



Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA

PREPARO E AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE NANOEMULSÕES À BASE DE SOLBRAX E POLIÓXIDOS

Josane Assis Costa

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 das Professoras Claudia Regina Elias Mansur e Elizabete Fernandes Lucas.

Rio de Janeiro

2009

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Dissertação de Mestrado:

Preparo e avaliação da estabilidade de nanoemulsões à base de solbrax e polióxidos

Autor: Josane Assis Costa

Orientador: Claudia Regina Elias Mansur

Co-orientador: Elizabete Fernandes Lucas

Data da defesa: 20 de julho de 2009

Aprovada por:

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

Professora Elizabete Fernandes Lucas
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Co-orientadora

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

Dr. Yure Gomes de Carvalho Queirós
Fundação COPPETEC - UFRJ

Dra. Márcia Khalil de Oliveira
CENPES/PETROBRAS

Rio de Janeiro

2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Costa, Josane Assis.

Preparo e avaliação da estabilidade de nanoemulsões à base de solbrax e polióxidos / Josane Assis Costa – Rio de Janeiro, 2009.

xv. 196 f. il.

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

Orientadores: Claudia Regina Elias Mansur e Elizabete Fernandes Lucas

1. Nanoemulsões 2. Polióxidos 3. Solbrax 4. Solução aquosa 4. Polímeros
I. Mansur, Claudia Regina Elias (Orient.) e Lucas, Elizabete Fernandes (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 no primeiro ano do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e no segundo ano da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), por meio do Programa Bolsa Nota 10

Dedico este trabalho à minha família, pelos ensinamentos pautados em exemplos de determinação, solidariedade e amor e, principalmente a minha mãe, pela enorme dedicação e constante incentivo.

Agradeço ao CNPq e à FAPERJ pelo apoio financeiro para a realização da pesquisa.

“Se a aparência fenomênica e a essência das coisas coincidissem diretamente, a ciência e a filosofia seriam inúteis”.

Kosik

Agradecimentos

- Agradeço a Deus por ser minha fortaleza e amparo e me ter dado luz e força para a concretização deste trabalho.
- Aos meus pais (Josué e Josemary), irmãos (Josselma, Alcione e Patrícia), filhos (Pedro e Bruna) e avó (Maria) pelo incentivo e compreensão.
- À minha amiga Viviane Coelho pelo apoio e incentivo durante todos os anos de boa convivência.
- Ao Grossi por todo apoio e carinho.
- Às Professoras Claudia Elias e Elizabete Lucas pela constante orientação, dedicação e confiança durante todo desenvolvimento desta Dissertação.
- Aos Doutores Yure Queirós e Luciana Spinelli pelo auxílio no aprendizado do desenvolvimento de pesquisas acadêmicas.
- A toda equipe de técnicos dos laboratórios do IMA pelo auxílio no aprendizado das técnicas de caracterização de materiais e manuseio dos equipamentos dos laboratórios J126, J128 e Lapin.
- Às alunas de Iniciação Científica Caroline Piombine, Sarah Almeida e Vanessa Akeda pelo grande auxílio na parte experimental deste trabalho, principalmente, nos testes de estabilidade de nanoemulsões e limpeza da resina.
- Às amigas do Laboratório J126, Priscila Frias, Viviane Pacheco e Verônica Bomfim 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.

Preparo e avaliação da estabilidade de nanoemulsões à base de solbrax e polióxidos

Josane Assis Costa

Orientadora: Claudia Regina Elias Mansur

Co-orientadora: Elizabete Fernandes Lucas

O desenvolvimento da nanotecnologia propicia novas descobertas em diversos campos de estudos e as nanoemulsões têm despertado grande interesse, visto que as propriedades aplicáveis às emulsões são potencializadas quando o filme interfacial tende a atingir o equilíbrio formado por partículas em tamanhos nanométricos. Este trabalho tem como objetivo estudar a estabilidade de nanoemulsões de óleo em água (O/A), na qual a fase oleosa dispersa é o Solbrax Eco 175/225, um solvente produzido pela PETROBRAS com alto poder de solvência e baixo teor de aromáticos, em presença de tensoativos não-iônicos à base de éter laurílico etoxilado. A caracterização dos tensoativos foi realizada por meio da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e da determinação da sua solubilidade em solução aquosa e atividade na interface óleo/água. A fase oleosa foi caracterizada quanto à estrutura e valor de HLB. Dispersões Solbrax/água foram processadas nos equipamentos Ultra Turrax T10 e Homogeneizador de Alta Pressão (HAP) isoladamente e em conjunto, os quais promovem o cisalhamento das partículas da fase dispersa de uma dispersão, levando-as a tamanhos bem reduzidos. Esse procedimento teve o objetivo de estabelecer uma metodologia de preparo de nanoemulsões e selecionar o equipamento mais adequado. As nanoemulsões Solbrax/água/tensoativo foram produzidas somente em HAP, devido aos resultados obtidos anteriormente terem mostrado que este equipamento promoveu a obtenção de sistemas de distribuição mais estreita, em uma faixa menor de tamanho de partículas. Estes sistemas, quando preparados com 10 e 12% m/m de tensoativo Unitol L70 e 5 a 7% m/m de Solbrax, apresentaram estabilidade acima de 115 dias e tamanhos de partículas na faixa compreendida entre 7 e 30nm. Por fim, foram feitos testes preliminares de aplicação dos sistemas estáveis na limpeza de uma resina polimérica usadas no tratamento de águas oleosas, contaminada com diferentes tipos de petróleo. Todas as nanoemulsões utilizadas apresentaram eficiência de limpeza acima de 90%.

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.

Preparation and evaluation of the stability of nanoemulsions based on solbrax and polyoxide

Josane Assis Costa

Advisor: Claudia Regina Elias Mansur

Co-advisor: Elizabete Fernandes Lucas

The development of nanotechnology has been leading to new discoveries in various fields. Nanoemulsions have been attracting great interest because the properties of emulsions are enhanced when the interfacial film tends to reach the equilibrium formed by nanometric particles. This dissertation reports studies of the stability of oil-in-water (O/W) nanoemulsions in which the dispersed oil phase was Solbrax Eco 175/225, a solvent produced by Petrobras, Brazil, with high solvent power and low aromatics content, in presence of the nonionic surfactants based on ethoxylated ether. 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 characterized as for the structure and values of HLB. The dispersions were produced in an Ultra Turrax T10 and an high pressure homogeneizer (HPH), used alone or together, which cause the particles of the dispersed phase of an emulsion to shear, reducing their size drastically. This procedure aims to establish a methodology for preparation of nanoemulsões and select the most appropriate equipment. The Solbrax/water/surfactant nanoemulsions were produced just in HAP, because results obtained before have showed that this equipment provided to obtain systems with narrower distribution, in a smaller zone of particles size. These systems, when prepared with 10 and 12wt% of surfactant Unitol L70 within 5 to 7wt% of Solbrax, presented stability over 115 days and particles size in a zone within 7 and 30nm. Finally, were done many preliminaries tests of application of stable systems to clean the contaminated polymeric resin used in the treatment of oily water, contaminated with different types of petroleum. All the nanoemulsions used presented cleanliness efficiency over 90%.

Rio de Janeiro

2009

- Parte desta Dissertação de Mestrado foi apresentada no seguinte Congresso:

➤ World Forum on Advanced Materials– Polychar 17

“Preparation and evaluation of the stability of nanoemulsions based on Solbrax”

Josane A. Costa, E. F. Lucas e C. R. E. Mansur.

20-24th april/2009 Rouen/ Fr

- Parte desta Dissertação de Mestrado foi aceita para ser apresentada no seguinte Congresso:

➤ 10° Congresso Brasileiro de Polímeros – 10° CBPol – 2009

“Determinação da temperatura de inversão de fases de sistemas óleo/água/tendoativo por reometria”

Priscila F. de Oliveira, Josane A. Costa, Luciana Spinelli, Claudia R. E. Mansur

13 -17 Outubro/2009 Foz do Iguaçu/PR - Brasil

- Participação de Evento de Extensão:

➤ *2ª Semana de Polímeros*, realizada de 07 a 09 de Outubro de 2008, como Monitor e no auxílio da Organização do Evento.

- Co-Orientação da Aluna de Iniciação Científica da Escola de Química da UFRJ Vanessa Akeda, com trabalho aceito para ser apresentado na Jornada de Iniciação Científica da UFRJ:

➤ XXXI Jornada Giulio Massarani de Iniciação Científica, Artística e Cultural da UFRJ (Oral)

“Nanoemulsões óleo/água preparadas por emprego de alta energia: avaliação do método de preparo”

Aluna: Vanessa Akeda

Orientadores: Claudia R. E. Mansur e Josane A. Costa

Outubro/2009

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	1
2- OBJETIVOS	4
2.1-Objetivos específicos	4
3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1- EMULSÕES	6
3.2- ESTABILIDADE DAS EMULSÕES	6
3.2.1. Tensão superficial e interfacial	6
3.2.2. Tensoativos	8
3.2.2.1 Atividade superficial e interfacial dos tensoativos	8
3.2.2.2. Tensoativos não-iônicos e sua solubilidade em água	11
3.2.2.3. Balanço hidrófilo-lipófilo (HLB) dos tensoativos	13
3.2.3. Determinação do valor de HLB de óleos	15
3.3. NANOEMULSÕES: ESTRUTURA E PROPRIEDADES FÍSICAS	17
3.4. ESTABILIDADE DAS NANOEMULSÕES	19
3.5. MÉTODOS DE PREPARO DE NANOEMULSÕES	22
3.5.1. Métodos de emulsificação de baixa energia	24
3.5.2. Métodos de emulsificação de alta energia	25
3.5.2.1. Homogeneizadores de alta velocidade	25
3.5.2.2. Geradores de ultrassom	25
3.5.2.3. Homogeneizadores de alta pressão	26
3.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE NANOEMULSÕES	30
3.7. APLICAÇÃO DAS NANOEMULSÕES	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1. PRODUTOS QUÍMICOS	36
4.2. EQUIPAMENTOS	38
4.3. METODOLOGIA	40
4.3.1. Caracterização química e físico-química dos materiais	40
4.3.1.1. Determinação da estrutura e composição dos tensoativos e o Solbrax	40
4.3.1.2. Construção dos diagramas de fases temperatura versus concentração dos tensoativos	41
4.3.1.3. Medidas de tensão interfacial solução aquosa/Solbrax	42
4.3.1.4. Determinação do valor de HLB do Solbrax (fase oleosa)	44
4.3.2. Métodos de obtenção das dispersões Solbrax/água	45
4.3.2.1. Obtenção das dispersões Solbrax/água no equipamento Ultra Turrax	46

4.3.2.2. Obtenção das dispersões Solbrax/água no equipamento HAP	46
4.3.2.3. Obtenção das dispersões Solbrax/água nos equipamentos Ultra Turrax e HAP simultaneamente	50
4.3.3. Produção de nanoemulsões Solbrax/água/tensoativos etoxilados não-iônicos no equipamento HAP	50
4.3.4. Determinação do tamanho de partículas das dispersões e nanoemulsões Solbrax/água	52
4.3.5. Avaliação do desempenho das nanoemulsões Solbrax/água na limpeza de resina polimérica saturada com petróleo	54
4.3.5.1. Impregnação da resina com três petróleos de origens distintas	54
4.3.5.2. Limpeza da resina impregnada com três petróleos de origens distintas	54
4.3.5.3. Análises de microscopia ótica	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS	57
5.1.1. Tensoativos não-iônicos	57
5.1.1.1. Determinação da estrutura química dos tensoativos	57
5.1.1.2. Determinação do ponto de turvação (cloud point) dos tensoativos não-iônicos	61
5.1.2. Solvente Solbrax como fase oleosa	63
5.1.2.1. Avaliação da composição química do Solbrax	63
5.1.2.2. Determinação do valor de HLB da fase oleosa (Solbrax)	72
5.1.3. Medidas de tensão interfacial do sistema solbrax/água	74
5.2. AVALIAÇÃO DAS DISPERSÕES SOLBRAX/ÁGUA	75
5.2.1. Avaliação das dispersões obtidas por equipamento Ultra Turrax T10	75
5.2.2. Avaliação das dispersões obtidas pelo equipamento Homogeneizador de Alta Pressão	78
5.2.3. Avaliação das dispersões produzidas pelo uso conjunto de equipamento Ultra Turax e Homogeneizador de Alta Pressão	84
5.2.4. Observações complementares	90
5.3 PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DAS EMULSÕES ÁGUA/TENSOATIVO/SOLBRAX	91
5.3.1. Testes preliminares para escolha do tensoativo para a produção de nanoemulsões Solbrax/água	91
5.3.1.1. Avaliação das nanoemulsões água/Unitol L60/Solbrax	96
5.3.1.2. Avaliação das nanoemulsões água/Unitol L70/Solbrax	104
5.3.2. Avaliação das nanoemulsões produzidas a base de Solbrax em diferentes concentrações de tensoativo e óleo	115
5.4 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DAS NANOEMULSÕES SOLBRAX/ÁGUA NA REGENERAÇÃO DE RESINA POLIMÉRICA SATURADA COM PETRÓLEO	151

5.4.1. Impregnação da resina com três petróleos de origens distintas	151
5.4.1.1. Determinação da relação entre a massa úmida e a massa seca da resina	151
5.4.1.2. Validação da metodologia de impregnação da resina	152
5.4.2. Limpeza da resina polimérica impregnada com petróleo	154
5.4.2.1. Construção das curvas de calibração	154
5.4.2.2. Avaliação da capacidade de limpeza da resina com os diferentes sistemas	157
6. Conclusões	163
7. Sugestões	165
8. Referências bibliográficas	166
Anexo I	176
Anexo II	181

1. INTRODUÇÃO

O volume de água oleosa produzida durante o processo exploração e produção do petróleo tem se apresentado como um dos principais problemas ambientais, no que diz respeito ao seu descarte. O teor de contaminantes de origem orgânica na composição destas águas excede os níveis mínimos permitidos pela legislação ambiental e diversos sistemas de tratamento têm sido propostos com o objetivo de purificá-la para reuso, minimizando o volume de captação, ou mesmo adequando-a para descarte [1].

Recentes pesquisas indicam as resinas poliméricas porosas como um eficiente sistema para remoção de compostos orgânicos suspensos e dissolvidos nas águas oleosas produzidas do petróleo. Com a utilização deste sistema é possível reduzir o teor de óleo e graxa a níveis bem inferiores aos permitidos pela legislação ambiental e, em processos contínuos de altas vazões de alimentação. Uma limitação neste sistema de tratamento encontra-se na determinação de uma adequada metodologia de regeneração das resinas saturadas com o petróleo, garantindo assim, uma melhor eficiência global no processo. Porém o desenvolvimento da tecnologia de sistemas de emulsões, como microemulsões e nanoemulsões, pode vir a representar a melhor solução na regeneração das resinas poliméricas saturadas [2].

As microemulsões são sistemas transparentes e termodinamicamente estáveis, contendo porções de óleo e água estabilizados por compostos anfifílicos (tensoativos e co-tensoativos). Os principais fatores que limitam o emprego desta técnica em maior escala estão relacionados à toxidez dos produtos empregados, aos custos e a recuperação do contaminante [3].

Ao contrário das microemulsões, as nanoemulsões não são termodinamicamente estáveis e sua formação depende da temperatura, da pressão, da composição e dos procedimentos experimentais utilizados para sua preparação. Devido às suas características de transparência, isotropia, estabilidade e pequeno tamanho das gotas, as nanoemulsões já vêm sendo

aplicadas em produtos farmacêuticos e cosméticos, tanto para cuidados pessoais como para cuidados com a saúde [4,5].

Algumas vantagens das nanoemulsões são:

- O pequeno tamanho das gotas na emulsão não favorece a processos de *creaming* ou sedimentação, o que previne qualquer floculação das gotas e também sua coalescência;
- A grande área superficial do sistema emulsionado permite a penetração rápida dos ingredientes ativos;
- Fácil penetração em superfícies porosas aumentando, conseqüentemente, a penetração de ingredientes ativos, devido ao tamanho diminuto das gotas;
- Uso de concentração de tensoativo relativamente baixa (na faixa de 5 a 10%) para seu preparo, diferentemente das microemulsões, nas quais a concentração de tensoativo usada é em torno de 20% [4,6].

Alguns autores indicam que, apesar de não ser essencialmente necessário, a produção das nanoemulsões pode utilizar misturas de tensoativos, não demandando nenhum outro tipo de agente interfacial (co-tensoativos e hidrótropos). A massa de óleo utilizada no processo pode variar de 5 a 30%, enquanto que a quantidade de tensoativo está na faixa de 3 a 10% da massa total da mistura. Isto permite gerar grandes volumes de emulsão com pouco dispêndio de materiais já que a nanoemulsão mantém, também, seu tamanho de partícula mesmo sob grande diluição [3,6].

As duas principais formas de obtenção de nanoemulsões são conhecidas como: método de baixa energia, que fazem uso da energia interna das micelas através da alteração das propriedades do meio que se encontra (temperatura e condutividade); e método de alta energia que faz uso de equipamentos mecânicos ou ultrassônicos que geram cisalhamento (rotor-estator) ou diferença de pressão (homogeneizador de alta pressão ou ultra-som), particionando as estruturas emulsionadas [7,8,9].

A estabilidade das nanoemulsões é decorrente do diminuto tamanho das gotículas, as quais se mantêm em constante movimento browniano, permitindo que a mistura não sofra os efeitos gravitacionais. Desta forma, são evitados efeitos como floculação, sedimentação ou cremeação [4,6].

O principal fenômeno que altera a estabilidade do tamanho médio das partículas em nanoemulsões é conhecido como Maturação de Ostwald (*Ostwald ripening*) e se dá pela difusão das pequenas gotas da emulsão para as gotas maiores. Este efeito é obtido pela diferença de solubilidade e dos potenciais químicos entre partículas de tamanhos diferentes [4,6].

Neste trabalho, nanoemulsões estáveis foram produzidas pelo método de alta energia, utilizando um homogeneizador de alta pressão. Foi utilizado para sua estabilização tensoativos etoxilados não iônicos e como fase oleosa, um solvente extraído da nafta do petróleo com baixo teor de aromáticos e enxofre.

Para as nanoemulsões estáveis foi avaliado seu desempenho na remoção de petróleo de resinas poliméricas usadas no tratamento de água oleosa.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal desta Dissertação é preparar e caracterizar nanoemulsões Solbrax/água, estabilizadas por tensoativos não-iônicos do tipo éter laurílico etoxilado, pelo método de alta energia.

Ainda, foi feito um estudo inicial da aplicação das nanoemulsões obtidas no processo de limpeza de sistemas particulados contaminados com petróleo.

2.1. Objetivos específicos

- 1- Caracterização química dos materiais utilizados.
 - tensoativos: quanto à estrutura e composição química, por meio da espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio-RMN-¹H;
 - fase oleosa: quanto à composição por meio de RMN de carbono-13 e cromatografia gasosa.

- 2- Caracterização físico-química das soluções aquosas dos tensoativos.
 - determinação da temperatura de turvação das soluções aquosas contendo o tensoativo, utilizando método visual;
 - medidas de tensão interfacial o/a (solução aquosa dos tensoativos/fase oleosa), utilizando o método do anel do Noüy.

- 3- Caracterização físico-química da fase oleosa (Solbrax) 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- Ensaios preliminares da formação e da estabilidade de emulsões Solbrax/água preparadas em dois equipamentos, com a finalidade de se determinar as melhores condições de processamento das dispersões.
 - em homogeneizador de alta pressão;
 - em um rotor estator;
 - no uso conjunto dos dois equipamentos.

- 5- Seleção do tensoativo não-iônico para o preparo das nanoemulsões.
- 6- Preparação e avaliação da estabilidade de nanoemulsões Solbrax/tensoativo não-iônico/água nas condições pré-estabelecidas nos itens 4 e 5.
- 7- Estudo inicial da avaliação do desempenho das nanoemulsões estáveis obtidas na limpeza de resinas poliméricas contaminadas com petróleo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste tópico estão descritos conceitos básicos definidos na literatura e alguns trabalhos apresentados baseados nesses conceitos que serviram de motivação e base para o desenvolvimento desta Dissertação.

3.1. EMULSÕES

As emulsões são definidas como misturas macroscópicas formadas de dois ou mais líquidos imiscíveis que exibem comportamentos clássicos dos colóides, tais como: movimento browniano; transições de fase reversível, resultado de interações de gotas que podem ser modificadas fortemente e transições de fases irreversíveis, que geralmente envolve sua destruição [10 -12].

Os dois principais tipos de emulsões formadas são as emulsões de óleo em água (o/a), que consiste nas gotas do óleo (fase dispersa ou descontínua) dispersas na água (fase dispersante ou contínua) e as emulsões de água em óleo (a/o), nas quais as gotas de água encontram-se dispersas no óleo [13].

3.2. ESTABILIDADE DAS EMULSÕES

A propriedade física mais importante de uma emulsão é a sua estabilidade. Termodinamicamente, uma emulsão não é estável por apresentar alta energia interfacial, sendo sua maior ou menor estabilidade dependente dos fatores físicos e interfaciais envolvidos [11,14].

3.2.1. Tensão superficial e interfacial

Líquidos e sólidos possuem tensão superficial devido à energia coesiva presente entre suas moléculas, ou seja, resultante das forças de atração não-balanceadas ou não-equilibradas em regiões interfaciais, nas quais existe uma variação brusca da densidade. Desse modo, a força resultante em uma molécula próxima à superfície de um líquido em contato com o vapor é diferente daquela sobre uma molécula que se encontra em uma região

completamente homogênea (seio da solução), na qual a força resultante é nula. A tensão superficial também pode ser definida como sendo o excesso de energia existente na superfície [11,15].

Efeitos de superfície podem ser expressos de acordo com as energias de Helmholtz e Gibbs (Equação 1), na qual a ligação entre essas quantidades de energia e a área superficial é o trabalho (força) necessário para aumentar a área superficial (σ) de um líquido numa determinada quantidade [16].

$$dw = \gamma.d\theta \quad (\text{Equação 1})$$

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

O efeito da tensão superficial é minimizar a área superficial, tendendo a formação de uma superfície curva, como em uma bolha. Portanto, gotas de líquidos tendem ser esféricas, porque uma esfera é a forma com a menor razão superfície/volume, ou seja, um maior número de moléculas encontra-se no interior do líquido e, dessa forma, permanecem cercadas por outras moléculas. A intensidade da tensão superficial depende do líquido que será tratado, da pureza e temperatura em que se encontra [16].

As mesmas considerações são válidas para a superfície de separação entre dois líquidos imiscíveis. Novamente, teremos forças intermoleculares em não-equilíbrio, mas agora de intensidade menor. As tensões interfaciais normalmente se situam entre as tensões superficiais individuais dos dois líquidos em questão [15,17].

Quando dois líquidos são colocados em contato, a tensão interfacial fica reduzida, (quando comparada às tensões interfaciais entre o líquido e o ar), em função das forças de atração entre as moléculas do primeiro fluido com as do segundo. Essas forças tendem a misturar os dois líquidos e quando a mistura não ocorre (como é o caso de fluidos imiscíveis), significa que as forças entre

moléculas idênticas em cada fluido predominam sobre elas. A razão da imiscibilidade é normalmente encontrada na diferença entre as forças de coesão e atração das moléculas nos dois líquidos [17].

3.2.2. Tensoativos

Tensoativos são substâncias utilizadas para reduzir a tensão interfacial produzida por sistemas imiscíveis, tal como as emulsões e promover a sua estabilidade.

Esses tensoativos apresentam-se como moléculas anfífilas que possuem grupamentos polares e apolares em sua estrutura e, devido essa constituição molecular, eles tendem a migrar para a interface ou superfície do sistema, de tal forma que os grupamentos polares encontram-se orientado para a fase aquosa e os apolares, para a fase orgânica. A parte polar do tensoativo tem grande importância, pois a partir desta é definida a solubilidade em água e a classificação dos tensoativos, que podem ser divididos em iônicos (aniônicos e catiônicos), não-iônicos e anfóteros [18,19].

3.2.2.1 Atividade superficial e interfacial dos tensoativos

A baixas concentrações, as moléculas de tensoativos encontram-se solubilizadas no seio da solução sob a forma de unímeros (moléculas de tensoativos livres) e também adsorvidas na interface água-ar (Figura 1a). 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 1b) [16, 20].

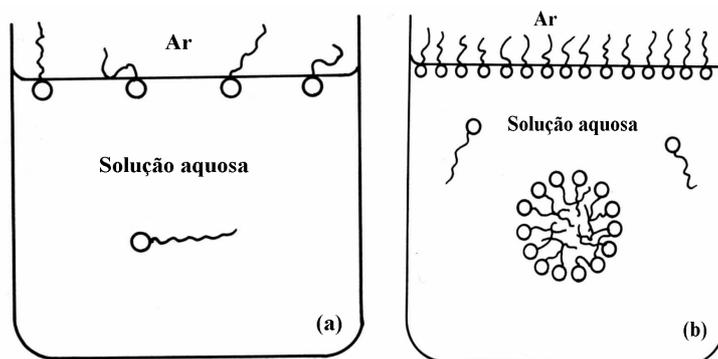


Figura 1. Modelo esquemático de tensoativos não-iônicos em solução aquosa.

(a) a baixas concentrações e (b) a concentrações acima da CMC

(concentração micelar crítica) [16]

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 grupos que são muito solúveis e tendem a ficar externamente exposto produzindo uma partícula solúvel [20]. A dimensão das micelas e o número de moléculas de tensoativo por micela dependem do tipo de tensoativo e do ambiente físico-químico [21].

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, como também servem para estabilizar o filme líquido formado entre duas gotas adjacentes [11,22].

A tensão interfacial é relacionada à quantidade de tensoativo adsorvido na interface e a natureza da camada interfacial (Figura 2). A tensão interfacial diminui com o aumento em carga na superfície. A carga de superfície é diretamente relacionada à concentração e tamanho do tensoativo embora, dependendo do tipo de tensoativo, muitos outros efeitos sejam importantes [11,23].

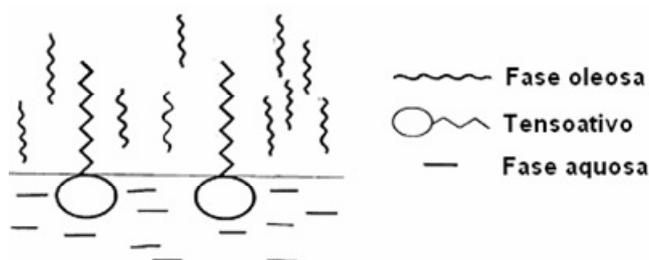


Figura 2. Representação esquemática de uma camada de tensoativo na interface água/óleo [11]

De acordo com a literatura [21], os tensoativos não iônicos etoxilados apresentam características que obedecem à isoterma de adsorção Gibbs (Equações 2 e 3).

Segundo a isoterma de adsorção de Gibbs, quanto menor a área ocupada por um tensoativo na interface de um sistema, acarretando a um maior empacotamento de suas cadeias, maior será a redução da tensão interfacial.

$$A = 1/\Gamma_a N_A \quad (\text{Equação 2})$$

onde A = área ocupada por uma molécula de tensoativo

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

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

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 [9]. Os tensoativos mais estudados para a formação de emulsões são os não-iônicos.

3.2.2.2. Tensoativos não-iônicos e sua solubilidade em água

A solubilidade dos tensoativos não-iônicos à base de poli(óxido de etileno), depende da hidratação dos grupos etoxilados da molécula. Estes tensoativos, em solução aquosa, apresentam separação de fases com o aumento da temperatura. A temperatura, na qual ocorre este fenômeno é denominado ponto ou temperatura de turvação (*cloud point*) [24-25].

As curvas de ponto de turvação representam uma região de dois líquidos imiscíveis, onde uma fase é rica em água e outra rica em tensoativo. Os sistemas exibem uma baixa temperatura crítica de solução, e conseqüentemente, quando as soluções micelares são aquecidas, sua aparência torna-se turva, ou seja, ocorre separação de fases. De acordo com a interpretação clássica, este fenômeno é atribuído à desidratação da cadeia do polióxido de etileno (EO) [26].

Existem três modelos estudados para expor o mecanismo deste comportamento. O primeiro modelo propõe que em baixas temperaturas a água forma uma estrutura ordenada em torno da cadeia de óxido de etileno e em mais alta temperatura, esta estrutura se quebra [27]. O segundo modelo propõe que são formadas ligações de hidrogênio entre as moléculas da água e os oxigênios do EO, as quais são destruídas com o aumento da temperatura [28]. O terceiro modelo sugere que ocorre uma mudança na estrutura conformacional da cadeia do EO como função da temperatura. A baixas temperaturas há uma conformação solúvel em água e com alto momento de dipolo. Com o aumento da temperatura, outras conformações com menor ou nenhum momento de dipolo e baixa solubilidade são energeticamente favorecidas [29].

Os pontos de turvação de tensoativos não-iônicos do tipo etoxilados são influenciados pelo seu tamanho, estrutura, isomerismo da cadeia hidrocarbônica e número de unidades de EO [30].

Em um estudo apresentado na literatura [30], a temperatura de turvação de tensoativos não-iônicos do tipo etoxilados foi avaliada em função do número de unidades de óxido de etileno (EO) em suas cadeias. Os tensoativos utilizados neste estudo foram o n-dodecil álcool e o tridecil álcool, com valores de HLB 9,8 e 9,6, respectivamente. A Figura 3 mostra a curva do ponto turvação em função do número de unidades de EO nas cadeias destes tensoativos. Estas apresentam um aumento acentuado do ponto de turvação à medida que o número de EO aumenta, até uma determinada região (~30 EO) onde o aumento do CP não é mais significativo. O tensoativo que apresenta um maior número de EO, n-dodecil, o qual possui também um maior valor de HLB, apresenta o maior ponto de turvação, comparado com o tridecil, o qual possui menor quantidade de unidades EO em sua cadeia.

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

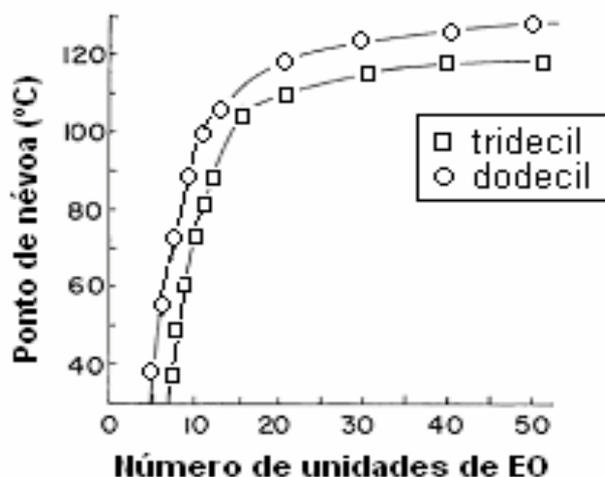


Figura 3. Temperatura de turvação dos tensoativos não-iônicos etoxilados dodecil e tridecil, como uma função do número de unidades de óxido de etileno por molécula [30]

A presença de sais também apresenta um efeito marcante sobre o ponto de névoa das soluções de tensoativos não-iônicos. Os eletrólitos altamente hidratáveis tendem a reduzir a hidratação dos grupos etoxilados da molécula, diminuindo conseqüentemente as interações entre o oxigênio do grupo polar do tensoativo e as moléculas de água, baixando seu ponto de turvação [31].

3.2.2.3. Balanço hidrófilo-lipófilo (HLB) dos tensoativos

Para se obter emulsões estáveis, moléculas de tensoativo devem adsorver-se às interfaces entre as fases constituídas por água e óleo. Desta forma, a natureza hidrófila e lipófila devem ser equilibradas na molécula de tensoativo, para assim, tornar-se um bom emulsificante. Este equilíbrio hidrófilo - lipófilo de um tensoativo é chamado de BHL (balanço hidrófilo-lipófilo) ou pela sua sigla em inglês HLB, mais comumente utilizada [32]. O HLB é um sistema arbitrário que atribui um número a um componente ou mistura de componentes que se deseja emulsionar e, baseado nele, pode-se escolher o melhor conjunto de emulsionantes. Apesar de não ser um método exato, é de grande auxílio e proporciona uma boa indicação na escolha de emulsionantes adequados ao processo [33].

A escala de HLB varia entre 0 e 20, sendo o valor de 10 o limite entre os sistemas lipófilos e hidrófilos. Tensoativos de HLB menor que 10, indicam que estes são menos hidrófilos e, portanto mais indicados para estabilizar emulsões de água em óleo (a/o), enquanto que aqueles que apresentam valor acima de 10 são mais hidrófilos, os quais favorecem a formação de emulsões de óleo em água (o/a) [32].

Normalmente, os tensoativos comerciais têm seu valor de HLB especificado, contudo existem métodos para determinar o HLB de um tensoativo ou de outras substâncias. Os métodos de determinação do valor de HLB são classificados em três categorias, sendo elas: o método teórico, o qual relaciona o HLB de um tensoativo com sua estrutura molecular; o método direto, o qual compara visualmente o comportamento de tensoativos com padrões de HLB

conhecidos; e o método indireto, o qual relaciona componentes físico-químicos mensuráveis com o HLB dos compostos [33].

Para mostrar a influência do valor de HLB no preparo de emulsões, foi realizado um estudo da variação do tamanho das gotas de uma emulsão em função do HLB de misturas de tensoativos. As emulsões foram preparadas com 20%p/v de óleo e 5%p/v de misturas contendo quantidades variadas de tensoativos, a diferentes temperaturas. A Figura 4 apresenta os resultados obtidos neste estudo [34].

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

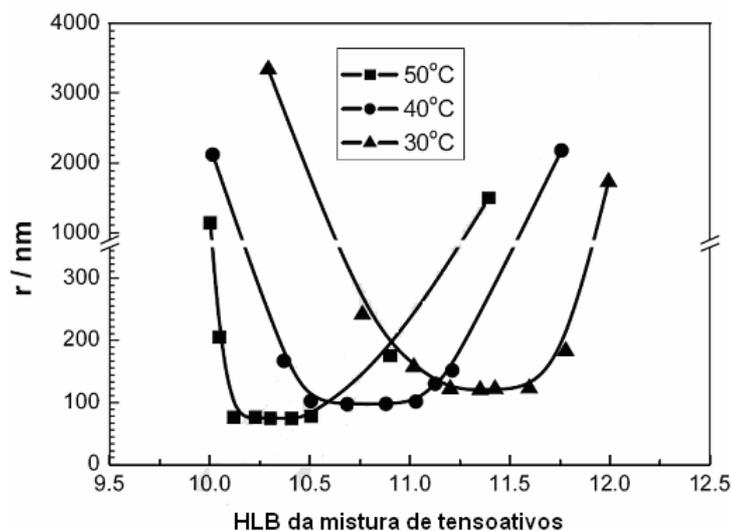


Figura 4. Raio da gota em função de misturas de tensoativos com diferentes valores de HLB, a diferentes temperaturas [34]

Ainda neste estudo [34] foi observado que o aumento da temperatura causou uma diminuição nos valores de HLB da mistura de tensoativo. Confirmando que o HLB de tensoativos não-iônicos diminui com o aumento da temperatura e, conseqüentemente, desestabiliza emulsões óleo em água. Porém, apesar do aumento da temperatura ter provocado uma diminuição do HLB, houve a

formação de emulsões estáveis de óleo em água, com tamanhos de gotas pequenos (abaixo de 100 nm). Este comportamento mostra que o valor de HLB dos tensoativos não é o único fator determinante para a formação de emulsões com tamanhos de gotas reduzidos, porém mostra que existe uma faixa ótima para estabilizar esse tipo de emulsões.

3.2.3. Determinação do valor de HLB de óleos

Os números correspondentes ao valor de HLB de alguns produtos são freqüentemente indicados na literatura como “valores compreendidos em uma faixa entre dois pontos”, muitas vezes, não próximos, como para a família dos óleos de origem vegetal, em que a referência de HLB fica compreendida entre 6 e 12. Esta situação dificulta de maneira significativa uma elaboração de sistemas emulsionados estáveis. Demonstra-se, portanto, a importância de resgatar técnicas que possam ser realizadas para possibilitar a obtenção de valores críticos de HLB de muitas substâncias, facilitando a escolha do tensoativo ideal na prática da emulsificação [33].

Zanin, et al. [33], realizou a determinação do valor de HLB do óleo de amêndoa doce, como ponto de partida e, de maneira reprodutível e aplicável a outros óleos.

A metodologia consistiu na preparação de emulsões seriadas do óleo em questão, obtidas a partir da mistura dos tensoativos, monoestearato de sorbitano (Span 60, HLB=4,7) e monoleato de poli(óxido de etileno sorbitano) (Tween 80, HLB=15,0) misturados em proporções variáveis de modo a originarem valores definidos e escalonados de HLB. As emulsões foram preparadas sob agitação e em seguida deixadas em repouso à temperatura ambiente.

Para determinar o valor de HLB do óleo em ensaio, toma-se como ponto de referência, a emulsão que apresentar maior estabilidade, ou seja, não apresente aspecto grumoso nem registra separação de fases. Os resultados da

análise das emulsões desenvolvidas com o óleo de amêndoa doce testado estão apresentados na Tabela 1 [33].

Tabela 1. Resultados dos ensaios [33]

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

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

Em outro estudo [35], foram preparadas emulsões utilizando a mistura dos tensoativos Span 80 e Tween 80 na concentração de 1%p/v e os óleos de eucalipto, lippia e hortelã. Os resultados de valores de HLB destes óleos foram obtidos através da avaliação da turbidez das emulsões, método que tem sido bastante utilizado para a determinação de distribuição de tamanho das gotas de emulsões. A credibilidade por usar o método de turbidez na determinação da estabilidade das emulsões foi afirmada pela demonstração de existência de correlação entre o tamanho da gota e a turvação das emulsões: com a diminuição da turbidez de uma emulsão, está ocorrendo a diminuição do tamanho das gotas. A Figura 5 mostra os resultados obtidos.

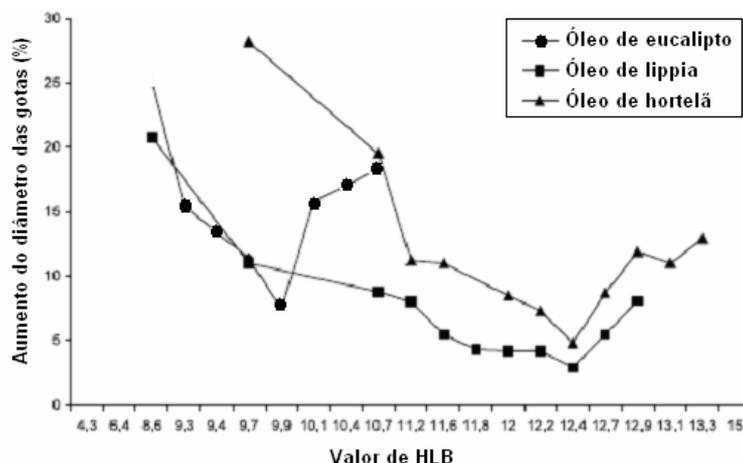


Figura 5. Influência do valor de HLB no tamanho das gotas das emulsões à base de óleo de eucalipto, lippia e hortelã [35]

Os valores mínimos de tamanho de gotas nas curvas foram obtidos nos valores de HLB 9,9, 12,4 e 12,4 para o eucalipto, lippia e hortelã, respectivamente. Estes resultados indicam que as emulsões preparadas com estes valores de HLB para cada óleo estudado apresentaram uma menor turbidez, o que indica um melhor comportamento em relação à homogeneidade, admitindo estes como sendo os valores de HLB das fases oleosas[35].

Os diversos conceitos e trabalhos até agora apresentados mostram que as principais barreiras na estabilidade das emulsões encontram-se nos fenômenos que se desenvolvem na interface desses sistemas e que as propriedades dos tensoativos, como sua solubilidade na fase contínua, o balanço hidrófilo-lipófilo de sua molécula, as propriedades termodinâmicas impostas ao sistema durante o processo de emulsificação e as propriedades físico-químicas dos óleos que se deseja emulsionar são fatores de grande importância, e um balanço adequando dessas propriedades é a chave para o êxito na obtenção de emulsões estáveis e de tamanho de gotas reduzidos.

3.3. NANOEMULSÕES: ESTRUTURA E PROPRIEDADES FÍSICAS

A definição do termo *nanoemulsões* foi implementada devido à analogia em relação ao tamanho da gota da fase dispersa coincidente com o sistema métrico. Anteriormente, estas emulsões encontravam-se em um grande grupo

denominado de microemulsões. Entretanto, com o desenvolvimento dos trabalhos, houve a percepção de sua diferenciação [6,36]. Apesar de possuírem a mesma faixa de tamanho e propriedades reológicas e óticas similares, as microemulsões são formadas espontaneamente com a utilização de quantidade de tensoativo alta e são termodinamicamente estáveis, enquanto as nanoemulsões necessitam de aplicação de energia para sua formação, possuem em sua composição uma quantidade de tensoativo bem mais reduzida e são apenas cineticamente estáveis [6,37].

Em geral, uma definição mais flexível de uma nanoemulsão, é que, a maior parte das gotas dispersas apresenta diâmetros abaixo de 100 nanômetros, possuindo também algumas propriedades físicas interessantes que as distinguem das macroemulsões. Por exemplo, nanoemulsões apresentam área superficial da 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 [37].

Além disso, as emulsões exibem espalhamento múltiplo da luz visível, e, em consequência, apresentam-se opacas. Espalhamento múltiplo ocorre quando a luz é refratada várias vezes através das gotas dispersas. 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 óticamente transparentes, podendo também se apresentar translúcidas e turvas em função da diferença dos índices de refração da fase contínua e dispersa [37]. A Figura 6 mostra claramente a diferença de opacidade de nanoemulsões e macroemulsões.



Figura 6. Fotos de nanoemulsão (esquerda) e macroemulsão (direita) [6]

3.4. ESTABILIDADE DAS NANOEMULSÕES

Alguns aspectos físico-químicos das nanoemulsões são determinantes para sua estabilidade, quando comparado as macroemulsões. O tamanho diminuto das gotas permite a redução de ação da força gravitacional sobre o sistema, no qual o movimento browniano supera esta ação, sendo capaz de evitar fenômenos que levam à desestabilização, tais como: agregação da partícula, envolvendo migrações irreversíveis, relacionada à modificação do tamanho da partícula; e floculação reversível de gotas, que pode ser seguida pela cremação ou sedimentação, de acordo com as densidades respectivas das fases dispersa e contínua [38,39].

A Figura 7 mostra um esquema dos fenômenos ocorridos na desestabilização de uma nanoemulsão [39], os quais estão descritos a seguir:

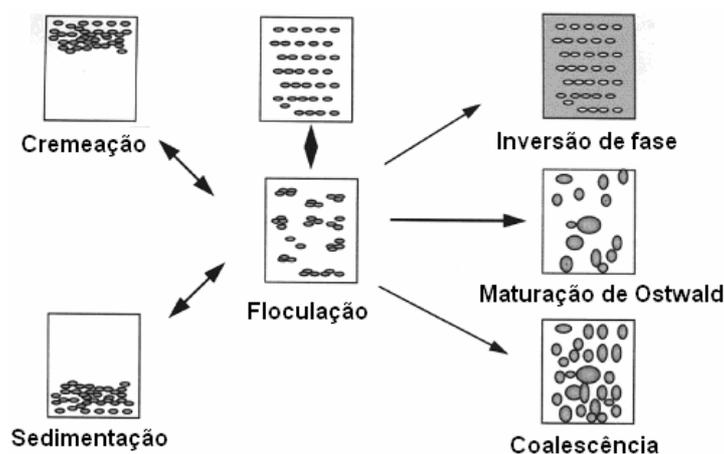


Figura 7. Fenômenos observados na desestabilização de nanoemulsões [39]

Mudanças irreversíveis provocadas pela maturação de Ostwald [39], que é um processo de coalescência da dispersão e conduz à formação de gotas cada vez maiores, ou seja, a formação de emulsões menos estáveis, pode levar a separação de fases.

A inversão de fases pode ocorrer devido à variação de temperatura e/ou mudança de composição do sistema

O processo de coalescência ocorre quando a energia de adesão entre as duas gotas é maior do que a energia turbulenta que causa a dispersão. Consiste na ruptura do filme fino entre as gotas adjacentes, o que as leva a transformarem-se numa única gota [40]. A origem do rompimento desse filme pode ocorrer devido à instabilidade mecânica na emulsão. Quando um número elevado de partículas coalesce, o resultado é a separação completa das fases [14].

As partículas presentes na fase interna da emulsão podem possuir valores de densidades diferentes e estão, portanto, propensas a passar por processos de cremação, que é o deslocamento das partículas menos densas para a superfície da emulsão ou sedimentação, que é o deslocamento das partículas mais densas para o fundo [40].

Em geral, a estabilidade de uma nanoemulsão depende dos seguintes fatores [39]:

- 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).

Além desses fatores, podem ser considerados também a concentração de tensoativos e o método de preparo.

O pequeno tamanho das gotas em uma nanoemulsão confere sua estabilidade, evitando a sedimentação ou cremação. A maturação ou envelhecimento de Ostwald, é o mecanismo principal para a desestabilização de nanoemulsões, o qual surge da polidispersão de uma emulsão e da diferença de solubilidade e/ou dos potenciais químicos entre as partículas pequenas e grandes [14,39]. A velocidade de maturação depende do produto da solubilidade do óleo espalhado 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 [4,37,39].

Experiências realizadas através de espalhamento de luz mostram que os dois processos de desarranjo mais prováveis para nanoemulsões são a coalescência e a maturação de Ostwald. Segundo Deminiere e colaboradores [38], se a coalescência fosse uma força motriz que provocasse a instabilidade, a mudança do tamanho da gota com o tempo pode seguir a Equação (4):

$$1/r^2 = 1/r_0^2 - (8\pi/3) \omega t \quad \text{(Equação 4)}$$

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

Uma outra teoria foi proposta por Lifshitz-i Slezov e Wagner (LSW), a qual prediz que a taxa de maturação de Ostwald apresenta uma relação linear entre o cubo do raio da gota da fase dispersa, r^3 , e o tempo, t (Equação 5). A teoria LSW assume que as gotas de uma dispersão são esféricas e, além disso, a distância entre elas é maior do que os seus diâmetros. A cinética controlada por difusão molecular da fase dispersa na fase contínua. Ainda de acordo com esta teoria, a taxa de maturação de Ostwald em nanoemulsões de o/a é diretamente proporcional à solubilidade do óleo na fase aquosa [41].

$$w = \frac{dr_c^3}{dt} = \frac{8c^{(\infty)}\gamma V_m D}{\rho RT} \quad (\text{Equação 5})$$

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

Na literatura [42], foi obtida uma taxa experimental da maturação de Ostwald mais alta que a teórica calculada de acordo com a teoria de LSW. A discrepância foi atribuída a fatores não previstos nesta teoria, como o transporte de óleo devido à presença de micelas e/ou gotas de microemulsão na fase aquosa, aumentando o movimento browniano e reduzindo a elasticidade interfacial da fase dispersa.

3.5. MÉTODOS DE PREPARO DE NANOEMULSÕES

Para se preparar uma emulsão estável, um grande número de fatores devem ser controlados. Estes incluem a seleção de uma composição apropriada, o controle da ordem da adição dos componentes, a tensão interfacial baixa e a aplicação de uma taxa de cisalhamento capaz de deformar a partícula [43-45]. Este último fator está relacionado à Teoria de Young-Laplace, a qual mostra que a diferença entre as pressões externa e interna de uma gota é função inversa do raio da partícula (Equação 6) [4].

$$P_i - P_e = \frac{2\sigma}{R} \quad (\text{Equação 6})$$

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

Desta forma, para promover a deformação das gotas da emulsão e produzir gotas menores é necessário que a diferença de pressão de Laplace seja vencida.

Emulsões cineticamente estáveis também são obtidas quando são adicionadas à dispersão moléculas essencialmente insolúveis na fase contínua, de modo que a maturação de *Ostwald* não ocorra rapidamente [37].

Para formar nanoemulsões é necessária uma contribuição de energia, geralmente, de dispositivos mecânicos ou do potencial químico dos componentes [45]. Mecanicamente, o emprego de uma alta energia, para promover uma taxa de cisalhamento capaz de deformar a partícula, geralmente é alcançado através de homogeneizadores de alta pressão ou geradores de ultrassom [46-50]. A aplicação de alta energia gera forças que podem romper as gotas da fase dispersa, de forma que a diferença entre as pressões interna e externa da gota (Lei de Young-Laplace – Equação 6) seja superada. Porém, as nanoemulsões também podem ser obtidas alterando as propriedades físico-químicas do sistema e estes métodos são geralmente conhecidos como métodos de emulsificação de baixa energia [51]. Estes métodos são interessantes porque eles fazem uso da energia armazenada dentro dos agregados moleculares, formados por moléculas de tensoativo presentes na emulsão, através da alteração das propriedades do meio que se encontra (temperatura e condutividade). Nestes sistemas, o processo pode ser catastrófico ou transicional [44]. Na prática, a combinação dos métodos de emulsificação de alta e de baixa energia tem provado ser um modo mais eficiente para obter nanoemulsões com gotas pequenas e uniformes [45].

Vários processos podem ocorrer durante a emulsificação, como a separação das gotas, a adsorção de tensoativos e a colisão das gotas formadas (que podem ou não conduzir à coalescência). Cada um destes processos ocorre em diversos tempos durante a formação da emulsão e a duração de cada processo é muito curta. Isto mostra que o processo de formação é um processo dinâmico e eventos que acontecem em tempos muito curtos são importantes [4].

3.5.1. Métodos de emulsificação de baixa energia

Dentro desta classe estão incluídos métodos como a emulsificação espontânea, que se baseia na dispersão de uma solução solvente-óleo na fase aquosa, com subsequente evaporação do solvente e redução do volume sob pressão reduzida; assim como os métodos que fazem uso da transição de fases produzida durante o processo de emulsificação, que ocorre geralmente em temperatura constante, mudando-se a composição do sistema; ou, mantendo-se a composição do sistema constante, mas alterando-se a temperatura, como é o caso do método da temperatura de inversão de fases (TIF) [48–51].

Dentre os métodos de baixa energia, o processo mais utilizado é aquele que utiliza a variação de temperatura da emulsão para promover sua inversão de fase (TIF), o qual foi desenvolvido por Shinoda e colaboradores [52]. Este processo faz uso da energia térmica para a redução do tamanho das gotas da emulsão e, conseqüentemente maior estabilidade dos produtos finais. Em temperaturas acima da TIF, o tensoativo torna-se ainda mais lipofílico, fazendo com que as energias se igualem e a emulsão se organize em sistemas lamelares ou bicontínuos. Desta forma, a TIF está relacionada a uma certa temperatura em que o HLB do tensoativo, a tensão interfacial σ e a distribuição do tamanho das partículas são mínimos. O método de inversão de fases consiste na preparação da nanoemulsão em uma temperatura de 2 a 4°C abaixo da TIF, visando a obtenção de uma dispersão na qual a tensão interfacial é muito baixa [44].

Apesar do método de temperatura de inversão de fases propiciar a obtenção de nanoemulsões com tamanhos de gotas reduzidos pelo fato de ser possível alcançar valores muito baixos de tensão interfacial, a taxa de coalescência das gotas formadas pode ser extremamente rápida. Para a obtenção da nanoemulsão deve-se resfriar rapidamente a dispersão água-óleo formada a partir de sua TIF, ou preferencialmente a uma temperatura logo abaixo da mesma. Com isso, o sistema lamelar ou o bicontínuo colapsa formando pequenas partículas cineticamente estáveis, produzidas com o tamanho da gota muito pequeno e distribuição de tamanho estreito. Se o processo de resfriamento não for rápido o suficiente, a coalescência predomina e obtém-se uma mistura polidispersa [42].

3.5.2. Métodos de emulsificação de alta energia

3.5.2.1. Homogeneizadores de alta velocidade

Este equipamento, também conhecido como misturador rotor-estator, é formado por um sistema de pás (rotor) que gira dentro de um cilindro perfurado (estator), contra o qual o fluido que se deseja emulsionar é projetado. A energia cinética de rotação fornecida ao fluido e o impacto das partículas em alta velocidade no estator promove o cisalhamento das gotas dispersas, reduzindo seu tamanho. Porém o tempo de processamento para reduzir o tamanho das gotas é alto, e este sistema apresenta melhores resultados quando aplicado para obtenção de macroemulsões [45].

3.5.2.2. Geradores de ultrassom

O equipamento compreende um sonicador contendo um cristal de quartzo piezoelétrico que pode expandir e contrair em resposta a voltagens elétricas alternadas. Estas ondas sonoras de alta frequência, tipicamente 20 kHz, são produzidas por um gerador de ultra-som e, convertidas por um transdutor em ondas mecânicas no interior do líquido [45, 53].

Quando a extremidade de uma sonda sonicadora entra em contato com o líquido processado ela gera vibrações mecânicas em frequências ultrasônicas, e então ocorre a cavitação, ocasionando poderosas ondas de choque na proximidade da ponta sonicadora, que cisalham as gotículas do líquido disperso.

Cavitação é a formação e o colapso de milhões de bolhas minúsculas dentro de um líquido. Ela é produzida pela alternância de ondas sonoras de pressões altas e baixas geradas pelo ultra-som [53,54]

A intensidade de sonicação é um parâmetro que tem grande influência no processo, visto que com seu aumento, o tamanho de gotículas diminui. Esta diminuição, entretanto, é limitada a um platô, onde o tamanho destas gotículas permanece constante. Há também os efeitos térmicos, que aumenta a temperatura da dispersão a ser nanoemulsionada, resultante da energia dissipada na forma de calor e neste caso seu uso fica limitado a materiais que não sejam muito sensíveis a variações de temperatura, como materiais termolábeis e facilmente degradáveis como proteínas [45].

3.5.2.3. Homogeneizadores de alta pressão

Da mesma forma que o ultra-som, os homogeneizadores de alta pressão podem produzir emulsões com gotas de diâmetro reduzido e estreita distribuição de tamanho de partículas [55 -57].

Basicamente, um homogeneizador de alta pressão consiste de um gerador de alta pressão e sistema de válvulas de homogeneização. O líquido processado passa sob alta pressão por uma seção convergente e então se expande. Alguns autores estudaram os processos físicos responsáveis para o rompimento das gotas em homogeneizadores de alta-pressão clássicos (APV-Gaulin, Rannie). Estes incluem cavitação, turbulência, tensões de cisalhamento, gradiente de pressão e outros [56]. Porém, a homogeneização usada com alta pressão gera um problema: o alto cisalhamento na parede do equipamento, resultante da fricção do líquido na superfície da válvula, que leva

ao aumento da temperatura local (mais de 20°C para 15000psi), e que muitas vezes, interfere no tamanho das partículas [58].

De acordo com a geometria do dispositivo de interação, os homogeneizadores de alta pressão podem ser divididos, principalmente, em duas categorias: equipamentos com uma válvula em forma de anel e equipamentos baseados em uma câmara de interação entre dois líquidos [59].

Homogeneizadores com válvula em forma de anel

Os homogeneizadores com válvula em forma de anel incluem os homogeneizadores de AVP-Gaulin e o Stansted, na qual uma válvula hidráulica ou eletrônica assegura uma constante e reprodutível pressão durante a homogeneização.

A operação nestes tipos de homogeneizadores ocorre em duas etapas, envolvendo dois mecanismos principais: (i) cavitação e (ii) cisalhamento durante o fluxo laminar e turbulento.

Na primeira etapa, a dispersão é forçada a passar através de alta pressão com alta velocidade por um orifício anular estreito. Devido à pressão, a válvula abre-se contra uma mola. A segunda etapa ocorre paralelamente com a primeira: a uma alta velocidade de fluxo, a pressão estática em um fluido é quase instantaneamente reduzida. Se esta for reduzida a valores abaixo da pressão de vapor, surgirão bolhas cheias de vapor ou gás (cavitação) que aumentarão até que haja a implosão das mesmas. Dessas implosões, resulta uma alta tensão local que provoca a quebra e o rompimento das gotas, gerando a formação de novas gotas com tamanhos menores [58].

Homogeneizadores com câmara de interação ou microfluidização

Para os homogeneizadores com câmaras de interação, a turbulência ocorrida durante o fluxo, e não a cavitação é responsável pelo rompimento das gotas. Um exemplo desses equipamentos é o *Microfluidizer*, no qual a

homogeneização ocorre dentro de uma câmara de interação onde o fluxo líquido é guiado através de microcanais para uma área de convergência. O fluxo processado é liberado por uma bomba pneumática que é capaz de pressurizar o ar comprimido (80 -100 psi) para uma alta velocidade e pressão (10000 psi). Quando o fluxo em alta pressão entra na câmara de interação, ocorre uma colisão e um alto cisalhamento, resultando em partículas em escala nanométrica, dispersões estáveis ou emulsões [58,60]. Neste estudo foi verificado que o *Microfluidizer* pode ser efetivo na produção de emulsões de o/a estáveis com diâmetros de gota na faixa nanométrica e apresentando pouca coalescência das gotas com o passar do tempo.

Alguns autores acreditam que a emulsificação realizada através deste equipamento é mais eficiente porque as distribuições de tamanho das partículas de emulsões são menores quando comparadas com as partículas produzidas a partir dos homogeneizadores de alta energia tradicionais. Porém, foi mostrado também que o *Microfluidizer* não é favorável em circunstâncias específicas, com pressões mais altas e emulsificação mais longa, o que conduz a re-coalescência das gotas da emulsão ocasionando aumento na distribuição de tamanho [60].

O tamanho das partículas e as suas distribuições de tamanho classificam-se segundo o número de ciclos e pressões usadas durante a homogeneização. Para que as gotas tornem-se pequenas, são requeridas maiores quantidades de energia para o seu rompimento. Assim, com ciclos adicionais por um homogeneizador, a uma pressão constante, a partícula é rompida até que o equilíbrio seja alcançado. Porém, estes autores também afirmaram que a pressão em excesso ou homogeneização prolongada pode conduzir a emulsões onde o diâmetro das gotas aumenta e a distribuição é alargada novamente. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de grande parte das gotas já terem alcançado diâmetros mínimos, por exemplo, em 1 a 3 ciclos, e com a passagem da dispersão por mais ciclos, gotas de tamanho abaixo do raio crítico aparecerão, tornando o sistema instável e, conseqüentemente, com mais facilidade à coalescência. Essa instabilidade deve-se, provavelmente, insuficiente concentração de tensoativo nessas novas interfaces óleo/água [58].

Os processos de emulsificação de alta energia são diferentes com relação à densidade de energia e ao tempo de emulsificação: o homogeneizador de alta pressão *microfluidizer*, por exemplo, é um método de alta energia e baixo tempo de processo; o ultrassom é um método de alta energia e longo tempo de processo; e o rotor-estator é um misturador que usa menos energia, requerendo tempos mais longos de processo[60].

Num estudo [60], comparando os diferentes métodos de emulsificação de alta energia (Figura 8), foi observado que o misturador de agitação mecânica simples promoveu tamanho de partículas maiores (em uma faixa acima de 10000 nm) porque a velocidade de agitação produz apenas tensões de cisalhamento em fluxo laminar que não podem causar um bom rompimento das gotas. Neste caso, o rotor-estator mostrou-se mais eficiente que o misturador de agitação mecânica na formação de gotas menores (~1000nm) e com distribuição de tamanho estreita, devido ao envolvimento de mais forças sobre o cisalhamento, por exemplo, forças inerciais.

Considerando os outros dois sistemas de emulsificação, observa-se que o homogeneizador de alta pressão, *Microfluidizer*, forneceu tamanhos de partículas e distribuição de tamanhos menores que o ultrassom devido à maior eficiência no rompimento das gotas.

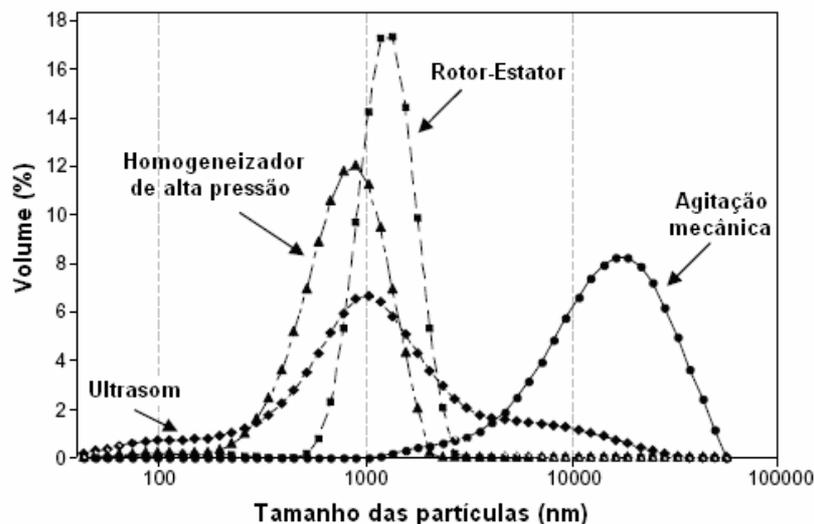


Figura 8. Tamanho e distribuição de tamanho de gotas de emulsões preparadas com mistura dos tensoativos goma de milho modificada (Hi-Cap 100), concentração de 10% m/m e maltodextrin (DE), concentração de 30% m/m , tendo como fase oleosa o d-limoneno, concentração de 10% m/m [60]

A partir destes resultados pode ser mostrado que a diferença no tamanho das gotas formadas está diretamente relacionada à densidade de energia, uma vez que unindo processos de cavitação, cisalhamento e forças inerciais produz-se uma maior densidade de energia e menores serão as gotas formadas.

A diferença nas regiões poderia estar relacionada ao tempo de emulsificação e ao volume de emulsão dispersada na zona do dispositivo do homogeneizador [60].

3.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE NANOEMULSÕES

Como uma nanoemulsão possui a peculiaridade do tamanho da partícula em escala nanométrica, que vem a diferenciá-la de uma macroemulsão e exibir as propriedades que apresentam vantagens em relação a esta, as técnicas para caracterizá-la são de fundamental importância e necessitam de equipamentos com tecnologias adequadas para perceber e quantificar o tamanho da partícula formada.

Para isso, podem ser utilizadas técnicas de microscopia ótica, microscopia eletrônica, espalhamento de raio-x e de nêutrons das emulsões líquidas e espalhamento de luz dinâmico, sendo esta última, a mais utilizada no estudo de nanoemulsões [37,38,45,61].

A microscopia ótica pode fornecer visualmente o tamanho e a distribuição das gotas em emulsões com diferentes tamanhos de partícula, sendo também possível avaliar a desestabilização das emulsões, na qual pode ser claramente observado o processo mais comum de desestabilização das emulsões: a coalescência das gotas.

O espalhamento de luz dinâmico é baseado nas medidas de espectroscopia de correlação de fótons, PCS, causado pelo movimento browniano das partículas. A difusão de partículas isométricas pequenas é rápida, causando flutuações mais rápidas na intensidade de luz de espalhamento comparado com as partículas grandes que se difundem mais lentamente [61- 63].

O equipamento analisador de tamanho de partícula baseia-se no princípio típico de espalhamento de luz dinâmico (DLS) e um detector é usado para medir a intensidade de luz espalhada. Como uma partícula espalha luz em todas as direções, é possível colocar um detector em qualquer posição e ainda detectar o espalhamento. Um arranjo de detecção clássico utiliza o detector à 90° do feixe de luz incidente, e apresenta uma faixa de tamanho detectável que só pode ser usado para concentrações da amostra não muito altas. Outra técnica de detecção, na qual o detector é posicionado a 173° do feixe de luz incidente, é conhecida como detecção por retroespalhamento e é usada com diversas finalidades, uma delas é reduzir um efeito conhecido como espalhamento múltiplo, favorecendo medição de amostras com altas concentrações, amostras opacas ou escuras. Por ter esta característica, este equipamento pode ser usado na determinação de tamanho e dispersão das gotas da fase dispersa de emulsões, em uma grande faixa de tamanho de partícula e concentração [62].

3.7. APLICAÇÃO DAS NANOEMULSÕES

O pequeno tamanho da gota, a estabilidade cinética alta e a transparência óptica das nanoemulsões e microemulsões, comparadas às emulsões convencionais, lhes oferecem vantagens no seu uso em muitas aplicações tecnológicas. As nanoemulsões, apesar de ainda necessitarem de emprego de energia para sua produção em escala industrial, vem ganhando terreno em relação as microemulsões principalmente pela reduzida quantidade de tensoativo necessária a sua produção, que muitas vezes é limitado pela toxidez ou por ocasionar irritação local quando aplicado a formulações cosméticas e farmacêuticas.

As nanoemulsões já encontram diversas aplicações na indústria química e uma das primeiras aplicações de nanoemulsões o/a foi na preparação de látex através da polimerização em microemulsão. Foi observado que o mecanismo envolvido em uma polimerização em microemulsão era bastante diferente de uma polimerização em emulsão convencional, sugerindo que o lugar principal de nucleação eram gotas em escala nanométrica em vez de micelas. Isto ocorre porque através destas gotas é possível a preservação do tamanho e da composição de cada gota durante a formação das partículas e, por conseguinte, gotas de nanoemulsão podem ser consideradas como pequenos nanoreatores. [6,61].

Atualmente, todos os setores da indústria que utilizam sistemas emulsionados para o desenvolvimento de seus produtos pesquisam e desenvolvem produtos a base de nanoemulsões pelas vantagens oferecidas por estas.

Na área farmacêutica, os sistemas nanométricos ainda não são amplamente caracterizados como as emulsões clássicas, suspensões e lipossomas, porém possuem grande potencial para serem utilizados como sistemas sofisticados para liberação de drogas [64].

Na área cosmética, empresas internacionais renomadas como *L'oreal*, *Lancôme*, *Anna Pegova*, *Procter & Gamble* e *Christian Dior* lançaram produtos

à base de nanoemulsões, além das pioneiras do mercado brasileiro: Natura e O Boticário. Estes produtos prometem maior hidratação, maior penetração de ativos que se destinam a agir na derme como, por exemplo, compostos que promovem aumento da síntese de colágeno e elastina, bem como melhora no aspecto sensorial de diversos produtos para a pele, incluindo filtros solares [64].

- Novas perspectivas

Com a necessidade de adequação as novas leis ambientais, todos os setores da indústria química buscam sistemas de tratamento de seus efluentes cada vez mais eficazes. Estes sistemas de tratamento vem sendo desenvolvidos à base de elementos filtrantes nanoestruturados e com propriedades adsorptivas, possuindo poros em escalas nanométricas. O objetivo é reduzir o nível de contaminantes dos efluentes que são descartados. Porém esses novos materiais chegam à saturação e necessitam de regeneração para aumentar a sua vida útil e a eficiência global no processo [1,65].

Muitos estudos vem sendo desenvolvidos para produzir sistemas de limpeza que sejam eficazes na regeneração destes materiais nanoestruturados e, trabalhos publicados na literatura mostram a eficiência de soluções contendo nanopartículas para regeneração de carvão ativado e sistemas micelares na regeneração de membranas utilizadas no tratamento de águas oleosas [66–68].

Scott Jay Beech e colaboradores [68] avaliaram a performance de três tipos de membranas comerciais de ultrafiltração no tratamento da água produzida em poços de petróleo instalados no estado do Texas e sua regeneração utilizando soluções micelares em temperatura ambiente e pH neutro. Foram avaliadas nove formulações destas soluções, usando dois tipos de tensoativos não iônicos. Os tensoativos foram utilizados em concentrações de 1 – 1,5% de forma a gerar sistemas com diferentes comportamentos de fases.

Duas baterias de vinte e oito testes foram feitas variando-se parâmetros como a vazão do fluxo da solução de limpeza e de enxágüe com e sem reciclo e o tempo de contato com a solução de enxágüe e de limpeza em cada uma das três membranas. Foi então, calculada a eficiência efetiva para limpeza das membranas por cada solução em função da razão do fluxo do permeado da membrana exausta comparado ao fluxo do permeado da membrana nova e o fluxo do permeado da membrana limpa comparado ao fluxo do permeado da membrana nova. Os dados obtidos foram tabelados e para as melhores eficiências foi construído um gráfico de eficiência em função do tempo de contato com a solução de enxágüe. A Tabela 2 apresenta os dados das condições que apresentaram as melhores eficiências e a Figura 9 apresenta o gráfico obtido [68].

Tabela 2. Resultado dos testes para as emulsões que obtiveram melhor eficiência na regeneração de membranas de tratamento de águas oleosas [68]

experimento		23	24	25	26	27	28
solução micelar		50406B	50406B	50928C	50928C	50928C	50928C
membrana		BN	BN	BN	BN	BN	BN
solução de limpeza	vazão(LPM)	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
	número de Reynolds	848	792	792	825	770	814
	Temp, (K)	295	292	292	294	291	294
	pH	6,5	6,0	6,0	6,5	6,5	6,0
solução de enxague	vazão (LPM)	3,8	3,8	3,8	7,6	3,8	7,6
	número de Reynolds	842	765	762	1657	775	1663
tempo de contato com a solução de enxague (min)		12	24	12	12	24	24
fluxo do permeado na membrana (limpa/saturada)		3,62	2,10	2,71	1,95	3,02	2,87
fluxo do permeado na membrana (limpa/nova)		0,87	0,47	0,61	0,87	0,58	0,58
fluxo do permeado na membrana (saturada/nova)		0,24	0,23	0,23	0,45	0,19	0,25
eficiência efetiva (%)		71,7	50,5	62,5	48,6	65,9	58,2

Observando o gráfico da Figura 9, pode-se verificar que nem sempre aumentando o tempo de contato com a solução para limpeza tende aumentar a eficiência. É necessário estudar todas as variáveis envolvidas para determinar a melhor condição para regeneração de membranas por essa técnica, porém é importante observar que neste estudo foi feita uma comparação com a regeneração convencional por soluções alcalinas e ácidas nas mesmas condições de variação dos parâmetros utilizados no experimento e foi verificada uma eficiência de 14,2% para regeneração convencional e na melhor condição da técnica proposta neste estudo foi obtida eficiência de 71,7% [68].

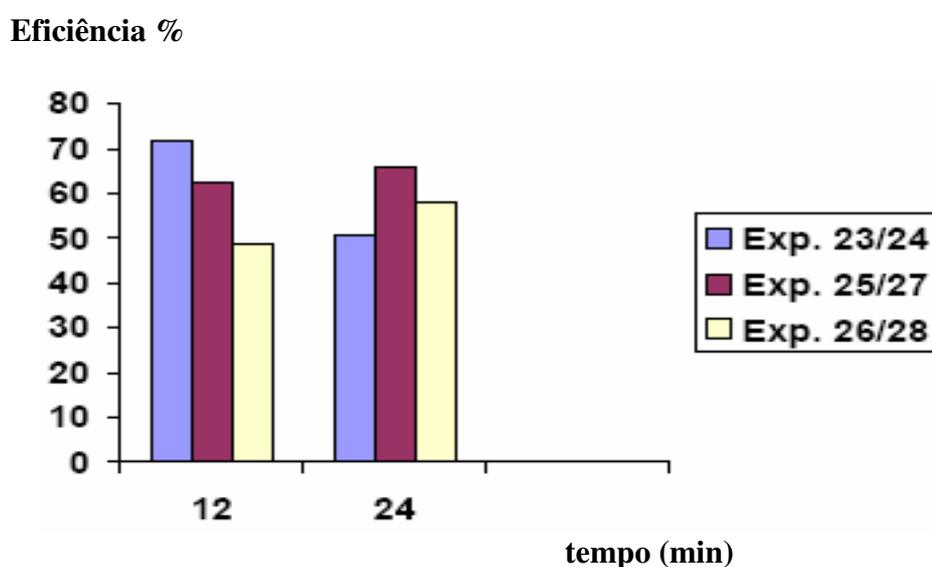


Figura 9. Gráfico da eficiência efetiva em função dos tempos de contato[68]

Uma vez conhecendo-se as vantagens apresentadas pelas nanoemulsões, principalmente pelo seu reduzido tamanho de gota e, identificando trabalhos que mostram que soluções micelares possuem potencial aplicação na regeneração de sistemas nanoestruturados é possível sugerir o uso de nanoemulsões também como fluido de limpeza para esses sistemas, desde que possa ser utilizada uma fase oleosa apropriada para tal fim.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. PRODUTOS QUÍMICOS

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

- Água deionizada pelo sistema de osmose reversa – GEHARA;
- Álcool etílico comercial, procedência Montenegro Indústria Brasileira, usado como recebido;
- Cloreto de sódio P.A, procedência VETEC, usado como recebido;
- Clorofórmio deuterado, procedência Cambridge Isotope Laboratories, Inc., grau de pureza 99,8%, usado como recebido;
- Clorofórmio P.A., estabilizado com amileno, procedência VETEC Química Fina Ltda, usado como recebido;
- Petróleos provenientes de poços localizados na Bacia de Campos, doados pelo Centro de Pesquisas da PETROBRAS, usados como recebidos. A composição e a densidade destas amostras são mostradas na Tabela 3;

Tabela 3. Principais propriedades dos petróleos utilizados ^(a)

Petróleos	Densidade (°API)	Saturados (% m/m)	Aromáticos (% m/m)	Resinas (% m/m)	Asfaltenos (% m/m)
A	29,9	58,4	26,2	14,61	0,79
B	21,2	40,7	34,1	22,9	2,4
C	28,2	28,0	40,0	27,0	5,2

^(a) Propriedades previamente determinadas nos laboratórios do CENPES/PETROBRAS

- Resina polimérica formada por um copolímero de poli(metacrilato de metil-divinilbenzeno) (MMA-DVB), sintetizada e caracterizada no Laboratório de Macromoléculas e Colóides da Indústria de Petróleo (LMCP/IMA/UFRJ) [2], possuindo área superficial específica, A , de $70 \text{ m}^2/\text{g}$, volume de poros, V , de $0,56 \text{ cm}^3/\text{g}$, densidade aparente, D_{ap} , de $0,34 \text{ g}/\text{cm}^3$ e diâmetro médio de poro, ϕ , de 463 \AA , usada como recebida;
- Solbrax Eco 175/225, solvente produzido pela Petrobras e doado pela BR distribuidora, com características descritas na Tabela 4, usado como recebido;

Tabela 4. Características do Solbrax Eco 175/235 ^(a)

Propriedades	Unidade	Especificação		Resultado	Método
		Lim. Inf	Lim. Sup		
Teor de benzeno	%(V)	-	0,01	0,01	D 6229
Cor Saybolt		30	-	30	ASTM D156
Densidade 20/4 °C	Kg/m ³	-	-	0,8075	NBR 7148
Ponto Final Ebulição	°C	-	235,0	216,6	ASTM D86
Ponto Inicial Ebulição	°C	160,0	-	186,1	ASTM D86
Ponto de Fulgor	°C	60,0	-	64,5	ASTM D56
Teor de Aromáticos	%(m)	-	1,0	0,1	AMS 140.31
Teor de enxofre	ppm	-	5	0	ASTM D4045

^(a) Dados fornecidos pelo Fabricante;

- Tensoativos não-iônicos comerciais, à base de polióxido, 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 os valores de HLB destas amostras, fornecidos pelo fabricante, são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Tensoativos da linha Unitol®L

Nome ^(a)	Descrição ^(a)	HLB ^(a)
Unitol®L20	Éter laurílico com 2 unidades de EO	6,4
Unitol®L60	Éter laurílico com 6 unidades de EO	11,5
Unitol®L70	Éter laurílico com 7 unidades de EO	12,3
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:

- Agitador tipo Ultra-Turrax, modelo T-10, IKA; ^(a)
- Analisador de tamanho de partícula Zetasizer Nano ZS, Malvern; ^(a)
- Balança digital, Micronal, precisão: 0,0001 g; ^(a)
- Banho de circulação, Ultra Termostato Criostato, Optherm; ^(a)
- Banho shaker, modelo SWB 25m, HAAKE; ^(a)
- Centrífuga, modelo C-28A, Boeco; ^(a)
- Cromatógrafo a gás, modelo 6890N, Agilent; ^(b)
- Cronômetro digital, modelo SW 2018, Cronóbio; ^(a)

- Espectrofotômetro de ultravioleta-visível Cary 50, Varian, utilizando cubetas em quartzo com caminhos óticos de 2 e 5mm; ^(a)

- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear, modelo Mercury 300, Varian (¹H, frequência: 300 MHz; ¹³C, frequência: 75 MHz); ^(a)

- Espectrômetro de massa, modelo 5973, Agilent; ^(b)

- Estufa de circulação, modelo 400/2ND, Nova Ética; ^(a)

- Homogeneizador de alta pressão Emulsiflex C5, Avestin; ^(a)

- Microscópio óptico, modelo S2H10, Research Stereo; ^(a)

- Placa de agitação e aquecimento, IKA; ^(a)

- Purificador de água, modelo OS10 LX, GEHARA; ^(a)

- Refratômetro, modelo ABBE 32400; ^(a)

- Tensiômetro digital, modelo K10, Krüss; ^(a)

- Viscosímetro Vibro Viscosimeter SV-10, A & D Company Limited. ^(a)

(a) Equipamentos localizados nos laboratórios do IMA/UFRJ;

(b) Equipamentos localizados nos laboratórios do Instituto de Química/UFRJ

4.3. METODOLOGIA

4.3.1. Caracterização química e físico-química dos materiais

Neste tópico está descrita a metodologia das análises químicas e físico-químicas realizadas nos materiais utilizados nesta Dissertação, bem como as condições de operação para cada equipamento adequado à técnica e os métodos de cálculo que levaram aos dados apresentados.

4.3.1.1. Determinação da estrutura e composição dos tensoativos e o Solbrax

Os tensoativos não-iônicos comerciais foram solubilizados em clorofórmio deuterado (CDCl_3) e analisados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN- ^1H) em frequência de 300 MHz, à temperatura de $(30,0 \pm 0,1)$ °C. Por meio de seus espectros foram feitas análises quantitativas para identificação de suas estruturas e suas composições, as quais foram determinadas pelo método de cálculo convencional, baseado no princípio de que a área do pico é proporcional ao número de átomos de hidrogênio daquela região. As áreas dos picos foram calculadas por integrador acoplado ao equipamento.

O solvente Solbrax Eco 175/235 é um produto exclusivo da Petrobras Distribuidora, composto principalmente de hidrocarbonetos alifáticos e naftênicos com faixa de destilação compreendida entre 175 e 235 °C. Esta faixa é similar à da Aguarrás Mineral, mas o teor de compostos aromáticos está limitado ao máximo de 1,0% em peso. Este baixo teor de aromáticos é obtido por Hidrogenação Catalítica que permite converter os aromáticos em naftênicos, reduzir o enxofre, saturar as olefinas e eliminar as impurezas polares. Esta técnica possibilita obter um produto muito estável e com odor pouco pronunciado [70].

A fim de obter o teor aproximado de alifáticos e naftênicos, a faixa de tamanho das cadeias hidrocarbônicas e identificar outros compostos que possam lhe atribuir polaridade, o Solbrax foi analisado em cromatógrafo a gás (modelo

6890N, utilizando o gás hélio 4.5 como gás de arraste) acoplado ao detector espectrômetro de massa (modelo 5973).

Além desta análise, a amostra Solbrax foi colocada sem qualquer preparação ou dissolução em tubo de 10mm OD (*outsider diameter*). A análise de RMN foi realizada colocando-se dentro deste tubo um capilar com solvente deuterado adequado, de modo a não coincidir com os prováveis sinais da amostra. Os procedimentos de aquisição das análises foram feitos dentro das condições padrão estabelecidas pelo fabricante do aparelho, sendo a temperatura da sonda durante a obtenção dos espectros de 30°C.

4.3.1.2. Construção dos diagramas de fases temperatura *versus* concentração dos tensoativos

A avaliação da solubilidade em água dos tensoativos não-iônicos usados nesta Dissertação foi obtida por meio da construção de diagramas de fases temperatura *versus* concentração dos tensoativos.

A solução aquosa destes tensoativos apresenta separação de fases com o aumento da temperatura e esta é conhecida como temperatura ou ponto de turvação (*cloud point*) [24,25].

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

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

analisada foi de 25 a 80°C. O erro envolvido nas medidas de ponto de turvação é de $\pm 1^\circ\text{C}$.

4.3.1.3. Medidas de tensão interfacial solução aquosa/Solbrax

Foram feitas medidas das tensões interfaciais entre o Solbrax e a água deionizada e entre o Solbrax e as soluções aquosas dos tensoativos Unitol L 60 e Unitol L 70 a fim de observar o comportamento desses tensoativos na interface dos sistemas, uma vez que foram os utilizados para a preparação das nanoemulsões.

As soluções aquosas dos tensoativos foram previamente preparadas em concentrações que representassem 8, 10 e 12% (m/m) do tensoativo para 50 g de uma composição total de três componentes: água, tensoativo e solbrax. Uma vez que se pretende estudar teores variados da fase oleosa (5, 6 e 7% (m/m)) nas nanoemulsões, as massas de água utilizadas neste experimento foram as mesmas que posteriormente iriam compor as formulações propostas neste estudo. Para cada concentração relativa de tensoativo foram preparadas três soluções, como mostrado na Tabela 6. A seqüência de experimentos foi realizada para os dois tipos de tensoativos.

Após a completa solubilização dos tensoativos em água, a solução foi deixada em repouso por um período de 24 horas. Cerca de 12mL desta solução foi colocada na cubeta, seguida da adição cuidadosa de cerca de 12mL da fase oleosa (solvente Solbrax).

As análises foram realizadas em triplicatas em tensiômetro digital Krüss K10 (Figura 10). O erro nas medidas é de $\pm 0,1\text{mN/m}$.

Tabela 6. Massas de tensoativo e de água utilizadas para o preparo das soluções e os respectivos valores de concentração da fase oleosa e concentração do tensoativo as quais essas quantidades se referem quando do preparo das emulsões

Massa de água (g)	Massa de tensoativo (g)	Concentração de fase oleosa relativa à emulsão % (m/m)	Concentração de tensoativo relativa à emulsão % (m/m)
43,5	4,0	5	8
43,0	4,0	6	
42,5	4,0	7	
42,5	5,0	5	10
42,0	5,0	6	
41,5	5,0	7	
41,5	6,0	5	12
41,0	6,0	6	
40,5	6,0	7	



Figura 10. Tensiômetro digital Krüss K10

4.3.1.4. Determinação do valor de HLB do Solbrax (fase oleosa)

Para determinar o valor de HLB da fase oleosa (Solbrax) foram preparadas alíquotas de 50g de emulsões, formadas pelas soluções aquosas das misturas de tensoativos Unitol L100/Unitol L20, sendo fixada a concentração da mistura em 5% e o teor de óleo em 10%, ambos em relação à massa total dos três componentes na emulsão (água, tensoativo e solbrax). Deste modo, a massa de água foi fixada em 42,5 g, a massa de solbrax em 5,0 g e a massa da mistura de tensoativos em 2,5 g. A variação das massas dos tensoativos na mistura foi calculada a partir das relações apresentadas nas Equações 7 e 8 para obtenção de emulsões com valores de HLB da mistura compreendidos na faixa de 6,4 a 11,0.

$$M_{\text{mist}} \text{HLB}_{\text{mist}} = M_A \times \text{HLB}_A + M_B \times \text{HLB}_B \quad (\text{Equação 7})$$

$$M_{\text{mist}} = M_A + M_B \quad (\text{Equação 8})$$

M_{mist} = massa total da mistura;
 HLB_{mist} = HLB atribuído para mistura;
 M_A = massa do tensoativo Unitol L100;
 HLB_A = HLB do tensoativo Unitol L100;
 M_B = massa do tensoativo Unitol L20;
 HLB_B = HLB do tensoativo Unitol L20;

Os valores de HLB dos tensoativos Unitol L100 e Unitol L20 utilizados para o cálculo foram os fornecidos pelo fabricante e a escolha destes dois tensoativos para produzir a mistura foi motivada pela diferença de HLB dos mesmos, as quais poderiam abranger a faixa de HLB desejada. A Tabela 7 apresenta as proporções de cada um dos tensoativos utilizadas para produzir misturas com valores de HLB previamente estabelecidos, bem como a composição de cada uma das emulsões preparadas para avaliar a estabilidade do sistema e, por conseguinte, atribuir um valor de HLB para a fase oleosa (solbrax).

As dispersões foram obtidas adicionando-se primeiramente os tensoativos na fase aquosa e, posteriormene, a fase oleosa, sob agitação constante com

agitador magnético durante 15 minutos. Estas então foram deixadas em repouso por cerca de 24 horas, à 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.

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

Emulsão	Unitol L20 (g)	Unitol L100 (g)	Solbrax (g)	Água (g)	HLB (mistura de tensoativos)
1	2,500	0,000	5,0	42,5	6,4
2	2,300	0,200	5,0	42,5	7,0
3	2,133	0,367	5,0	42,5	7,5
4	1,967	0,533	5,0	42,5	8,0
5	1,800	0,700	5,0	42,5	8,5
6	1,633	0,867	5,0	42,5	9,0
7	1,467	1,033	5,0	42,5	9,5
8	1,300	1,200	5,0	42,5	10,0
9	1,133	1,367	5,0	42,5	10,5
10	0,967	1,533	5,0	42,5	11,0

4.3.2. Métodos de obtenção das dispersões Solbrax/água

Dispersões Solbrax/água, na ausência de tensoativo, foram preparadas nos equipamentos Ultra Turrax (UT) e Homogeneizador de Alta Pressão (HAP) e, também, na combinação dos dois equipamentos, variando-se as condições de processamento de cada equipamento. A finalidade deste procedimento é determinar as melhores condições para o preparo das nanoemulsões O/A.

4.3.2.1. Obtenção das dispersões Solbrax/água no equipamento Ultra Turrax

O UT T10 (Figura 11) utiliza o sistema de rotor-estator para cisalhar as partículas de uma solução a ele submetida e possui um seletor de velocidade com 6 posições que compreende uma faixa de 8000 a 30000 rpm.



Figura 11. Equipamento Ultra Turrax, modelo T10

Foram preparadas dispersões com 5% (m/m) de Solbrax em água destilada e deionizada e submetidas ao UT T10 nas 6 velocidades disponíveis, por períodos de tempos de 1 a 4 minutos, com a finalidade de observar o desempenho do equipamento no cisalhamento das partículas deste sistema. Todas as amostras foram analisadas quanto ao tamanho e distribuição de tamanho da gotícula da fase dispersa, formada após o cisalhamento, utilizando o zetasizer nano ZS.

4.3.2.2. Obtenção das dispersões Solbrax/água no equipamento HAP

No homogeneizador de alta pressão, a dispersão é forçada a passar por uma seção muito estreita e, com a rápida expansão, gera uma partição nas partículas dispersas. Desta forma, o raio das gotas geradas diminui sistematicamente com o aumento da taxa de cisalhamento. Devido à falta de homogeneidade do fluxo, é geralmente necessário passar este fluido diversas

vezes através do dispositivo até se obter uma faixa de tamanho de partículas adequada. As Figuras 12 e 13 mostram o esquema do equipamento.

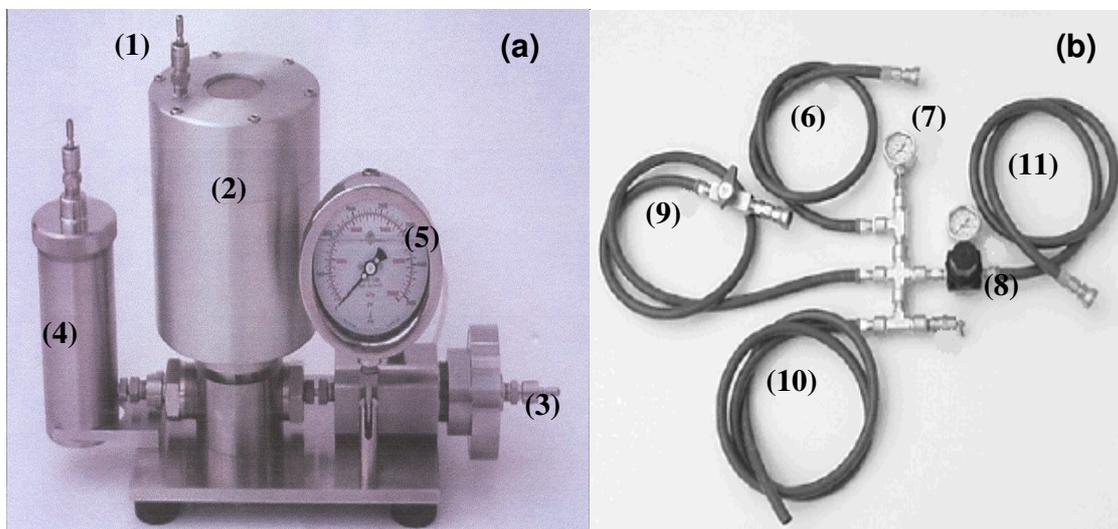


Figura 12. Homogeneizador de alta pressão (a) e mangueiras e conexões (b).

(1) Entrada de ar comprimido para o motor da bomba, utilizando mangueira com válvula *on-off* (9); (2) motor da bomba; (3) entrada de ar comprimido após controle pneumático; (4) cilindro para a amostra; (5) medidor da pressão de homogeneização; (6) mangueira de conexão de ar comprimido; (7) medidor de pressão da linha de ar comprimido; (8) válvula usada para o controle pneumático da pressão; (10) mangueira de conexão de ar comprimido; (11) mangueira de entrada de ar comprimido na câmara de interação

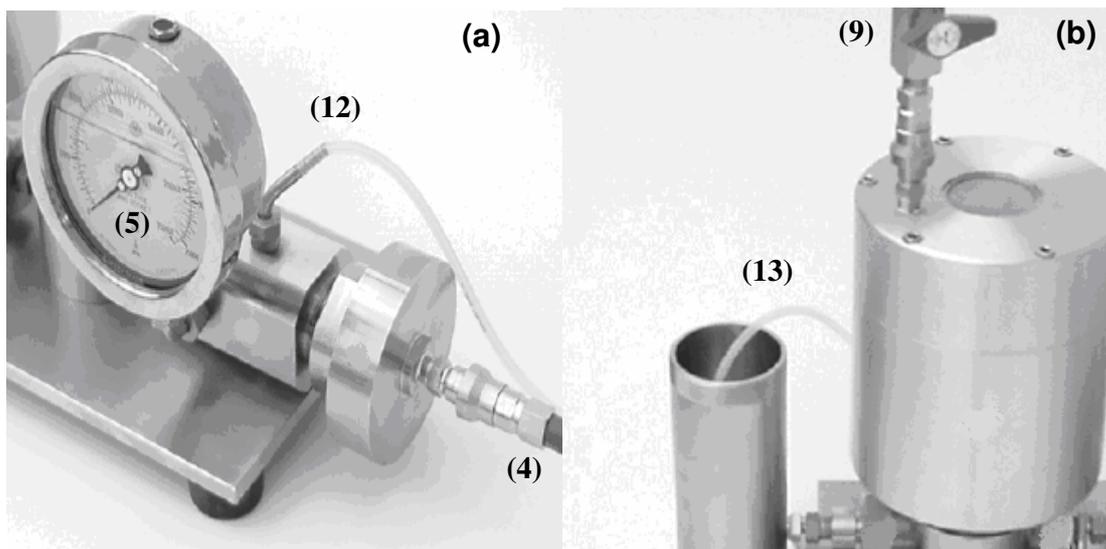


Figura 13. Detalhes do homogeneizador de alta pressão, evidenciando: (a) o local de saída da amostra em (12) e (b) o tubo de saída da amostra (13) em posição de circulação no cilindro de amostra

O método experimental para uso do equipamento, a partir da numeração dada a cada parte do mesmo, apresentado nas Figuras 3 e 4, encontra-se descrito a seguir:

- 1- A mangueira (10) é conectada no sistema/linha de ar comprimido do laboratório.
- 2- As mangueiras (9) e (11) são conectadas diretamente na entrada de ar comprimido para o motor da bomba (1) e para a entrada de ar comprimido na câmara de interação (3), respectivamente. O controle pneumático é realizado com auxílio da válvula (8).
- 3- A mistura-teste é disposta no cilindro de amostra (4), sem tampa.
- 4- Em seguida, o sistema/linha de ar comprimido é aberto e a pressão é lida no manômetro (7).
- 5- A válvula *on-off* (9) é aberta e inicia-se a circulação da mistura-teste pela mangueira de silicone (13), após o local de saída (12), sendo inserida no cilindro da amostra (4), para recirculação do fluido.
- 6- Assim que começa a recirculação do fluido, é realizado o controle pneumático através da válvula (8), para alcançar a pressão requerida no medidor de pressão de homogeneização (5). O ajuste do controle

pneumático é realizado por meio do valor da pressão máxima lida no manômetro (5).

- 7- Para retirada da amostra já homogeneizada, a mangueira de silicone de (4) é retirada e colocada no interior de uma proveta.
- 8- Ao final do teste, todo o fluido é drenado para fora do sistema, a válvula *on-off* (9) é fechada e o sistema é despressurizado por meio da válvula (8).

O primeiro fluido, ou mistura-teste, que deve ser passado pelo HAP é a água destilada/deionizada (líquido lubrificante do sistema) durante, pelo menos, um minuto. Pode também ser utilizado o etanol para arrastar impurezas presentes no equipamento.

Antes de submeter ao equipamento HAP as dispersões de Solbrax em água, os tempos de cada ciclo, em segundos, foram determinados passando-se volumes definidos de água destilada e deionizada em pressões de operações estabelecidas para as análises posteriores.

Foram utilizados volumes de 30 e 100mL de água destilada e deionizada em pressões de 5000, 10000 e 15000 psi. O tempo da passagem de cada uma das alíquotas pelo equipamento, nessas três pressões, foi cronometrado e estabelecido como sendo o tempo para cada ciclo de operação.

As dispersões foram preparadas em volumes de 30mL contendo 5% (m/m) de Solbrax em água destilada e deionizada e submetidas ao HAP em períodos de tempos de 1 a 4 ciclos de operação para cada uma das três pressões selecionadas. Todas as amostras foram analisadas quanto ao tamanho e distribuição de tamanho da gotícula da fase dispersa, formada após o cisalhamento, utilizando o zetasizer nano ZS.

4.3.2.3. Obtenção das dispersões Solbrax/água nos equipamentos Ultra Turrax e HAP seqüencialmente.

Para utilização dos dois equipamentos seqüencialmente, inicialmente foram preparadas cerca de 50mL de dispersões de Solbrax em água no UT T10 em velocidade de 20500 rpm durante 3 min. Alíquotas de 30 mL destas dispersões foram submetidas ao HAP em pressões de 5000, 10000 e 15000 psi por períodos de tempos de 1 a 4 ciclos para cada uma das pressões de operação. Logo após o este procedimento, as dispersões foram caracterizadas quanto ao tamanho e distribuição de tamanho da gotícula da fase dispersa utilizando o zetasizer nano ZS.

4.3.3. Produção de nanoemulsões Solbrax/água/tensoativos etoxilados não-iônicos no equipamento HAP

Tendo em vista que, na ausência de tensoativo, as dispersões Solbrax/água produzidas nos equipamentos UT e HAP apresentaram separação de fases logo após seu preparo, foram selecionados dois tensoativos etoxilados não-iônicos da linha Unitol L para produzir emulsões Solbrax/água estáveis e de tamanho de partículas reduzido. As proporções dos componentes utilizados em cada uma das formulações propostas para produzir essas nanoemulsões estão descritas na Tabela 8.

Antes da adição da fase oleosa (Solbrax), foram preparadas soluções de tensoativo em água destilada e deionizada e deixadas por 24 horas em repouso para completa solubilização e formação das micelas. Essas soluções foram analisadas por equipamento Zetasizer Nano ZS antes e após serem processadas no HAP, a fim de verificar se havia alteração no tamanho ou distribuição de tamanho das micelas produzidas e onde se localizava o pico representativo das micelas sem a incorporação do Solbrax.

Tabela 8. Composição das formulações Solbrax/água/tensoativo não-iônico ^(a)

Formulação	Unitol L60 (g) / (% m/m)	Unitol L70 (g) / (% m/m)	Óleo (g) / (% m/m)	Água (g) / (% m/m)
1	2,4 / 8	-	1,5 / 5	26,1 / 87
2	-	2,4 / 8	1,5 / 5	26,1 / 87
3	-	3,0 / 10	1,5 / 5	25,5 / 85
4	-	3,6 / 12	1,5 / 5	24,9 / 83
5	-	3,6 / 12	1,8 / 6	24,6 / 82
6	-	3,6 / 12	2,1 / 7	24,3 / 81
7	-	3,6 / 12	2,4 / 8	24,0 / 80

^(a) A composição é mostrada pela massa pesada (g) e pela porcentagem mássica (% m/m) final obtida de cada componente na formulação.

As formulações Solbrax/água/tensoativo então foram submetidas somente ao cisalhamento em HAP, o qual foi o equipamento que obteve o melhor desempenho no cisalhamento da fase dispersa dos sistemas Solbrax/água preparados na ausência do tensoativo.

O equipamento foi imerso em um banho de água resfriada por serpentinas acopladas a um banho termostático para manter a formulação submetida ao HAP em temperatura de ~25°C (Figura 14). Esse procedimento se fez necessário porque o processo de cisalhamento no HAP eleva a temperatura da amostra em até 10°C acima da temperatura ambiente e os tensoativos etoxilados apresentam variação de comportamento em função da temperatura, podendo inclusive sair de solução, promovendo a separação de fases.

Alíquotas de 30 mL das formulações apresentadas na Tabela 8 foram submetidas ao HAP nas pressões de 5000, 10000 e 15000 psi em 2 e 3 ciclos de operação.

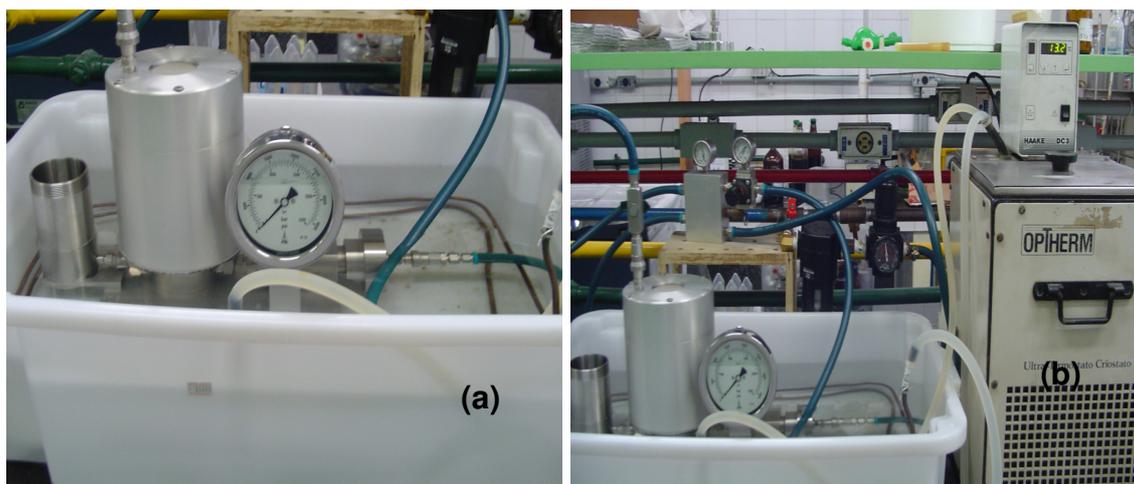


Figura 14. (a) HAP imerso em um banho, (b) HAP acoplado ao banho termostático

4.3.4. Determinação do tamanho de partículas das dispersões e nanoemulsões Solbrax/água

A fim de verificar o tamanho da partícula da fase dispersa (Solbrax) e sua distribuição de tamanho a partir da energia mecânica fornecida aos sistemas Solbrax/água pelos equipamentos Ultra turrax e HAP, foi utilizado o equipamento Zetasizer Nano ZS (Figura 15). Este equipamento baseia-se no princípio de espalhamento de luz dinâmico (DLS) e o detector usado para medir a intensidade de luz espalhada encontra-se a 173° do feixe de luz incidente. Estas características o qualificam para ser usado na determinação de tamanho e distribuição de tamanho das gotas da fase dispersa em emulsões e dispersões com uma larga faixa de concentração e de tamanhos de partícula. [62]

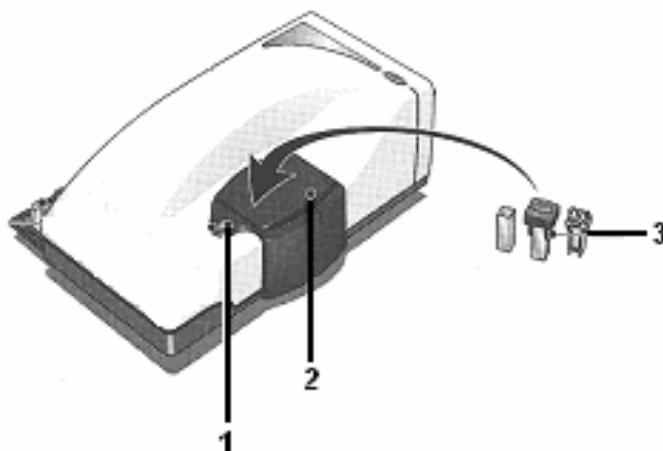


Figura 15. Analisador de tamanho de partícula Zetasizer Nano ZS: 1- botão para abertura do compartimento da célula e indicador de funcionamento; 2- área da célula; 3- células e cubetas [62]

Para analisar as dispersões preparadas, o equipamento solicita dados de viscosidade (μ) e de índice de refração (IR), na temperatura de análise, do dispersante e da fase dispersa. O índice de refração dos componentes da amostra foi obtido no refratômetro modelo ABBE 32400 e a viscosidade, em Viscosímetro Vibro Viscosimeter, modelo SV-10. Ambas as medidas foram tomadas na temperatura de 25°C, temperatura na qual foram realizadas as análises no Zetasizer.

O equipamento pode fornecer os resultados em forma de Tabelas ou Gráficos percentuais de intensidade de luz espalhada, volume ou número de partículas em função do tamanho da partícula em nanômetros (nm). Nos ensaios, para cada amostra o número de análises seqüenciais foi igual a três. As análises foram feitas logo após a sua produção (considerado tempo zero) e em intervalos de tempo de uma até três horas. Não havendo separação de fases observada visualmente, a estabilidade das nanoemulsões foi acompanhada diariamente nas mesmas condições de análise utilizadas nas previamente.

4.3.5. Avaliação do desempenho das nanoemulsões Solbrax/água na limpeza de resina polimérica saturada com petróleo

4.3.5.1. Impregnação da resina com três petróleos de origens distintas

A resina utilizada nesta dissertação é um copolímero de poli(metacrilato de metila-co-divinilbenzeno) (MMA-DVB), o qual encontra-se especificado no item 4.1 . A resina foi fornecida já inchada com uma solução 10% de etanol em água destilada e deionizada. Antes de iniciar a impregnação da resina com os petróleos selecionados, três amostras de 1 g da resina inchada foram levadas à estufa de circulação em temperatura de 60 °C até peso constante. As variações de massa foram determinadas para cada uma dessas três amostras e comparadas entre si.

Cerca de 30 alíquotas de 4 g da resina inchada foram pesadas em tubos apropriados para centrifuga. Os tubos foram separados em 3 grupos, sendo que a cada grupo foi adicionado 0,2 g de um tipo diferente de petróleo. Os tubos contendo a mistura foram levados à centrífuga, a qual foi programada com velocidade de 3000 rpm por período de tempo de 15 minutos. Todo o procedimento foi realizado diversas vezes até que houvesse homogeneidade de coloração, garantindo assim a máxima adsorção de petróleo na resina.

4.3.5.2. Limpeza da resina impregnada com três petróleos de origens distintas

Para avaliar o desempenho das nanoemulsões na extração do petróleo adsorvido na resina foram construídas curvas de calibração dos três petróleos utilizados nesta dissertação a partir da intensidade de absorção num determinado comprimento de onda em função da concentração do petróleo em um solvente específico. Os solventes utilizados foram o clorofórmio e o próprio Solbrax. Um total de seis curvas de calibração foram obtidas e utilizadas no estudo.

Para a construção das curvas de calibração, soluções de cada um dos três petróleos em Solbrax e clorofórmio foram preparadas em balões volumétricos de 10 mL nas concentrações de 1000 a 10000 ppm. As curvas de absorções

foram obtidas por análise das soluções no Espectrofotômetro de ultravioleta-visível Cary 50, utilizando cubetas em quartzo com caminhos óticos de 2mm. Foram tomados pontos de intensidade de absorção (% abs) nos comprimentos de onda (λ) de 700, 750 e 800 nm para todas as concentrações das soluções e plotados gráficos. Os gráficos selecionados como sendo representativos das curvas de calibração de cada um dos petróleos nos dois solventes distintos, obedecendo ao princípio da linearidade da lei de Lambert-Beer, foram aqueles que apresentaram o maior coeficiente de correlação.

Para extração do petróleo impregnado na resina foi utilizado um volume total de 50 mL de solvente (clorofórmio ou solbrax ou soluções de tensoativo Unitol L70 nas concentrações a 10% e 12% ou nanoemulsões compostas pelas formulações 3, 4 e 6). Esse volume total foi adicionado em três etapas com duas frações de 15 mL e uma de 20 mL. Após a adição da primeira fração de solvente, os tubos foram levados ao banho Shaker na temperatura de 30 °C e agitação de 150 ciclos/min durante uma hora. O mesmo procedimento foi realizado após a adição das demais frações de solução extratora.

A determinação do teor de óleo extraído foi realizada de modo distinto para os solventes (clorofórmio e Solbrax) e para os sistemas contendo tensoativo. No caso dos sistemas extratores constituídos de solvente puro, das soluções contendo óleo extraído, foram tomadas alíquotas e levadas diretamente ao espectrofotômetro de ultravioleta-visível para análise, nas mesmas condições utilizadas para as soluções que serviram de base para a construção da curva de calibração. As intensidades de absorção (% abs) foram lidas diretamente do equipamento e o teor de petróleo foi calculado com o auxílio da respectiva curva de calibração.

Para determinar o teor de óleo extraído pelas soluções micelares e pelas nanoemulsões, as amostras de resina com as soluções extratoras foram levadas ao funil de filtração e da resina percolada no papel de filtro foi extraído o óleo residual com o Solbrax puro, seguindo a mesma metodologia descrita para a extração do petróleo impregnado na resina com os solventes puros. Das soluções contendo o óleo residual extraído também foram feitas análises no

espectrofotômetro nas mesmas condições utilizadas para as soluções contendo o solvente puro. As intensidades de absorção (% abs) foram utilizadas para calcular o teor de óleo residual na resina, com o auxílio da curva de calibração. Os teores de óleo extraído pelas nanoemulsões e soluções micelares foram determinados por diferença, utilizando como base o teor de óleo extraído com o Solbrax puro.

4.3.5.3. Análises de microscopia ótica

As resinas poliméricas antes e após o tratamento de regeneração com as soluções extratoras foram avaliadas por meio da técnica de microscopia ótica, utilizando o microscópio Research Stereo, modelo S2H10, com lente objetiva em posição de aproximação uma e duas vezes e zoom 5 e 7 para cada posição da lente objetiva. Desta forma foi possível obter aumento da imagem em até 80 vezes do tamanho real do objeto focado.

5.2. AVALIAÇÃO DAS DISPERSÕES SOLBRAX/ÁGUA

A energia fornecida a um sistema constituído de dois líquidos imiscíveis para promover o cisalhamento das partículas em tamanhos da escala nanométrica pode ser gerada por dispositivos mecânicos e é conhecido como método de emulsificação de alta energia. Este método foi selecionado para o desenvolvimento desta Dissertação pelo fato de já existir no mercado industrial equipamentos emulsificadores para ampla faixa de produção e, também, por fornecer à emulsão um maior tempo de estabilidade se comparado ao método de baixa energia [45].

Os dois equipamentos selecionados foram o Ultra Turrax (UT-T10) e o Homogenizador de Alta Pressão (HAP), os quais possuem princípios de funcionamento distintos e que estão descritos na revisão bibliográfica desta Dissertação, no item “Métodos de preparo de nanoemulsões”.

Este estudo inicial teve como objetivo determinar o melhor método de preparo das emulsões, ou seja, o equipamento que seria capaz de produzir sistemas com o menor tamanho de gotas da fase dispersa e com a menor distribuição de tamanho.

Nesta etapa do estudo, todos os testes foram realizados somente com as fases água (95%*m/m*) e Solbrax (5%*m/m*), sem a presença de tensoativos. Por este motivo, todas as dispersões produzidas apresentaram baixa estabilidade (menores do que 1 hora).

5.2.1. Avaliação das dispersões obtidas por equipamento Ultra Turrax

Inicialmente, foram determinadas as condições de processamento das dispersões no Ultra Turrax T-10 (UT-T10). A velocidade de rotação de 20500 rpm foi selecionada por ter sido a menor velocidade onde foi possível a observação da formação de um vortex em torno da haste do equipamento que fosse capaz de arrastar todo o sobrenadante, formado pela fase oleosa, para dentro do estator, local onde gira a hélice do rotor e promove o cisalhamento

da fase dispersa. Esta condição foi alcançada para um volume de 50 mL da dispersão água/Solbrax. Os intervalos de tempos de preparo das dispersões foram selecionados sequencialmente no intervalo de 1 a 4 minutos, limitando como máximo o tempo proposto no manual do equipamento.

Todas as dispersões preparadas foram avaliadas em um analisador de tamanho de partículas Zetasizer Nano Series para verificar o tamanho das partículas formadas e sua distribuição de tamanho. Para cada amostra, com tempos de preparo de 1 a 4 minutos, foi programado o analisador para fornecer três análises seqüenciais, as quais são apresentadas em seqüência de cores (a primeira análise em azul, a segunda em vermelho e a terceira em verde). Das três análises de cada uma das amostras, o equipamento calcula um valor médio e seu desvio padrão e apresenta os resultados em forma de gráficos. As curvas de distribuição de tamanho podem ser apresentadas em função do % volume de partículas ou % intensidade luz espalhada. Os resultados obtidos para as três análises seqüenciais de cada uma das amostras estão apresentados na Figura 27 em forma de % volume por representar melhor a quantidade de partículas da amostra com determinada faixa de tamanho. Os gráficos dos valores médios com os respectivos desvios padrões estão apresentados na Figura 28.

A partir das análises mostradas nas Figuras 27 e 28 pode-se perceber que o maior volume percentual do tamanho das gotículas da fase dispersa desloca-se para tamanhos menores, nos tempos de cisalhamento da dispersão de 1 até 3 minutos, variando em uma faixa de tamanho de 10^3 para 10^2 nm. Para o tempo de 3 min ainda pode-se observar que a distribuição de tamanho encontra-se em uma faixa mais estreita. Quando o tempo de preparo foi de 4 minutos a dispersão apresentou tamanhos de partículas maiores, aproximando-se da faixa apresentada para o tempo de 1 min.

Este comportamento mostra que a energia de cisalhamento fornecida pelo equipamento na velocidade de rotação selecionada demanda 3 minutos para reduzir ao menor tamanho possível a maioria das gotículas da fase dispersa do

sistema Solbrax/água, a partir do qual essa energia excedente apenas promove a aproximação destas gotículas que vem a coalescer.

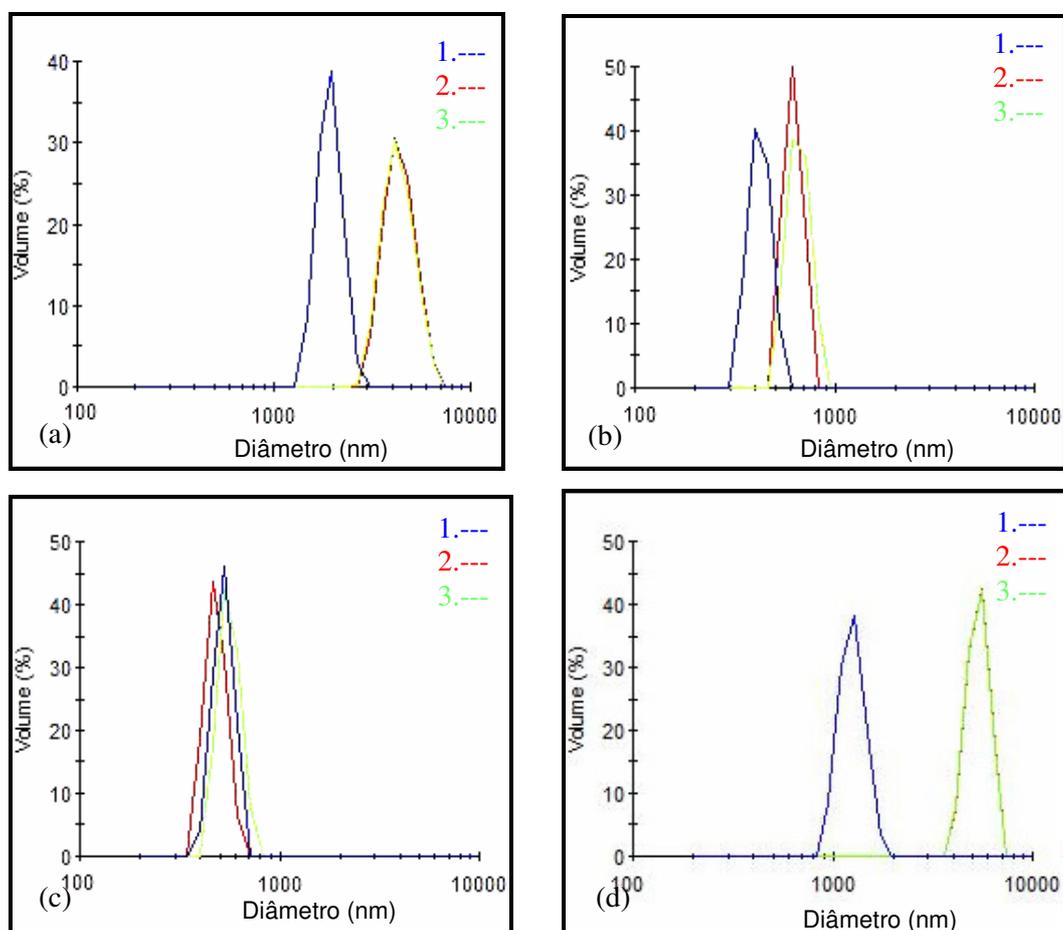


Figura 27. Distribuição de tamanho das partículas da fase dispersa para o sistema Solbrax/água produzidas por equipamento UT-T10 nos tempos: a) 1 min; b) 2 min; c) 3 min e d) 4 min

A Figura 28 mostra também que os valores de desvio-padrão são altos, o que vem a confirmar a grande instabilidade das partículas produzidas em UT-T10 para o sistema Solbrax/água, uma vez que, entre a primeira e a última análise o equipamento demanda em torno de 15 minutos. Este tempo parece ser suficiente para coalescência das gotículas durante as análises. Mais uma vez verifica-se que no tempo de três minutos a dispersão de tamanho mais estreita produziu um desvio-padrão menor, sendo a mais adequada para a produção de emulsões mais estáveis neste equipamento e nestas condições. Todas estas considerações confirmam a teoria da maturação de Ostwald [16,39].

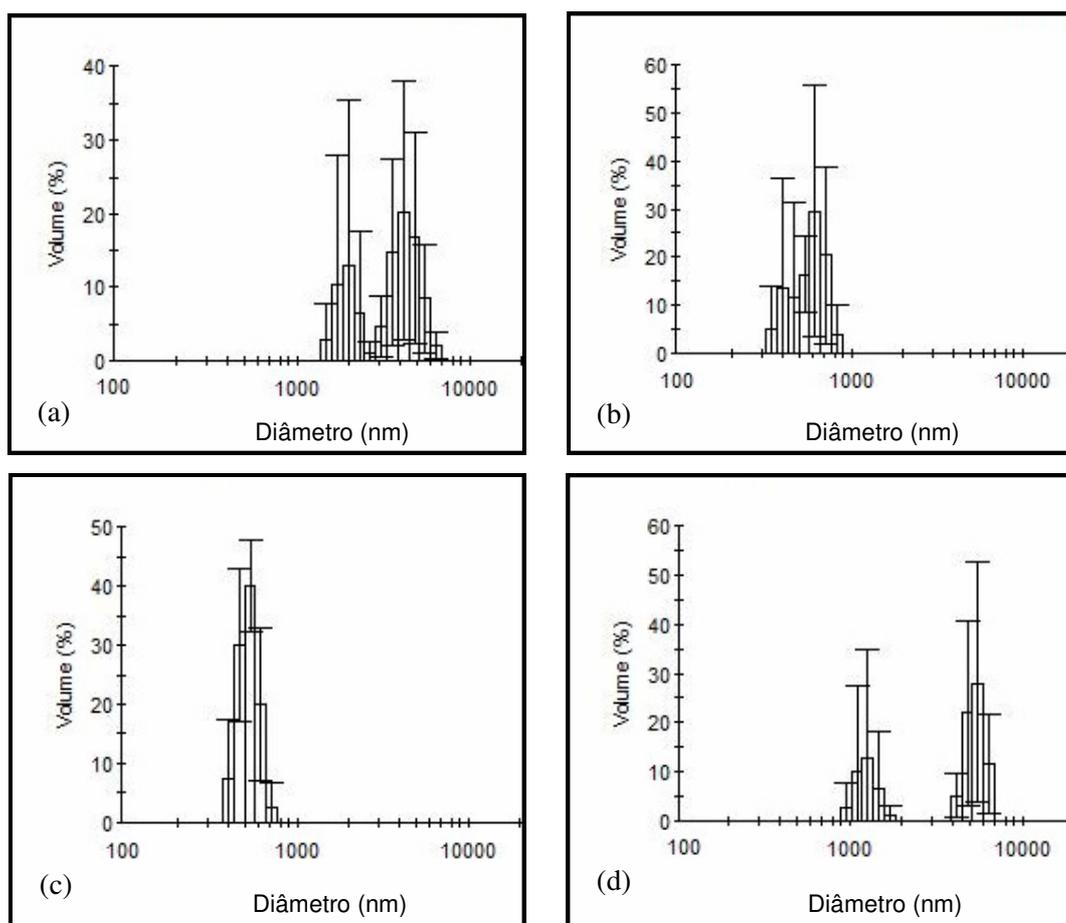


Figura 28. Valores médios e os desvios padrões das medidas seqüenciais da distribuição de tamanho das partículas produzidas por equipamento UT-T10 nos tempos: a) 1 min; b) 2 min; c) 3 min e d) 4 min

5.2.2. Avaliação das dispersões obtidas pelo equipamento Homogeneizador de Alta Pressão

As condições de processamento no homogeneizador de alta pressão (HAP), tais como pressão, tempo e número de ciclos, foram avaliadas para posterior utilização destas condições na produção das nanoemulsões.

Segundo o manual do equipamento, a pressão de processamento máxima no HAP é de 25000 psi. Porém, em pressões elevadas, a vazão de saída da amostra homogeneizada é muito baixa, o que torna seu uso inviável. Então, foram escolhidas as pressões de 5000, 10000 e 15000 psi, as quais equivalem à pressão mínima, média e máxima para este estudo.

Para controlar o número de ciclos de processamento se fez necessário realizar as medidas dos tempos de um ciclo, ou seja, o tempo que uma alíquota de amostra leva para percorrer todo o sistema do homogeneizador em uma dada pressão. Esses tempos, apresentados na Tabela 10, foram determinados com a passagem de água destilada e deionizada em dois volumes distintos: 30 e 100 mL, variando-se a pressão na câmara de homogeneização.

Tabela 10. Tempo médio de 1 ciclo nas diferentes pressões de operação do HAP

Volume (mL)	Tempo médio(s)		
	5000 psi	10000 psi	15000 psi
30	25	30	40
100	80	110	145

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

Para a produção das dispersões foram utilizadas as três pressões estabelecidas nestes testes preliminares e o menor volume de amostra (30 mL), com a finalidade de evitar gastos de material. Para cada pressão, as dispersões foram preparadas nos períodos de tempo de 1 a 4 ciclos.

Da mesma forma que as dispersões preparadas no UT-T10, as dispersões obtidas em HAP, contendo o mesmo volume de fase dispersa (5%*m/m*), foram avaliadas no analisador de tamanho de partículas Zetasizer Nano Series. Os gráficos obtidos estão apresentados nas Figuras 29 a 31.

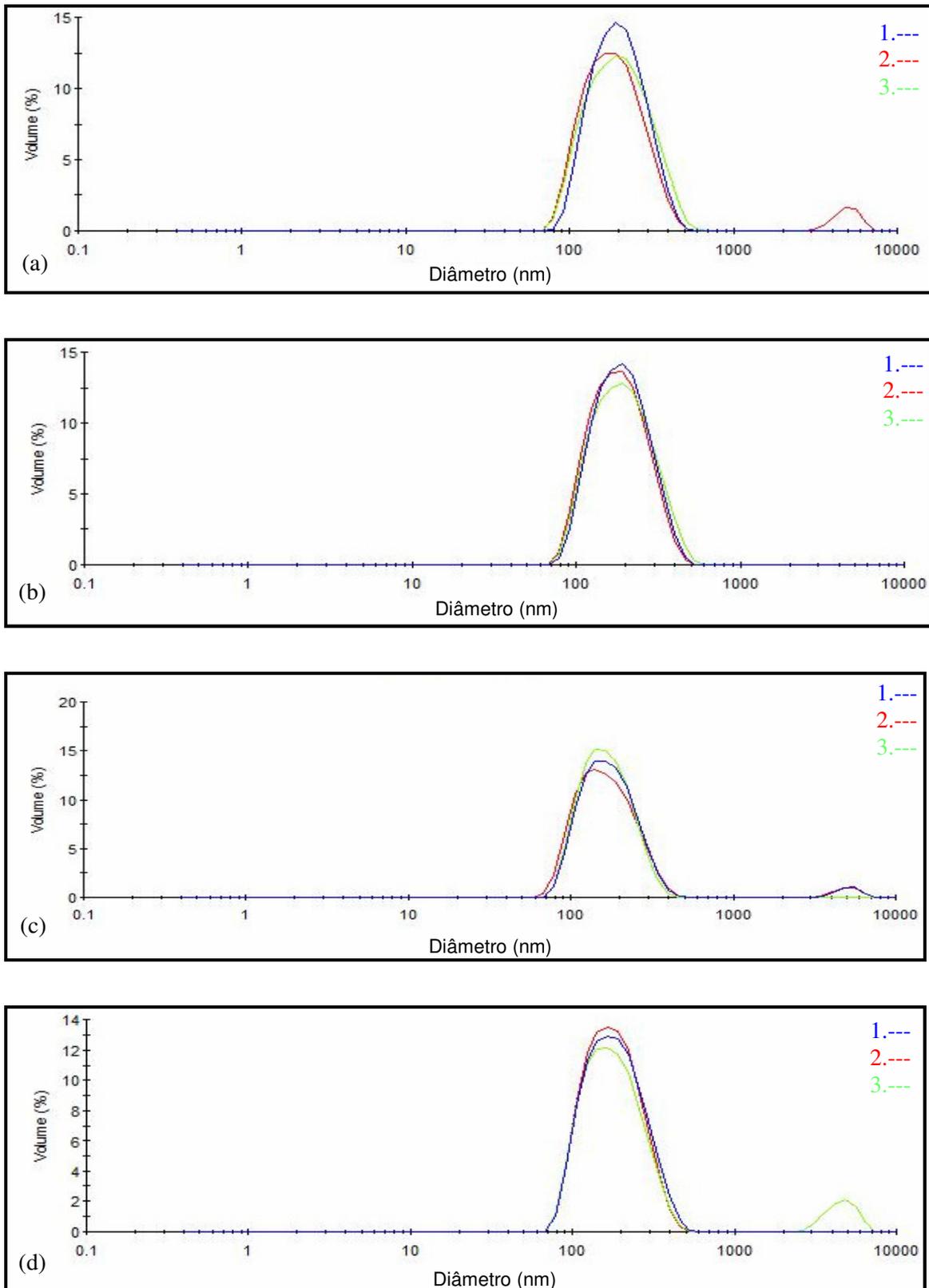


Figura 29. Distribuição de tamanho das partículas da fase dispersa para o sistema Solbrax/água produzidas por equipamento HAP na pressão de 5000 psi, a: a) 1 ciclo; b) 2 ciclos; c) 3 ciclos e d) 4 ciclos de operação

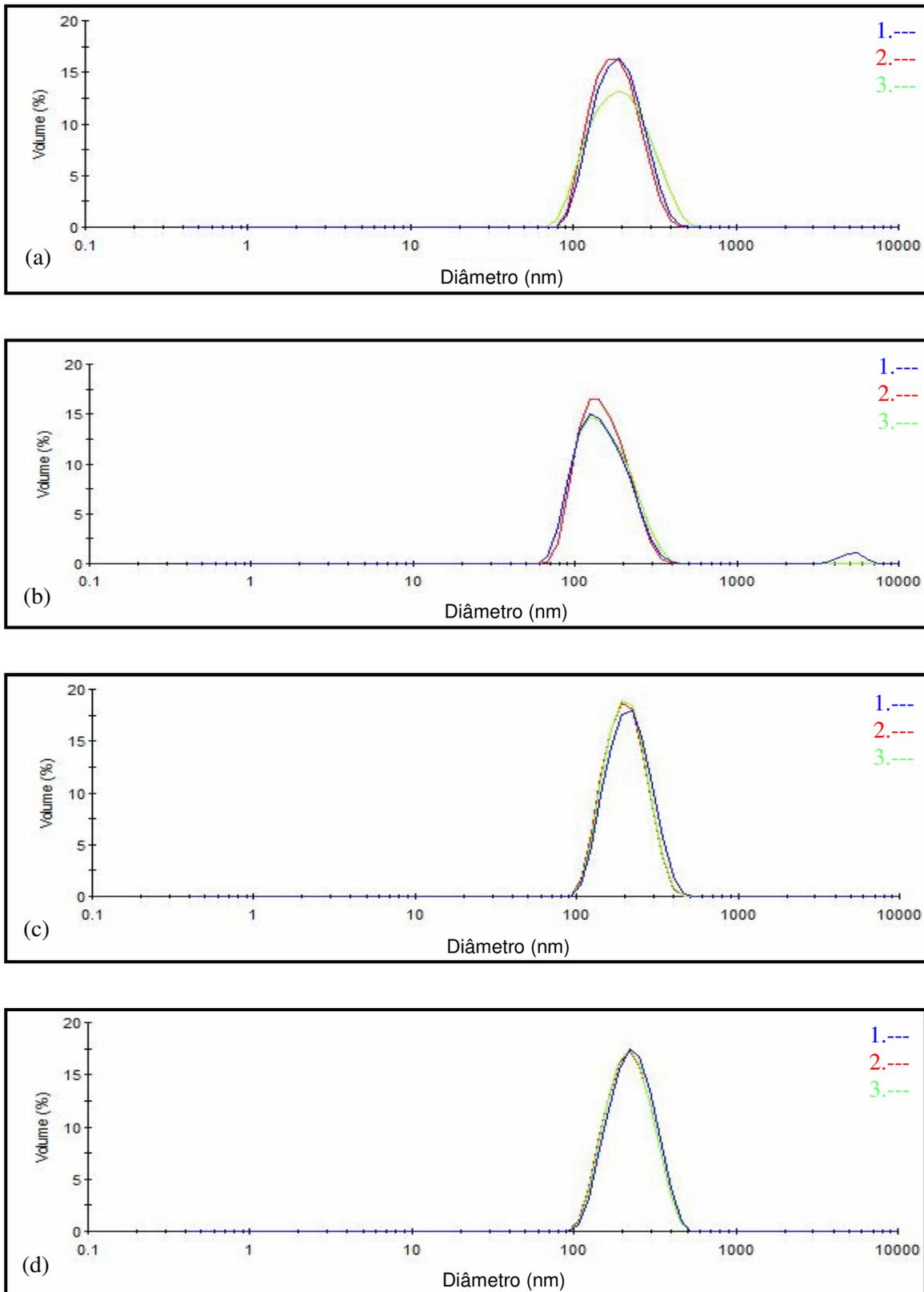


Figura 30. Distribuição de tamanho das partículas da fase dispersa para o sistema Solbrax/água produzidas por equipamento HAP na pressão de 10000 psi, a: a) 1 ciclo; b) 2 ciclos; c) 3 ciclos e d) 4 ciclos de operação

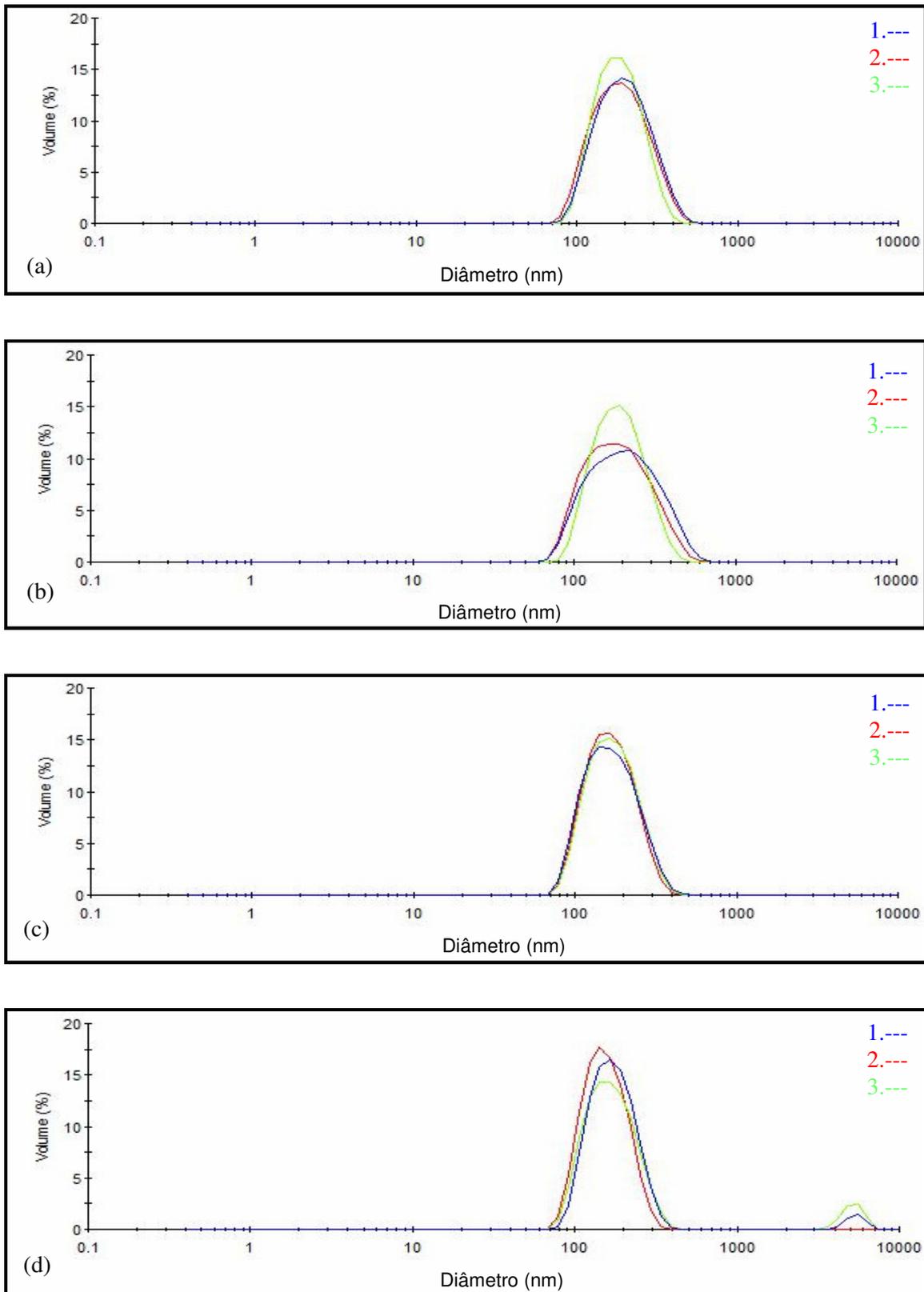


Figura 31. Distribuição de tamanho das partículas da fase dispersa para o sistema Solbrax/água produzidas por equipamento HAP na pressão de 15000 psi, a: a) 1 ciclo; b) 2 ciclos; c) 3 ciclos e d) 4 ciclos de operação

É importante ressaltar que os gráficos de distribuição de tamanho apresentam-se em escala logarítmica e uma pequena redução na largura dos picos, dependendo da sua localização, pode significar a redução significativa da faixa de distribuição de tamanho.

Os resultados mostram que, para as pressões de 5000 a 15000 psi, a faixa de tamanho das partículas encontra-se em torno de 200 nm, não apresentando alterações significativas em relação às três análises seqüenciais, indicando que as amostras produzidas apresentam uma estabilidade um pouco maior do que aquelas obtidas em UT-T10 (Figuras 27 e 28).

Os gráficos obtidos a partir dos valores médios das três curvas e seus desvios padrões na pressão de operação de 5000 psi são mostrados na Figura 32. Os demais gráficos obtidos nas pressões de 10000 e 15000 psi estão apresentados no Anexo I. Todos estes gráficos apresentaram desvios padrão pequenos, confirmando que as partículas produzidas no HAP, que possuem tamanhos menores que as produzidas no UT-T10, permanecem estáveis por períodos de tempos maiores.

A pressão fornecida pelo HAP foi mais eficiente do que aquela fornecida pelo UT-T10 na rotação de 20500 rpm para a produção de emulsões, uma vez que as partículas produzidas possuem maior homogeneidade de tamanho. Para o sistema estudado, as melhores condições de operação foram: pressão de 10000psi e 3 ou 4 ciclos de processamento, uma vez que estas apresentaram o maior percentual de volume, a distribuição mais estreita e com o máximo dos picos deslocados para tamanhos menores.

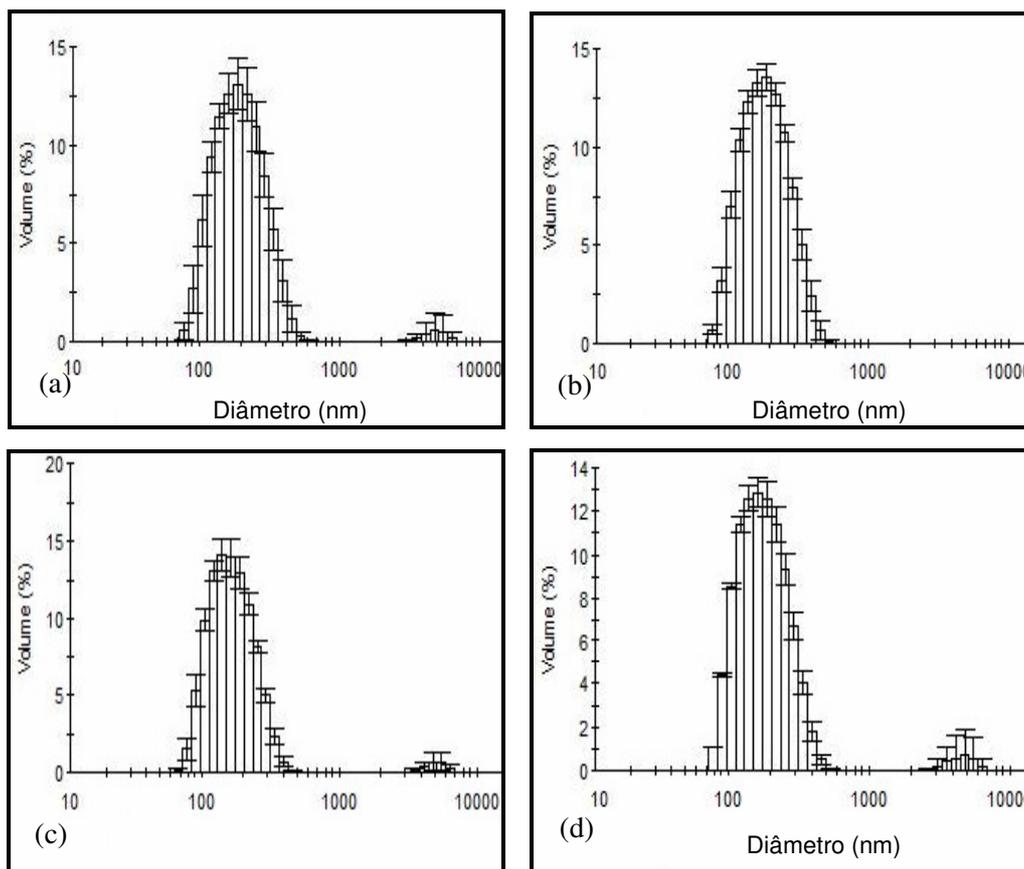


Figura 32. Valores médios e desvios padrão das medidas seqüências da distribuição de tamanho das partículas produzidas por equipamento HAP na pressão de 5000psi, a: a) 1 ciclo; b) 2 ciclos; c) 3 ciclos e d) 4 ciclos de operação

5.2.3. Avaliação das dispersões produzidas pelo uso conjunto de equipamento Ultra Turax e Homogeneizador de Alta Pressão

O objetivo do uso dos dois equipamentos em conjunto para gerar as emulsões foi de promover uma melhor homogeneização do sistema, formado por água e Solbrax, com o emprego do equipamento UT-T10, antes de seu processamento no HAP. Com isso, esperava-se reduzir o tamanho das gotas dispersas e produzir dispersões com distribuições de tamanhos mais homogêneas.

Para tanto, foram selecionadas as condições de processamento no UT-T10, nas quais a dispersão se mantém estável por um período de tempo suficiente para ser processada no HAP: velocidade de rotação de 20500rpm e 3 minutos. Nestas condições a dispersão preparada no UT-T10 apresenta tamanho das

partículas de fase dispersa reduzido e com distribuição mais homogênea por todo o volume da amostra, como mostrado na Figura 27c.

As amostras processadas no UT-T10 foram posteriormente processadas em todas as condições testadas no HAP, quando da utilização deste equipamento isoladamente: pressões de 5000, 10000 e 15000 psi e número de ciclos de 1 a 4. A caracterização das dispersões produzidas seguiu o mesmo procedimento que foi utilizado anteriormente para as amostras processadas em cada um dos dois equipamentos isoladamente. Os gráficos obtidos no analisador de tamanho de partículas são apresentados nas Figuras 33 a 35.

Quando a amostra foi processada no equipamento UT-T10 durante três minutos, obteve-se uma distribuição de tamanho em uma faixa de 400 a 800 nm e com um máximo do pico da curva de distribuição em torno de 500 nm, como pode ser visto na Figura 27c. Esta amostra, quando levada ao processamento no HAP nas três pressões de operação, apresentou uma larga distribuição de tamanhos compreendida entre 100 e 8000 nm, com um maior volume de partículas em torno de 2000 nm. Além disso, pode ser observado também um pequeno volume de partículas de tamanhos menores, as quais se tornam mais evidentes com o aumento do número de ciclos de processamento.

O comportamento observado para as dispersões processadas no uso em conjunto dos dois equipamentos pode ser devido à pressão fornecida pelo HAP ter sido suficiente apenas para reduzir o tamanho de um pequeno volume de gotas maiores produzidas pelo UT-T10, as quais possui menor diferença de pressão interna e externa, na tensão interfacial do sistema. Com isso, estariam sendo gerados sistemas com tamanhos de gotas dispersas mais heterogêneos. A maior distribuição de seus tamanhos e a proximidade destas gotas durante a passagem pela câmara de interação do HAP estaria acelerando o processo de maturação de Ostwald. Com isso, ocorre o aumento do tamanho de gotas de fase dispersa até a separação completa das fases.

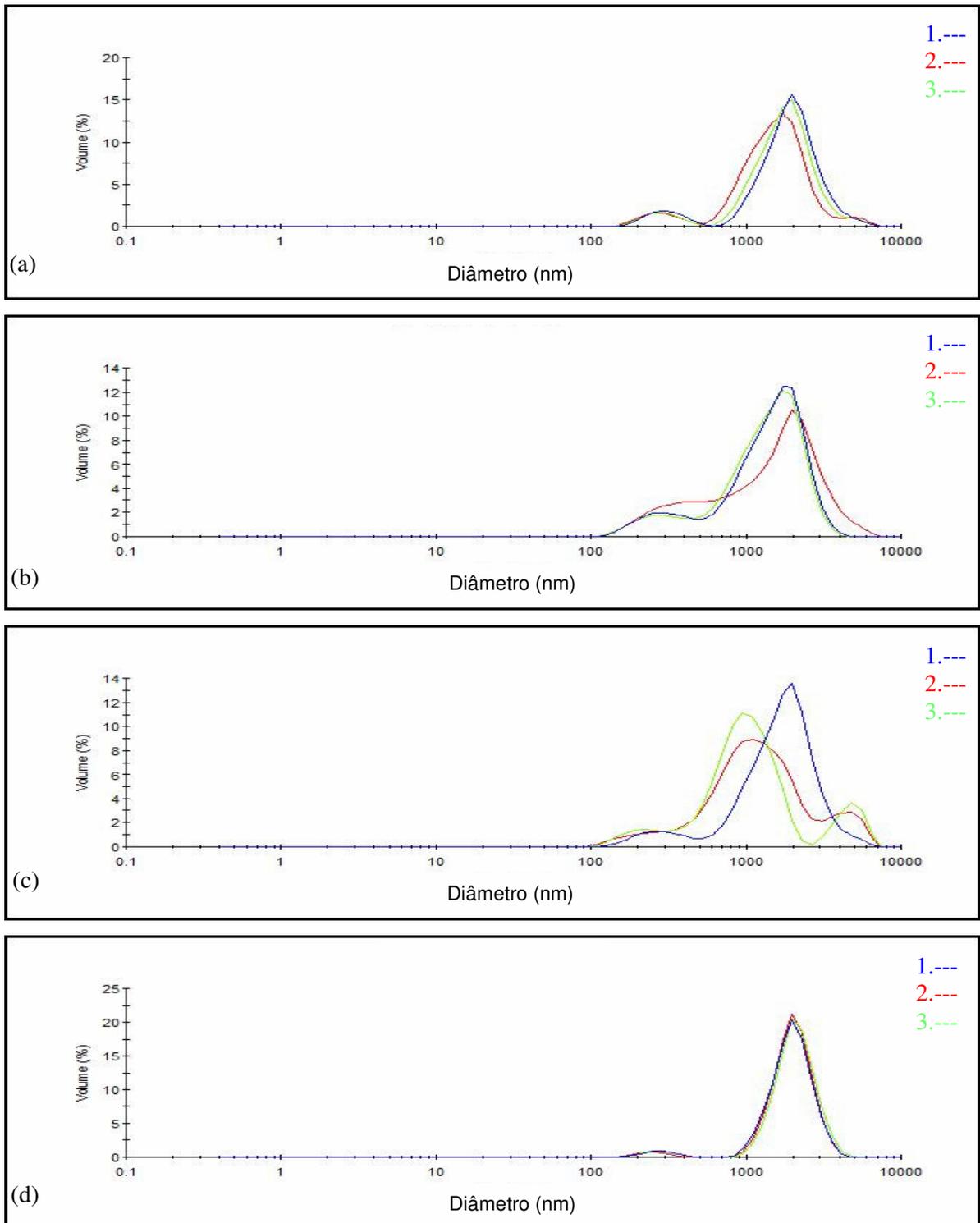


Figura 33. Distribuição de tamanho das partículas da fase dispersa para o sistema Solbrax/água processado no equipamento UT-T10, em 20500 rpm e 3 min, sendo em seguida processado no HAP, na pressão de 5000 psi e a: a) 1 ciclo; b) 2 ciclos; c) 3 ciclos e d) 4 ciclos de operação

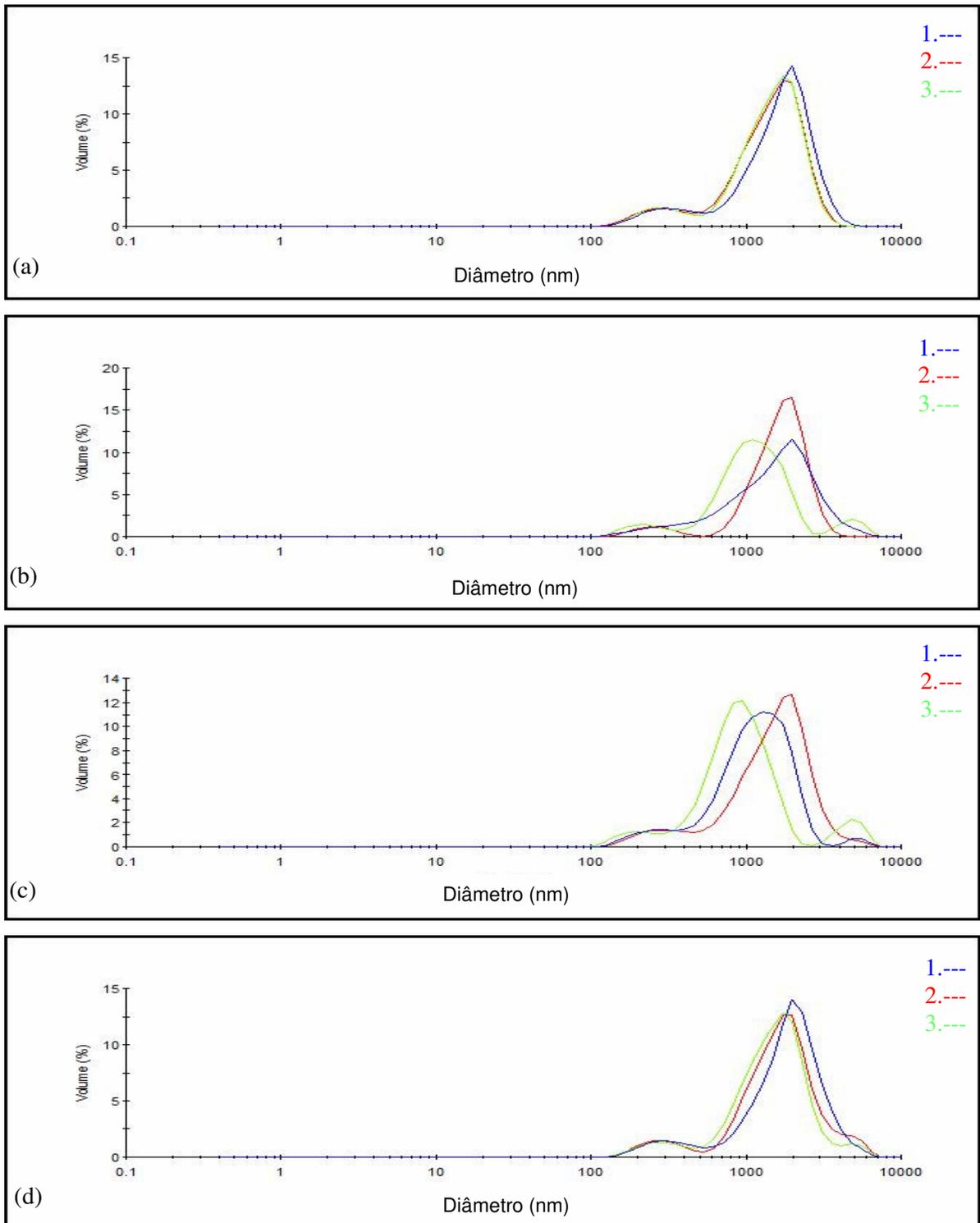


Figura 34. Distribuição de tamanho das partículas da fase dispersa para o sistema Solbrax/água processado no equipamento UT-T10, em 20500 rpm e 3 min, sendo em seguida processado no HAP, na pressão de 10000 psi e a: a) 1 ciclo; b) 2 ciclos; c) 3 ciclos e d) 4 ciclos de operação

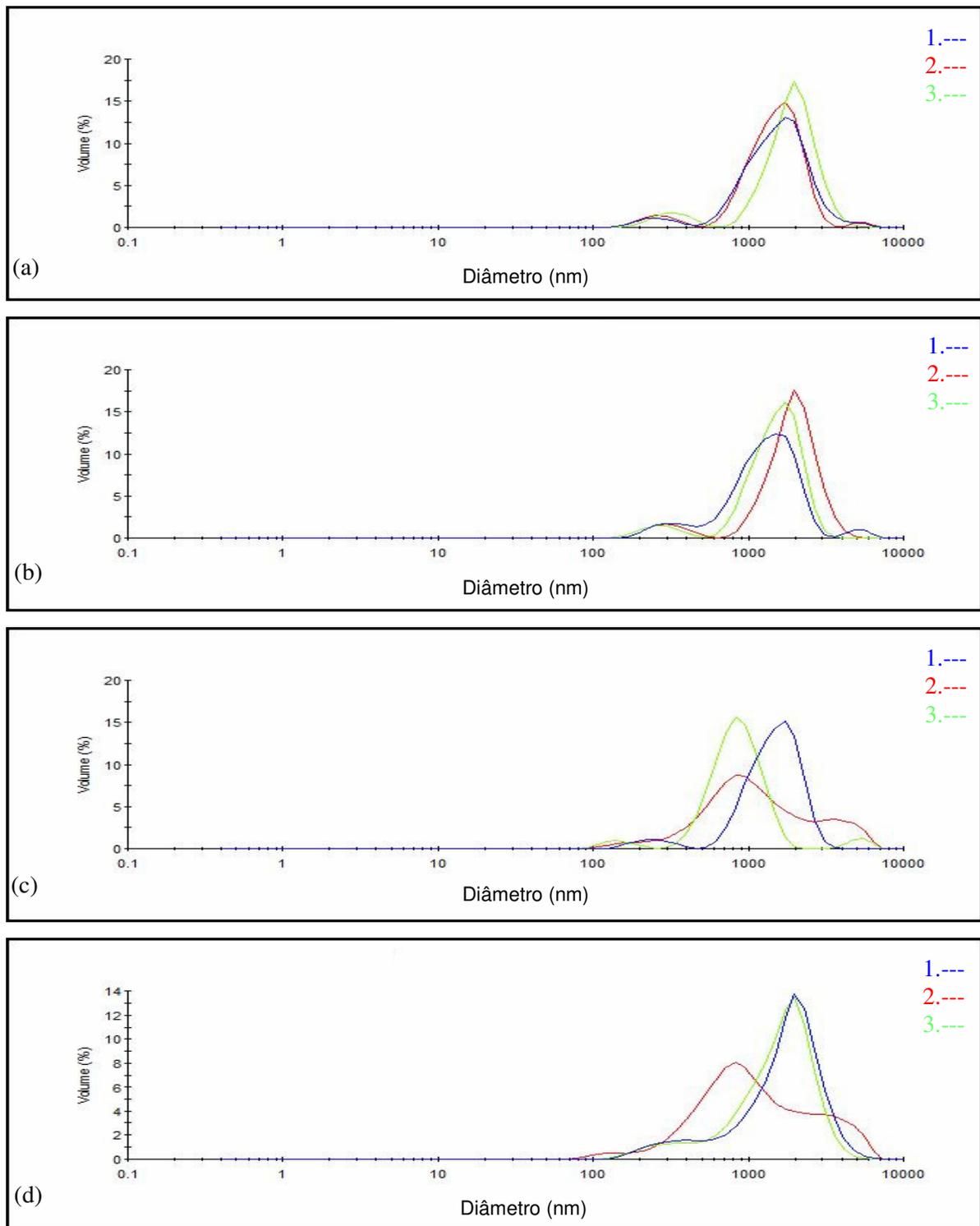


Figura 35. Distribuição de tamanho das partículas da fase dispersa para o sistema Solbrax/água processado no equipamento UT-T10, em 20500 rpm e 3 min, sendo em seguida processado no HAP, na pressão de 15000 psi em: a) 1 ciclo; b) 2 ciclos; c) 3 ciclos e d) 4 ciclos de operação

Os gráficos das médias e desvios padrões das amostras processadas pelos dois equipamentos estão apresentados na Figura 36, onde pode ser observado que com o aumento dos ciclos de processamento da amostra no HAP o desvio padrão tende a ser maior, confirmando a tendência da amostra à desestabilização mais rápida quando existe uma maior heterogeneidade na distribuição de tamanhos.

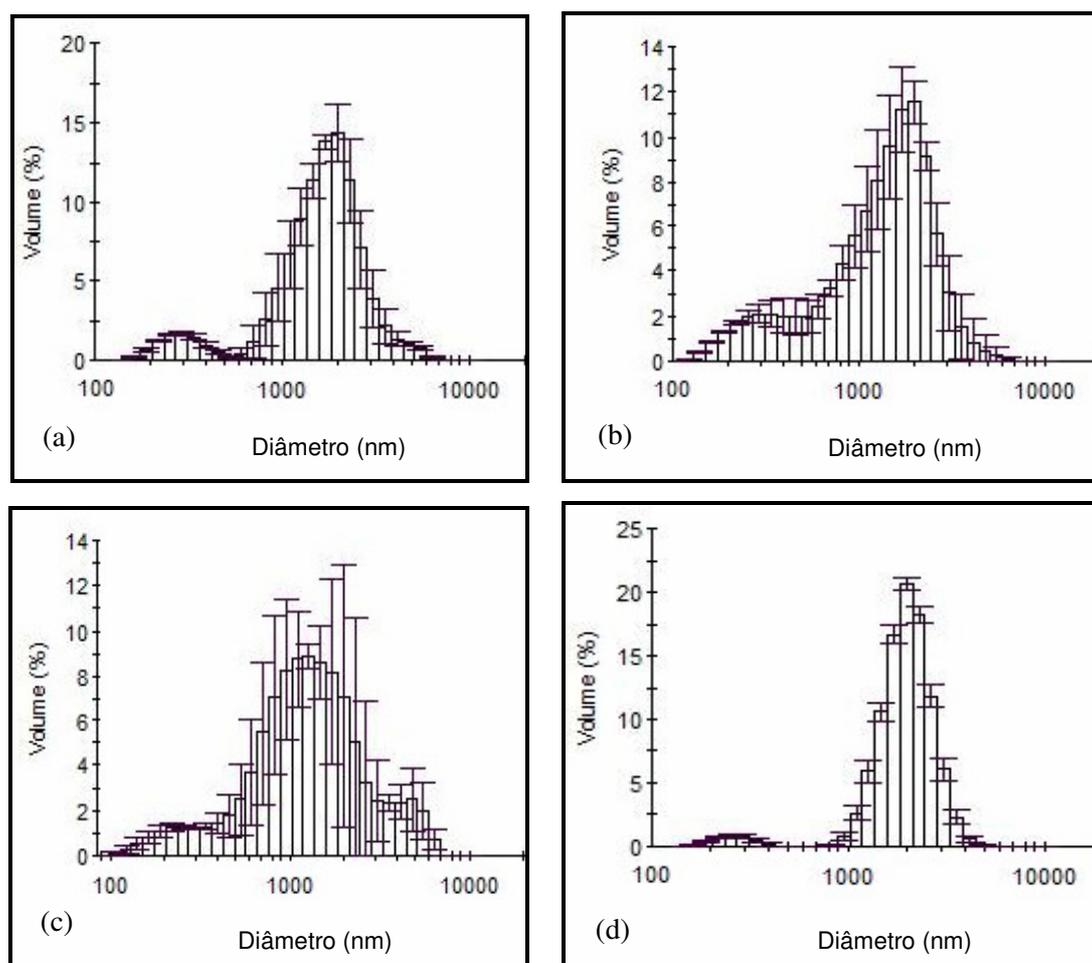


Figura 36. Valores médios e desvios padrão das medidas seqüenciais da distribuição de tamanho das partículas da fase dispersa para o sistema Solbrax/água processado no equipamento UT-T10, em 20500 rpm e 3 min, sendo em seguida processado no HAP, na pressão de 5000 psi e a: a) 1 ciclo; b) 2 ciclos; c) 3 ciclos e d) 4 ciclos de operação

Os demais gráficos de valores médios e desvios padrão das medidas seqüenciais da distribuição de tamanho das partículas produzidas pelo

processamento das amostras em equipamento UT-T10 em 3 minutos e posteriormente submetidas ao HAP nas pressões de 10000 e 15000psi nos 4 ciclos de operação estão apresentados no Anexo I.

5.2.4. Observações complementares

A Figura 37 mostra as fotos das dispersões Solbrax/água processadas no UT-T10, no HAP e no UT-T10 seguido do HAP. Através destas fotos pode-se perceber que a amostra processada no HAP, o qual produz o menor tamanho de gotícula de fase dispersa, apresenta-se mais translúcida.



Figura 37. Fotos das dispersões processadas em: a) UT-T10; b) HAP e c) UT-T10 + HAP

Todos os testes realizados com as dispersões identificam o uso do HAP isoladamente como o melhor equipamento para produção de nanoemulsões, uma vez que os resultados mostraram que este equipamento propiciou a maior redução dos tamanhos de fase dispersa e com maior homogeneidade na distribuição destes tamanhos, aumentando assim a estabilidade da emulsão formada.

5.3 PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DAS EMULSÕES ÁGUA/TENSOATIVO/SOLBRAX

Uma vez que as dispersões solbrax/água preparadas no item 5.2 desta Dissertação apresentam uma alta instabilidade, se fez necessário a adição de tensoativos para que fossem produzidas emulsões estáveis e com tamanhos de gotas dispersas reduzidos. Estes tensoativos teriam a função de reduzir a tensão interfacial destes sistemas, bem como promover a estabilidade das gotas geradas por impedimento estérico.

Como visto no item 5.1.3 desta Dissertação os tensoativos Unitol L60 e Unitol L70 reduziram a tensão interfacial do sistema Solbrax/água para valores muito baixos ($<1\text{mN/m}$). Sendo assim, estes dois tensoativos serão avaliados no preparo das nanoemulsões Solbrax/água.

Todas as análises de tamanho de partículas das emulsões produzidas foram realizadas em triplicata, à exceção daquelas obtidas para os testes de estabilidade realizados após 24 horas, as quais foram feitas somente em duplicata. Esta mudança se justifica uma vez que foi observada uma sobreposição das curvas de distribuição para as emulsões estáveis. Neste item estão mostradas apenas as curvas de distribuição obtidas para as análises seqüenciais, sendo a primeira em preto, a segunda em vermelho e a terceira em azul. No Anexo II são mostradas as médias destas curvas, com as respectivas barras de erro.

5.3.1. Testes preliminares para escolha do tensoativo para a produção de nanoemulsões Solbrax/água

Os tensoativos etoxilados não iônicos possuem propriedades adequadas à produção de nanoemulsões, uma vez que ocupam pequena área na interface e produzem um melhor empacotamento de suas cadeias [21]. Essas propriedades são importantes não só por promover efetivamente a redução da tensão interfacial, mas também porque a diminuta gota da fase dispersa possui uma pequena área superficial e o impedimento estérico apresentado pelo

tensoativo deve ser suficiente para promover estabilidade ao sistema emulsionado.

Os tensoativos etoxilados selecionados para o preparo das emulsões foram o Unitol L60 (HLB = 11,5) e o Unitol L70 (HLB = 12,3), os quais apresentam valores de HLB dentro da faixa considerada ideal para o preparo de nanoemulsões (entre 10 e 12) [34].

As concentrações de tensoativos usadas nesta Dissertação foram 8, 10 e 12%*m/m*, as quais, também segundo a literatura [44], são adequadas para a produção de nanoemulsões. A concentração de óleo Solbrax usada inicialmente foi 5%*m/m*. Todas as emulsões foram processadas em HAP, uma vez que este equipamento mostrou melhor desempenho no cisalhamento das gotas da fase dispersa das dispersões Solbrax/água (item 5.2).

Antes do preparo das emulsões em HAP as micelas formadas pelos tensoativos Unitol L60 e Unitol L70 em solução aquosa foram caracterizadas quanto ao tamanho e dispersão de tamanho no analisador de tamanho de partículas, antes e após serem processadas no HAP. Esse procedimento teve o objetivo de identificar o tamanho médio destas micelas e alguma eventual modificação neste tamanho após o processamento no HAP. As Figuras 38 a 40 mostram os resultados obtidos.

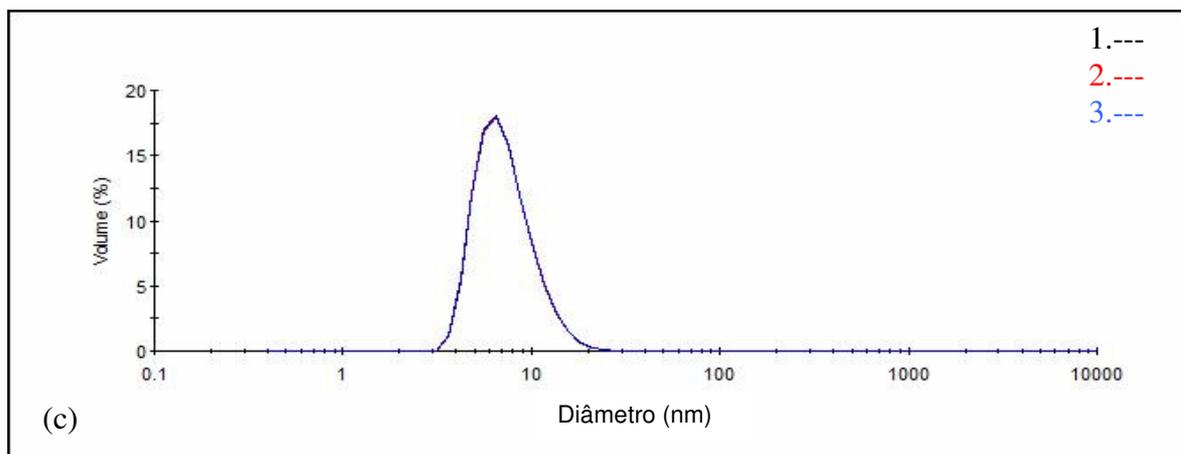
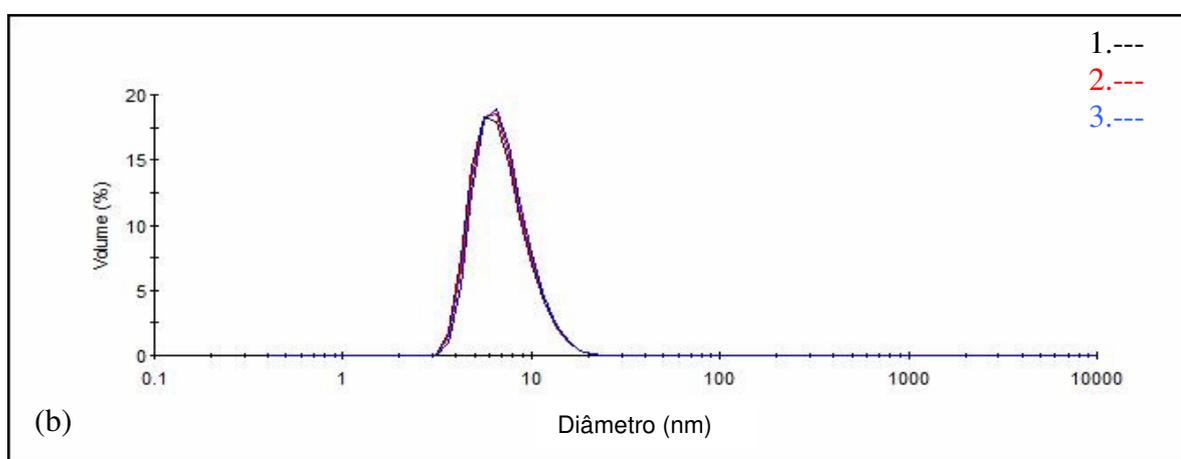
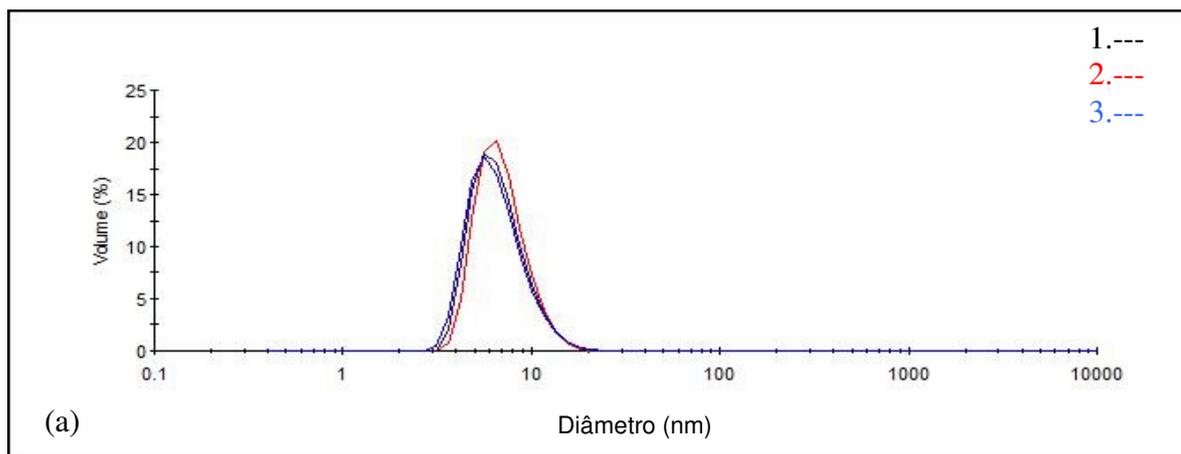


Figura 38. Distribuição de tamanho das micelas do tensoativo Unitol L60 em solução aquosa em diferentes concentrações: a) 8%;b) 10% e c) 12% m/m

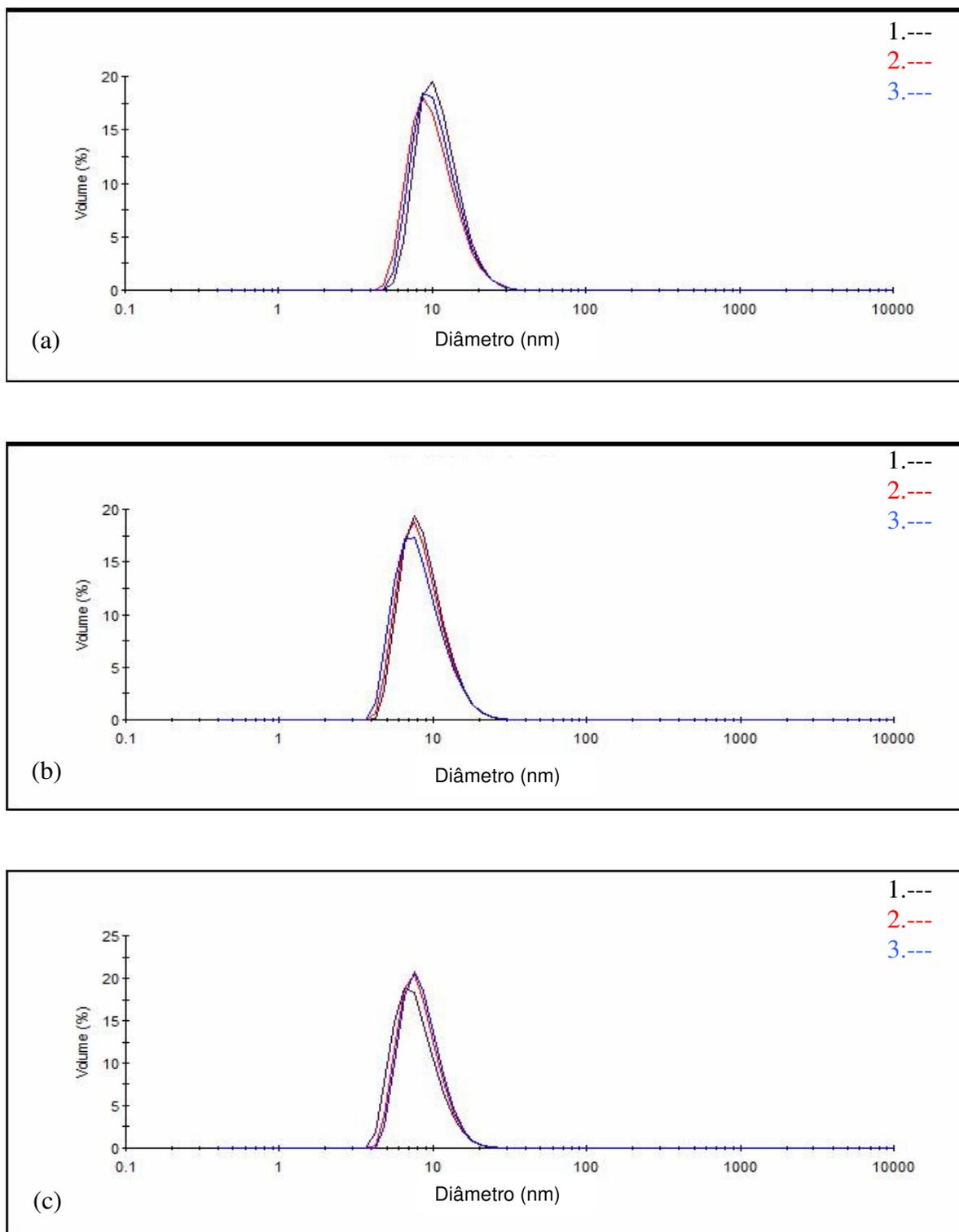


Figura 39. Distribuição de tamanho das micelas do tensoativo Unitol L70 em solução aquosa em diferentes concentrações: a) 8%;b) 10% e c) 12% m/m

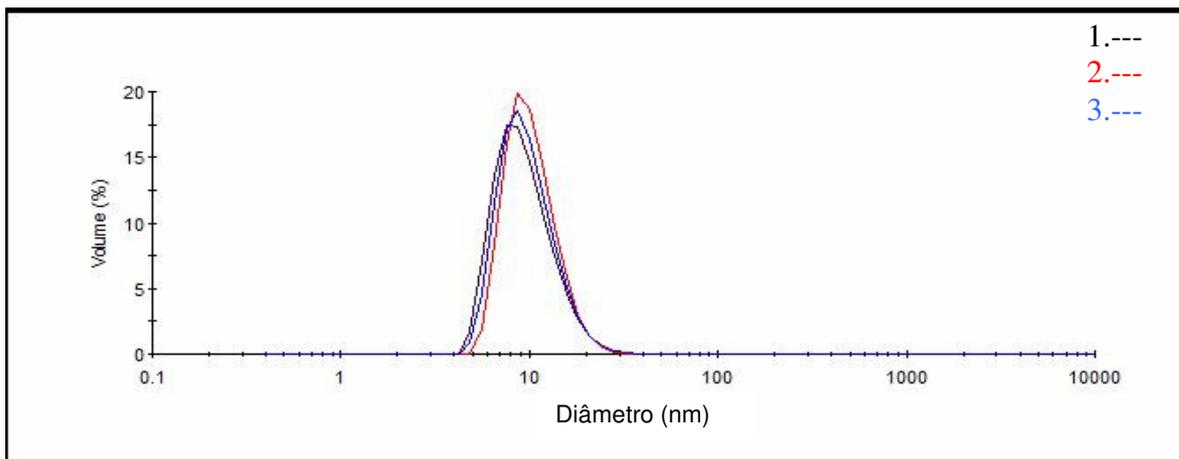


Figura 40. Distribuição de tamanho das micelas do tensoativo Unitol L70 em solução aquosa na concentração de 8%*m/m*, processada no HAP na pressão de 10000 psi e em 2 ciclos de operação

Por meio das curvas de distribuição obtidas após o processamento em HAP da solução aquosa do tensoativo Unitol L70 (Figura 40) pode-se observar que não ocorre nenhuma alteração significativa na faixa de tamanhos das micelas em solução (Figura 39a).

O tensoativo Unitol L60 diferencia-se do Unitol L70 apenas por possuir na sua constituição molecular uma unidade a menos de óxido de etileno (EO) (Tabela 5). Esta diferenciação é suficiente para modificar as características físico-químicas, como o valor de HLB menor para o tensoativo Unitol L60 (11,5) do que para o Unitol L70 (12,3). A molécula do Unitol L60 apresenta uma menor polaridade, ficando seu valor de HLB mais próximo daquele do Solbrax (9,5). Além disso, devido ao menor tamanho do segmento polar, possivelmente o Unitol L60 apresenta um melhor empacotamento de suas cadeias na interface de sistemas imiscíveis.

As características apresentadas pelo Unitol L60 foram determinantes na seleção deste tensoativo para a realização dos testes preliminares de produção das nanoemulsões Solbrax/água.

5.3.1.1. Avaliação das nanoemulsões água/Unitol L60/Solbrax

A formulação 1 constituída de água (87%*m/m*)/Unitol L60 (8%*m/m*)/Solbrax (5%*m/m*), já mostrada na Tabela 8, foi processada em HAP nas pressões de 5000, 10000 e 15000 psi. As emulsões obtidas foram caracterizadas em analisador de tamanho de partículas e os resultados são mostrados nas Figuras 41 a 43, respectivamente.

Nestas análises foram utilizados somente 2 e 3 ciclos de processamento, tendo em vista os resultados já obtidos anteriormente: o número de ciclos igual a 1 pode ser insuficiente para a produção de nanoemulsões de tamanhos de partículas homogêneos e o aumento do número de ciclos para 4 não apresenta nenhuma vantagem significativa ou tende a desestabilizar o sistema por coalescência das gotas.

A partir destas curvas de distribuição pode-se concluir que o tensoativo Unitol L60 é bastante eficiente na redução da tensão interfacial do sistema solbrax/água, como também já mostrado no item 5.1.3, mesmo na menor concentração de tensoativo proposta neste estudo (8%*m/m*). Com isso, foi observada a produção de nanoemulsões Solbrax/água em todas as pressões e ciclos de operação selecionados no equipamento HAP, com tamanho de partículas dispersas na faixa compreendida entre 8 e 30 nm.

Porém, o estudo da estabilidade das nanoemulsões produzidas mostrou que o tensoativo Unitol L60 é bastante sensível às variações da temperatura. Quando a nanoemulsão produzida foi mantida em temperatura controlada de 24 °C, esta se manteve estável, sem nenhuma variação significativa nas curvas de distribuição de tamanhos das gotículas emulsionadas. Por outro lado, quando a nanoemulsão foi deixada em repouso, mas submetidas às variações de temperatura ambiente de países tropicais como o Brasil, no qual se pode atingir temperaturas de 40 °C, o sistema emulsionado perdeu totalmente a estabilidade. Este comportamento pode ser justificado pelo ponto de turvação do tensoativo de ~35 °C do Unitol L60, como mostrado no diagrama de fases da Figura 21.

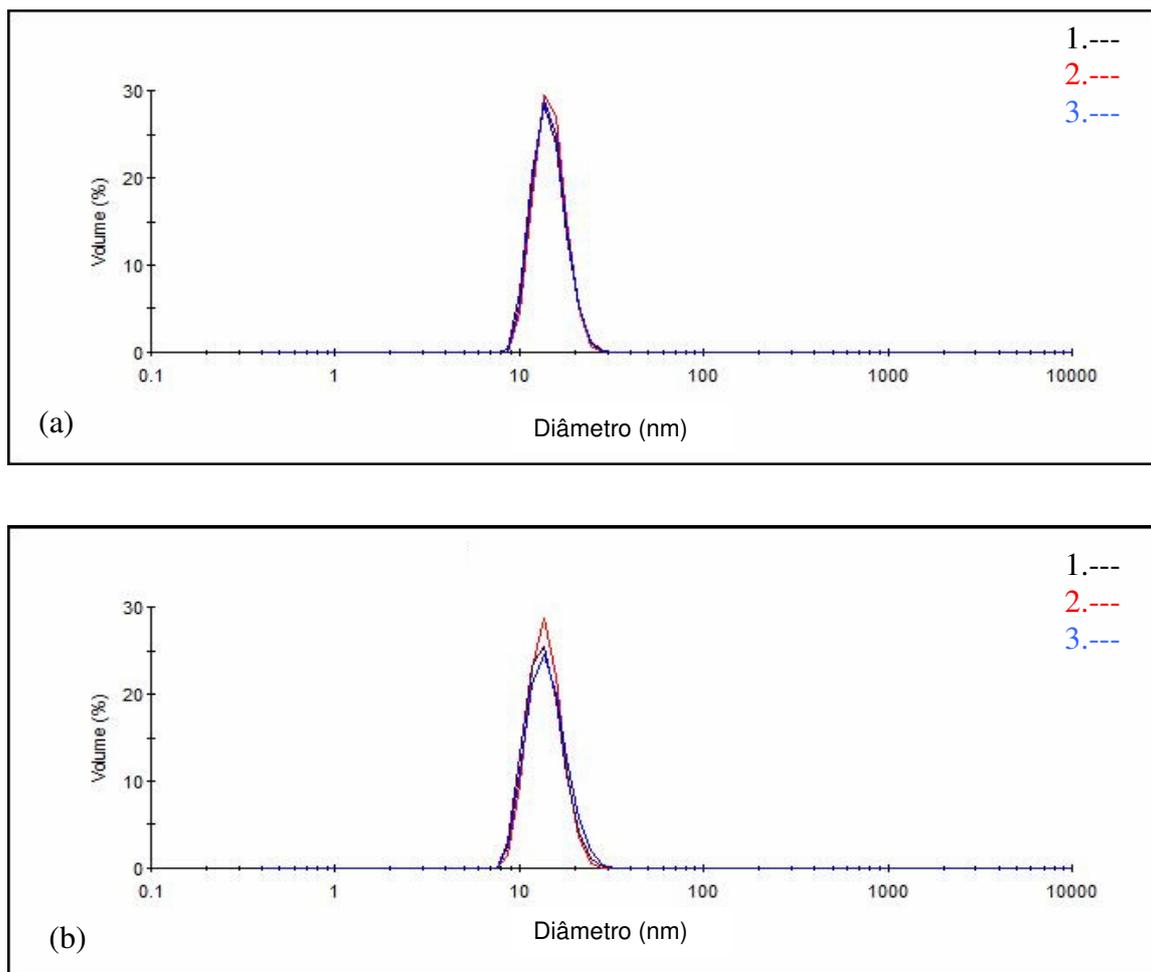


Figura 41. Distribuição de tamanhos da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água, estabilizada com 8%*m/m* de Unitol L60, produzida em HAP na pressão de 5000 psi em: a) 2 ciclos e b) 3 ciclos de operação

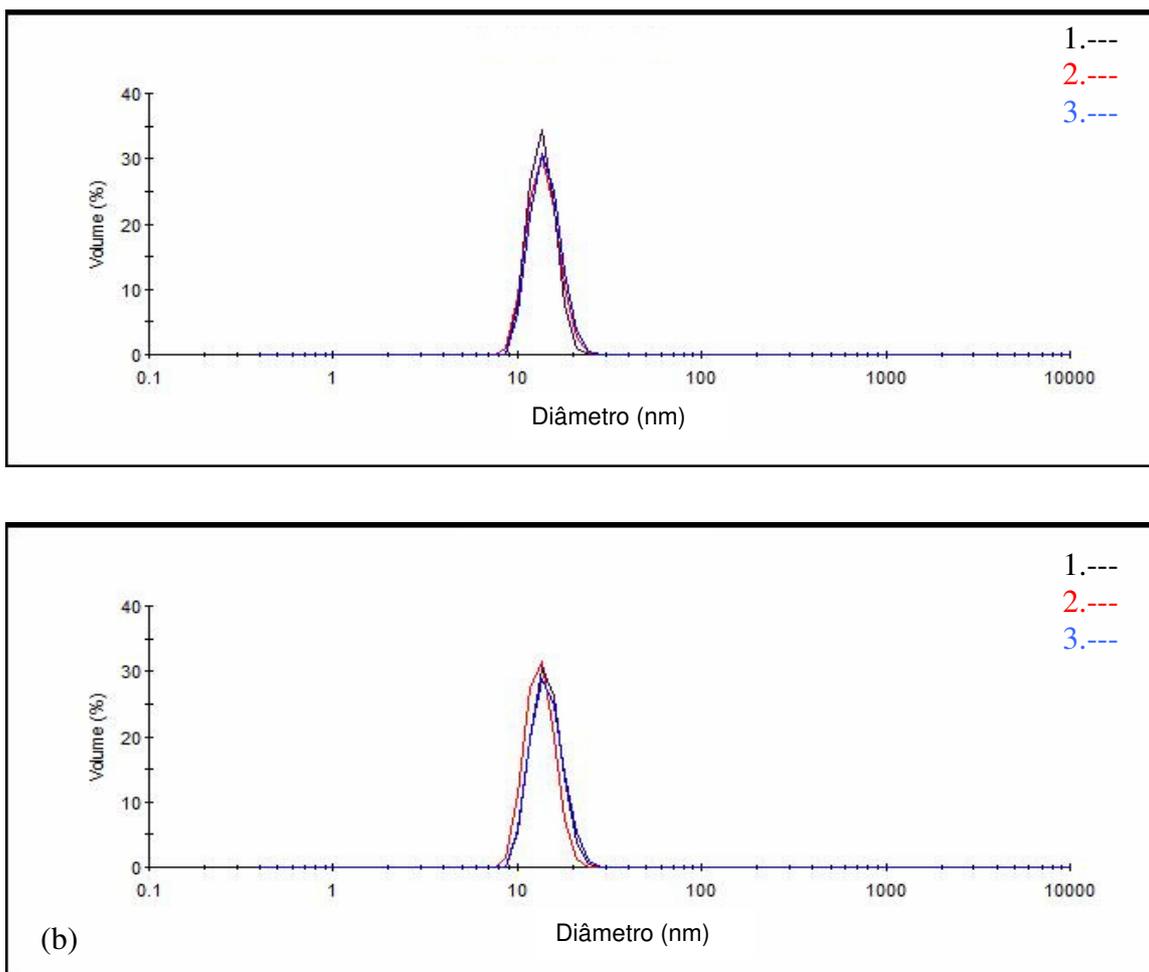


Figura 42. Distribuição de tamanhos da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água, estabilizada com 8%*m/m* de Unitol L60, produzida em HAP na pressão de 10000 psi em: a) 2 ciclos e b) 3 ciclos de operação

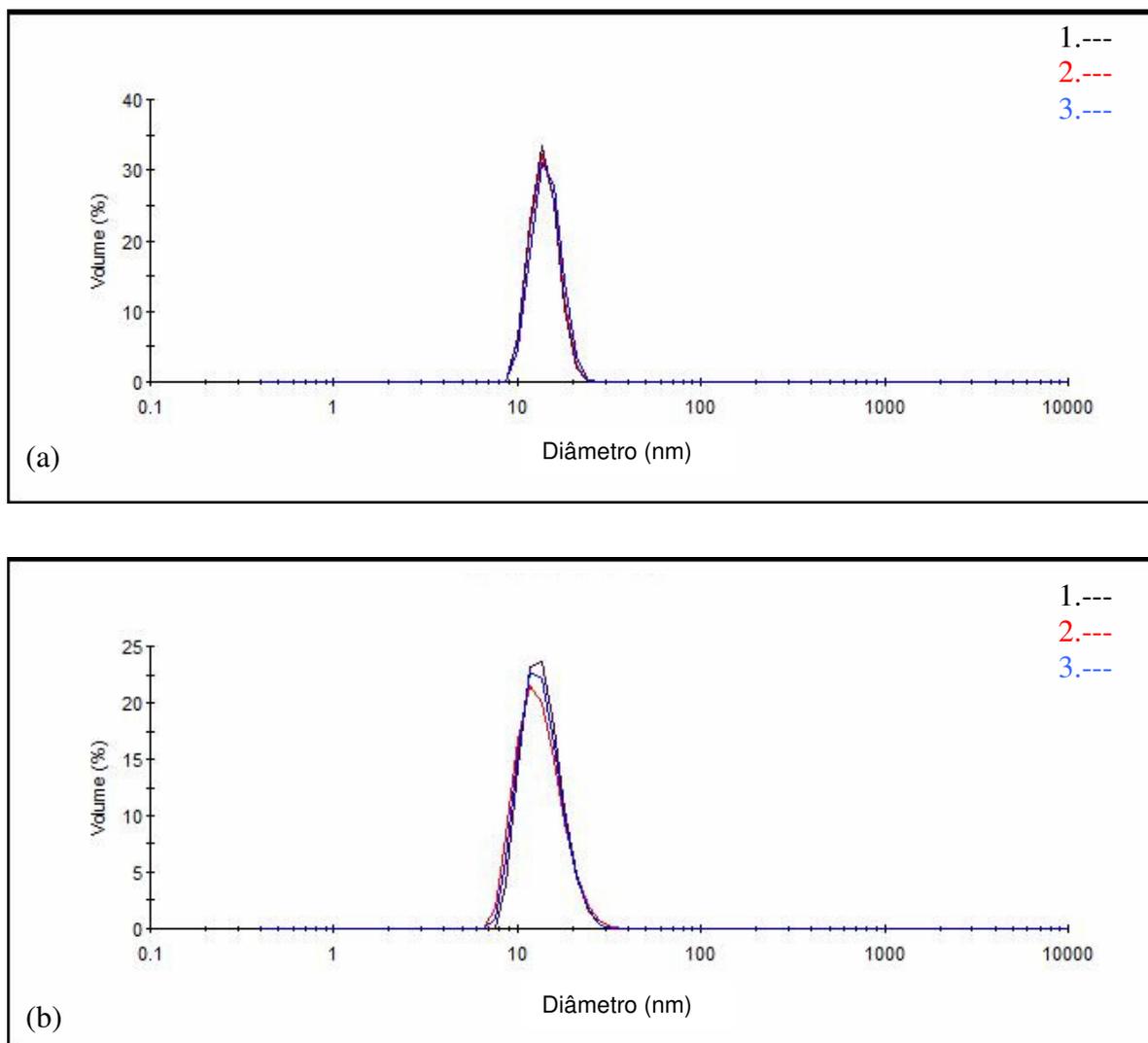


Figura 43. Distribuição de tamanhos da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água, estabilizada com 8%*m/m* de Unitol L60, produzida em HAP na pressão de 15000 psi em: a) 2 ciclos e b) 3 ciclos de operação

As Figuras 44 e 45 mostram o estudo da estabilidade de uma amostra da nanoemulsão produzida em equipamento HAP em 10000psi de pressão e 2 ciclos de operação. Os gráficos dessas figuras foram obtidos em termos de % de volume uma vez que esta grandeza fornece informações mais confiáveis em termos de quantidades de moléculas de um determinado tamanho. Entretanto, em sistemas instáveis, nos quais, no início do processo de separação de fases, são formadas poucas moléculas de tamanhos maiores, não é possível observar nitidamente tal transição em gráficos de % volume (Figura 44a, ~1000 nm).

Visualmente, quando a amostra foi deixada em ambiente não climatizado, o qual coincidentemente após 48hs da produção da nanoemulsão atingiu temperaturas acima de 38 °C, foi observada a coalescência da fase dispersa pela saída do tensoativo da interface do sistema emulsionado. Após 96hs foi possível observar a completa separação de fases. Enquanto isso, a amostra mantida a 24 °C em banho termostático permanecia estável.

A fim de facilitar a observação do fenômeno de coalescência nas análises de tamanho de partícula, alguns dos dados mostrados nas Figuras 44 e 45 foram apresentados em termos de intensidade de luz espalhada (Figura 46). O sinal de intensidade de luz espalhada é maior que aquele de volume, uma vez que quanto maior for o tamanho da partícula, maior será a intensidade de luz espalhada. Neste caso, é possível observar que, quando a nanoemulsão é deixada em repouso em temperaturas relativamente elevadas, uma fração das partículas coalesce para formar partículas de tamanhos maiores e de tamanhos variados entre 30 e 5000 nm (Figuras 46a e 46b). O mesmo fenômeno não é observado na Figura 46c, a qual apresenta os valores de tamanhos de partículas da nanoemulsão mantida sob temperatura controlada de 24°C.

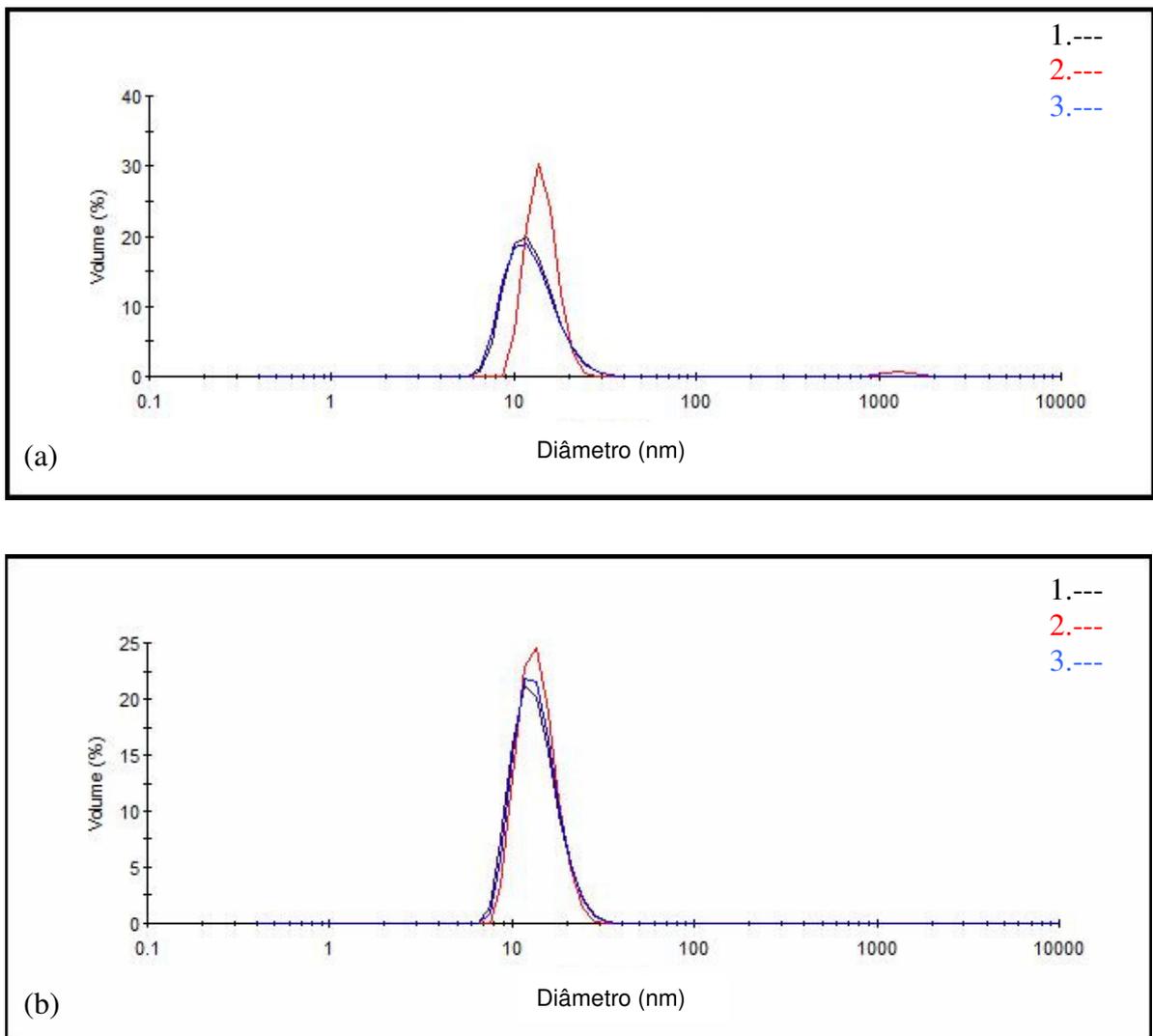


Figura 44. Distribuição de tamanho da nanoemulsão produzida em equipamento HAP na pressão de 10000 psi em 2 ciclos de operação estabilizada com 8% Unitol L60 e mantida na temperatura ambiente não climatizada: (a) após 48hs de preparo e (b) após 72hs de preparo

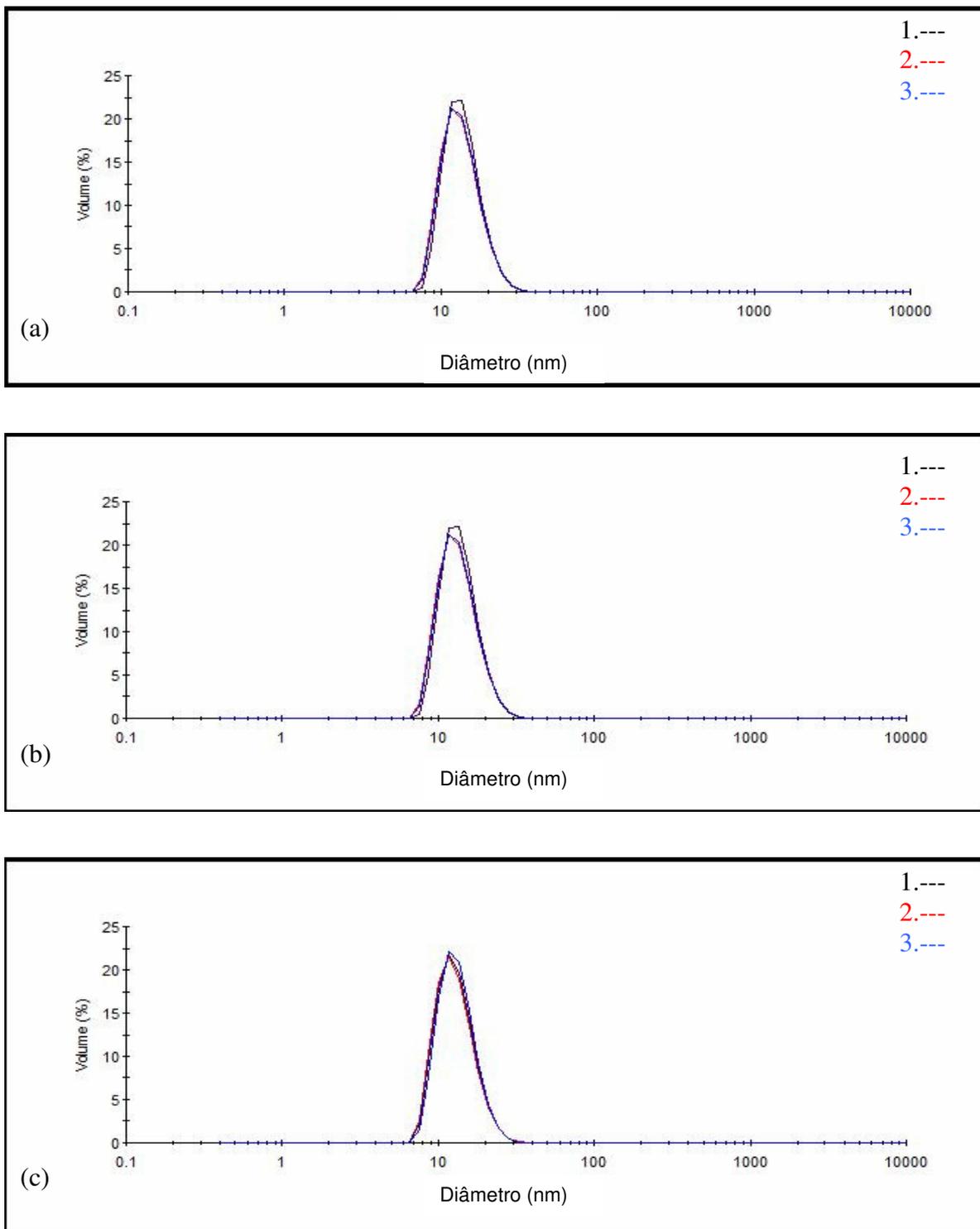


Figura 45. Distribuição de tamanho da nanoemulsão produzida em equipamento HAP na pressão de 10000 psi em 2 ciclos de operação estabilizada com 8% Unitol L60 e mantida na temperatura de 24°C: (a) após 48hs de preparo; (b) após 72hs de preparo; (c) após 96hs de preparo

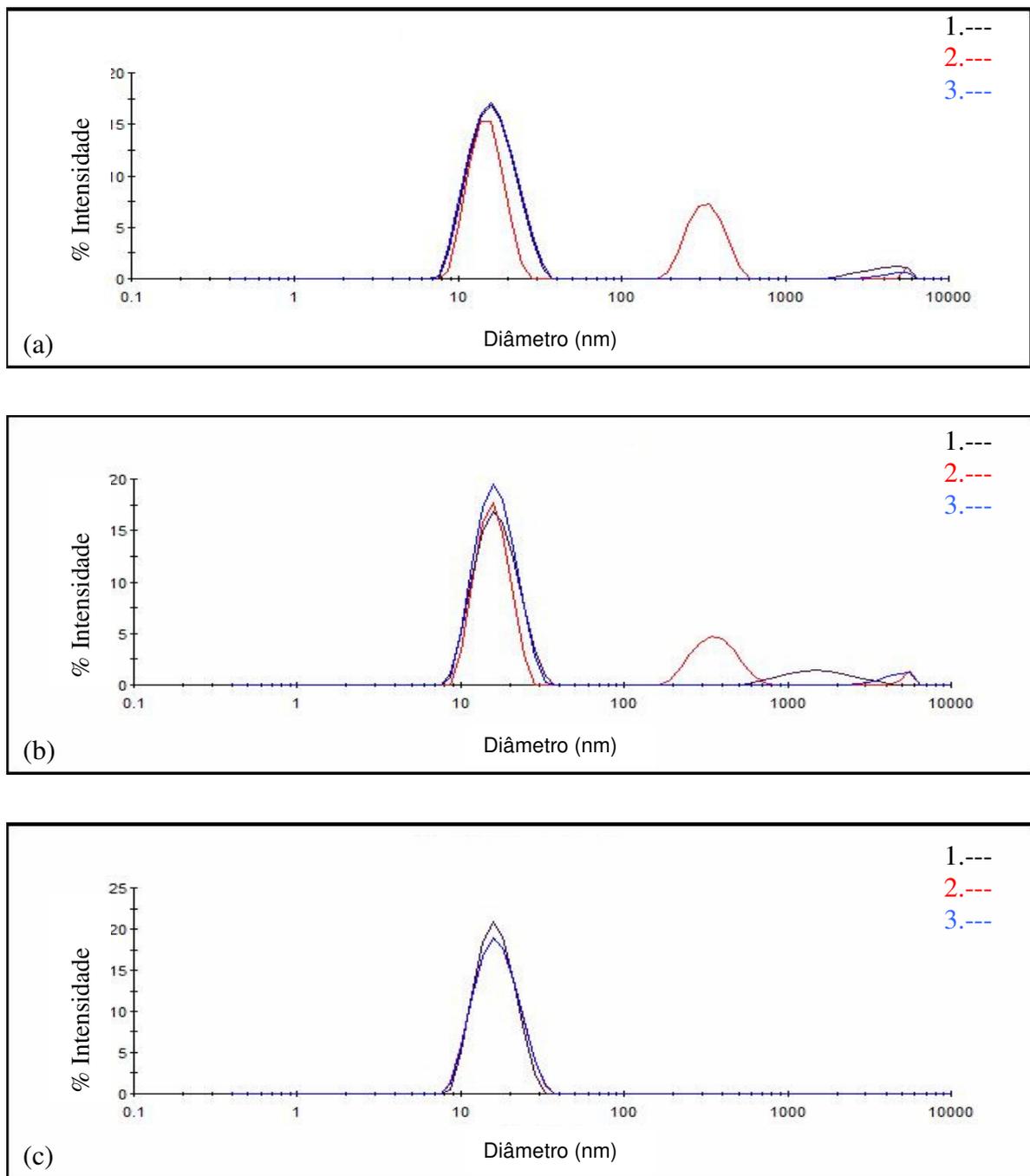


Figura 46. Distribuição de tamanho em função da intensidade de luz espalhada da nanoemulsão produzida em HAP na pressão de 10000 psi em 2 ciclos de operação, estabilizada com 8% Unitol L60 e mantida na: (a) temperatura ambiente após 48hs de preparo; (b) temperatura ambiente após 72 hs de preparo e (c) temperatura de 24 °C após 72hs de preparo

5.3.1.2. Avaliação das nanoemulsões água/Unitol L70/Solbrax

A fim de buscar uma formulação para produção de nanoemulsões estáveis e mais resistentes às variações da temperatura ambiente de países tropicais, o tensoativo Unitol L60 foi substituído pelo tensoativo Unitol L70, o qual possui temperatura de turvação acima de 45°C, como foi mostrado no diagrama de fases da Figura 21.

A eficiência do tensoativo Unitol L70 na estabilização das emulsões Solbrax/água foi avaliada inicialmente repetindo-se os testes realizados com o tensoativo Unitol L60, sendo neste caso utilizada a formulação 2 apresentada na Tabela 8: água (87%*m/m*)/Unitol L70 (8%*m/m*)/Solbrax (5%*m/m*). As proporções dos constituintes foram mantidas iguais àquelas da formulação 1, diferindo somente no tipo de tensoativo utilizado.

As Figuras 47 a 49 mostram as curvas de distribuição das nanoemulsões obtidas com as pressões de processamento iguais a 5000, 10000 e 15000 psi, respectivamente. Os números de ciclos utilizados foram iguais a 2 e 3.

Quando a nanoemulsão foi produzida sob pressão de 5000 psi (Figura 47) foi observada uma alta dispersão de tamanhos das partículas, principalmente quando foram utilizados 3 ciclos de operação: faixas de 200 a 1000 nm e de 3000 a 7000 nm. Comportamento semelhante de elevada dispersão de tamanhos também foi observado para o sistema processado na pressão de 10000 psi e 2 ciclos de operação (Figura 48a). Para pressão de 10000 psi com 3 ciclos de operação (Figura 48b) e 15000 psi com 2 e 3 ciclos de operação (Figuras 49a e 49b) foram verificados tamanhos de partículas na mesma faixa observada para o Unitol L60 (8 a 30 nm – Figura 43). Entretanto, foi observado um pequeno volume de partículas na faixa de 10² nm. Esta faixa de tamanho é semelhante à curva de distribuição de tamanhos que apareceu quando o HAP processou as dispersões a 5000psi de pressão (Figura 47). Estes resultados são indicativos de relativa instabilidade da amostra.

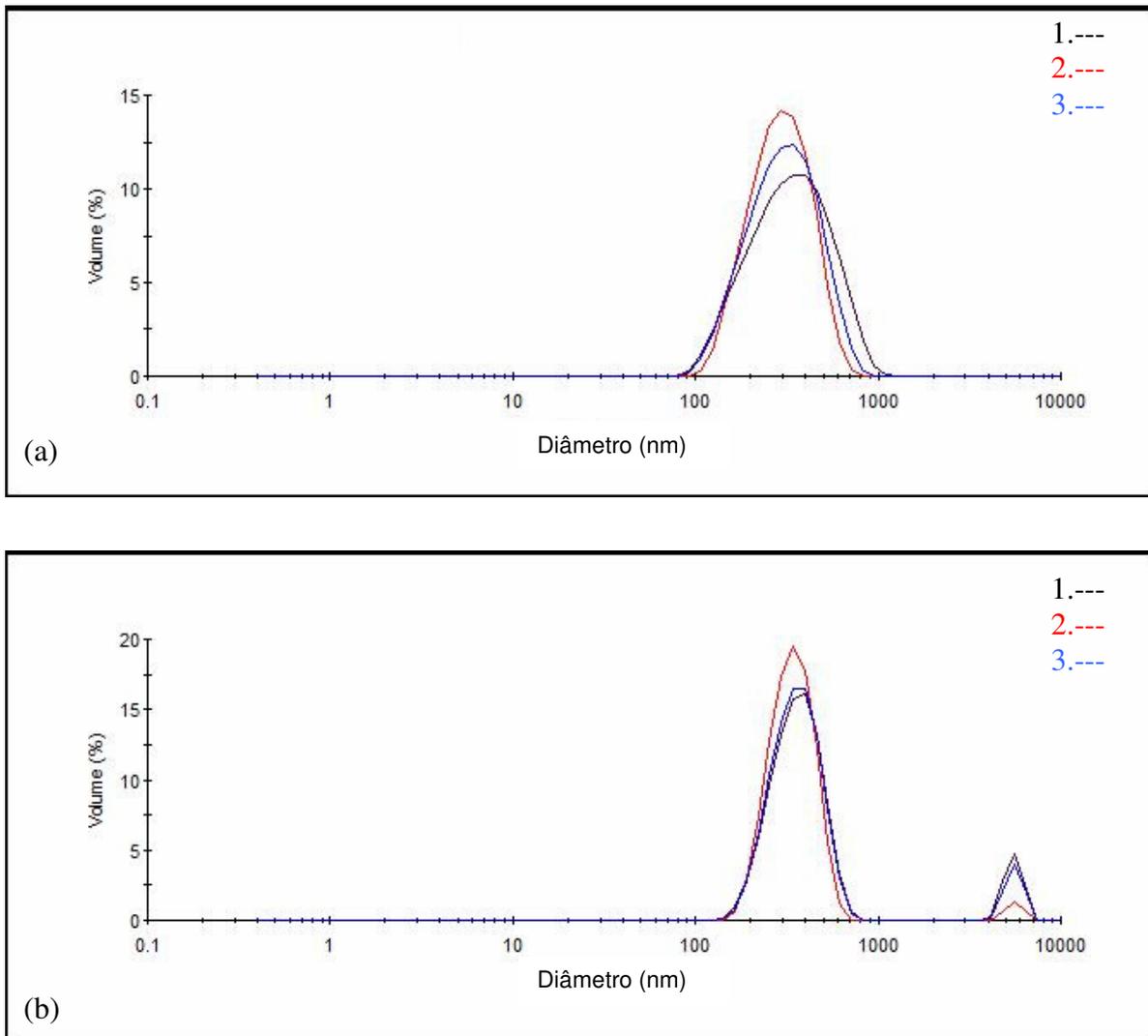


Figura 47. Distribuição de tamanho da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água produzida em equipamento HAP, na pressão de 5000 psi e estabilizada com 8%*m/m* do tensoativo Unitol L70: (a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

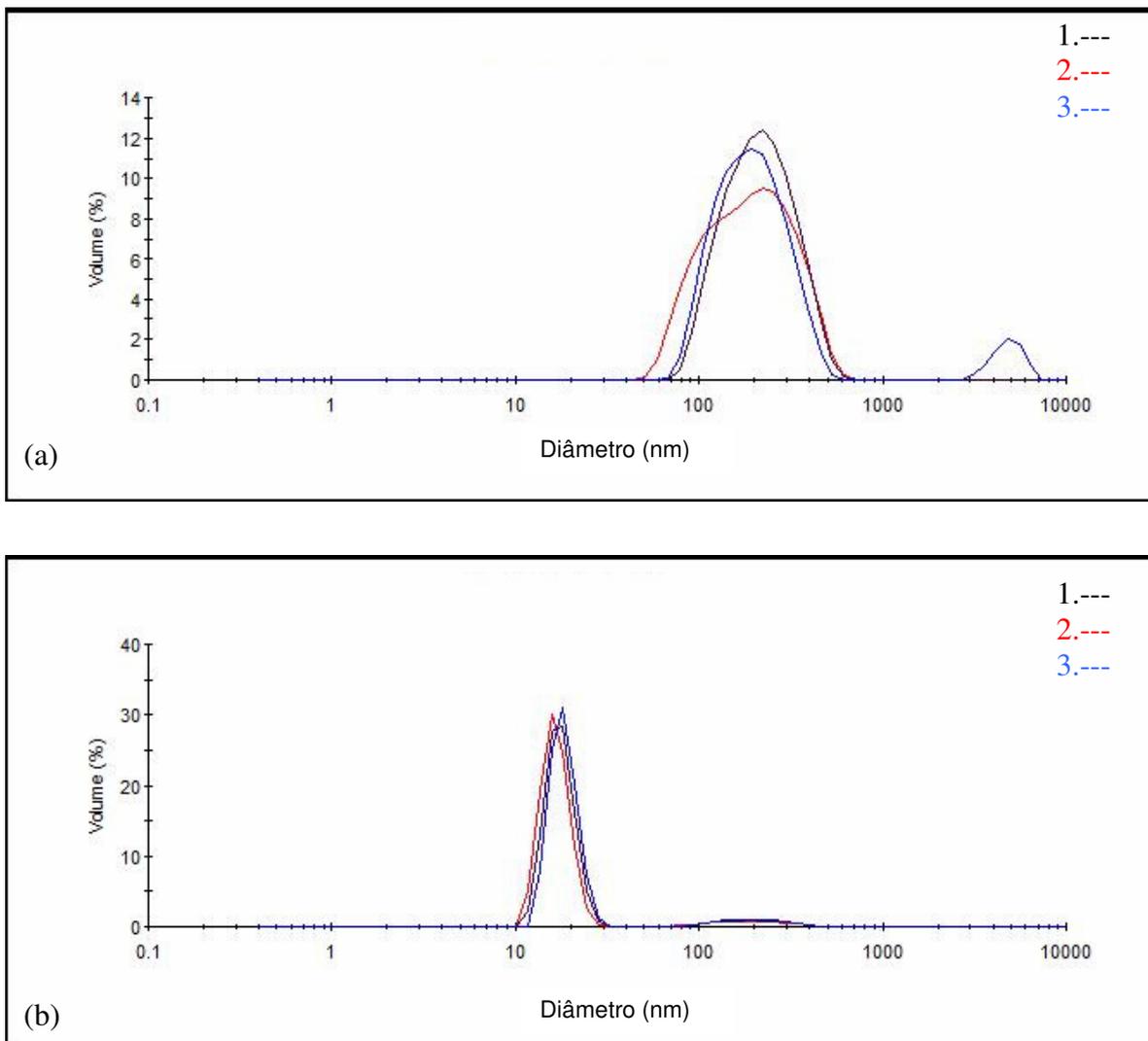


Figura 48. Distribuição de tamanho da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água produzida em equipamento HAP, na pressão de 10000 psi e estabilizada com 8%*m/m* do tensoativo Unitol L70: (a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

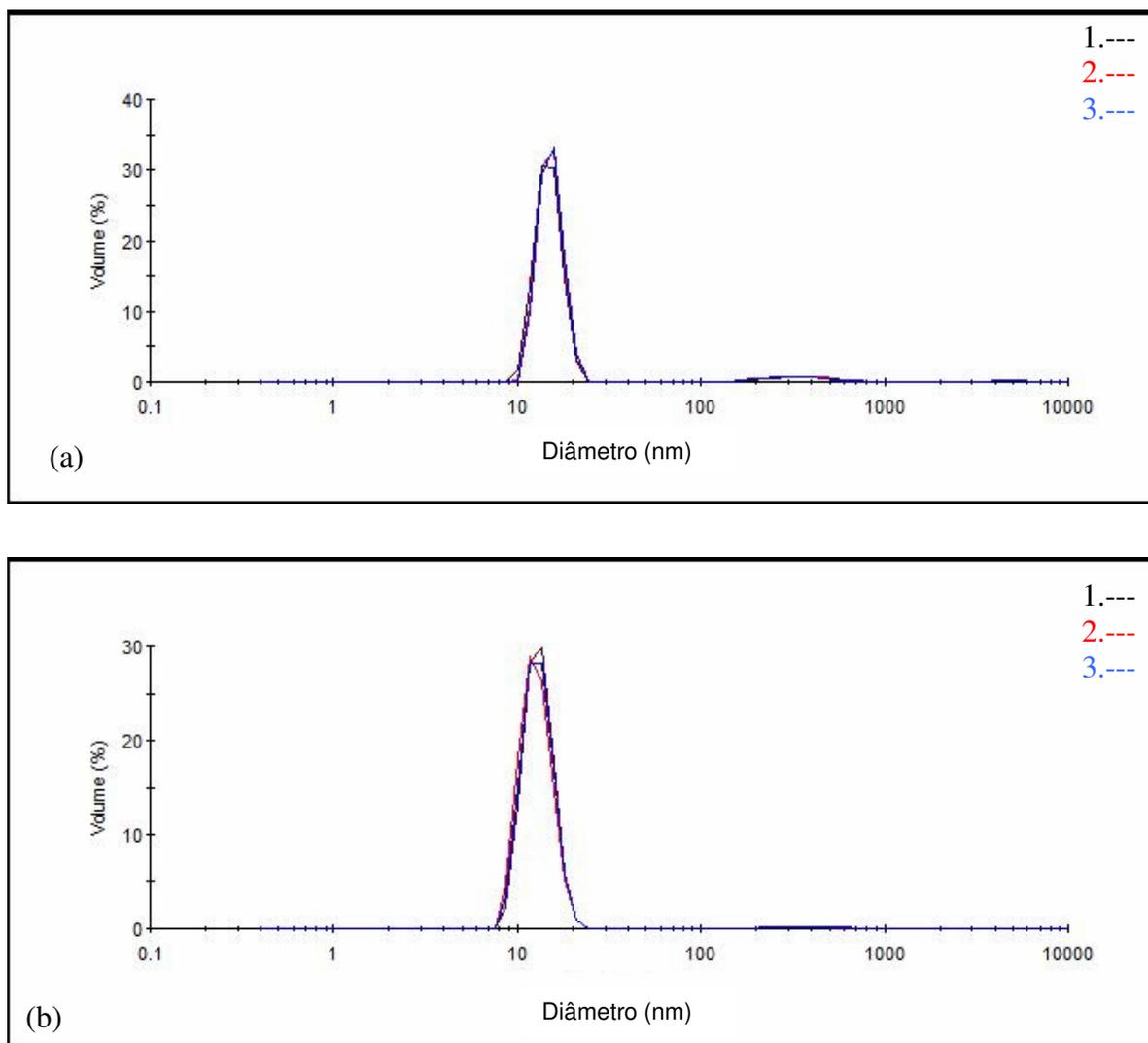


Figura 49. Distribuição de tamanho da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água produzida em equipamento HAP, na pressão de 15000 psi e estabilizada com 8%*m/m* do tensoativo Unitol L70: (a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

De fato, a emulsão produzida em presença do tensoativo Unitol L70 apresentou uma maior turbidez em relação àquela produzida com o Unitol L60 (Figura 50). Entretanto, a turbidez é menos acentuada na emulsão processada em pressões mais elevadas (Figura 51).

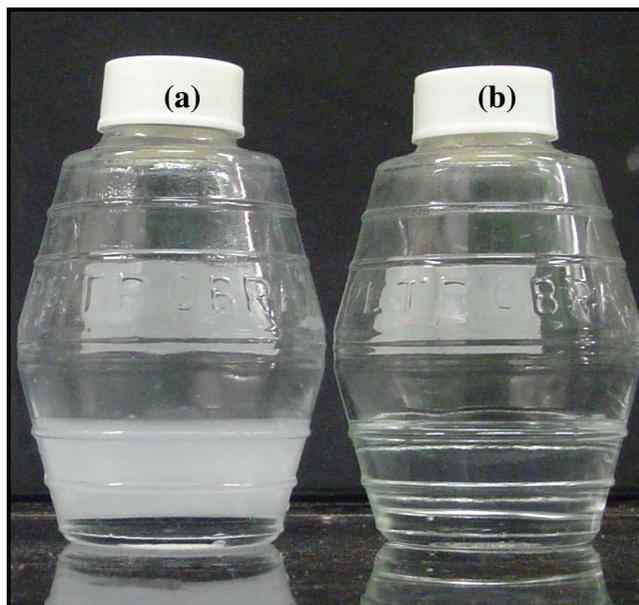


Figura 50. Amostras de emulsões produzidas em HAP operando em 10000 psi e 2 ciclos, em presença do tensoativo: (a) Unitol L70 e (b) Unitol L60

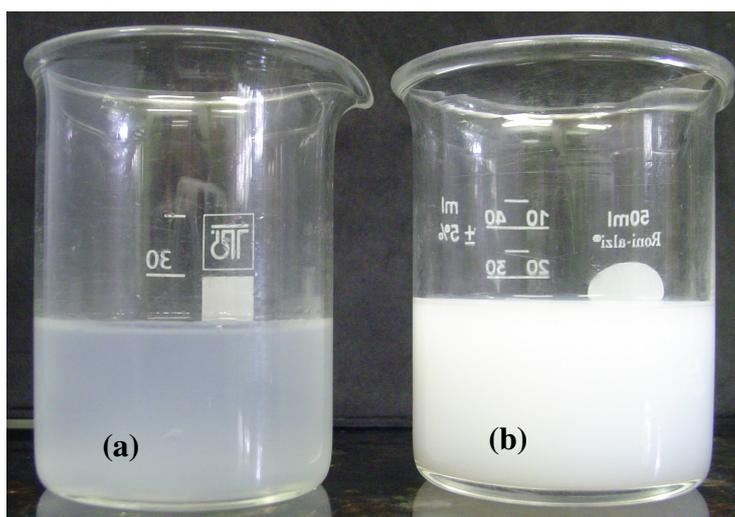


Figura 51. Emulsões preparadas em presença do tensoativo Unitol L70, processadas em HAP, com 2 ciclos de operação e nas pressões: (a) 15000 psi e (b) 5000 psi

O estudo da estabilidade do sistema água/Unitol L70/Solbrax foi realizado pela análise dos tamanhos de partículas e por observação visual das mesmas emulsões em função do tempo, até a completa separação das fases.

Todas as nanoemulsões produzidas só permaneceram estáveis por 24 horas, quando então ocorreu a completa separação de fases do sistema. Isso pode ser atribuído ao fato do Unitol L70 não reduzir suficientemente a tensão interfacial Solbrax/água para promover a estabilidade desses sistemas. Este tensoativo apresenta uma cadeia polar maior e, portanto ocupa maior área, o que reduz sua capacidade de empacotamento na interface e acarreta em uma menor redução da tensão interfacial do sistema, quando comparada a de um sistema estabilizado com o tensoativo Unitol L60.

Outro fator que pode ser considerado, principalmente quando se analisam os resultados obtidos nas mais altas pressões, é a concentração de tensoativo utilizada. Mesmo quando foi possível vencer a tensão interfacial do sistema, a quantidade de tensoativo não foi suficiente para estabilizar todas as partículas produzidas, já que sua maior afinidade pela água o torna menos disponível para ir para interface.

As curvas de distribuição mostradas nas Figuras 52 a 54 apresentam os resultados das análises das emulsões 24 horas e seis dias após seu preparo, quando já apresentavam, visualmente, a separação das fases.

Na análise das emulsões que já apresentam separação de fases (Figuras 52b, 53b e 54b) pode-se perceber um pico na faixa de 15nm, o qual pode ser atribuído às micelas rearranjadas a partir das moléculas de tensoativos que deixam a interface quando da cremeação da emulsão. Mais uma vez, o processo separação de fases pode ser mais bem visualizado em curvas de distribuição de tamanho em termos de % da intensidade de luz espalhada.

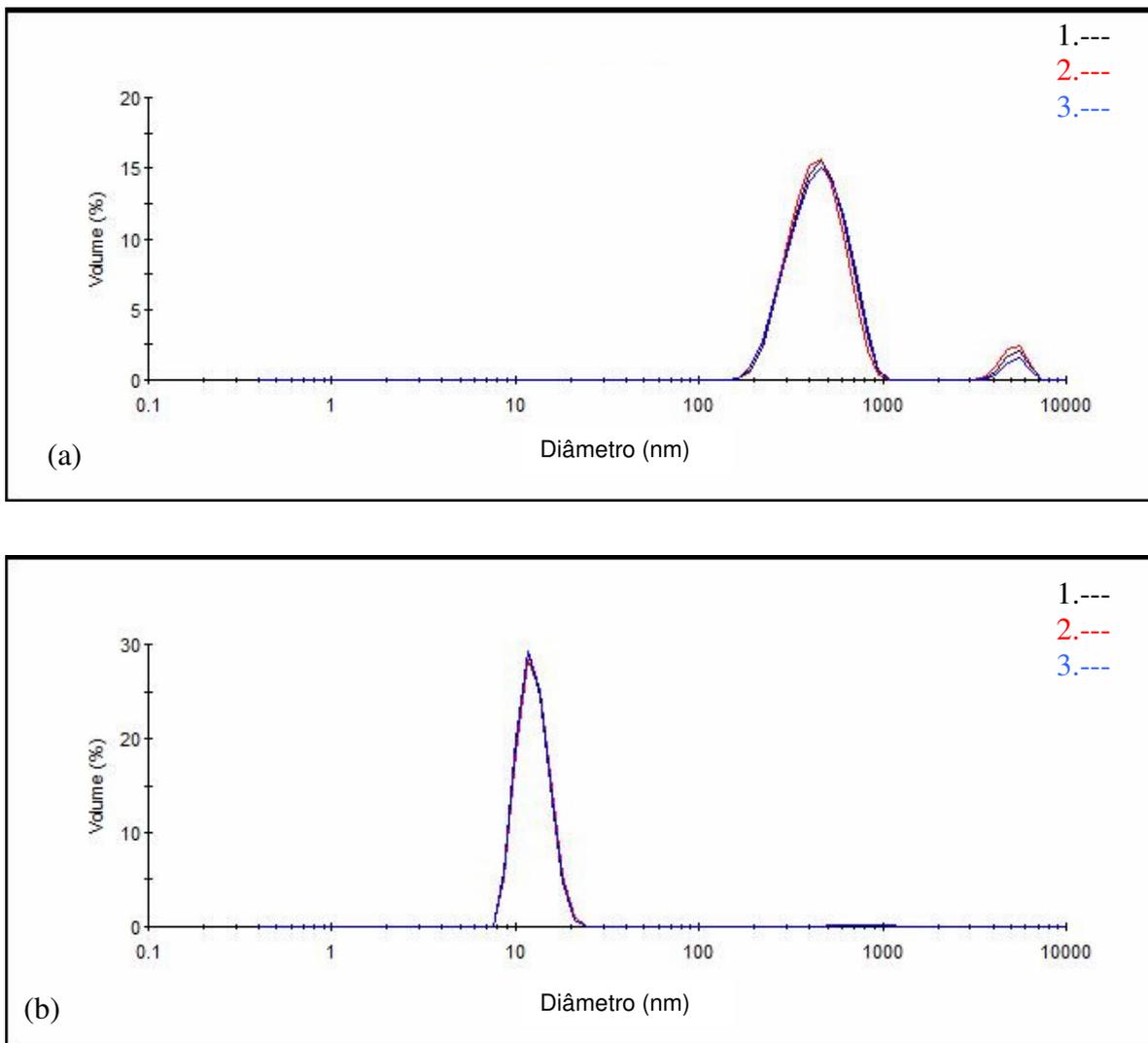


Figura 52. Distribuição de tamanho da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água produzida em equipamento HAP, na pressão de 5000 psi em 2 ciclos de operação e estabilizada com 8%*m/m* de tensoativo Unitol L70: (a) 24h após o preparo e (b) seis dias após o preparo

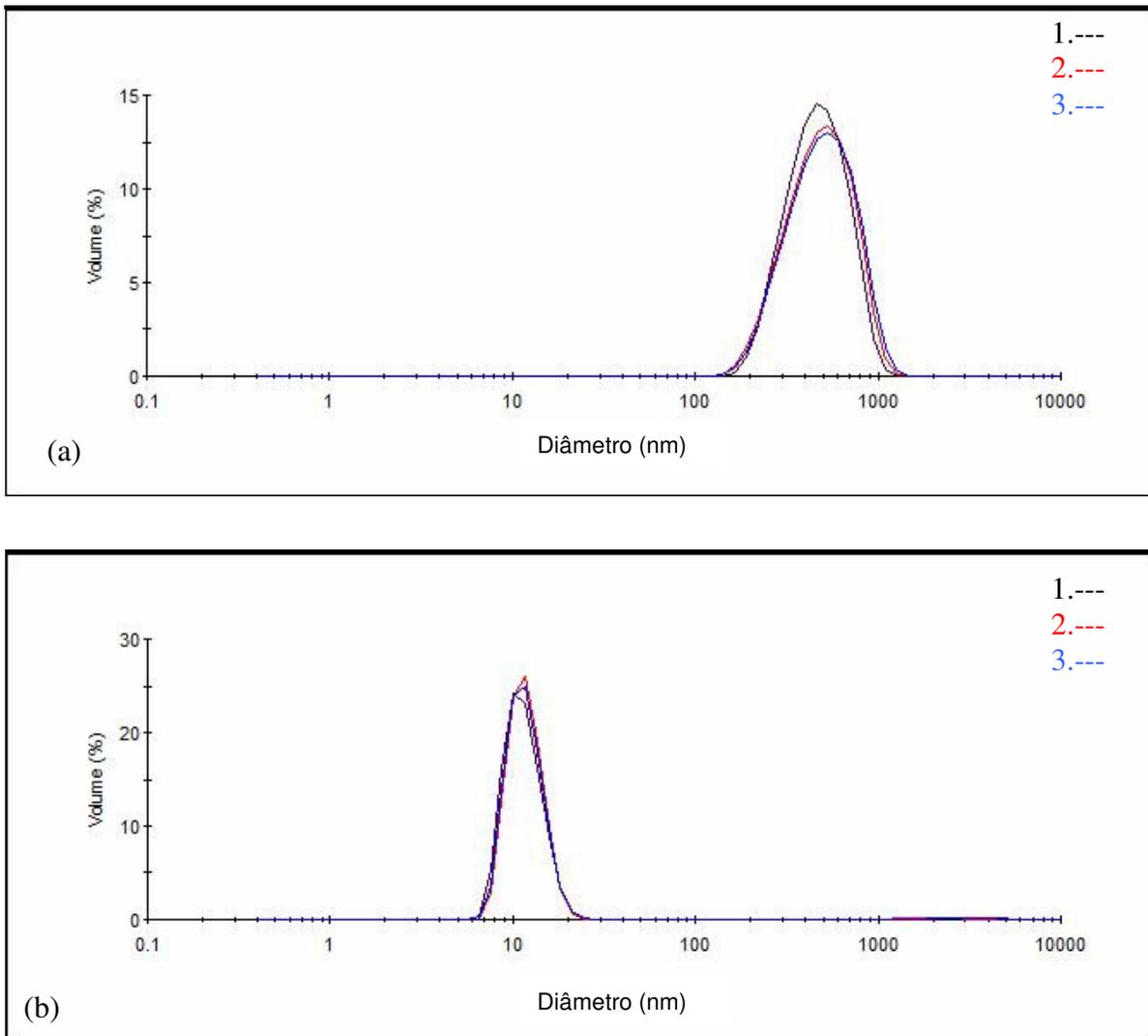


Figura 53. Distribuição de tamanho da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água produzida em equipamento HAP, na pressão de 10000 psi em 2 ciclos de operação e estabilizada com 8%*m/m* de tensoativo Unitol L70: (a) 24h e (b) seis dias após o preparo

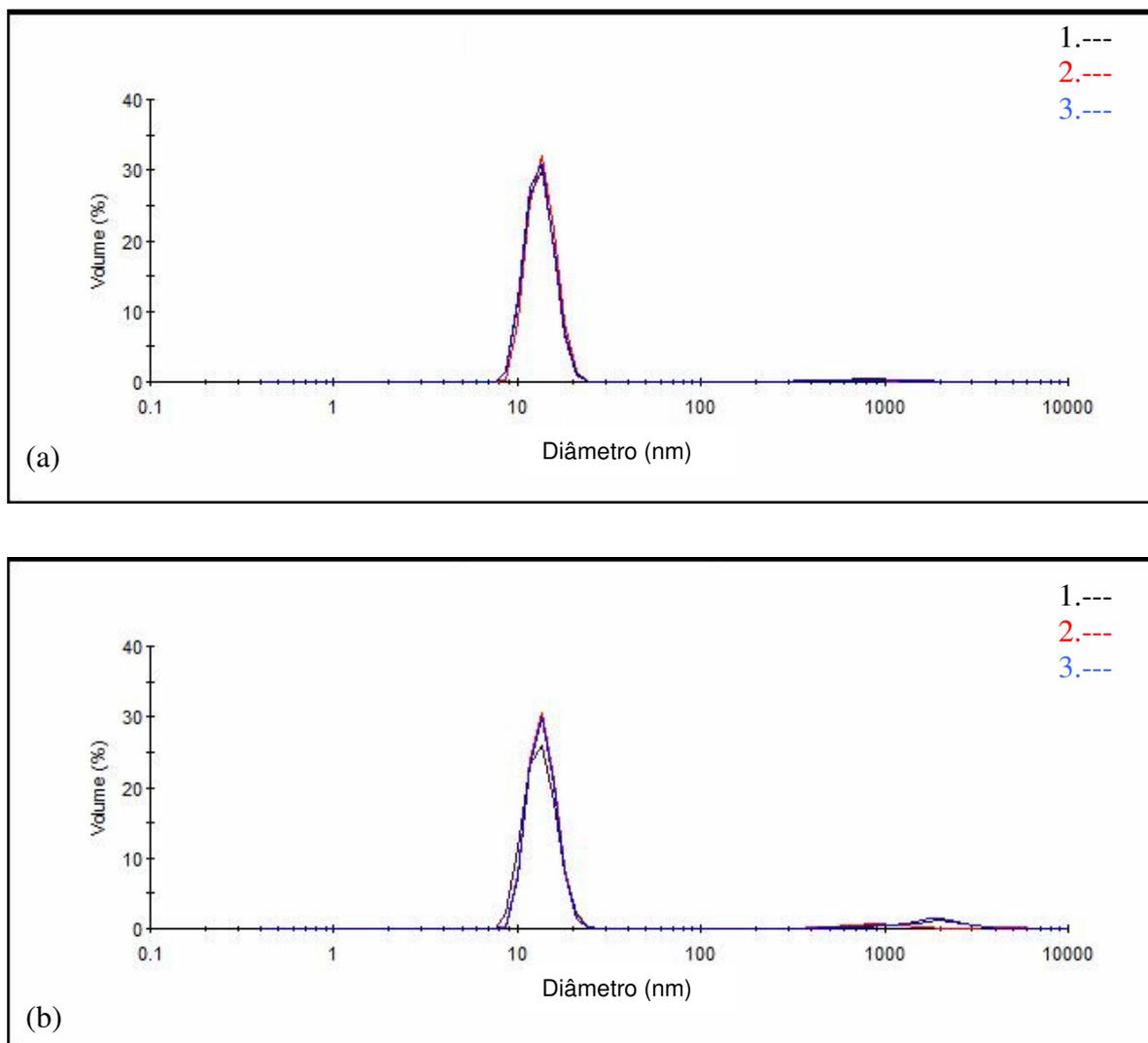


Figura 54. Distribuição de tamanho da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água produzida em equipamento HAP, na pressão de 15000 psi em 2 ciclos de operação e estabilizada com 8%*m/m* de tensoativo Unitol L70: (a) 24h e (b) seis dias após o preparo

Da observação dos gráficos de % intensidade de luz espalhada apresentados nas Figuras 55 a 57 pode-se perceber que quando a quantidade de tensoativo utilizada foi suficiente para estabilizar a maioria das partículas formadas em tamanhos maiores, como as produzidas a 5000 e 10000psi (Figuras 55a e 56a), o sistema permaneceu estável por um período de tempo maior e o pico representativo das micelas rearranjadas após a coalescência só apareceu quando já foi possível observar a separação de fases.

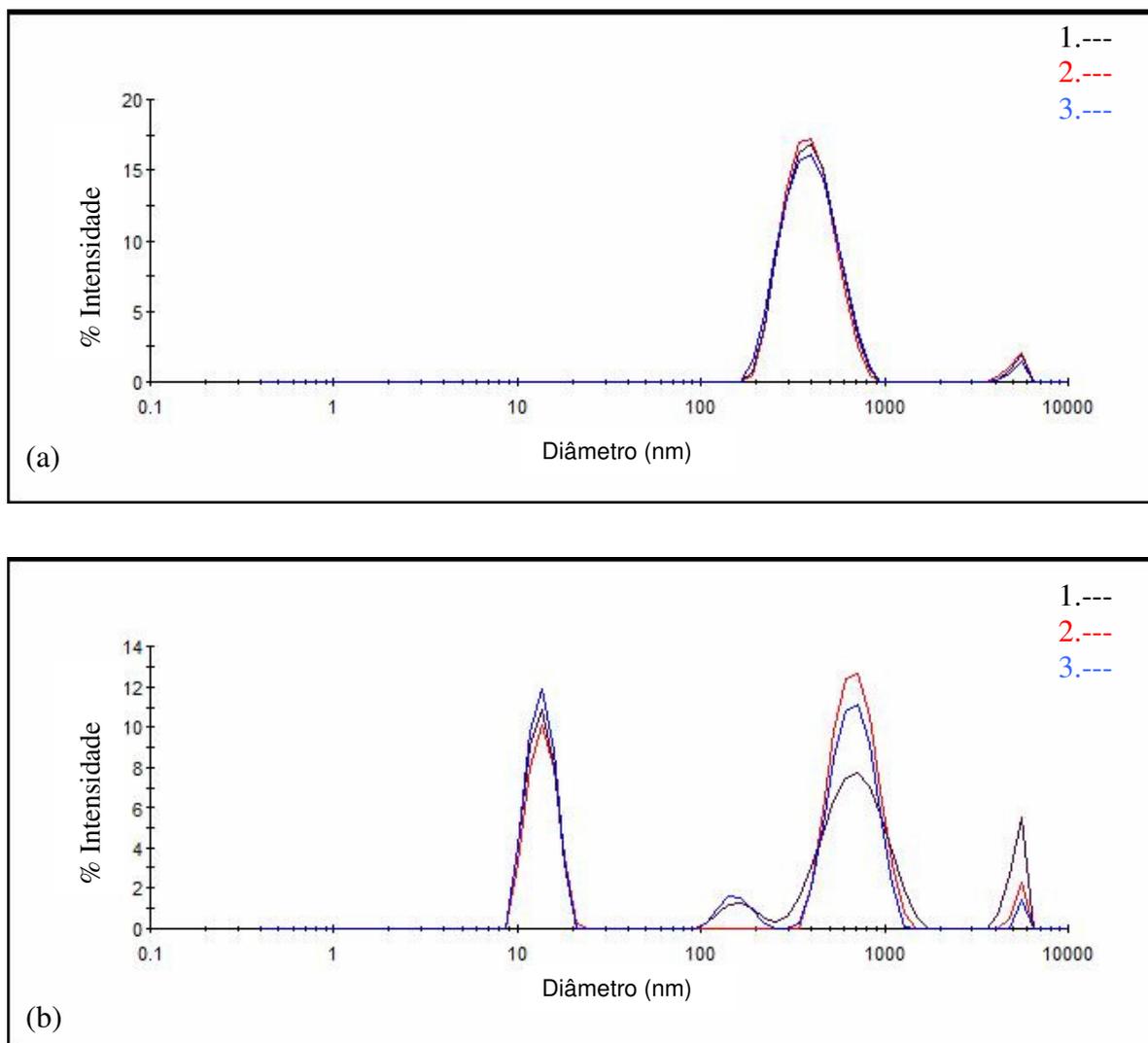


Figura 55. Distribuição de tamanho em função do % intensidade de luz espalhada da fase dispersa da nanoemulsão produzida a base de solbrax em equipamento HAP, na pressão de 5000 psi e estabilizada com 8% tensoativo Unitol L70: a) 24h e (b) seis dias após o preparo

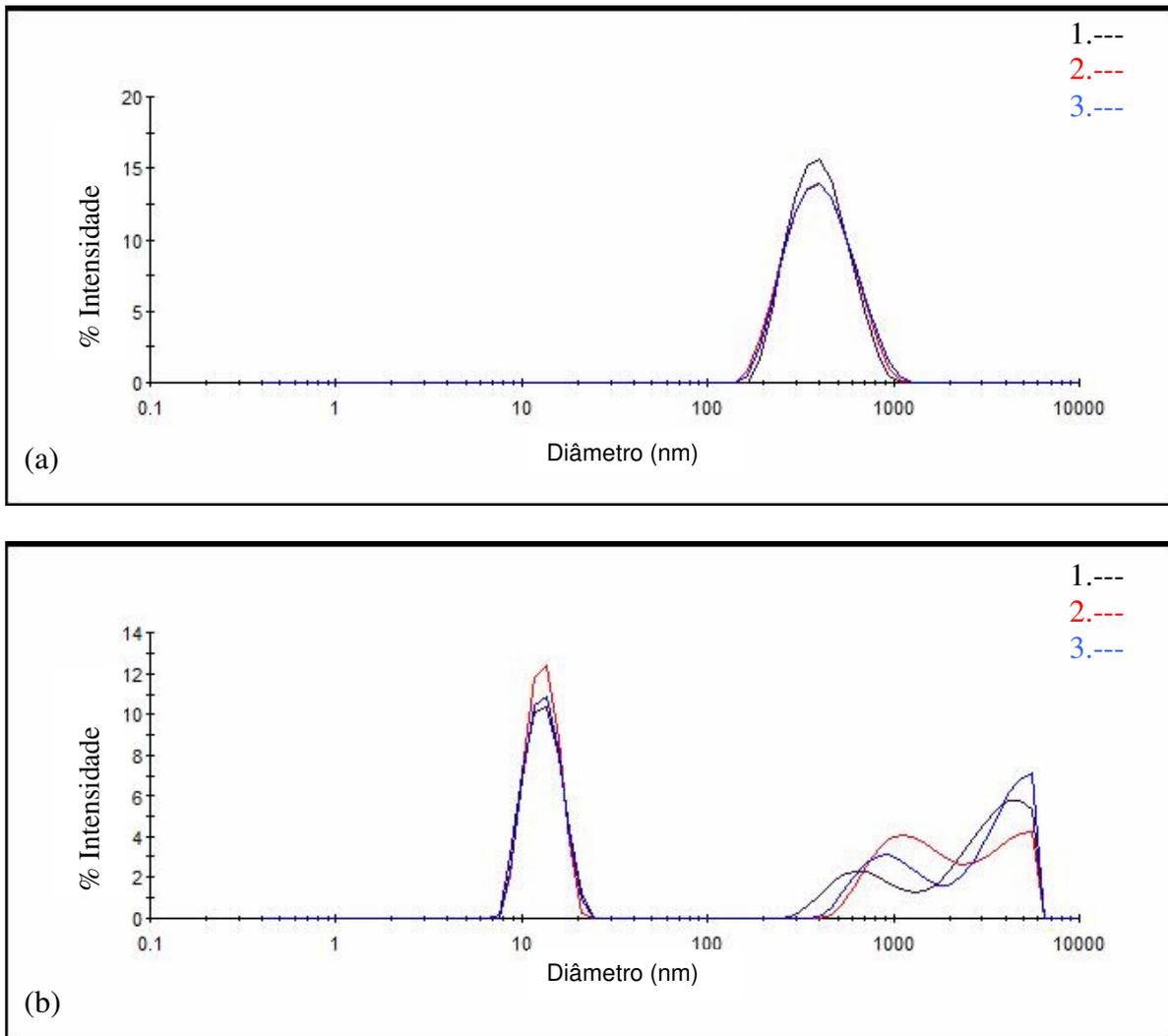


Figura 56. Distribuição de tamanho em função do % intensidade de luz espalhada da fase dispersa da nanoemulsão produzida a base de solbrax em equipamento HAP, na pressão de 10000 psi e estabilizada com 8% tensoativo Unitol L70: a) 24h e (b) seis dias após o preparo

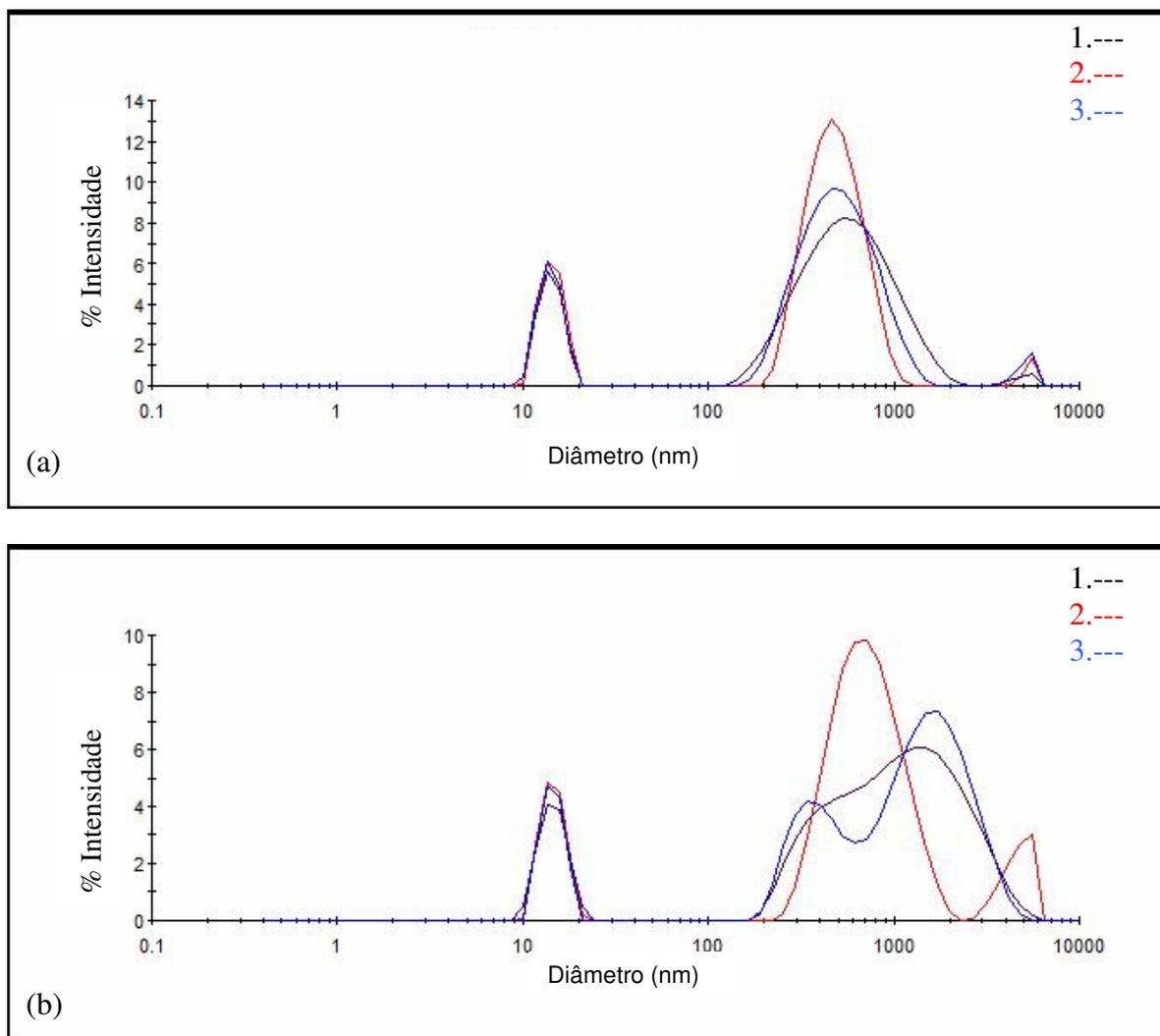


Figura 57. Distribuição de tamanho em função do % intensidade de luz espalhada da fase dispersa da nanoemulsão produzida a base de solbrax em equipamento HAP, na pressão de 15000 psi e estabilizada com 8% tensoativo Unitol L70: a) 24h e (b) seis dias após o preparo

5.3.2. Avaliação das nanoemulsões produzidas a base de Solbrax em diferentes concentrações de tensoativo e óleo

- Contendo 5%*m/m* de Solbrax e 10%*m/m* de Unitol L70

Uma vez verificado que as nanoemulsões produzidas, contendo 5%*m/m* de Solbrax e 8%*m/m* do tensoativo Unitol L70, possuíam pouca ou nenhuma

estabilidade, uma nova formulação foi proposta aumentando-se a concentração do tensoativo para 10%*m/m* (formulação 3 da Tabela 8).

Como observado anteriormente (Figura 47), no processamento das dispersões em pressões de 5000 psi só foi possível produzir gotículas dispersas com tamanhos acima do considerado para uma nanoemulsão. Então, a nova formulação proposta foi processada em apenas 10000 e 15000 psi de pressão e em 2 e 3 ciclos de operação.

As Figuras 58 e 59 apresentam as curvas de distribuição de tamanho expressas em termos de % volume das partículas das nanoemulsões produzidas. Pode ser observado que em todas as condições foram produzidas nanoemulsões de tamanhos compreendidos na faixa entre 7 e 20 nm contendo um reduzido volume de partículas com maiores tamanhos (acima de 200nm). Este volume torna-se quase imperceptível quando as dispersões foram processadas em 15000 psi e 3 ciclos de operação (Figura 59 b).

As Figuras 60 e 61 apresentam o estudo da estabilidade das nanoemulsões produzidas. Para a apresentação dos resultados foi feita uma montagem das curvas de distribuição nos tempos de 0h (logo após o preparo) e de 1h após a produção da nanoemulsão. Após este tempo, todas as nanoemulsões perderam logo a estabilidade, à exceção da nanoemulsão produzida na pressão de 15000 psi e em 3 ciclos de operação (Figura 61c).

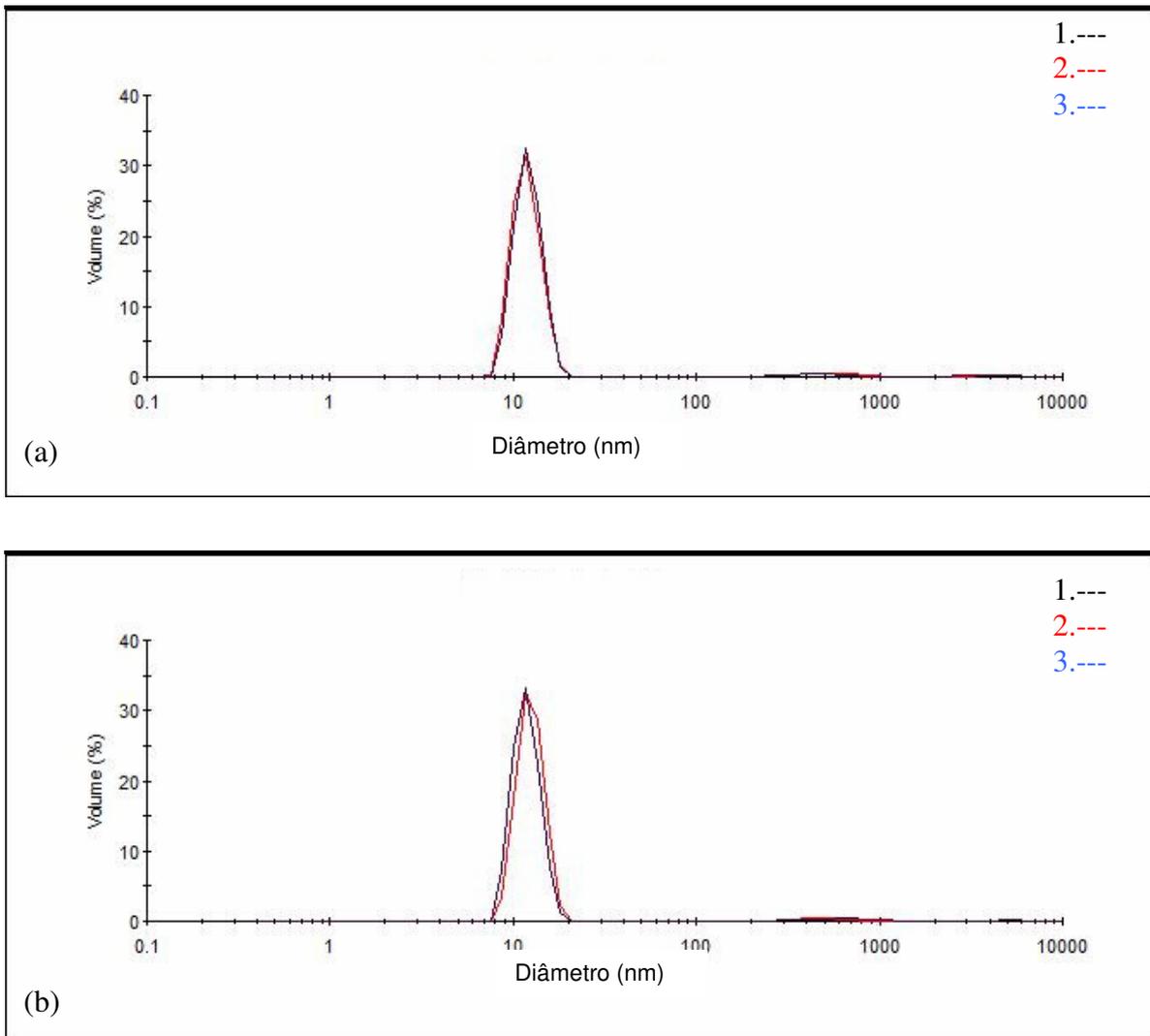


Figura 58. Distribuição de tamanho da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água produzida em equipamento HAP, na pressão de 10000 psi e estabilizada com 10%*m/m* de tensoativo Unitol L70: (a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

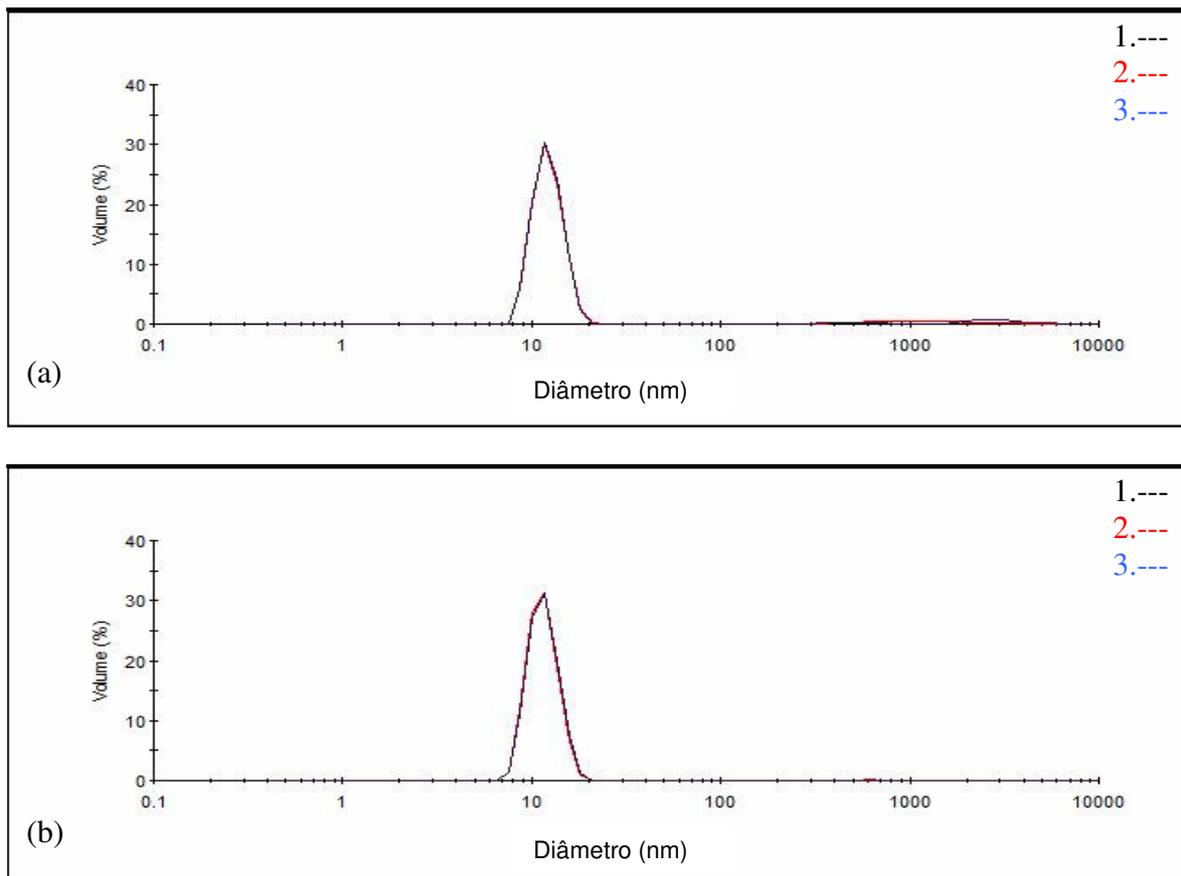


Figura 59. Distribuição de tamanho da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água produzida em equipamento HAP, na pressão de 15000 psi e estabilizada com 10%*m/m* de tensoativo Unitol L70: (a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

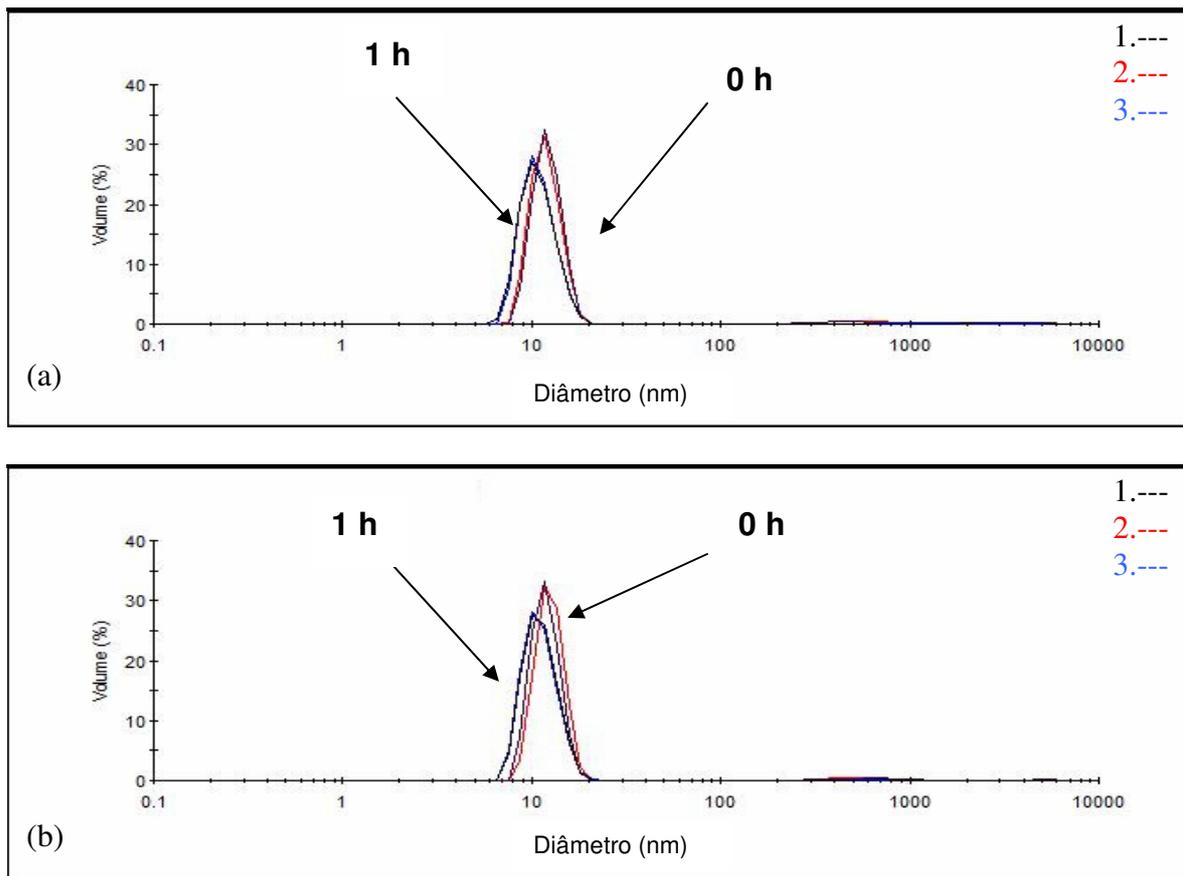


Figura 60. Distribuição de tamanho da fase dispersa das nanoemulsões Solbrax/água produzidas na pressão de 10000 psi e estabilizada com 10% Unitol L70 em tempos de zero e uma hora após seu preparo: (a) 2 ciclos de operação e (b) 3 ciclos de operação

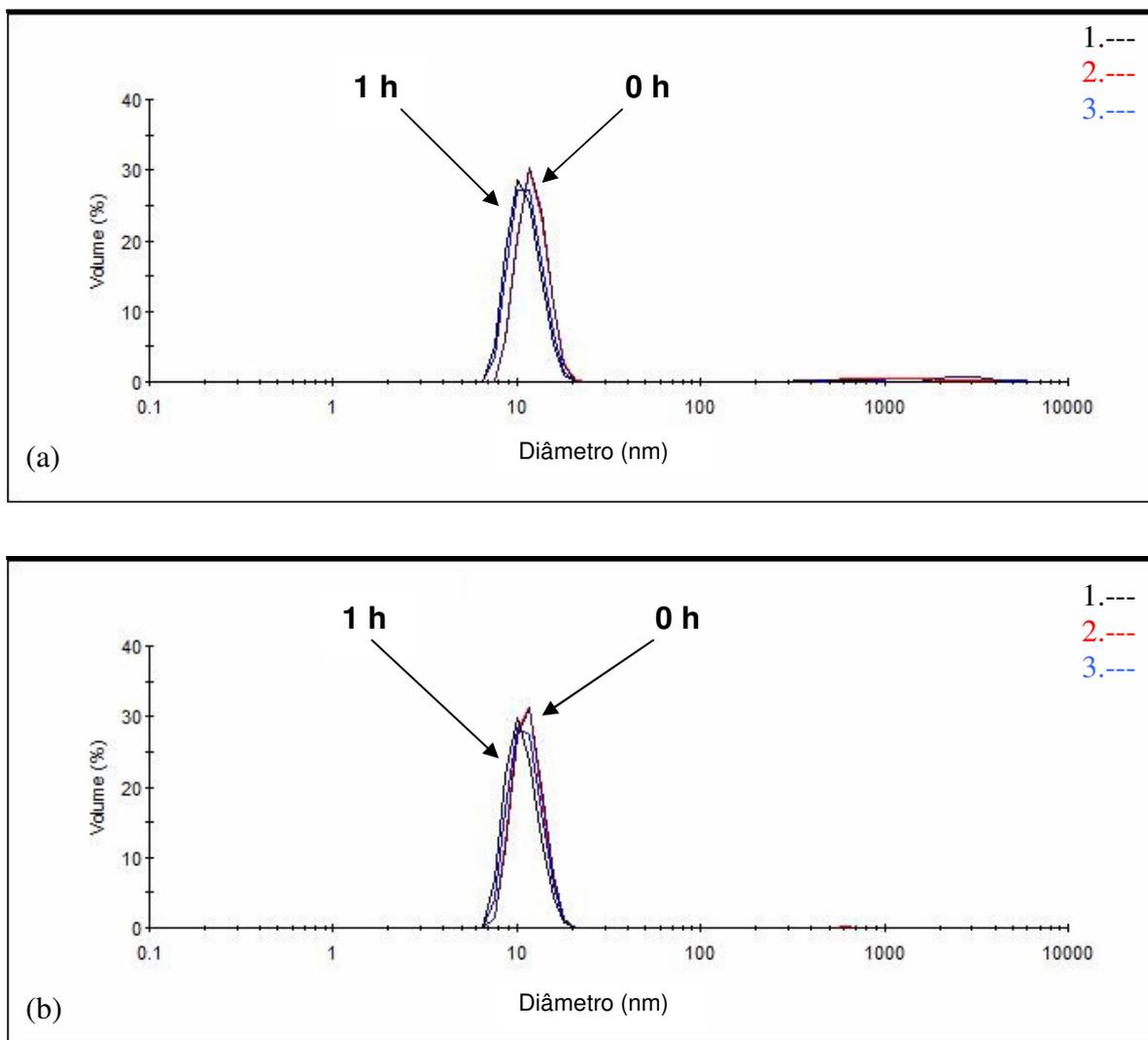


Figura 61. Distribuição de tamanho da fase dispersa das nanoemulsões Solbrax/água produzidas no HAP, na pressão de 15000 psi e estabilizada com 10% Unitol L70 em tempos de zero e 1 hora após seu preparo: (a) 2 ciclos e b) 3 ciclos de operação

Por meio destes resultados pode-se visualizar um pequeno deslocamento das curvas de distribuição para tamanhos menores, podendo ser sugerido que com a coalescência das partículas, o tensoativo tende a se rearranjar novamente como micelas.

Nas Figuras 62 e 63 estão apresentadas curvas de distribuição análises feitas uma hora após a produção da nanoemulsão em HAP nas mesmas condições mostradas nas figuras 60 e 61, porém na forma de % intensidade de luz

espalhada em função da distribuição do tamanho de partícula para melhor visualização do processo de coalescência.

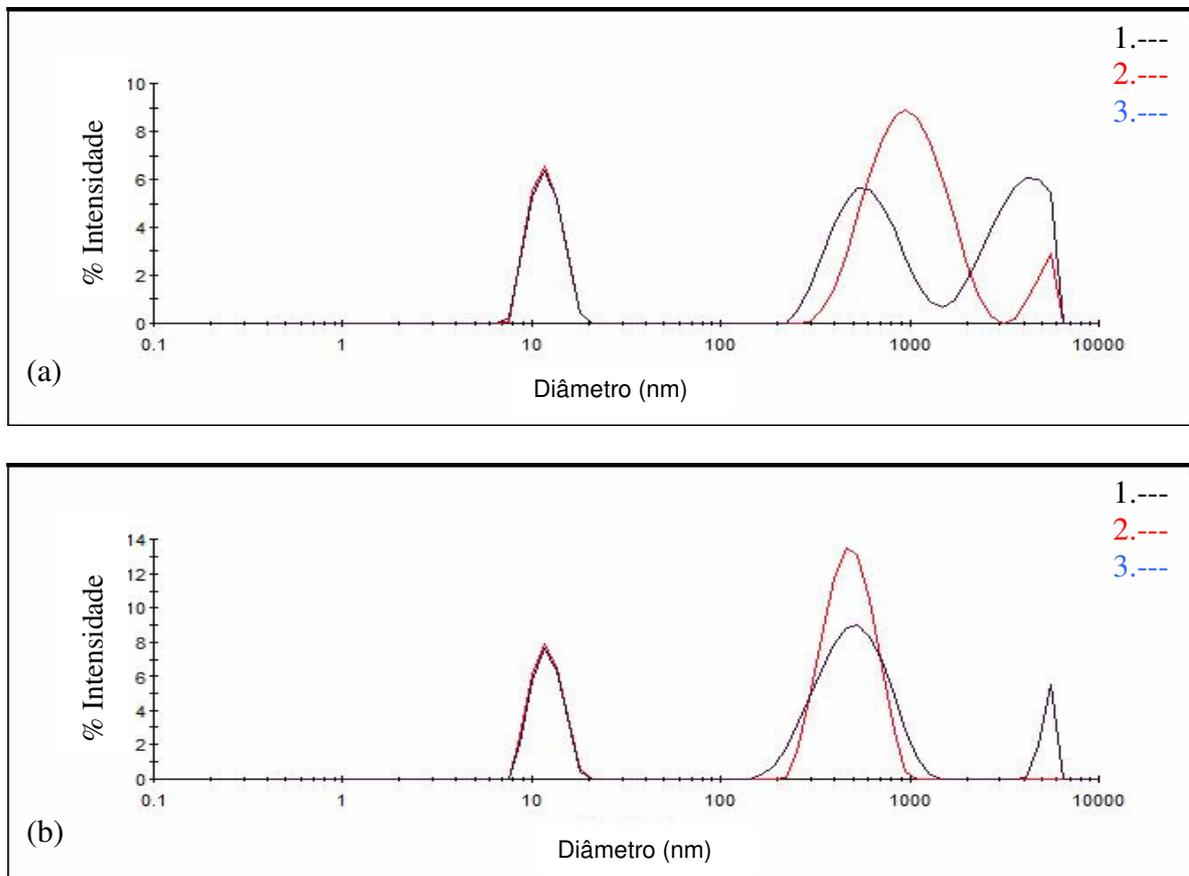


Figura 62. Distribuição de tamanho em função do % intensidade de luz espalhada da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água produzida em equipamento HAP, na pressão de 10000 psi e estabilizada com 10% tensoativo Unitol L70: (a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

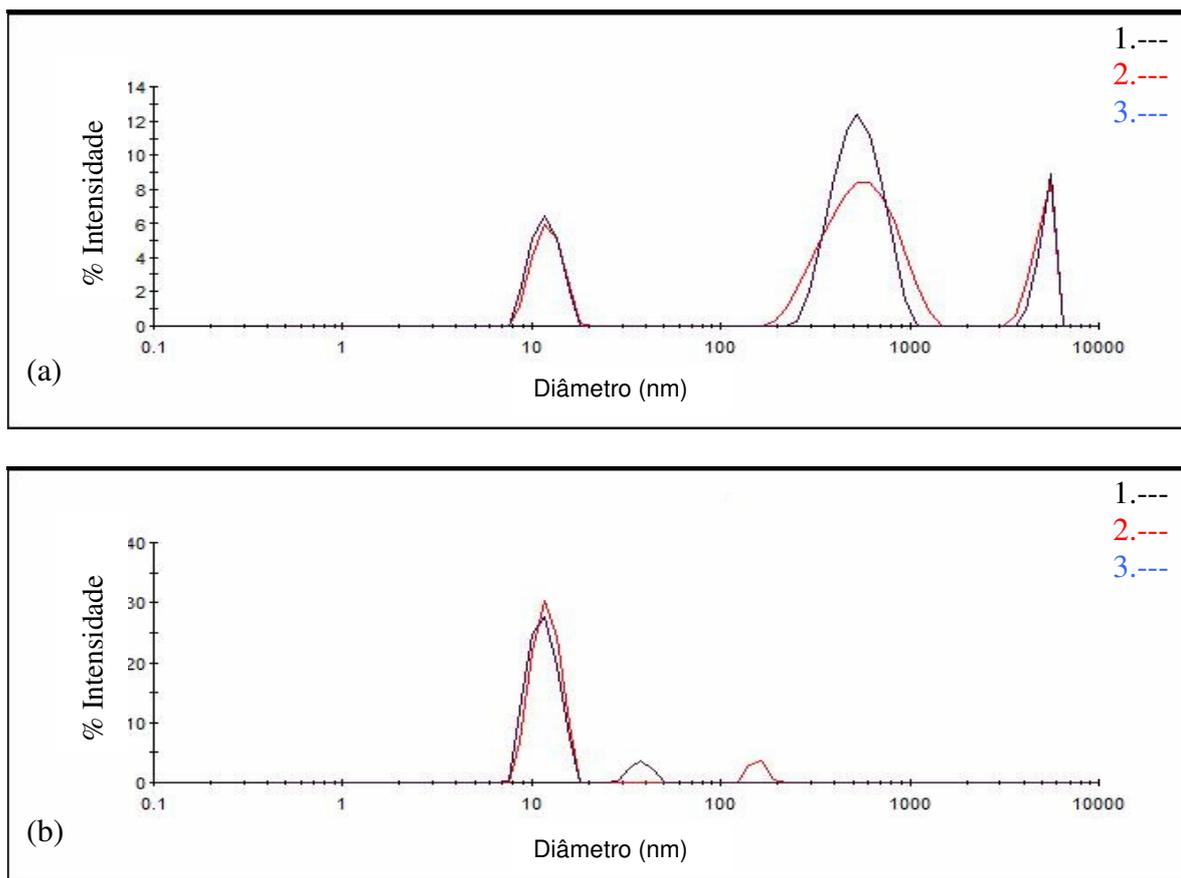


Figura 63. Distribuição de tamanho em função do % intensidade de luz espalhada da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água produzida em equipamento HAP, na pressão de 15000 psi e estabilizada com 10% tensoativo Unitol L70: (a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

Pode ser confirmado que na pressão de 15000 psi e em 3 ciclos de operação apenas um volume mínimo de partículas de maiores tamanhos é produzido (Figura 63b). A última análise realizada desta nanoemulsão mostra uma estabilidade de 108 dias e a curva de distribuição está apresentada na Figura 64 em forma de % intensidade de luz espalhada. Foi observado um ligeiro alargamento da faixa de tamanho para 5 – 30 nm, mas que ainda permanece dentro dos limites de nanoemulsão.

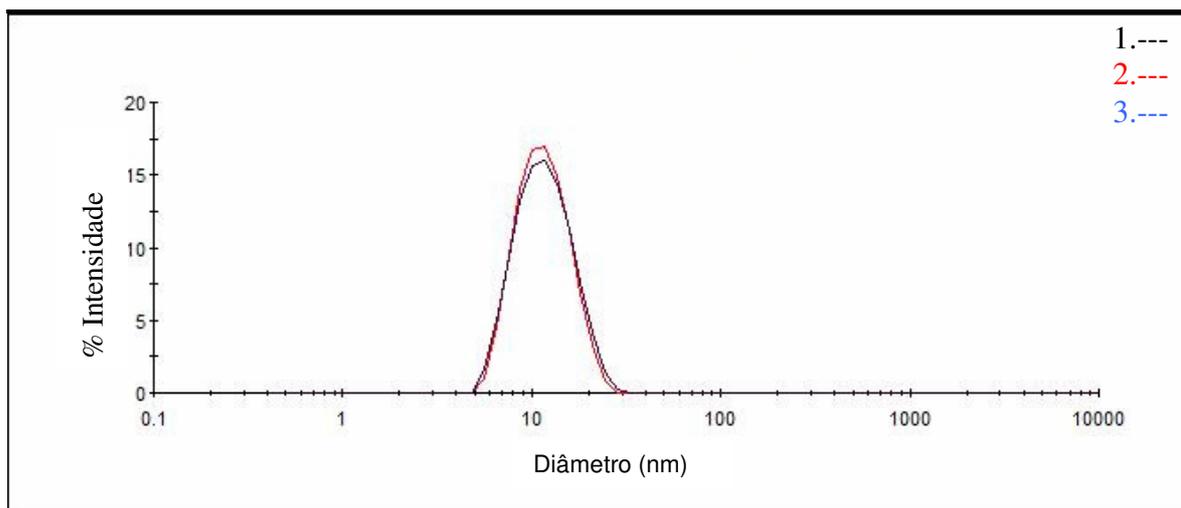


Figura 64. Distribuição de tamanho em função do % intensidade de luz espalhada da nanoemulsão Solbrax/água, contendo 10% de Unitol L70, produzida em HAP na pressão de 15000 psi e em 3 ciclos de operação após 108 dias de preparo

A curva de distribuição obtida após 108 dias de preparo da nanoemulsão (Figura 64) não mais apresenta partículas de maiores tamanhos, como visto anteriormente (Figuras 59b e 63b). Estas partículas podem ser devidas a um teor pequeno de ar dissolvido, as quais são, possivelmente, estabilizadas pela solução de tensoativo por um curto período de tempo, uma vez que a compressão na câmara de interação se dá pela introdução de ar comprimido. Isso é confirmado pela observação de um sobrenadante de espuma que se forma quando a emulsão fica em repouso e, neste caso, a curva de distribuição de tamanho não mais apresenta partículas de maiores tamanhos (Figura 64). Esta espuma às vezes pode ser confundida com um início de separação de fases (Figura 65), porém, quando formada em sistemas estáveis, com o passar do tempo esse sobrenadante de espuma se desfaz. No caso do sistema perder sua estabilidade, este sobrenadante se torna espesso com aparente viscosidade de uma macroemulsão.

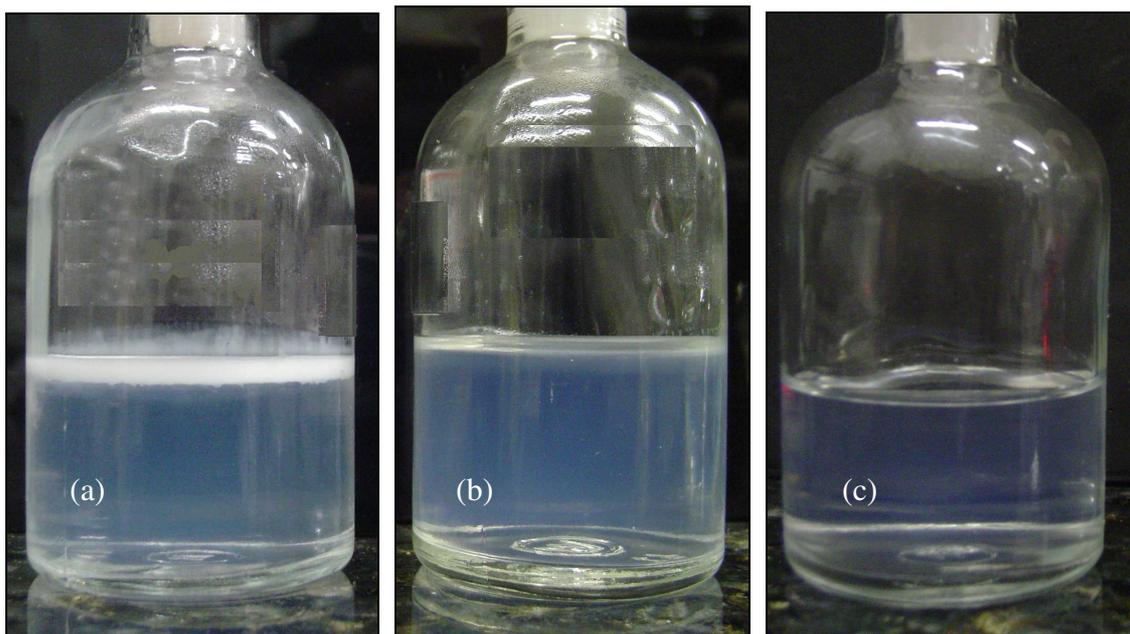


Figura 65. Fotos das emulsões: (a) completa separação de fases, (b) sobrenadante de espuma e (C) nanoemulsão estável

- Contendo 5%*m/m* de Solbrax e 12%*m/m* de Unitol L70

Uma vez verificado que para concentração de 10%*m/m* de tensoativo na emulsão só foi possível obter estabilidade na maior pressão estabelecida para o estudo e em 3 ciclos de operação, foi proposto um aumento da concentração do tensoativo para 12%*m/m*, com o objetivo de encontrar outros sistemas estáveis, no qual fosse possível também aumentar o teor de óleo.

Essa proposição parte da premissa de que se a concentração de 10%*m/m* de tensoativo já é suficiente para estabilizar todas as gotículas nanométricas de óleo produzidas em 5%*m/m* de concentração do mesmo, então pode ser verificado se o aumento da concentração do tensoativo influencia na redução da tensão interfacial de forma que possam ser produzidas nanoemulsões em pressões mais baixas.

O sistema proposto para estudo é identificado como formulação 4 da Tabela 8 (12%*m/m* de tensoativo, 5%*m/m* de óleo e 83%*m/m* de água) e as condições

de processamento são as mesmas utilizadas para a formulação 3 (pressões de 10000 e 15000 psi e 2 e 3 ciclos de processamento).

As Figuras 66 e 67 apresentam as curvas de distribuição das nanoemulsões obtidas logo após o processamento no HAP.

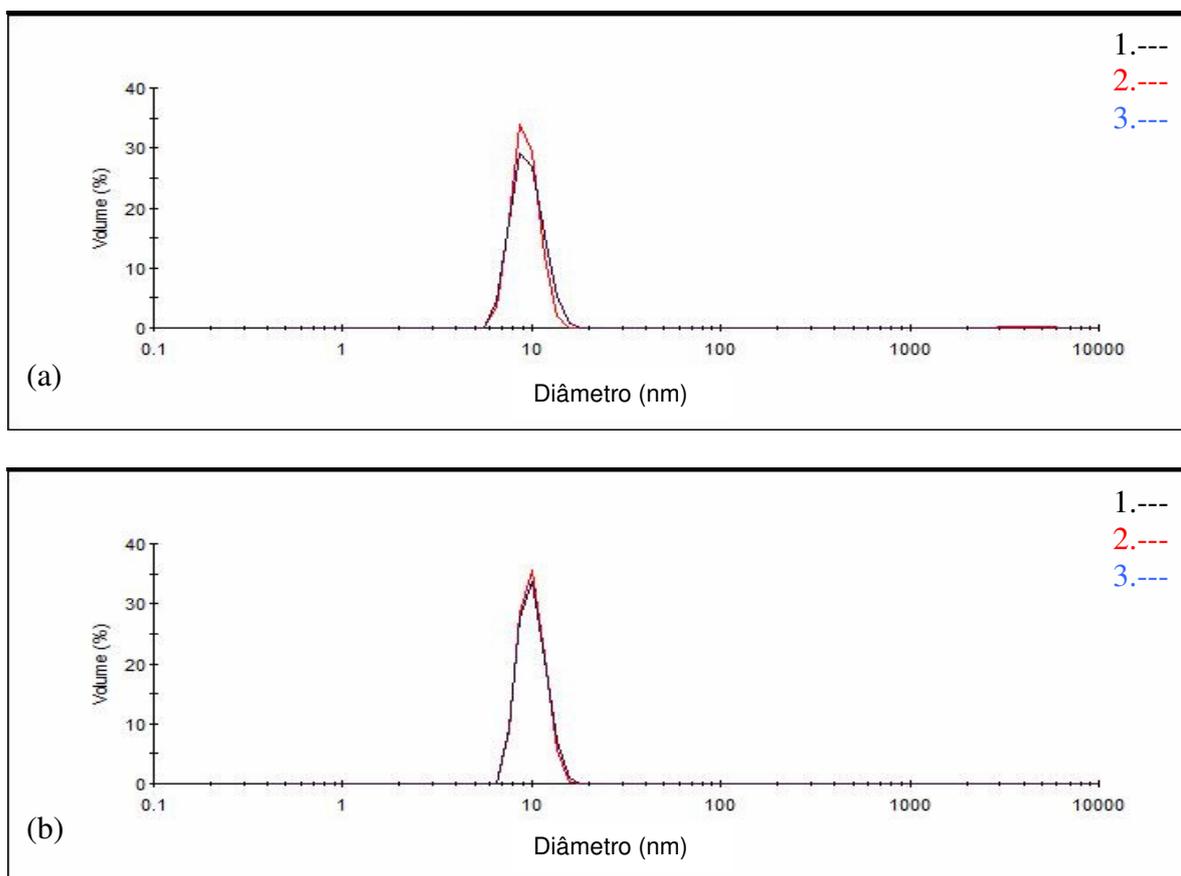


Figura 66. Distribuição de tamanho da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água produzida em equipamento HAP, na pressão de 10000 psi e estabilizada com 12%*m/m* de tensoativo Unitol L70: (a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

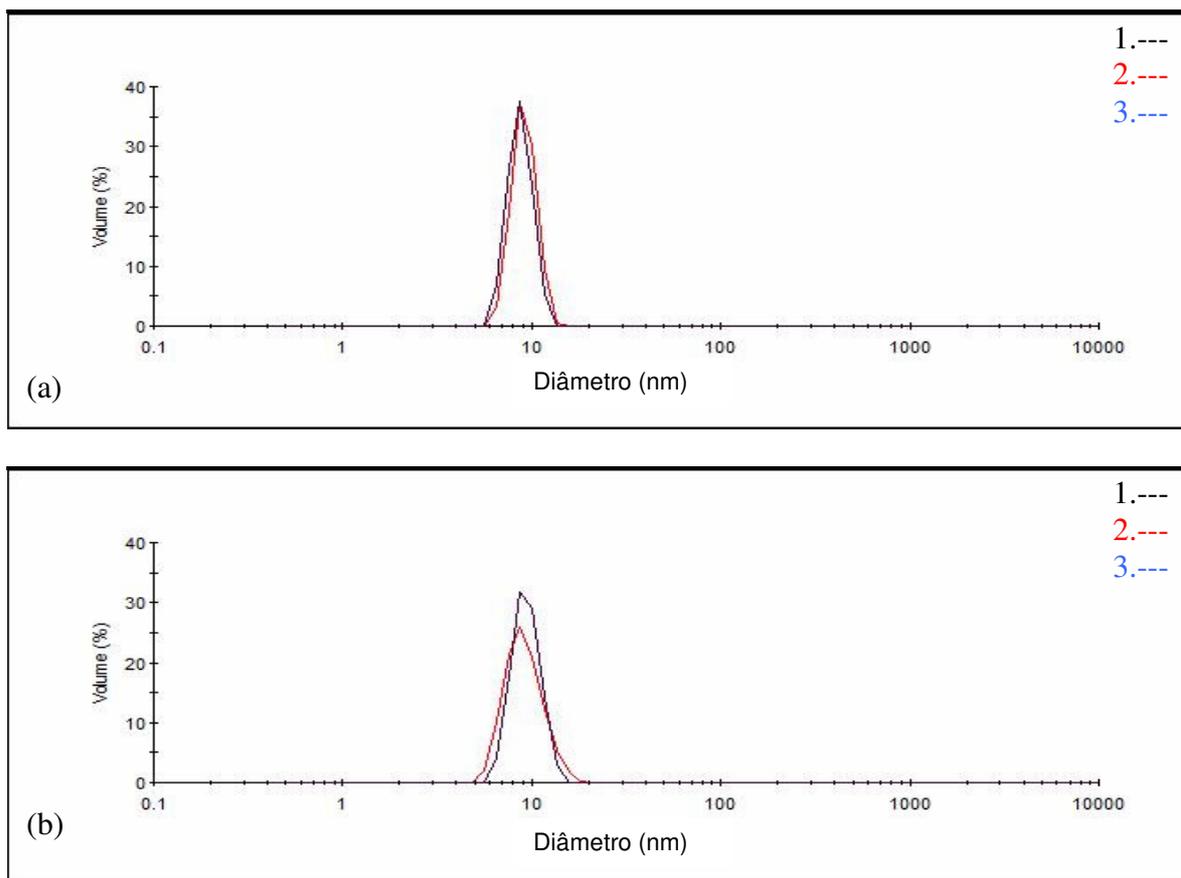


Figura 67. Distribuição de tamanho da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água produzida em equipamento HAP, na pressão de 15000 psi e estabilizada com 12%*m/m* de tensoativo Unitol L70: (a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

Pode ser observado que todas estas curvas apresentaram distribuição estreita de tamanho (entre 7 e 20nm), sendo produzidas partículas de tamanhos menores que aqueles obtidos com a formulação 3 processada nas mesmas condições (Figuras 58 e 59). Além disso, não são observados volumes de partículas em tamanhos mais elevados.

As Figuras 68 a 73 apresentam o estudo da estabilidade destas nanoemulsões preparadas com 12%*m/m* de tensoativo Unitol L70 a 10000 e 15000 psi e 2 e 3 ciclos de operação. As Figura 69 e 70 destacam a distribuição de tamanho de gotículas expressa em termos de % em volume das nanoemulsões preparadas, respectivamente, a 10000 e 15000 psi e analisadas após 24 H de preparo.

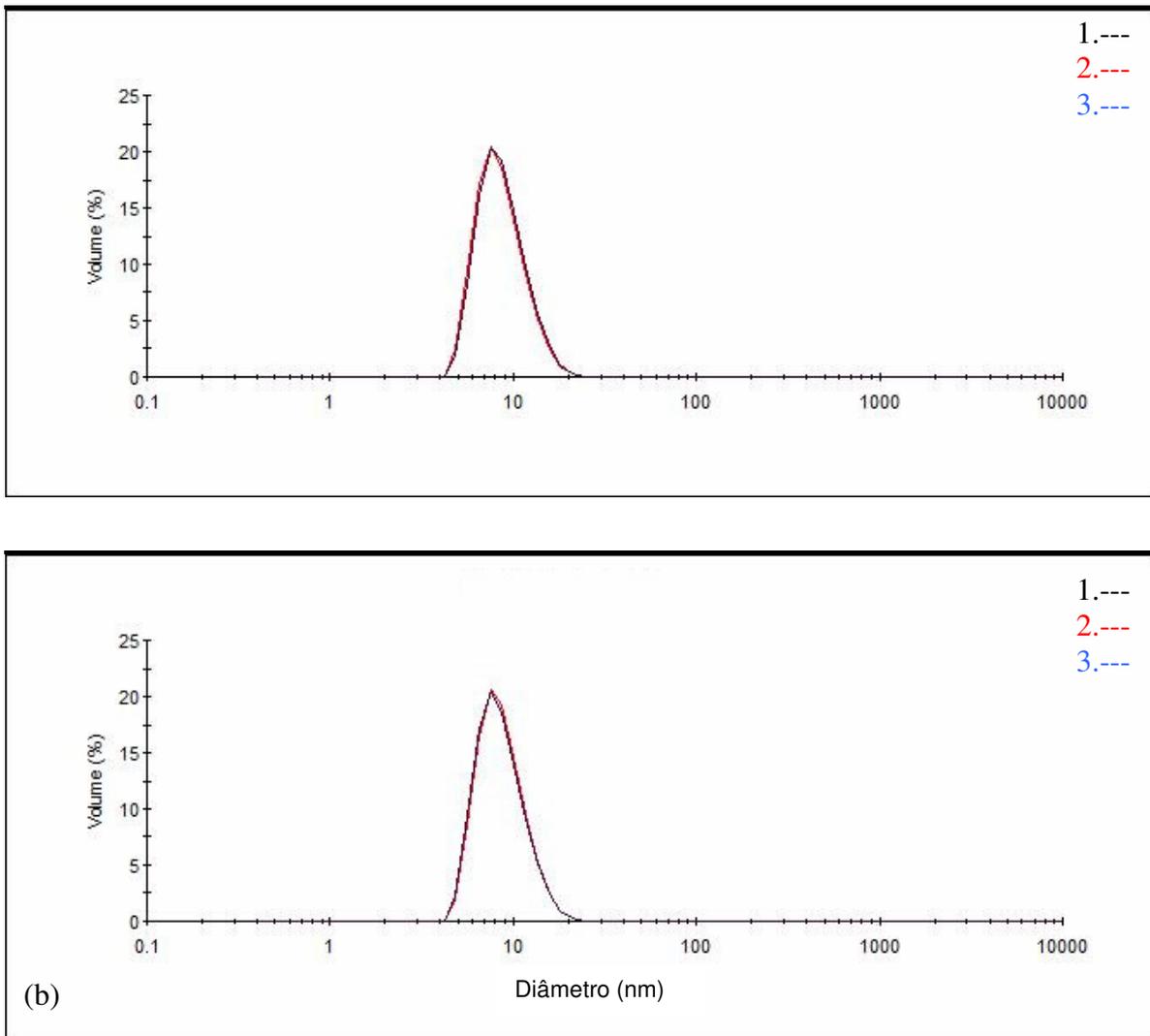


Figura 68. Distribuição de tamanho da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água produzida em equipamento HAP, na pressão de 10000 psi e estabilizada com 12%*m/m* de tensoativo Unitol L70, 24 horas após seu preparo: (a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

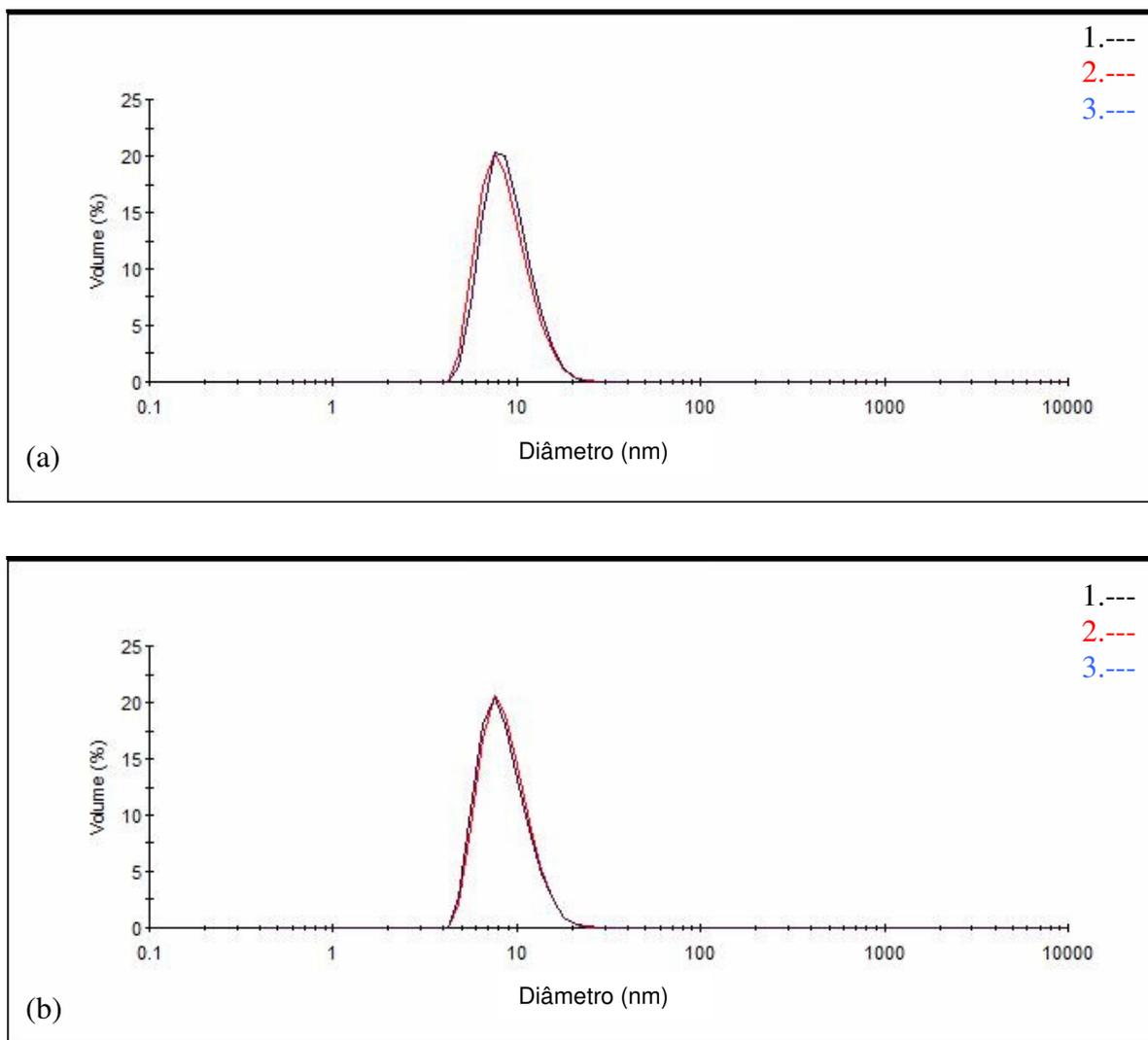


Figura 69. Distribuição de tamanho da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água produzida em equipamento HAP, na pressão de 15000 psi e estabilizada com 12%*m/m* de tensoativo Unitol L70, 24 horas após seu preparo: (a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

Figuras 70 e 71 mostram os mesmos tipos de gráficos de nanoemulsões preparadas, respectivamente a 10000 e 15000 psi e analisadas após 108 dias de repouso.

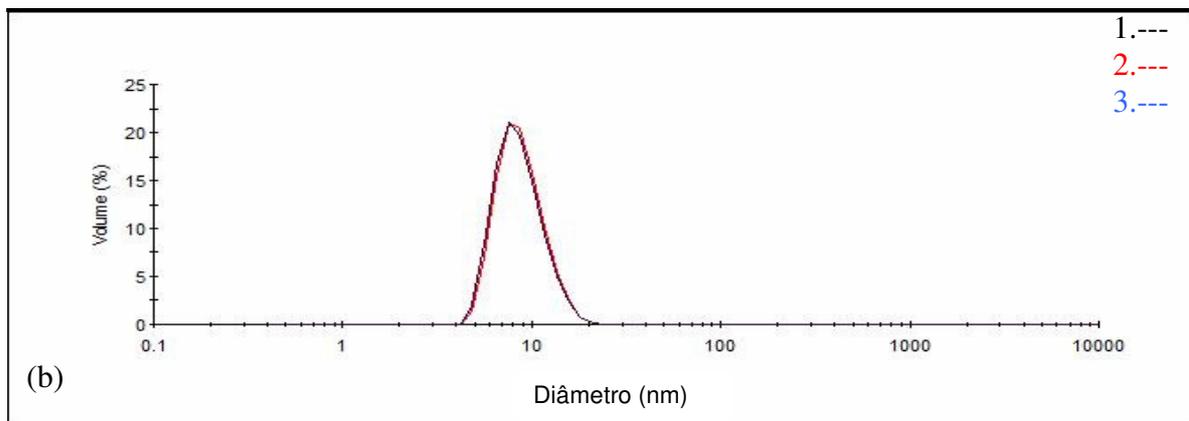
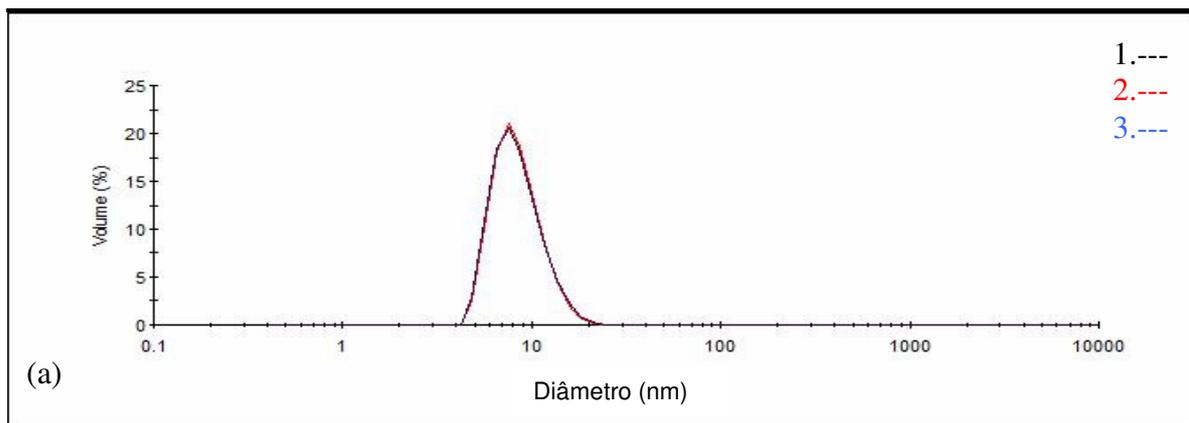


Figura 70. Distribuição de tamanho da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água produzida em equipamento HAP, na pressão de 10000 psi e estabilizada com 12%*m/m* de tensoativo Unitol L70, 108 dias após seu preparo:

(a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

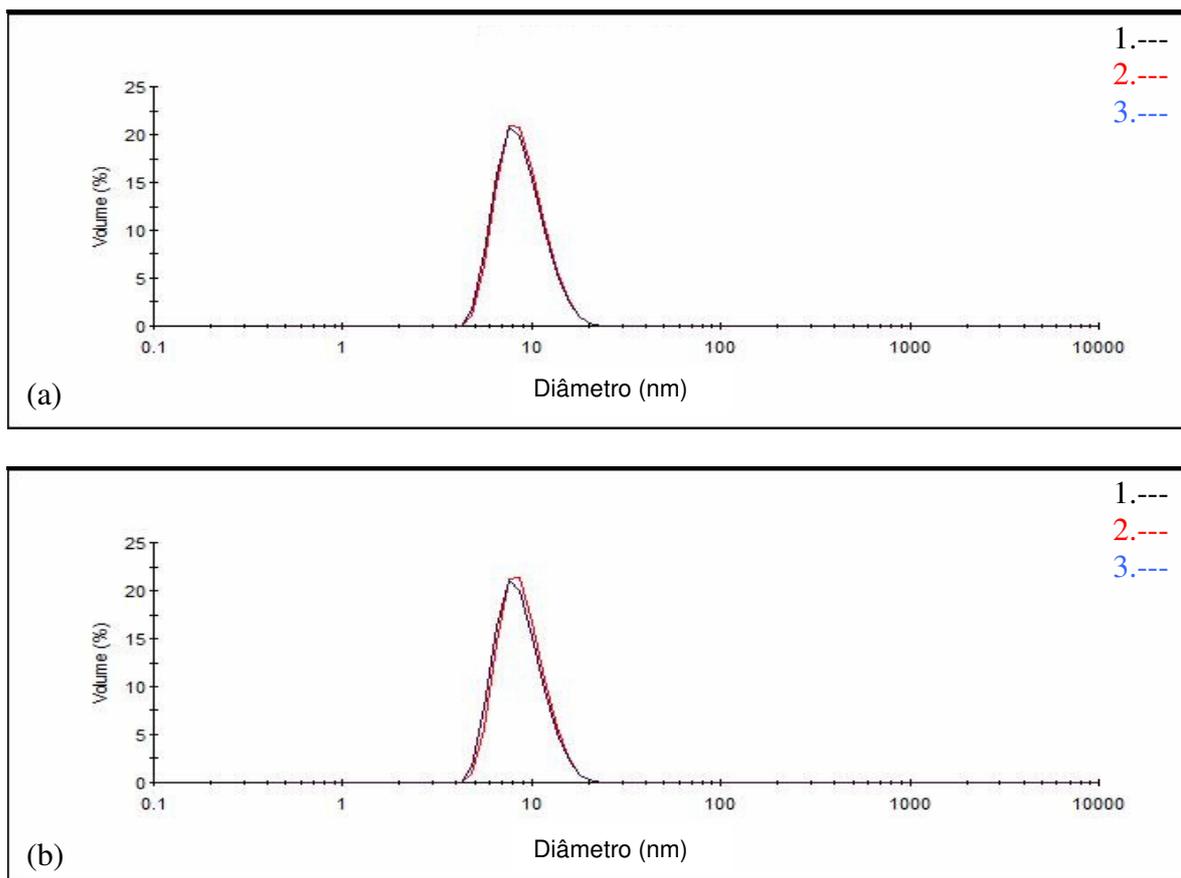


Figura 71. Distribuição de tamanho da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água produzida em equipamento HAP, na pressão de 15000psi e estabilizada com 12%*m/m* de tensoativo Unitol L70, 108 dias após seu preparo:
(a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

As análises dos sistemas após 108 dias de repouso também foram apresentadas em termos de % de intensidade de luz espalhada (Figuras 72 e 73) e, mesmo neste caso, não foi observado qualquer indício de formação de gotículas de maior tamanho, fruto da coalescência, para as nanoemulsões processadas a 10000 psi / 3ciclos de operação (Figura 72b) e 15000 psi/ 2 e 3 ciclos de operação (Figuras 73a e 73b). Somente a nanoemulsão processada a 10000 psi e 2 ciclos de operação (Figura 72a) começou a apresentar indícios de um discreto processo de coalescência, após 108 dias de preparo.

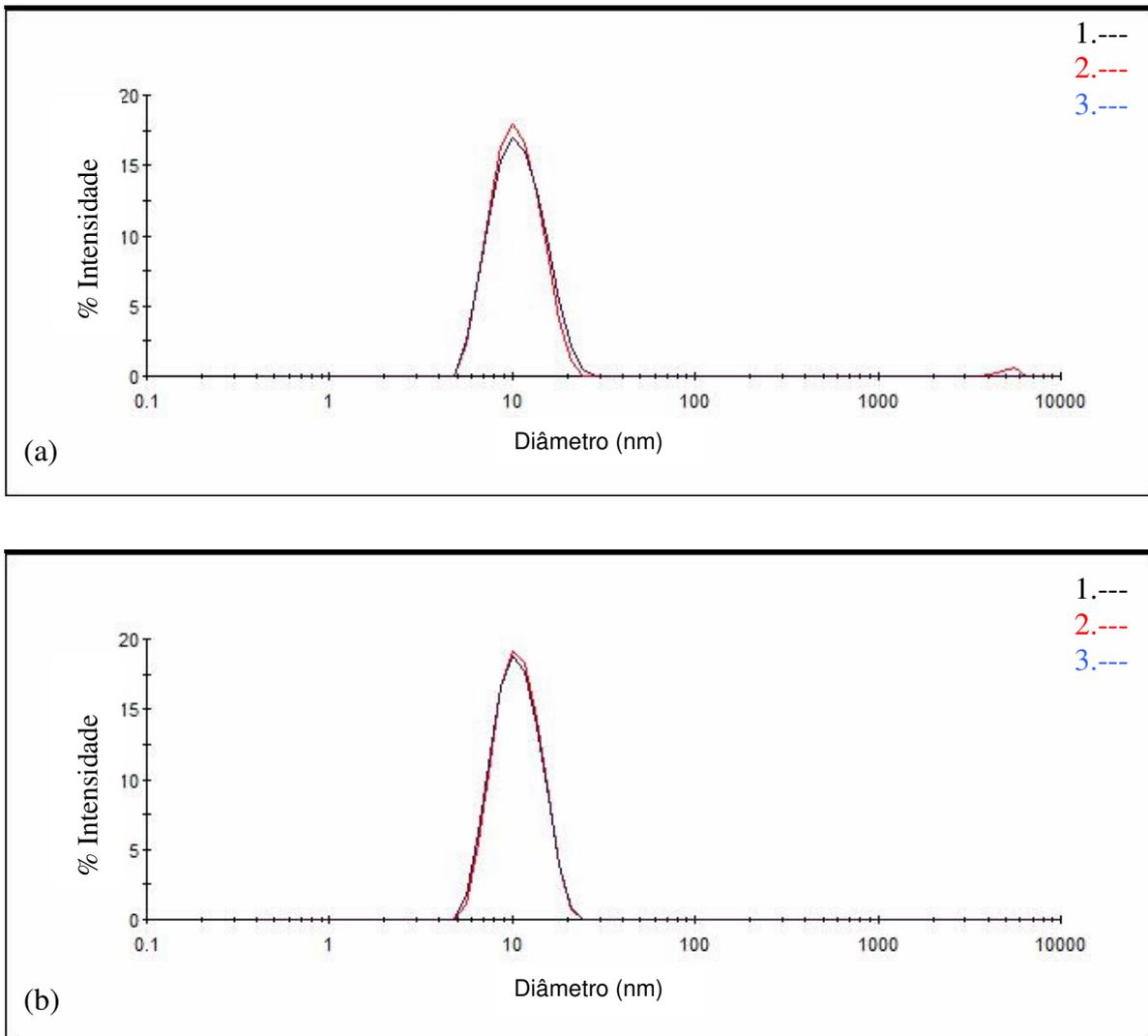


Figura 72. Distribuição de tamanho em função do % intensidade de luz espalhada da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água produzida em equipamento HAP, na pressão de 10000 psi e estabilizada com 12%*m/m* de tensoativo Unitol L70, 108 dias após seu preparo: (a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

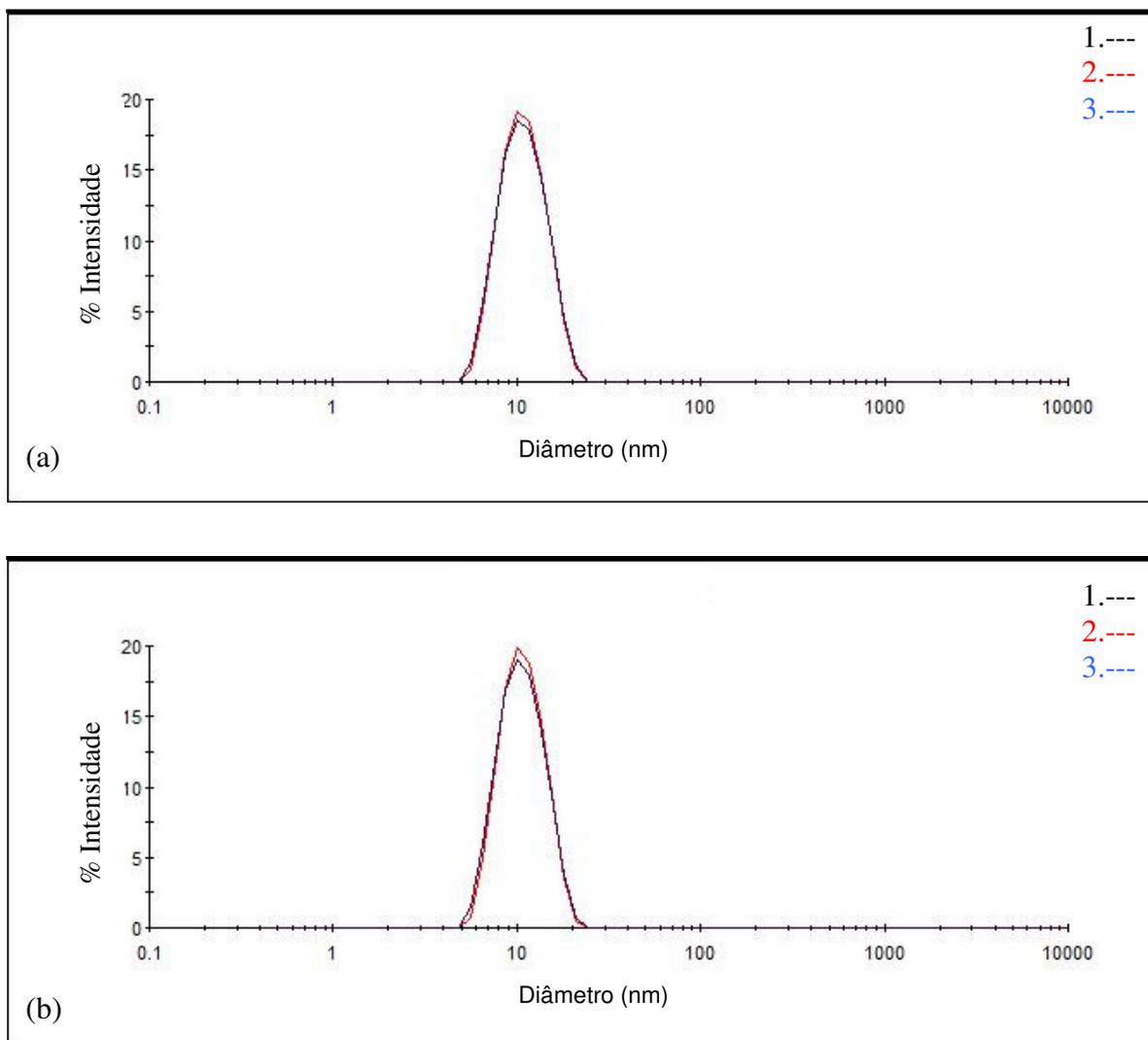


Figura 73. Distribuição de tamanho em função do % intensidade de luz espalhada da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água produzida em equipamento HAP, na pressão de 15000 psi e estabilizada com 12%*m/m* de tensoativo Unitol L70, 108 dias após seu preparo: (a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

Estes resultados indicam que o aumento da concentração do tensoativo não só é suficiente para estabilizar as gotículas formadas, mas também produz uma redução na tensão interfacial do sistema o suficiente para produzir nanoemulsões estáveis em pressões abaixo de 15000 psi (10000 psi). Certamente que essa redução da pressão atinge um limite, cuja determinação não se constitui parte do objetivo desta Dissertação. Um dos focos principais do trabalho está relacionado à verificação do desempenho do equipamento

HAP para a produção de nanoemulsões estáveis e das variáveis manipuláveis que podem influenciar na estabilidade do sistema.

- Contendo 12%*m/m* de Unitol L70 e concentrações de 6 a 8%*m/m* de Solbrax

A fim de potencializar o efeito da nanoemulsão no que diz respeito à solvência, a estabilidade de outros sistemas contendo teores de óleo mais elevados também foram investigados. Assim, nas formulações de número 5, 6 e 7, foi mantida a concentração de 12%*m/m* de tensoativo e o teor de óleo foi aumentado para, respectivamente, 6, 7 e 8%*m/m*, conforme mostrado na Tabela 8. Essas amostras foram processadas e analisadas quanto à estabilidade seguindo os mesmos procedimentos utilizados para a formulação 4.

As Figuras 74 e 75 mostram os gráficos da formulação 5 processada no HAP, respectivamente, a 10000 e 15000psi. Observa-se que a faixa de tamanho das gotículas obtidas é comparável àquela obtida para a formulação contendo menor teor de óleo (66 e 67)

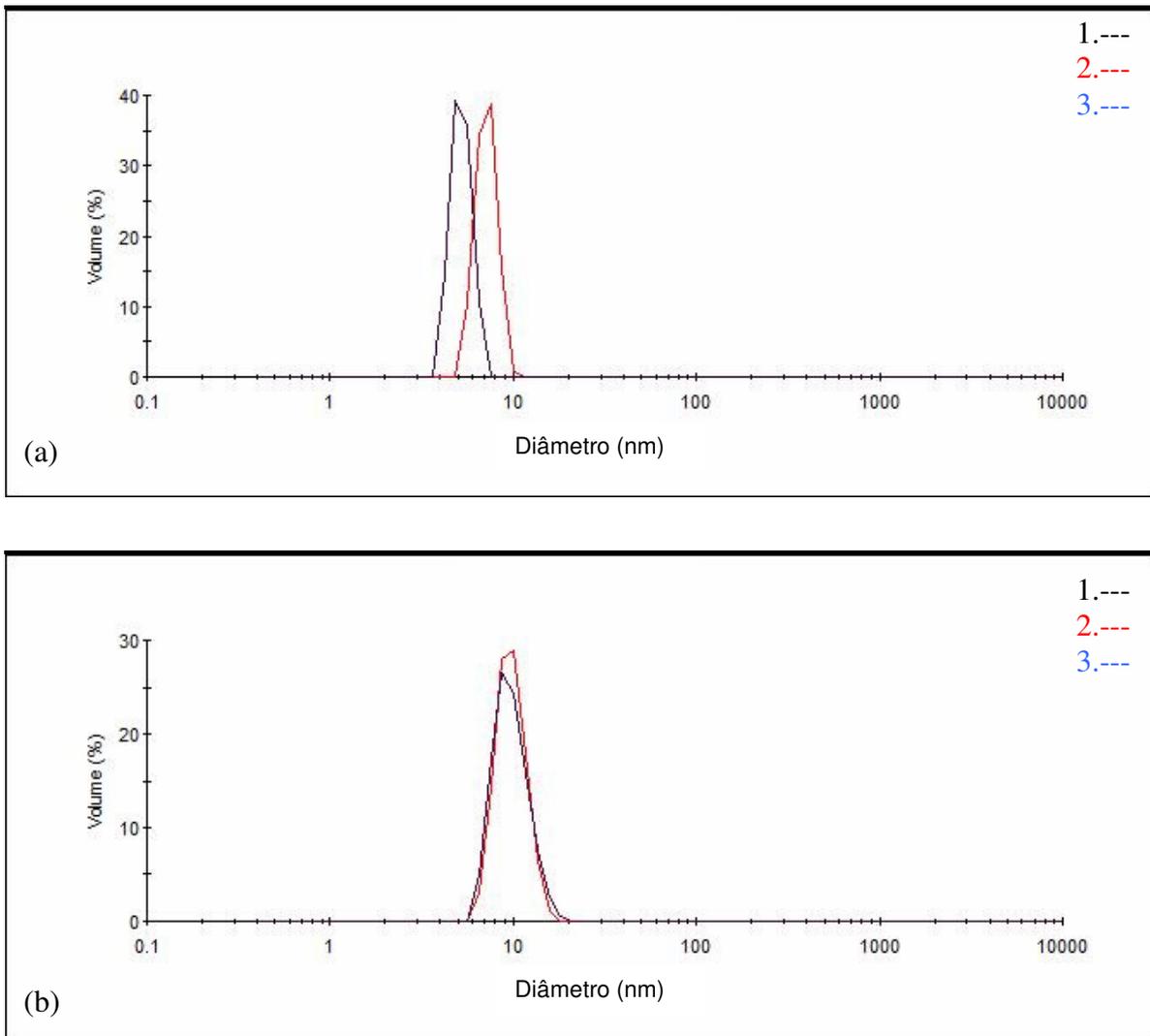


Figura 74. Distribuição de tamanho da fase dispersa da nanoemulsão água/ Solbrax (6%)/ Unitol L70 (12%) produzida em equipamento HAP na pressão de 10000 psi: (a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

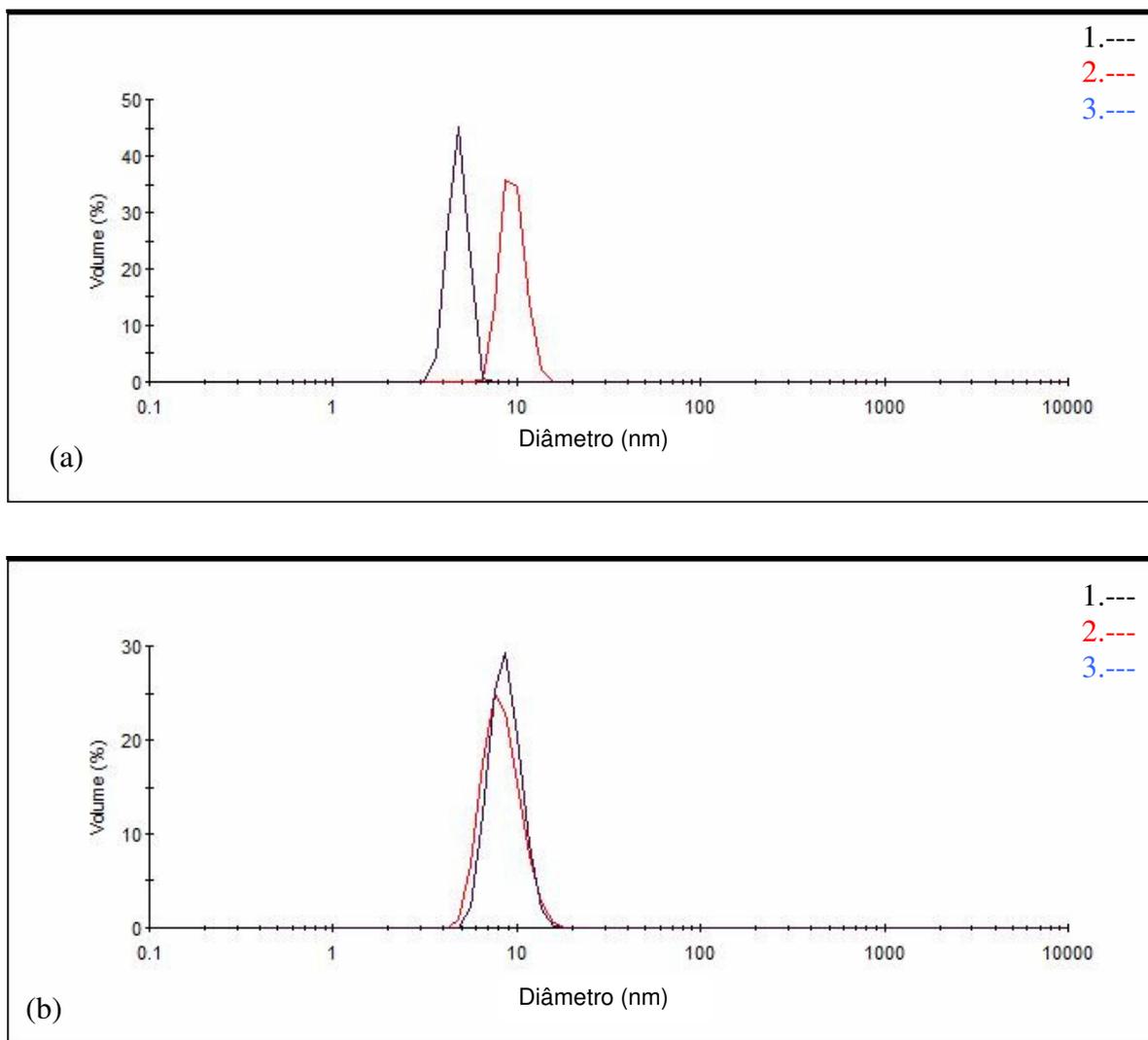


Figura 75. Distribuição de tamanho da fase dispersa da nanoemulsão água/ Solbrax (6%)/ Unitol L70 (12%) produzida em equipamento HAP na pressão de 15000 psi: (a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

A estabilidade, após 24h de repouso, das nanoemulsões produzidas com a formulação 5 a 10000 e 15000 psi estão apresentadas nas Figuras 76 e 77, respectivamente. Não foi observada variação significativa da estabilidade, apenas um discreto alargamento da faixa de tamanho para as amostras processadas a 3 ciclos de operação (Figuras 76b e 77b). Comportamento semelhante foi observado após 115 dias de repouso (Figuras 78 e 79), tempo no qual as análises foram interrompidas. Isto é, as nanoemulsões produzidas com a formulação 5 apresentam estabilidade superior a 115 dias. Essa estabilidade é confirmada pelos resultados expressos em termos de % de

intensidade de luz espalhada (Figuras 80 e 81), nos quais nenhum indicio de formação de gotículas de maior tamanho pode ser observado.

Pode-se, então, concluir que é possível se obter nanoemulsões preparadas com teor mais elevado de óleo e que sejam estáveis por um período relativamente longo.

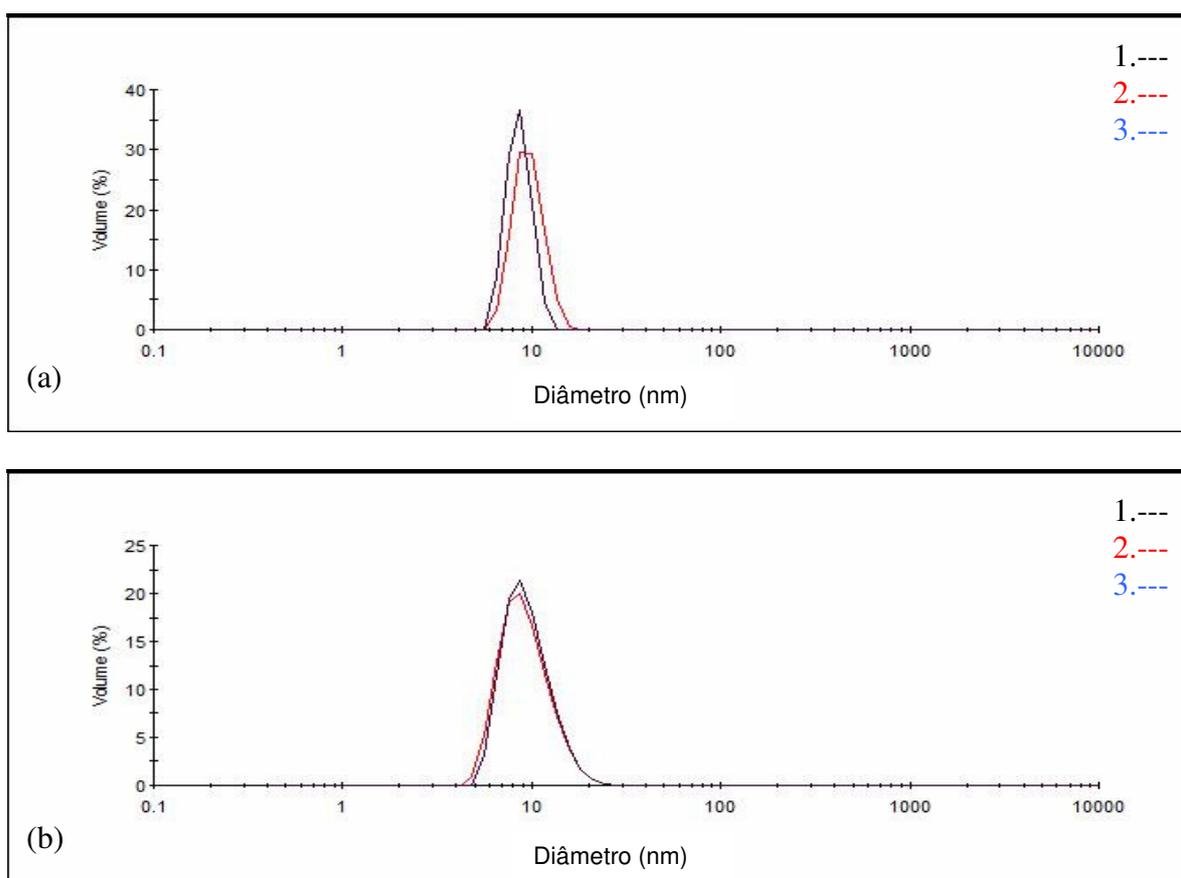


Figura 76. Distribuição de tamanho da fase dispersa da nanoemulsão água/Solbrax (6%)/ Unitol L70 (12%) produzida em equipamento HAP na pressão de 10000 psi, 24 horas após seu preparo: (a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

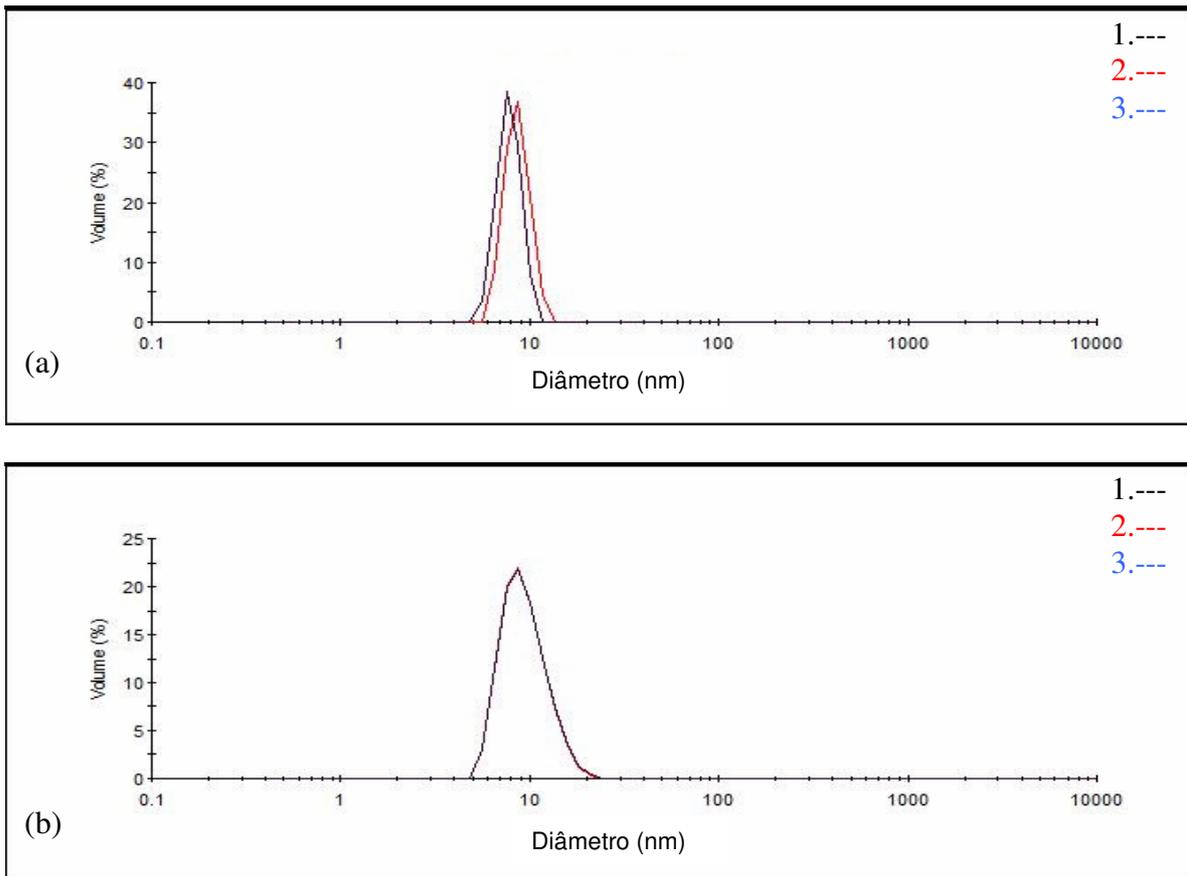


Figura 77. Distribuição de tamanho da fase dispersa da nanoemulsão água/ Solbrax (6%)/ Unitol L70 (12%) produzida em equipamento HAP na pressão de 15000 psi, 24 horas após seu preparo: (a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

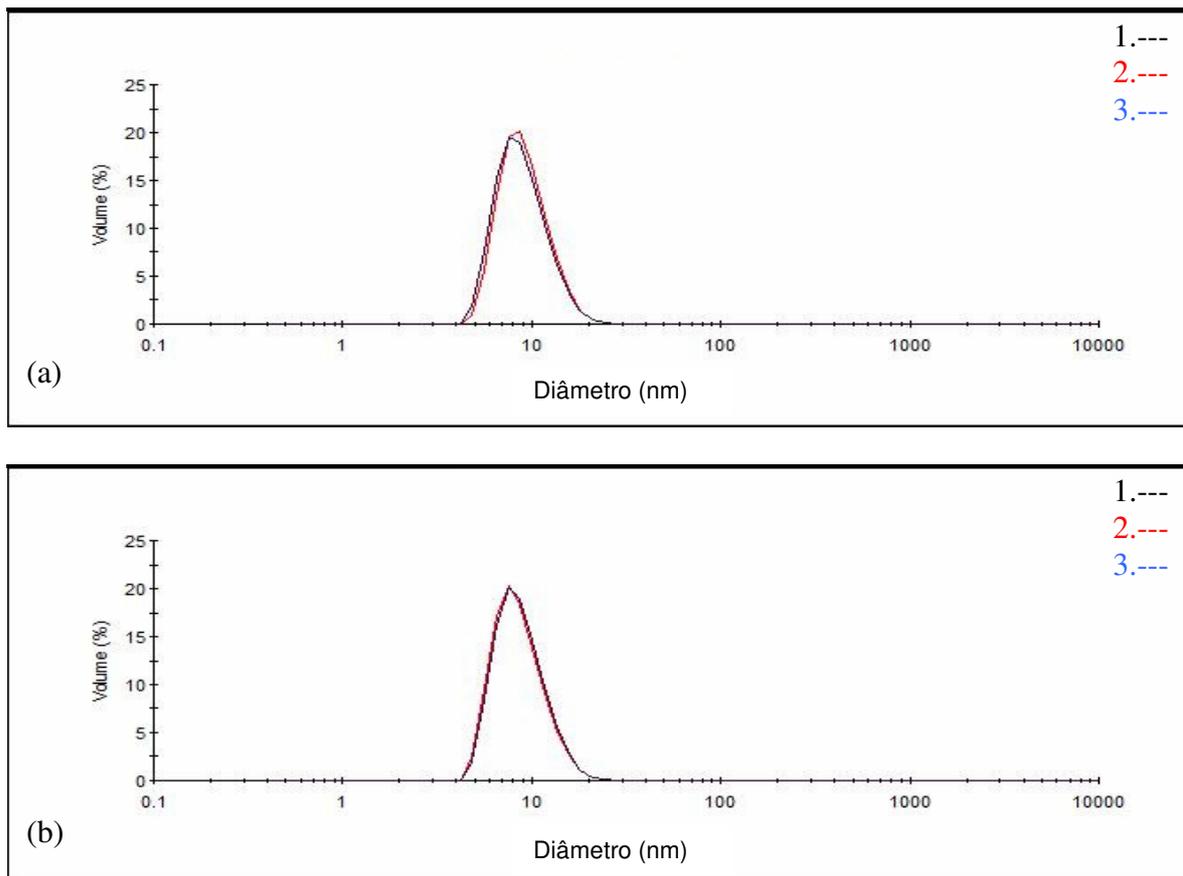


Figura 78. Distribuição de tamanho da fase dispersa da nanoemulsão água/ Solbrax (6%)/ Unitol L70 (12%) produzida em equipamento HAP na pressão de 10000 psi, 115 dias após seu preparo: (a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

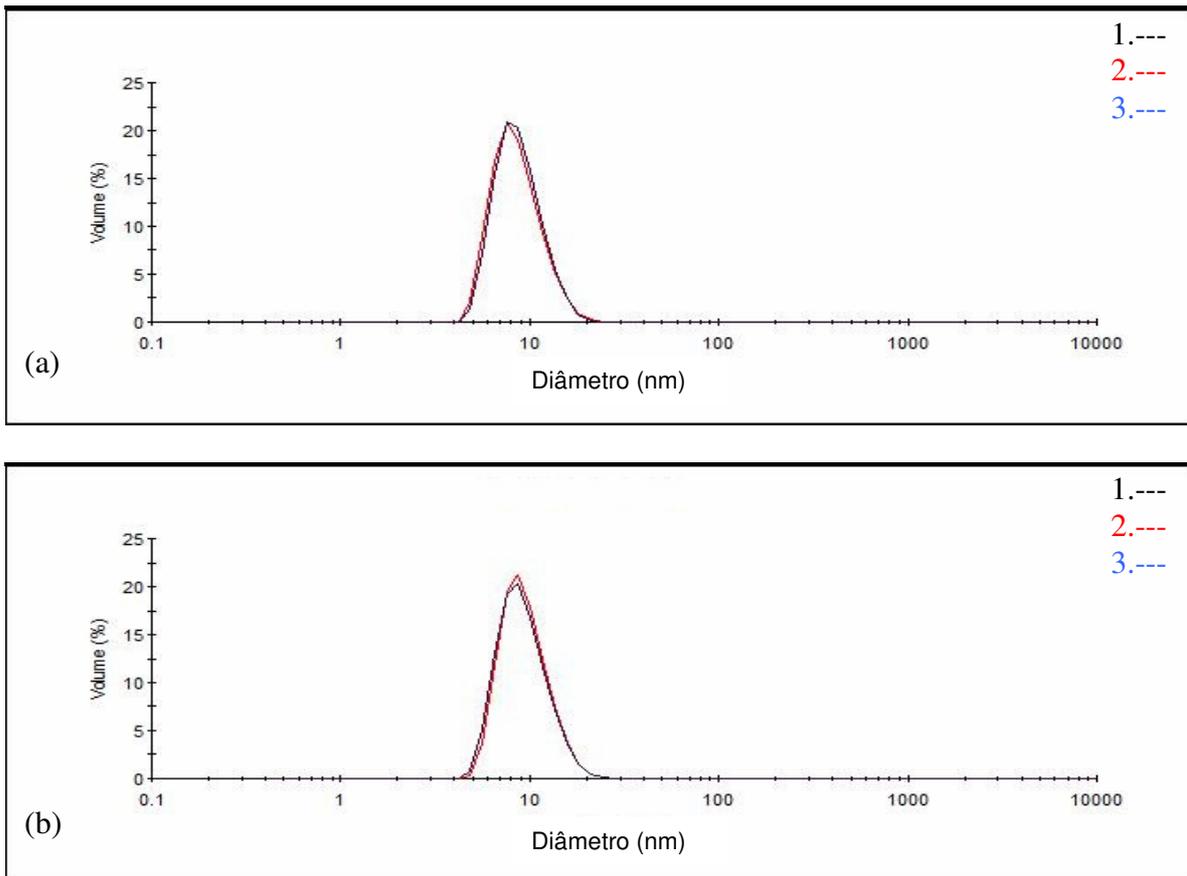


Figura 79. Distribuição de tamanho da fase dispersa da nanoemulsão água/Solbrax (6%)/ Unitol L70 (12%) produzida em equipamento HAP na pressão de 15000 psi, 115 dias após seu preparo: (a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

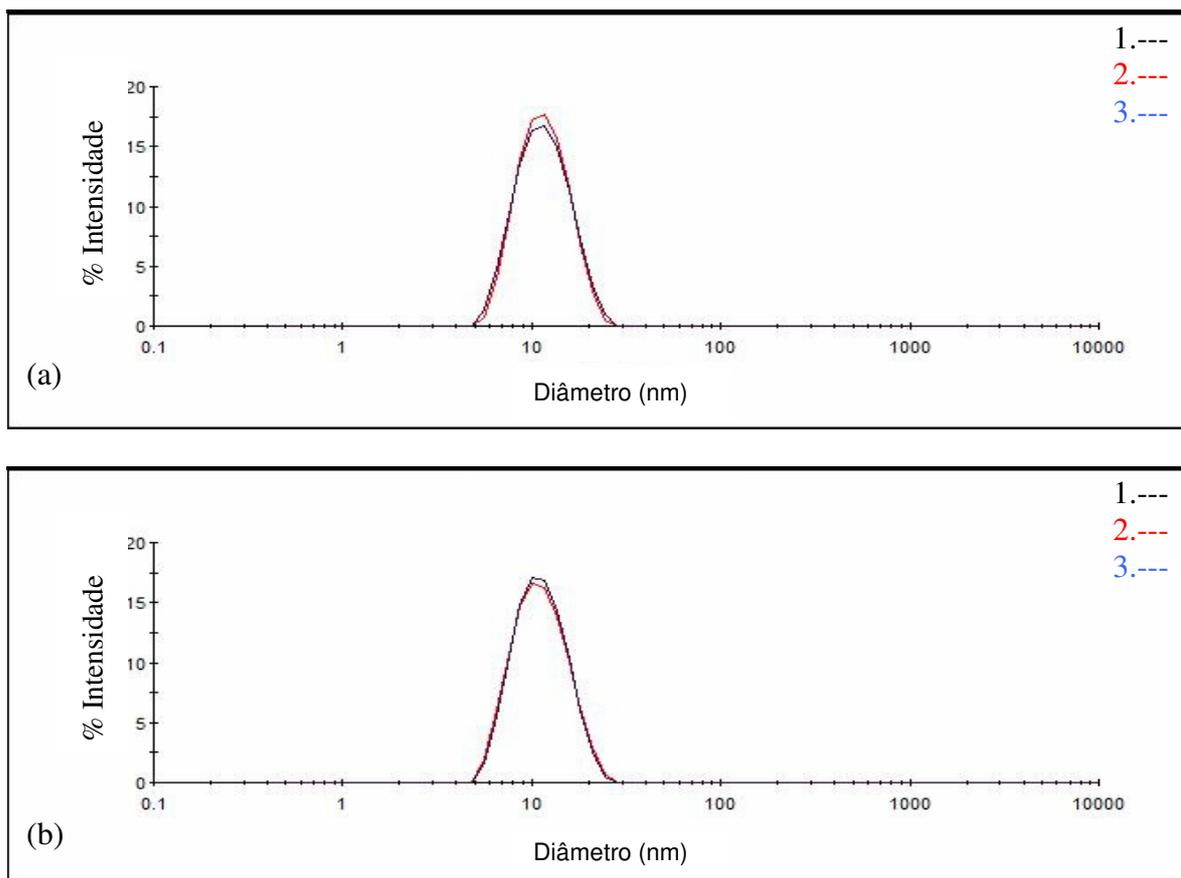


Figura 80. Distribuição de tamanho em função do % intensidade de luz espalhada da fase dispersa da nanoemulsão água/ Solbrax (6%)/ Unitol L70 (12%) produzida em equipamento HAP na pressão de 10000 psi, 115 dias após seu preparo (a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

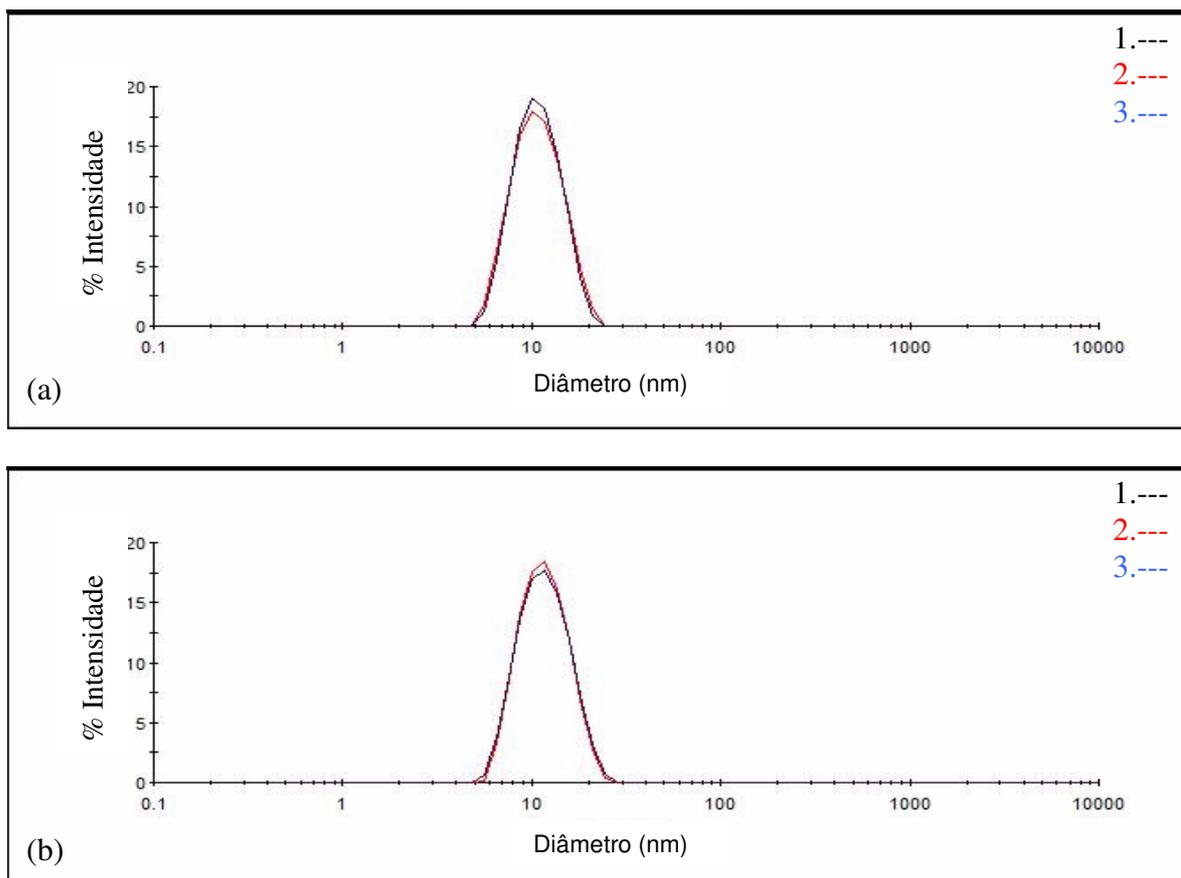


Figura 81. Distribuição de tamanho em função do % intensidade de luz espalhada da fase dispersa da nanoemulsão água/ Solbrax (6%)/ Unitol L70 (12%) produzida em equipamento HAP na pressão de 15000 psi, 115 dias após seu preparo (a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

O processamento da formulação 6, contendo 7 %m/m de fase oleosa, a 10000 e 15000 psi, levou aos resultados mostrados respectivamente nas Figuras 82 e 83. Não se observa formação de nanoemulsões quando do processamento a 10000 psi e 2 ciclos de operação (Figura 82a), mas somente quando o número de ciclos de operação é aumentado para 3 (Figura 82b). Sob operação a 15000 psi, são formadas gotículas que caracterizam uma nanoemulsão tanto a 2 quanto a 3 ciclos de operação (Figura 83), entretanto, a 2 ciclos de operação, também são formadas gotículas de tamanhos acima de 1000 nm.

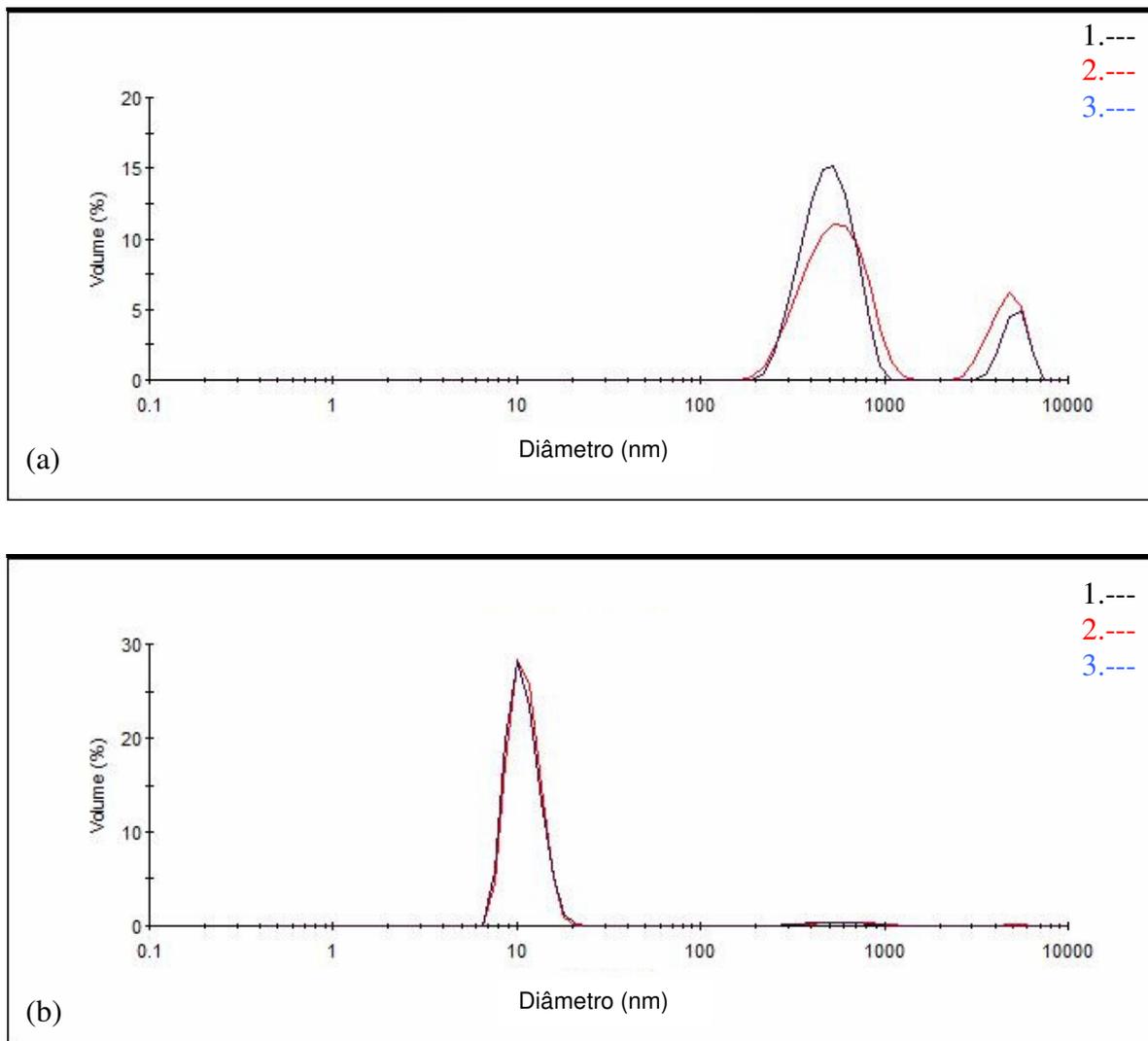


Figura 82. Distribuição de tamanho da fase dispersa da nanoemulsão água/ Solbrax (7%)/ Unitol L70 (12%) produzida em equipamento HAP na pressão de 10000 psi: (a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

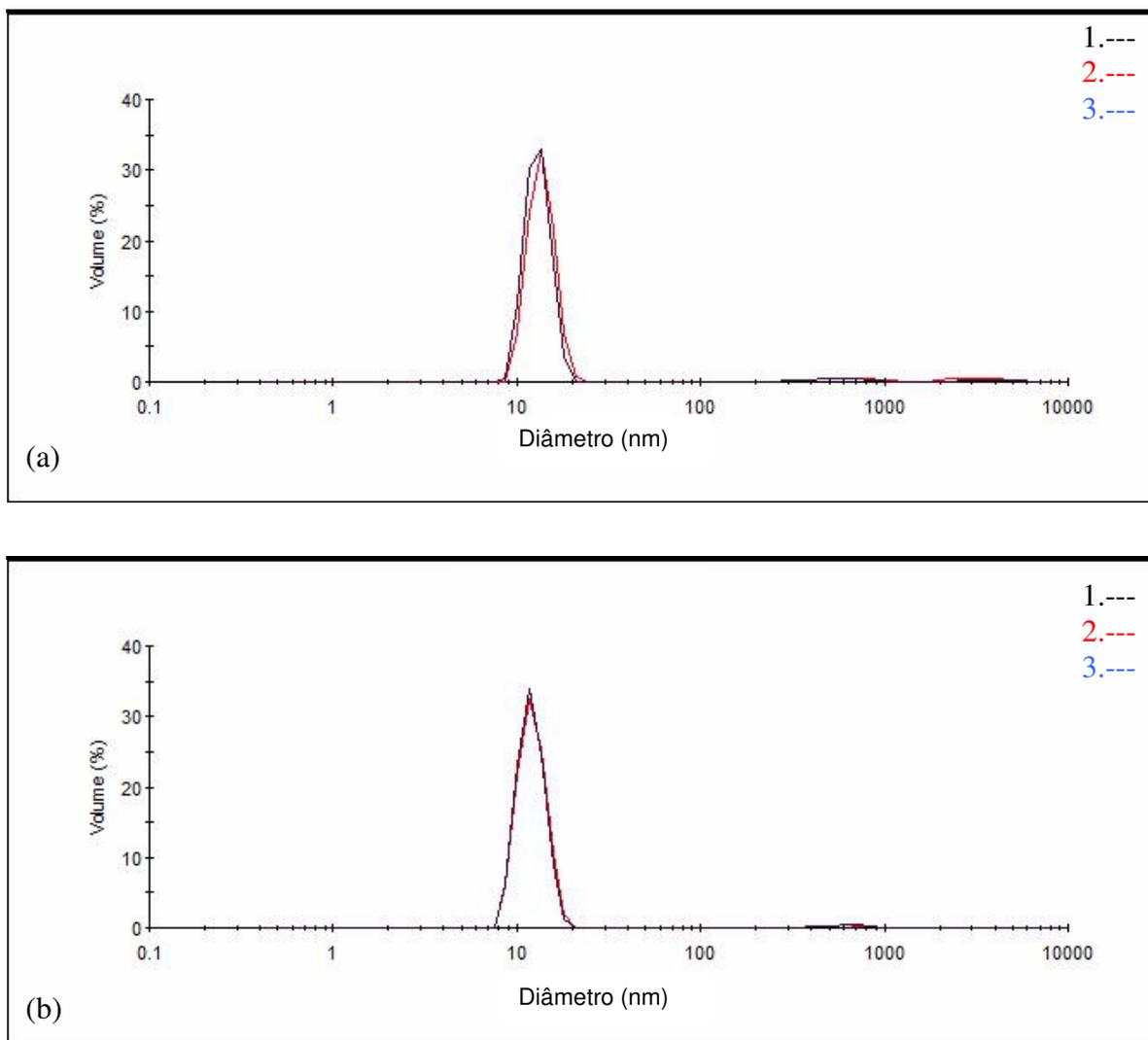


Figura 83. Distribuição de tamanho da fase dispersa da nanoemulsão água/ Solbrax (7%)/ Unitol L70 (12%) produzida em equipamento HAP na pressão de 15000 psi: (a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

Após uma hora de repouso (Figuras 84 e 85) foi confirmado que o sistema processado a 10000 psi e 2 ciclos de operação apresentou a mais baixa estabilidade (Figura 84a) e, o melhor resultado em termos de estabilidade foi para o sistema processado a 15000 psi e 3 ciclos de operação (Figura 85b). Assim, a nanoemulsão obtida sob estas condições teve sua estabilidade avaliada após 24 e 108 dias de repouso (Figura 86a 86b). A nanoemulsão permaneceu estável durante todo esse período, tendo sido observado somente um ligeiro alargamento da faixa de tamanho das gotículas. Os resultados

obtidos após 108 dias são confirmados pelo gráfico expresso em termos de % de intensidade de luz espalhada (Figura 86c).

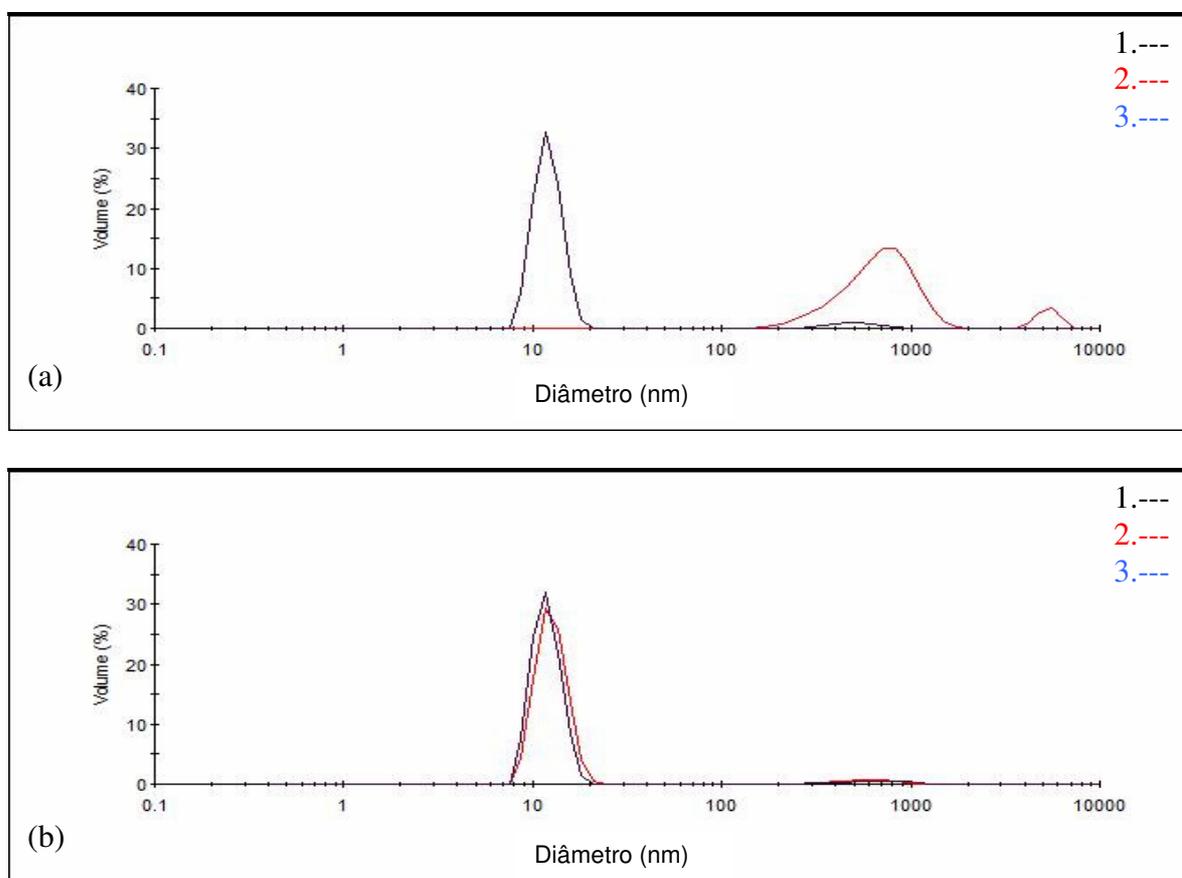


Figura 84. Distribuição de tamanho da fase dispersa da nanoemulsão água/Solbrax (7%)/ Unitol L70 (12%) produzida em equipamento HAP na pressão de 10000 psi, uma hora após o preparo: (a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

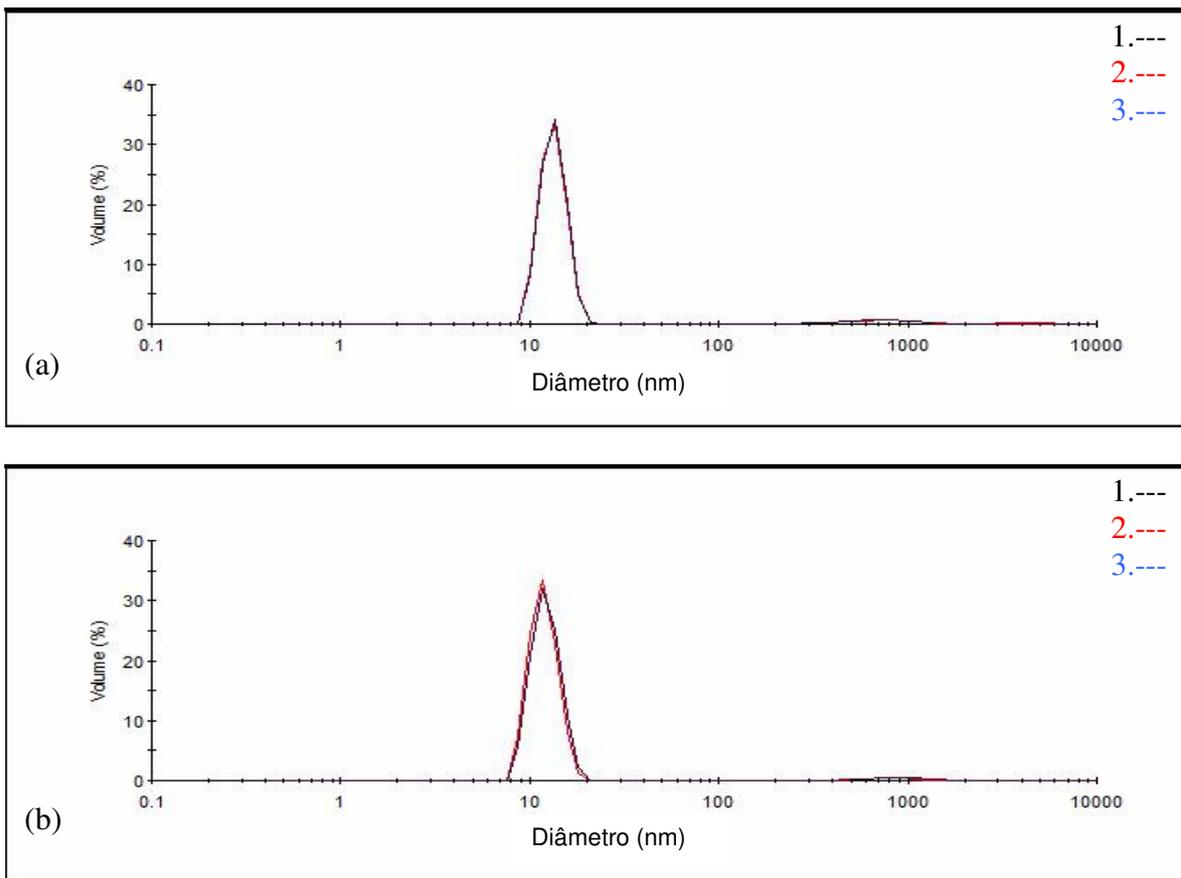


Figura 85. Distribuição de tamanho da fase dispersa da nanoemulsão água/ Solbrax (7%)/ Unitol L70 (12%) produzida em equipamento HAP na pressão de 15000 psi, uma hora após o preparo: (a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

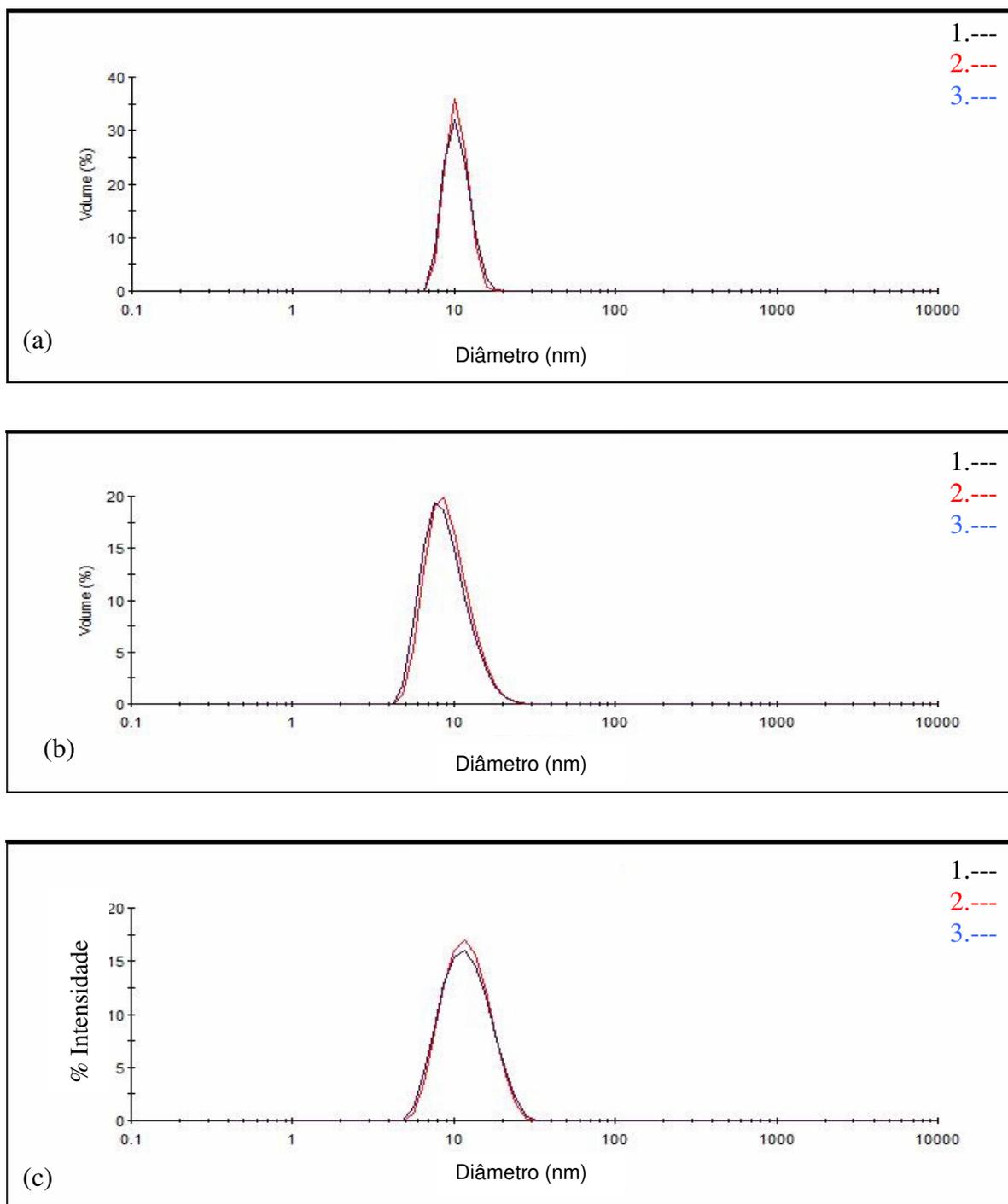


Figura 86. Distribuição de tamanho da fase dispersa da nanoemulsão água/ Solbrax (7%)/ Unitol L70 (12%) produzida em equipamento HAP na pressão de 15000 psi e 3 ciclos de operação: (a) 24 h após seu preparo em % volume e (b) 108 dias após seu preparo em % volume e (c) 108 dias após seu preparo em % intensidade de luz espalhada

Comparando sistemas com teores distintos de fase oleosa, observa-se que quando o teor de Solbrax foi aumentado para 7%*m/m* numa formulação contendo 12%*m/m* de tensoativo, a emulsão passou a apresentar curvas de distribuição de tamanho (Figuras 82 e 83) muito similar às apresentadas para a formulação de número 3 (Figuras 58 e 59), que continha 10%*m/m* de tensoativo e 5%*m/m* da fase oleosa e o estudo da estabilidade também apresentou comportamento similar (Figuras 84 a 86 e Figuras 60 a 64), produzindo nanoemulsão estável apenas na pressão de 15000psi e em 3 ciclos de operação.

O aumento do teor de fase oleosa para 8 %*m/m*, formulação 7 da Tabela 6, levou a sistemas altamente instáveis tanto com processamento a 10000 quanto a 15000 psi como mostram, respectivamente, as Figuras 87 e 88. Isso significa que 8%*m/m* de fase oleosa, para as condições de processamento e quantidade de tensoativo estabelecida, está acima do limite para a obtenção de sistemas característicos de nanoemulsão.

Esse comportamento vem a sugerir que para a produção de nanoemulsões estáveis pelo método de alta energia é necessário haver um balanço entre o teor de óleo e o teor de tensoativo, bem como encontrar as melhores condições para o processamento daquela amostra no equipamento selecionado. Além disso, também é importante conhecer as características físico-químicas do óleo que se deseja emulsionar para escolha adequada do tipo ou tipos de tensoativos que irão estabilizar a nanoemulsão.

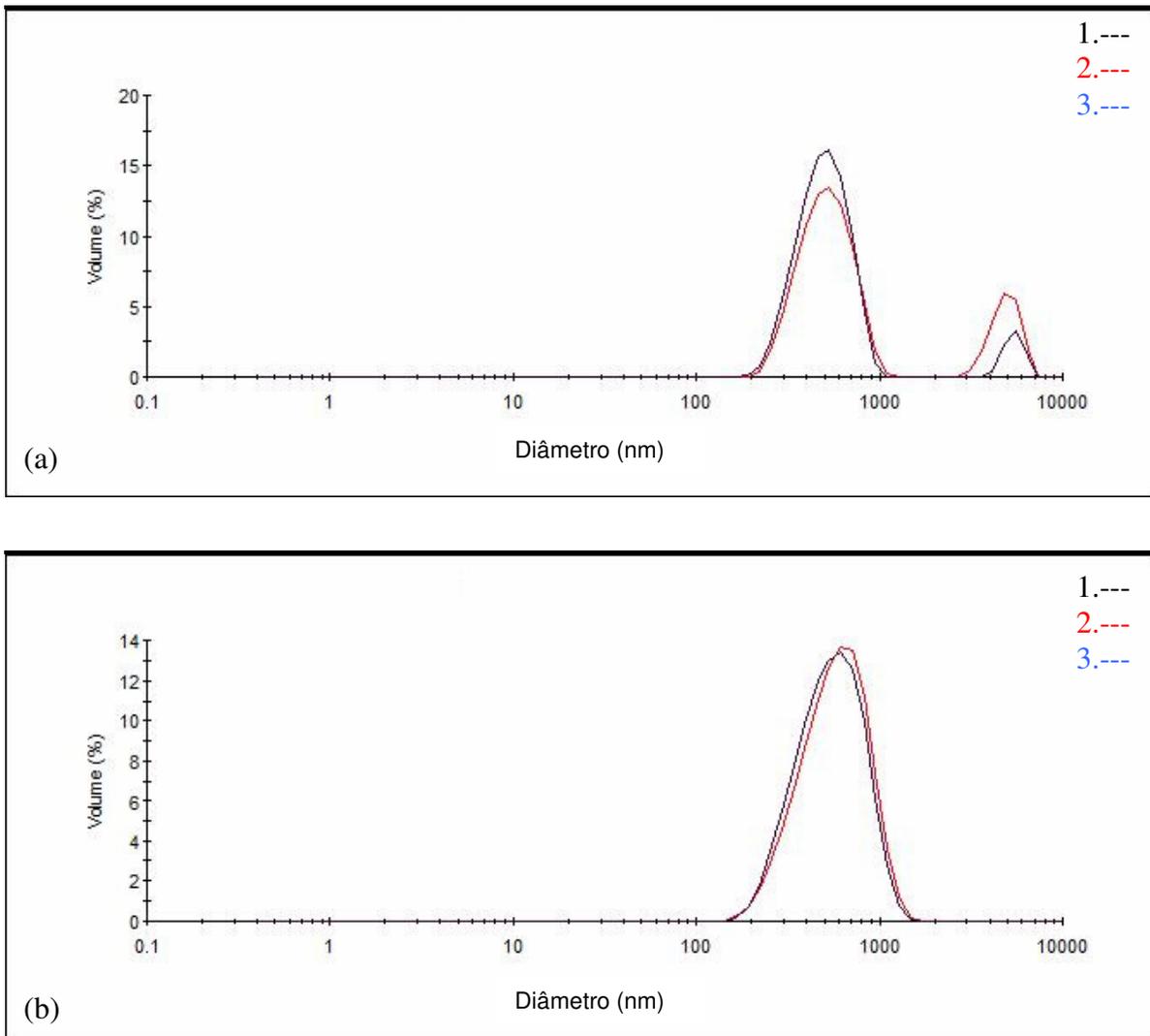


Figura 87. Distribuição de tamanho da fase dispersa da nanoemulsão água/ Solbrax (8%)/ Unitol L70 (12%) produzida em equipamento HAP na pressão de 10000 psi: (a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

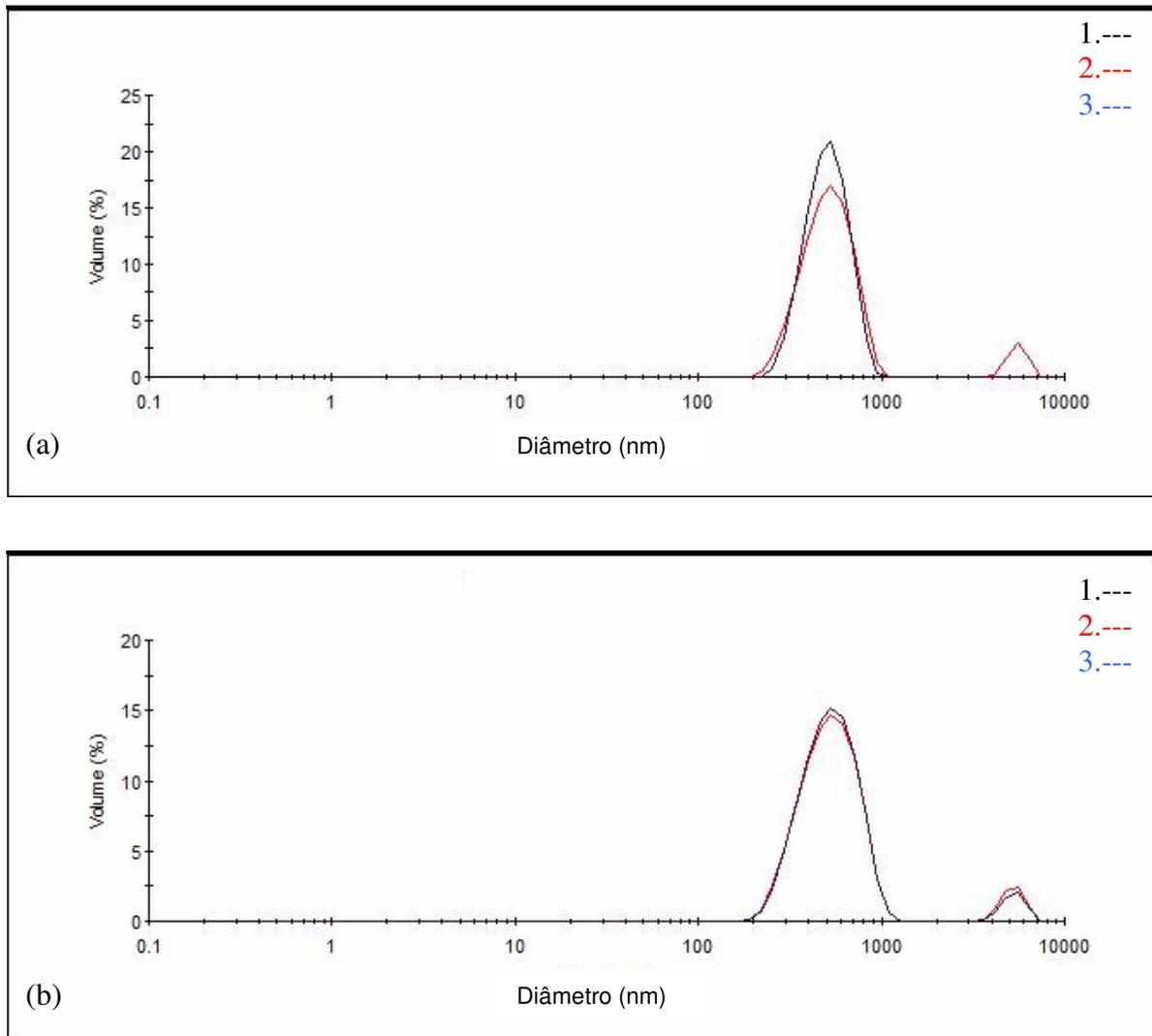


Figura 88. Distribuição de tamanho da fase dispersa da nanoemulsão água/Solbrax (7%)/ Unitol L70 (12%) produzida em equipamento HAP na pressões de 15000 psi: (a) 2 ciclos e (b) 3 ciclos de operação

- Resumo dos resultados obtidos para as nanoemulsões estáveis

As formulações e as condições utilizadas no HAP para a produção de nanoemulsões com uma distribuição estreita de tamanhos e estáveis por no mínimo 108 dias, tempo em que foram interrompidos os testes, estão apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11. Condições de estabilidade das nanoemulsões produzidas em HAP com as respectivas composições de cada formulação e diâmetro médio de suas partículas (a)

Formulação	Unitol L60 (g)/(%m/m)	Unitol 70 (g)/(%m/m)	Óleo (g)/(%m/m)	Água (g)/(% m/m)	Diâmetro (nm)	Estabilidade
1	2,4 / 8	-	1,5 / 5	26,1 / 87	13,5	Estável <35 °C
2	-	2,4 / 8	1,5 / 5	26,1 / 87	-	Instável
3	-	3,0 / 10	1,5 / 5	25,5 / 85	11,6	Estável (b)
4	-	3,6 / 12	1,5 / 5	24,9 / 83	9,5	Estável
5	-	3,6 / 12	1,8 / 6	24,6 / 82	8,7	Estável
6	-	3,6 / 12	2,1 / 7	24,3 / 81	12,3	Estável (b)
7	-	3,6 / 12	2,4 / 8	24,0 / 80	-	Instável

(a) - A composição é mostrada pela massa pesada (g) e pela porcentagem mássica (% m/m) final obtida de cada componente na formulação.

(b) - Apenas em 15000 psi de pressão e 3 ciclos de operação

5.4 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DAS NANOEMULSÕES SOLBRAX/ÁGUA NA REGENERAÇÃO DE RESINA POLIMÉRICA SATURADA COM PETRÓLEO

Muitos estudos [2,74–76] apresentam as resinas poliméricas como excelentes adsorvedores de óleo no tratamento de águas oleosas por ser uma substância sólida porosa capaz de reter grande quantidade de compostos orgânicos, e cujo espectro de adsorção pode ser alterado em função da estrutura química da resina. Porém, estes sistemas atingem um ponto de saturação e, a fim de aumentar sua vida útil, a resina deve ser submetida a um processo de regeneração, para posterior utilização.

Estudos de regeneração têm sido realizados, sendo utilizado, para tanto, solventes, tais como etanol e hexano, e até mesmo soluções micelares [74]. Sob este aspecto, as nanoemulsões podem representar uma excelente alternativa para regeneração de resinas saturadas com óleo, uma vez que as gotículas da nanoemulsão estabilizada com o tensoativo podem ser capazes de penetrar nos poros das resinas e extrair o óleo adsorvido.

Por este motivo, foi realizado um estudo preliminar de avaliação de limpeza de resina polimérica com o emprego das nanoemulsões estáveis obtidas nesta Dissertação.

As seguintes etapas, cujas metodologias encontram-se descritas no item 4.3.6, foram realizadas:

- Impregnação da resina polimérica com três petróleos de origens distintas;
- Limpeza da resina com solventes de parâmetros de solubilidade diferentes;
- Limpeza da resina com as soluções micelares do tensoativo Unitol L70;
- Limpeza da resina com as nanoemulsões estáveis obtidas.

5.4.1. Impregnação da resina com três petróleos de origens distintas

Para avaliar o desempenho das nanoemulsões na limpeza da resina polimérica, esta foi impregnada com três petróleos de origens diferentes, cuja caracterização é mostrada na Tabela 3.

5.4.1.1. Determinação da relação entre a massa úmida e a massa seca da resina

As resinas poliméricas são armazenadas submersas em uma mistura de água e álcool a fim de mantê-las inchadas para sua aplicação em sistemas de tratamento de água oleosa.

Para verificar o erro envolvido nas tomadas das frações da resina úmida que foram utilizadas para impregnação com o petróleo e posterior limpeza, três amostras de aproximadamente 1 g de uma mesma resina foram levadas à estufa até peso constante e suas massas iniciais e finais estão apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12. Massas de amostras de resina úmida e seca

Resina	Massa úmida (g)	Massa seca (g)
Amostra 1	1,0000	0,3909
Amostra 2	0,9991	0,3929
Amostra 3	0,9995	0,3900

Por meio destes resultados pode-se considerar que todas as amostras que foram levadas à estufa continham o mesmo teor de água (~ 61%).

5.4.1.2. Validação da metodologia de impregnação da resina

A razão entre a massa de resina úmida e massa de petróleo utilizada na impregnação foi calculada de forma a garantir que não houvesse completa saturação da resina com o petróleo. Uma vez que o objetivo do trabalho é conhecer o potencial da nanoemulsão de regenerar a resina, um excesso de óleo sobre sua superfície provavelmente incorreria em erro dos dados finais das análises.

Em trabalhos desenvolvidos anteriormente [2] foi demonstrado que são necessários cerca de 0,8 g de petróleo para cada grama de resina seca para atingir a saturação do sistema. Logo, se a resina úmida possui 61% em massa de água, como calculado no item 5.4.1.1, utilizando-se 4g de resina úmida para 0,2g de óleo foi garantida que saturação se fez apenas em cerca de um sexto da sua capacidade.

A avaliação da impregnação do petróleo na resina se deu de forma visual e por micrografia. Para fins de ilustração da aparência final da resina, a Figura 89 apresenta fotos da resina virgem e impregnada com os três petróleos selecionados. A Figura 90 apresenta as micrografias dos mesmos sistemas.

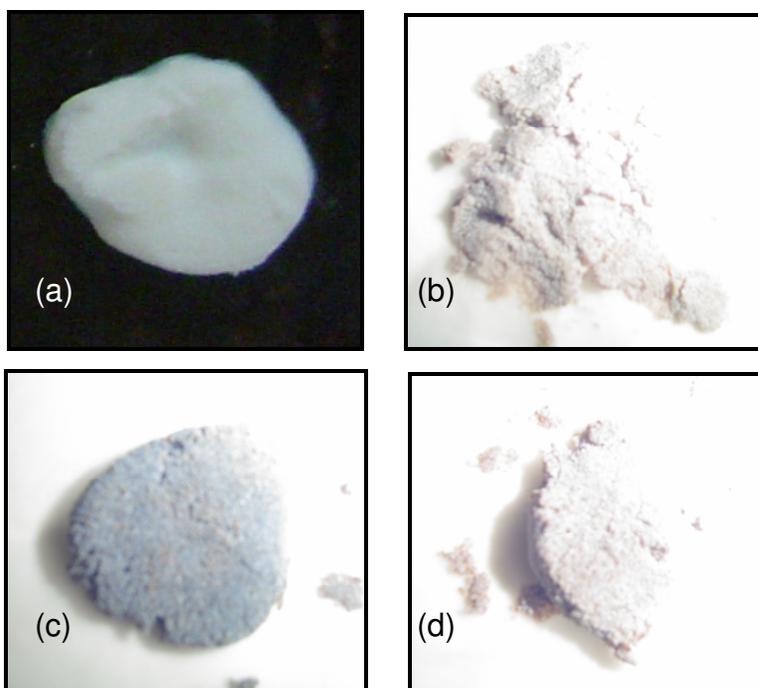


Figura 89. Fotos da resina polimérica: (a) virgem e impregnada com os petróleos: (b) A; (c) B e (d) C

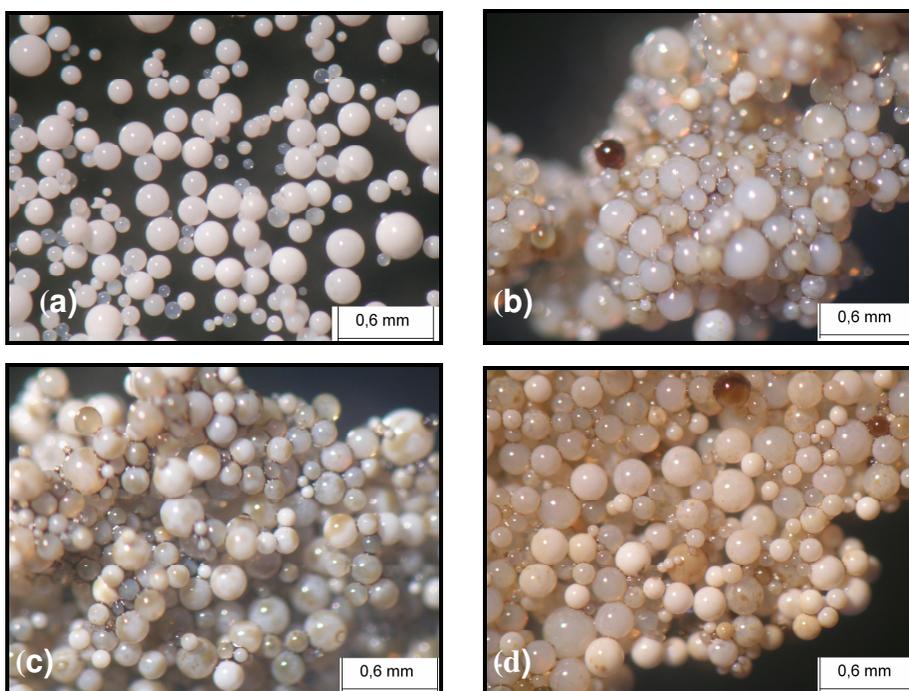


Figura 90. Micrografia da resina polimérica: (a) virgem e impregnada com os petróleos: (b) A; (c) B e (d) C

A partir da observação da micrografia da resina verificou-se que o procedimento de impregnação obteve êxito uma vez que a massa de óleo utilizada ficou bem distribuída por toda massa de resina, inclusive sendo adsorvida nos seus poros. A coloração adquirida pela resina após impregnação (amarelada ou acinzentada) depende do tipo de petróleo utilizado na impregnação.

5.4.2. – Limpeza da resina polimérica impregnada com petróleo

A limpeza da resina polimérica impregnada com petróleo foi realizada inicialmente utilizando-se dois solventes: clorofórmio e Solbrax puro. O primeiro foi selecionado pelo fato de ser considerado um importante solvente de substâncias orgânicas e semimetais, além de ser indicado para remoção de ceras, graxas, resinas e alcatrão [75], os quais são os principais constituintes do petróleo. A utilização do Solbrax puro foi considerada pelo fato deste constituir a fase oleosa das nanoemulsões, permitindo uma comparação entre os dois sistemas. Além disso, o Solbrax é uma fração do próprio petróleo, o que sugere uma boa afinidade com diversos outros componentes dessa mistura complexa.

Sistemas micelares compostos pelas soluções aquosas dos tensoativos Unitol L70 e as nanoemulsões estáveis produzidas nesta Dissertação também foram avaliados quanto à capacidade de limpeza das resinas. Os sistemas micelares foram utilizados a fim de, após comparação com as nanoemulsões, atribuir a capacidade de limpeza somente ao poder das micelas de tensoativo ou à solubilidade adicional do contaminante na fase oleosa.

Todos os ensaios para a determinação do teor de óleo retirado da resina pelos sistemas de limpeza foram realizados com o auxílio do espectrômetro de ultravioleta visível. Por este motivo, fez-se necessária a construção de curvas de calibração de intensidade de absorção em função do teor de óleo, para cada um dos tipos de petróleo utilizados.

5.4.2.1. Construção das curvas de calibração

Curvas de calibração foram construídas solubilizando-se quantidades conhecidas dos três diferentes petróleos nos solventes selecionados neste estudo: clorofórmio e Solbrax (metodologia descrita no item 4.3.8.2). Um dos fatores considerados para esta seleção foi a reduzida intensidade de absorção ($\sim 0,04$) destes dois solventes na região visível do ultravioleta, na faixa de comprimento de onda compreendida entre 500 e 800 nm, isto é, faixa onde as amostras de petróleo apresentaram intensidade de absorção alta.

As Figuras 91, 92 e 93 mostram os gráficos obtidos em cada um dos dois solventes para os petróleos A, B e C, respectivamente. Os comprimentos de onda selecionados para as medidas foram 700, 750 e 800 nm, tendo em vista que em comprimentos de onda menores os valores de intensidade de absorção caíram fora da escala do equipamento ou apresentaram desvios na lei de L´Ambert-Beer [71].

Todas as curvas obtidas apresentaram coeficientes de correlação próximos a 1 e os coeficientes lineares podem ser associados à intensidade de absorção dos solventes utilizados (~0,04). Uma vez que os coeficientes de correlação obtidos das medidas realizadas a 700 nm foram os mais próximos da unidade, as retas referentes a este comprimento de onda foram usadas para a quantificação do teor de óleo extraído da resina.

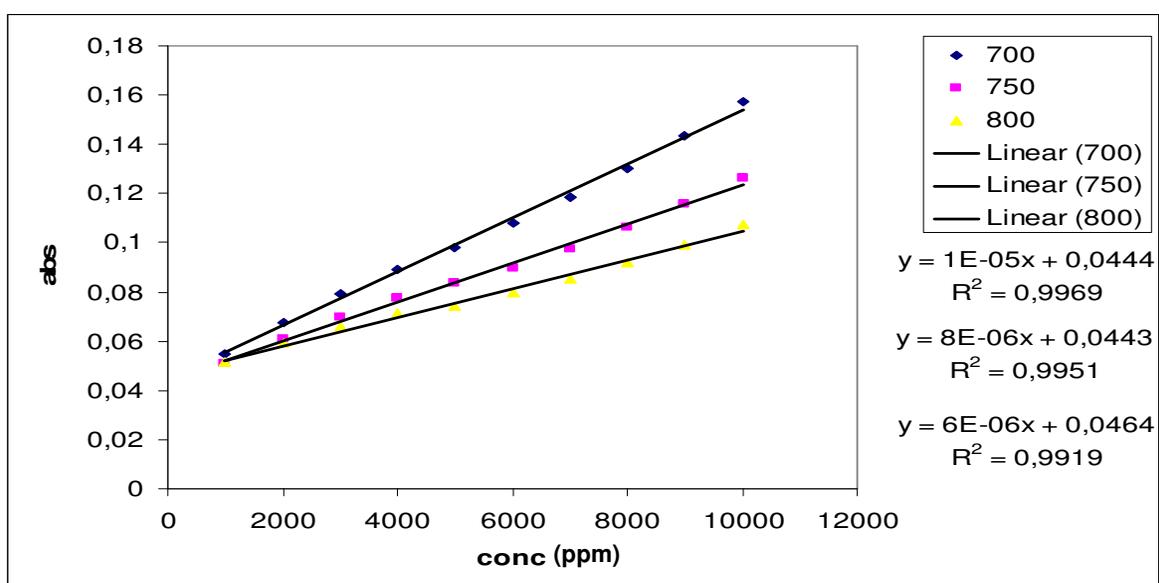
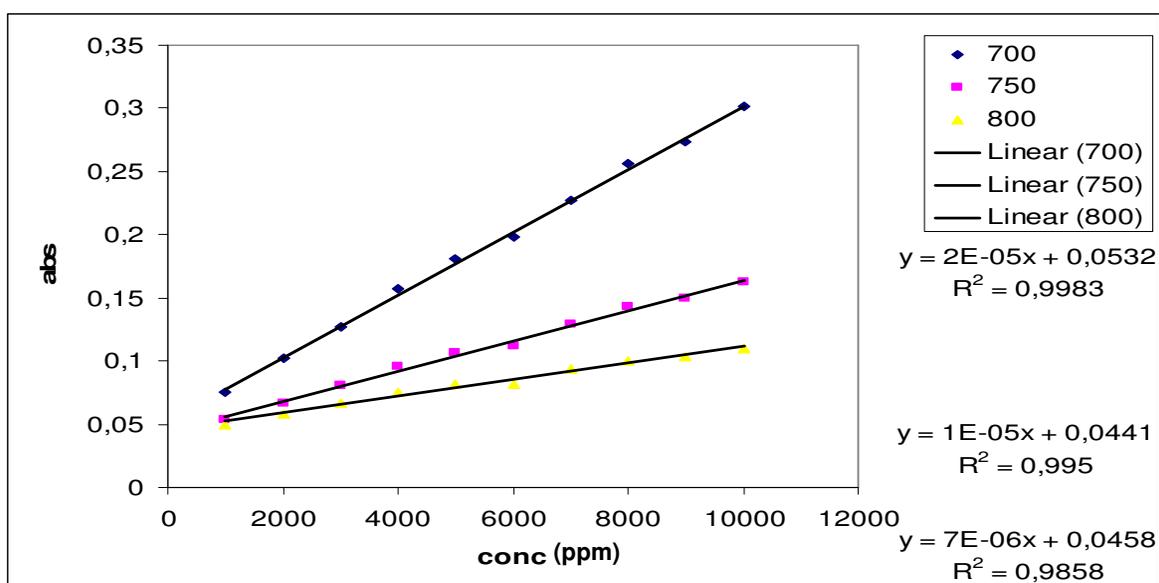


Figura 91. Curvas de calibração do petróleo A em comprimentos de ondas de 700, 750 e 800 nm nos solventes: (a) clorofórmio e (b) Solbrax

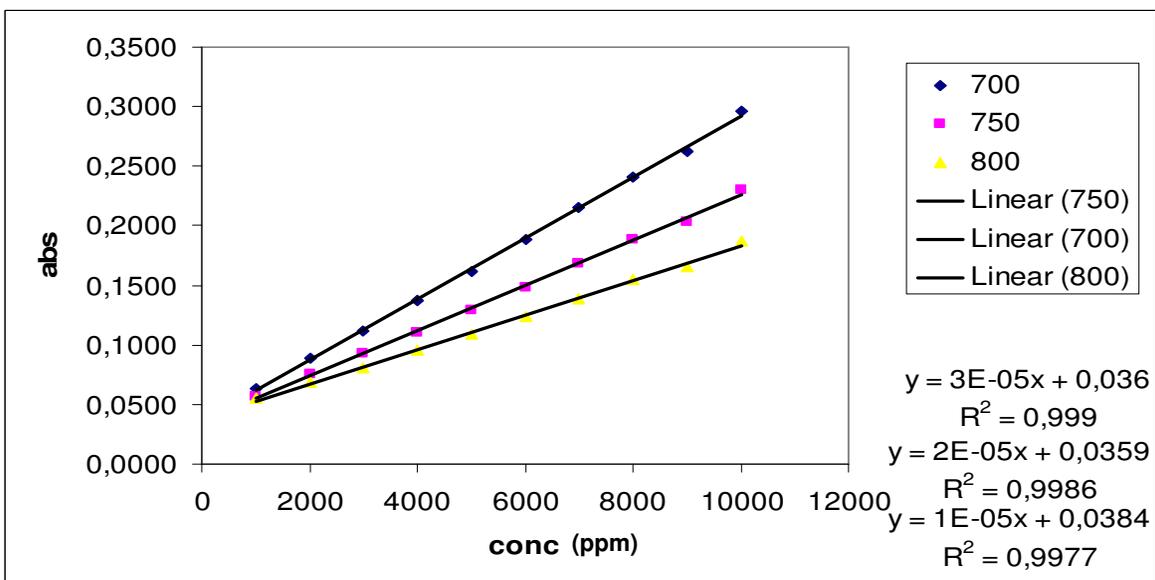
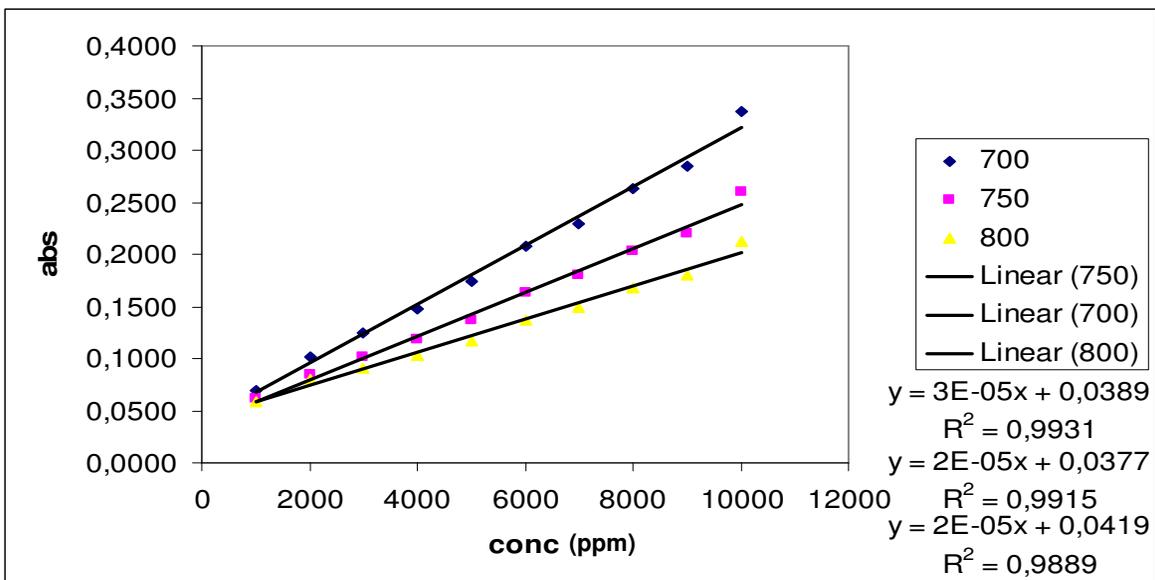


Figura 92. Curvas de calibração do petróleo B em comprimentos de ondas de 700, 750 e 800 nm nos solventes: (a) clorofórmio e (b) Solbrax

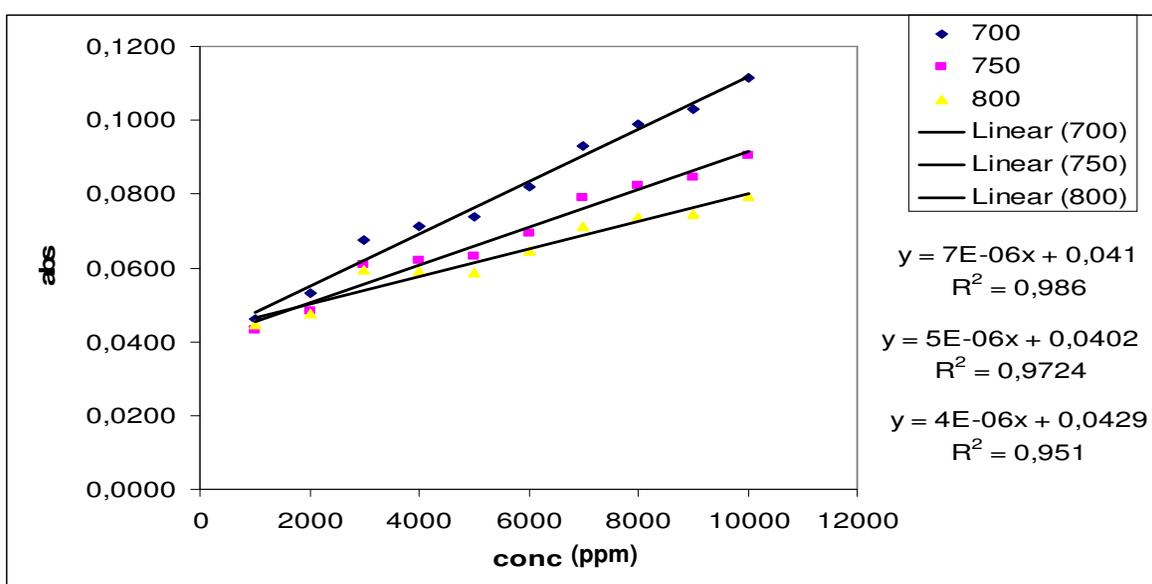
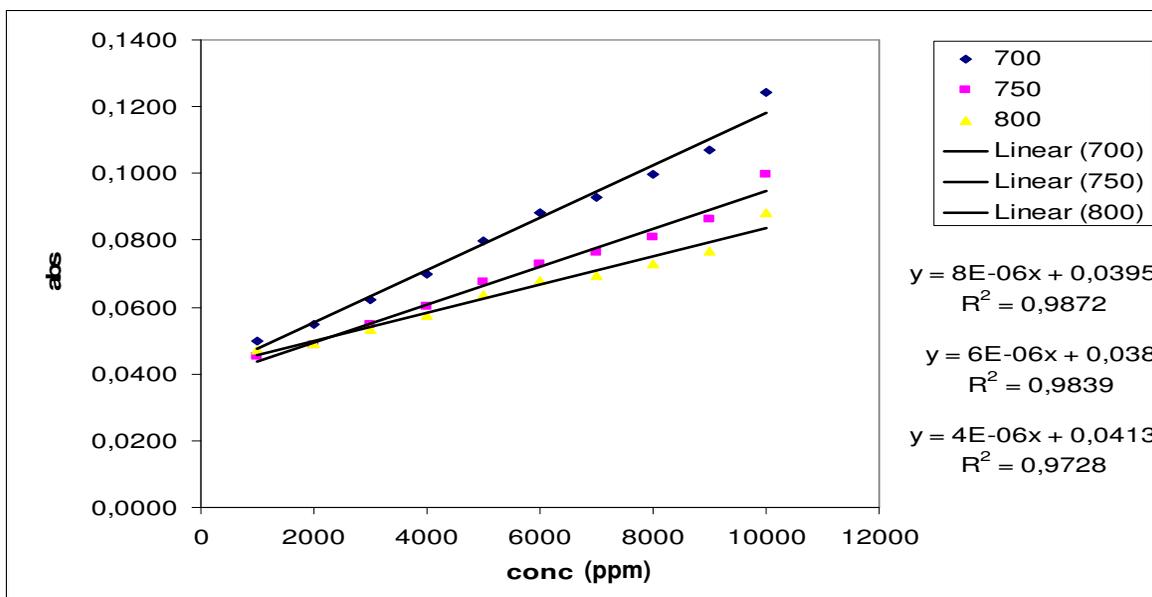


Figura 93. Curvas de calibração do petróleo C em comprimentos de ondas de 700, 750 e 800 nm nos solventes: (a) clorofórmio e (b) Solbrax

5.4.2.2. Avaliação da capacidade de limpeza da resina com os diferentes sistemas

Para todas as amostras da resina polimérica contaminada com petróleo utilizadas nestes testes, a concentração de óleo total é de 4000 ppm, tendo em vista que a massa de óleo utilizada na impregnação foi de 0,2 g e o volume de solvente utilizado na limpeza foi de 50 mL.

Na Tabela 13 são mostrados os dados de: intensidade de absorção, a 700 nm, para cada solvente (clorofórmio e Solbrax) contendo o óleo extraído; a concentração de óleo, obtida a partir da respectiva curva de calibração; e a eficiência de extração, para cada um dos três petróleos utilizados.

Os resultados mostram que o solvente Solbrax obteve alta eficiência de limpeza da resina contaminada por qualquer um dos três tipos de petróleo (faixa de

eficiência = 94 – 97 %). Esta eficiência foi muito superior àquela apresentada pelo clorofórmio.

Tabela 13. Intensidade de absorção dos solventes contendo óleo extraído e respectivas concentrações de óleo e eficiência e extração

Soluções extratoras	Resina com petróleo A			Resina com petróleo B			Resina com petróleo C		
	Abs %	Conc. (ppm)	E ^(a) (%)	Abs %	Conc. (ppm)	E ^(a) (%)	Abs %	Conc. (ppm)	E ^(a) (%)
Clorofórmio	0,0932	2000	50	0,1094	2350	59	0,0648	3162	79
Solbrax	0,0832	3880	97	0,1487	3756	94	0,0677	3820	96

(a) E = eficiência de extração, calculada pela relação entre concentração de óleo extraído e a concentração total de óleo (4000ppm)

O solvente clorofórmio, por ser mais polar, foi melhor na extração da amostra de petróleo que contém uma maior quantidade de frações mais polares (de resinas e asfaltenos - Tabela 1). Por outro lado, este solvente apresentou a mais baixa eficiência na extração da amostra mais parafínica (Petróleo A).

Para o solvente Solbrax, por ser basicamente composto por misturas de hidrocarbonetos lineares e saturados (como mostrado anteriormente – item 5.1.2), foi observada uma alta eficiência de extração da amostra de petróleo A. Além disso, como também mostrado anteriormente, principalmente pela determinação do HLB (item 5.1.2.2), este solvente apresenta traços de compostos mais polares, o que propiciou uma boa extração mesmo para a amostra de petróleo contendo frações mais polares (Petróleo C). Uma eficiência ligeiramente mais baixa foi observada para a amostra de petróleo considerada mais pesada (amostra de petróleo B).

As nanoemulsões estáveis utilizadas na limpeza da resina contaminada foram: a Formulação 3 (10%*m/m* de Unitol L70 e 5%*m/m* de Solbrax); Formulação 4 (12%*m/m* de Unitol L70 e 5%*m/m* de Solbrax) e a Formulação 6 (12%*m/m* de Unitol L70 e 7%*m/m* de Solbrax). Todas elas foram preparadas no HAP em 15000 psi de pressão por 2 ciclos de operação, à exceção da formulação 3, a qual foi preparada em 3 ciclos de operação.

Os sistemas micelares empregados na limpeza foram compostos pelas mesmas soluções de tensoativo utilizadas para a produção das nanoemulsões constituídas de 10 e 12%*m/m* de Tensoativo Unitol L70, denominados, respectivamente, micelar 1 e micelar 2.

A quantificação do teor de óleo extraído por estes sistemas (micelares e nanoemulsões) foi obtida de modo indireto a partir da determinação do teor óleo residual presente na resina ao final do processo de limpeza. Este óleo residual foi extraído com o Solbrax, tendo em vista seu elevado poder de solvência para todos os sistemas contaminados (Tabela 13). O teor de óleo residual foi determinado pela leitura de intensidade de absorção desta solução no comprimento de onda de 700 nm e pela inserção dos valores obtidos nas curvas de calibração correspondentes a cada amostra de petróleo (Figuras 91, 92 e 93). Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 14.

O teor de óleo extraído (TO) pelas soluções micelares e nanoemulsões foi encontrado por meio das Equações 12, 13 e 14. Nestas foram feitas correções nas concentrações finais de óleo residual extraído da resina pelo teor de óleo percentual que o Solbrax, quando utilizado puro, foi capaz de extrair, mostrado na Tabela 13.

$$\mathbf{Crc} = \mathbf{Cr} \times \mathbf{100} / \mathbf{E}_{\text{solbrax}} \quad \text{Equação 12}$$

$$\mathbf{Ce} = \mathbf{4000} - \mathbf{Crc} \quad \text{Equação 13}$$

$$\mathbf{TO} = \mathbf{Ce}/\mathbf{40} \quad \text{Equação 14}$$

Cr = concentração de óleo residual mostrada na Tabela 14;

Crc = concentração de óleo residual corrigida;

E = % de limpeza da resina utilizando o solbrax puro (Tabela 13);

Ce = concentração da solução extratora;

TO = Teor de óleo total extraído.

Tabela 14. Intensidade de absorção dos solventes contendo óleo extraído da resina e respectivas concentrações de óleo e porcentagens de óleo extraído da resina pelas soluções extratoras

Soluções extratoras	Resina com petróleo A			Resina com petróleo B			Resina com petróleo C		
	Abs %	Cr (ppm)	TO ^(a) (%)	Abs %	Cr (ppm)	TO ^(a) (%)	Abs %	Cr (ppm)	TO ^(a) (%)
Micelar 1	0,0438	--- ^(b)	100	0,0700	1133	70	0,0465	786	80
Micelar 2	0,0473	290	93	0,1060	2333	62	0,0437	386	90
Formulação 3	0,0361	--- ^(b)	--- ^(b)	0,0569	696	81	0,0379	--- ^(b)	--- ^(b)
Formulação 4	0,0419	--- ^(b)	--- ^(b)	0,0395	117	97	0,0451	586	--- ^(b)
Formulação 6	0,0381	--- ^(b)	--- ^(b)	0,0396	120	97	0,0383	--- ^(b)	--- ^(b)

(a) TO = teor de óleo total extraído, calculado a partir das Equações 11, 12 e 13.

(b) Concentração não obtida, tendo em vista que a intensidade de absorção da solução extratora foi ligeiramente menor que o coeficiente linear da curva de calibração correspondente.

Pode ser observado nesta Tabela 14 que, em alguns casos, os valores de intensidade de absorção obtidos quando inseridos nas curvas de calibração correspondentes foram ligeiramente inferiores aos coeficientes lineares das equações das retas, indicando uma concentração abaixo de zero, ou seja, uma eficiência de extração acima de 100% (amostra de Petróleo A para a solução micelar 1 e todas as nanoemulsões e amostra de Petróleo C para as nanoemulsões de formulações 3 e 6). Nestes casos, foram considerados que a extração destes petróleos da amostra de resina foi total e o erro envolvido nas análises pode ser atribuído à perda de material da amostra da resina durante o processo de filtração, à quantidade de amostra de resina e massa de petróleo muito pequenas e aos valores de absorvância em ordem de grandeza muito baixos.

Em uma análise preliminar as nanoemulsões apresentaram melhores resultados na limpeza das resinas do que as soluções micelares e, em alguns casos, até um pouco melhor do que o solvente Solbrax puro (Tabela 13). Esta afirmação pode ser confirmada pelas fotos tiradas de dois sistemas de limpeza após o final dos testes (Figura 94). Nestas fotos, as nanoemulsões apresentam uma coloração mais escura, sugerindo afinidade com um espectro mais amplo de frações do petróleo.

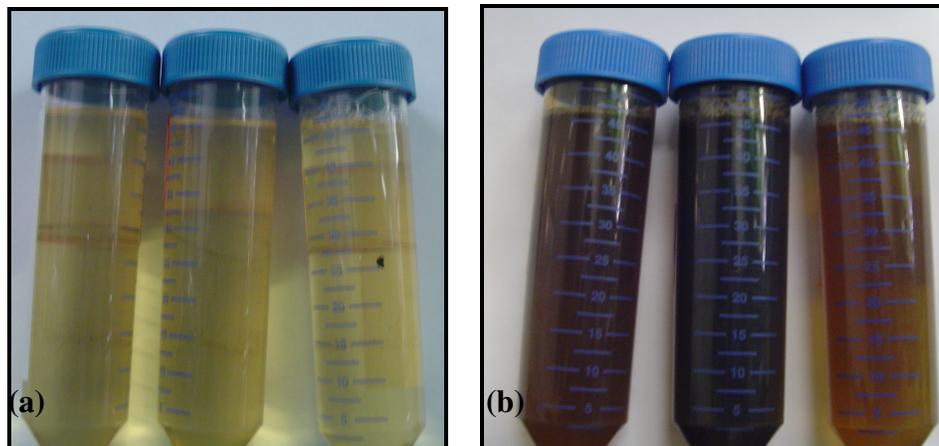


Figura 94. Fotos das soluções extratoras após sua utilização na limpeza da resina impregnada com os petróleos A, B e C, respectivamente da esquerda para a direita: a) solução micelar 2 e b) nanoemulsão preparada com a formulação 3

As Figuras 95 e 96 mostram, respectivamente, as fotos e as micrografias das resinas após limpeza com as 3 nanoemulsões, evidenciando o aspecto visualmente claro dos materiais, e não mais amarelado ou acizentado como observado após impregnação com petróleo.

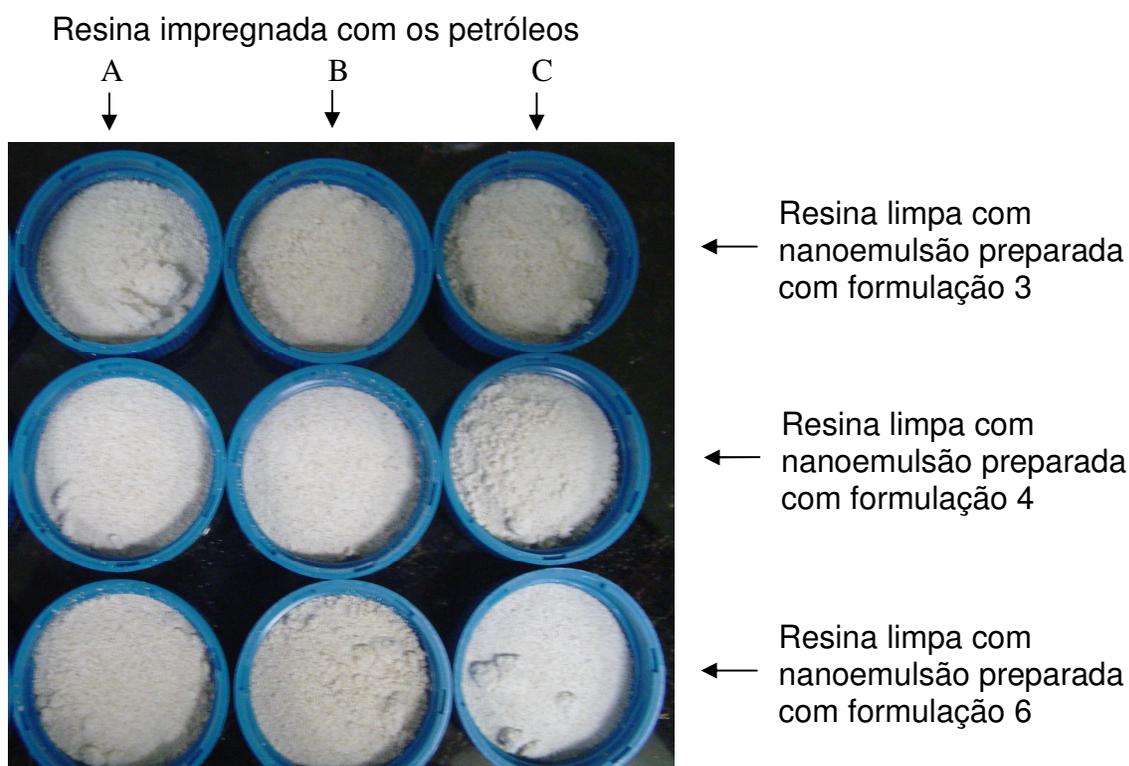


Figura 95. Foto das amostras da resina limpa com as nanoemulsões de formulações 3, 4 e 6; nas linhas, de cima para baixo, tendo sido antes impregnadas os petróleos A, B e C; nas colunas, da esquerda para direita

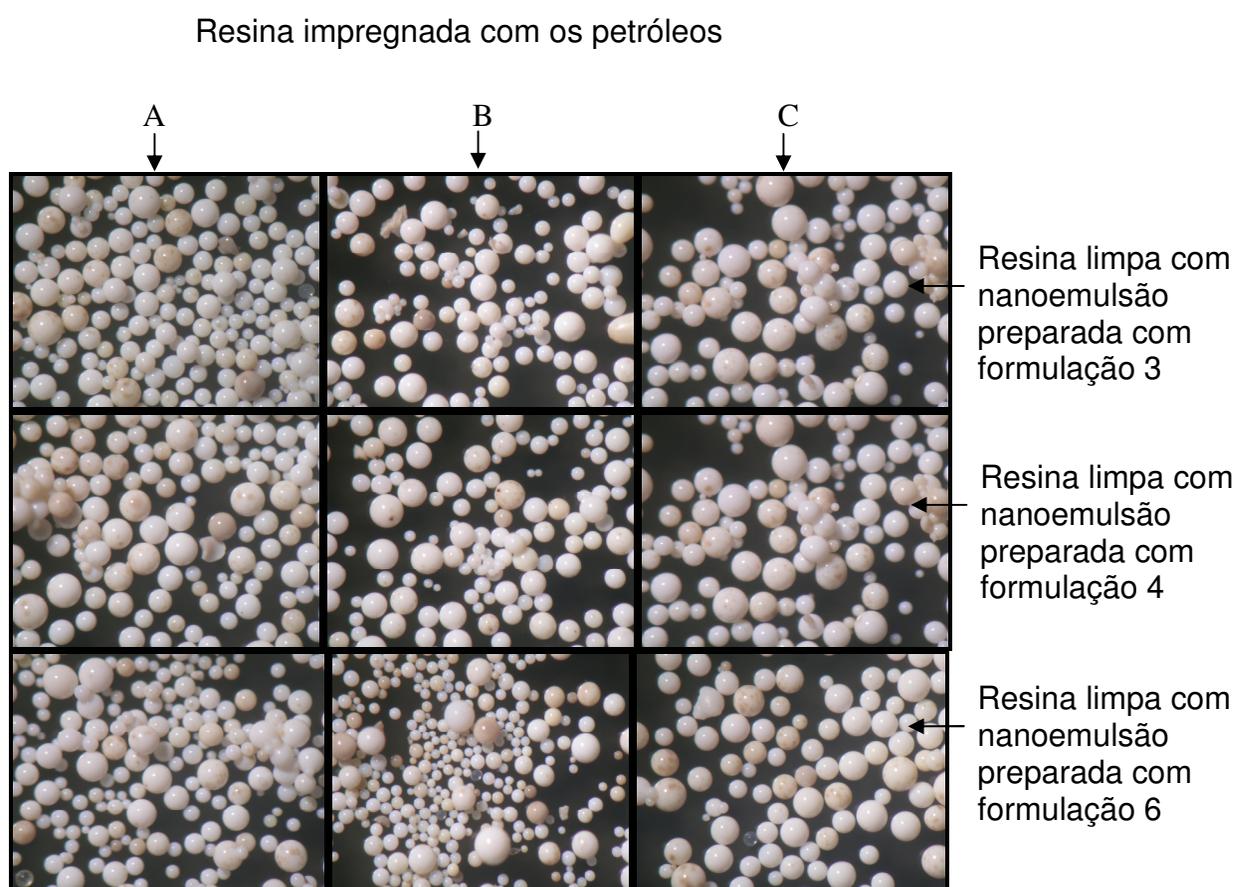


Figura 96. Micrografia das amostras da resina limpa com as nanoemulsões de formulações 3, 4 e 6; nas linhas, de cima para baixo, tendo sido antes impregnadas os petróleos A, B e C; nas colunas, da esquerda para direita

6. CONCLUSÕES

1- As dispersões Solbrax/água, na ausência de tensoativo, apresentaram menores tamanhos e com distribuição mais estreita, quando processadas em HAP. O emprego do equipamento ultra-turrax T10 isoladamente produziu dispersões com tamanhos maiores e com larga distribuição, sendo ainda maiores quando utilizados os dois equipamentos em conjunto.

2- O homogeneizador de alta pressão (HAP), operando nas pressões de 5000 a 15000psi e em 2 e 3 ciclos de processamento, é capaz de produzir nanoemulsões Solbrax/água, uma vez que reduz as gotas da fase dispersa para tamanhos nanométricos e com distribuição estreita, desde que seja utilizado um tensoativo não-iônico adequado.

3- Nanoemulsões Solbrax/água, contendo 5%*m/m* de fase oleosa, são produzidas em presença do tensoativo Unitol L60 (8%*m/m*) no HAP, em qualquer pressão e ciclos de operação empregados nesta Dissertação. Porém, estes sistemas só se mantêm estáveis em temperaturas abaixo de 35°C, quando o tensoativo perde sua solubilidade na solução aquosa.

4- As nanoemulsões Solbrax/água preparadas em presença do tensoativo Unitol L70, por este apresentar ponto de turvação mais alto (acima de 55°C), não sofrem influência da temperatura ambiente na sua estabilidade.

5- Em concentrações de fase oleosa de 5%*m/m* e de tensoativo Unitol L70 de 10%*m/m*, nanoemulsões estáveis somente foram produzidas no HAP em condições de processamento de 15000psi de pressão e em 3 ciclos de operação. Com o aumento da concentração deste tensoativo para 12%*m/m*, foi possível a obtenção de nanoemulsões estáveis em pressões de processamento de 10000 e 15000 psi e em 2 e 3 ciclos de operação, nas concentrações de fase oleosa de 5 e 6%*m/m*.

6- 7%*m/m* representa o teor de Solbrax máximo que pode ser utilizado na produção de nanoemulsões estáveis no HAP contendo 12%*m/m* de tensoativo Unitol L70, porém em pressões de 15000psi e em 3 ciclos de operação.

7- Todas as nanoemulsões estáveis produzidas no HAP possuem grande potencial de aplicação na limpeza de resina polimérica impregnada com petróleo, uma vez que obtiveram rendimentos em testes preliminares acima de 90%.

7- SUGESTÕES

- 1- Utilização de um outro método de obtenção de tensão interfacial dos sistemas Solbrax/água/tensoativo, como por exemplo o método da gota pendente.
- 2- Preparação de nanoemulsões Solbrax/água utilizando outras frações deste solvente com a finalidade de se disponibilizar outros sistemas de limpeza para diferentes tipos de contaminantes.
- 3- Preparação de nanoemulsões Solbrax/água empregando o método de baixa energia com a finalidade de se obter sistemas estáveis e com menor custo.
- 4- Adequação da metodologia para a limpeza de resinas poliméricas contaminadas.
- 5- Desenvolver uma metodologia para quebrar as nanoemulsões Solbrax/água após o seu emprego na limpeza das resinas poliméricas, a fim de separar as fases óleo e água.
- 6- Emprego das nanoemulsões Solbrax/água *in situ* na limpeza de resina polimérica empacotada em colunas adsorvedoras de óleo utilizadas no tratamento de água oleosa. Além disso, avaliar a reutilização destas colunas após a sua regeneração.

8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- OLIVEIRA, R.C.G.; OLIVEIRA, M.C.K., Remoção de Contaminantes Tóxicos dos Efluentes Líquidos Oriundos da Atividade de Petróleo no Mar, **Bol. Téc. Petrobrás**, RJ, 43, 2, 129-136, 2000.
- 2- QUEIRÓS, Y.G.C. Materiais Poliméricos para Tratamento de Águas Óleosas: Utilização, Saturação e Regeneração, Polímeros: **Ciência e Tecnologia**, vol 16, 3, 224-229, 2006.
- 3- KUMAR, P.; MITTAL, K. **Handbook of Microemulsion Science and Technology**, 1^a ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1999.
- 4- TADROS, T. et al. Formation and stability of nano-emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, 108 – 109, p.303, 2004.
- 5- BOCK, T.K. et al. High pressure homogenization of parenteral fat emulsions – Influence of process parameters on emulsion quality. **Eur J Pharm Biopharm**, 40: 157-160, 1994.
- 6- SOLANS, C. et al. Nano-emulsions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v.10, 102 – 110, 2005.
- 7- LOWE, D.F.; OUBRE, C.L.; WARD, C.H., **Surfactants and Cosolvents for NAPL Remediation: A Technology Practices Manual**. 1^a ed., Boca Raton Lewis Publishers, Flórida, 1999.
- 8- OUZINEB, K. et al. Homogenisation devices for the production of miniemulsions. **Chem. Eng. Science**, 2005.

- 9- FERNANDEZ, P. et al. Nano-emulsion formation by emulsion phase inversion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 251, p. 53–58, 2004.
- 10- SALAGER, J.L. Emulsiones, Propriedades y Formulacion. **Cuaderno FIRP**, 231, 1993.
- 11- TSUJII, K. Surface Activity - **Principles, phenomena, and Applications**. Academ. Press, 1998.
- 12- KAPEC, I. Degradation of kinetically-stable o/w emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, 107, 125–155, 2004.
- 13- 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.
- 14- KITCHENER, J.A.; MUSSELLWHITE, P.R. **The Theory of Stability of Emulsions**. Imperial College of Science and Technology, London, 1972.
- 15- SHAW, D.J. **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies**. Editora Edgard Blücher Ltda, 1975.
- 16- HUNTER, R.J. **Foundations of Colloid Science: Thermodynamics of surfaces**, vol. 1, Clarendon Press, Oxford, 1986.
- 17- VOGEL, A.I. **Química Analítica Qualitativa**, 5ª ed, Editora Mestre Jou, São Paulo, 1981.

- 18- DUCK, W.E. Emulsions polymerization. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, ed. H.F. Mark; N.G. Gaylord; N.M. Bilakes, Interscience Publishers, vol 5, p.801, New York, 1986.
- 19- TADROS, T.F. Surfactants, industrial applications. In: **Encyclopedia of Physical Science and Technology**, ed. R.A. Meyers, Academic Press Inc., vol. 13, p. 579-585, Orlando, 1987.
- 20- LINSE, P.; MALMSTEN, M. Temperature-dependent micellization in aqueous block copolymer solutions. **Macromolecules**, 25, 5434-5439, 1992.
- 21- ALEXANDRIDIS, P. et al. Surface Activity of Poly(ethyleneoxide)-Block-Poly(propyleneoxide)-Block Poly(ethylene oxide) Copolymers. **Langmuir** 10, 2604-2612, 1994.
- 22- SRINASTAVA, V.K.; Gautam KINI, G.; ROUT, D. Detergency in spontaneously formed emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, 304, 214–221, 2006.
- 23- MOORE, W.J. **Physical Chemistry**. Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1972.
- 24- KJELANDER, R. Phase Separation of Non-ionic Surf actant Solutions. **J. Chem. Soc. Far.Trans. 2**, 78, 2025-2042, 1982.
- 25- TASAKI, K. Poly(oxyethylene)-Water Interactions: A Molecular Dynamics Study. **J. Am. Chem. Soc.** 118, 8459-8469, 1996.
- 26- INOUE, T.; HARUYOSHI, O.; MURATA, D. Cloud point temperature of polyoxyethylene-type nonionic surfactants and their mixtures. **Journal of Colloid and Interface Science**, 258, 374–382, 2003.

- 27- KJELLANDER, R.; FLORIN, E. Water structure and changes in thermal stability of the system poly(ethylene oxide)-water. **J.Chem.Soc.Far.Trans.** 77, 2053-2077,1981.
- 28- GOLDSTEIN, R.E. On the theory of lower critical solution points in hydrogen-bonded mixtures. **J.Chem.Phys.** 80, 5340-5341, 1984.
- 29- KARLSTRÖM, G.J. A new model for upper and lower critical solution temperatures in poly(ethylene oxide) solutions. **J.Chem.Phys.** 89, 4962-4964, 1985.
- 30- SCHOTT, H. A linear relation between the cloud point and the number of oxyethylene units of water-soluble nonionic surfactants valid for the entire range of ethoxylation. **Journal of Colloid and Interface Science**, 260, 219–224, 2003.
- 31- IVANOVA, V. P.; TOPCHIYEVA, I. N. Properties of block copolymers of ethylene oxide and propylene oxide in aqueous solutions of electrolytes. **Polymer Science U.S.S.R.** 31, 2594-2599, 1989.
- 32- SILVA, A. L. C. O significado do HLB – Suas vantagens e limitações. **Artigo técnico, CO004-04/04.** Oxiteno S.A. Indústria e Comércio.
- 33- ZANIN, S. M. W. et al. Ydrop – ILE- Lipop Balance (-LB) Determination of vegetable oil family. **Visão acadêmica Curitiba**, v. 3, p. 3-8, Jan-Jun/2002.
- 34- LIU,W. et al. Formation and stability of paraffin oil-in-water nano-emulsions prepared by the emulsion inversion point method. **Journal of Colloid and Interface Science** 2006.

- 35- ORAFIDIYA, L.O.;OLADIMEJI, F. A. Determination of the required HLB values of some essential oils. **International Journal of Pharmaceutics** 237, 241–249, 2002.
- 36- VIBHOR, K. S.; GAUTAM, K.; DEELEEP, R. Detergency in spontaneously formed emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, 304, 214–221, 2006.
- 37- MASON, T.G. et al. Nanoemulsions: formation, structure, and physical properties. **J. Phys.: Condensed Matter**, 18, R635–R666, 2006.
- 38- PORRAS, M. et al. Studies of formation of W/O nanoemulsions. **Colloids and Surfaces A: Phy. Eng.** 249, 115–118, 2004.
- 39- MARCEL, B.J.; MEINDERS, T.; VLIET V. The role of interfacial rheological properties on Ostwald ripening in emulsions. **Adv. in Colloid and Inter. Science** 108 –109, 119–126,2004.
- 40- LIU, E.; MCGRATH K. M. Emulsion microstructure and energy input, roles in emulsion stability. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 262, 101–112,2005.
- 41- LIFSHITZ, I.M.; SLYOZOV, V.V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. **J. Phys. Chem. Solids**. 19, 35– 50,1961.
- 42- IZQUIERDO, P. et al. Phase behavior and nano-emulsion formation by the phase inversion temperature method. **Langmuir**, 20, 6594–6598, 2004.
- 43- ABISMAIL, B. et al. Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability. **Ultrasonics Sonochemistry**. 6, 75–83,1999.

- 44- IZQUIERDO, P. et al. The influence of surfactant mixing ratio on nano-emulsion formation by the pit method. **Journal of Colloid and Interface Science**, 285, 388 – 394, 2005.
- 45- ALMEIDA, M. E.; TEIXEIRA, H. F.; KOESTER L. S. Preparação de Emulsões Submicrométricas: Aspectos Teóricos sobre os Métodos Empregados na Atualidade. **Lat. Am. J. Pharm.** 27 (5), 780-8, 2008.
- 46- MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI, JR. M. The ultrasound effect on chemistry reactions. **Química Nova**, 23, 251, 2000.
- 47- LIN, C., CHEN, L. Emulsification characteristics of three- and two-phase emulsions prepared by the ultrasonic emulsification method. **Fuel Processing Techn**, 87, 309 – 317, 2006.
- 48- MASON, T.J. Review Developments in ultrasound—non-medical. **Progress in Biophysics and Molecular Biology** ,2006.
- 49- BRIGGS, H.B.; JOHNSON, J.B.; MASON, W.P. Properties of liquids at high sound pressure. **J. Acoust. Soc. Am.** 19 (4), 664,1947.
- 50- FREITAS, S. Continuous contact - and contamination-free ultrasonic emulsification - a useful tool for pharmaceutical development and production. 46, 388–394, 2005.
- 51- SADURNÍ, N. et al. Studies on the formation of O/W nano-emulsions, by low-energy emulsification methods, suitable for pharmaceutical applications. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, 26, 438–445, 2005.

- 52- SHINODA, K. KUNIEDA, H. 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- HIELSCHER, T. Ultrasonic production of nano-size dispersions and emulsions. Paris, France, 14-16 december 2005.
- 54- BEHREND, O.; Ax, K.; SCHUBERT, H. Influence of continuous phase viscosity on emulsification by ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry** 7, 77–85, 2000.
- 55- FLOURY, J. et al. Effect of high pressure homogenisation on methylcellulose as food emulsifier. **Journal of Food Engineering** 58, 227–238, 2003.
- 56- FLOURY, J.; LEGRANDB J.; DESRUMAUX, A. Analysis of a new type of high pressure homogeniser. Part B. study of droplet break-up and re-coalescence phenomena. **Chemical Engineering Science**, 59, 1285 – 1294, 2004.
- 57- TAKAMURA, A et al. Effect of homogenization conditions on the physicochemical properties of emulsion bases. **Chem Pharm Bull**, 31: 2786-2792, 1983.
- 58- MARIE, P.; PERRIER-CORNET, J.M.; GERVAIS, P. Influence of major parameters in emulsification mechanisms using a high-pressure jet. **Journal of Food Engineering**. 53, 43–51, 2002.
- 59- WU, W. **Parenteral Nanoemulsions –Composition, Preparation and Cellular Uptake**. Inauguraldissertation zur Erlangung der Doktorwürde der Fakultät für Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br. Taipei /Taiwan (2007)

- 60- BHANDARI, B. Production of sub-micron emulsions by ultrasound and microfluidization techniques. **Journal of Food Engineering**. 82, 478–488, 2007.
- 61- PORRAS, M. et al. Ceramic particles obtained using W/O nano-emulsions as reaction media. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 270–271 189–194, 2005.
- 62- ZETASIZER NANO SERIES. **User Manual** MAN0317 2.2, March 2005.
- 63- POHLMANN, A. R. et al. Spray-dried indomethacin-loaded polyester nanocapsules and nanospheres: development, stability evaluation and nanostructure models. **European J. of Pharm. Sciences**, 16, 305–312, 2002.
- 64- CAMARGO, M. F. P. **Desenvolvimento de nanoemulsões à base de óleo de maracujá (*Passiflora edllis*) e óleo essencial de lavanda (*Lavandula officinalis*) e a avaliação da atividade antiinflamatória**. Dissertação em Ciências Farmacêuticas, USP – SP, 2008.
- 65- Portaria 518/MS: **ANVISA** – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/index.htm/>. Acesso em: 03 abril 2008.
- 66- RAHMAN, S., Protect anion resin from biofuling, **Hydrocarbon Processing**, 85, 12, 93-95, 2008.
- 67- BACH, A., ZELMANAV, G., SEMIAT, R. Cold catalytic recovery of loaded activated carbon using iron oxide-based nanoparticles, **Water Research** ,42, 163-168, 2008.

- 68- BEECH, S.,J., **Oil removal for produced water treatment end micellar cleaning of filtration membranes**. 2006, Major subject (Biological and Agricultural Engineering) –Texas A&M University, august 2006. Dr. Bruce J. Lesikar.
- 69- SOUZA, V. B. **Avaliação de nanoemulsões óleo de laranja/água preparadas pelo método de temperatura de inversão de fases**. Dissertação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, IMA – UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, 2009.
- 70- FORTUNY, M. Principais aplicações das microondas na produção e refino de petróleo. **Quím. Nova**, 31, 6, 2008.
- 71- SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. **Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos**. Ed. Guanabara, 5ª Ed, 1987.
- 72- KUORNIATIS, L.R. **Avaliação de nanoemulsões preparadas em homogeneizador de alta pressão**. Dissertação em Ciências e Tecnologia de Polímeros, IMA – UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, 2008.
- 73- SANTOS, F. K. G. et al. Seleção de tensoativos não iônicos para uso na recuperação avançada de petróleo. **4o PDPETRO**, 21-24 de Outubro de 2007 Campinas, SP.
- 74- BARROS, C. C. **Tratamento de água oleosa em escala piloto via processo de adsorção em polímeros**. Dissertação em Ciências e Tecnologia de Polímeros, IMA – UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, 2008.
- 75- MEIJER, D. T. feld-olved and dispersed hydrocarbons at commercial scale from offshore produced water by the macro porus polymer-extraction technology. In: **PRODUCED VATER WORKSHOP**, MARCH 2003, Aberdeen, UK.

76- KLEIN, J.: GUSLER,G.M.; COHEN, Y. Removal of organics from aqueous systems: dynamics sorption/regeneration studies with polymeric resin. **ALCHE Symposium series**, 91, 309, 1995.

77- SOLOMONS, T. W. G. **Química Orgânica**, 3, 580, LTC, 1983.

ANEXO I

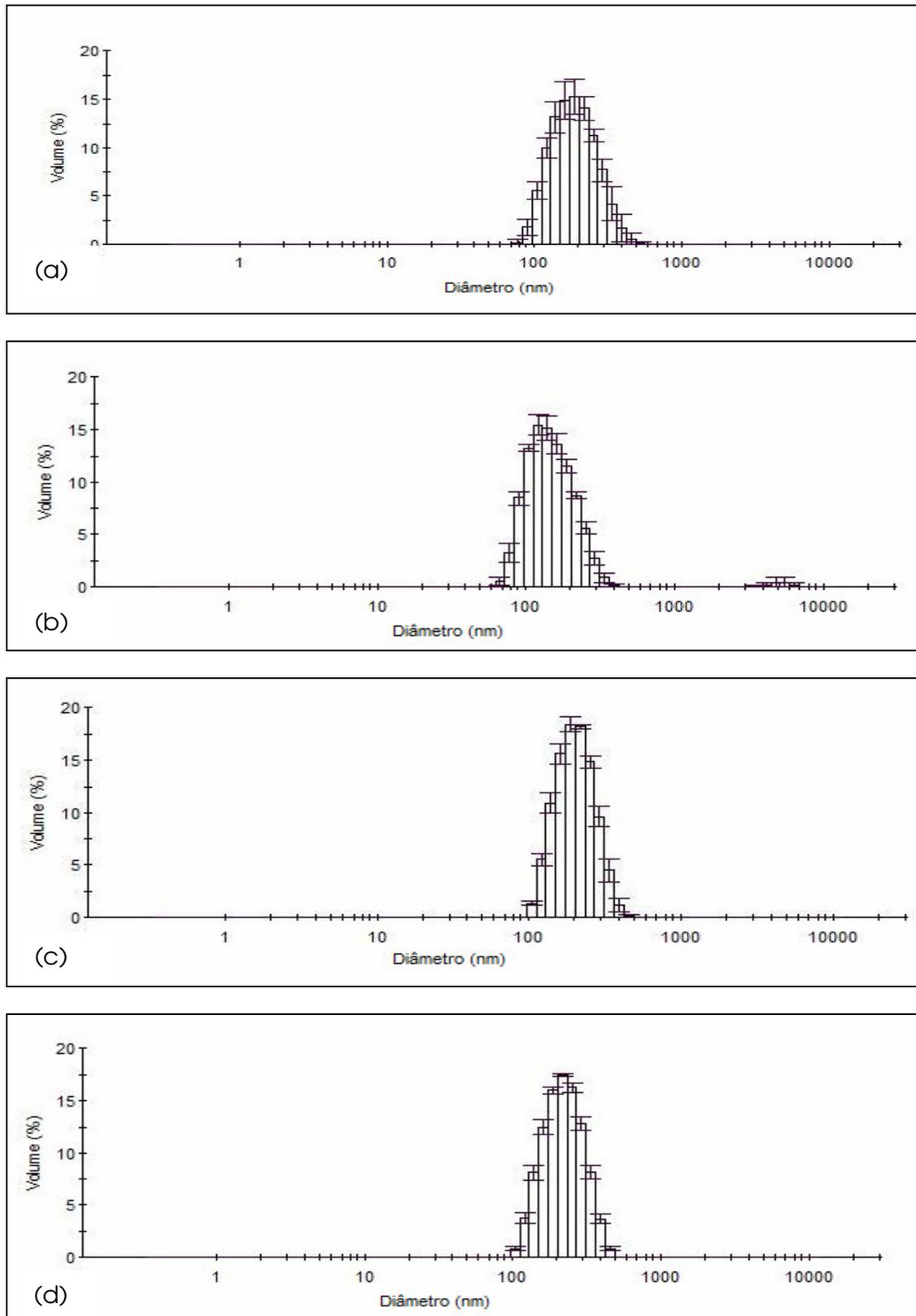


Figura 1. Valores médios e desvios padrões das medidas seqüências da distribuição de tamanho das partículas produzidas por equipamento HAP na pressão de 10000psi, a: a) 1 ciclo; b) 2 ciclos; c) 3 ciclos e d) 4 ciclos de operação

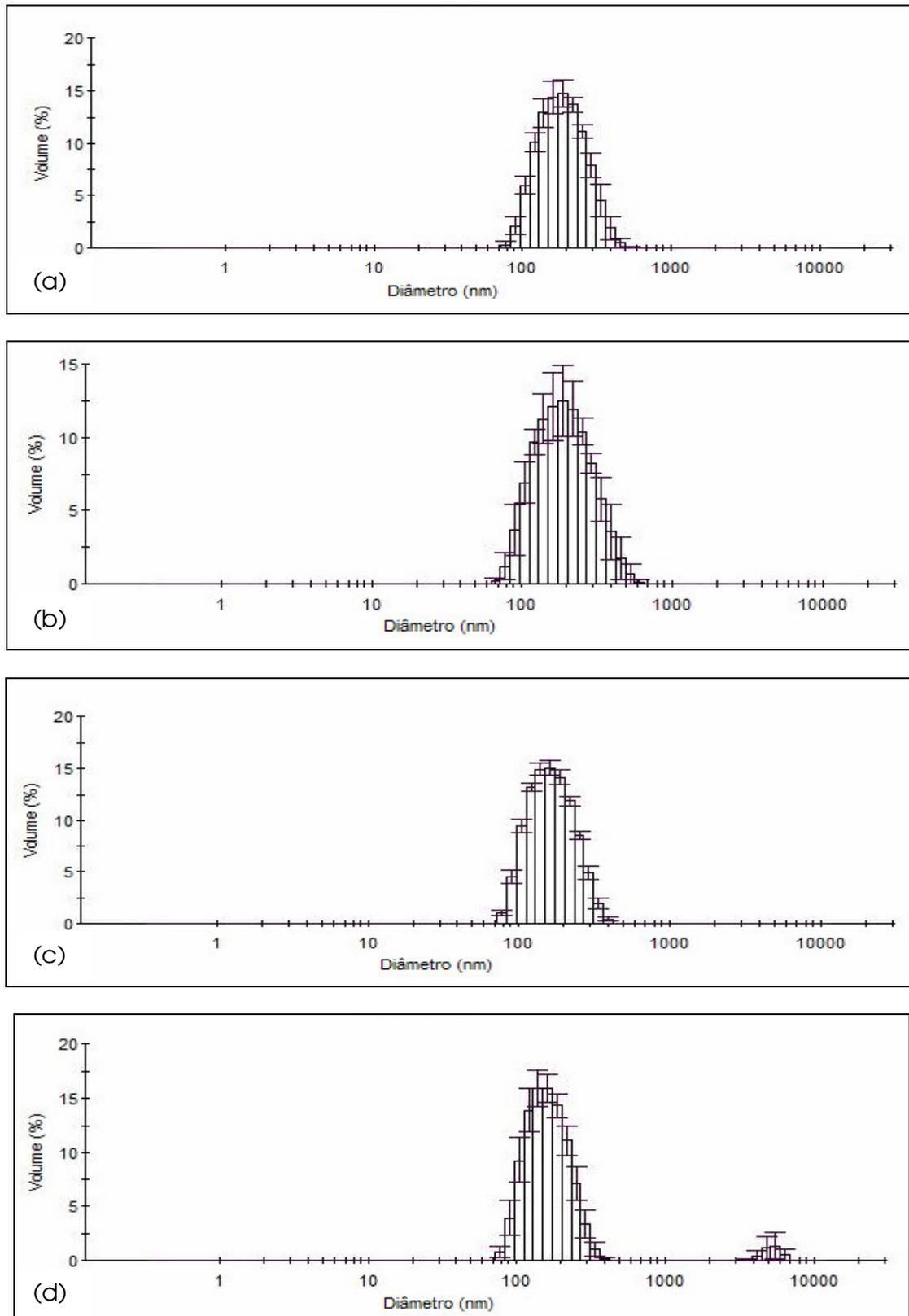


Figura 2. Valores médios e desvios padrões das medidas seqüências da distribuição de tamanho das partículas produzidas por equipamento HAP na pressão de 15000psi, a: a) 1 ciclo; b) 2 ciclos; c) 3 ciclos e d) 4 ciclos de operação

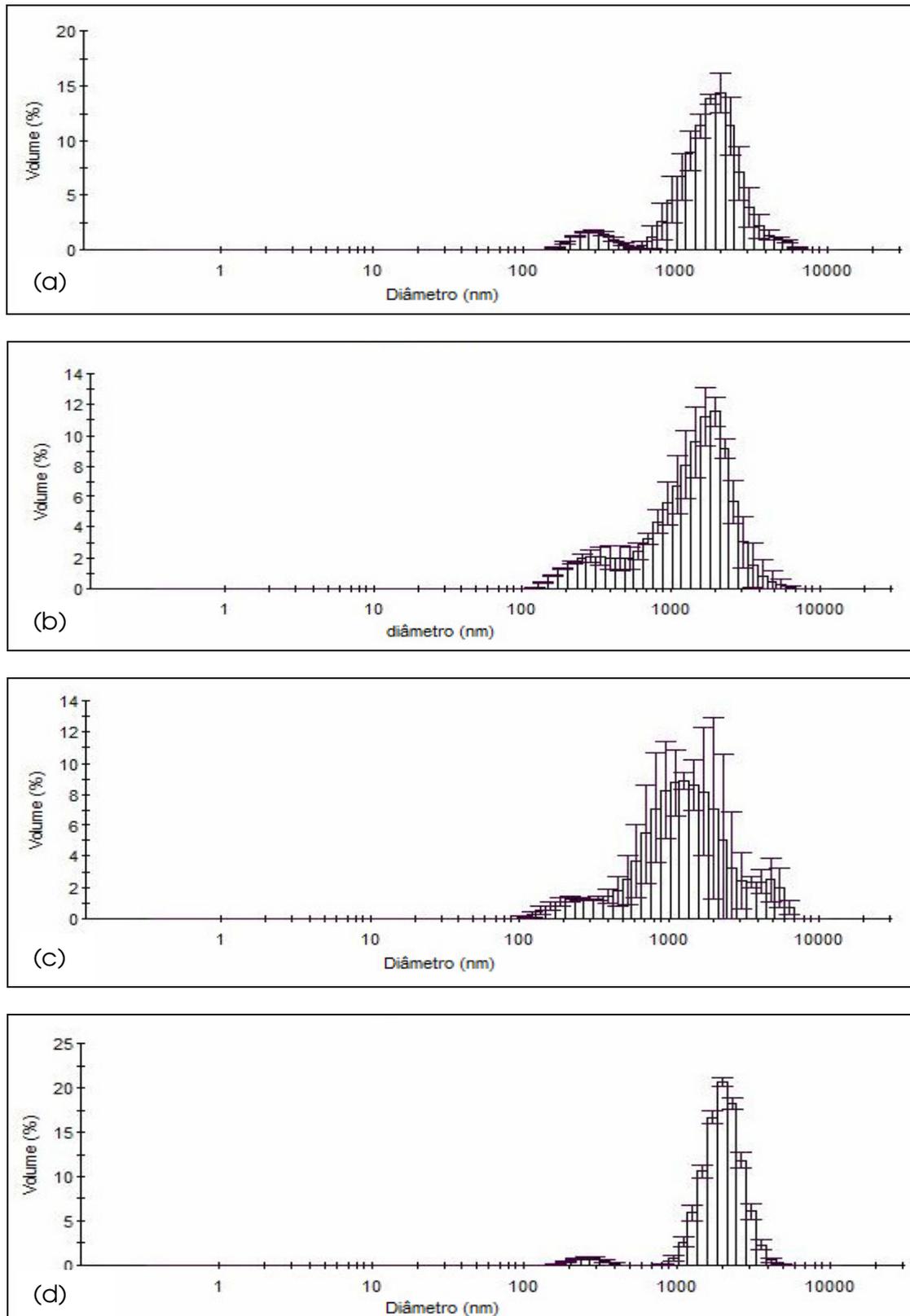


Figura 3. Valores médios e desvios padrões das medidas seqüências da distribuição de tamanho das partículas da fase dispersa para o sistema Solbrax/água processado no UT-T10, em 20500 rpm e 3 min, sendo em seguida processado no HAP, na pressão de 10000 psi e a: a) 1 ciclo; b) 2 ciclos; c) 3 ciclos e d) 4 ciclos de operação

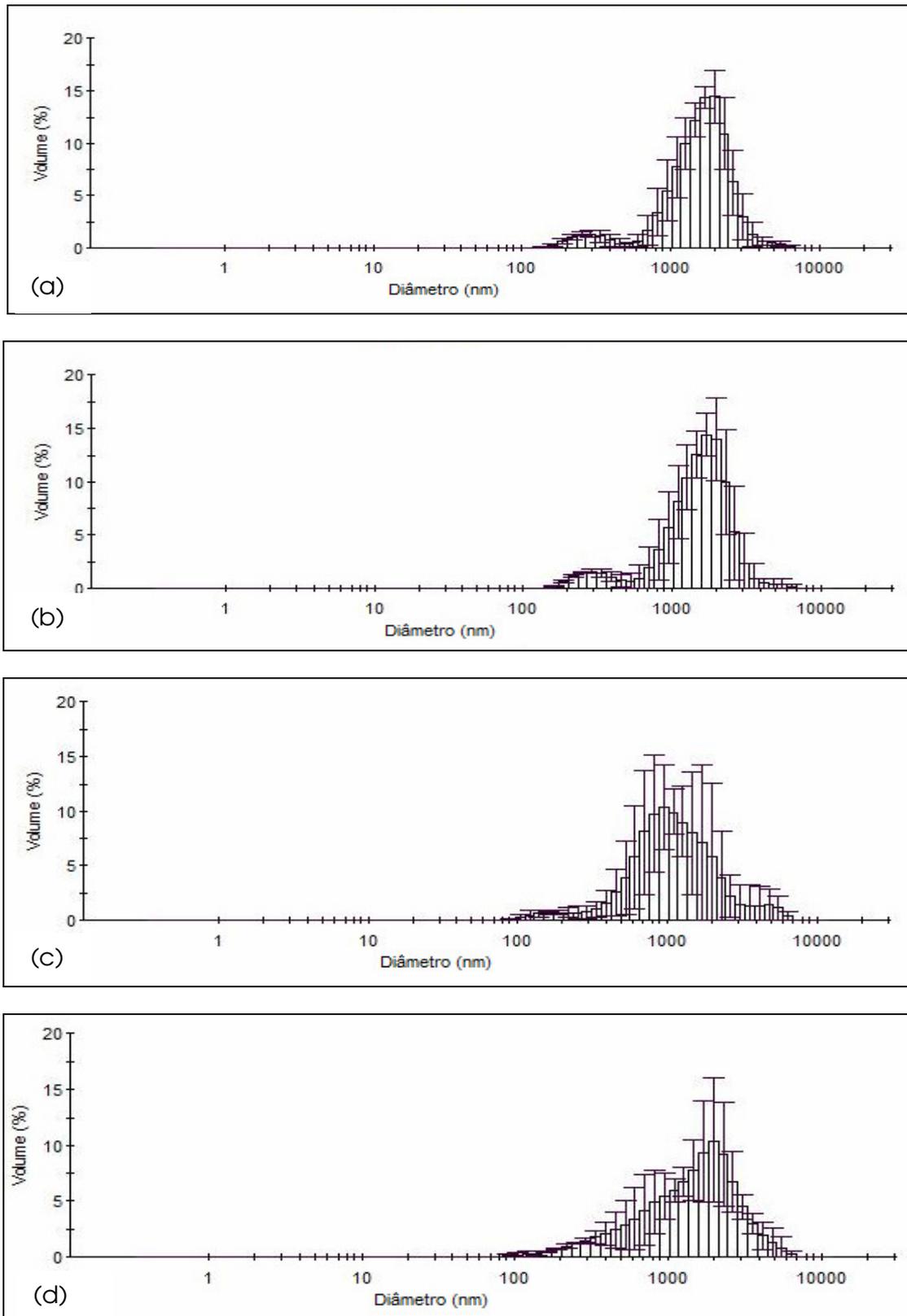


Figura 4. Valores médios e desvios padrões das medidas seqüências da distribuição de tamanho das partículas da fase dispersa para o sistema Solbrax/água processado no UT-T10, em 20500 rpm e 3 min, sendo em seguida processado no HAP, na pressão de 15000 psi e a: a) 1 ciclo; b) 2 ciclos; c) 3 ciclos e d) 4 ciclos de operação

ANEXO II

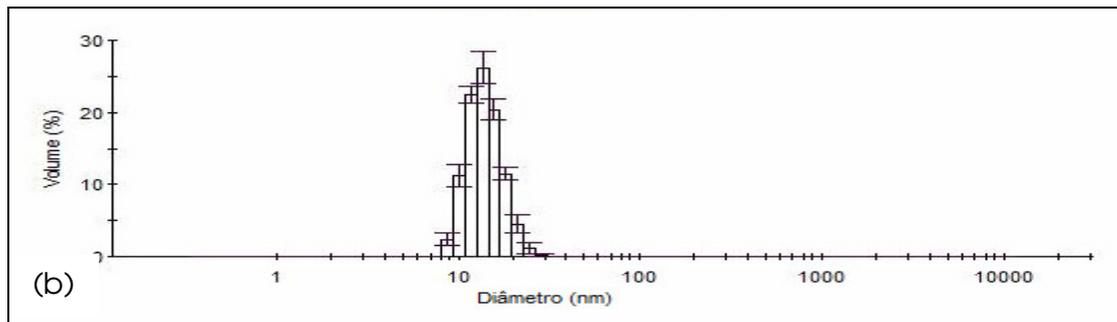
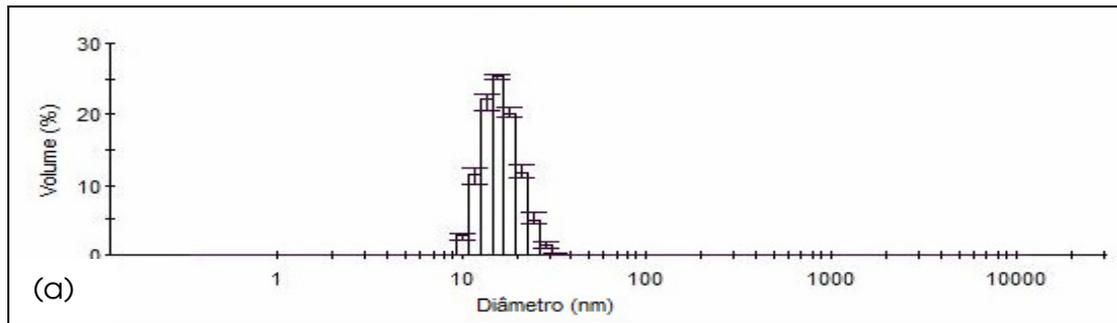


Figura 1. Valores médios e desvios padrões da distribuição de tamanhos da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água, estabilizada com 8%*m/m* de tensoativo Unitol L60, produzida em HAP na pressão de 5000 psi e nos ciclos de operação: a) 2 e b) 3

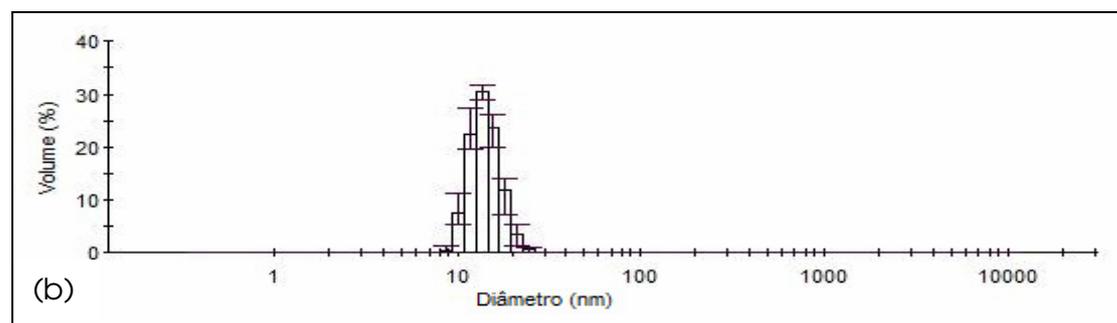
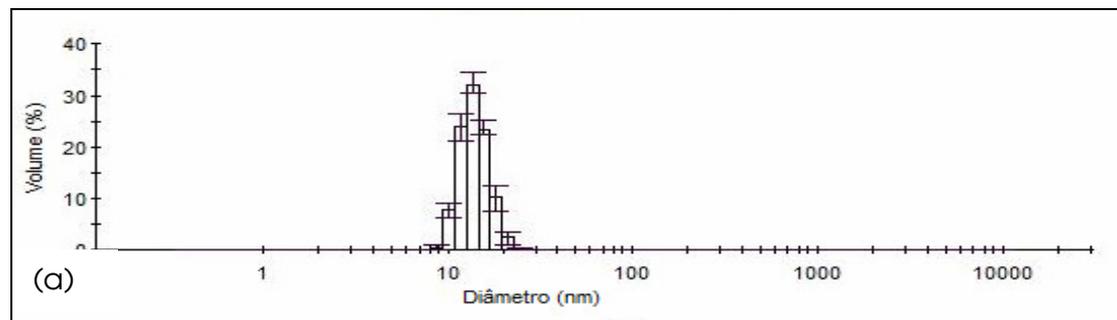


Figura 2. Valores médios e desvios padrões da distribuição de tamanhos da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água, estabilizada com 8%*m/m* de tensoativo Unitol L60, produzida em HAP na pressão de 10000 psi e nos ciclos de operação: a) 2 e b) 3

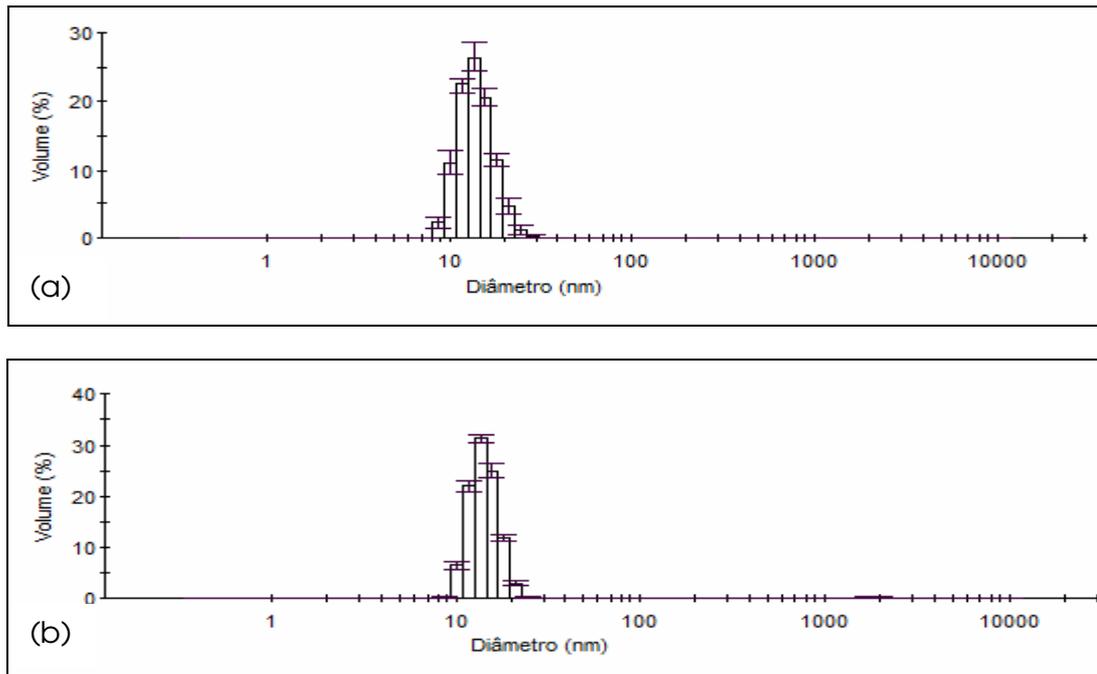


Figura 3. Valores médios e desvios padrão da distribuição de tamanhos da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água, estabilizada com 8%*m/m* de Unitol L60, produzida em HAP na pressão de 15000 psi e nos ciclos: a) 2 e b) 3

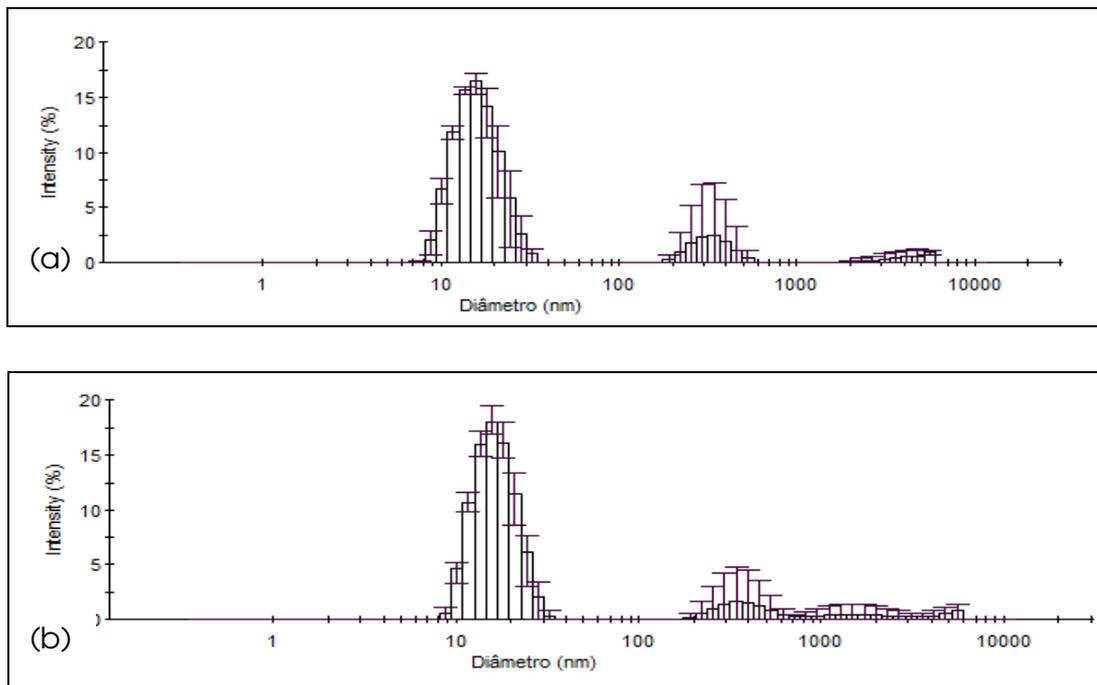


Figura 4. Valores médios e desvios padrões da distribuição de tamanhos da fase dispersa em função do % intensidade da nanoemulsão Solbrax/água, estabilizada com 8%*m/m* de tensoativo Unitol L60, produzida em HAP na pressão de 10000 psi e em 2 ciclos de operação, mantida na temperatura ambiente: a) 48hs e b) 72hs

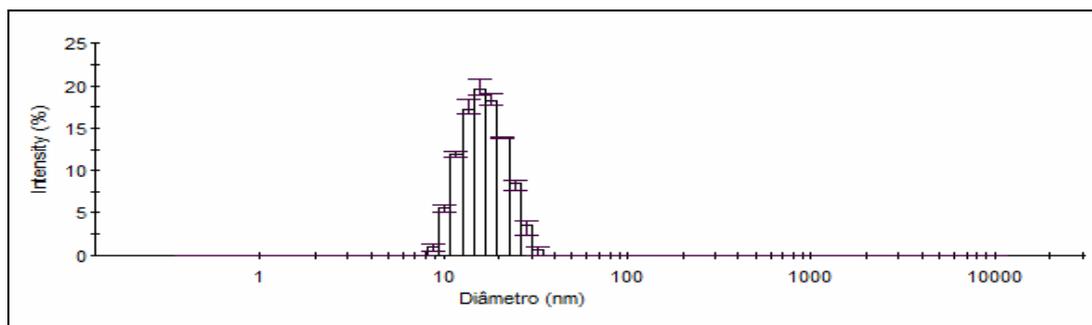


Figura 5. Valores médios e desvios padrões da distribuição de tamanhos da fase dispersa em função do % intensidade da nanoemulsão Solbrax/água, estabilizada com 8%*m/m* de tensoativo Unitol L60, produzida em HAP na pressão de 10000 psi e em 2 ciclos de operação, mantida na temperatura de 25 °C após 72hs de preparo

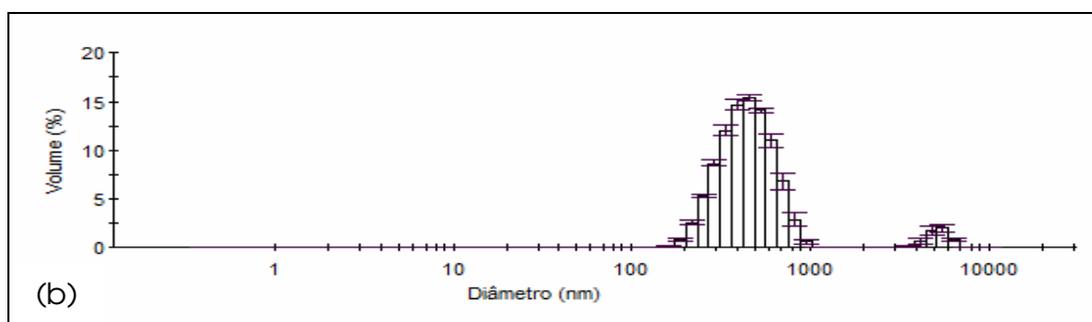
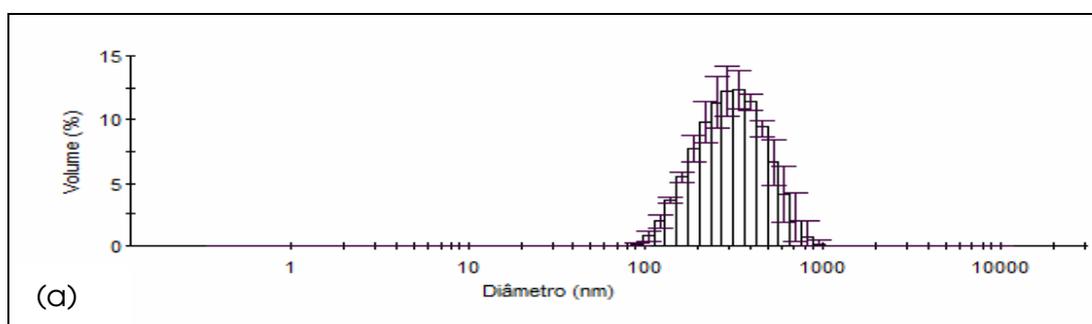


Figura 6. Valores médios e desvios padrões da distribuição de tamanhos da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água, estabilizada com 8%*m/m* de Unitol L70, produzida em HAP na pressão de 5000 psi e nos ciclos: a) 2 e b) 3

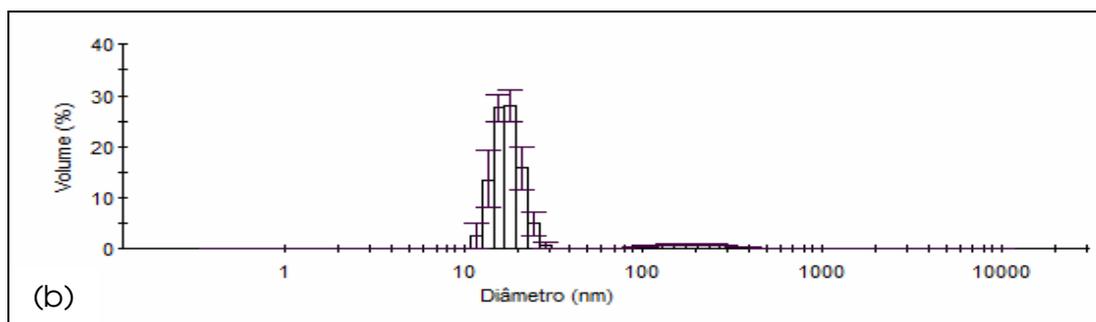
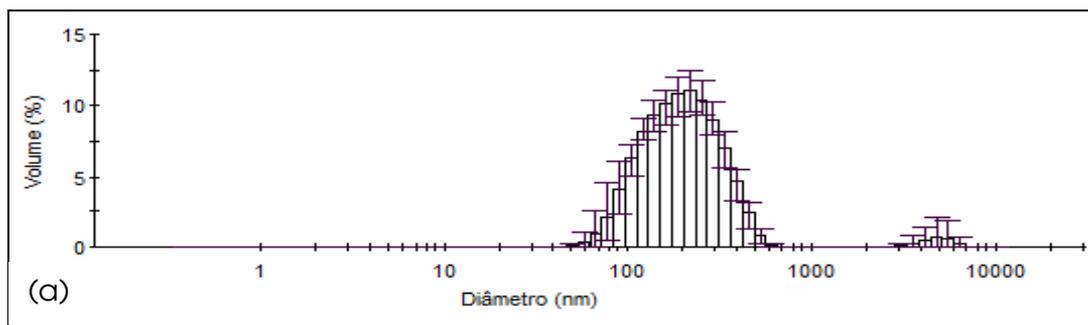


Figura 7. Valores médios e desvios padrões da distribuição de tamanhos da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água, estabilizada com 8%*m/m* de tensoativo Unitol L70, produzida em HAP na pressão de 10000 psi e nos ciclos de operação: a) 2 e b) 3

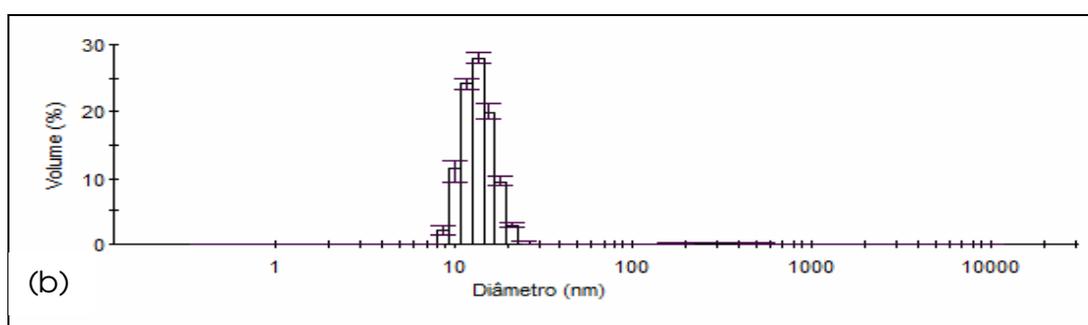
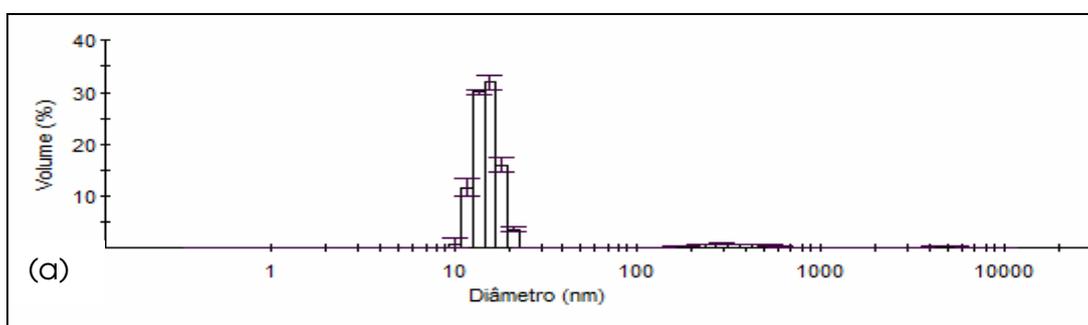


Figura 8. Valores médios e desvios padrões da distribuição de tamanhos da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água, estabilizada com 8%*m/m* de tensoativo Unitol L70, produzida em HAP na pressão de 15000 psi e nos ciclos de operação: a) 2 e b) 3

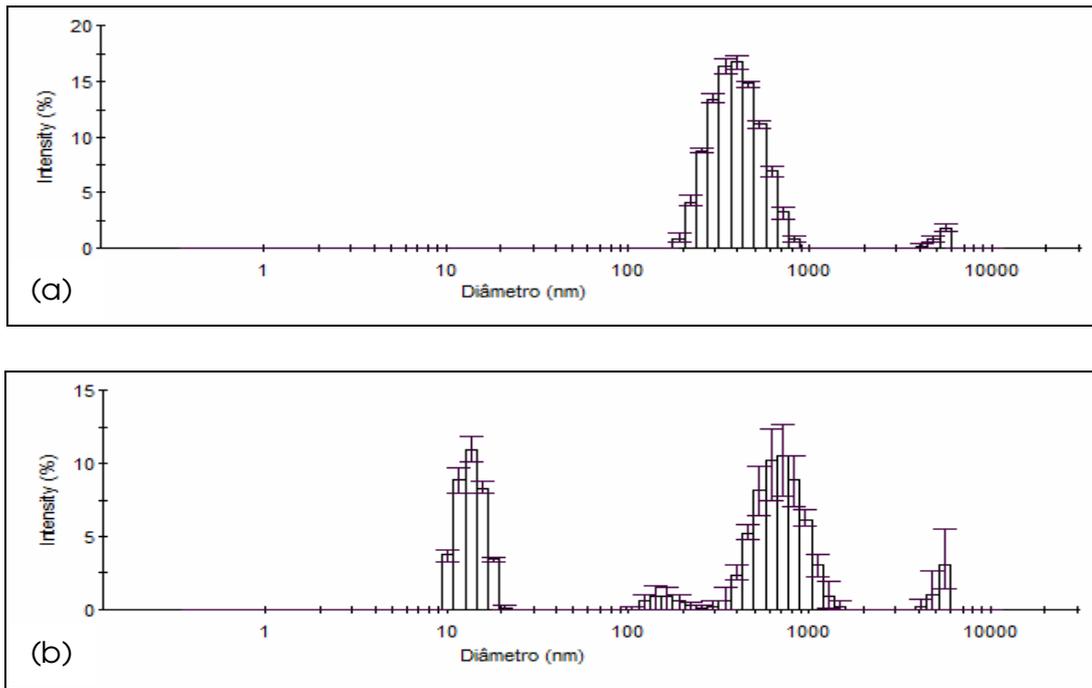


Figura 9. Valores médios e desvios padrão da distribuição de tamanhos da fase dispersa em função do % intensidade da nanoemulsão Solbrax/água, estabilizada com 8%*m/m* de Unitol L70, produzida em HAP na pressão de 5000 psi em 2 ciclos de operação: a) 24h e b) 6 dias após o preparo

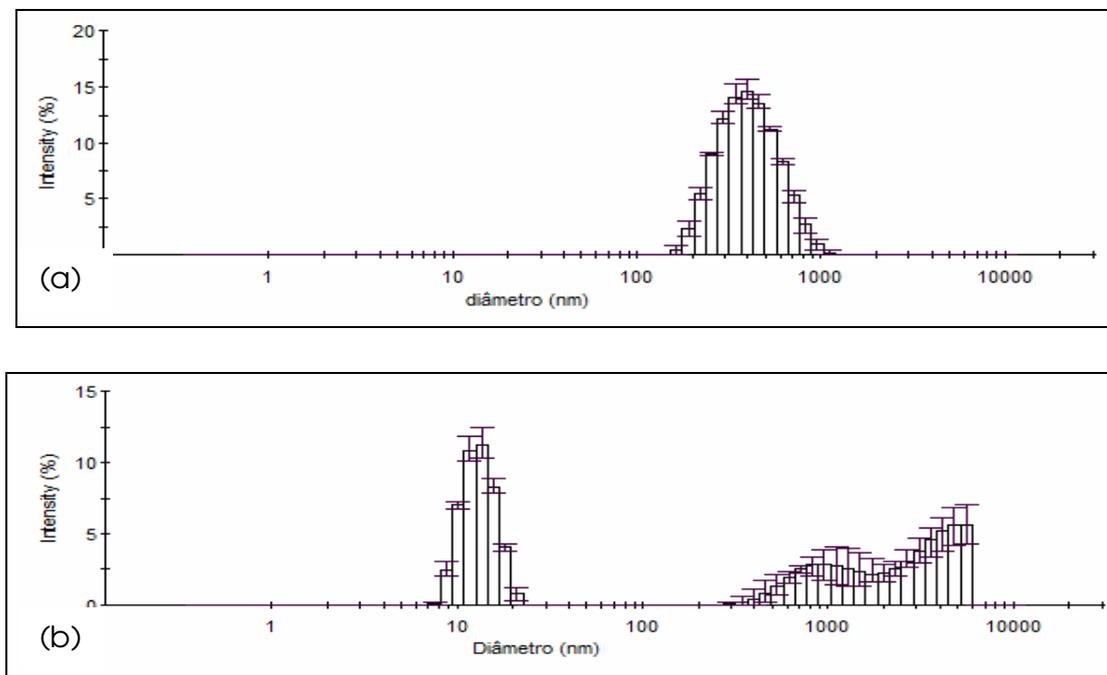


Figura 10. Valores médios e desvios padrões da distribuição de tamanhos da fase dispersa em função do % intensidade da nanoemulsão Solbrax/água, estabilizada com 8%*m/m* de tensoativo Unitol L70, produzida em HAP na pressão de 10000 psi em 2 ciclos de operação: a) 24h e b) 6 dias após o preparo

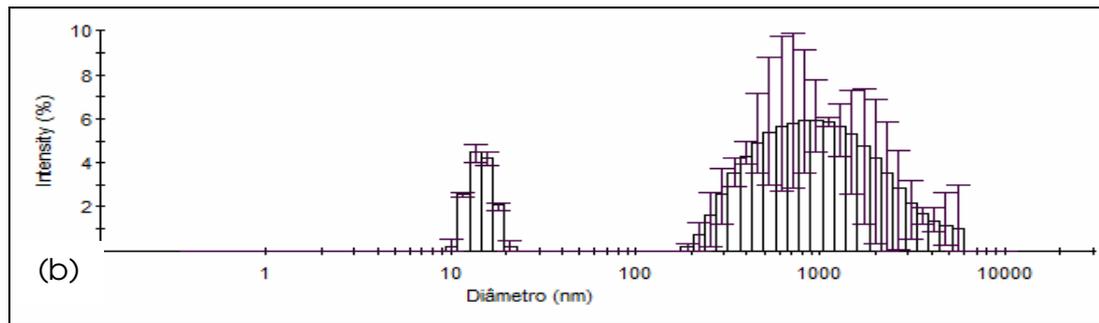
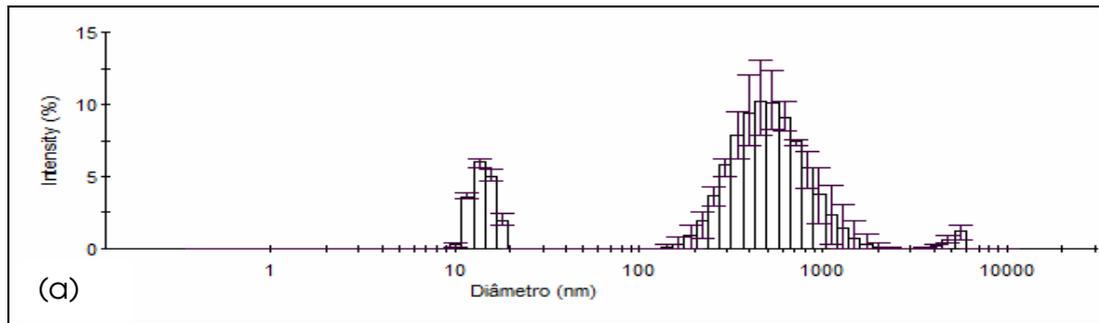


Figura 11. Valores médios e desvios padrões da distribuição de tamanhos da fase dispersa em função do % intensidade da nanoemulsão Solbrax/água, estabilizada com 8%*m/m* de tensoativo Unitol L70, produzida em HAP na pressão de 15000 psi em 2 ciclos de operação: a) 24h e b) 6 dias após o preparo

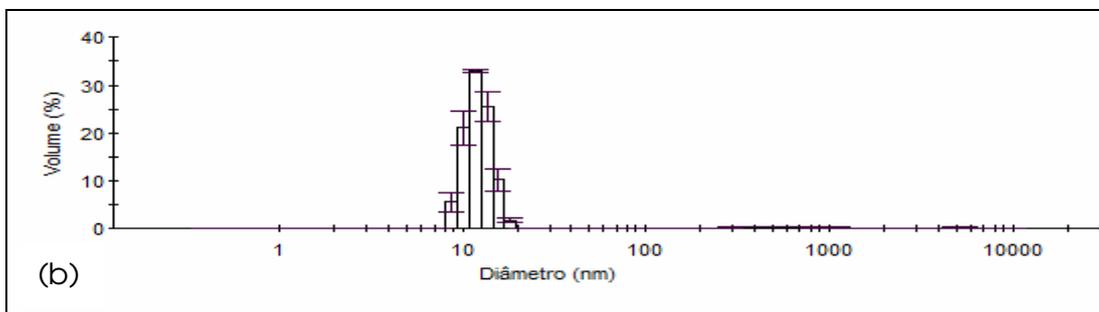
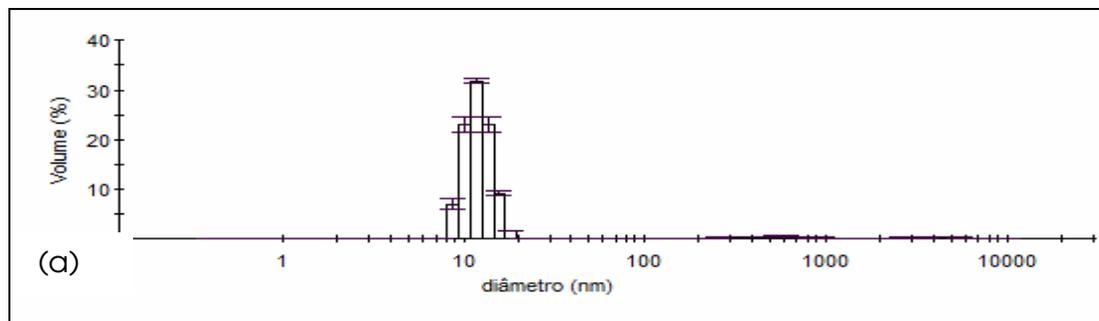


Figura 12. Valores médios e desvios padrões da distribuição de tamanhos da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água, estabilizada com 10%*m/m* de tensoativo Unitol L70, produzida em HAP na pressão de 10000 psi e nos ciclos: a) 2 e b) 3

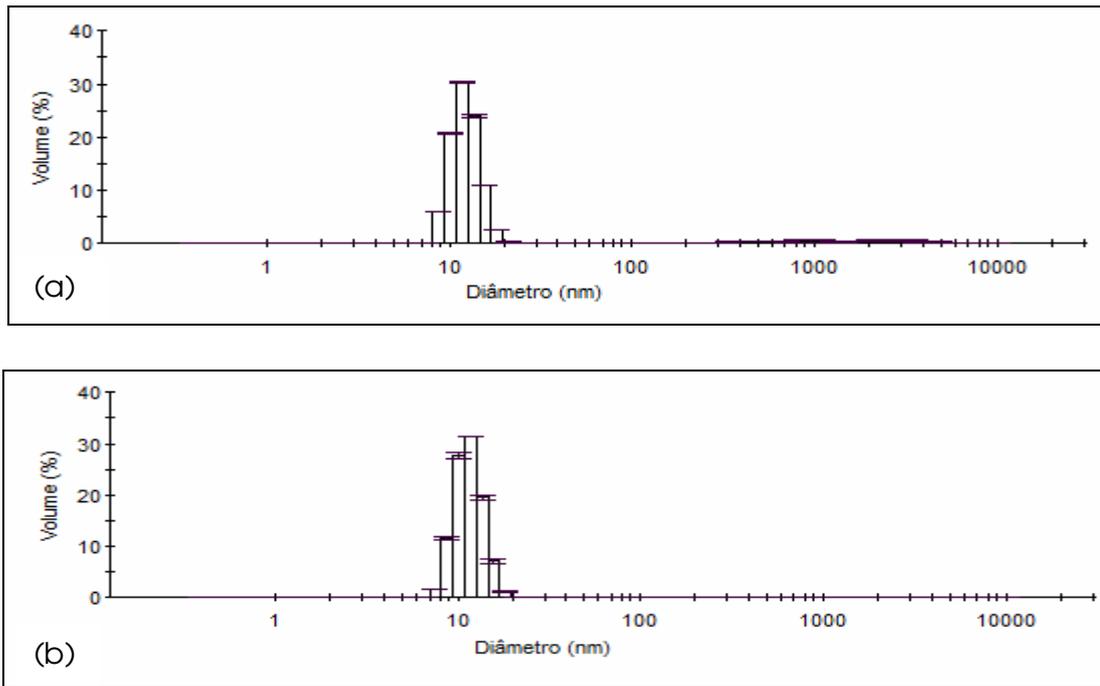


Figura13. Valores médios e desvios padrões da distribuição de tamanhos da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água, estabilizada com 10%*m/m* de tensoativo Unitol L70, produzida em HAP na pressão de 15000 psi e nos ciclos: a) 2 e b) 3

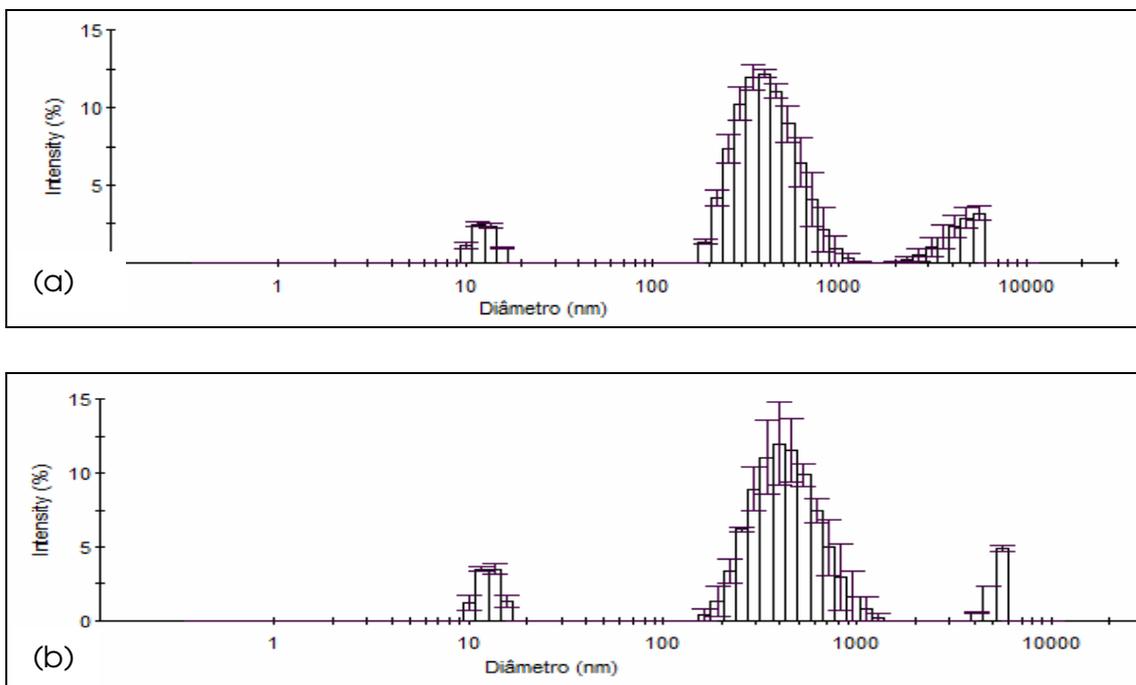


Figura 14. Valores médios e desvios padrões da distribuição de tamanhos da fase dispersa em função do % intensidade da nanoemulsão Solbrax/água, estabilizada com 10%*m/m* de tensoativo Unitol L70, produzida em HAP na pressão de 10000 psi e nos ciclos de operação: a) 2 e b) 3

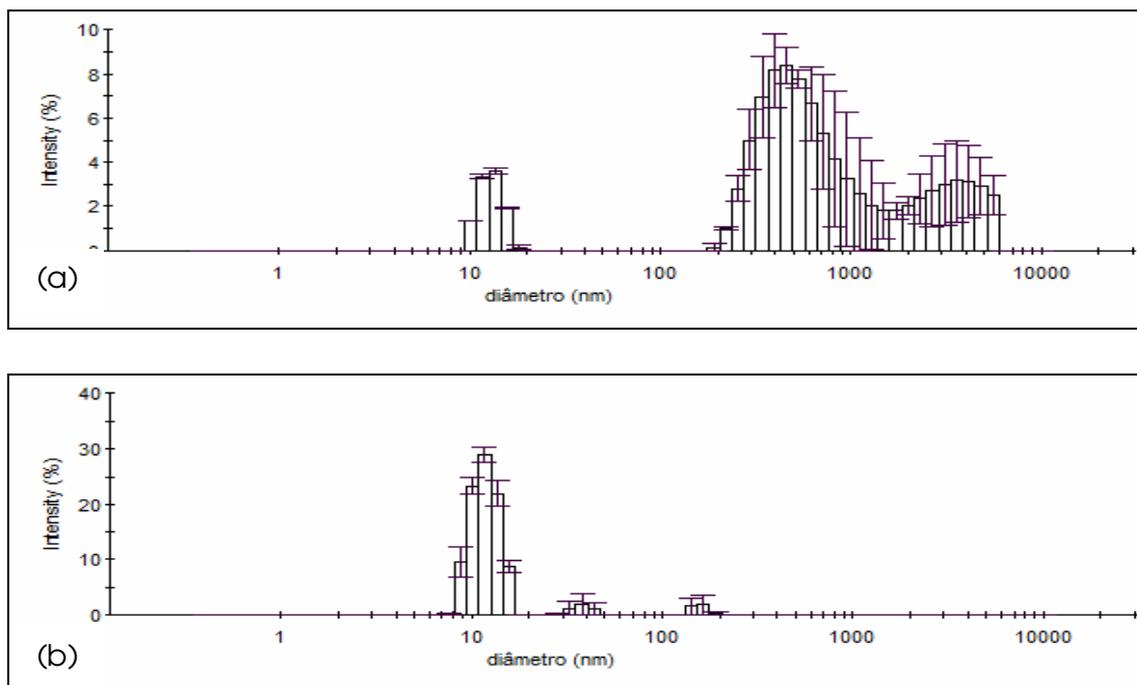


Figura 15. Valores médios e desvios padrões da distribuição de tamanhos da fase dispersa em função do % intensidade da nanoemulsão Solbrax/água, estabilizada com 10% m/m de tensoativo Unitol L70, produzida em HAP na pressão de 15000 psi e nos ciclos de operação: a) 2 e b) 3

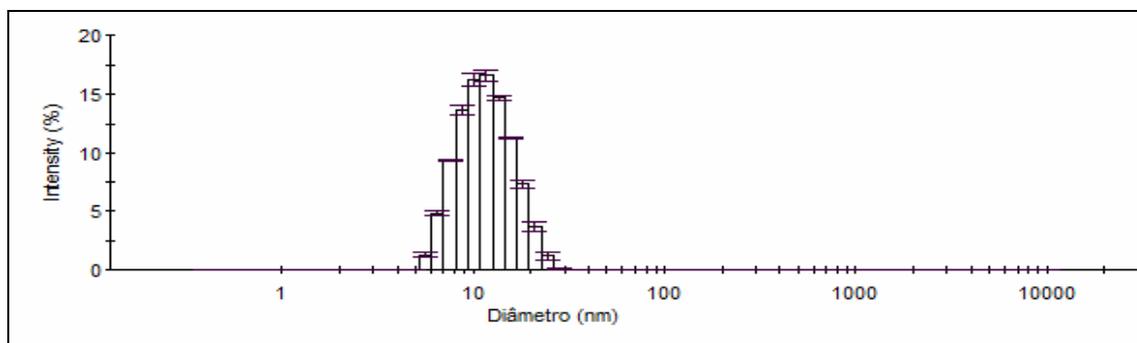


Figura 16. Valores médios e desvios padrões da distribuição de tamanhos da fase dispersa em função do % intensidade da nanoemulsão Solbrax/água, estabilizada com 10% m/m de tensoativo Unitol L70, produzida em HAP na pressão de 15000 psi e em 3 ciclos de operação, após 108 dias de preparo

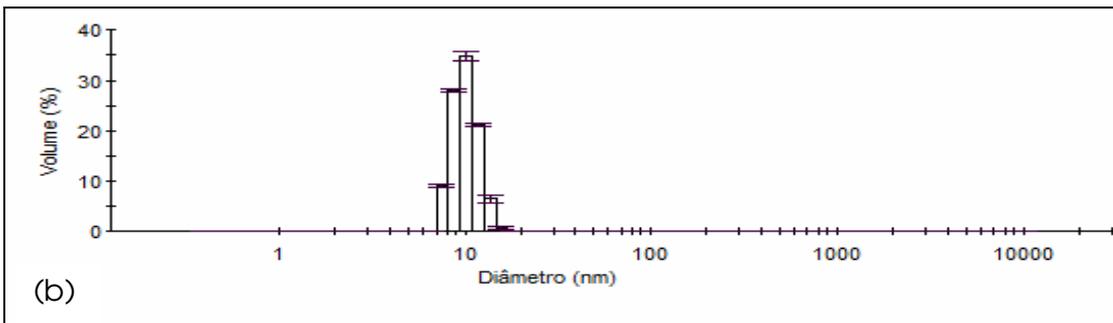
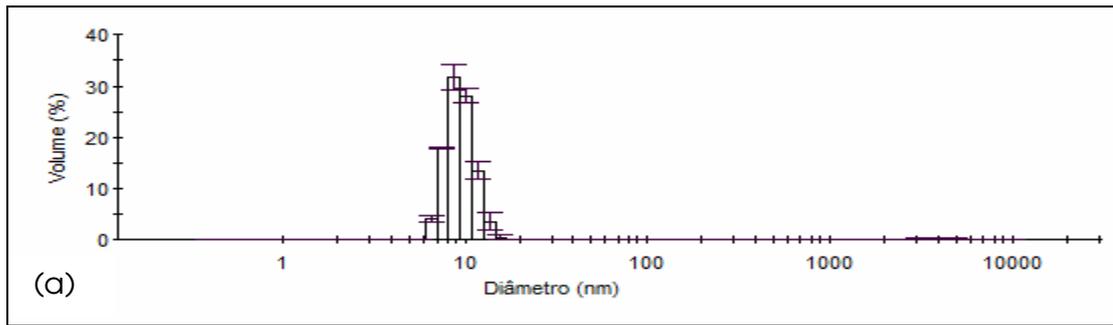


Figura 17. Valores médios e desvios padrões da distribuição de tamanhos da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água, estabilizada com 12%*m/m* de tensoativo Unitol L70, produzida em HAP na pressão de 10000 psi e nos ciclos: a) 2 e b) 3

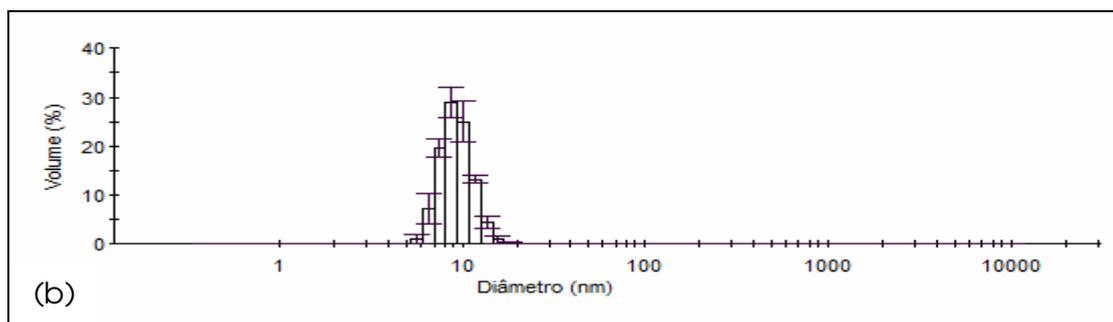
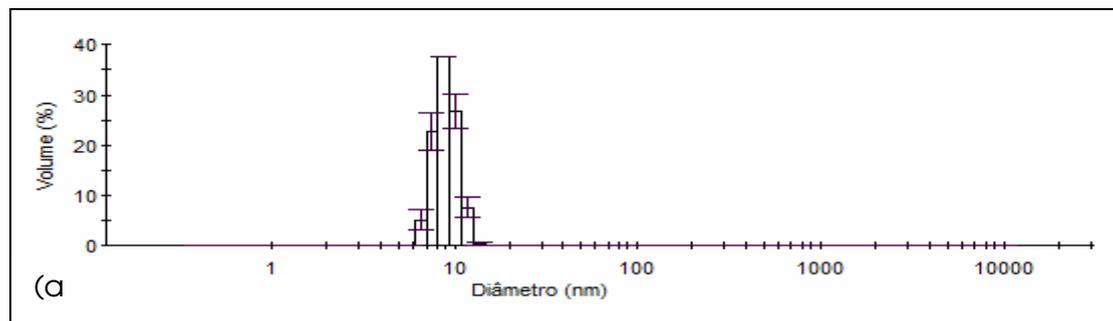


Figura 18. Valores médios e desvios padrões da distribuição de tamanhos da fase dispersa da nanoemulsão Solbrax/água, estabilizada com 12%*m/m* de tensoativo Unitol L70, produzida em HAP na pressão de 15000 psi e nos ciclos: a) 2 e b) 3

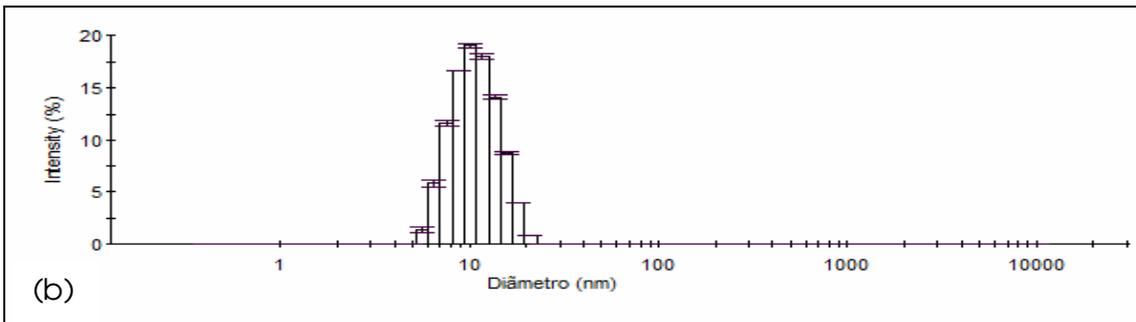
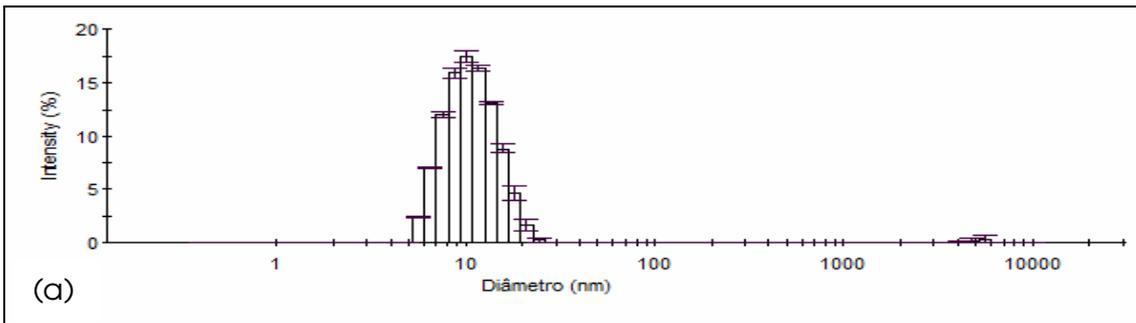


Figura19. Valores médios e desvios padrões da distribuição de tamanhos da fase dispersa em função do % intensidade da nanoemulsão Solbrax/água, produzida em HAP na pressão de 10000 psi e estabilizada com 12%*m/m* de tensoativo Unitol L70, após 108 dias de preparo: a) 2 ciclos e b) 3 ciclos de operação

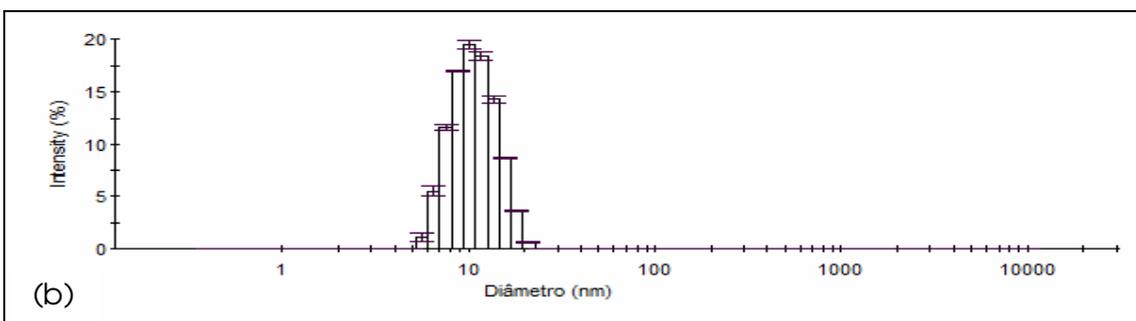
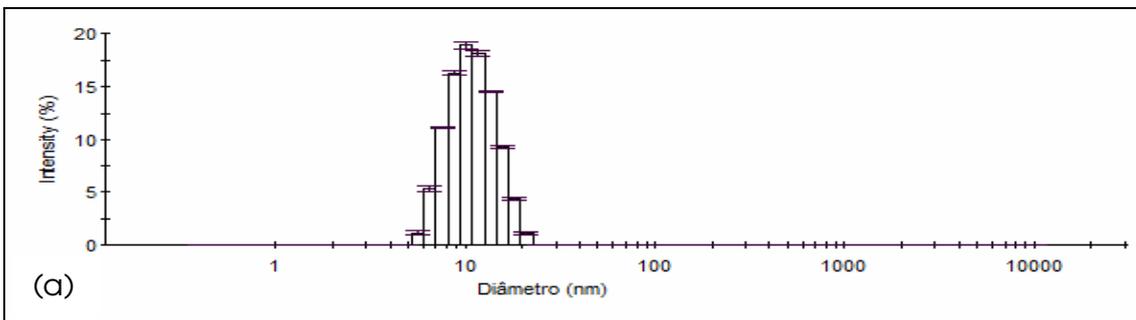


Figura 20. Valores médios e desvios padrões da distribuição de tamanhos da fase dispersa em função do % intensidade da nanoemulsão Solbrax/água, produzida em HAP na pressão de 15000 psi e estabilizada com 12%*m/m* de tensoativo Unitol L70, após 108 dias de preparo: a) 2 ciclos e b) 3 ciclos de operação

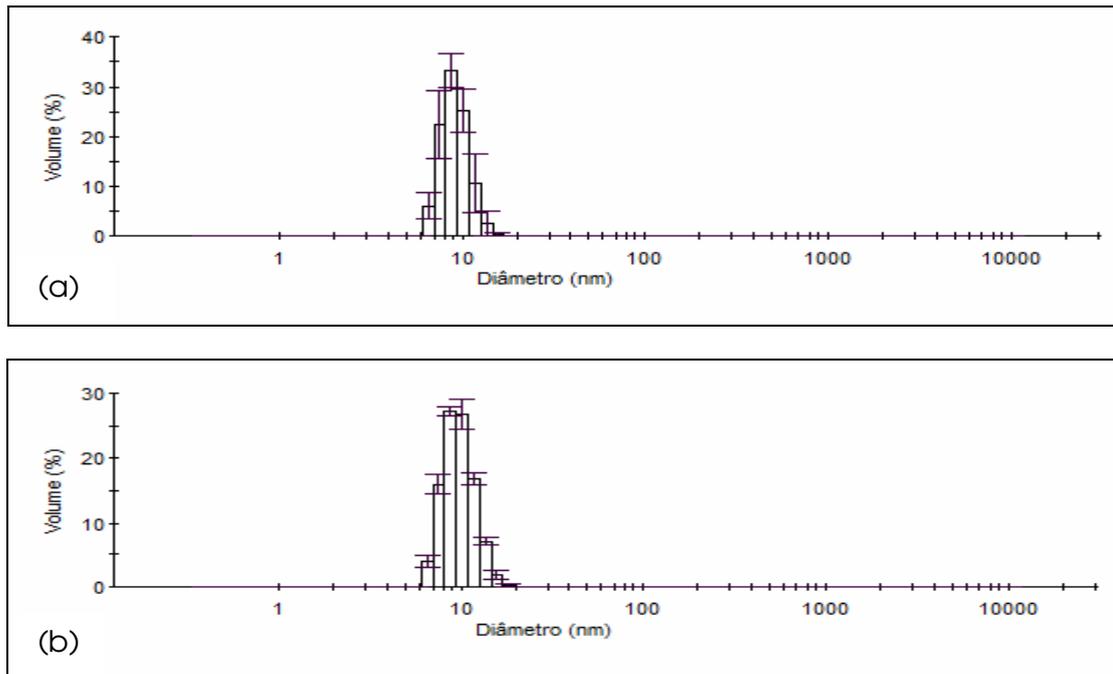


Figura 21. Valores médios e desvios padrões da distribuição de tamanhos da fase dispersa da nanoemulsão água/Solbrax(6%)/Unitlo L70(12%), produzida em HAP na pressão de 10000 psi e nos ciclos de operação: a) 2 e b) 3

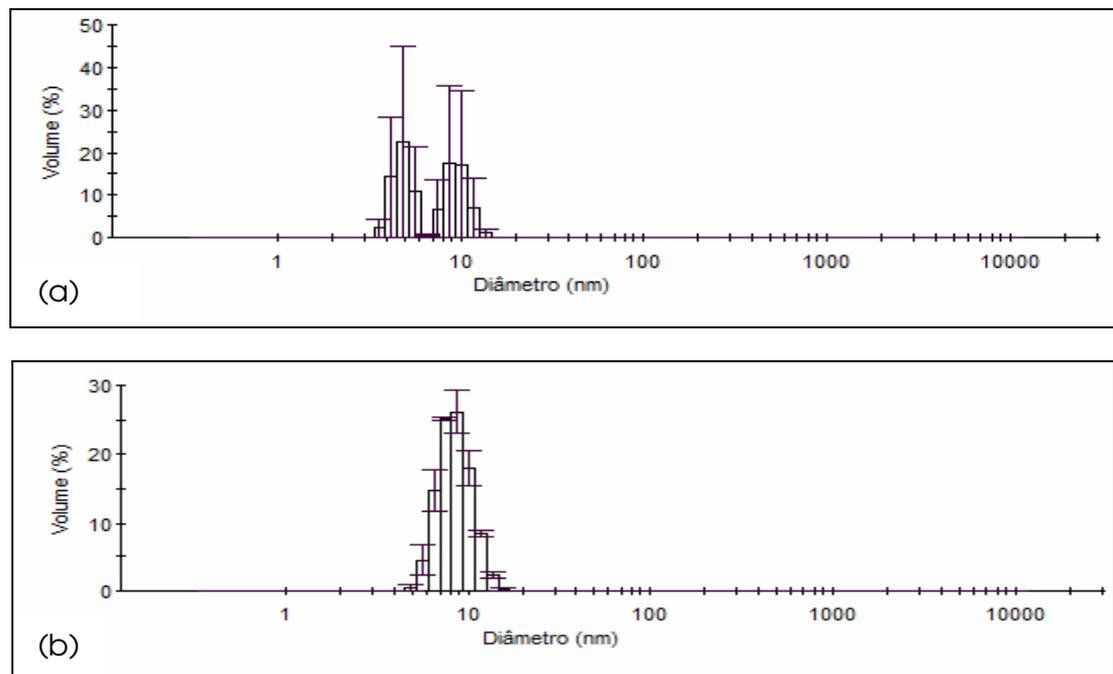


Figura 22. Valores médios e desvios padrões da distribuição de tamanhos da fase dispersa da nanoemulsão água/Solbrax(6%)/Unitlo L70(12%), produzida em HAP na pressão de 15000 psi e nos ciclos de operação: a) 2 e b) 3

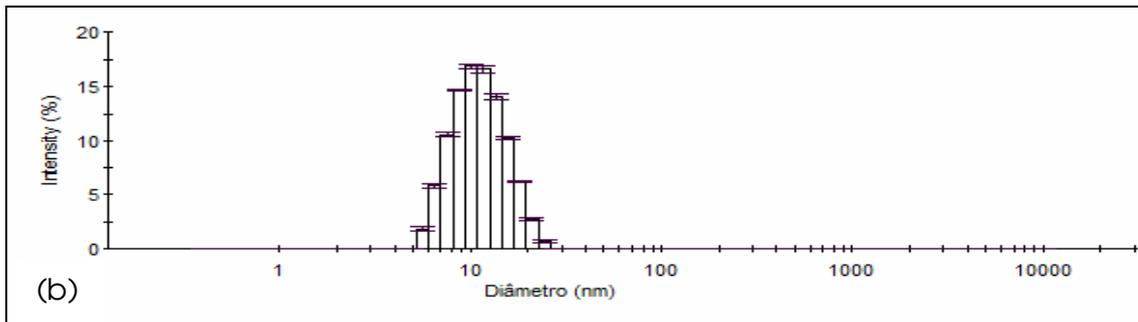
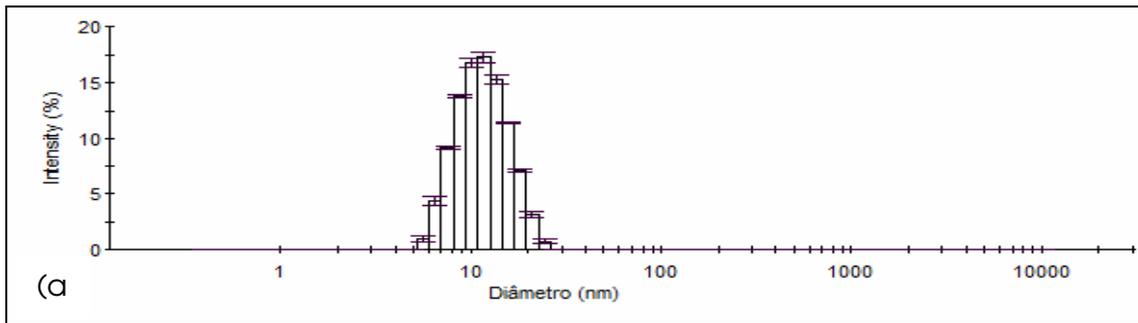


Figura 23. Valores médios e desvios padrões da distribuição de tamanhos da fase dispersa em função do % intensidade da nanoemulsão água/Solbrax (6%)/Unitol L70 (12%) produzida em HAP na pressão de 10000 psi, após 108 dias de preparo: a) 2 ciclos e b) 3 ciclos de operação

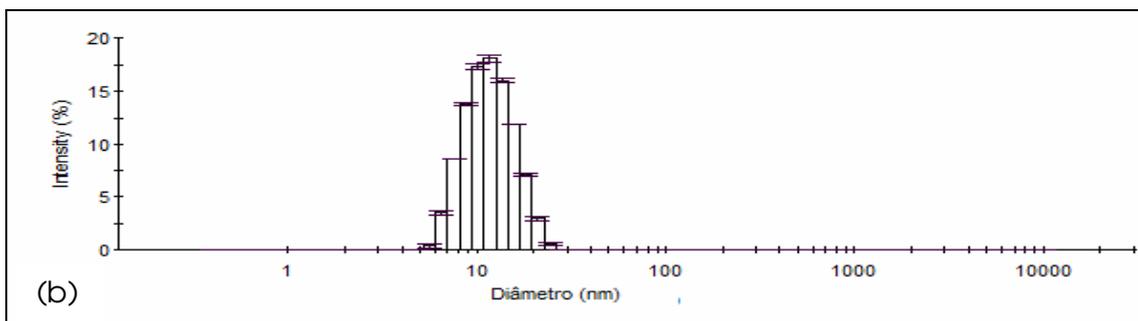
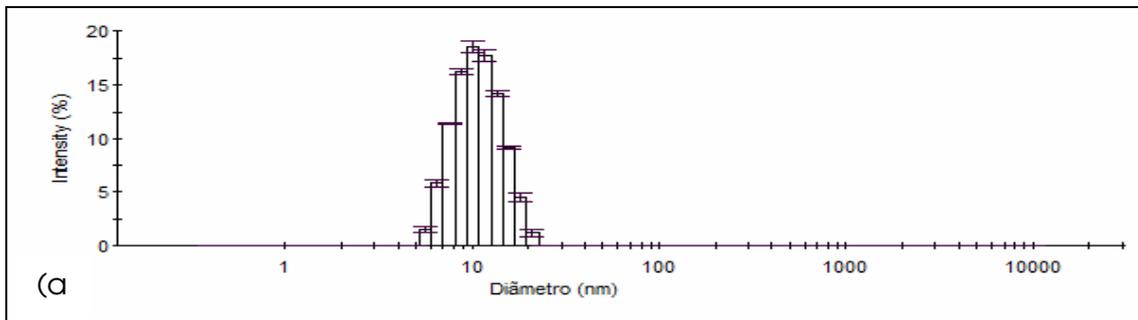


Figura 24. Valores médios e desvios padrões da distribuição de tamanhos da fase dispersa em função do % intensidade da nanoemulsão água/Solbrax (6%)/Unitol L70 (12%) produzida em HAP na pressão de 15000 psi, após 108 dias de preparo: a) 2 ciclos e b) 3 ciclos de operação

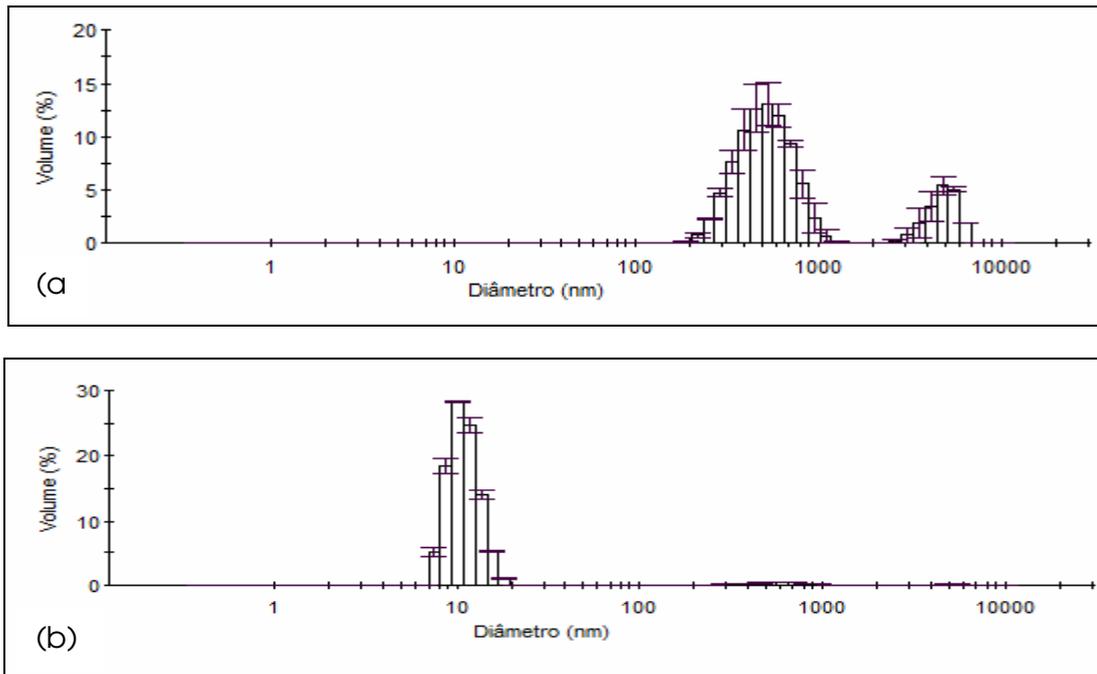


Figura 25. Valores médios e desvios padrões da distribuição de tamanhos da fase dispersa da nanoemulsão água/Solbrax(7%)/Unitlo L70(12%), produzida em HAP na pressão de 10000 psi e nos ciclos de operação: a) 2 e b) 3

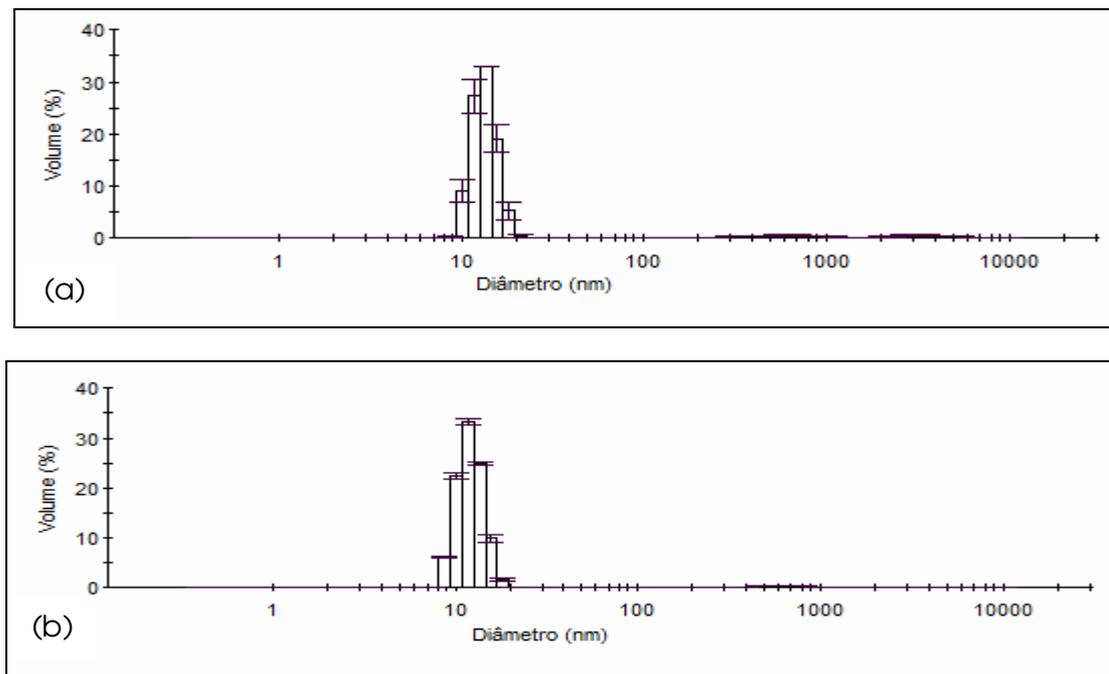


Figura 26. Valores médios e desvios padrões da distribuição de tamanhos da fase dispersa da nanoemulsão água/Solbrax(7%)/Unitlo L70(12%), produzida em HAP na pressão de 15000 psi e nos ciclos de operação: a) 2 e b) 3

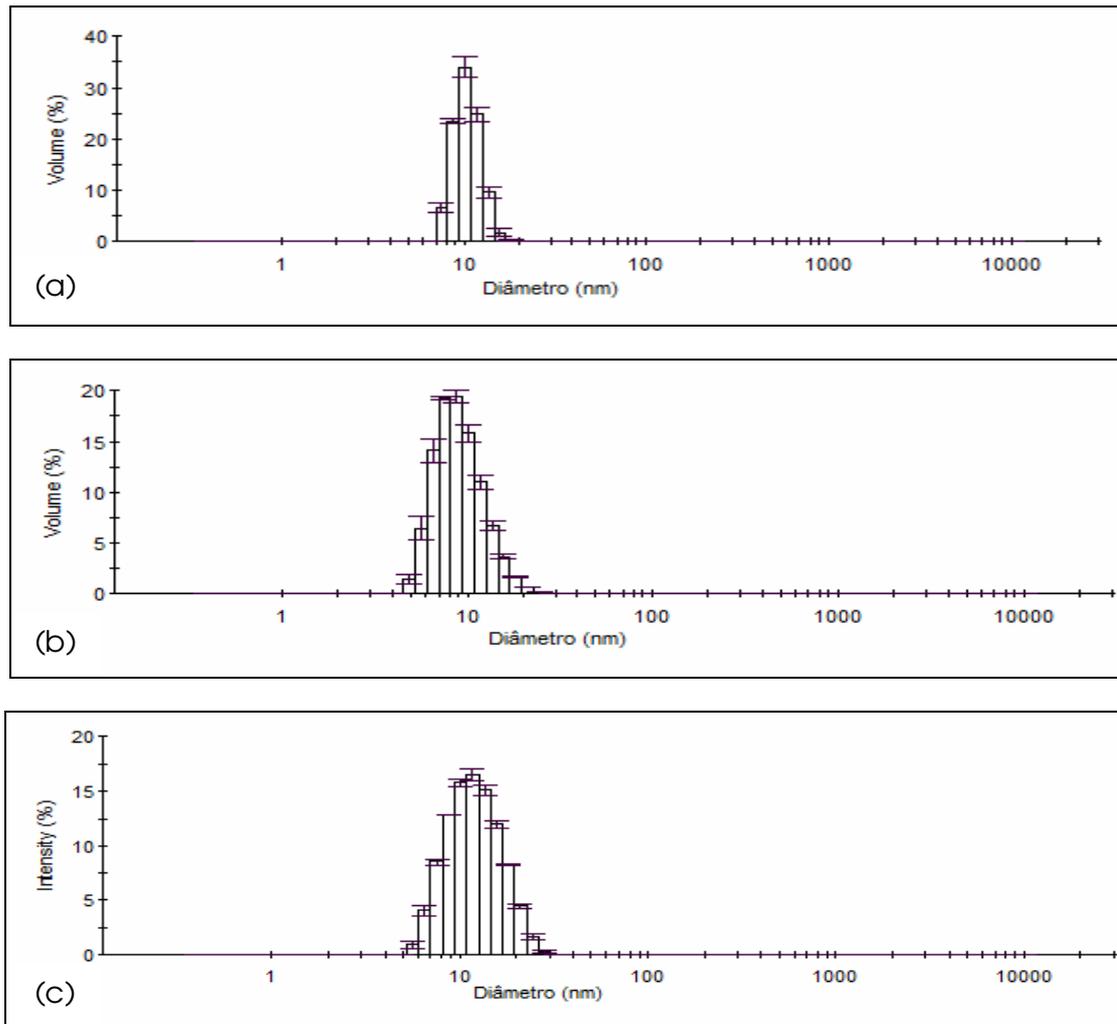


Figura 27. Valores médios e desvios padrões da distribuição de tamanhos da fase dispersa em função do % intensidade da nanoemulsão água/Solbrax (7%)/Unitol L70 (12%) produzida em HAP na pressão de 15000 psi em 3 ciclos de operação: a) 24 hs, b) 108 dias e c) 108 dias em função do %intensidade

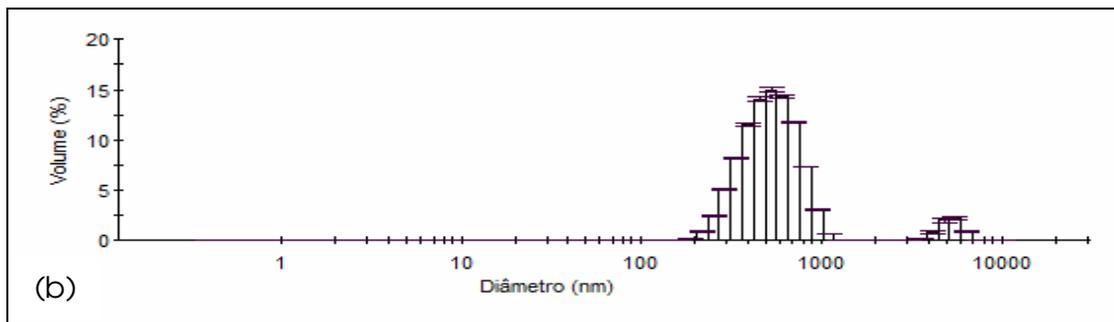
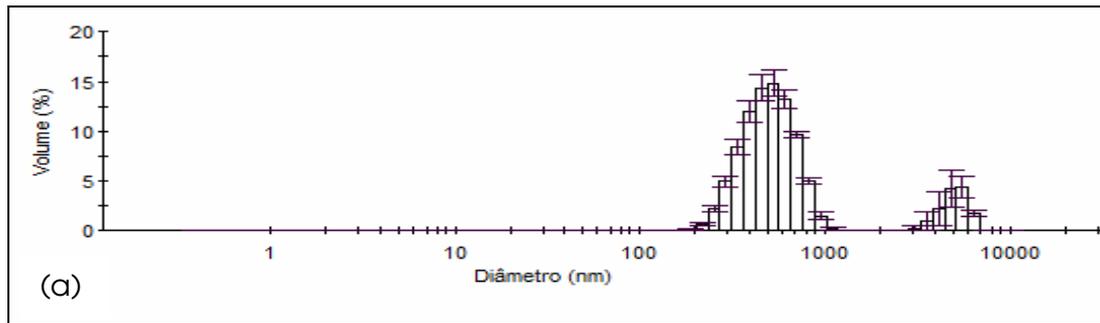


Figura 28. Valores médios e desvios padrões da distribuição de tamanhos da fase dispersa da nanoemulsão água/Solbrax(8%)/Unitlo L70(12%), produzida em HAP na pressão de 10000 psi e nos ciclos de operação: a) 2 e b) 3

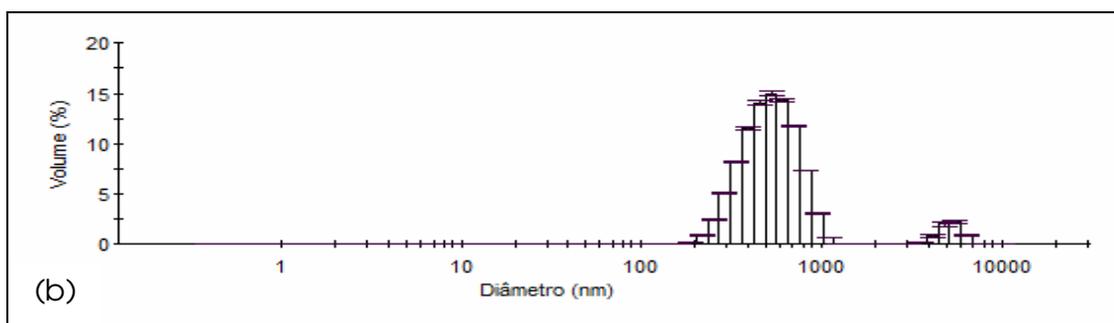
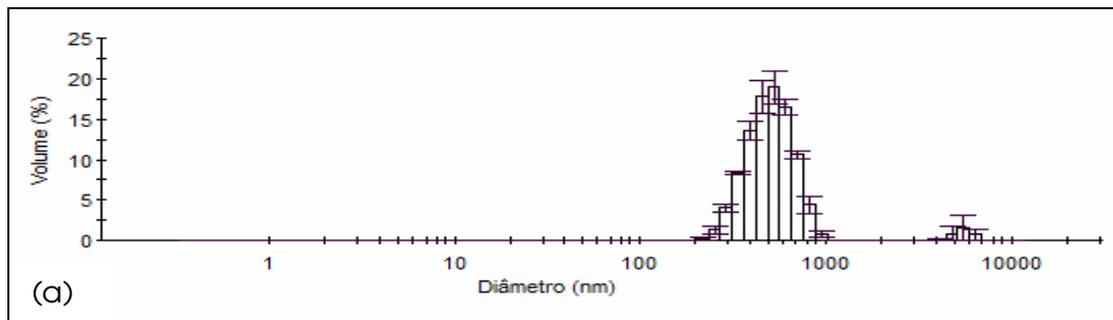


Figura 29. Valores médios e desvios padrões da distribuição de tamanhos da fase dispersa da nanoemulsão água/Solbrax(8%)/Unitlo L70(12%), produzida em HAP na pressão de 15000 psi e nos ciclos de operação: a) 2 e b) 3

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](#)