

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



João Paulo Terumoto Nagoya

**Estabilidade de Emulsões Água-em-Óleo em
Função do Tempo e Salinidade**

Projeto de Graduação

Projeto final apresentado ao Programa de Graduação em Engenharia Mecânica da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Paulo Roberto de Souza Mendes
Coorientadora: Angela Camila Pinto Duncke

Rio de Janeiro
Novembro de 2022

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por se fazer sempre presente e de forma tão intensa na minha vida.

A minha família que esteve sempre ao meu lado dando todo apoio e incentivo para eu nunca desistir.

Aos amigos fiéis que, de alguma forma puderam contribuir um pouco com a realização dessa conquista.

Aos meus orientadores Paulo Roberto de Souza Mendes e Angela Duncke por todos os ensinamentos, palavras de apoio, por toda ajuda a me manter no caminho durante momentos que eu mesmo duvidei da minha capacidade.

As amigadas que criei durante meus períodos na PUC-Rio.

A toda equipe do Departamento de Engenharia Mecânica.

Resumo

Nagoya, João Paulo T.; de Souza Mendes, Paulo Roberto; Duncke, Angela (orientadores). Estabilidade de emulsões água-em-óleo em função do tempo e salinidade. Rio de Janeiro, 2022. Projeto Final de Graduação - Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

As emulsões estão presentes nas mais diversas indústrias, desde a alimentícia, farmacêutica, cosmética e até na de petróleo. Estudá-las é importante pois suas características e aplicações são úteis para uma infinidade de processos.

Para a indústria de petróleo, por exemplo, as emulsões do tipo óleo-em-água (O/A) podem ser bastante úteis para reduzir a viscosidade de óleos pesados, facilitando seu transporte. Entretanto, emulsões do tipo água-em-óleo (A/O) podem ser vistas como um problema, pois elas podem aumentar a viscosidade do óleo, aumentar as chances de corrosão, etc., levando a um aumento de custos de transporte e processamento do óleo. Neste sentido, entender o processo de formação e os mecanismos de estabilização destas emulsões é muito importante.

Nesta dissertação, foram formuladas oito emulsões modelo do tipo A/O com o objetivo de compreender a estabilidade das emulsões de petróleo, usando sistemas menos complexos. Os estudos de formação e estabilidade das emulsões modelo foram avaliados em função do tempo e da presença de sais na fase aquosa. As emulsões foram estudadas por meio de diferentes metodologias, incluindo microscopia, distribuição do tamanho de gota, e análise de estabilidade.

Palavras-chave: Emulsão; Estabilidade; Salinidade; Tamanho de gota.

Abstract

Nagoya, João Paulo T.; de Souza Mendes, Paulo Roberto; Duncke, Angela (orientadores). Stability of water-in-oil emulsions in function of time and salinity. Rio de Janeiro, 2022. Final Project – Department of Mechanical Engineering, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Emulsions are present in the most diverse industries, from food, pharmaceutical, cosmetic and even crude oil. Studying them is important because their characteristics and applications are useful for different processes.

For the petroleum industry, for example, oil-in-water (O/W) emulsions can be very useful to reduce the viscosity of heavy crude oils, facilitating their transport. However, water-in-oil (W/O) emulsions can be seen as a problem, as they can increase the viscosity of the oil, increase the chances of corrosion, etc., leading to increased costs of transporting and processing the oil. In this sense, understanding the formation process and the stabilization mechanisms of these emulsions is very important.

In this work, eight model W/O emulsions were formulated with the objective of understanding the stability of crude oil emulsions, using less complex systems. Formation and stability studies of the model emulsions were evaluated as a function of time and the presence of salts in the aqueous phase. The emulsions were studied using different methodologies, including microscopy, droplet size distribution, and stability analysis

Keywords: Emulsion; Stability; Salinity; Droplet size.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Exemplos de emulsões simples, óleo-em-água (O/A) e água-em-óleo (A/O)	16
Figura 2.2: Exemplo de emulsões duplas, água-em-óleo-em-água (A/O/A) e óleo-em-água-em-óleo (O/A/O)	17
Figura 2.3: Classificação de emulsão em função do tamanho médio de gota	18
Figura 2.4: Representação do fenômeno de coalescência de gotas de óleo em água, até a separação total das fases	21
Figura 2.5: Representação de mecanismos de desestabilização	22
Figura 2.6: Representação de molécula de surfactante	23
Figura 2.7: Representação de molécula de surfactante aniônica	24
Figura 2.8: Representação de molécula de surfactante catiônico	25
Figura 2.9: Representação de molécula de surfactante anfótero	26
Figura 2.10: Representação de molécula de surfactante não-iônico	27
Figura 2.11: Moléculas de surfactante em transição na solução	29
Figura 2.12: Variação da tensão superficial versus o log da concentração de surfactante na solução	29
Figura 2.13: Formação de micelas no meio aquoso e oleoso a partir de moléculas livres de surfactantes na solução acima da CMC	30
Figura 2.14: Representação da estrutura das micelas	30
Figura 2.15: Representação da escala HLB	32
Figura 3.1: Estrutura molecular dos surfactantes a) Span80 e b) Tween80	36
Figura 3.2: Homogeneizador ULTRA-TURRAX (IKA)	37
Figura 3.3: Microscópio Eclipse LV100N Pol	38
Figura 3.4: Funcionamento Turbiscan	39
Figura 3.5: Resultado típico de Turbiscan	40
Figura 3.6: Explicação do funcionamento do Turbiscan. À esquerda o gráfico na vertical comparando em escala a altura das amostras à direita	40
Figura 3.7: Desestabilização cinética	41

Figura 4.1: Aspecto visual da emulsão recém preparada	42
Figura 4.2: Teste de solubilidade	43
Figura 4.3: Teste de molhabilidade em papel filtro	45
Figura 4.4: (a) Microscopia da emulsão AD-S. (b) Microscopia da emulsão AD-T. (c) Microscopia da emulsão SAL-S. (d) Microscopia da emulsão SAL-T	46
Figura 4.5: (a) Microscopia da emulsão AD-1S1T. (b) Microscopia da emulsão AD- 3S1T. (c) Microscopia da emulsão SAL-1S1T. (d) Microscopia da emulsão SAL-3S1T	47
Figura 4.6: Exemplo de imagem tratada pelo software ImageJ	48
Figura 4.7: Régua de calibração utilizada para imagens provenientes da lente 20x do microscópio	49

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Porcentagem mássica de cada componente	37
Tabela 4.1: Diâmetro médio de gotas	48
Tabela 4.2: Diâmetro mais frequente da DTG (μm) para cada emulsão.....	54
Tabela 4.3: Diâmetros mais frequentes e diâmetros médios de cada emulsão	55

Lista de Gráficos

Gráfico 4.1: Histograma da DTG da Emulsão AD-S	49
Gráfico 4.2: Histograma da DTG da Emulsão AD-T.....	50
Gráfico 4.3: Histograma da DTG da Emulsão SAL-S.....	50
Gráfico 4.4: Histograma da DTG da Emulsão SAL-T.....	51
Gráfico 4.5: Histograma da DTG da Emulsão AD-1S1T.....	51
Gráfico 4.6: Histograma da DTG da Emulsão AD-3S1T.....	52
Gráfico 4.7: Histograma da DTG da Emulsão SAL-1S1T.....	52
Gráfico 4.8: Histograma da DTG da Emulsão SAL-3S1T.....	53
Gráfico 4.9: Desestabilização cinética para mesma fase aquosa (AD).....	56
Gráfico 4.10: Desestabilização cinética para mesma fase aquosa (SAL).....	56
Gráfico 4.11: Desestabilização cinética para emulsões com apenas um surfactante em sua formulação.....	57
Gráfico 4.12: Desestabilização cinética para emulsões com mais de um surfactante em sua formulação.....	58
Gráfico 4.13: Desestabilização cinética com todas as emulsões analisadas.....	59

Sumário

1. INTRODUÇÃO	11
1.1. Motivação.....	13
1.1.1 Objetivo geral.....	13
1.1.1.1. Objetivos Específicos.....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1. Emulsões	15
2.1.1. Tipos de Emulsões	16
2.1.2. Tamanho de gotas	17
2.1.3. Densidade das Fases.....	18
2.1.4. Viscosidade	18
2.1.5. Salinidade	19
2.1.6. Estabilidade	20
2.2. Surfactantes.....	22
2.2.1. Tipos de surfactantes.....	24
2.2.1.1. Surfactantes Iônicos	24
2.2.1.1.1. Surfactantes aniônicos.....	24
2.2.1.1.2. Surfactantes catiônicos.....	25
2.2.1.1.3. Surfactantes anfóteros	26
2.2.1.2. Surfactantes não-iônicos	27
2.2.2 Concentração micelar crítica (CMC)	28
2.2.2.1. Tipos de micela	30
2.2.3. Regra de Bancroft e o Balanço Hidrofílico-Lipofílico (HLB)...	31
2.2.4. Diferença Hidrofílica-Lipofílica (HDL)	33

3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1. Materiais.....	35
3.2. Preparo das emulsões	36
3.3. Tamanho de gotas	38
3.4. Estabilidade das emulsões.....	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1. Caracterização das emulsões.....	42
4.1.1. Determinação quanto ao tipo de emulsão	43
4.1.1.1. Teste de solubilidade.....	43
4.1.1.2. Teste de molhabilidade	44
4.2. Microscopia e Tamanho de gotas.....	45
4.3. Diâmetro médio de gota	48
4.4. Distribuição de tamanho de gota (DTG).....	50
4.5. Análise da estabilidade.....	57
5. CONCLUSÃO	62
5.1. Trabalhos futuros	63
6. REFERÊNCIAS.....	64

1. INTRODUÇÃO

Emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis e macroscopicamente homogêneos, compostos, geralmente, por uma fase aquosa e outra oleosa, dispersas uma na outra e estabilizadas por surfactantes. São sistemas bastante comuns em diversas áreas, podendo ser facilmente encontradas nas indústrias alimentícia, farmacêutica, cosmética, e também na indústria do petróleo.

Na indústria de petróleo por exemplo, as emulsões podem estar presentes em diversos pontos do processo de produção. Emulsões do tipo óleo-em-água (O/A), por exemplo são bastante úteis para redução de viscosidade do fluido a ser escoado e para aumentar os fatores de recuperação do óleo. Emulsões do tipo água-em-óleo (A/O), por outro lado, podem ser indesejáveis, pois em muitos casos, sua alta estabilidade e dificuldade de quebra (separação das fases) podem atrapalhar o processamento do óleo, aumentar custos, causar corrosão, etc.

Sabemos que o petróleo é uma matriz extremamente complexa e que inúmeros são os fatores que podem afetar a estabilidade das emulsões, sejam elas A/O ou O/A. Além disso, a água presente nestes tipos emulsões geralmente contém sais, o que adiciona um fator de complexidade a mais. Neste sentido, a utilização de sistemas modelos simples é bastante útil para estudar e entender os principais mecanismos de estabilização das emulsões e prever ou sugerir o que pode acontecer com a estabilidade das emulsões em sistemas complexos.

Portanto, neste trabalho, emulsões modelos foram formuladas utilizando água, salmoura, óleo mineral e surfactantes Span 80 e Tween 80 em diferentes proporções. Os principais fenômenos de desestabilização foram avaliados em função do tempo.

A motivação, o objetivo geral e os objetivos específicos deste estudo

encontram-se no Capítulo 1. A revisão bibliográfica e toda fundamentação teórica pertinente encontram-se no Capítulo 2. No Capítulo 3 são apresentados os materiais e métodos utilizados para atingir os objetivos propostos. O Capítulo 4 contém os resultados e discussões acerca das formulações das emulsões, das análises da estabilidade e do efeito da salinidade. Finalmente, no Capítulo 5, constam as conclusões e recomendações de trabalhos futuros.

1.1. MOTIVAÇÃO

Apesar da importância da mudança da matriz energética para fontes renováveis, o aumento da demanda por energia mantém necessária a utilização de combustíveis fósseis, como petróleo. Neste sentido, entender os processos de estabilização e desestabilização das emulsões presentes durante a produção do óleo, bem como os fenômenos interfaciais relacionados à estas emulsões, pode ser bastante útil para prever o comportamento das emulsões no campo, melhorar os fatores de recuperação do óleo, reduzir custos operacionais e melhorar a eficiência de todo o processo de produção em geral.

1.1.1 OBJETIVO GERAL

Compreender os fenômenos de estabilização e desestabilização de emulsões na presença e na ausência de sais ao longo do tempo.

1.1.1.1. Objetivos Específicos

- Formular emulsões modelo utilizando água, salmoura, óleo mineral e surfactantes Span 80 e Tween 80 com diferentes proporções.
- Avaliar a estabilidade das emulsões em função do tempo.
- Avaliar o efeito do tipo de surfactante na estabilidade das emulsões.
- Avaliar o efeito da presença de sais na estabilidade das emulsões.

- Relacionar os fenômenos de desestabilização observados, o tipo de surfactante e o efeito do sal com a estabilidade das emulsões.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. EMULSÕES

Emulsões são sistemas macroscopicamente homogêneos, compostos por duas ou mais fases (líquidas) imiscíveis ou parcialmente miscíveis entre si (água e óleo, por exemplo), onde uma fase está dispersa na outra (SHAW, 1992; EVANS, 1999; DALVIN, 2002).

De modo geral, denomina-se:

- Fase dispersa: os fragmentos de uma fase dispersos em outra;
- Fase contínua: aquela onde os fragmentos de outra fase estão dispersos;
- Surfactantes: moléculas anfifílicas, que possuem afinidade por ambas fases.

Nas emulsões, os fragmentos da fase dispersa se mantêm na fase contínua na forma gotas de tamanhos da ordem de 0,1 μm a 10 μm (GAO et al., 2010).

Por serem sistemas termodinamicamente instáveis, isto é, sistemas que não se formam espontaneamente, é necessário fornecer algum tipo de energia externa para sua formação. Em geral, essa energia é proveniente de agitação mecânica (SJÖBLOM et al., 2003).

A estabilidade de uma emulsão é dada a partir do tempo necessário para o início visual de separação de fases, o que pode levar de alguns minutos a muitos anos (DALVIN, 2012) e depender de diversos fatores.

Por possuir tal comportamento, é possível observar diferentes fenômenos de desestabilização associados à separação de fases ao longo do tempo.

Esses fenômenos podem acontecer simultaneamente ou de maneira individual, e sua ocorrência depende tanto de fatores externos (uso de surfactantes, por exemplo) quanto de fatores adversos das propriedades

do sistema (ROSEN, 2012), tais quais pode-se citar:

- A interação das forças interfaciais entre as fases;
- As propriedades viscosas de cada fase;
- A diferença de densidade entre as fases;
- A distribuição do tamanho de gotas da fase dispersa (DTG).

2.1.1. Tipos de Emulsões

Dentre os tipos de emulsão, as simples são aquelas que são facilmente reconhecidas, dependendo de qual líquido constitui sua fase contínua (SALAGER, 2000), como mostrado na Figura 2.1 abaixo:

- Óleo-em-água (O/A): apresentam gotas de óleo dispersas em água;
- Água-em-óleo (A/O): apresentam gotas de água dispersas em óleo.

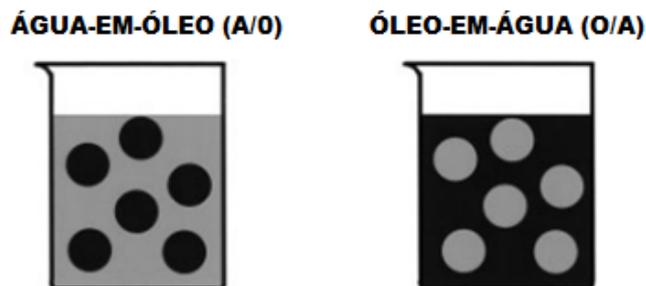


Figura 2.1: Exemplos de emulsões simples, óleo-em-água (O/A) e água-em-óleo (A/O) (adaptado de SCHRAMM (2005)).

Porém, situações práticas nem sempre são simples e pode acontecer de se encontrar emulsões denominadas duplas, múltiplas ou multifásicas (SALAGER, 2000), como mostradas na Figura 2.2:

- Óleo-em-água-em-óleo (O/A/O): apresentam gotículas de água no interior de gotas de óleo dispersas em água;
- Água-em-óleo-em-água (A/O/A): apresentam gotículas de óleo no interior de gotas de água dispersas em óleo.

ÁGUA-EM-ÓLEO-EM-ÁGUA (A/O/A) ÓLEO-EM-ÁGUA-EM-ÓLEO (O/A/O)

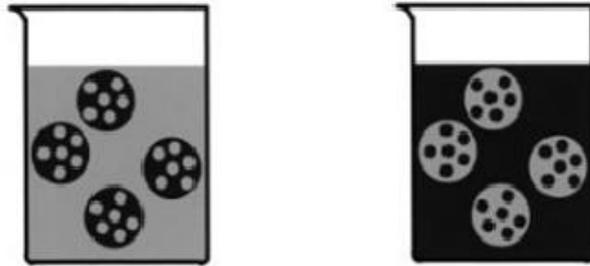


Figura 2.2: Exemplo de emulsões duplas, água-em-óleo-em-água (A/O/A) e óleo-em-água-em-óleo (O/A/O) (*adaptado de* SCHRAMM (2005)).

As gotas de emulsão múltipla podem ser bem grandes (dezenas de μm) e podem conter muitas dezenas de gotículas da última fase interna (SALAGER, 2000; SCHRAMM, 2005).

2.1.2. Tamanho de gotas

Uma vez que a emulsificação é geralmente um processo de agitação aleatório no qual a quebra e a etapas de coalescência estão em equilíbrio dinâmico, a emulsão resultante é um sistema onde pequenas e grandes gotas coexistem. O resultado desse equilíbrio depende de um grande número de fatores que podem influenciar tanto a viscosidade quanto a estabilidade da emulsão (SALAGER, 2000).

De forma geral, tem-se que quanto menor o tamanho das gotas, maior a tendência de se formar uma emulsão estável (SALAGER, 2000; KOKAL, 2002).

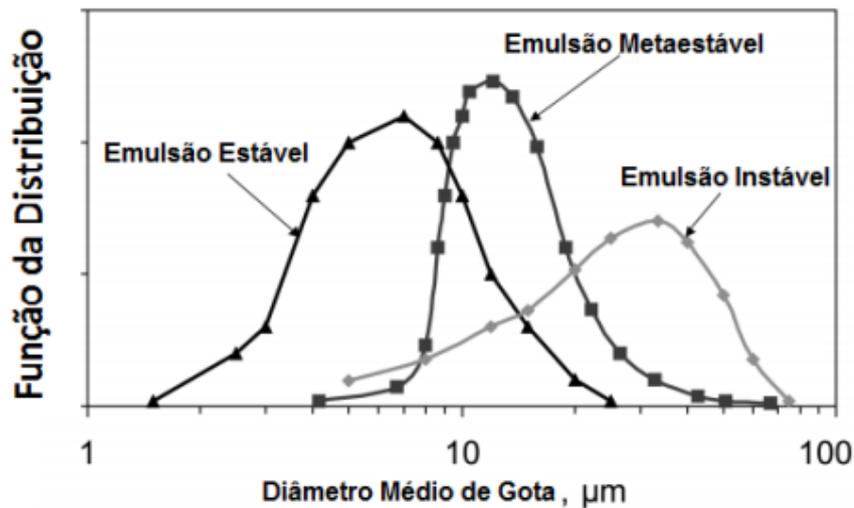


Figura 2.3: Classificação de emulsão em função do tamanho médio de gota (*adaptado de KOKAL (2002)*).

2.1.3. Densidade das Fases

A relação entre as densidades das fases que compõem uma emulsão é importante para sua estabilidade. Caso uma fase seja mais ou menos densa que a outra, os resultados desse desbalanceamento podem estimular a separação ou não do sistema (DALTIM, 2012) a partir de fenômenos de desestabilização que serão vistos adiante.

2.1.4. Viscosidade

A viscosidade de uma emulsão (η_{em}) depende da viscosidade inicial da fase de contínua (η_0) e da fração volumétrica da fase dispersa (ϕ_{disp}):

$$\eta_{em} = \eta_0 \cdot f \quad (1)$$

Onde f é a contribuição de outros efeitos que não dependem da fase contínua e tende ao valor unitário quando ϕ_{disp} tende à zero.

Esta relação é válida em todos os tipos de sistemas, mesmo para aqueles que contém alta concentração de fase dispersa (SALAGER, 2000).

Uma vez estabelecidas as relações citadas anteriormente, é possível determinar a viscosidade relativa (η_r), que é a razão entre a viscosidade da emulsão (η_{em}) e a viscosidade inicial da fase de contínua (η_0):

$$\eta_r = \frac{\eta_{em}}{\eta_0} \rightarrow 1 \text{ se } \phi_{disp} \rightarrow 0 \quad (2)$$

Pode-se observar que a fração volumétrica de fase dispersa (ϕ_{disp}) é um importante fator para determinar a viscosidade relativa (η_r). Por isso, para o caso de uma emulsão onde há poucas gotas dispersas, elas não conseguem interagir entre si devido à distância. Logo a única interação das gotas é com o meio que as envolvem. Para esses casos, a contribuição da fase dispersa na variação da viscosidade relativa da emulsão pode ser descrita pela equação de Einstein (SALAGER, 2000).

$$\eta_r = \eta_0(1 + 2.5 \phi_{disp}) \quad (3)$$

Tal equação é válida apenas para $\phi_{disp} < 0,01$, ou seja, para emulsões bem diluídas e para o caso de as gotas serem consideradas esferas rígidas (indeformáveis). Assim, à medida que ϕ_{disp} aumenta, temos um aumento da viscosidade relativa (SALAGER, 2000).

Outro fator que tem influência na viscosidade é a distribuição de tamanhos de gota da fase dispersa, pois sistemas que contém gotas pequenas apresentam uma área superficial maior por unidade de volume. Assim, pode-se dizer que há um aumento da viscosidade associado à queda dos tamanhos de gota (SALAGER, 2000).

2.1.5. Salinidade

Para um mesmo teor de água, as emulsões que contém sais solúveis na fase aquosa geralmente apresentam menores ocorrências de

fenômenos de coalescência do que as produzidas somente com água deionizada. Esse fenômeno ocorre, pois, a adsorção dos sais na interface água/óleo a torna mais rígida. Tal rigidez impede a deformação das gotas de fase dispersa e causa a redução das forças coesivas entre elas, dificultando as gotas de coalescerem. Além disso, emulsões que apresentaram sais solúveis na fase aquosa também apresentaram menor tamanho de gota, o que favorece a estabilidade da emulsão (PERLES et al., 2012).

2.1.6. Estabilidade

Como sabemos, água e óleo não se misturam de maneira estável naturalmente. O que observamos ao misturar água e óleo num recipiente é que, quando gotículas de óleo em água se encontram, ocorre um fenômeno chamado coalescência destas gotas em uma gotícula maior (Figura 2.4). Essa gotícula maior tem a interface de contato com a água muito menor que a soma das interfaces das duas gotículas originais. Dessa forma, menos moléculas de água estarão localizadas na interface, onde estariam sofrendo tensões, e voltam para interior do líquido, onde são mais estáveis.

Conforme várias gotículas de óleo se agrupam, a área interfacial total diminui ainda mais, gerando gotas cada vez maiores. Por causa do maior volume das gotas de óleo e da diferença de densidades entre o óleo e a água, a força de empuxo passa ser grande o suficiente para que essas gotas maiores subam por meio da água, concentrando-se na parte superior da mistura. À medida que esse processo ocorre, mais e maiores gotas de óleo se juntam, até que ambas fases se separem totalmente.

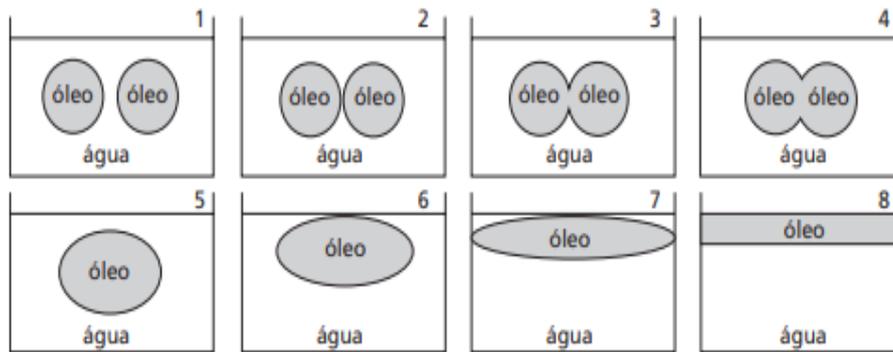


Figura 2.4: Representação do fenômeno de coalescência de gotas de óleo em água, até a separação total das fases (*adaptado de DALTIN (2012)*).

Entretanto, se nesta mesma situação de mistura entre água e óleo, houver a adição de um surfactante (ou tensoativo), a mistura tende a se estabilizar, pois essa molécula interage tanto com a água quanto com óleo. Porém, devido à complexidade de cada sistema, o surfactante sozinho pode não ser suficiente para estabilizar a emulsão. Com isso, é possível observar mecanismos associados à instabilidade de uma emulsão (GOODWIN, 2004).

Dentre esses mecanismos, podemos citar:

- Cremação;
- Floculação;
- Sedimentação;
- Coalescência;

Os processos de cremação e sedimentação são resultados da diferença de densidade entre as fases e a ação da gravidade. Caso as gotículas tiverem densidade menor do que a fase contínua, elas tendem a se deslocar para cima, ocasionando o fenômeno denominado cremação. Por outro lado, caso a densidade das gotículas for maior que a da fase contínua, elas tendem a se deslocar para baixo, ocasionando o fenômeno conhecido como sedimentação (McCLEMENTS, 2005).

Além disso, pode-se destacar que o processo de cremação ocorre normalmente em emulsões tipo O/A, enquanto o processo de sedimentação é mais propenso a acontecer em emulsões tipo A/O (ADAMS et al., 2007).

No processo de floculação, as gotículas de emulsão estão em um estado mínimo energia, onde estas se encontram bastante próximas umas das outras, porém ainda mantêm sua estrutura. Vale ressaltar que tanto para os processos citados anteriormente quanto o processo de floculação são reversíveis, ou seja, o estado original pode ser restabelecido por meio de forças de cisalhamento (GOODWIN, 2004).

No entanto, o processo de coalescência (Figura 2.5) não é reversível como os anteriores. Já que o fenômeno ocorre quando há um rompimento do filme que separa as gotículas umas das outras e da fase contínua. Isso ocorre quando a força interfacial é maior que as forças motrizes que mantêm o filme intacto (TADROS, 2013).

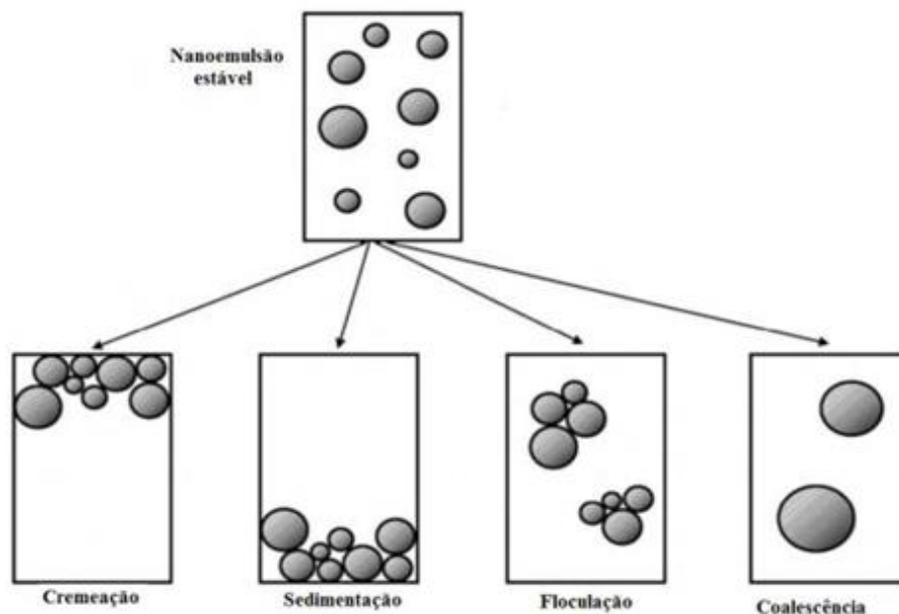


Figura 2.5: Representação de mecanismos de desestabilização (*adaptado de* (McCLEMENTS (2005))).

2.2. SURFACTANTES

Surfactantes são moléculas que têm a capacidade de adsorver nas interfaces entre duas fases (por exemplo, gás-líquido, líquido-líquido ou

líquido-sólido), diminuindo a tensão interfacial e estabilizando a interface (EUSTON, 2017).

Essas moléculas possuem uma região hidrofílica (polar) e uma região hidrofóbica (apolar). A “cabeça” é a parte hidrofílica da molécula e possui afinidade com a fase aquosa, enquanto a “cauda” é a parte hidrofóbica da molécula e possui nada ou quase nada de afinidade com a fase aquosa (Figura 2.6).

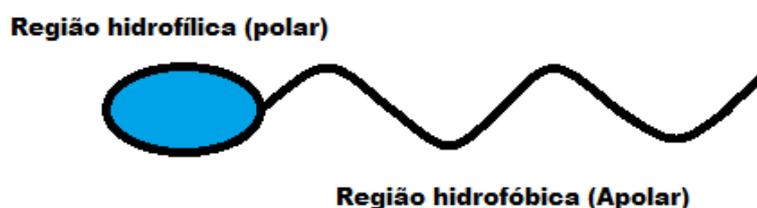


Figura 2.6: Representação de molécula de surfactante.

Por conta dessa natureza anfifílica, as moléculas de surfactante se adsorvem na interface das fases imiscíveis do sistema (água/óleo) e se organizam de tal forma que a região hidrofílica (polar) fica exposta à fase aquosa, enquanto a região hidrofóbica (apolar) é exposta à fase oleosa (LINDMAN et al., 2002).

Os surfactantes também são conhecidos como tensoativos, pois suas características anfifílicas fazem com que as fases imiscíveis (polar e apolar) do sistema interajam na interface. A partir dessa interação, ocorre um desequilíbrio entre forças coesivas (responsáveis pela resistência dos líquidos à separação) e forças adesivas (responsáveis pelas interações atrativas entre moléculas distintas causadas por forças eletrostáticas ou mecânicas) na interface que diminuem drasticamente a tensão superficial (BIOLINSIENTIFIC, 2020).

2.2.1. Tipos de surfactantes

Os surfactantes podem ser divididos em diferentes categorias principais, a partir da carga de sua região hidrofílica, sendo eles: iônicos, não-iônicos e anfóteros (HOLMBERG et al., 2002).

2.2.1.1. Surfactantes Iônicos

Os surfactantes iônicos são aqueles que apresentam cargas positivas ou negativas na sua região hidrofílica (polar). Suas características e funcionalidades variam, principalmente, de acordo com sua carga, assim como suas aplicações (HOLMBERG et al., 2002).

2.2.1.1.1. Surfactantes aniônicos

Os surfactantes aniônicos são aqueles que apresentam carga negativa na sua região hidrofílica (Figura 2.7).

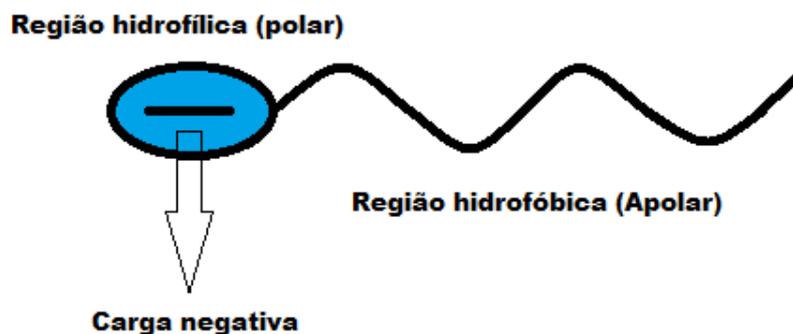


Figura 2.7: Representação de molécula de surfactante aniônica.

Por concentrar cargas negativas na sua região hidrofílica, o surfactante aniônico é altamente polar e de alta capacidade de atração de moléculas de água nessa região. Logo, esse tipo de surfactante é muito solúvel em água (HOLMBERG et al., 2002).

Dentre suas principais características podemos citar:

- Mais utilizada pela indústria em geral, pois nessa classe se encontram os surfactantes principais dos sabões, sabonetes, xampus e detergentes;
- Geralmente não são compatíveis com surfactantes catiônicos em virtude da neutralização de cargas;
- As características físico-químicas dos surfactantes aniônicos são fortemente influenciadas pela presença de eletrólitos em solução (sais solubilizados ou extremos de pH).

2.2.1.1.2. Surfactantes catiônicos

Os surfactantes catiônicos são aqueles que apresentam carga positiva em sua região hidrofílica (Figura 2.8).

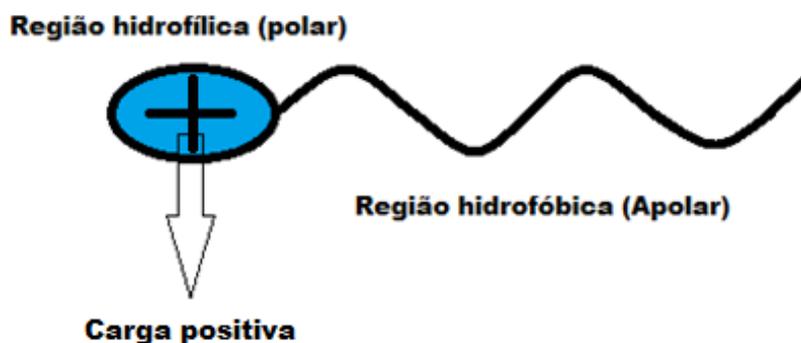


Figura 2.8: Representação de molécula de surfactante catiônico.

Os surfactantes catiônicos são, normalmente, menos solúveis em água que os tensoativos aniônicos. Essa diferença de solubilidade faz com que esses dois tipos de surfactantes sejam utilizados em aplicações diferentes (HOLMBERG et al., 2002).

Dentre suas principais características podemos citar:

- Amplamente utilizados como desinfetantes, agindo como agente bactericida;

- Geralmente os surfactantes catiônicos não são compatíveis com tensoativos aniônicos;
- Os surfactantes catiônicos apresentam as mais altas toxicidades aquáticas quando comparados com as outras classes de tensoativos;
- Assim como os surfactantes aniônicos, suas características físico-químicas dos surfactantes catiônicos são fortemente influenciadas pela presença de eletrólitos em solução (sais solubilizados ou extremos de pH);
- São os surfactantes que apresentam mais alta capacidade de aderirem às superfícies sólidas, mesmo após a retirada da solução do tensoativo, sendo utilizados como aditivos de lubrificantes, amaciantes e anticorrosivos.

2.2.1.1.3. Surfactantes anfóteros

Os surfactantes anfóteros são aqueles que possuem tanto uma carga positiva quanto outra negativa em sua região hidrofílica (Figura 2.9).

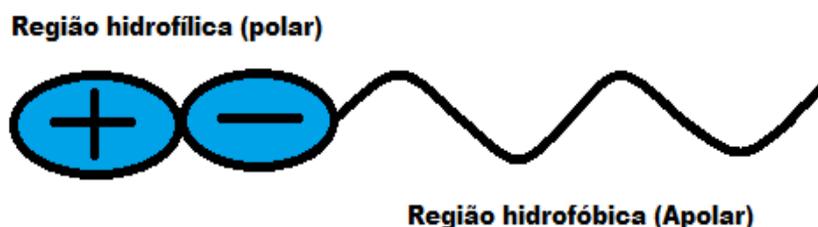


Figura 2.9: Representação de molécula de surfactante anfótero.

Por causa desse contraste de cargas, o pH do sistema se torna o principal responsável pela mudança de comportamento dessas substâncias (HOLMBERG et al., 2002).

Os surfactantes anfóteros se comportam como aniônicos em meio alcalino (pH alto), pois a alta concentração de hidroxilas neutraliza a carga

positiva. Semelhantemente, os surfactantes anfóteros se comportam como catiônicos em meio ácido (pH baixo) (GUERTECHIN, 2001).

Dentre suas principais características podemos citar:

- São a classe de tensoativos menos utilizada no mercado por causa do alto custo;
- São normalmente compatíveis com todas as outras classes de tensoativos;
- Suas propriedades variam de acordo com o pH da solução onde se encontram.

2.2.1.2. Surfactantes não-iônicos

Por último, os surfactantes não-iônicos são aqueles que não apresentam cargas na sua região hidrofílica (Figura 2.10).



Figura 2.10: Representação de molécula de surfactante não-iônico.

Enquanto nos surfactantes iônicos, as cargas responsáveis pela solubilidade em água estão concentradas em poucos átomos na região hidrofílica, nos surfactantes não-iônicos essas cargas estão dispersas por vários átomos espalhados por uma cadeia polimérica. Isso faz com que os surfactantes iônicos atraiam as moléculas de água com bastante força (carga intensa e concentrada) e os surfactantes não-iônicos as atraiam de uma forma muito menos intensa (HOLMBERG et al., 2002).

Além disso, os surfactantes não-iônicos, por não apresentarem cargas, normalmente não reagem com os tensoativos aniônicos ou catiônicos, podendo ser formulados com qualquer um deles.

Dentre suas principais características podemos citar:

- São a segunda classe de surfactantes mais utilizada no mercado;
- São normalmente compatíveis com todos os outros tipos de surfactantes;
- Contrariamente aos surfactantes iônicos, as propriedades físico-químicas dos surfactantes não-iônicos não são fortemente influenciadas pela presença eletrólitos;
- Possuem alto poder de redução da tensão superficial e interfacial, baixa irritabilidade à pele e olhos;
- Possuem pouco poder de limpeza e capacidade de fazer espuma;
- São significativamente sensíveis à temperatura.

2.2.2 Concentração micelar crítica (CMC)

Como visto anteriormente, os surfactantes têm a capacidade de diminuir a tensão superficial de uma solução.

À medida que a quantidade de moléculas surfactante numa solução aquosa aumenta, ocorre uma migração dessas moléculas da interface para a superfície. Isso acontece, pois, a interface possui uma área limitada onde as moléculas podem se estabilizar. Assim, ao aumentar a quantidade de surfactante na solução, as moléculas excedentes na interface migram para a superfície procurando se estabilizar (Figura 2.11) (DALVIN, 2012).

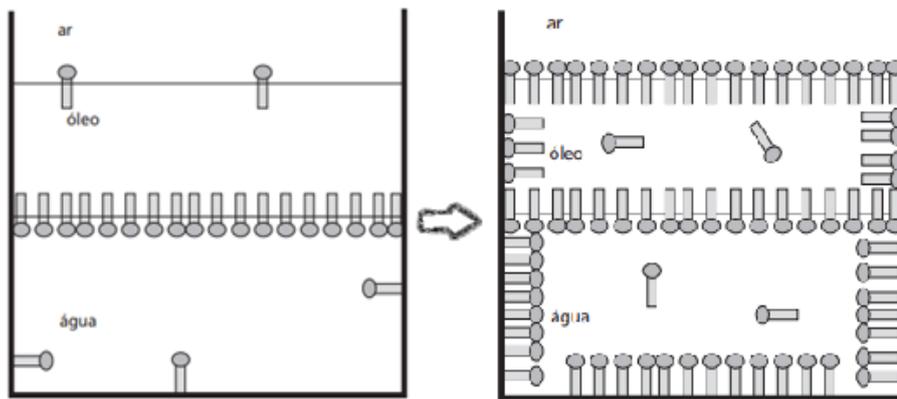


Figura 2.11: Moléculas de surfactante em transição na solução (*adaptado de DALTIM (2012)*).

Porém, caso a quantidade de surfactante continue a aumentar na solução, é natural imaginar que haverá uma maior concentração de moléculas de surfactantes livres no sistema. Nessas condições, ocorre a saturação das moléculas de surfactante diluídos na fase contínua. Essa saturação é denominada Concentração Micelar Crítica (CMC) (Figura 2.12) (RUCKENSTEIN, 1996).

Ao atingir a CMC, mesmo que se aumente a concentração de surfactante novamente, a tensão superficial não sofre mais redução.

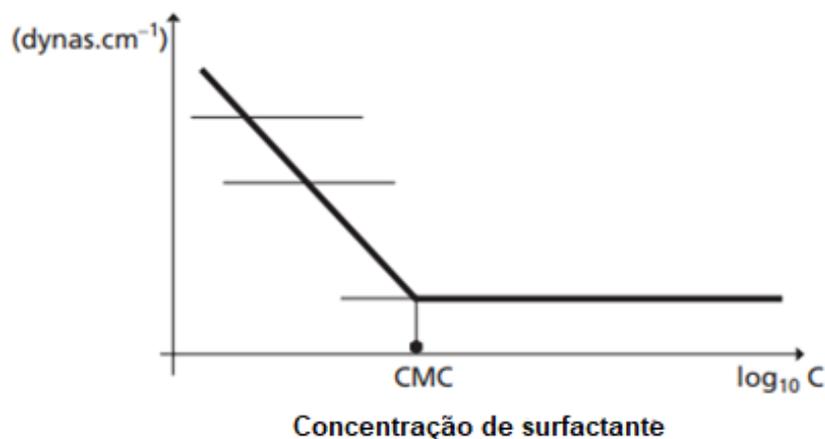


Figura 2.12: Variação da tensão superficial *versus* o log da concentração de surfactante na solução (*adaptado de DALTIM (2012)*).

Além disso, é a partir desse ponto que as moléculas de surfactantes livres na solução tendem a se organizarem em estruturas chamadas micelas (Figura 2.13) (RUCKENSTEIN, 1996).

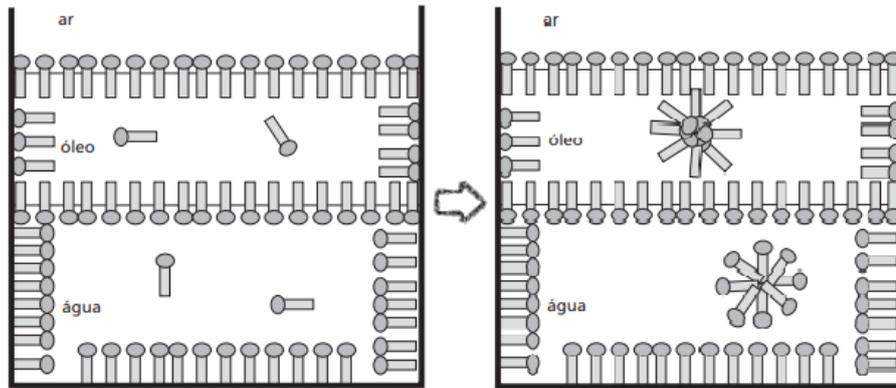


Figura 2.13: Formação de micelas no meio aquoso e oleoso a partir de moléculas livres de surfactantes na solução acima da CMC (*adaptado de* (DALVIN, 2012)).

2.2.2.1. Tipos de micela

As micelas podem ter configurações distintas dependendo do caso. No entanto, a configuração mais comum é a esférica, na qual as moléculas de surfactante se agregam numa estrutura semelhante a uma esfera (Figura 2.14).

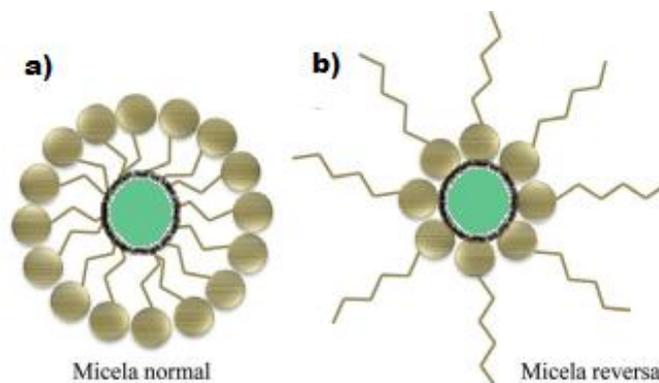


Figura 2.14: Representação da estrutura das micelas: a) micela normal e b) micela reversa. (*adaptado de* ENADE (2011)).

À esquerda (Figura 2.14(a)), observa-se uma micela normal, na qual as cabeças hidrofílicas (polares) são voltadas para fora (fase aquosa), enquanto as caudas hidrofóbicas (apolares) estão voltadas para a região interna da micela. Normalmente tal estrutura é formada na presença de um surfactante com afinidade pelo meio aquoso (SALAGER, 2000).

Por outro lado, à direita (Figura 2.14(b)), observa-se uma micela reversa, na qual as caudas hidrofóbicas (apolares) estão voltadas para fora (fase oleosa), enquanto as cabeças hidrofílicas (polares) estão voltadas para a região interna da micela. Normalmente formada na presença de um surfactante que tem afinidade pelo meio oleoso (SALAGER, 2000).

2.2.3. Regra de Bancroft e o Balanço Hidrofílico-Lipofílico (HLB)

A chamada regra de Bancroft é uma regra qualitativa que determina o tipo de emulsão formada de acordo com a fase onde o surfactante é preferencialmente solúvel. Segundo a regra, a fase onde o surfactante é solúvel será a fase contínua. Ou seja, para emulsões onde o surfactante for solúvel na fase aquosa, serão formadas emulsões do tipo O/A e emulsões onde o surfactante for solúvel na fase oleosa serão do tipo A/O.

Dessa forma, a seleção correta do surfactante e a fase onde solubilizá-lo são essenciais para a formação de uma emulsão (LINDMAN et al., 2002).

Além da regra de Bancroft, outro importante fator para a síntese de emulsões é o chamado Balanço Hidrofílico-Lipofílico (HLB). O HLB é um valor aproximado baseado numa escala adimensional empírica, que varia de 0 a 20 (Figura 2.15), e visa quantificar o balanço entre tamanho e força dos grupos hidrofílicos e lipofílicos de uma mesma molécula de surfactante (TADROS, 2009).

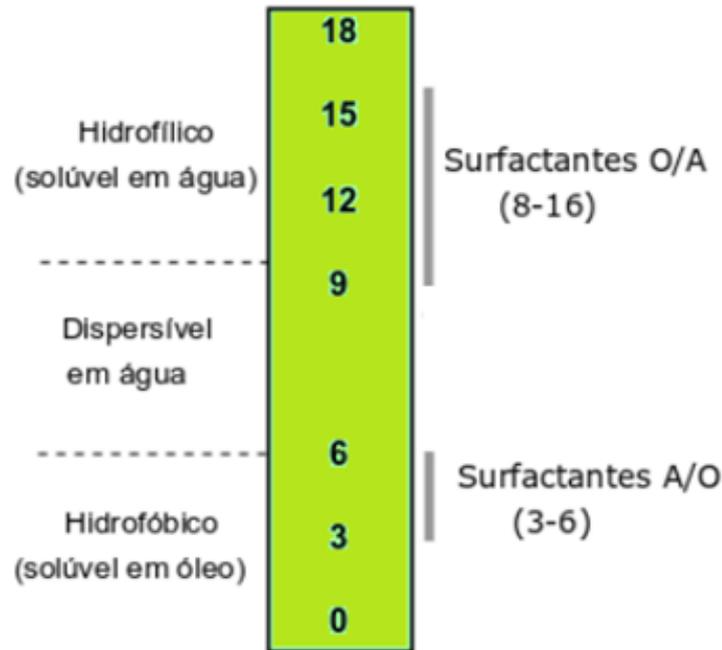


Figura 2.15: Representação da escala HLB.

Segundo a escala, para formular uma emulsão A/O, o surfactante precisa ter um HLB na faixa de 3-6. Da mesma forma, para formular uma emulsão O/A o surfactante precisa ter um HLB na faixa de 8-18 (LINDMAN et al, 2002).

Empiricamente foi determinado que uma combinação de surfactantes, um com HLB mais elevado e outro com HLB mais baixo, estabilizam melhor a emulsão do que uma emulsão formulada apenas com um surfactante.

O aspecto positivo dessa abordagem de formulação é que, ao utilizar surfactantes com HLB distintos, o sistema tenha em seu interior tanto moléculas de surfactantes com afinidade pela água quanto pelo óleo. Isso pode facilitar a estabilização das novas interfaces formadas sob qualquer perspectiva. Assim, a mistura de um emulsificante de alto HLB com um emulsificante de baixo HLB é bastante usado na formulação de emulsões (LINDMAN et al, 2000).

Para misturas de surfactantes, o HLB final da mistura é dado pela Equação 4:

$$HLB_{mistura} = x_1.HLB_1 + x_2.HLB_2 \quad (4)$$

Onde x_1 e x_2 são as frações volumétricas dos surfactantes 1 e 2, respectivamente utilizados na mistura (MYERS, 1999).

Além disso, é importante ressaltar que surfactantes não-iônicos são sensíveis a efeitos de temperatura. Logo, as faixas de HLB para essa classe de surfactante são válidas para temperatura ambiente. Outros fatores que podem modificar a formação de emulsões são: a concentração de eletrólitos na água, a polaridade do óleo, a proporção óleo/água, impurezas no óleo ou presença de outros aditivos (LINDMAN et al, 2000).

2.2.4. Diferença Hidrofílica-Lipofílica (HDL)

O conceito de HLB explicado anteriormente, apesar de muito difundido, deve ser utilizado com parcimônia. A formulação de uma emulsão é um balanço entre as propriedades do óleo, da fase aquosa (como salinidade), da temperatura e das propriedades do surfactante. Nesse sentido uma abordagem mais realista é a utilização da diferença hidrofílica-lipofílica (HLD), que é um conceito parecido, porém baseado no equilíbrio da emulsão em função de outros fatores além do surfactante (ABBOT, 2016).

$$HDL = SurfN^\circ + OilN^\circ + f(T) + f(S) \quad (5)$$

A Equação 5 acima basicamente diz que se tivermos algum número que caracterize o surfactante ($SurfN^\circ$), outro número que caracterize o óleo ($OilN^\circ$) e, funções f que descrevam temperatura (T) e salinidade (S), então podemos calcular o HLD. Para atingir um estado ideal os números de surfactante, óleo, função da temperatura e função da salinidade devem

somar zero. Ou seja, para atingir o equilíbrio, $HLD = 0$. Dessa forma, pode-se dizer que caso o HLD esteja em desequilíbrio, ou seja, maior ou menor que zero, haverá a formulação preferencial de um tipo de emulsão. A emulsão será do tipo A/O quando o $HLD > 0$ e será do tipo O/A quando $HLD < 0$ (ABBOT, 2016).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo contém a descrição das técnicas utilizadas para realizar os experimentos, assim como os materiais utilizados e a metodologia aplicada a cada uma delas.

Na primeira parte, encontra-se os materiais utilizados para a formulação das emulsões, que serão o objeto de estudo de toda a pesquisa.

A segunda parte consiste na descrição da caracterização destas emulsões através de testes de solubilidade, estabilidade e análise do tamanho de gotas.

3.1. Materiais

Para o preparo das emulsões foram utilizados os seguintes materiais:

- Água deionizada (AD) ($0,05 \mu\text{S}/\text{cm}$; $\text{pH } 6,2 \pm 0,1$);
- Solução salina (SAL) contendo 40 g/L de NaCl (Synth);
- Óleo mineral (Synth);
- Span 80 (S) e Tween 80 (T) (Sigma-Aldrich).

Tanto a água deionizada quanto a solução salina foram usadas como fases aquosas, enquanto o óleo mineral foi utilizado como fase oleosa.

Span 80 e Tween 80 (Figura 3.1) foram utilizados como surfactantes pelo baixo custo, por serem pouco voláteis, não tóxicos e por formarem emulsões estáveis. O Span 80 possui um HLB de 4,3 enquanto o Tween 80 possui um HLB de 15. Assim, é de se esperar que o Span 80 forme emulsões do tipo A/O, enquanto o Tween 80 forme emulsões do tipo O/A. Além disso, emulsões que utilizam surfactantes com valores de HLB

distintos (valores entre 3-6 e 8-16) tendem a formar emulsões mais estáveis, conforme observado na seção 2.2.3.

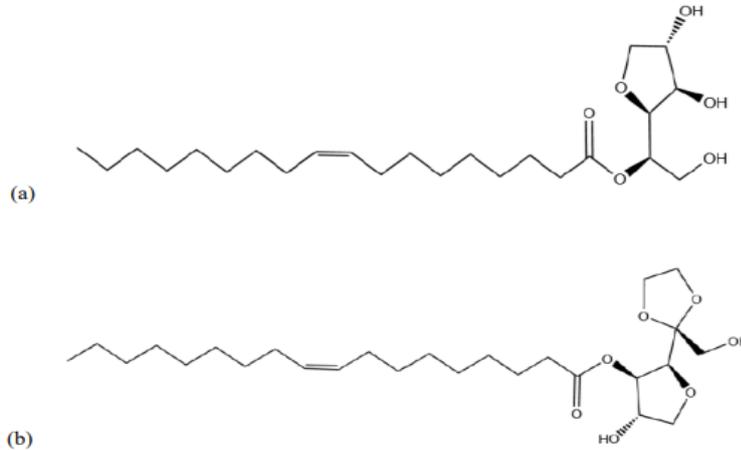


Figura 3.1: Estrutura molecular dos surfactantes a) Span80 e b) Tween80.

3.2. Preparo das emulsões

Oito emulsões com massa total de 50 g foram preparadas seguindo os seguintes passos:

- Solubilização do Span 80 em óleo mineral (Synth);
- Solubilização do Tween 80 em água deionizada ou em solução salina;
- Homogeneização das duas fases no Ultra-Turrax (IKA) (Figura 3.2) com dispersor S25 N - 18G (IKA), por 3 min a 8000 rpm em temperatura ambiente.



Figura 3.2: Homogeneizador Ultra-Turrax (IKA).

Todas as emulsões utilizaram 20% (m/m) de fase aquosa e 78% (m/m) de óleo mineral. As quantidades em porcentagem mássica de cada componente das emulsões estão descritas na Tabela 3.1.

Emulsão	Óleo mineral (%)	Água Deionizada (%)	Salmoura (%)	Span 80 (%)	Tween 80 (%)
AD-T	78	20	-	-	2
SAL-T	78	-	20	-	2
AD-S	78	20	-	2	-
SAL-S	78	-	20	2	-
AD-1S1T	78	20	-	1	1
SAL-1S1T	78	-	20	1	1
AD-3S1T	78	20	-	1.5	0.5
SAL-3S1T	78	-	20	1.5	0.5

Tabela 3.1: Porcentagem mássica de cada componente.

3.3. Tamanho de gotas

Utilizando o microscópio Eclipse LV100N Pol (Nikon) (Figura 3.3), a determinação do tamanho das gotas foi feita por meio da técnica de campo claro à temperatura ambiente. Nesta técnica, o plano de fundo aparece iluminado e os objetos que estão sendo observados apresentam-se mais escuros. As micrografias foram obtidas usando a câmera digital QI-Click (objetivas de 20x) e do software Q-Capture Pro 7 (ambos da Q-Imaging) enquanto as análises de tamanho de gota e tratamento de imagem foram feitas utilizando o software ImageJ (Fiji).



Figura 3.3: Microscópio Eclipse LV100N Pol.

Por meio das microscopias obteve-se o diâmetro médio ($D_{1,0}$). O diâmetro médio foi calculado através da Equação 6, onde d_i é o diâmetro da gota e n_i é o número de gotas.

$$D_{1,0} = \frac{\sum_i^{n_i} d_i}{n_i} \quad (6)$$

3.4. Estabilidade das emulsões

A estabilidade de cada emulsão em função do tempo foi avaliada por 12 h a temperatura ambiente usando o analisador de estabilidade com controle de temperatura Turbiscan LAB (Dafratec), por meio de espalhamento de luz.

A cabeça de leitura do Turbiscan LAB adquire dados por meio de sensores que analisam a transmissão e a reflexão (backscattering) do feixe de luz (Figura 3.4.).

Essa análise é feita a cada 40 μm enquanto o laser se move ao longo dos 55 mm de altura da célula de amostra (de baixo para cima), avaliando gotículas de 0.1 μm a 1 mm.

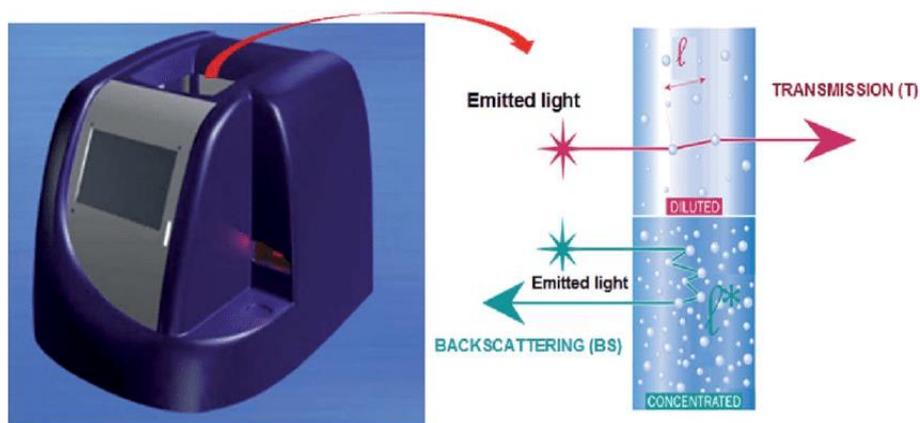


Figura 3.4: Funcionamento Turbiscan.

A transmissão é o quanto de luz foi recebida no sensor, após atravessar a amostra, enquanto a reflexão é o quanto dessa luz foi refletida no outro sensor. A partir dessa análise de transmissão e reflexão da luz é possível identificar alterações na estabilidade e fenômenos de desestabilização ao longo do tempo e da altura das amostras. Os resultados das análises obtidos pelo Turbiscan são processados pelo software Turbisoft Lab (Dafratec).

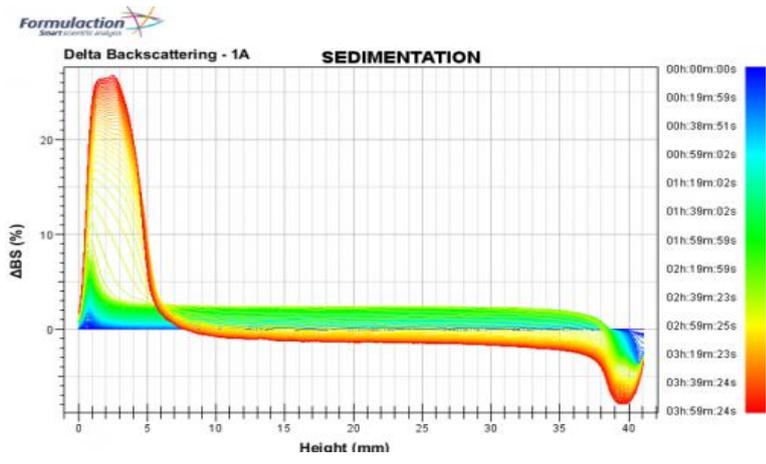


Figura 3.5: Resultado típico de Turbiscan.

Na Figura 3.5 pode-se observar que, conforme passa o tempo (azul = fresco; vermelho = após 4 h), houve sedimentação do material e por isso o sistema passou a absorver luz na parte do fundo do tubo. Note que para estes testes, o eixo x é altura do tubo analisado. Se o gráfico acompanhasse a varredura que é feita no tubo de forma vertical, ele seria da seguinte forma (Figura 3.6):

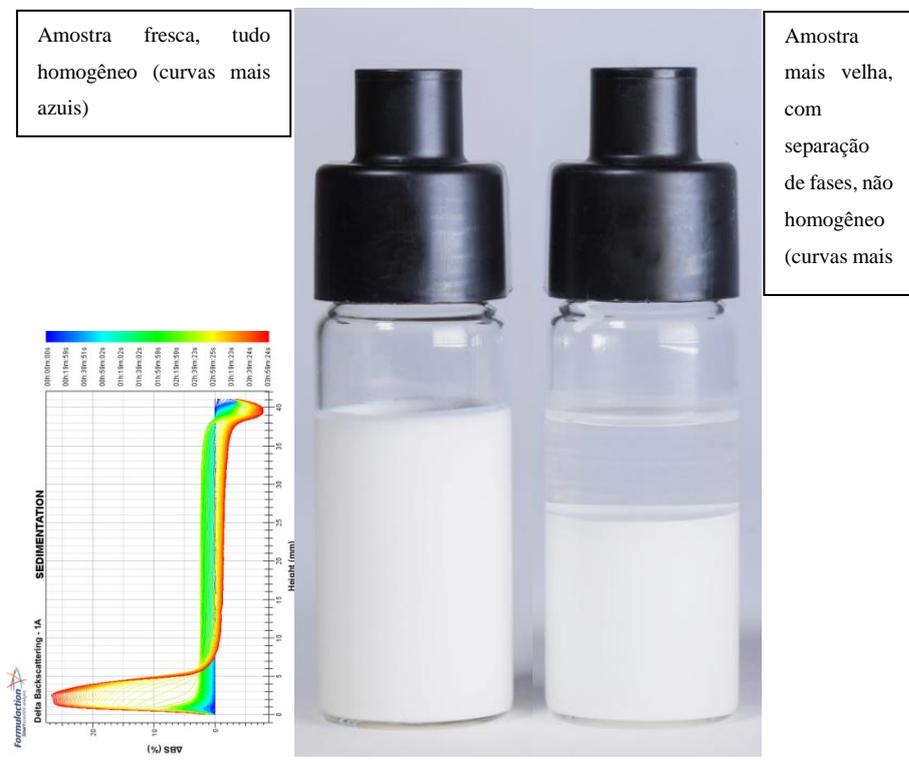


Figura 3.6: Explicação do funcionamento do Turbiscan. À esquerda o gráfico na vertical comparando em escala a altura das amostras à direita.

O software também oferece, além das análises de transmissão e reflexão, a opção de análise cinética da desestabilização. Essa análise é a mais importante no que se refere à desestabilização de emulsões, pois a partir dela, pode-se observar como a emulsão se desestabiliza com o tempo, e compará-la com outras emulsões.

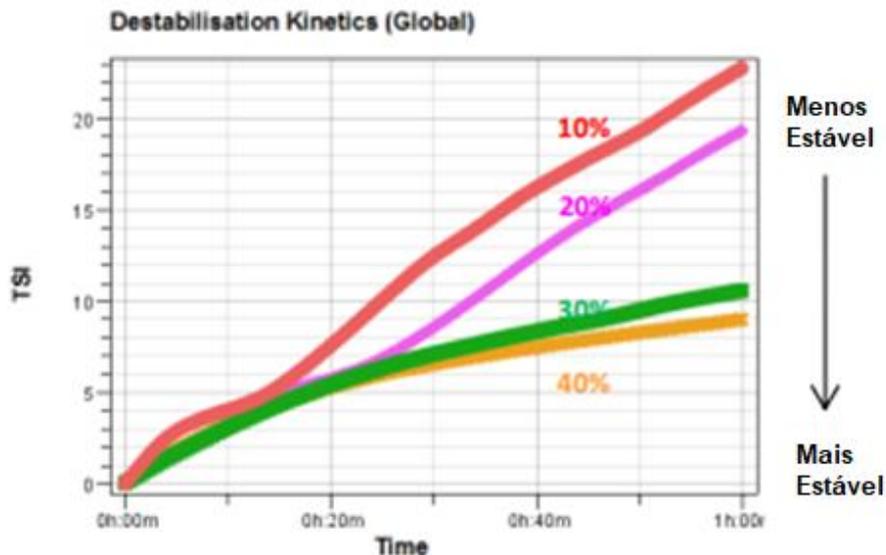


Figura 3.7: Desestabilização cinética ao longo do tempo.

Na Figura 3.7, o eixo x é dado pelo tempo que a amostra ficou em análise no Turbiscan, enquanto o eixo y é dado pelo TSI (Turbiscan Stabilization Index), ou Índice de Estabilização do Turbiscan. Esse índice soma todas as variações detectadas na amostra (coalescência, cremação, variação de tamanho...) num determinado tempo. Quanto maior for o TSI, menor será a estabilidade da amostra.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao longo deste capítulo analisaremos os resultados dos testes obtidos e discutiremos os resultados esperados baseando-se na literatura.

4.1. Caracterização das emulsões

Apesar de terem sido preparadas oito diferentes emulsões, todas elas apresentam o mesmo aspecto visual esbranquiçado quando recém preparadas (Figura 4.1).



Figura 4.1: Aspecto visual da emulsão recém preparada.

As emulsões tendem a ser opacas e esbranquiçadas, pois suas gotículas têm dimensões semelhantes ao comprimento de onda da luz e, portanto, espalham a luz fortemente (AMADEI et al., 2014).

4.1.1. Determinação quanto ao tipo de emulsão

4.1.1.1. Teste de solubilidade

O método mais simples e difundido para a determinação do tipo de emulsão é por meio da solubilidade. Ela pode ser definida como sendo a facilidade que uma substância tem de se dissolver num líquido de polaridade semelhante.

Para o caso das emulsões, têm-se que elas tendem a solubilizar preferencialmente no líquido que forma sua fase contínua, ou seja, uma emulsão tipo O/A é solúvel em água e insolúvel em óleo, enquanto uma emulsão A/O é solúvel em óleo e insolúvel em água (BECHER, 1957).

Assim, o teste de solubilidade foi feito utilizando óleo mineral como fase oleosa e a água deionizada como fase aquosa. Cada fase foi colocada num recipiente distinto e, em cada uma, foram adicionadas gotas de emulsão.

Para determinar o tipo de emulsão basta observar em qual fase as gotas de emulsão se solubilizam. Caso as gotas solubilizem em meio aquoso e não em meio oleoso, a emulsão é do tipo O/A, caso contrário, são tipo A/O.



Figura 4.2: Teste de solubilidade.

A Figura 4.2 apresenta duas amostras iguais, sob ângulos distintos, para melhor visualização. À esquerda, temos uma vista frontal e, à direita, temos uma vista superior. Foi possível notar que o béquer que continha água deionizada não solubilizou as gotas de emulsão. Por outro lado, o béquer que continha óleo mineral se mostrou com um aspecto nebuloso, devido a solubilização da gota de emulsão.

Com isso, foi possível observar que, pelo teste de solubilidade, a emulsão é do tipo A/O, pois solubilizou no meio oleoso e não solubilizou no meio aquoso. Da mesma maneira, todas as oito amostras de emulsão apresentaram o mesmo comportamento, ou seja, todas as emulsões testadas com esse método se revelaram como tipo A/O.

4.1.1.2. Teste de molhabilidade

Além do teste de solubilidade acima, foi realizado outro teste para confirmar o tipo de emulsão. O teste de molhabilidade descreve que uma gota emulsão deve ser colocada em uma folha de papel filtro juntamente com uma gota de sua fase aquosa e outra de sua fase oleosa, respectivamente.

Caso a gota de emulsão seja absorvida pela fibra do papel rapidamente, deixando apenas uma pequena gota no centro, tal emulsão é

do tipo O/A. Se a emulsão não se alastre, mantendo grande parte de sua estrutura intacta, ela é do tipo A/O (Figura 4.3) (BECHER, 1957).

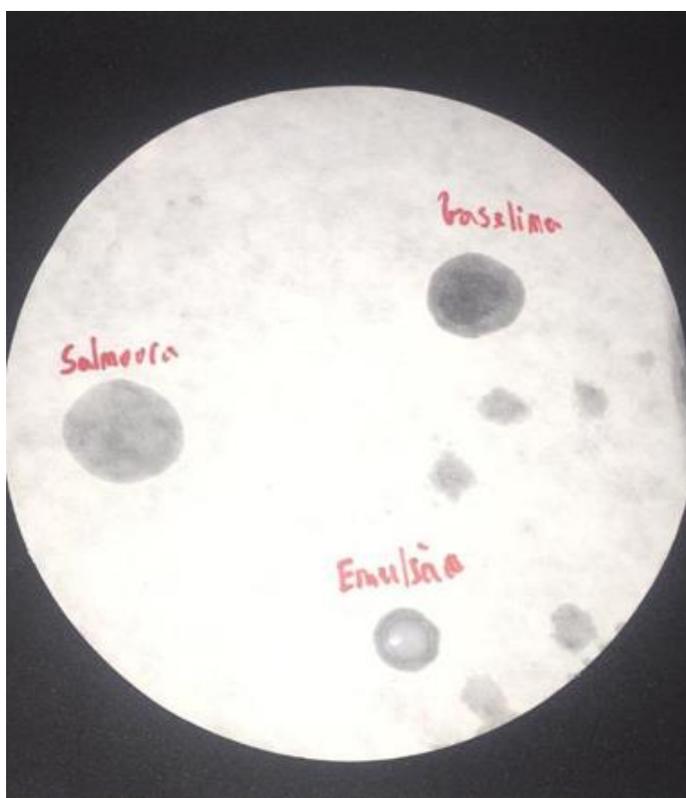


Figura 4.3: Teste de molhabilidade em papel filtro.

Assim, foi possível confirmar por meio de um segundo teste a natureza das emulsões preparadas como sendo do tipo A/O (esperado), já que as gotas de emulsão não foram absorvidas rapidamente e se mantiveram quase intactas quando em contato com o papel filtro.

Porém, vale ressaltar que, na teoria, as emulsões que utilizam apenas o surfactante Tween 80 em sua formulação (AD-T e SAL-T) deveriam formar emulsões do tipo O/A, já que o Tween 80 é um surfactante com o HLB de 4,3 e, portanto, forma preferencialmente emulsões desse tipo. Possivelmente, esse comportamento se deve a maior quantidade de fase oleosa em relação a fase aquosa, além das características do óleo, de salinidade e temperatura. Logo, apesar da confirmação do tipo desejado de emulsão para os estudos (tipo A/O), pode-se dizer que o tipo de emulsão não se baseia apenas no HLB para predizer o tipo de emulsão.

4.2. Microscopia e Tamanho de gotas

Por meio do método experimental descrito na seção (3.3.), foi possível a obtenção da microscopia das emulsões. Na Figura 4.4, são apresentadas as microscopias das emulsões AD-S, SAL-S, AD-T e SAL-T, respectivamente.

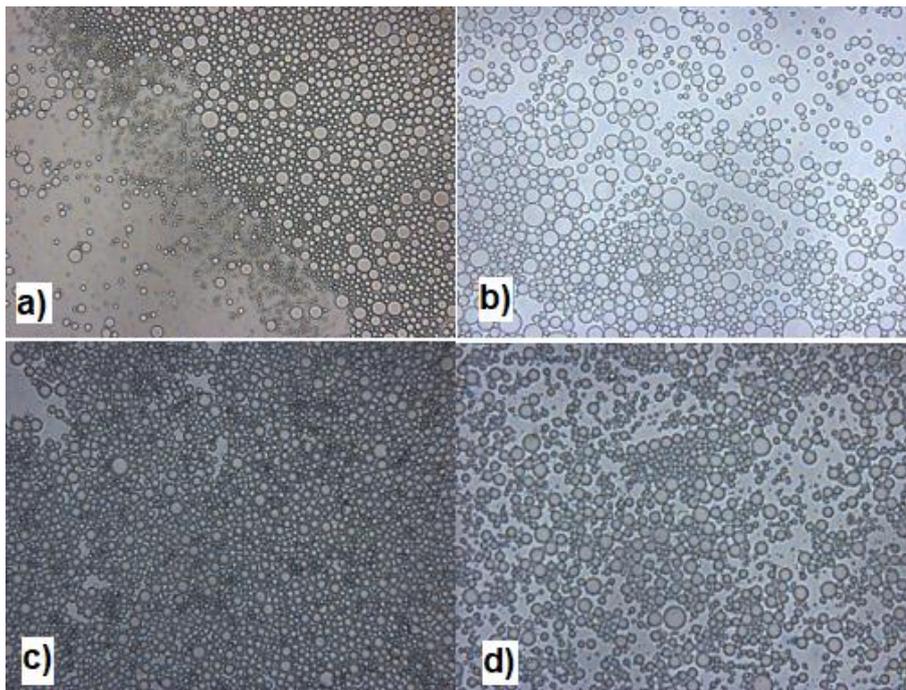


Figura 4.4: (a) Microscopia da emulsão AD-S. (b) Microscopia da emulsão AD-T. (c) Microscopia da emulsão SAL-S. (d) Microscopia da emulsão SAL-T.

É interessante notar que, visualmente, cada imagem nos mostra um comportamento diferente dependendo de sua fase aquosa e qual tipo de surfactante está presente em sua formulação.

Dessa forma, ao comparar qualitativamente as emulsões de acordo com sua fase aquosa, pode-se notar que as emulsões SAL-S e SAL-T aparentam apresentar tamanhos de gota menores que as emulsões AD-S e AD-T, o que pode indicar o efeito da salinidade da fase aquosa para a estabilidade do sistema. Isso ocorre, pois apesar de surfactantes não-iônicos não possuírem cargas que influenciem o meio, eles ainda podem

sofrer influência de íons dissolvidos, mesmo que em menor intensidade que surfactantes iônicos.

Por outro lado, ao comparar qualitativamente as emulsões pelo tipo de surfactante presente em sua formulação, é possível observar que, as emulsões cujo surfactante utilizado foi o Span 80 (AD-S e SAL-S) aparentaram tamanhos de gota menores e mais uniformes do que aquelas cujo surfactante utilizado foi o Tween 80 (AD-T e SAL-T). Esse comportamento provavelmente é resultado da diferença de quantidade de fase oleosa em relação a fase aquosa durante a formulação das emulsões, pois o como o Tween 80 tende a formar emulsões tipo O/A, a presença de mais fase oleosa pode ter perturbado a estabilidade das emulsões que utilizaram o Tween 80.

Na Figura 4.5, são apresentadas as microscopias das emulsões que possuem tanto o Span 80 quanto o Tween 80 em sua formulação, porém em concentrações diferentes (AD-1S1T, AD-3S1T, SAL-1S1T e SAL-3S1T).

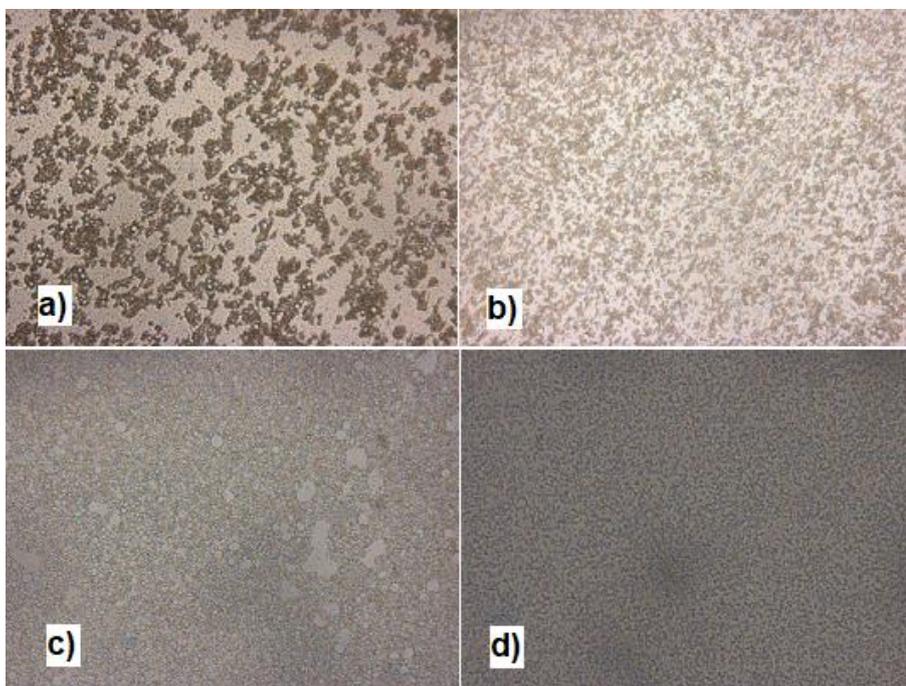


Figura 4.5: (a) Microscopia da emulsão AD-1S1T. (b) Microscopia da emulsão AD-3S1T. (c) Microscopia da emulsão SAL-1S1T. (d) Microscopia da emulsão SAL-3S1T.

É possível notar a diferença entre as Figuras 4.4 e 4.5. Enquanto nas emulsões da Figura 4.4 pode-se observar as gotas com facilidade, as emulsões da Figura 4.5 apresentaram gotas consideravelmente menores.

Isso se deve, pois, emulsões que possuem surfactantes distintos e com faixas de HLB entre 3-6 e 8-18, formam emulsões mais estáveis. Além disso, de acordo com a literatura, espera-se que emulsões que apresentam menor tamanho de gota sejam mais estáveis do que aquelas que apresentam um maior tamanho de gota. Logo, as emulsões da Figura 4.5 possivelmente são mais estáveis do que as da Figura 4.4.

Ainda que não seja possível analisar as gotas individualmente, pode-se perceber que as emulsões AD-1S1T e AD-3S1T possuem menor densidade de gotas que as emulsões SAL-1S1T e SAL-3S1T, o que pode ser um indicativo do efeito da salinidade no sistema.

Apesar de ser apenas uma comparação qualitativa e apenas se baseando nas imagens, é possível notar como as emulsões se comportam de acordo com o tipo de surfactante e a presença ou não de íons dissolvidos na fase aquosa (salinidade).

4.3. Diâmetro médio de gota

A Tabela 4.1 apresenta o diâmetro médio de gota para cada emulsão.

Emulsão	Diâmetro Médio (μm)
AD-S	3,33
AD-T	6,39
SAL-S	2,44
SAL-T	4,61
AD-1S1T	0,69
SAL-1S1T	2,35
AD-3S1T	1,46
SAL-3S1T	2,06

Tabela 4.1: Diâmetro médio de gotas.

A partir dos resultados da análise do software, foi possível perceber que o diâmetro médio das emulsões ficou em torno de 0,6 ~ 7,0 μm , resultado que condiz com o embasamento teórico abordado no capítulo 2 (seção 2.1).

Vale ressaltar, também, que para as emulsões que tiveram mais de um surfactante em sua formulação o menor diâmetro médio não necessariamente foi daquele que teve a maior proporção de surfactante em relação ao outro, pois segundo a Tabela 4.1, o menor diâmetro médio foi o da emulsão AD-1S1T.

4.4. Distribuição de tamanho de gota (DTG)

Outra informação que se pode obter com o diâmetro das gotas é a distribuição do tamanho de gotas (DTG), o que dá ao analista um levantamento estatístico da fragmentação da fase dispersa, o que é de extrema importância para a análise de estabilidade posterior.

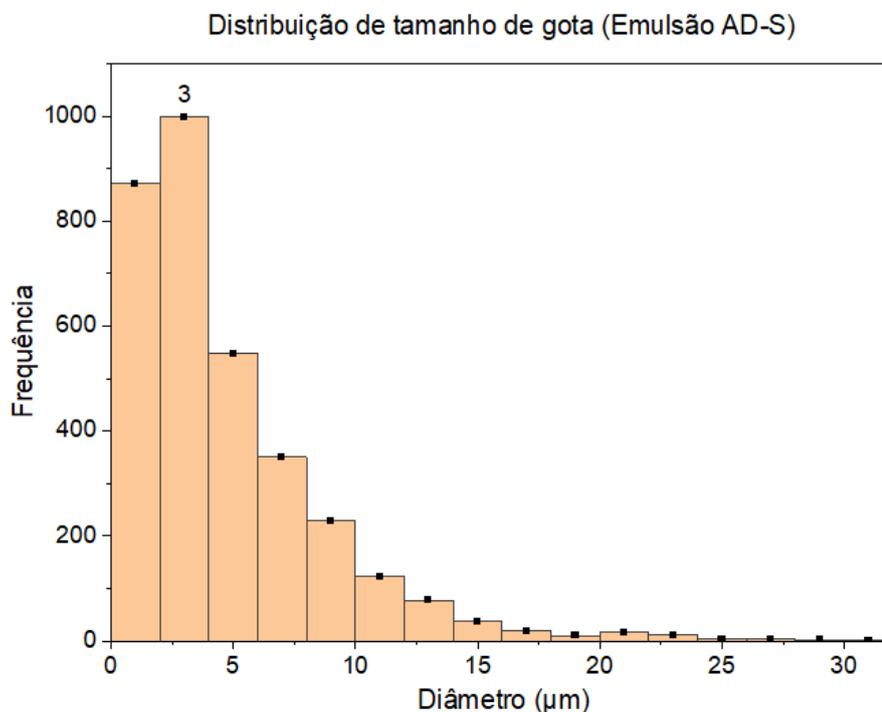


Gráfico 4.1: Histograma da DTG da Emulsão AD-S.

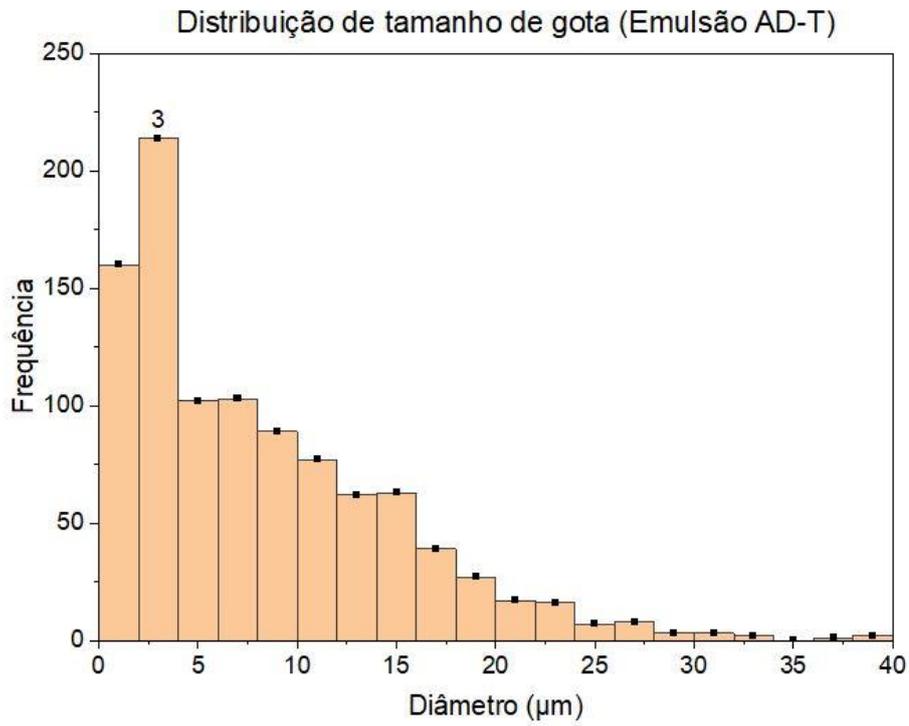


Gráfico 4.2: Histograma da DTG da Emulsão AD-T.

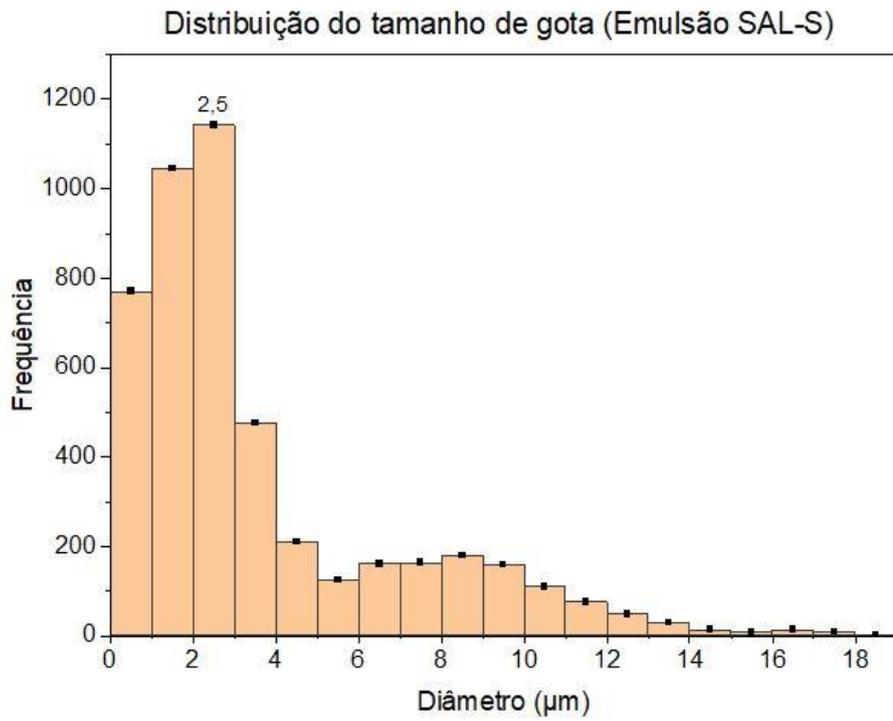


Gráfico 4.3: Histograma da DTG da Emulsão SAL-S.

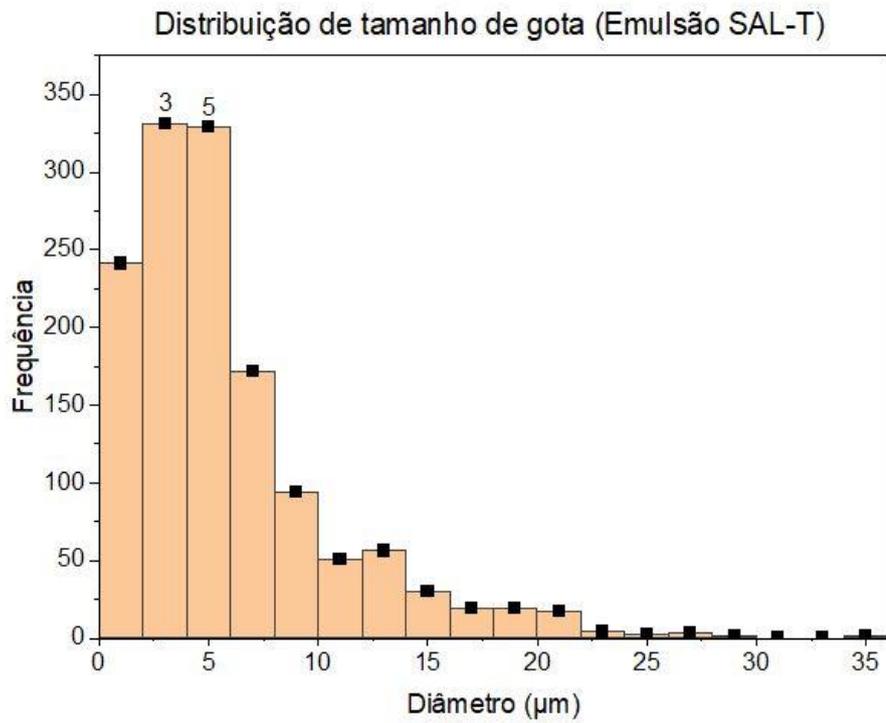


Gráfico 4.4: Histograma da DTG da Emulsão SAL-T.

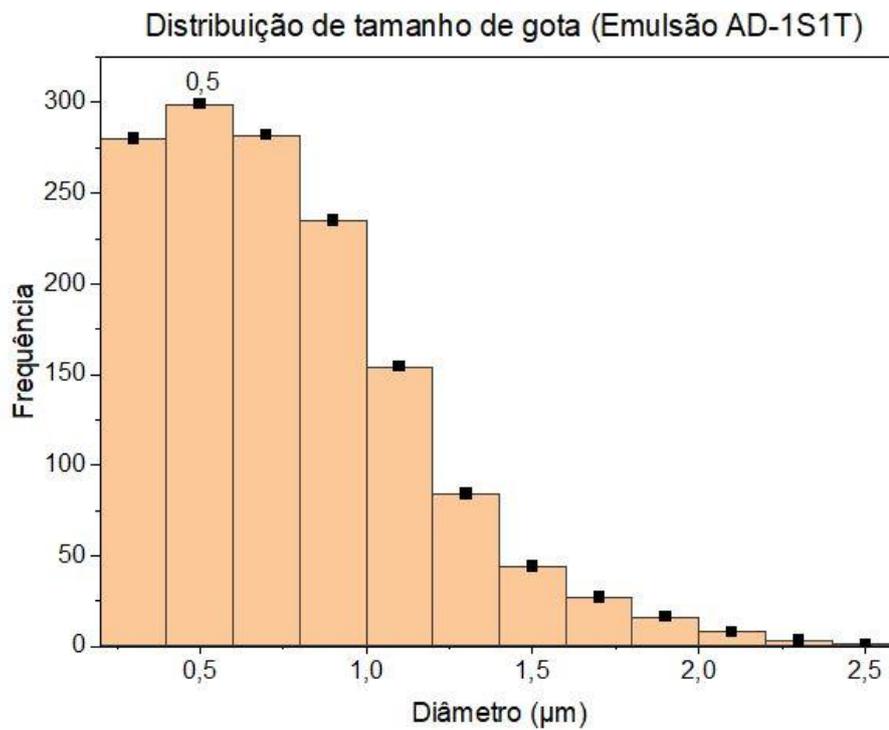


Gráfico 4.5: Histograma da DTG da Emulsão AD-1S1T.

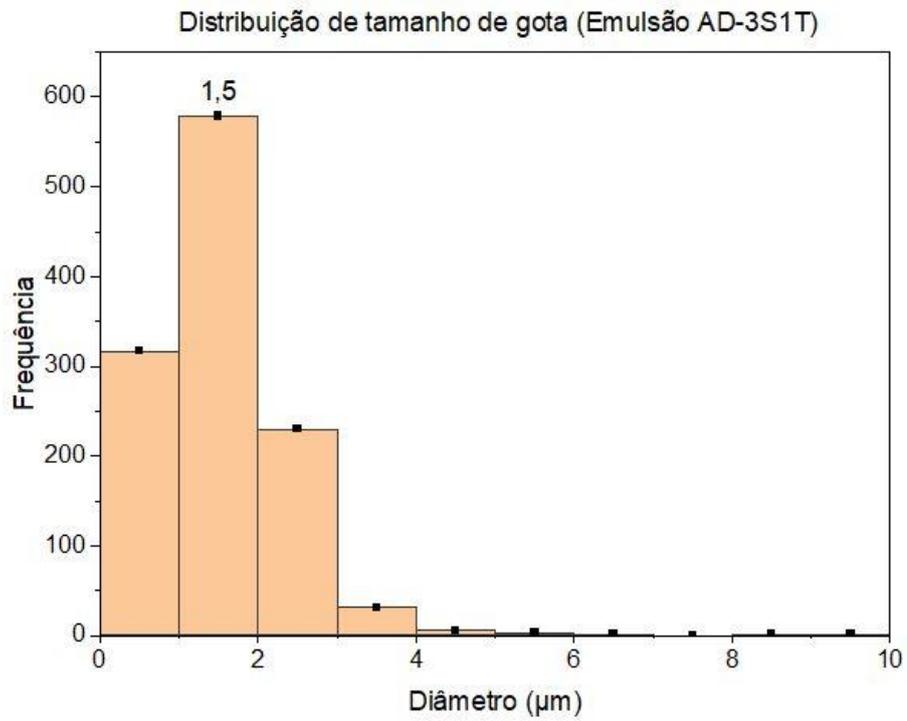


Gráfico 4.6: Histograma da DTG da Emulsão AD-3S1T.

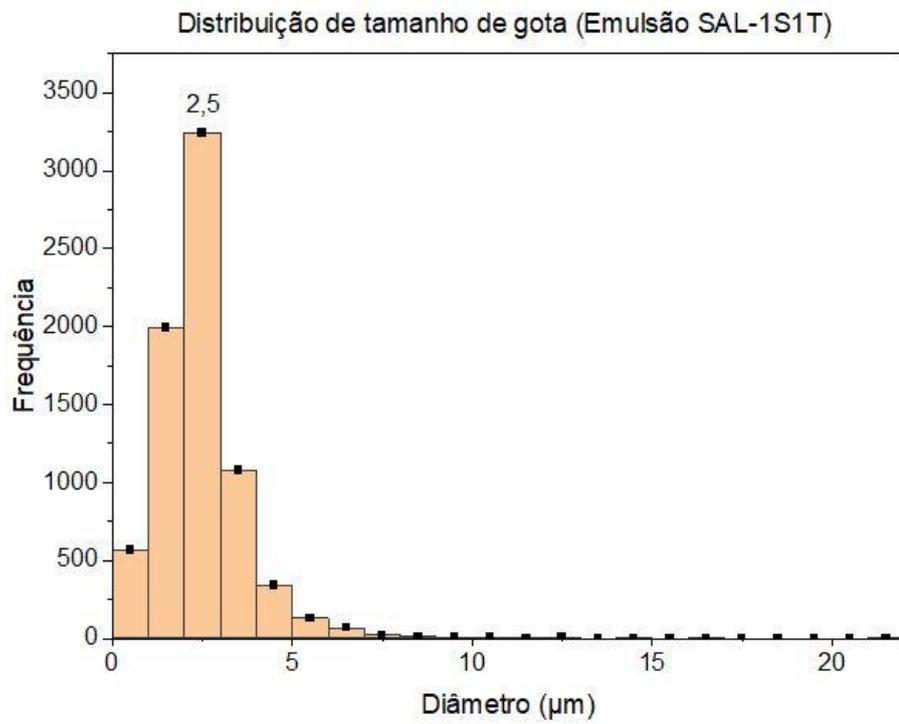


Gráfico 4.7: Histograma da DTG da Emulsão SAL-1S1T.

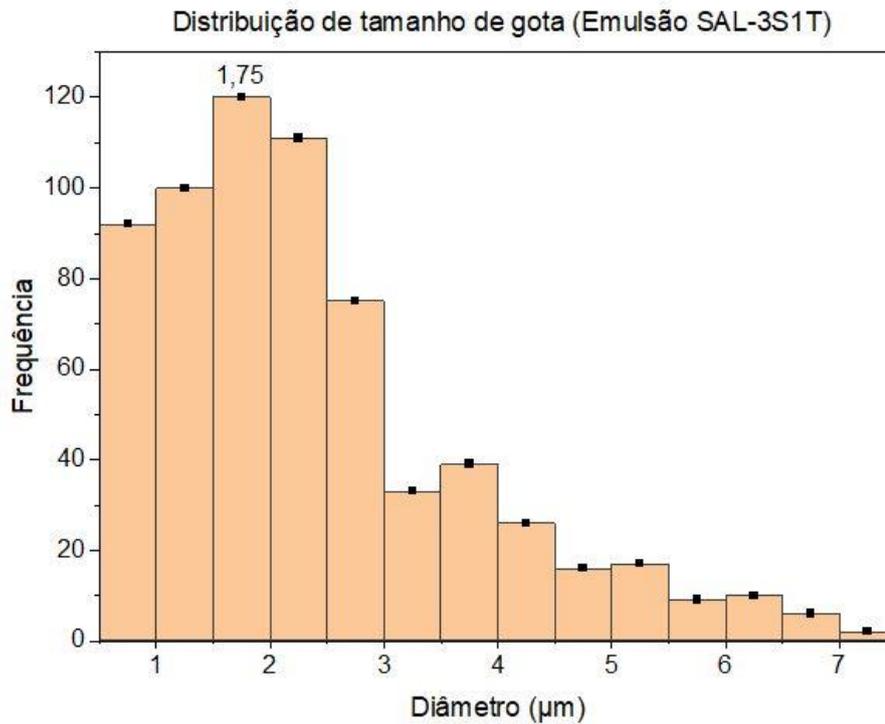


Gráfico 4.8: Histograma da DTG da Emulsão SAL-3S1T.

Cada histograma representa uma distribuição de tamanho de gota diferente. O eixo x é dado pelo diâmetro de gota (μm) enquanto o eixo y é dado pela frequência. Por se tratar de um histograma, as barras do gráfico representam intervalos de diâmetros (μm) enquanto o ponto mais alto de cada barra é a maior frequência, ou seja, a barra mais alta corresponde à maior frequência de aparição daquele diâmetro.

Além disso, nos gráficos estão marcados pontos que representam o diâmetro mais frequente para cada barra, onde apenas aquele que é o maior valor absoluto (no eixo y) tem seu valor explicitado. Porém o Gráfico 4.4 teve propositalmente duas de suas maiores frequências evidenciadas devido à proximidade do tamanho de gota dessas distribuições.

Assim, a partir das análises dos histogramas, foi possível adquirir as informações mostradas na Tabela 4.2:

Emulsão	Diâmetro mais frequente da DTG (μm)
AD-S	3,00
AD-T	3,00
SAL-S	2,50
SAL-T	3,00
AD-1S1T	0,50
SAL-1S1T	2,50
AD-3S1T	1,50
SAL-3S1T	1,75

Tabela 4.2: Diâmetro mais frequente da DTG (μm) para cada emulsão.

A partir Tabela 4.2, foi possível perceber que as emulsões com apenas um surfactante em sua formulação (AD-S, AD-T, SAL-S, SAL-T) apresentaram os diâmetros mais frequentes com valores bem próximos (aproximadamente 3 μm), enquanto as emulsões com a mistura de surfactantes em sua formulação obtiveram resultados completamente diferentes. Isso evidencia que, para a análise da distribuição do tamanho de gotas, a presença dos surfactantes pode ter tido mais influência do que a salinidade para essa distribuição no sistema.

Além disso, ao compararmos a Tabela 4.2 com a Tabela 4.1, foi possível relacionar os diâmetros mais frequentes com o diâmetro médio de cada emulsão como mostrado na Tabela 4.3:

Emulsão	Diâmetro mais frequente da DTG (μm)	Diâmetro Médio (μm)
AD-S	3,00	3,33
AD-T	3,00	6,39
SAL-S	2,50	2,44
SAL-T	3,00	4,61
AD-1S1T	0,50	0,69
SAL-1S1T	2,50	2,35
AD-3S1T	1,50	1,46
SAL-3S1T	1,75	2,06

Tabela 4.3: Diâmetros mais frequentes e diâmetros médios de cada emulsão.

Ao comparar o diâmetro mais frequente com o diâmetro médio de cada emulsão é possível notar que quase todas as emulsões apresentaram valores parecidos entre os diâmetros médios e os mais frequentes. Porém, as emulsões AD-T e SAL-T tiveram esses valores muito discrepantes, no qual o diâmetro médio é muito maior que o diâmetro mais frequente. Logo, se o diâmetro médio das gotas é maior, pode estar acontecendo algum fenômeno de desestabilização, fazendo que as gotas coalesçam e, conseqüentemente, aumentem seu tamanho. Além disso, vale ressaltar que essa discrepância nos valores de tamanho de gota só ocorreu nas emulsões cujo surfactante foi o Tween 80.

4.5. Análise da estabilidade

A análise de estabilidade das emulsões foi feita pelo software Turbisoft Lab (Dafratec) por meio do Índice de Estabilidade do Turbiscan durante 12h (seção 3.4.).

Foram realizadas análises comparativas para cada meio aquoso e mesmo surfactante presente na formulação da emulsão.

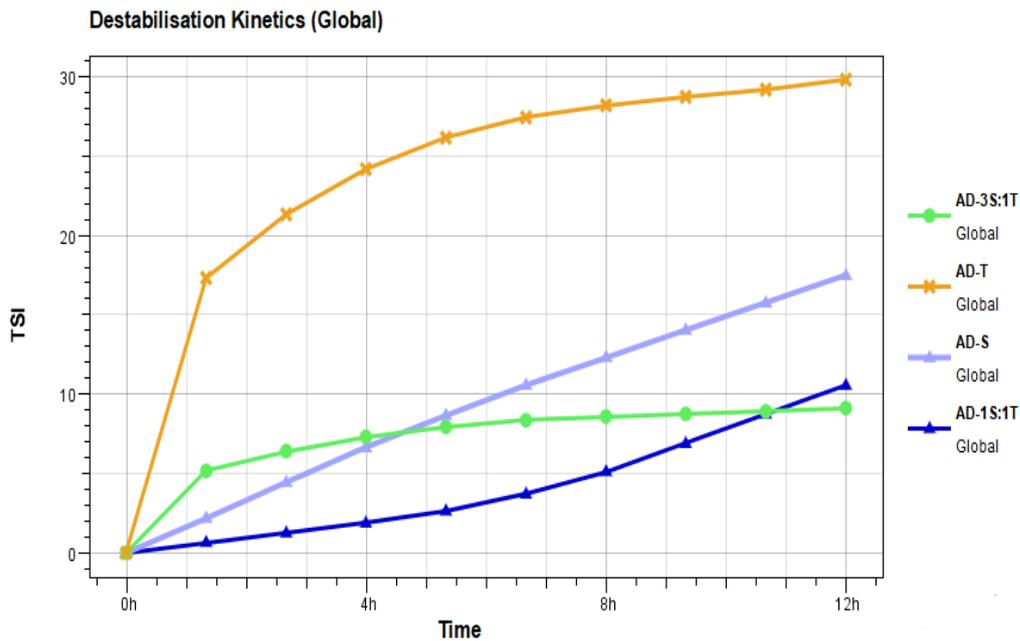


Gráfico 4.9: Desestabilização cinética para mesma fase aquosa (AD).

No Gráfico 4.9, é possível notar que dentre as quatro emulsões analisadas na mesma fase aquosa (água deionizada), a menos estável foi a emulsão AD-T enquanto a mais estável foi a emulsão AD-3S1T.

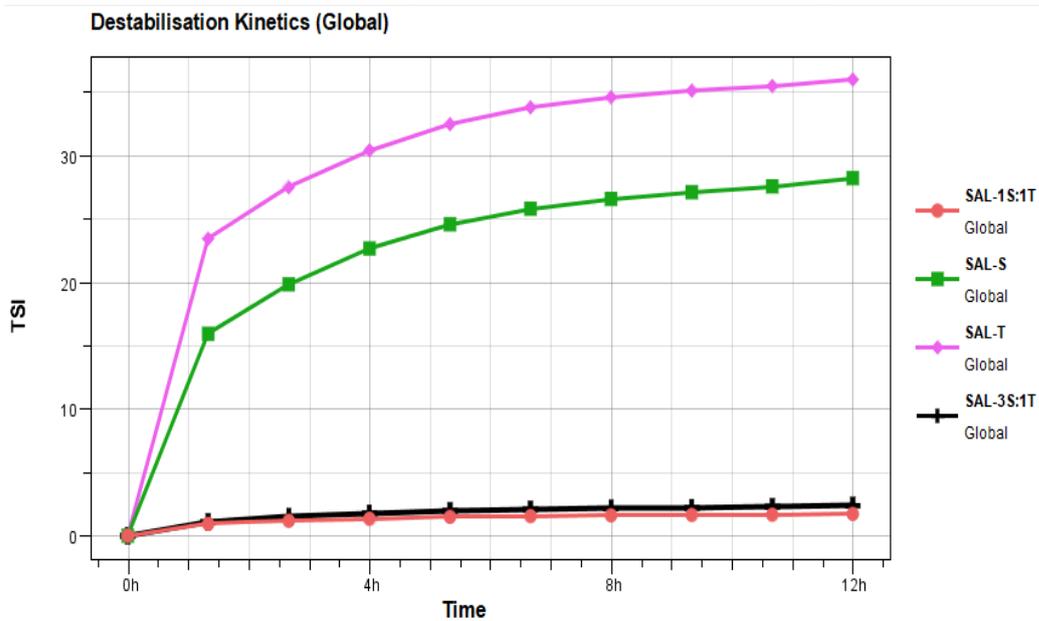


Gráfico 4.10: Desestabilização cinética para mesma fase aquosa (SAL).

No Gráfico 4.10, é possível notar que dentre as quatro emulsões analisadas na mesma fase aquosa (salina), a menos estável é a emulsão SAL-T enquanto a mais estável é a emulsão SAL-3S1T. Vale ressaltar que as emulsões SAL-1S1T e SAL-3S1T tem praticamente o mesmo índice de estabilidade (TSI), ou seja, ambas possuem a maior estabilidade e são basicamente idênticas nesse sentido (nessa análise).

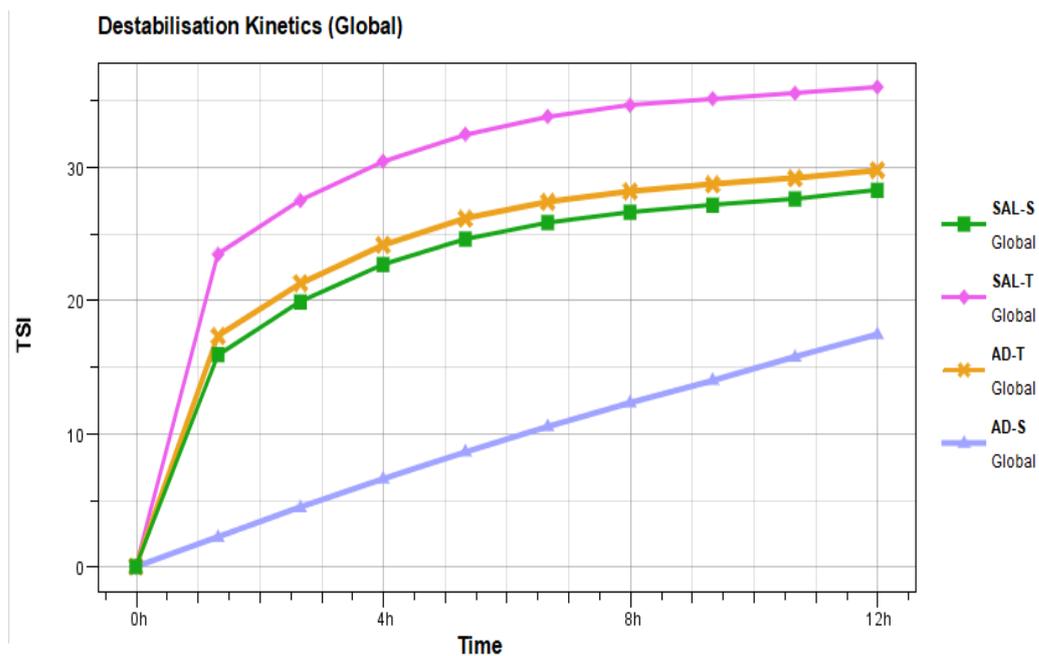


Gráfico 4.11: Desestabilização cinética para emulsões com apenas um surfactante em sua formulação.

No Gráfico 4.11, é possível observar emulsões que possuem apenas um surfactante em sua formulação. Dentre elas, nota-se que as menos estáveis são aquelas onde o surfactante utilizado foi o Tween 80, ou seja, as emulsões AD-T e SAL-T. A emulsão mais estável foi a emulsão AD-S.

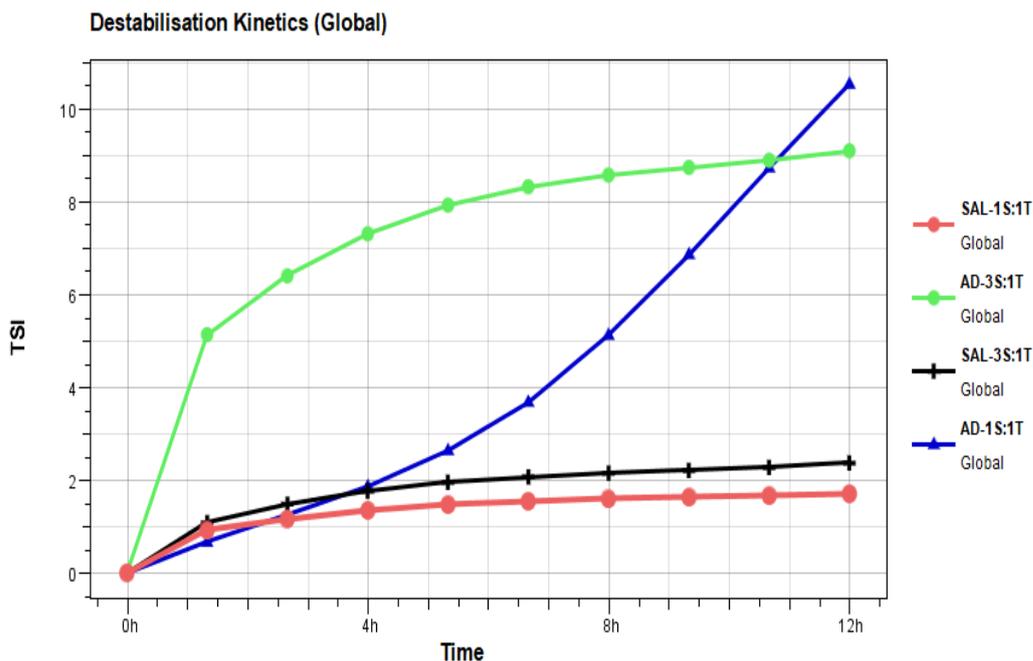


Gráfico 4.12: Desestabilização cinética para emulsões com mais de um surfactante em sua formulação.

No Gráfico 4.12, é possível observar as emulsões que possuem mais de um surfactante em sua formulação. Dentre elas, nota-se que as menos estáveis são as emulsões AD-1S1T e AD-3S1T, enquanto as emulsões SAL-1S1T e SAL-3S1T são as mais estáveis. Nesse caso, pode-se dizer que as emulsões com fase aquosa salina foram as mais estáveis. Além disso, a mais estável dentre todas as emulsões foi a SAL-1S1T, o que pode indicar que a emulsão SAL-3S1T apesar de ainda muito estável, possa ter ultrapassado sua CMC e sofrido uma overdose de surfactante, comportamento que já foi apontado anteriormente durante a análise de tamanho de gota médio e distribuição de tamanho de gota.

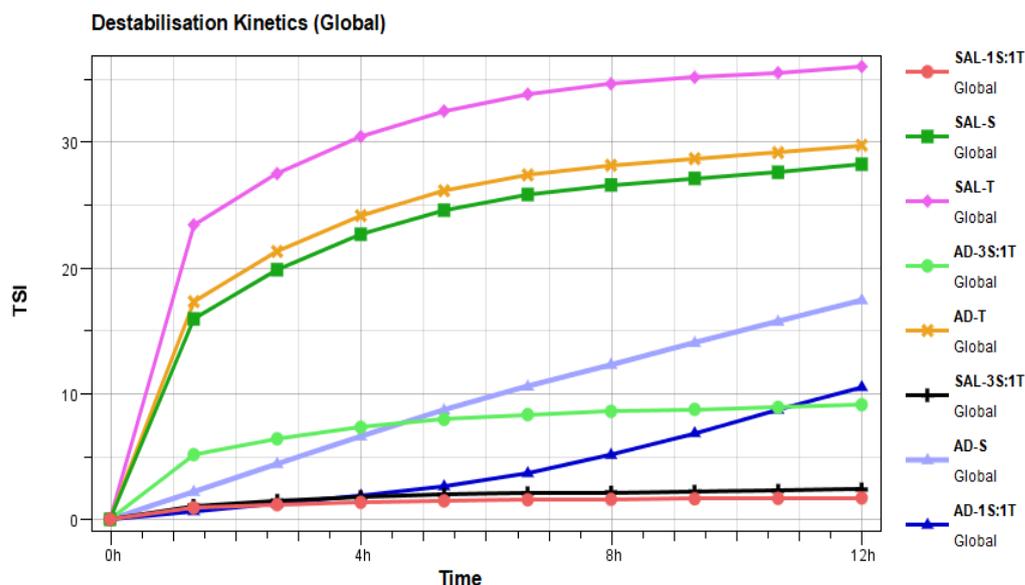


Gráfico 4.13: Desestabilização cinética com todas as emulsões analisadas.

Por fim, no Gráfico 4.13 estão todas as emulsões analisadas. Dentre elas, a menos estável é a emulsão SAL-T, enquanto a mais estável é a emulsão SAL-1S1T, seguida logo atrás pela emulsão SAL-3S1T.

É importante ressaltar que as emulsões mais estáveis foram aquelas cuja formulação incluía mais de um surfactante, o que condiz com a literatura. Porém isso não significa que ter mais concentração de um surfactante é equivalente a ter mais estabilidade, uma vez que a emulsão mais estável (SAL-1S1T) tem uma proporção de 1:1 de surfactante, e a emulsão SAL-3S1T tem uma proporção de 3:1 de surfactante.

Outro resultado interessante é que as emulsões menos estáveis foram aquelas que continham apenas um surfactante em sua formulação e, ambas tinham o mesmo surfactante (Tween 80) em sua formulação.

Além disso, ao comparar as piores emulsões no quesito estabilidade (AD-T e SAL-T), foi possível observar que a emulsão SAL-T foi ainda menos estável que a emulsão AD-T, o que sugere que para emulsões com apenas um surfactante em sua formulação, o Span 80 teve uma melhor capacidade de estabilizar as emulsões.

5. CONCLUSÃO

Ao longo deste trabalho foi possível adquirir um grande conhecimento técnico e prático com relação ao estudo de emulsões. Inicialmente foram propostos objetivos que buscavam compreender os mecanismos de estabilização de emulsões A/O em sistemas menos complexos, em função da salinidade e do tempo.

Porém, ao analisar as emulsões por meio de diferentes metodologias, notou-se que a salinidade era apenas um dos fatores que podem aumentar ou reduzir a estabilidade de uma emulsão A/O.

Como visto no capítulo anterior, os resultados obtidos na microscopia foram importantes para entender como uma emulsão tipo A/O se comporta. Por meio da análise de tamanhos de gota foi possível quantificar o tamanho de gota médio e, conseqüentemente, analisar a distribuição do tamanho de gota de cada emulsão. Essa análise gerou discussões relevantes sobre como o tamanho de gota e sua distribuição no sistema podem influenciar sua estabilidade, visto que, geralmente, quanto menor o tamanho médio de gotas de uma fase dispersa, maior a estabilidade de uma emulsão A/O.

Logo, pode-se dizer que a microscopia proporcionou uma análise qualitativa do comportamento das emulsões A/O, enquanto as análises de tamanho de gota e distribuição de tamanho de gotas proporcionaram um aspecto quantitativo desse comportamento.

Os testes feitos por meio do Turbiscan se mostraram interessantes à medida que cada emulsão foi comparada de acordo com sua estabilidade. Ao observar os gráficos de todas as oito emulsões no mesmo gráfico, foi possível chegar a hipóteses semelhantes àquelas feitas pela análise do

tamanho médio de gotas e distribuição de tamanho de gotas sobre a estabilidade de cada sistema

Apesar de interessante, chegar nesses resultados não foi inesperado, visto que salinidade, surfactante, tamanho de gotas e estabilidade estão intimamente relacionados no que diz respeito a emulsões. Tais resultados mostram que as formulações, metodologias de preparo e análises foram coerentes com aquilo que existia na literatura.

Portanto, pode-se concluir que dentre as oito emulsões do tipo A/O formuladas e analisadas, aquelas que apresentaram maior estabilidade foram as que tiveram misturas de surfactante em sua formulação e que também tiveram íons dissolvidos em sua fase aquosa. Isso nos mostra a importância da salinidade para a formulação de uma emulsão A/O, mesmo na presença de surfactantes não-iônicos como o Span 80 e o Tween 80.

5.1. Trabalhos futuros

Para possíveis sugestões de trabalhos futuros relacionados a esse estudo, é possível:

- Realizar caracterizações reológicas das emulsões;
- Realizar testes que relacionem a estabilidade com as propriedades do filme interfacial;
- Realizar testes alterando a temperatura e as concentrações de surfactante;
- Formular novas emulsões modelo com diferentes tipos de surfactante.

Referências

ABBOTT, S. 2016. Surfactant science: principles and practice, V. 1, p. 2-26, 2016.

ADAMS, F. et al. 2007. Modern aspects of emulsion science. Royal Society of Chemistry, 2007.

AMADEI, D. et al., 2014. Low shear-rate process to obtain transparent W/O fine emulsions as functional foods. Food Research International, V. 62, p 533-540, 2014.

BECHER, P. 1957. Emulsions theory and practice. Oxford: Oxford University Press Inc., 1957.

BIOLINSCIENTIFIC. 2020. *Interfacial Tension*. 2020. Disponível em: <<https://www.biolinscientific.com/measurements/interfacial-tension#lets-find-the-best-tensiometer-for-your-measurements>>.

D. F. EVANS, H. Wennerström. 1999. *The colloidal domain: where physics, chemistry, biology and technology meet, 2 ed.* New York: Wiley-VCH, 1999.

DALTIN, D. 2012. *Emulsionantes: química e aplicações.* São Paulo: Blucher, 2012.

EUSTON, S. R. 2017. Molecular simulation of biosurfactants with relevance to food systems. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2017, Vol. 28.

GAO, S., et al. 2010. Role of Naphthenic Acids in Stabilizing Water-in-Diluted Model Oil Emulsion. *Journal Physical Chemical B*. 2010.

GOODWIN, J.W. 2004. Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers – An Introduction. England, John Wiley and Sons LTD, 2004

GUERTECHIN, L. O. de. 2001. Classification of surfactants. Handbook of Cosmetic Science and Technology, CRC Press, p. 431, 2001.

HOLMBERG, K. et al. 2002. *Surfactants and polymers in aqueous solutions*. 2. ed. Göteborg, Sweden: John Wiley & Sons, 2002. p. 7-23

KOKAL, S. 2002. *Crude Oil Emulsion: A State-Of-Art Review*. Santo Antonio, Texas, USA: s.n., 2002.

KRAEMER, E. O. e DEXTER, St T. 2002. The light-scattering capacity (Tyndall effect) and colloidal behavior of gelatine sols and gels. *The Journal of Physical Chemistry*. 2002, Vol. 31, n. 5, p. 764-782.

LINDMAN, B., et al. 2002. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. 2nd ed. England: John Wiley and Sons LTD. 2002.

McCLEMENTS, D. J., WEISS, J. (2005). *Lipid Emulsions*. Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 3 ed, Wiley & Sons, 2002.

MYERS, D. 1999. *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*. 2 nd Edition, USA, John Wiley and Sons Inc., 1999.

PERLES, C.E.; VOLPE, P.L.O.; BOMBARD, A.J.F. 2012 "Study of the cation and salinity effect on electrocoalescence of water/crude oil emulsions". *Energy and Fuels*, v. 26, pp. 6914-6924, 2012.

ROSEN, M. J. 2012. *Surfactants and interfacial phenomena*. London: Wiley-VCH, 2012.

RUCKENSTEIN, E. 1996. Microemulsions, macroemulsions and the Bancroft rule. *Langmuir*, ACS Publications, v. 12, n. 26, p. 6351–6353, 1996.

SALAGER, J. L. 2000. *Emulsion Properties and Related Know-how to Attain Them*. New York: Marcel Dekker Inc., 2000.

SALAGER, J.L. 2002. *Surfactants types and uses*. FIRP booklet, v. 300, 2002.

SCHRAMM, L. L. 2005. *Emulsions, Foams and Suspensions: Fundamental and Applications*, 2005.

SHAW, D. J. 1992. *Introduction to colloid and surface chemistry*, 4 ed. Oxford: Betterworth-Heinemann. 1992.

SJÖBLOM, J., et al. 2003. Our Current Understanding of Water-in-Crude Oil Emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2003.

TADROS, T. F. 2009. *Emulsion science and technology: a general introduction*. Wiley Online Library, 2009

TADROS, T. F. 2013. Emulsion formation, stability, and rheology.
Emulsion formation and stability, Wiley Online Library, v. 1, p. 1–75, 2013.