MÜ LLER, R.H.; MADER, K. Influence of high pressure homogenisation equipment on nanodispersions characteristics. **Int. Journal of Pharm.** V.196, p. 183–185, 2000.
- 31- PORRAS, M.; SOLANS, C.; GONZÁLEZ, C.; MARTÍNEZ, A.; GUINART, A.; GUTIÉRREZ, J.M.. Studies of formation of W/O nanoemulsions. **Colloids and Surfaces A: Phy. Eng.** v.249, p. 115–118, 2004.
- 32- SADURNÍ, N.; SOLANS, C.; AZEMAR, N.; GARCÍA-CELMA, M. J. Studies on the formation of O/W nano-emulsions, by low-energy emulsification methods, suitable for pharmaceutical applications. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**. v.26, p.438–445, 2005.
- 33- ABISMAIL, B.; CANSELIER, J.P.; WILHELM, A.M.; DELMAS, H.; GOURDON, C. Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability. **Ultrasonics Sonochemistry**. v.6, p.75–83, 1999.
- 34- WEIRONG LIU; DEJUN SUN; CAIFU LI; QIAN LIU; JIAN XU. Formation and stability of paraffin oil-in-water nano-emulsions prepared by the emulsion inversion point method. **Journal of Colloid and Interface Science**. V. 303, p.557-563, 2006.

- 35- TADROS, T.; IZQUIERDO, P.; ESQUENA, J.; SOLANS, C. Formation and stability of nano-emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 108 – 109, p. 303 – 318, 2004.
- 36- IZQUIERDO, P.; FENG, J.; ESQUENA, J.; TADROS, T.; JOSEPH C. DEDEREN, GARCIA M.; AZEMAR, N.; SOLANS, C. The influence of surfactant mixing ratio on nano-emulsion formation by the pit method. **Journal of Colloid and Interface Science**. V. 285, p.388–394, 2005.
- 37- MILLER, D.J.; HENNING, T.; GRUNBEIN, W. Phase inversion of W/O emulsions by adding hydrophilic surfactant - a technique for making cosmetics products. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.183, p.681-688, 2001.
- 38- ANTON, N. ; GAYET, P. ; BENOIT, J.P. ; SAULNIER, P. Nano-emulsions and nanocapsules by the PIT method: An investigation on the role of the temperature cycling on the emulsion phase inversion. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 344, n.1, p.44-52, 2007.
- 39- HERGETH, W.D.; ALIG, I.; LANGE, J.; LOCHMANN, J.R.; SCHERZER, T.; WARTEWIG, S. On the molecular mechanism of clouding in aqueous solution of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-poly(oxyethylene) triblock copolymers. **Makromol.Chem. Macromol.Symp** v. 52, p. 289-297, 1991.
- 40- CLAUDIA R. E. MANSUR; SHEILA P. BARBOZA; GASPAR GONZÁLEZ; ELIZABETE F. LUCAS. Pluronic x Tetronic polyols: study of the properties and performance in the stabilization of emulsions formed in the petroleum industry. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 271, n.1, p. 232-240, 2004.
- 41- Schick M.J. **Nonionic surfactants: Physical chemistry**. New York, cap. 9, 1987.

- 42- FUKUDA, M. The importance of lipophobicity in surfactants: Methods for measuring lipophobicity and its effect on the properties of two types of nonionic surfactant. **Journal of Colloid And Interface Science**, v.289, n.2, p.512-520, 2005.
- 43- SOLANS, C.; IZQUIERDO, P. ; NOLLA, J.; AZEMAR, N.; GARCIA-CELMA, M.J. Nano-emulsions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 10, n. 3-4, p. 102-110, 2005.
- 44- MORALES, D.; GUTIÉRREZ, J. M.; GARCÍA CELMA M. J.; SOLANS, Y. C. A Study of the Relation between Bicontinuous Microemulsions and Oil/Water Nano-emulsion Formation. **Langmuir**, v. 19, p. 7196-7200, 2003.
- 45- IZQUIERDO, P.; FENG, J.; ESQUENA, J.; TADROS, T.F.; DEDEREN, J.C.; GARCIA, M.J.; AZEMAR, N.; SOLANS, C. The influence of surfactant mixing ratio on nano-emulsion formation by the pit method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.285 n.1, p.388-394, 2005.
- 46- IZQUIERDO, P.; ESQUENA, J.; TADROS, TH. F.; DEDEREN, C.; GARCIA, M. J.; AZEMAR, N.; SOLANS, C. Formation and stability of nano-emulsions prepared using the phase inversion temperature method. **Langmuir**, v. 18, p. 26-30, 2002.
47. IZQUIERDO, P.; ESQUENA, J.; TADROS, TH. F.; DEDEREN, C.; GARCIA, M. J.; AZEMAR, N.; SOLANS, C. Phase behavior and nano-emulsion formation by the phase inversion temperature method, **Langmuir**, v. 20, p. 6594–6598, 2004.
- 48- HUNTER, R. J. Thermodynamics of surfaces. **Foundations of Colloid Science** v. 1, Clarendon Press, Oxford, 1986.
- 49- LINSE, P.; MALMSTEN, M. Temperature-dependent micellization in aqueous block copolymer solutions. **Macromolecules** v.25. p. 5434-5439, 2005.
- 50- VIBHOR K. SRIVASTAVA A, GAUTAM KINI B, DEELEEP ROUT. Detergency in spontaneously formed emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science** v. 304, p.214–221, 2006.

51-S. LEHNERT, H.; TARABISHI, H. LEUENBERGER. Investigation of thermal phase inversion in emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** v. 91, p.227-235, 1994 .

52- KUNIEDA, H.; SHINODA, K. Correlation between Critical Solution Phenomena and Ultralow Interfacial Tensions in a Surfactant/Water/Oil System. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, V.55 ,n.6, p.1777-1781, 1982.

53- H. KUNIEDA, H. FUKUI, H. UCHIYAMA, C. SOLANS. Spontaneous formation of highly concentrated w/o emulsions (gel emulsions). **Langmuir**, v. 12, p. 2136, 1996.

54- LEE, J.M.; LIM, K.H. Changes in two-phase emulsion morphology in temperature–amphiphile concentration or fish diagram for ternary amphiphile/oil/water systems. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 290 n.1, p.241-249, 2005.

55- SHER, L.E.; DUAN, X.; JEFERRY, L.. Droplet size and stability of nano-emulsions produced by the temperature phase inversion method. **Chemical Engineering Journal**, V.40, n. 1-3, 1, p. 626-631, 2008.

56- KUNIEDA, H.; NAKANO, A.; AKIMARU, M. The Effect of Mixing of Surfactants on Solubilization in a Microemulsion System. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 170, n.1, p.78-84, 1995.

57- 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** v.183–185, p. 681–688, 2001.

58- WARISNOICHAROEN, W.; LANSLEY, A.B.; LAWRENCE, M.J.. Nonionic oil-in-water microemulsions: the effect of oil type on phase behaviour. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 198, n. 1, p.7-27, 2000.

- 59- SHARMA, K. S.; SANDEEP R. P.; ANIMESH, K. R. Study of the cloud point of C12En nonionic surfactants: effect of additives. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 219, p. 67 -74, 2003.
- 60- MORAES, J.M.; DAVID, H.S.; DELICATO, T.; AZZINI, R.G.; ALVES, P.R. Characterization and evaluation of Electriyte Influence and Canola Oil/Water nano-Emulsion. **Journal of Dispersion Science and Thecnology**. V. 27, p. 1009- 1014, 2006.
- 61 ALLOUCHE, J.; TYRODE, E. V. ; SADTLER, L. CHOPLIN ; SALAGER, J. Simultaneous conductivity and viscosity measurements as a technique to track emulsion inversion by the phase-inversion-temperature method. **Langmuir**, v. 20, p. 2134-2140, 2004.
- 62- ALEXANDRIDIS, P.; NIVAGGIOLI, T.; HATTON, T.A. Temperature effects on structural properties of PLURONIC P104 and F108 PEO-PPO-PEO block copolymer solutions, **Langmuir** v. 11,1468-1476, (1995).
- 63- WANKA, G.; HOFFMANN, H.; ULBRICHT, W.. Phase diagrams and aggregation behavior of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-poly(oxyethylene) triblock copolymers in aqueous solutions, **Macromolecules** v. 27, 4145-4159, 1994.
- 64- YU, G.E.; DENG, Y.; DALTON, S.; WANG, Q.G.; ATTWOOD, D.; PRICE, C.; BOOTH, C.. Micellisation and gelation of triblock copoly(oxyethylene/oxypropylene/ oxyethylene), F127, **J.Chem.Soc. Faraday Trans.** V. 88, 2537-2544. 1992.
- 65- CHOWDHRY, B.Z.; SNOWDEN, M. J.; LEHARNE, S. A. A scanning calorimetric investigation of phase transitions in a PPO-PEO-PPO block copolymer, **European Polymer Journal** **35**, 273-278, 1999.
- 66- WUNDERLICH, B.; Thermal Analysis. **Academic Press, Inc.**, San Diego,1990.

67- GAISFORD, G.; BUCKTON, G.; **Thermochemical Acta**. v. 380, p.185-198. 2001.

68- MICHELS, B.; WATON, G.; ZANA, R. Evidence of micelle growth in aqueous solutions of the amphiphilic poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymers from differential scanning microcalorimetry, **Colloids and Surfaces A**. v. 183, 55-65, 2001.

69- ALEXANDRIDIS, P.; HOLZWARTH, J. F.; HATTON, T.A. Micellization of poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymer in aqueous solution: thermodynamics of copolymer association. **Macromolecules**. V. 27, 2414-2425, 1994.

70- SAJJADI, S.; ZERFA, M.; BROOKS, B. W.. Phase inversion in *p*-xylene/water emulsions with the non-ionic surfactant pair sorbitan monolaurate/polyoxyethylene sorbitan monolaurate (Span 20/Tween 20). **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 218, n. 1-3, p.241-254, 2003.

71- SILVA, A. L. C. O significado do HLB – Suas vantagens e limitações. Artigo técnico, CO004-04/04. **Oxiteno S.A. Indústria e Comércio**.

72- **Haake Rheo Stress RS600**. Instruction Manual Reômetro.

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

74- MCDONALD, J. A.; RENNIE, A. R. A structural study of mixed micelles containing C<sub>16</sub>T<sub>AB</sub> and C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> surfactants. **Langmuir**. V.11, p.1493-1499, 1995.

75- 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**, p.301-348, 1991.

- 76- Kourniatis, L.R. **Avaliação de nanoemulsões obtidas por homogenizador de alta pressão**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2008.
- 77- QUEIRÓS, Y. G. C. **Avaliação de resinas poliméricas no processo de purificação de água contaminada com componentes aromáticos**. 2006. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2006.
- 78- BARROS, C. B. **Óleos Essenciais Cítricos do Brasil**. 2ª edição.
- 79- KIRK-OTHMER. Stilbene derivatives to terpenes and terpenoids. **Encyclopedia of Chemical Technology**. v. 19.
- 80- ALLURED. Flavor and Fragrance Materials. **Allured Publishing Corporation**. p.545, 1999.
- 81- Camargo, M. F.P. **Desenvolvimento de nanoemulsões a base de óleo de maracujá e óleo essencial de lavanda e avaliação da atividade antiinflamatória tópica**. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, SP, 2008.
- 82- SHAW, Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies, **Edit. Edgard Blücher Ltda**, 1975.
- 83- ALEXANDRIDIS, P.; ATHANASSIOU, V.; FUKUDA, S.; HATTON, T.A. Surface Activity of Poly(ethyleneoxide)-Block-Poly(propyleneoxide)-Block Poly(ethylene oxide) Copolymers. **Langmuir**. V. 10, p.2604-2612, 1994.
- 84- ÓSCIK. J. Adsorption. **John Willey & Sons**, New York, 1982.

85- YEN, T. F.; Asphaltic material. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, editado por H. M. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Mendes, John Wiley & Sons, N. Y. Index. p 1-10, 1990.

# 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](#)