



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

Patricia Braz Ximango

**Estudo da estabilidade de emulsões à base de óleos vegetais de
Patauí e Pracaxi em água utilizando tensoativos não iônicos**

Rio de Janeiro
2018

Patricia Braz Ximango

**Estudo da estabilidade de emulsões à base de óleos vegetais de Patauá e
Pracaxi em água utilizando tensoativos não iônicos**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadores: Prof. Dr. Eduardo Rocha de Almeida Lima
Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes
Prof.^a Dra Cynthia Fraga Scofield

Rio de Janeiro

2018

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

X6 Ximango, Patricia Braz.
Estudo da estabilidade de emulsões à base de óleos vegetais de patauá e pracaxi em água utilizando tensoativos não iônicos.. / Patricia Braz Ximango. - 2018. 93 f.

Orientador: Eduardo Rocha Almeida Lima.
Orientador: Márcio Luis Lyra Paredes.
Orientador: Cynthia Fraga Scofield.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. óleos vegetais - Teses. 2. Emulsão – Teses. 3. Tensoativos – Teses. I. Lima, Eduardo Rocha Almeida. II. Paredes, Márcio Luis Lyra. III. Scofield, Cynthia Fraga. IV. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. V. Título.

CDU 665.3

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

Assinatura

Data

Patricia Braz Ximango

**Estudo da estabilidade de emulsões à base de óleos vegetais de Patauá
e Pracaxi em água utilizando tensoativos não iônicos**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovada em 18 de dezembro de 2018.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Eduardo Rocha de Almeida Lima (Orientador)

Instituto de Química – UERJ

Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes (Orientador)

Instituto de Química - UERJ

Prof.^a Dra. Cynthia Fraga Scofield (Orientadora)

Instituto de Química - UERJ

Prof.^a Dra. Aurora Pérez Gramatges

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Prof.^a Dra. Helen Conceição Ferraz

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof.^a Dra. Lucia Regina Raddi de Araújo

Instituto de Química – UERJ

Rio de Janeiro

2018

DEDICATÓRIA

Ao meu pai, por todo suporte e criatividade,
Aos meus amigos e irmã, pelos momentos de descontração que tornaram a
caminhada menos densa e
Ao meu companheiro de vida, por ter mantido a fé em mim nos meus momentos de
falha.

AGRADECIMENTOS

A Deus por todas as oportunidades que tive em minha vida, por toda força e energia positiva que de alguma forma chegaram até a mim e permitiram que os obstáculos para o desenvolvimento deste trabalho fossem vencidos.

Aos meus orientadores, Cynthia Scofield, Eduardo Lima e Márcio Paredes por toda contribuição que permitiu que o trabalho fosse concluído. Eu realmente sou grata a vocês.

A todos os professores e técnicos do Instituto de Química da UERJ pela gentileza de contribuir para a conclusão do presente trabalho. Juntos executamos uma verdadeira força-tarefa.

Ao programa PPGEQ-UERJ pela oportunidade.

Aos companheiros de bancada por todo suporte técnico e emocional. A todos os meus amigos que contribuíram de alguma forma para este trabalho.

Ao meu companheiro de vida Erick Gorito por todo apoio dado ao longo deste trabalho, por tudo que compartilha comigo.

Ao meu pai, irmã e bebê por compartilharem a jornada comigo, os momentos com vocês foram essenciais para a finalização deste trabalho.

A OXITENO por viabilizar a realização do presente trabalho através da doação dos tensoativos não iônicos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“A sós ninguém está sozinho,
é caminhando,
que se faz o caminho.”
(Sérgio Britto)

RESUMO

XIMANGO, P. B. *Estudo da estabilidade de emulsões à base de óleos vegetais de Patauí e Pracaxi em água utilizando tensoativos não iônicos*. 2018. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Nesse trabalho foram utilizados métodos de baixa energia de emulsificação, o Ponto de Inversão de Emulsão (*Emulsion Inversion Point* - EIP) e a Temperatura de Inversão de Fases (*Phase Inversion Temperature* - PIT), ambos baseados no conceito de tensão interfacial mínima, combinados com o HLB (*Hydrophilic-Lipophilic Balance*) para a formação de emulsões de óleos de patauí (*Oenocarpus bataua*) e pracaxi (*Pentaclethra macroloba*) em água usando tensoativos não iônicos Span[®] e Tween[®]. Os tensoativos utilizados na elaboração das amostras foram do tipo não iônicos, Span[®] 80, Tween[®] 20, Tween[®] 60 e Tween[®] 80. Os tensoativos que melhor estabilizaram as amostras, segundo a metodologia adotada, foram o Span[®] 80 e Tween[®] 80. A composição global mássica das amostras corresponde a 80% de água recém-destilada, 15% de tensoativos não iônicos e 5% de óleo vegetal de patauí ou pracaxi. Os valores de HLB requerido pelos óleos vegetais de patauí e de pracaxi, determinados experimentalmente, que resultam em emulsões óleo em água (O/A) cineticamente estáveis correspondem, respectivamente, a 12,83 e 9,61. As PITs médias obtidas para as amostras de emulsão foram, respectivamente, de 84,05 °C e de 79,50 °C para os óleos de patauí e de pracaxi. Os parâmetros utilizados para caracterizar as emulsões como cineticamente estáveis foram: índice de cremeação (IC), tamanho de partícula, pH e condutividade elétrica. A condutividade foi intensamente influenciada pelo tamanho de partícula.

Palavras-chave: Inversão de fases. Óleo vegetal de patauí. Óleo vegetal de pracaxi.
Emulsão.

ABSTRACT

XIMANGO, P. B. *Study of stability of emulsion based on patauá and pracaxi vegetable oil in water using non-ionic surfactant*. 2018. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

In this work samples were prepared with emulsification low energy methods, Emulsion Inversion Point (EIP) and Phase Inversion Temperature (PIT), both based on minimal surface tension, combined with Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB) to form emulsions of patauá (*Oenocarpus bataua*) vegetable oil and pracaxi (*Pentaclethra macroloba*) vegetable oil in water with non-ionic surfactants. The non-ionic surfactants used in this work were Span[®] 80, Tween[®] 20, Tween[®] 60 and Tween[®] 80. The best kinetic stability conditions were observed in the samples prepared with Span[®] 80 and Tween[®] 80. The samples' composition was 80 wt% aqueous phase (distilled water), 15 wt% non-ionic surfactants and 5 wt% oil phase (patauá or pracaxi vegetable oil). For patauá and pracaxi vegetable oil, the required HLB numbers – resulting in kinetically stable oil-water emulsion (O/W) samples – were, respectively, 12,86 and 9,61. The average PIT obtained for the emulsion samples based on patauá vegetable oil was 84,05 °C and for the pracaxi vegetable oil it was 79,50 °C. The kinetic stability of the vegetable oil emulsions was characterized by parameters, such as: creaming index (IC), droplet size, pH and electric conductivity. The electric conductivity was intensively influenced by the droplet size.

Keyword: Phase inversion. Patauá vegetable oil. Pracaxi vegetal oil. Emulsion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tipos de emulsão.....	23
Figura 2 - Estrutura química genérica - Span®.....	26
Figura 3 - Estrutura química genérica - Tween®.....	26
Figura 4 - Estrutura química - Span® 80.....	26
Figura 5 - Estrutura química - Tween® 20.....	27
Figura 6 - Estrutura química - Tween® 60.....	27
Figura 7 - Estrutura química- Tween® 80.....	27
Figura 8 - Estrutura micelar.....	28
Figura 9 - Influência da CMC nas propriedades físicas.....	29
Figura 10 - Estabilização eletrostática e estérica de uma emulsão por tensoativos..	31
Figura 11 - Quebra de emulsão.....	32
Figura 12 - Ilustração das forças de atração entre as moléculas da interface ar- líquido e no interior do líquido.....	33
Figura 13 - Classificação dos fluidos de acordo com a variação da taxa de cisalhamento e da viscosidade aparente em função da taxa de deformação.....	35
Figura 14 - Representação esquemática da formação e quebra de uma emulsão ...	37
Figura 15 – Mecanismos físicos de desemulsificação.....	38
Figura 16 - Influência da taxa de adição para a inversão catastrófica.....	42
Figura 17 - Viscosidade aparente dos componentes da emulsão isolados (água, óleo de patauá e pracaxi).....	61
Figura 18 – Emulsões à base de pracaxi – exemplos de classificação macroscópica	64
Figura 19 - Índice de cremeação (IC).....	65
Figura 20 - Emulsão à base de óleo de patauá (semana 0).....	67
Figura 21 - Emulsão à base de óleo de patauá (semana 1).....	68
Figura 22 - Emulsão à base de óleo de patauá (semana 4).....	68
Figura 23 - Emulsão à base de óleo de pracaxi (semana 0).....	69
Figura 24 - Emulsão à base de óleo de pracaxi (semana 1).....	70
Figura 25 - Emulsão à base de óleo de pracaxi (semana 4).....	70
Figura 26 - Variação da viscosidade aparente das emulsões à base de óleo.....	71

Figura 27 - Viscosidade aparente para emulsões à base de óleo de patauá.....	73
Figura 28 - Viscosidade aparente para emulsões à base de óleo de pracaxi	74
Figura 29 - PIT de à base de óleo de patauá e pracaxi.....	80
Figura 30 - Ponto de neblina de 20 a 55°C	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tensoativos e ácidos graxos.....	28
Tabela 2 - HLB (tipo de emulsão e aplicação do tensoativo)	43
Tabela 3 - Composição dos óleos de patauí e pracaxi.....	49
Tabela 4 - Tensoativos e HLB	54
Tabela 5 - Fração mássica (f_i) dos tensoativos para o cálculo do HLB	55
Tabela 6 – Composição mássica inicial das amostras	55
Tabela 7 - Densidade das fases dispersa e dispersante	60
Tabela 8 – Tensão interfacial água destilada /óleos de patauí e pracaxi e tensão ..	62
Tabela 9 – Composição final das amostras para determinação do HLB ótimo	63
Tabela 10 - Avaliação macroscópica e classificação das amostras	64
Tabela 11 - HLB requerido pelos óleos de patauí e pracaxi.....	66
Tabela 12 - Avaliação do pH médio para emulsões à base de óleo de patauí e pracaxi.....	76
Tabela 13 - Avaliação da condutividade elétrica média para emulsões à base de óleo de patauí e pracaxi	77
Tabela 14 - Expansão do HLB para tensoativos iônicos	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A/O	Emulsão água em óleo
A/O/A	Emulsão água em óleo em água
ACN	Número de átomos de carbono da molécula de n-alcano
A _{lc}	Porcentagem mássica de álcool
CMC	Concentração Micelar Crítica
EIP	Ponto de Inversão da Emulsão (<i>Emulsion Inversion Point</i>)
EO	Óxido de etileno
EON	Número de grupos de óxido de etileno do tensoativo não iónico polietoxilado
HLB	Balanço Hidrofílico-Lipofílico (<i>Hydrophilic-Lipophilic Balance</i>)
HLB _i	Balanço Hidrofílico-Lipofílico do componente i
HLB _{mistura}	Balanço Hidrofílico-Lipofílico da mistura
HLD	Desvio Hidrofílico-Lipofílico (<i>Hydrophilic-Lipophilic Deviation</i>)
IC	Índice de Cremeação
IM	Intensamente modificado
IQ	Instituto de Química
LM	Levemente modificado
M	Modificado
M _A	Média aritmética
N	Normal, sem alteração
NA	Não analisadas
O/A	Emulsão óleo em água
O/A/O	Emulsão óleo em água em óleo
pH	Potencial Hidrogeniônico
PIT	Temperatura de Inversão de Fases (<i>Phase Inversion Temperature</i>)
POE	Polietoxilado
PPGEQ	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
S _{al}	Salinidade da fase aquosa
SP	Span [®]

TW

Tween®

UERJ

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

LISTA DE SÍMBOLOS

μm	Micrômetro
®	Marca registrada
R	Grupo alquil de ácido graxo
$x + y + z$	Número total de grupos tipo óxido de etileno
Pa.s	Pascal segundo
°C	Grau Celsius
g/cm^3	Grama por centímetro cúbico
τ	Tensão de cisalhamento
$\frac{du}{dy}$ ou $\gamma \cdot$	Taxa de deformação ou taxa de cisalhamento
η	Viscosidade aparente
ζ	Potencial zeta
dG ou ΔG	Variação de energia de Gibbs
S	Entropia
dT	Variação de temperatura
V	Volume
dP	Variação de pressão
γ	Tensão interfacial
dA ou ΔA	Variação de área superficial
v	Velocidade terminal de cremeação ou sedimentação
r	Raio das gotas
g	Aceleração da gravidade
ρ	Densidade
1	Fase dispersante

2	Fase dispersa
>>	Muito maior que
T	Temperatura
ΔS	Variação de entropia
i	Componente ou grupo i
f_i	Fração mássica do componente i
%	Porcentagem
m/m	Massa por massa
σ, k, t, α	Parâmetros característicos do tensoativo
b	Constante característica do sal
<	Menor que
g	Gramas
s^{-1}	Segundo a menos um
h_s	Altura da fase que sofreu cremeação
h_t	Altura total da emulsão
\pm	Mais ou menos
X	Vezes
mL	Mililitro
$^{\circ}C/min$	Grau Celsius por minuto
σ^*	Desvio padrão populacional
j	Posição j
x_j	Valor na posição j do conjunto de dados
n	Número total de dados
(1)	Óleo vegetal de patauá
(2)	Óleo vegetal de pracaxi
$\mu S/cm$	Microsiemens por centímetro

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	19
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
1.1	Emulsão	23
1.1.1	<u>Definição de emulsão</u>	23
1.1.2	<u>Componentes da emulsão</u>	24
1.2	Concentração micelar crítica (CMC)	28
1.3	Forças de atração e repulsão existentes no sistema de emulsão	30
1.4	Características da emulsão que influenciam na estabilidade do sistema	32
1.4.1	<u>Tensão superficial e interfacial</u>	32
1.4.2	<u>Distribuição de tamanho de gota</u>	34
1.4.3	<u>Filme interfacial</u>	34
1.4.4	<u>Relação entre os volumes das fases</u>	34
1.4.5	<u>Viscosidade e comportamento reológico</u>	35
1.4.6	<u>Potencial zeta</u>	36
1.5	Mecanismos de desemulsificação	37
1.5.1	<u>Floculação</u>	38
1.5.2	<u>Coalescência</u>	39
1.5.3	<u>Cremação e Sedimentação</u>	40
1.5.4	<u>Envelhecimento de Ostwald (<i>Ostwald Ripening</i>)</u>	41
1.6	Regras de emulsificação	41
1.6.1	<u>Balanco Hidrofílico-Lipofílico (HLB)</u>	43
1.6.2	<u>Temperatura de Inversão de Fases (PIT)</u>	45
1.6.3	<u>Desvio Hidrofílico-Lipofílico (HLD – <i>Hydrophilic-Lipophilic Deviation</i>)</u>	47
2	MATERIAIS E MÉTODOS	49
2.1	Materiais	49
2.1.1	<u>Reagentes</u>	49
2.1.2	<u>Equipamentos</u>	50
2.2	Métodos	50
2.2.1	<u>Determinação da densidade dos componentes isolados</u>	50
2.2.2	<u>Determinação da viscosidade aparente dos componentes isolados</u>	51

2.2.3	<u>Tensão superficial e interfacial</u>	51
2.2.4	<u>Adição dos componentes</u>	52
2.2.5	<u>Avaliação macroscópica</u>	52
2.2.6	<u>Teste de estabilidade</u>	53
2.2.7	<u>Índice de cremeação (IC)</u>	53
2.2.8	<u>Determinação do HLB</u>	54
2.2.9	<u>Caracterização das emulsões</u>	56
2.2.9.1	Avaliação macroscópica e microscópica	56
2.2.9.2	Viscosidade aparente	56
2.2.9.3	Determinação do pH.....	57
2.2.9.4	Condutividade elétrica	57
2.2.10	<u>Determinação do ponto de neblina (<i>cloud point</i>) do tensoativo hidrofílico</u>	58
2.2.11	<u>Determinação da temperatura de inversão de fases (PIT) do sistema</u>	58
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
3.1	Caracterização dos componentes da emulsão isolados	59
3.1.1	<u>Densidade (ρ)</u>	59
3.1.2	<u>Viscosidade aparente (η)</u>	60
3.2	Tensão interfacial (γ)	61
3.3	Índice de cremeação (IC)	62
3.4	Análise do HLB requerido	65
3.5	Tamanho de partícula	67
3.6	Classificação reológica e viscosidade aparente	71
3.7	Análise da variação do pH	76
3.8	Análise da condutividade elétrica ao longo do período de observação das emulsões	77
3.9	Análise do ponto de neblina do tensoativo hidrofílico, Tween[®] 80	78
3.10	Análise da PIT do sistema de emulsão	79
	CONCLUSÃO	82
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
	APÊNDICE A – PONTO DE NEBLINA DO TENSOATIVO TWEEN[®] 80	92

INTRODUÇÃO

Emulsão é um sistema de dispersão em que as fases são líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis. As gotas do líquido disperso na emulsão estão geralmente entre 0,1 e 10 μm de diâmetro (SHAW, 1992), e assim tendem a ser maiores do que as partículas encontradas em soluções coloidais. Em sistemas formados por água, óleo e tensoativos, caso a fase dispersa seja um óleo, a emulsão é denominada óleo em água (O/A); se a fase dispersa for a água, a emulsão é classificada como água em óleo (A/O).

As emulsões apresentam aplicações promissoras em diferentes setores da indústria e do comércio, por exemplo, alimentício, petróleo e gás, farmacêutico, cosméticos e cuidados pessoais. Um dos principais motivos que mantêm a aplicação das emulsões em destaque nos setores de cosméticos e cuidados pessoais é a capacidade dos produtos apresentarem ao mesmo tempo propriedades hidratantes e emolientes ou umectantes.

O crescente interesse por parte do mercado consumidor de cosméticos por produtos de origem natural contribui pelo interesse da aplicação de emulsões à base de óleo vegetal na elaboração de produtos. De modo geral, os óleos de interesse do comércio e da indústria possuem propriedades fitoterápicas e medicinais. Diante da tendência do mercado consumidor, da necessidade de conhecer melhor as características das emulsões à base de óleos vegetais e do incentivo ao desenvolvimento sustentável e da demanda por inovação verde, são desenvolvidos pela comunidade acadêmica trabalhos com vários óleos vegetais. Dentre os quais podemos citar, por exemplo, Rao e McClements (2012) que estudaram emulsões O/A à base de óleo de limão e, dentre outros fatores, avaliaram a influência da razão mássica entre os tensoativos de monopalmitato de sacarose e Tween[®] 80. De acordo com esses autores, o tamanho de partícula é fortemente influenciado pela razão mássica dos tensoativos e diminui com o aumento da concentração da fração mássica de Tween[®] 80. Comportamento similar foi observado por Pengon et al. (2018) no estudo de emulsões à base de óleo de coco empregando-se diferentes tensoativos. Glampedaki e Dutschk 2014 estudaram emulsões à base de óleo de semente de uva e observaram que o tamanho de partícula aumenta quando a viscosidade diminui. Krasodomska e Jungnickel (2015) estudaram emulsões à base

de óleos de sementes de frutas do norte da Europa e relataram que a viscosidade diminui com o aumento da temperatura e da taxa de cisalhamento. Yildirim et al. (2017) estudaram emulsões à base de óleo de canela e óleo de coco. Esses pesquisadores avaliaram a variação da estabilidade cinética em função da diminuição do tamanho de partícula, da composição da fase oleosa e do decréscimo da fração mássica do tensoativo Tween® 80. Eles concluíram que, há um teor ideal de tensoativo para cada sistema, apesar de ser necessária uma elevada quantidade de tensoativo para estabilizar a gota, e, conseqüentemente a emulsão, o excesso de tensoativo pode favorecer a sua quebra. Chuesiang et al. (2018) estudaram emulsões à base de óleo de canela e observaram relação similar ao mencionado anteriormente entre a concentração de tensoativo (Tween® 80), a estabilidade cinética e o tamanho de partícula. Meher et al. (2013) estudaram emulsões à base de óleo de citronella e relataram que o menor tamanho de partícula é obtido próximo ao HLB requerido pela fase oleosa.

No presente trabalho, foram escolhidos para compor a fase orgânica os óleos de patauá (*Oenocarpus bataua*) e de pracaxi (*Pentaclethra macroloba*). Os dois óleos vegetais têm em comum a origem, a Floresta Amazônica localizada no Brasil, habitat natural de inúmeras plantas oleaginosas e, que foram pouco explorados pela literatura no estudo de suas emulsões. Além disso, os trabalhos referentes a tais óleos, de modo geral, são relacionados a caracterização do fruto e da palmeira tanto do patauá quanto do pracaxi (GOMES-SILVA; WADT; EHRINGHAUS, 2004; SHANLEY, P. MEDINA, G, 2005; CRUZ; BARROS, 2015). O patauá pertence à família Arecaceae e apresenta o nome científico *Oenocarpus bataua*. *Oenocarpus* (oeno = vinho e carpus = fruto) é um nome de origem grega e significa “fruto de vinho” (GOMES-SILVA; WADT; EHRINGHAUS, 2004, p. 11). O patuazeiro é uma palmeira que se desenvolve nos lugares de chão úmido da floresta. Ele cresce durante muitos anos na sombra da copa das outras árvores, porém, quando adulto, precisa de bastante luz. O patauá pode ser encontrado no Peru, Bolívia, Colômbia, Equador, Venezuela e Brasil, neste último principalmente na região norte Acre, em Amazonas, Pará e Rondônia. O patuazeiro pode atingir até 25 metros de altura, possui apenas 1 caule e folhas muito grandes, que podem alcançar mais de 10 metros. As flores e frutos ficam arrumados em forma de rabo-de-cavalo e podem ter até 350 ráquias, ramos do cacho onde se fixam os frutos (SHANLEY, P. MEDINA, G, 2005, p. 197).

As aplicações do patauá que se destacam são o suco, regionalmente chamado de "vinho de patauá", e o óleo comestível, que possui qualidades cosméticas e propriedades medicinais (GOMES-SILVA; WADT; EHRINGHAUS, 2004, p. 23). Em cosméticos o óleo de patauá é utilizado por apresentar propriedades hidratantes, sendo capaz de recuperar peles ressecadas. Nos cabelos, o óleo de patauá apresenta função antifúngica, anticaspa e revitalizante. A comunidade amazônica, habitualmente, o utiliza como tônico e no tratamento para queda dos cabelos (AMAZONOIL[®], c2018).

Já o pracaxi pertence à família Fabaceae e possui o nome científico *Pentaclethra macroloba* (CRUZ; BARROS, 2015, p. 1). O pracaxizeiro é uma árvore de tamanho médio de 8 a 14 m de altura (AMAZONOIL[®], c2018). É encontrado no Brasil, Colômbia, Costa Rica, Cuba, Guiana, Honduras, Jamaica, Nicarágua, Panamá, Peru, Suriname, Trinidad e Tobago e Venezuela (CRUZ; BARROS, 2015, p. 1 *apud* ORWA et al., 2009). No Brasil, é encontrado nos Estados Acre, Amazonas (CRUZ; BARROS, 2015, p. 1 *apud* DUCKLE, 1949), Amapá, Pará, Roraima (CRUZ; BARROS, 2015, p. 1 *apud* SILVA, 1989) e Bahia (CRUZ; BARROS, 2015, p. 1 *apud* FONSECA, 1927).

O óleo de pracaxi tem grande importância fitoterápica e cosmética. Entre os ribeirinhos o óleo de pracaxi é popularmente utilizado para tratar doenças da pele como a erisipela e também para tratar estrias em gestantes. O óleo de pracaxi é comercializado com a promessa de revitalizar peles envelhecidas, manchadas e com rugas, de fechar a cutícula capilar e evitar o efeito "frizz", fortificar as raízes do cabelo protegendo-o contra o ataque de fungos e bactérias e, ainda, por ser capaz de controlar a queda capilar (AMAZONOIL[®], c2018).

Apesar de serem amplamente utilizados pelas comunidades ribeirinhas, e de serem base para linhas de produtos cosméticos, os óleos de patauá (*Oenocarpus bataua*) e de pracaxi (*Pentaclethra macroloba*), são, de modo geral, utilizados apenas *in natura*. Assim, as emulsões à base desses óleos ainda são pouco exploradas pela literatura. Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo preparar, caracterizar e avaliar a estabilidade de emulsões do tipo O/A (óleo em água) à base dos óleos vegetais de patauá (*Oenocarpus bataua*) e pracaxi (*Pentaclethra macroloba*) fornecidos pela empresa AmazonOil[®]. Os tensoativos utilizados são do tipo não iônicos (Span[®] 80, Tween[®] 20, Tween[®] 60, Tween[®] 80) fornecidos pela empresa Oxiteno e a fase hidrofílica é água recém destilada.

A metodologia escolhida para a elaboração das amostras emulsionadas foi a combinação de três métodos: o HLB (*Hydrophilic-Lipophilic Balance*) requerido (LV *et al.*, 2014; LIANG *et al.*, 2018), a PIT (*Phase Inversion Temperature*) (PERAZZO; PREZIOSI; GUIDO, 2015) e EIP (*Emulsion Inversion Point*) (FERNADEZ *et al.*, 2004), os dois últimos métodos são baseados no conceito de tensão interfacial mínima.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: o capítulo 1 apresenta a revisão bibliográfica composta pelos conceitos gerais sobre emulsões e as principais metodologias de emulsificação. O capítulo 2 descreve a metodologia experimental adotada para determinar a escolha dos tensoativos, a produção, caracterização e avaliação da estabilidade das emulsões. O capítulo 3 expõe e discute os resultados obtidos. A dissertação é finalizada pelas principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

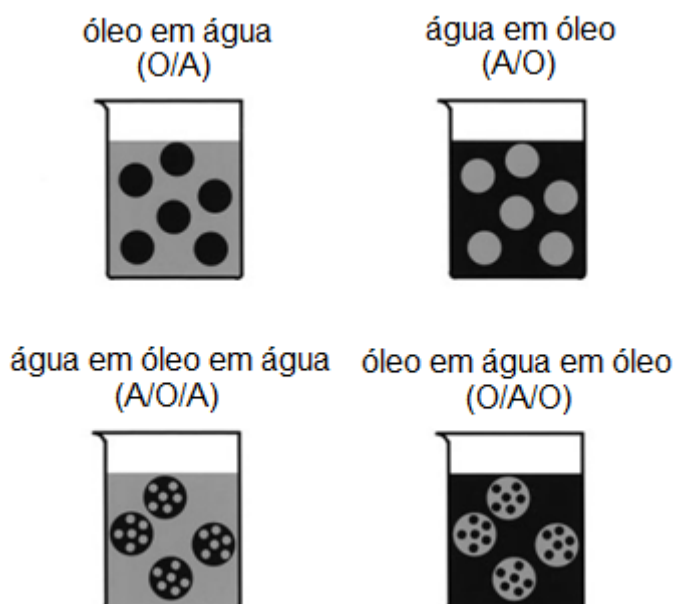
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Emulsão

1.1.1 Definição de emulsão

As emulsões são sistemas onde um líquido está disperso em outro líquido. De modo geral, as emulsões são formadas por uma fase aquosa e uma fase oleosa. Se o óleo é a fase dispersa, a emulsão é denominada óleo em água (O/A), porém se o meio aquoso é a fase dispersa, a emulsão é denominada água em óleo (A/O), conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Tipos de emulsão



Fonte: SCHRAMM, 2005.

Existem vários métodos para identificar os tipos de emulsão (SHAW, 1992), como os apresentados a seguir:

1. A emulsão O/A, geralmente, tem textura oleosa, já uma emulsão A/O tem textura cremosa.

2. A emulsão se dilui ou mistura facilmente com um líquido que é miscível no meio de dispersão.

3. A emulsão é facilmente colorida por corantes que são solúveis no meio de dispersão.

4. Emulsões O/A têm, geralmente, condutividade elétrica muito mais elevada que as emulsões A/O.

As emulsões também podem ser classificadas como duplas, como emulsões que são óleo em água em óleo (O/A/O) e água em óleo em água (A/O/A), como mostrado na Figura 1. Por exemplo, O/A/O indica uma emulsão dupla contendo gotículas de óleo disperso em gotas aquosas que são, por sua vez, dispersas numa fase oleosa contínua. As gotículas de emulsão dupla podem ser bastante grandes (dezenas de milímetros) e podem conter muitas dezenas de gotículas da fase mais interna (SCHRAMM, 2005).

O tipo de emulsão formada quando um par de líquidos imiscíveis é misturado depende, dentre outros fatores, da fração volumétrica das duas fases, quanto maior for a fração volumétrica de um determinado líquido, maior será a probabilidade deste líquido ser a fase dispersante, e da natureza do agente emulsificante (SHAW, 1992).

1.1.2 Componentes da emulsão

A água representa, de modo geral, a fase mais polar dos sistemas de emulsões, denominada fase aquosa. A fase orgânica de uma emulsão pode ser constituída por diferentes substâncias, por exemplo óleos (vegetal, mineral ou essencial), resinas, ceras, etc. (PRISTA; ALVES; MORGADO, 1991, p. 963). Os dois óleos vegetais escolhidos para compor a fase orgânica do presente trabalho são os óleos de patauá (*Oenocarpus bataua*) e de pracaxi (*Pentaclethra macroloba*). Tais óleos foram escolhidos por ainda serem pouco explorados na área de estudos de emulsões, uma vez que os trabalhos disponíveis na literatura se concentram na compreensão dos conceitos relacionados a propriedades biológicas e químicas desses óleos. Nesse sentido, Rezaire *et al.* (2014) analisaram, por exemplo, as propriedades antioxidantes do *Oenocarpus bataua*, Guarín e Valle (2014) e Guarín, Valle e Sierra (2014) a formação, idade e crescimento da palmeira do patuazeiro na

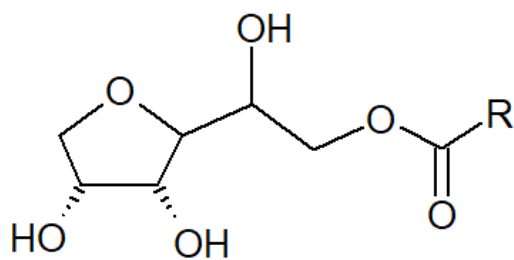
região da Colômbia. Em relação ao *Pentaclethra macroloba*, os trabalhos, de modo geral, seguem a mesma linha de pesquisa, por exemplo, Costa; Muniz *et al.* (2013) realizaram a caracterização de ácidos graxos desse óleo, avaliaram a estabilidade e a decomposição térmica do óleo de pracaxi. Outro ponto de interesse dos estudos sobre o *Pentaclethra macroloba* é o tratamento alternativo contra picadas de cobra peçonhenta, conforme o trabalho realizado por Silva *et al.* (2007).

As emulsões, geralmente, não são formadas apenas de óleo e água, pois a estabilidade da dispersão entre as fases nesse tipo de sistema é muito pequena. Isso ocorre devido à diferença de polaridade entre as fases orgânica (apolar) e aquosa (polar). Então, para manter-se o sistema emulsionado deve ser inserido um terceiro componente ao sistema, o tensoativo.

Os tensoativos são moléculas que apresentam uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica; sendo em geral uma parte polar ou um grupo iônico ligado a uma longa cauda de hidrocarbonetos (linear, ramificada ou aromática) (PALEOLOGOS; GIOKAS; KARAYANNIS, 2005). Há diferentes tipos de tensoativos no mercado, tais como os aniônicos, cuja parte polar apresenta carga negativa; os catiônicos, cuja parte polar apresenta carga positiva; os anfóteros, que apresentam tanto a carga positiva quanto a negativa sendo que o pH do meio é o parâmetro que caracterizará o comportamento desse tensoativo como aniônico ou catiônico; e por último os não iônicos, para os quais a polaridade da molécula é resultante da ligação covalente polar, geralmente, entre os átomos de carbono e oxigênio (DALVIN, 2008).

O presente trabalho faz uso de tensoativos não iônicos. Dentro desta categoria estão os ésteres de sorbitano e os ésteres de sorbitano polioxietileno ou polissorbatos – os ésteres de sorbitano são comercializados sob o nome de Span[®] (SP), representado pela Figura 2, ou Arlacel, já os ésteres de sorbitano polioxietileno ou polissorbatos são comercializados sob o nome de Tween[®] (TW), conforme apresentado na Figura 3 (LE HIR, 1997, p. 94).

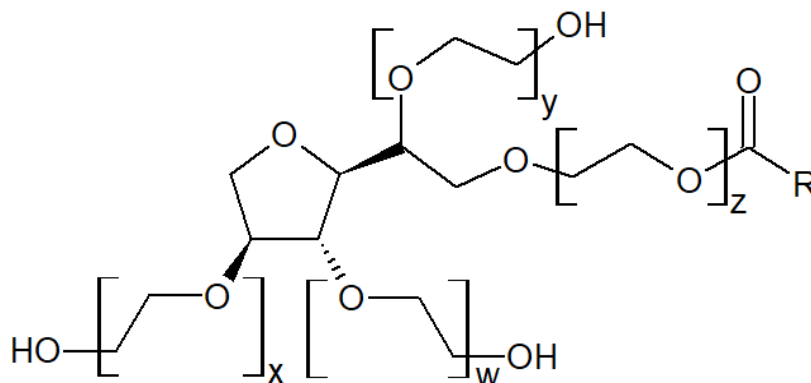
Figura 2 - Estrutura química genérica - Span®



Legenda: R é o grupo alquil de ácidos graxo.

Fonte: A autora, 2018.

Figura 3 - Estrutura química genérica - Tween®

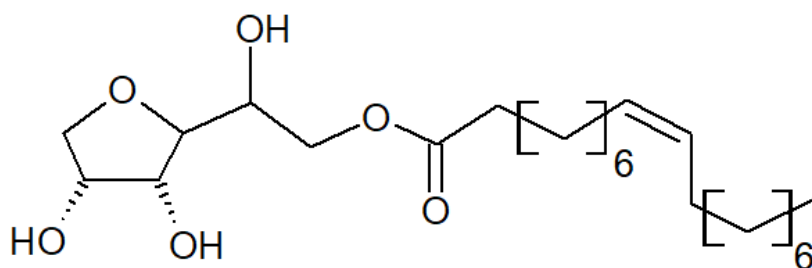


Legenda: R é o grupo alquil de ácido graxo e $(w + x + y + z = 20)$ é o número total de grupos do tipo óxido de etileno.

Fonte: A autora, 2018.

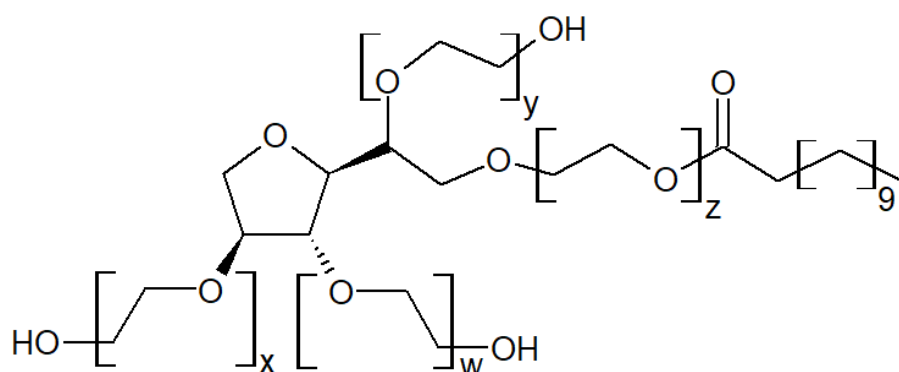
Da Figura 4 a Figura 7 estão representadas as estruturas químicas dos tensoativos não iônicos utilizados para a elaboração das amostras.

Figura 4 - Estrutura química - Span® 80



Fonte: A autora, 2018.

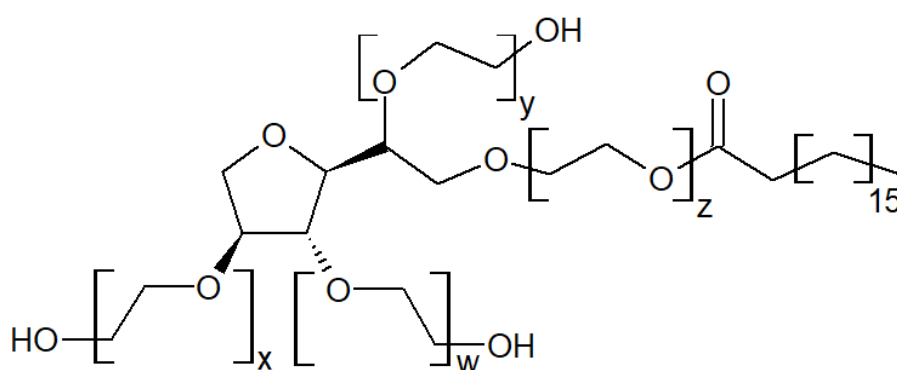
Figura 5 - Estrutura química - Tween® 20



Legenda: $w + x + y + z = 20$.

Fonte: A autora, 2018.

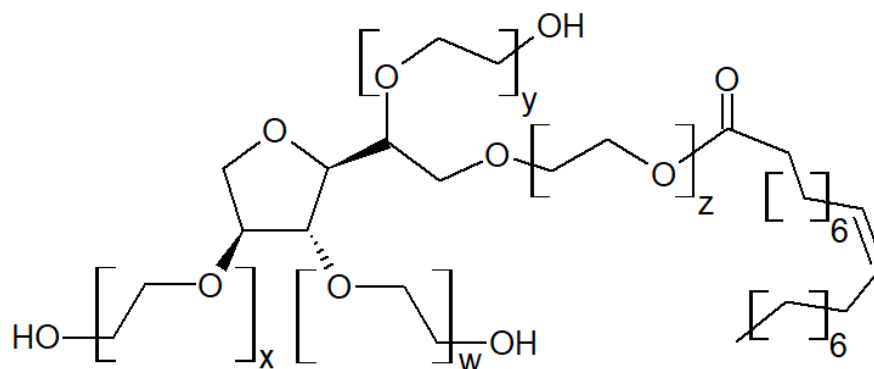
Figura 6 - Estrutura química - Tween® 60



Legenda: $w + x + y + z = 20$.

Fonte: A autora, 2018.

Figura 7 - Estrutura química- Tween® 80



Legenda: $w + x + y + z = 20$.

Fonte: A autora, 2018.

Conforme apresentado pelas estruturas químicas nas figuras de número Figura 4 a Figura 7, os tensoativos não iônicos podem ser obtidos a partir de ácidos graxos diferentes, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 - Tensoativos e ácidos graxos

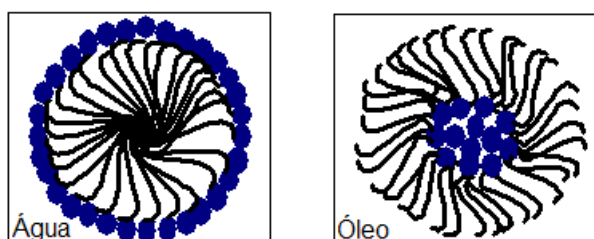
Tensoativo (nome comercial)	Span® 80	Tween® 20	Tween® 60	Tween® 80
Tensoativo	Monooleato de sorbitano	Monolaurato de sorbitano etoxilado 20	Monoestearato de sorbitano etoxilado 20	Monooleato de sorbitano polioxietileno 20
Ácido graxo de origem	Ácido oleico	Ácido láurico	Ácido láurico	Ácido oleico
Viscosidade (Pa.s) a 25 °C	1,1000	0,4000	0,6000	0,4250
Densidade (g/cm³) a 25 °C	1,1000	1,1000	1,1000	1,0800

Fonte: Oxiteno, 2017.

1.2 Concentração micelar crítica (CMC)

Em meios polares (água) ou apolares (óleo), quando a concentração de tensoativo alcança certo limite correspondente à saturação da interface, atinge-se a chamada concentração micelar crítica (CMC). Os monômeros dos tensoativos, em concentração acima da CMC, espontaneamente, se organizam e formam estruturas conhecidas como micelas, como ilustrado na Figura 8 (PALEOLOGOS; GIOKAS; KARAYANNIS, 2005).

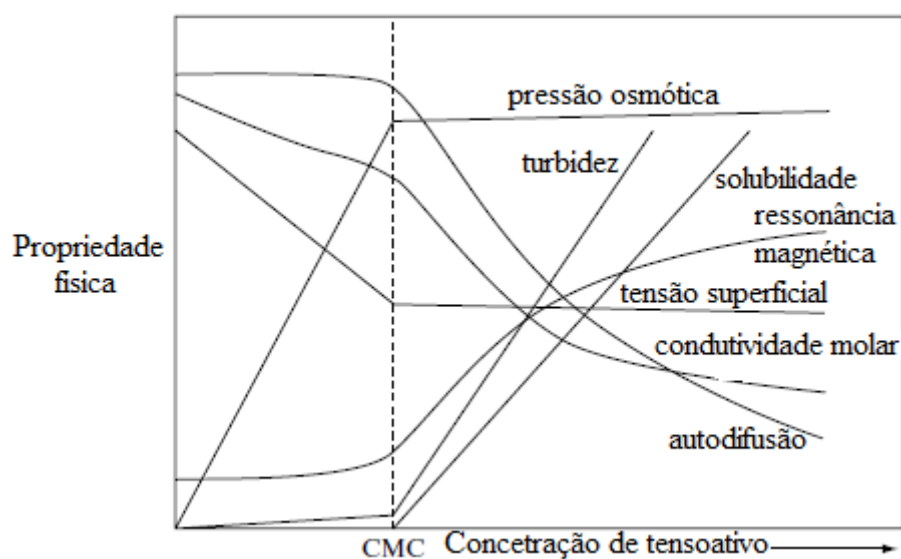
Figura 8 - Estrutura micelar



Fonte: A autora, 2018.

A Figura 9 demonstra a variação de algumas propriedades físicas - autodifusão, condutividade molar, pressão osmótica, tensão superficial, turbidez, ressonância magnética e solubilidade - em função da concentração de tensoativo em uma solução aquosa.

Figura 9 - Influência da CMC nas propriedades físicas



Fonte: LINDMAN *et al.*, 2000, p. 42.

A formação da estrutura micelar dificulta o movimento translacional (NILSSON; WENNERSTROM; LINDMAN, 1983). Então, com a capacidade da molécula se mover de um lado para outro comprometida, a autodifusão diminui acima da CMC (NILSON; WENNERSTROM; LINDMAN, 1983). A queda abrupta de condutividade pode ser associada à menor mobilidade das micelas em comparação com o monômero. Para a dispersão da luz, a mudança na turbidez da solução indica o aparecimento de uma espécie significativamente maior que a molécula de tensoativo isolada (MYERS, 1946). A tensão superficial diminui desde que haja espaço na superfície para as moléculas de tensoativo se acomodarem. Então, assim que as superfícies líquido-líquido, líquido-ar e líquido-sólido estiverem saturadas, a adição de tensoativo não influenciará na tensão superficial da solução aquosa (DALVIN, 2008). A solubilidade de um tensoativo é influenciada pela formação de micelas e, de modo geral, abaixo da CMC não há formação de micelas. Logo a solubilidade do tensoativo tende a crescer acima da CMC (ABOTT, 2016, p. 35).

1.3 Forças de atração e repulsão existentes no sistema de emulsão

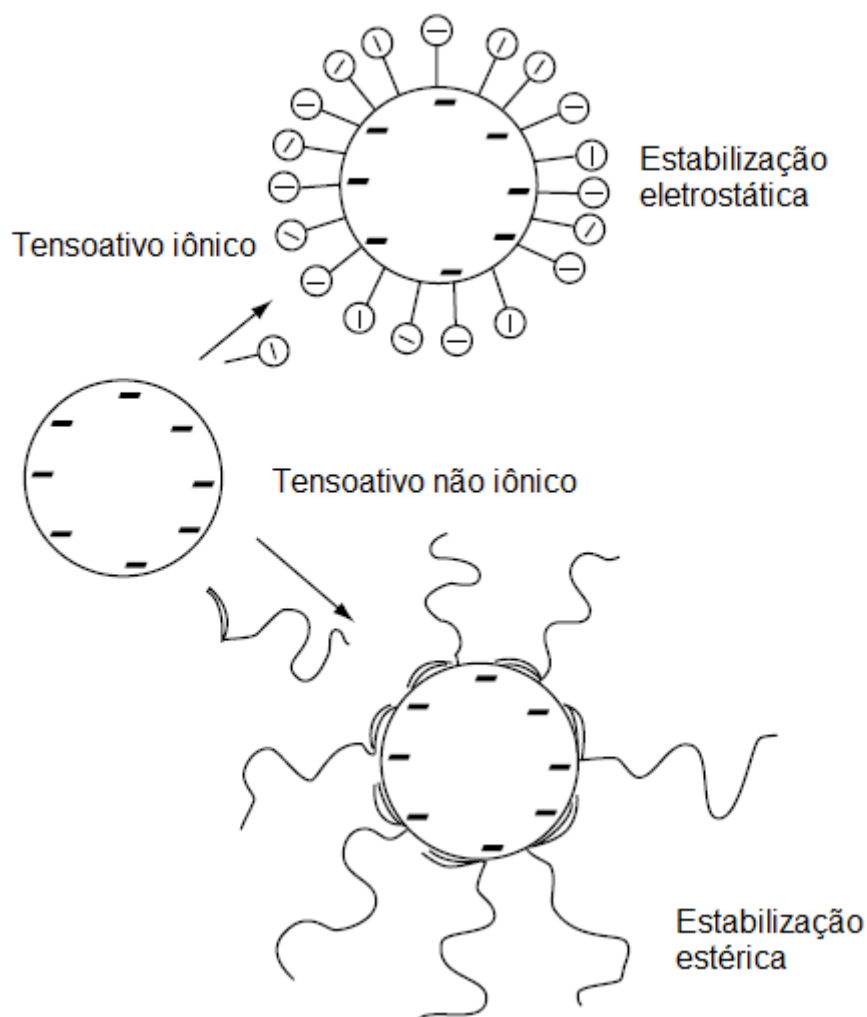
Em uma emulsão, várias forças de atração e repulsão operam entre as espécies coloidais e determinam a estabilidade do sistema (SCHRAMM, 2005). Há três tipos de forças de atração de van der Waals: a dipolo-dipolo (Keesom), a dipolo induzido-dipolo (Debye) e a dipolo induzido-dipolo induzido (London). As forças de dispersão de Keesom e Debye são vetoriais, e embora a atração dipolo-dipolo ou dipolo induzido-dipolo sejam de grande magnitude, elas tendem a se anular devido à diferença de orientação dos dipolos (TADROS, 2013).

Hamaker sugeriu que interações de London entre átomos ou moléculas em corpos macroscópicos, tais como gotículas de emulsão, podem resultar em forças de van der Waals fortes, particularmente em pequenas distâncias (TADROS, 2013), que ficaram conhecidas como interações de Hamaker.

Na ausência de qualquer repulsão, a floculação é muito rápida e produz muitos aglomerados. Para contrabalançar as forças de atração de van der Waals, são necessárias forças repulsivas. Há dois tipos de forças repulsivas que podem ser distinguidas pela natureza do emulsificante utilizado: eletrostática, devido à criação da dupla camada elétrica, e estérica, devido à presença de camadas de tensoativos ou polímeros adsorvidos (TADROS, 2013).

As forças eletrostáticas são produzidas pela adsorção de íons, como no caso de um tensoativo iônico. A extensão da dupla camada elétrica depende da concentração e da valência do eletrólito. Já as forças de repulsão estérica, Figura 10, podem resultar da adsorção de tensoativos não iônicos (TADROS, 2013). O tensoativo adsorvido (mesmo que não iônico) influencia as interações eletrostáticas, causando um deslocamento do plano de Stern longe da superfície da gotícula. Isso aumenta a intensidade de repulsão elétrica da dupla camada e, como tal, melhora a estabilidade do sistema (SHAW, 1992, p. 236).

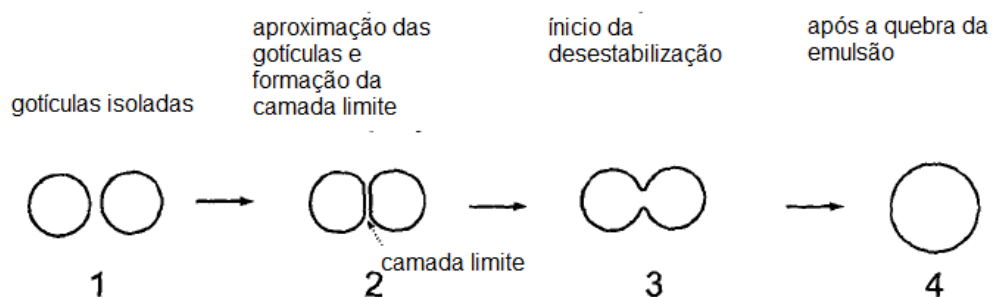
Figura 10 - Estabilização eletrostática e estérica de uma emulsão por tensoativos



Fonte: LINDMAN *et al.*, 2000.

As camadas de tensoativos, adsorvidas ao redor das gotículas, somente evitam a desemulsificação caso seja adicionado tensoativo em concentração igual ou superior à CMC (MOLLET; GRUBENMANN, 2001). Uma fina camada limite composta pela fase dispersante se forma entre as gotas que se aproximam (ver Figura 11). As propriedades físicas dessa camada são determinadas pelo tipo de tensoativo adsorvido.

Figura 11 - Quebra de emulsão



Fonte: MOLLET; GRUBENMANN, 2001.

Vale lembrar que o tensoativo é o componente da emulsão responsável por aumentar a estabilidade cinética da emulsão. O equilíbrio termodinâmico, cinético e o processo de desestabilização das emulsões dependem, dentre vários fatores, do tamanho das gotas da fase dispersa, das características físico-químicas e da semelhança química entre os componentes do sistema e não somente da natureza do emulsificante.

1.4 Características da emulsão que influenciam na estabilidade do sistema

A seguir são discutidas as principais propriedades e características que influenciam na estabilidade de emulsões.

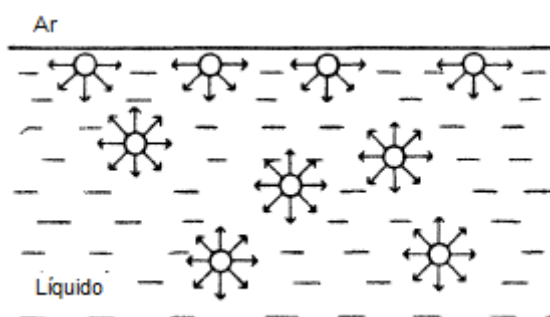
1.4.1 Tensão superficial e interfacial

O termo interface é utilizado para denominar qualquer região de fronteira entre duas fases imiscíveis; o termo superfície é utilizado quando uma das fases é um gás (LINDMAN *et al.*, 2000).

Geralmente, as moléculas localizadas próximas à interface exibem propriedades muito diferentes do todo, por estarem sujeitas a interações diferentes daquelas localizadas no seio da fase. Na Figura 12 uma molécula no interior de um

líquido está rodeada por outras moléculas que, se estiverem suficientemente próximas, exercem uma atração considerável sobre ela. Posto que existam diversas moléculas atraindo a molécula de referência em qualquer direção, e a atraindo em direção oposta, a força resultante de coesão sobre essa molécula será nula. Porém, isso está longe da realidade de uma molécula situada na superfície do líquido. Nessa região, as forças de atração por baixo não são exatamente anuladas pela atração de outras moléculas por cima dela, então uma força resultante (por unidade de comprimento), não nula, conhecida como tensão superficial, é exercida sobre as moléculas da superfície, tendendo a empurrá-las para o interior do líquido (WILKINSON; MOORE, 1990).

Figura 12 - Ilustração das forças de atração entre as moléculas da interface ar-líquido e no interior do líquido



Fonte: SHAW, 1992.

A força resultante do interior do líquido que determina a tensão interfacial entre as fases em contato depende da força de coesão entre as moléculas (AQRA, 2014). A força motriz para um tensoativo se acumular na interface é a diminuição da energia livre entre as fases. A tensão interfacial pode ser definida também como energia livre por unidade de área e representa a quantidade de trabalho necessário para expandir a interface (LINDMAN *et al.*, 2000).

A tendência de se acumular na interface é uma propriedade fundamental dos tensoativos. O grau de concentração de tensoativo na interface depende da estrutura química dele e da natureza das regiões de fronteira entre as fases. A adsorção do tensoativo na interface óleo-água provoca uma redução da energia interfacial, facilitando assim o desenvolvimento e melhora da estabilidade das grandes áreas interfaciais associadas com emulsões (SHAW, 1992).

1.4.2 Distribuição de tamanho de gota

A distribuição de tamanho de gota influi diretamente no equilíbrio da emulsão, uma vez que sistemas que apresentam faixa de distribuição de tamanho de gotas larga tendem a ser menos estáveis do que os sistemas que apresentam faixa de distribuição de tamanho de gotas estreita. Isso está relacionado à diferença de tamanho entre as gotas que favorece o processo de envelhecimento de Ostwald e consequente tendência de separação das fases da emulsão (SHAW, 1992).

1.4.3 Filme interfacial

Um filme interfacial mecanicamente forte e elástico contribui para a estabilidade do sistema positivamente, pois diminui os efeitos de envelhecimento da emulsão (TADROS, 2013).

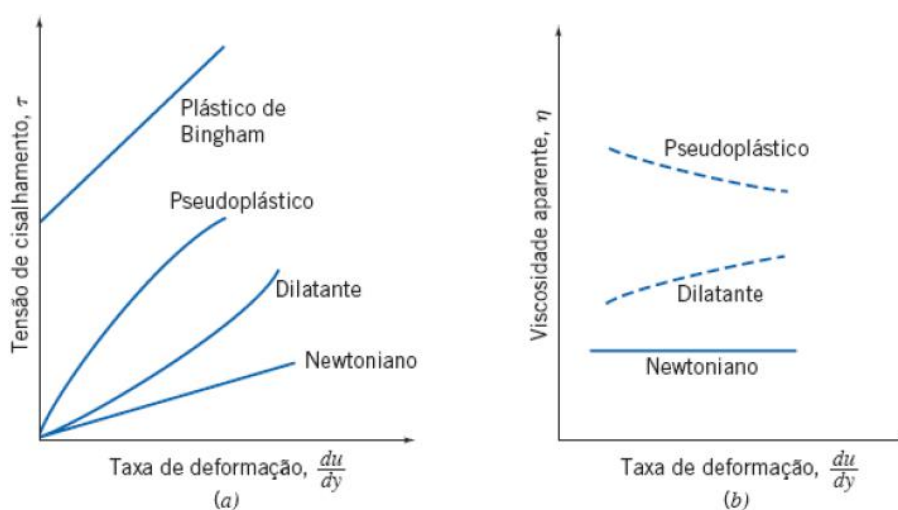
1.4.4 Relação entre os volumes das fases

Pequenos volumes da fase dispersa podem diminuir a probabilidade de colisão entre as gotículas e, assim, diminuir as chances de ocorrer desemulsificação, por exemplo por coalescência. Teoricamente, ao considerar as gotículas perfeitamente esféricas, a fração volumétrica máxima da fase dispersa que confere estabilidade cinética à emulsão corresponde a 0,74. No entanto, na prática, a fração volumétrica da fase dispersa pode ser superior ao estimado teoricamente (SCHRAMM, 2005, p. 139).

1.4.5 Viscosidade e comportamento reológico

Reologia é a ciência que estuda as características do fluxo e as deformações dos materiais gasosos, líquidos e sólidos (TATAR, SUMNU, SAHIN, 2017). O comportamento reológico de uma emulsão depende de diferentes fatores, tais como, viscosidade, tamanho de gota, concentração dos componentes e interação entre as fases dispersa e dispersante (SHAW, 1992; SJÖBLOM, 2001). A viscosidade é definida como a resistência de um fluido ao escoamento quando submetido a uma tensão de cisalhamento, a uma dada temperatura (FOX et al., 2014). O conhecimento da viscosidade e a classificação do comportamento reológico do fluido (ver Figura 13) é de interesse da indústria e comércio, pois esses parâmetros influenciam diretamente as etapas de formulação, produção, estocagem e transporte. Ainda sobre a viscosidade e o comportamento reológico dos produtos coloidais, neste caso, os cosméticos, é importante destacar que os produtos mais bem aceitos pelo mercado consumidor são os que apresentam elevada viscosidade e espalhabilidade, como, por exemplo, cremes para cabelo e pele.

Figura 13 - Classificação dos fluidos de acordo com a variação da taxa de cisalhamento e da viscosidade aparente em função da taxa de deformação



Legenda: (a) Tensão de cisalhamento, τ , (b) viscosidade aparente, η , como uma função da taxa de deformação para o escoamento unidimensional de vários fluidos não newtonianos.

Fonte: FOX et al., 2014.

Conforme apresentado na Figura 13, os fluidos que não apresentam variação da viscosidade aparente em função do crescimento da taxa de deformação são chamados de fluidos newtonianos. Aqueles cuja viscosidade aparente decresce com o aumento da taxa de deformação são classificados de fluidos pseudoplásticos. Se a viscosidade aparente cresce conforme a taxa de deformação cresce, o fluido é dito dilatante. Um fluido que se comporta como um sólido até que uma tensão limítrofe seja excedida e, após, apresenta uma relação linear entre a viscosidade aparente e a taxa de deformação é denominado plástico de Bingham (FOX *et al.*, 2014).

Ao analisar as características da viscosidade de um sistema de emulsão O/A temos que, nos casos em que a fase dispersante está em excesso, a viscosidade da emulsão tende à viscosidade desta fase. Quando a proporção da fase dispersa cresce, a viscosidade aumenta progressivamente até a consistência de creme espesso (LE HIR, 1997). Uma elevada viscosidade newtoniana simplesmente retarda as taxas de cremeação, coalescência, etc. (SHAW, 1992).

1.4.6 Potencial zeta

O potencial eletrocinético, também conhecido como potencial zeta (ζ), corresponde ao potencial no plano de cisalhamento que está a uma determinada distância da superfície. É o parâmetro físico-químico relacionado ao plano que separa as parcelas de fluido, que se movem em direções opostas, em fenômenos físicos como a eletroforese e a eletrosmose (LIMA, 2008). Valores elevados de potencial zeta resultam em melhores condições de estabilidade da emulsão, pois as partículas carregadas, geralmente com cargas de mesmo sinais, se repelem umas às outras e, assim, as forças eletrostáticas superam as forças de van de Waals, que tendem a promover agregação das partículas. Valores de potencial zeta (ζ) < -30 mV ou > 30 mV estão associados a forças eletrostáticas que minimizam a possibilidade de agregação, então o sistema tende a estabilidade (ASTETE *et al.*, 2009). Sendo assim, o potencial zeta, é amplamente utilizado para caracterizar as

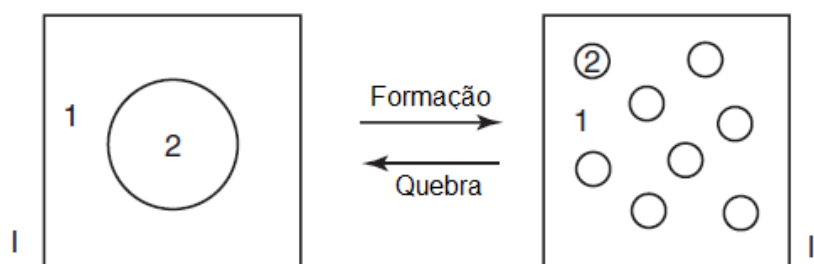
propriedades elétricas de superfície das partículas porosas e coloidais (YIQUAN *et al.*, 2018).

1.5 Mecanismos de desemulsificação

Emulsionar um sistema depende quase que exclusivamente da energia empregada na agitação. Porém, manter o sistema emulsionado depende de diversos fatores, tais como tensão interfacial e força de coesão, derivados da natureza química dos componentes envolvidos no processo. Há teorias que descrevem o motivo da separação de fases de uma emulsão do ponto de vista termodinâmico (Figura 14), e outras do mecânico (Figura 15). Essas linhas de raciocínio se complementam e serão abordadas, brevemente, a seguir.

A Figura 14 representa uma emulsão na qual a fase dispersa é identificada pelo número 2 e a fase dispersante pelo número 1. A formação da emulsão resulta em uma maior área interfacial (A_{II}) entre as fases, então $A_{II} \gg A_I$, e ao considerar a tensão interfacial (γ_{12}) igual antes e após a formação da emulsão, temos a quebra da emulsão, segundo a termodinâmica, como um processo natural (TADROS, 2013).

Figura 14 - Representação esquemática da formação e quebra de uma emulsão



Fonte: TADROS, 2013, p. 7.

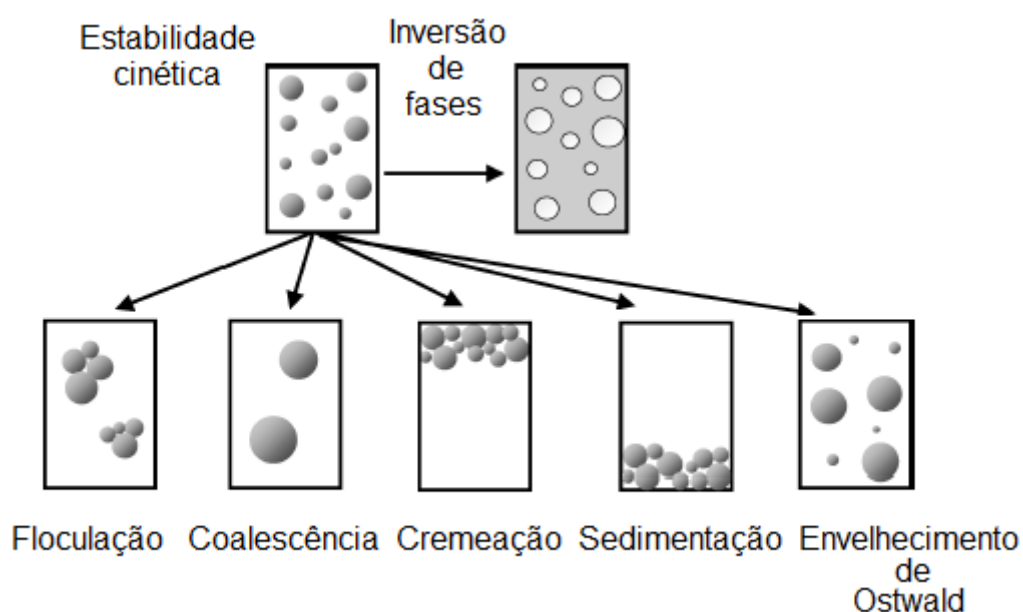
A equação (1) explicita, a pressão constante, a relação da variação da energia livre do estágio I para o II (TADROS, 2013).

$$\Delta G = \Delta A\gamma_{12} - T\Delta S \quad (1)$$

No processo de emulsificação, a variação do termo referente à energia interfacial ($\Delta A\gamma_{12}$) é positiva, assim como a variação do termo entrópico ($T\Delta S$). Na maioria dos casos a variação da energia interfacial é superior à variação do termo entrópico, então a variação da energia livre (ΔG) é positiva, logo o processo de emulsificação não é espontâneo ou estável termodinamicamente (TADROS, 2013).

A Figura 15 apresenta os principais mecanismos físicos que resultam na separação de fases das emulsões.

Figura 15 – Mecanismos físicos de desemulsificação



Fonte: MCCLEMENTS, 2007.

1.5.1 Floculação

Floculação é um processo de agregação das gotículas, sem nenhuma alteração na identidade inicial, em arranjos. É o resultado da força de atração de van der Waals que é universal. A floculação ocorre quando não há força de repulsão suficiente para manter as gotículas a uma distância na qual as forças de atração de van der Waals sejam fracas. A intensidade do estado de agregação depende da magnitude da energia de atração envolvida (TADROS, 2013).

1.5.2 Coalescência

O termo coalescência é referente ao processo de enfraquecimento e de ruptura do filme interfacial entre as gotículas, tendo como resultado a fusão de duas ou mais delas. O caso extremo para a coalescência é a completa separação da emulsão em duas fases líquidas distintas. A força motriz para a coalescência é a não uniformidade da superfície ou do filme interfacial. As forças predominantes nesse processo são as de van der Waals, e o fenômeno de coalescência não é revertido por agitação (TADROS, 2013).

A coalescência depende, dentre outros fatores, da tensão interfacial entre as duas fases líquidas. A tensão interfacial entre dois líquidos torna a superfície de separação menor possível. Ao preparar uma emulsão, aumenta-se a superfície de separação, e também a energia livre do sistema, de modo considerável, quanto menor for o tamanho das gotículas dispersas (LE HIR, 1997), conforme as equações (2) e (3), nas quais dG é a variação de energia de Gibbs, S é a entropia, dT é a variação de temperatura, V é o volume, dP é a variação de pressão, γ é a tensão interfacial e dA é a variação de área superficial do sistema.

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA \quad (2)$$

A temperatura e pressão constantes:

$$dG = \gamma dA \quad (3)$$

1.5.3 Cremação e Sedimentação

Cremação e sedimentação são fenômenos resultantes de forças externas normalmente gravitacionais ou centrífugas. Quando tais forças excedem as forças associadas ao movimento térmico das gotas (movimento browniano), um gradiente de concentração se estabelece no sistema, com as gotículas maiores se acumulando mais rápido no topo, no caso da cremação (se a densidade da gota for inferior à do meio), ou no fundo do recipiente, no caso da sedimentação (se a densidade da gota for maior que a do meio) (TADROS, 2013).

Vale salientar que, a cremação não resulta, necessariamente, em coalescência nem em floculação das gotículas, pois a cremação é considerada um processo reversível que pode ser desfeito apenas com um processo de agitação.

A velocidade de cremação ou de sedimentação é dada pela lei de Stokes, conforme equação (4) (LE HIR, 1997):

$$v = \frac{2r^2 g(\rho_1 - \rho_2)}{9\eta} \quad (4)$$

em que v é a velocidade terminal de cremação ou sedimentação, r é o raio das gotas, g é a aceleração da gravidade, η é a viscosidade da fase contínua e ρ é a densidade da fase dispersante¹ ou da dispersa².

Ao analisar a equação (4), é possível deduzir que uma emulsão é tanto mais estável (LE HIR, 1997):

1. quanto menor o valor do raios r dos glóbulos, daí a importância de preparar as emulsões com a fase interna mais dispersas possível;
2. quanto menor a diferença de densidade $\rho_1 - \rho_2$ entre os dois líquidos. O ideal seria ter líquidos com a mesma densidade, mas, na prática, isso raramente ocorre;
3. quanto mais elevada for a viscosidade η da fase dispersante, por isso, é interessante adicionar à fase dispersante produtos que aumentem a sua viscosidade como, por exemplo, sais.

1.5.4 Envelhecimento de Ostwald (*Ostwald Ripening*)

As diferenças de tamanho entre as gotas da fase dispersa, ou mudanças nos tamanhos das gotas, podem começar a favorecer a desestabilização do sistema emulsionado devido ao envelhecimento de Ostwald. Quanto menor a gota, maior será a pressão interna e o potencial químico nesta fase. Se houver uma miscibilidade mínima do componente das gotas na fase dispersante, estas se difundem através do meio e encontram gotas maiores, onde o potencial químico e a pressão são menores (SCHRAMM, 2005).

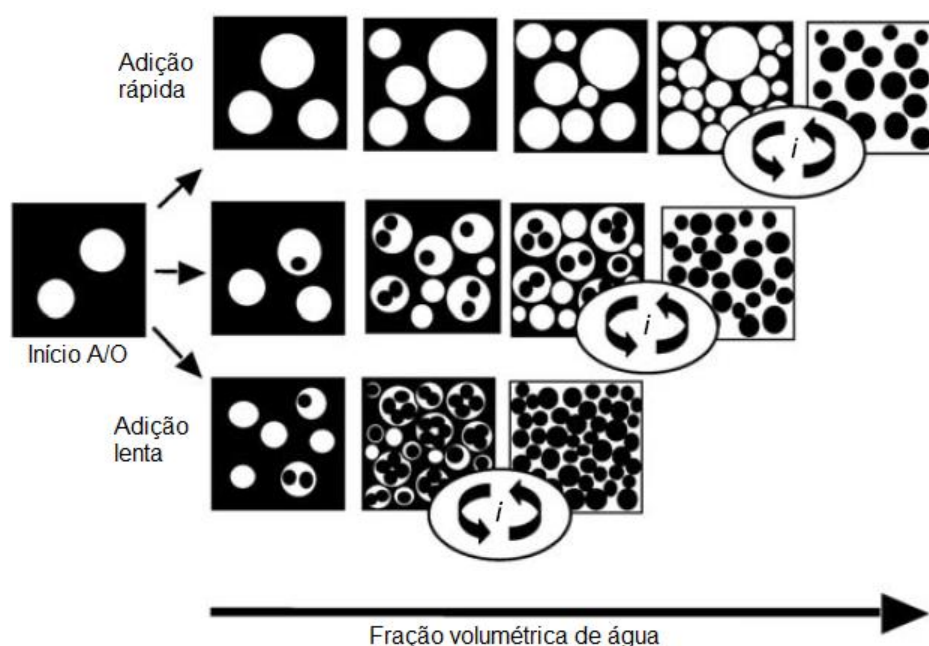
O processo de envelhecimento de Ostwald faz com que as espécies menores desapareçam, lentamente ao longo do tempo, com o material dissolvido a ser transferida para as gotas maiores. Assim, as gotas maiores tendem a crescer enquanto as gotas menores desaparecem. Do ponto de vista da estabilidade da dispersão, este processo é quase sempre indesejável porque as partículas maiores terão maiores taxas de sedimentação ou floculação (SCHRAMM, 2005).

1.6 **Regras de Emulsificação**

Conforme dito anteriormente, um sistema finamente disperso resulta em melhores condições de estabilidade, ou seja, maior a probabilidade do sistema se manter emulsionado. Porém, a formação de pequenas gotículas requer um gasto elevado de energia ou de um tensoativo. Logo, essa produção não é interessante para aplicações industriais. Entretanto, pequenas gotículas podem ser obtidas a partir do uso de propriedades físico-químicas do sistema, genericamente, conhecidas como métodos de emulsificação de baixa energia. Uma das formas de se obter alta dispersão empregando baixa energia ao sistema é fazer uso do conceito de inversão de fases. Essa metodologia ocorre basicamente por dois mecanismos: a inversão de fases catastrófica e a inversão de fases transicional. A inversão catastrófica está associada à troca da fase dispersante pela fase dispersa através da adição contínua dessa última fase. Esse processo de inversão pode ser acompanhado ou não por agitação (JAHANZAD *et al.*, 2010; LV *et al.*, 2014). A

inversão catastrófica, quando acompanhada de agitação, tende a formar gotas grandes caso a adição da fase seja feita rapidamente. Porém, se a adição é feita lentamente, ocorre a formação de uma emulsão múltipla intermediária que inverte para uma emulsão com gotas pequenas, como apresentado na Figura 16 (SALAGER, 2006).

Figura 16 - Influência da taxa de adição para a inversão catastrófica



Fonte: SALAGER, 2006, p. 211 (Adaptada).

A inversão transicional ocorre em composição constante e é resultado da mudança de afinidade entre o tensoativo e as fases aquosa e orgânica (LV *et al.*, 2014). Originalmente, o primeiro conceito de inversão de fases transicional, a temperatura de inversão de fases (PIT – *Phase Inversion Temperature*), foi proposto por Shinoda e colaboradores (1969) como uma melhoria dos conceitos do ponto de neblina (*cloud point*) e do HLB (*Hydrophilic-Lipophilic Balance*) (SALAGER, 2006). O tema PIT será abordado em mais detalhes no item 1.6.2, enquanto o tema HLB será abordado no próximo item.

1.6.1 Balanço Hidrofílico-Lipofílico (HLB)

O conceito do HLB foi formulado por Griffin, em 1949, e é fundamentado na regra de Bancroft (DAVIS, 1994). Segundo esse conceito, os tensoativos com maior afinidade pela água geram emulsões do tipo O/A e os tensoativos com maior afinidade pelo óleo geram emulsões do tipo A/O (SCHMIDTS *et al.*, 2010; ZAFEIRI *et al.*, 2017). A regra de Bancroft é totalmente qualitativa. Então, com o intuito de descrever o fenômeno do tipo de emulsão de forma quantitativa, Griffin introduziu o conceito de balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) de um emulsificante isolado, baseado em uma faixa empírica adimensional que varia entre 1 a 20 (ROYER *et al.*, 2018). Tal conceito é limitado a tensoativos não iônicos, porém, é uma forma de estimar, inicialmente, a escolha de um agente tensoativo. A Tabela 2 relaciona a faixa do HLB com o aspecto esperado para a emulsão formada (LINDMAN *et al.*, 2000).

Tabela 2 - HLB (tipo de emulsão e aplicação do tensoativo)

Faixa do HLB	Aparência da emulsão aquosa
1-4	Dispersão mínima
3-6	Baixa dispersão
6-8	Dispersão leitosa após agitação
8-10	Dispersão leitosa estável
10-13	De translúcida a clara
13-20	Clara

Faixa do HLB	Aplicação
3-6	Emulsificante A/O
7-9	Umectante
8-14	Emulsificante O/A
9-13	Detergente
10-13	Solubilizante
12-17	Dispersante

Fonte: LINDMAN *et al.*, 2000.

O conceito de Griffin foi estendido por Davies, que elaborou o conceito do modelo de coalescência cinético competitivo para explicar os tipos de emulsões e sugeriu um método de contribuição de grupos para calcular valores de HLB (DAVIES, 1957), equação (5).

$$HLB = 7 + \sum_{i=1}^{i=n} \text{grupos hidrofílicos}_i + \sum_{i=1}^{i=n} \text{grupos lipofílicos}_i \quad (5)$$

Os grupos hidrofílicos estão associados a valores com sinais positivos, assim como os grupos lipofílicos estão a valores com sinais negativos. Os diferentes valores referentes aos distintos grupos de átomos estão dispostos no Anexo A. Empiricamente determinou-se que, para fins de equilíbrio da emulsão final, é mais eficiente utilizar uma mistura de tensoativos hidrofóbico e hidrofílico do que apenas um tipo de tensoativo. Para obter uma proporção adequada de tensoativos pode-se fazer uso da equação (6) (LINDMAN *et.al*, 2000), onde i corresponde ao componente i , neste caso o tensoativo, e f_i à fração mássica do componente i .

$$HLB_{\text{mistura}} = \sum_{i=1}^{i=n} f_i HLB_i \quad (6)$$

De acordo com LINDMAN *et al.* (2000), deve-se considerar ainda para a escolha dos tensoativos:

- O tensoativo apresenta uma forte tendência de migrar para a interface óleo-água;
- Tensoativos solúveis em óleo tendem a formar emulsões A/O e vice-versa;
- Emulsões estáveis são formadas por misturas de tensoativos sendo, pelo menos, um hidrofóbico e um hidrofílico;
- Quanto mais polar for a fase óleo, mais hidrofílico o emulsificante será e vice-versa.

Vale destacar a imprecisão do método HLB diante de impurezas do óleo, eletrólitos na água e da presença de cotensoativos ou outros aditivos. Destaca-se também o fato de tensoativos não iônicos serem sensíveis a variações de temperatura, podendo formar emulsões do tipo O/A, em temperatura ambiente, aproximadamente 25 °C, e A/O em temperaturas superiores.

Uma das principais desvantagens do conceito do HLB consiste no fato de não se considerar os efeitos de temperatura, como, por exemplo, a menor hidratação dos grupos liofílicos (particularmente polioxietileno) em função do aquecimento térmico

e, conseqüentemente, a diminuição da afinidade do tensoativo por substâncias hidrofílicas (SHAW, 1992). A fim de sanar as limitações do HLB relacionadas aos efeitos de temperatura, usa-se tal método combinado com a PIT (*Phase Inversion Temperature*).

1.6.2 Temperatura de Inversão de Fases (PIT)

A Temperatura de Inversão de Fases (PIT) é definida, originalmente, como a temperatura na qual ocorre a troca da fase dispersa pela dispersante (SHINODA; ARAI, 1964). Por exemplo, uma emulsão O/A pode, com o tempo ou por mudança de condições, inverter para uma emulsão A/O. Em muitos casos, a inversão de fase passa através de um estado de transição em que são produzidas emulsões múltiplas (TADROS, 2013). Para os tensoativos não iônicos, a transição da emulsão O/A para A/O é forçada pela elevação da temperatura. Ao longo do aquecimento, como resultado da menor hidratação dos tensoativos não iônicos o sistema atravessa a tensão interfacial mínima, o que promove a dispersão máxima das gotículas de óleo (PERAZZO; PREZIOSI; GUIDO, 2015). Logo, a PIT deve estar correlacionada com o ponto de neblina (*cloud point*) do tensoativo, que pode ser observado visualmente através da turvação de uma solução micelar devido à menor hidratação dos oxigênios do oxietileno nos grupos hidrofílicos do POE com o aumento da temperatura (QUESTE *et al.*, 2007, p. 1; ONTIVEROS *et al.* 2015), no caso dos tensoativos de interesse dessa dissertação. Para uma mistura de 1 % m/m de tensoativo e 99 % m/m de água recém-destillada, o ponto de neblina corresponde à temperatura na qual é possível observar a separação de fases, turvação do sistema, que, aparentemente, é formada devido à intensa agregação de micelas e ao decréscimo da repulsão intermicelar (ROSEN, 2004, p. 194).

A temperatura que equivale à PIT do sistema pode ser obtida de diferentes formas, como, por exemplo, pela avaliação da evolução da turbidez (RAO; MCCLEMENTS, 2011; GAO; MCCLEMENTS, 2016; SABERI, FANGB, MCCLEMENTS, 2016; SU; ZHONG, 2016), da viscosidade (SU; ZHONG, 2016) ou pela variação da condutividade elétrica (EE *et al.*, 2008; ONTIVEROS *et al.*, 2015; JINTAPATTANAKIT; HASAN; JUNYAPRASERT, 2018).

A PIT do sistema está diretamente associada à tensão interfacial mínima, e é a temperatura na qual há maior dispersão entre as fases, logo ocorre a formação das menores gotas. Porém, na região da PIT, como consequência da menor hidratação dos tensoativos e da elevada dispersão das gotas, a coalescência é favorecida. A existência da menor tensão interfacial e da maior flexibilidade da monocamada, nessa condição de temperatura, promove a fusão das gotas de óleo, caso ocorra colisão entre elas (CHUESIANG *et al.*, 2018). Então, para evitar o processo de desemulsificação, é recomendado resfriar a emulsão, rapidamente, imediatamente após o preparo, conforme o método proposto por Shinoda e Saito (1969) e posteriormente utilizado por outros autores (e.g., ROGER; CABANE; OLSSON, 2010; RAO; MCCLEMENTS, 2010; BOSCÁN; BARANDIARAN; PAULIS, 2018; CHUESIANG *et al.*, 2018).

A passagem da monocamada de tensoativo pelo raio de curvatura ótimo, condição que favorece a maior dispersão das gotículas, não é influenciada apenas pelas condições de temperatura, mas também pela ordem de adição dos componentes da emulsão, pois a transição espontânea do raio de curvatura da monocamada de tensoativo pode ser obtida pela variação da fração volumétrica das fases (método do Ponto de Inversão da Emulsão - EIP). Neste caso, ao verter uma pequena quantidade de água sobre a fase oleosa, inicialmente são formadas gotículas de água, ou seja, a emulsão é do tipo A/O. A contínua adição de água ao sistema promove a inversão espontânea de curvatura dos tensoativos, e então a emulsão deixa de ser do tipo A/O para ser O/A (FERNANDEZ *et al.*, 2004; LV *et al.*, 2014).

Vale ressaltar que a PIT é válida apenas para tensoativos não iônicos, pois os tensoativos iônicos se tornam mais solúveis no meio hidrofílico com o aumento de temperatura (TADROS, 2013). O aumento da cadeia polioxietileno nos tensoativos não iônicos de interesse dessa dissertação proporciona o aumento do HLB e da PIT. Há ainda outros fatores que interferem na PIT, como (LINDMAN *et al.*, 2000):

- Natureza do óleo: quanto mais apolar o óleo, maior a PIT;
- Tipo de eletrólitos e concentração de sal: A PIT decresce com a adição da maioria dos sais;

- Aditivos do óleo: aditivos que fazem o óleo mais polar, tais como os ácidos graxos e álcoois, diminuem consideravelmente a PIT. Aditivos muito polares, como etanol e isopropanol, têm efeito oposto.
- Relação entre os volumes das fases óleo e água: para surfactantes puros, pode-se considerar a PIT constante para a razão óleo/água entre 0,2 e 0,8. Já para surfactantes misturados, a razão óleo/água afetará a distribuição das espécies entre as fases. Nestes casos, quanto maior a razão óleo/água, maior a PIT.

Esse método leva em consideração todas as variáveis de formulação do sistema (tensoativos, óleo, salinidade, aditivos, etc.) que possam induzir uma mudança da PIT. No entanto, conforme dito anteriormente, o método da PIT é limitado a tensoativos não iônicos etoxilados, uma vez que outros tensoativos não iônicos e iônicos são muito menos sensíveis à temperatura (QUESTE *et al.*, 2007, p. 1).

1.6.3 Desvio Hidrofílico-Lipofílico (HLD – *Hydrophilic-Lipophilic Deviation*)

O HLD é um conceito global que leva em consideração todas as contribuições físico-químicas da formulação (SALAGER *et al.*, 2001, p. 5). O HLD é representado matematicamente por um número adimensional e pode ser representado para tensoativos iônicos pela equação (7) e para os não iônicos pela equação (8) (SALAGER; ANTON; AUBRY, 2006, p. 10):

$$HLD = \sigma + \ln S_{al} - k.ACN + t.\Delta T + a.A_{lc} \quad (7)$$

$$HLD = \alpha - EON + b.S_{al} - k.ACN + t.\Delta T + a.A_{lc} \quad (8)$$

Sendo:

EON: número de grupos de óxido de etileno do tensoativo não iônico polietoxilado;

S_{al} : salinidade da fase aquosa;

ACN: número de átomos de carbono da molécula de n-alcano (ou EACN: número equivalente de átomos de carbono da molécula de n-alcano);

ΔT : diferença de temperatura (referência: 25 °C);

A_{ic} : porcentagem mássica do álcool possivelmente adicionado;

σ , α , k , t : parâmetros característicos do tensoativo;

a : constante característica do álcool e do tipo de tensoativo;

b : constante característica do sal possivelmente adicionado.

Após a apresentação de diferentes teorias sobre o processo de emulsificação, é importante mencionar que o desenvolvimento de emulsões baseado no HLD, de modo geral, apresenta vantagens em relação ao HLB e a PIT nos casos em que o sistema é iônico, ou há adição de álcool ou qualquer outra variável de formulação que não seja contemplada por essas metodologias, o que não é o nosso caso.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Ao longo deste capítulo estão apresentados os materiais e métodos utilizados para a escolha dos tensoativos, desenvolvimento e caracterização das emulsões à base de óleos vegetais.

2.1 Materiais

2.1.1 Reagentes

- Tensoativos não iônicos: Span[®] 80 (mono-oleato de sorbitan), Tween[®] 20 (monolaurato de sorbitan etoxilado), Tween[®] 60 (monoestereato de sorbitan 20 EO) e Tween[®] 80 (mono-oleato de sorbitan POE 20) da Oxiteno.
- Óleo vegetal de patauá e de pracaxi com composição de ácidos graxos apresentada na Tabela 3, conforme o laudo técnico da fornecedora AmazonOil[®].

Tabela 3 - Composição dos óleos de patauá e pracaxi

Ácidos graxos	Átomos de carbono	Composição percentual (AmazonOil [®]) - m/m	
		Patauá	Pracaxi
Palmítico	16:0	6,0 – 15,0	26,0 – 28,0
Palmitoleico	16:1	< 2,0	5,0 – 7,0
Estearico	18:0	2,0 – 9,5	1,6 – 2,2
Oleico	18:1	68,0 – 83,0	50,0 – 56,0 (cis9)
Linoléico	18:2	2,0 – 9,0	9,0 – 11,0
Linolênico	18:3	<5,0	0,5 – 0,8
Vacênico	18:1	-	3,5 – 4,5 (cis 11)

Fonte: MORAIS, 2017.

- Água recém-destilada.

2.1.2 Equipamentos

- Agitador mecânico 713D, da Fisatom, com hélice naval.
- Balança analítica AR2140, com precisão 0,0001 g, da OHAUS CORPORATION.
- Banho termostático K6-CC, Huber.
- Centrífuga NT 870 da NOVATECNICA.
- Condutivímetro CON-500, ION.
- Densímetro DA-640B da Kyoto.
- Estufa com circulação e renovação de ar SL 102 da SOLAB.
- Medidor de partícula e potencial zeta SZ-100 e controlador de pH da HORIBA Scientific.
- Microscópio Eclipse E200 da Nikon.
- Placa de aquecimento com agitador magnético C-MAG HS da IKA.
- Placa de aquecimento com agitador magnético 753A da Fisatom.
- Reômetro de cilindros concêntricos MCR 301 da Anton Paar.
- Tensiômetro OCA 15 da DataPhysics.

2.2 **Métodos**

2.2.1 Determinação da densidade dos componentes isolados

A diferença de densidade entre as fases da emulsão pode promover a separação das fases e, conseqüentemente, a quebra da emulsão. Assim, para avaliar a diferença de densidade entre as fases dispersa e dispersante do sistema estudado, foi medida experimentalmente a densidade da água recém-destilada, dos óleos de patauá e de pracaxi a 25 °C e a 40 °C com o auxílio do densímetro DA-640B (Kyoto).

2.2.2 Determinação da viscosidade aparente dos componentes isolados

O teste de viscosidade, realizado com o auxílio do reômetro de cilindros concêntricos MCR 301 (Anton Paar) teve o objetivo de determinar a classificação reológica, a 25 a 55 °C dos componentes isolados das emulsões, ou seja, da água, do óleo de patauí e do óleo de pracaxi. A análise foi realizada, em triplicata, sob uma variação de temperatura igual a 10 °C, com controle de temperatura por banho termostático (ALPHA RA8 – Lauda). As de óleo de patauí e de água foram submetidas a uma taxa de cisalhamento na faixa entre 0,001 - 1000 s⁻¹ e as amostras à base de óleo de pracaxi, entre 0,1 - 1000 s⁻¹.

2.2.3 Tensão superficial e interfacial

A tensão interfacial está diretamente associada à energia de adesão entre as moléculas das fases em contato. Quanto maior a diferença entre as características químicas, por exemplo polaridade das fases, maior a tensão interfacial (SHAW, 1992; SCHRAMM, 2005). O tensoativo, no sistema de emulsão, é um importante agente na redução da tensão interfacial entre as fases e assim atua na melhoria das condições de estabilidade entre as fases. A produção de emulsão com quantidades de tensoativos maior que a CMC é importante para a estabilidade do sistema, pois acima da CMC é plausível considerar que todas as superfícies e interfaces estão cobertas por tensoativos, ou seja, a interface de cada gota de óleo, para uma emulsão O/A, está totalmente preenchida por tensoativos, o que favorece a repulsão máxima entre as gotas.

A tensão interfacial em água dos óleos de patauí e pracaxi, assim como a tensão superficial da água recém-destilada foram obtidas com o auxílio do tensiômetro OCA 15 (DataPhysics) no modo gota pendente a 25 °C.

2.2.4 Adição dos componentes

A produção de emulsões estáveis é influenciada diretamente pela ordem de adição dos constituintes das fases dispersa e dispersante. Conforme disposto na literatura, há três possíveis formas de adição dos componentes da emulsão (FORGIARINI *et al.*, 2001):

- I – fase oleosa vertida sobre a fase aquosa acrescida de tensoativos;
- II – fase aquosa vertida sobre a fase oleosa acrescida de tensoativos;
- III – todos os componentes misturados simultaneamente.

O procedimento I tende a favorecer a formação de emulsões A/O por inversão catastrófica e com baixa energia. O procedimento III favorece a formação de emulsões por métodos de alta energia, pois, em elevada taxa de cisalhamento, nesse caso, é a responsável por forçar o sistema a passar pela condição de menor tensão interfacial e, assim, formar emulsões finamente dispersas e estáveis.

As três formas de adição (I, II e III) foram testadas experimentalmente para analisar o melhor método para o sistema de interesse dessa dissertação, dada a disponibilidade de equipamentos para tal tarefa. O melhor resultado obtido determinou a escolha do procedimento adotado. Assim, a metodologia experimental do presente trabalho consiste em verter a fase aquosa sobre a fase oleosa acrescida de tensoativos, procedimento II. Esse processo favorece a formação de emulsões O/A com gotas finamente dispersas por inversão catastrófica a baixa energia.

2.2.5 Avaliação macroscópica

Após a escolha do método de emulsificação, conforme apresentado na seção 2.2.4, as amostras foram mantidas em repouso na estufa por 24 horas, após foram analisadas visualmente e classificadas conforme a seguir (ANVISA, 2004):

- N: normal, sem alteração;
- LM: levemente modificada;

- M: modificada;
- IM: intensamente modificada.

Somente as amostras que foram consideradas como normais foram submetidas à centrifugação.

2.2.6 Teste de estabilidade

As amostras foram submetidas a centrifugação com o auxílio da centrífuga NT 870 (NOVATECNICA), a 3.000 rpm por 30 minutos (ANVISA, 2004), para análise de estabilidade, a fim de orientar a determinação da composição ótima das emulsões, especialmente a razão ideal dos tensoativos, ou seja, o HLB requerido pelo óleo, uma vez que a razão mássica entre óleo e água foi mantida constante.

2.2.7 Índice de cremeação (IC)

As amostras não aprovadas inicialmente na avaliação macroscópica foram avaliadas quanto ao índice de cremeação. A fração mássica total de tensoativos foi mantida em 15 %. Assim, as amostras foram diferenciadas pela proporção mássica entre os tensoativos, e o teste de análise do índice de cremeação avaliou o grau de separação das emulsões em função da razão mássica dos tensoativos com o tempo (LIANG *et al.*, 2018), através da equação (9):

$$IC = \frac{h_s}{h_t} \cdot 100 \quad (9)$$

em que h_s é a altura da fase que sofreu cremeação e h_t é a altura total da emulsão. As emulsões foram observadas durante 2 horas imediatamente após o preparo com um intervalo de 30 min entre as medidas de IC e após 1, 7 e 30 dias de repouso em estufa em 40 °C.

2.2.8 Determinação do HLB

A Tabela 4 apresenta os HLB e a CMC dos tensoativos utilizados nos testes de determinação do HLB dos óleos de patauá e pracaxi.

Tabela 4 - Tensoativos e HLB

Tensoativo	HLB	CMC (mg/L)
Span[®] 80	4,3	25,0
Tween[®] 20	16,7	60,0
Tween[®] 60	14,9	27,0
Tween[®] 80	15,0	15,0

Fonte: Oxiteno, 2017.

Os tensoativos, conforme apresentado na Tabela 4, foram escolhidos de modo que a combinação de um par Span[®]-Tween[®], ou seja, lipofílico-hidrofílico cobrisse a faixa de HLB estimada para a família dos óleos vegetais, $(7 - 12) \pm 1$ (O/A), de acordo com o explicitado na equação (6), disposta na literatura (PRISTA; ALVES; MORGADO, 1991), e a Tabela 5 metodologia similar à adotada por Farooq *et al.* (2019).

Tabela 5 - Fração mássica (f_i) dos tensoativos para o cálculo do HLB

TW80	SP80	HLB _{mist}	TW60	SP80	HLB _{mist}	TW20	SP80	HLB _{mist}
0,1070	0,8930	5,4449	0,1080	0,8920	5,4448	0,0920	0,9080	5,4408
0,1990	0,8010	6,4293	0,2000	0,8000	6,4200	0,1720	0,8280	6,4328
0,2970	0,7030	7,4779	0,3000	0,7000	7,4800	0,2570	0,7430	7,4868
0,3970	0,6030	8,5479	0,4010	0,5990	8,5506	0,3430	0,6570	8,5532
0,4960	0,5040	9,6072	0,5010	0,4990	9,6106	0,4280	0,5720	9,6072
0,6070	0,3930	10,7949	0,6120	0,3880	10,7872	0,5230	0,4770	10,7852
0,6700	0,3300	11,4690	0,6760	0,3240	11,4656	0,5780	0,4220	11,4672
0,8000	0,2000	12,8600	0,8080	0,1920	12,8648	0,6900	0,3100	12,8560
0,8110	0,1890	12,9777	0,8190	0,1810	12,9814	0,7000	0,3000	12,9800

Fonte: A autora, 2018.

As amostras, com composição de acordo com o apresentado na Tabela 6, para o teste do HLB foram preparadas através do método de emulsificação de inversão de fases (FERNADEZ *et al.*, 2004). A fase oleosa contendo a mistura de tensoativos e a fase aquosa foram aquecidas, separadamente, a 70 ± 5 °C (LIANG *et al.*, 2018). A fase aquosa foi vertida lentamente, de acordo com o mencionado na seção 1.6, sobre a fase oleosa, sob agitação constante, a 500 rpm. Durante os 6 primeiros minutos, a mistura foi mantida sob agitação a 70 ± 5 °C, em banho-maria. Em seguida, o aquecimento foi interrompido e as amostras foram agitadas para acelerar o processo de resfriamento (SHINODA; SAITO, 1969). A temperatura de armazenamento em estufa correspondeu a 40 ± 2 °C.

Tabela 6 – Composição mássica (f) inicial das amostras

Componente	Água	Óleo	Tensoativo
	90	5	5
f_i	85	5	10
	80	5	15

Fonte: A autora, 2018.

Após 24 horas de repouso em estufa, as amostras que não apresentaram separação de fases, ou seja, índice de cremeação (IC) igual ou próximo a zero, foram centrifugadas, conforme mencionado nas seções 2.2.5 e 2.2.6. Aquela que apresentou menor separação de fases e menor volume de cremeação, após centrifugada, indicou o valor de HLB requerido pelo óleo que compõe a fase orgânica. Todas as amostras foram preparadas com concentração de tensoativos superior à concentração micelar crítica (CMC), conforme sugerido na literatura (LIANG *et al.*, 2018).

2.2.9 Caracterização das emulsões

As amostras foram observadas por 30 dias, e os parâmetros organolépticos (cor e homogeneidade) e físico-químicos (condutividade elétrica, pH e viscosidade) foram avaliados após 1, 7 e 30 dias de preparo.

2.2.9.1 Avaliação macroscópica e microscópica

O teste macroscópico foi realizado visualmente e avaliou as condições de cor e homogeneidade das amostras. O teste microscópico foi realizado com o auxílio do microscópio Eclipse E200 (Nikon) a 25 °C, com aumento de 400 X. Esse teste foi realizado para mensurar o tamanho de gota e para caracterização da estabilidade das emulsões (CHEUSIANG *et al.*, 2018).

2.2.9.2 Viscosidade aparente

O teste de viscosidade, realizado com o auxílio do reômetro de cilindros concêntricos MCR 301 (Anton Paar), teve o objetivo de determinar a classificação reológica, a 25 °C, e avaliar a resistência ao cisalhamento e o envelhecimento dos sistemas emulsionados, na faixa entre 25 e 55 °C, submetidas a uma variação de

temperatura igual a 10 °C, com controle de temperatura por banho termostático (ALPHA RA8 – Lauda). As amostras de emulsão à base de óleo de patauá foram submetidas a uma faixa de taxa de cisalhamento entre 0,001 e 1000 s⁻¹ e as amostras à base de óleo de pracaxi, entre 0,1 e 1000 s⁻¹. As emulsões foram feitas em triplicatas 24 horas antes da primeira análise reológica, e armazenadas em estufa a 40 °C. Os testes foram realizados com alíquotas de 20 mL.

2.2.9.3 Determinação do pH

O teste de pH avaliou a possível instabilidade do sistema por reações de oxidação ou degradação microbiológica. O teste foi realizado em triplicata pelo contato direto do eletrodo do medidor de partícula e potencial zeta SZ-100 e controlador de pH (HORIBA Scientific) com as amostras.

2.2.9.4 Condutividade elétrica

O teste de condutividade, realizado com o auxílio do condutímetro CON500 (ION), avaliou possíveis instabilidades no sistema por variações na dispersão das gotículas e/ou inversão das fases. Foram retirados 10 mL das amostras preparadas em triplicata 24 horas antes da primeira análise. Os valores de condutividade foram obtidos pelo contato direto do eletrodo do condutímetro CON500 (ION) com as amostras.

2.2.10 Determinação do ponto de neblina (*cloud point*) do tensoativo hidrofílico

O ponto de neblina corresponde à temperatura na qual ocorre a transição da solução micelar para duas fases, sendo uma rica em tensoativo e a outra pobre. Esse processo é o resultado da desidratação da parte polar do tensoativo pela elevação da temperatura (MAHAJAN; CHAWLA; BAKSHI, 2004; ZHU *et al.*, 2005). Para obter o ponto de neblina foram preparadas três amostras, separadamente, com 1 % m/m do tensoativo Tween[®] 80 e 99 % m/m de água recém-destilada. Para um ciclo de aquecimento/resfriamento de 20 a 95 a 20 °C, com variações de temperatura de 5 °C, similar ao desenvolvido na literatura (SABERI; FANG; MACCLEMENTS, 2016), as amostras foram submetidas a uma variação de temperatura equivalente a 1°C/min (ACHARYA; GURU; DASH, 2016). O controle de temperatura foi realizado por um banho termostatizado K6-CC (Huber) com o auxílio de uma célula de vidro encamisada e agitação magnética constante. A fim de confirmar a ocorrência de turvação pelo efeito Tyndall, o aquecimento foi acompanhado pelo uso de luz branca e um laser de luz vermelha.

2.2.11 Determinação da temperatura de inversão de fases (PIT) do sistema

A PIT é a temperatura na qual ocorre a inversão das fases de uma emulsão (SHAW, 1992). A composição das amostras para a determinação da PIT corresponde à razão volumétrica água/óleo 1:1 e 15 % em massa dos tensoativos não iônicos Tween[®] 80 (TW) e Span[®] 80 (SP) nas razões mássicas correspondentes ao HLB requerido por cada óleo, ou seja, TW/SP 0,8/0,2 (óleo de patauá) e 0,51/0,49 (óleo de pracaxi), metodologia similar ao disposto na literatura (MEI *et al.*, 2011). Os testes foram feitos em duplicata e em série, e as amostras foram submetidas a um ciclo de aquecimento de 20 a 100 °C com variações de temperatura de 5 °C. O controle de temperatura foi realizado por banho termostático K6-CC (Huber) como auxílio de uma célula de vidro encamisada, e a temperatura no interior da célula foi verificada com o uso de termopar. A leitura da condutividade das amostras foi realizada com o uso do condutivímetro CON500 (ION).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos experimentalmente.

3.1 Caracterização dos componentes da emulsão isolados

A caracterização dos componentes da emulsão isolados foi obtida a fim de avaliar a influência da diferença entre os parâmetros densidade (ρ), tensão interfacial e viscosidade aparente (η) na formação e estabilidade cinética das amostras.

3.1.1 Densidade (ρ)

Essa análise dos componentes puros foi realizada para avaliar a diferença de densidade entre as fases dispersa e dispersante. O teste foi realizado em triplicata e na Tabela 7 estão expostos os valores referentes à média aritmética (M_A) para a densidade mais ou menos o desvio padrão populacional (σ^*), que faz uso da equação (10).

$$\sigma^* = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (x_j - M_A)^2}{n}} \quad (10)$$

Onde:

x_j : valor na posição j no conjunto de dados;

M_A : média aritmética dos dados;

n : quantidade de dados.

Tabela 7 - Densidade das fases dispersa e dispersante

Componente	ρ (g/cm ³) $\pm \sigma^*$	
	25 °C	40 °C
Água	0,9971 \pm 0,0000	0,9923 \pm 0,0000
Óleo de patauí	0,9096 \pm 0,0001	0,8992 \pm 0,0002
Óleo de pracaxi	0,9029 \pm 0,0001	0,8927 \pm 0,0000

Fonte: A autora, 2018.

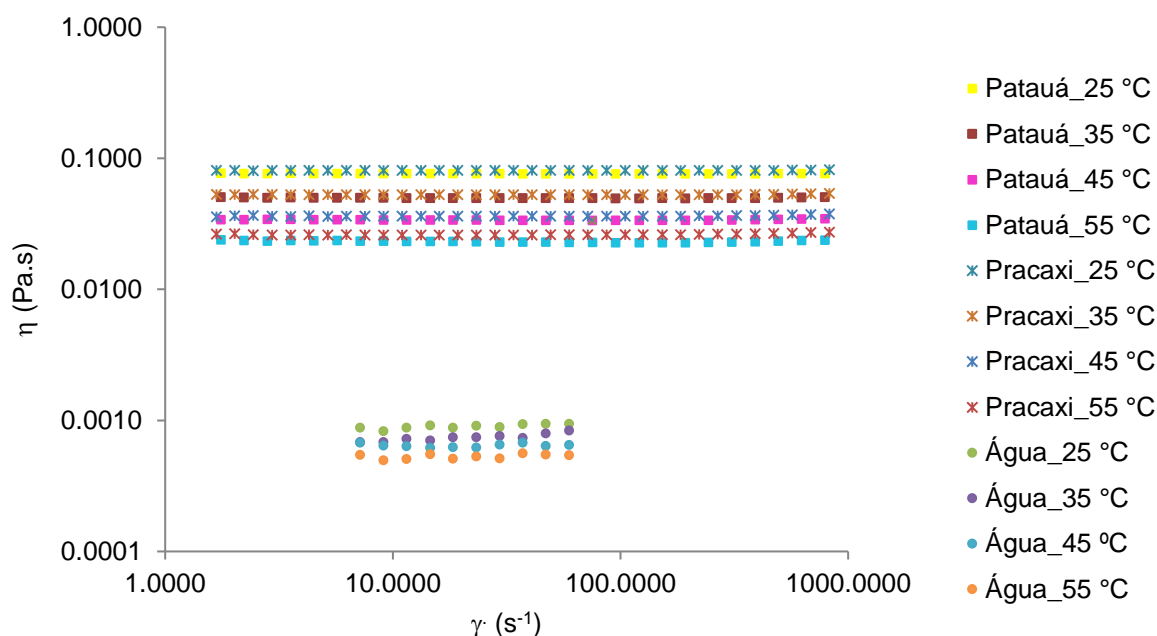
Conforme já discutido na seção 1.5, a diferença de densidade entre os puros favorece o processo de separação, floculação ou sedimentação, por ação da força da gravidade (PRISTA; ALVES; MORGADO, 1991). Os valores de densidade foram obtidos a 25 °C para confirmar os dados informados pelos fornecedores e a 40 °C para avaliar a influência desse parâmetro na separação das amostras na temperatura de armazenamento. A diferença de densidade entre a água e os óleos de patauí e pracaxi é relativamente pequena, mas não insignificante. Assim, não é possível desprezar a influência dessa diferença entre as fases como força motriz gravitacional na desestabilização da emulsão. Nesse sentido, caso seja necessário diminuir os efeitos prejudiciais à estabilidade do sistema emulsionado, estes podem ser suavizados pela adição de agentes que diminuam a diferença de densidade entre as fases.

3.1.2 Viscosidade aparente (η)

A análise da viscosidade aparente (η) dos óleos isolados foi realizada a fim de avaliar a influência da diferença de viscosidade entre as fases dispersa e dispersante. A análise desse parâmetro foi realizada de 25 a 55 °C com uma variação de temperatura correspondente a 10 °C, a fim de identificar possíveis perturbações no preparo, no armazenamento e até mesmo no transporte das amostras resultantes do processo de variação da viscosidade dos componentes isolados. Os resultados apresentados na Figura 17 demonstram que os óleos apresentam viscosidade aparente (η) relativamente próximas. Assim, esse parâmetro influencia, nos dois casos, de forma semelhante na dispersabilidade das

fases dispersas. O teste foi realizado em triplicata, a água foi utilizada como parâmetro para avaliação da aplicação da técnica reológica com o auxílio do uso do reômetro de cilindros concêntricos MCR 301 (Anton Paar).

Figura 17 - Viscosidade aparente dos componentes da emulsão isolados (água, óleo de patauí e pracaxi)



Fonte: A autora.

3.2 Tensão interfacial (γ)

A fim de investigar possíveis influências na dispersão da fase oleosa em fase aquosa pela diferença de tensão interfacial entre os óleos de patauí e pracaxi e a água, foram efetuadas medidas de tensão interfacial. Os experimentos foram desenvolvidos em triplicata, com o auxílio do tensiômetro OCA 15 (DataPhysics) que faz uso do método da gota pendente, em triplicata. Na Tabela 8 estão expostos os valores referentes à média aritmética (M_A) para a tensão interfacial mais ou menos o desvio padrão populacional (σ^*), conforme apresentado na equação (10). Os valores de tensão interfacial determinados tanto para o óleo de patauí quanto para o

óleo de pracaxi são ligeiramente baixos, isso ocorre provavelmente pela presença de ácidos graxos livres nos óleos.

De acordo com o mencionado na seção 1.4.1, a tensão interfacial é a quantidade de trabalho necessário para expandir a interface por unidade de área (LINDMAN *et al.*, 2000). Assim, quanto maior a tensão interfacial entre as fases, maior será a energia necessária para dispersar a fase oleosa na fase aquosa, nos casos de obtenção de emulsões O/A. Os valores de tensão interfacial dos óleos de patauá e pracaxi a 25 °C são ligeiramente disitintos entre si, então é viável concluir que, possivelmente, a tensão interfacial influencia de modo diferente, na formação e na estabilidade cinética das amostras à base de óleo de patauá e pracaxi. Assim, provavelmente, às amostras foram obtidas a partir de diferentes dificuldades de dispersão do sistema água e óleo. Os efeitos prejudiciais à estabilidade do sistema emulsionado podem ser suavizados com a adição de agentes, por exemplo tensoativos, que melhorem as condições de interface do sistema.

Tabela 8 – Tensão interfacial água destilada /óleos de patauá e pracaxi e tensão superficial da água, ± 1 o desvio padrão

Substância	γ (mN/m) $\pm \sigma^*$ a 25 °C
Óleo de patauá	6,82 \pm 0,08
Óleo de pracaxi	7,81 \pm 0,08
Água	71,65 \pm 0,07

Fonte: A autora, 2018.

3.3 Índice de cremeação (IC)

O índice de cremeação foi determinado para analisar a separação de fases da emulsão em função do HLB. As amostras foram avaliadas por 2 horas após o preparo, com intervalo de 30 minutos entre as análises. Ao longo dos primeiros 30 minutos, a separação de fases foi intensa, porém, depois de 1 hora de repouso, as amostras apresentaram menor velocidade de separação das fases. A partir de 2 horas de observação, foi notado que o índice de cremeação não apresentava variação significativa em função do tempo. As amostras em repouso por 1, 7 e 30

dias mantiveram o índice de cremeação constante e similar ao determinado após 2 horas de preparo das emulsões.

O índice de cremeação e a fração mássica total dos tensoativos nas amostras foram avaliados para a determinação do HLB requerido pelos óleos (resultados apresentados na Seção 3.4) e pela composição mássica global da mistura, conforme apresentado na Tabela 6 da seção 2.2.8. Todas as amostras obtidas com fração mássica global igual a 5 ou 10 % de tensoativos foram consideradas intensamente modificadas (IM), independentemente do HLB ou do par de tensoativos utilizado. Assim, a composição final das amostras utilizadas nos testes do presente trabalho corresponde ao exposto na Tabela 9.

Tabela 9 – Composição final das amostras para determinação do HLB ótimo

Componente	f_i (% m/m)
Fase oleosa*	5
Fase aquosa	80
Tensoativos	15

*óleo de patauá ou pracaxi
Fonte: A autora, 2018.

Todas as amostras foram submetidas à avaliação macroscópica. Assim, a fim de exemplificar a metodologia adotada, a Figura 18 apresenta exemplos da metodologia utilizada para classificar as amostras a partir da análise macroscópica adotada.

Figura 18 – Emulsões à base de pracaxi – exemplos de classificação macroscópica



Legenda: a) emulsão classificada como normal (N); b) emulsão levemente modificada (LM); c) emulsão modificada (M); d) emulsão intensamente modificada (IM).

Fonte: A autora, 2018.

A Tabela 10 explicita os resultados da análise macroscópica das amostras com a composição mássica global apresentada na Tabela 9.

Tabela 10 - Avaliação macroscópica e classificação das amostras

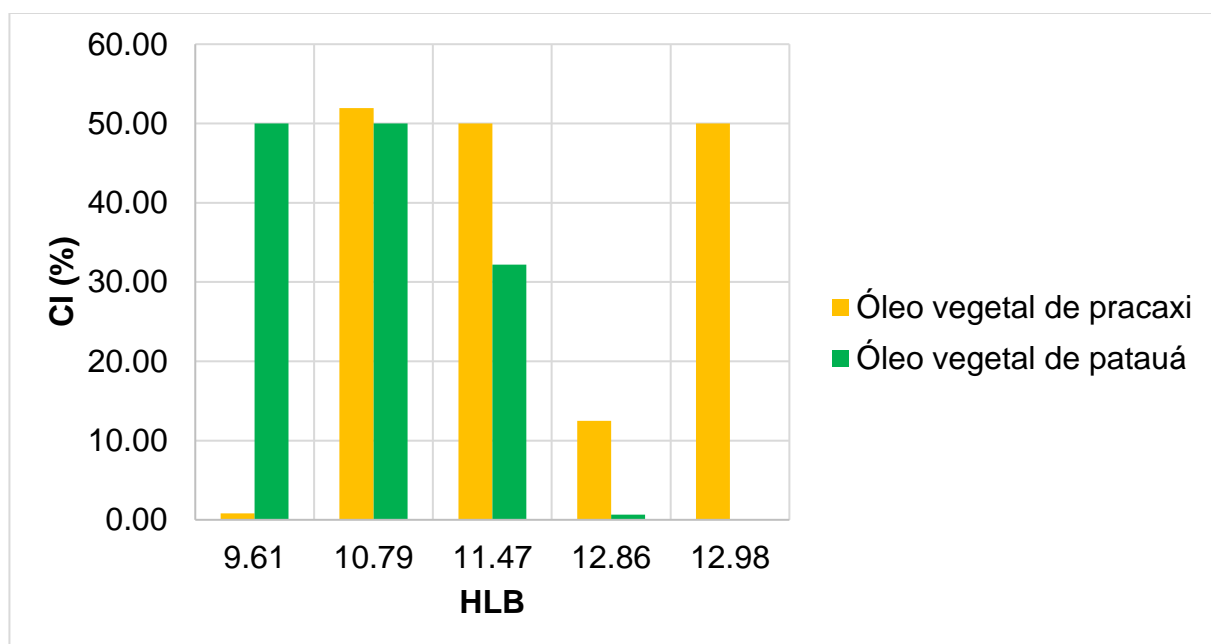
HLB	Tensoativo					
	SP80/TW20		SP80/TW60		SP80/TW80	
5,44	IM ⁽¹⁾	IM ⁽²⁾	IM ⁽¹⁾	IM ⁽²⁾	M ⁽¹⁾	M ⁽²⁾
6,43	IM ⁽¹⁾	IM ⁽²⁾	IM ⁽¹⁾	IM ⁽²⁾	M ⁽¹⁾	M ⁽²⁾
7,48	IM ⁽¹⁾	IM ⁽²⁾	IM ⁽¹⁾	IM ⁽²⁾	M ⁽¹⁾	M ⁽²⁾
8,55	IM ⁽¹⁾	IM ⁽²⁾	IM ⁽¹⁾	M ⁽²⁾	M ⁽¹⁾	N ⁽²⁾
9,61	IM ⁽¹⁾	IM ⁽²⁾	IM ⁽¹⁾	M ⁽²⁾	M ⁽¹⁾	N ⁽²⁾
10,79	IM ⁽¹⁾	IM ⁽²⁾	IM ⁽¹⁾	M ⁽²⁾	LM ⁽¹⁾	LM ⁽²⁾
11,47	IM ⁽¹⁾	IM ⁽²⁾	M ⁽¹⁾	IM ⁽²⁾	N ⁽¹⁾	M ⁽²⁾
12,86	IM ⁽¹⁾	IM ⁽²⁾	M ⁽¹⁾	IM ⁽²⁾	N ⁽¹⁾	M ⁽²⁾
12,98	NA ⁽¹⁾	IM ⁽²⁾	NA ⁽¹⁾	IM ⁽²⁾	NA ⁽¹⁾	IM ⁽²⁾

Legenda: Óleo de patauá(1) e óleo de pracaxi(2). IM: intensamente modificada (vermelho). M: modificada (amarelo). LM: levemente modificada (rosa). N: não modificada (verde). NA: não analisada (cinza).

Fonte: A autora, 2018.

A Figura 19 apresenta o índice de cremeação (amostras com a composição apresentada na Tabela 9 após 30 dias de observação e centrifugação). O óleo de patauá não foi avaliado no HLB 12,98.

Figura 19 - Índice de cremeação (IC)



Fonte: A autora, 2018.

O HLB que resultou menor índice de cremeação foi 12,86 e 9,61, respectivamente, para o óleo de patauá e para o óleo de pracaxi.

3.4 Análise do HLB requerido

As amostras para a determinação do HLB requerido pelos óleos de patauá e de pracaxi foram preparadas com proporções variadas dos tensoativos a fim de se obterem os valores de HLB apresentados na Tabela 10. As amostras constituídas pela combinação dos tensoativos não iônicos derivados do ácido graxo oleico (Span® 80 e Tween® 80), que representam a maior porcentagem em massa dos óleos de patauá e pracaxi, conforme disposto na Tabela 3, apresentaram melhor

estabilidade cinética quando comparadas às demais amostras compostas pelos tensoativos derivados dos ácidos láurico (Tween® 20) ou esteárico (Tween® 60).

O comportamento observado pode ser explicado pela semelhança química entre as moléculas dos óleos de patauí e pracaxi e as dos tensoativos Span® 80 e Tween® 80, pois, de modo geral, o tensoativo que apresenta estrutura química mais próxima do óleo é considerado o mais efetivo (MOLLET; GRUBENMANN, 2001, p. 77).

O valor do HLB requerido pelos óleos de patauí e pracaxi que resultam em emulsões fluidas cineticamente estáveis são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - HLB requerido pelos óleos de patauí e pracaxi

	Óleo de patauí	Óleo de pracaxi
HLB_{requerido}	12,86	9,61
Razão de tensoativos em massa (Tween® 80: Span® 80)	0,80:0,20	0,51:0,49

Fonte: A autora, 2018.

Devido à composição complexa dos produtos naturais, que pode variar tanto com a origem como com as condições de sazonalidade ao longo do ano, torna-se difícil a reprodução de dados experimentais realizados com esses materiais. Entretanto, o valor de HLB ótimo requerido pelo óleo de pracaxi de 9,61 obtido experimentalmente neste trabalho foi considerado satisfatório quando comparado ao HLB de 9,6, obtido por OLIVEIRA (2017).

O HLB ótimo para o óleo de patauí também foi obtido experimentalmente e corresponde a 12,86. Não foi encontrado na literatura, ao longo da pesquisa realizada entre julho de 2016 e dezembro de 2018, trabalhos para comparação do valor do HLB para o óleo de patauí, sendo este um dado inédito.

Nesses experimentos a proporção de tensoativos Span® 80/Tween® 80 que melhor estabilizou as emulsões à base de óleo de patauí foi 0,2/0,8 e, para aquelas à base de óleo de pracaxi, foi de 0,5/0,5. Ainda sobre os experimentos, na determinação do HLB, utilizou-se o procedimento descrito na Seção 2.2.8.

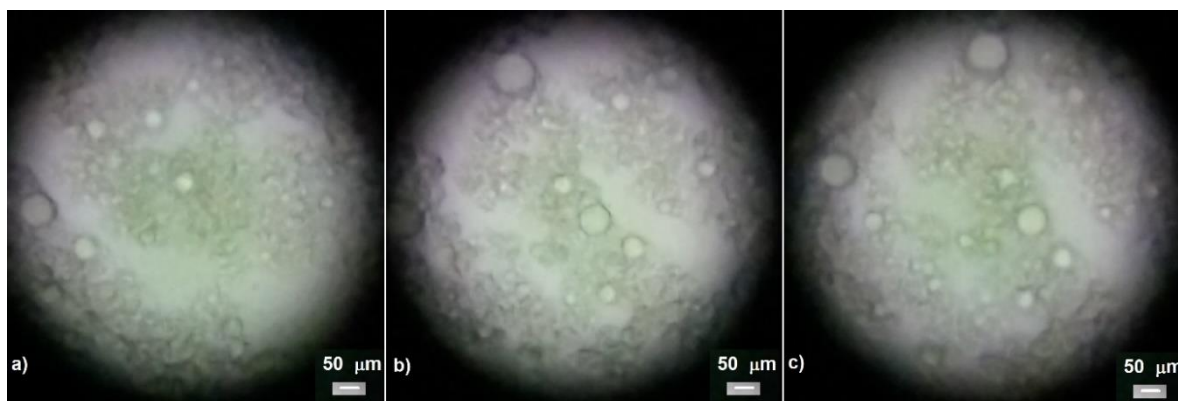
3.5 Tamanho de partícula

A técnica usada para mensurar o tamanho de partícula e caracterizar a estabilidade das emulsões (CHEUSIANG *et al.*, 2018), foi microscopia ótica realizada em triplicata com o auxílio do microscópio Eclipse E200 (Nikon) a 25 °C, com aumento de 400 X.

Todas as amostras foram avaliadas pela técnica de microscopia ótica, porém as imagens expostas nesta seção são das emulsões que apresentaram as melhores condições de estabilidade cinética, conforme discutido nas seções 3.3 e 3.4. Dentre as amostras analisadas, as que apresentaram o menor tamanho de partícula foram as preparadas com o HLB requerido por cada óleo. Resultado similar foi obtido por Meher *et al.* (2013).

As emulsões à base de patauá, após 1 dia do preparo, apresentaram ampla faixa de distribuição de gotas (partículas), com diâmetros de até 60 μm , conforme demonstrado na Figura 20.

Figura 20 - Emulsão à base de óleo de patauá (semana 0)



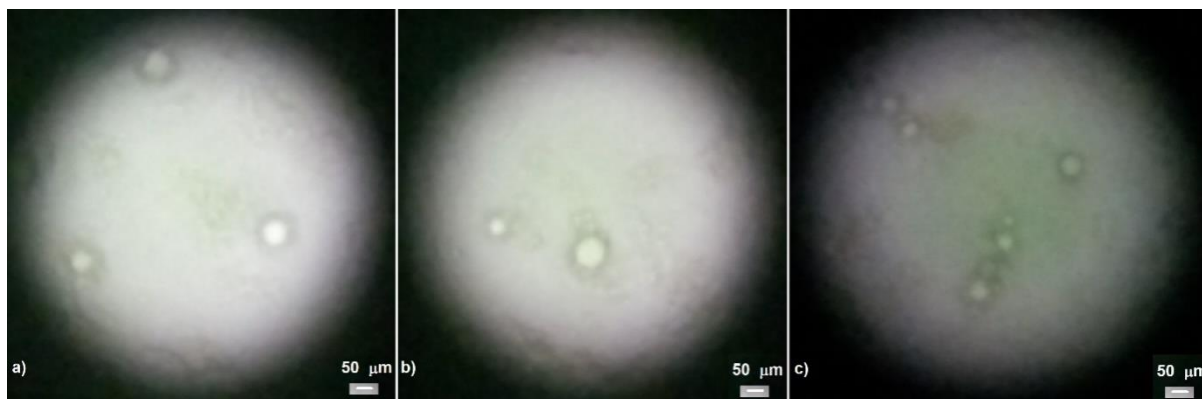
Legenda: a) amostra 1. b) amostra 2. c) amostra 3.

Fonte: A autora, 2018.

Após uma semana de repouso, as emulsões à base de óleo de patauá apresentaram maior diferença no diâmetro das gotículas. Aparentemente, somente as gotículas dos extremos da faixa de diâmetro da semana zero se mantiveram até a semana 1. Embora não seja possível visualizar na Figura 21, as amostras demonstraram um comportamento não esperado, uma vez que o diâmetro médio

das partículas aparentemente diminuiu ao longo do período de repouso. Essa observação pode ser explicada pela possível desestabilização de bolhas de ar do sistema. Assim, supõe-se que parte das partículas visualizadas inicialmente corresponderia a bolhas de ar, e não a gotículas.

Figura 21 - Emulsão à base de óleo de patauá (semana 1)

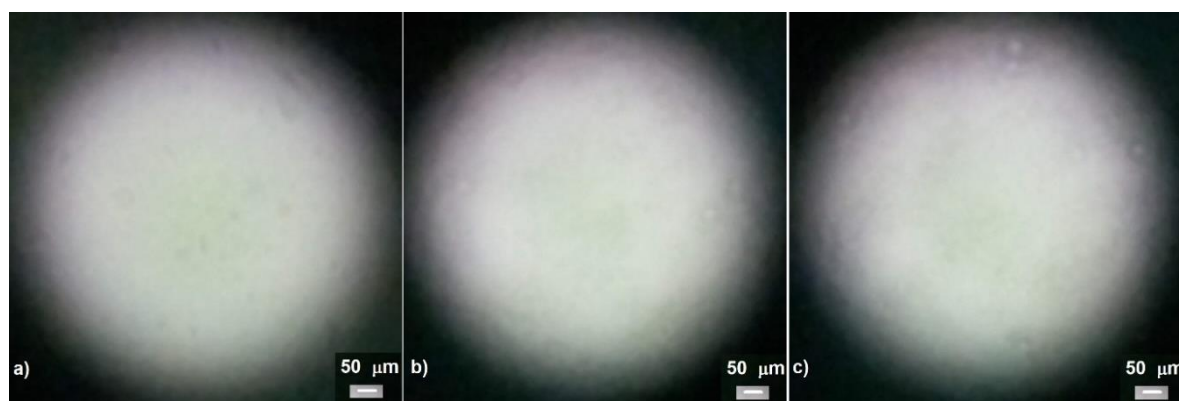


Legenda: a) amostra 1. b) amostra 2. c) amostra 3.

Fonte: A autora, 2018.

A possível liberação de ar das emulsões à base de óleo de patauá foi mantida ao longo de todo o período de repouso. Desse modo, na semana 4, última semana de observação, o diâmetro das gotículas apresentou um tamanho tão pequeno que não foi possível mensurar com a ferramenta disponível (Figura 22).

Figura 22 - Emulsão à base de óleo de patauá (semana 4)



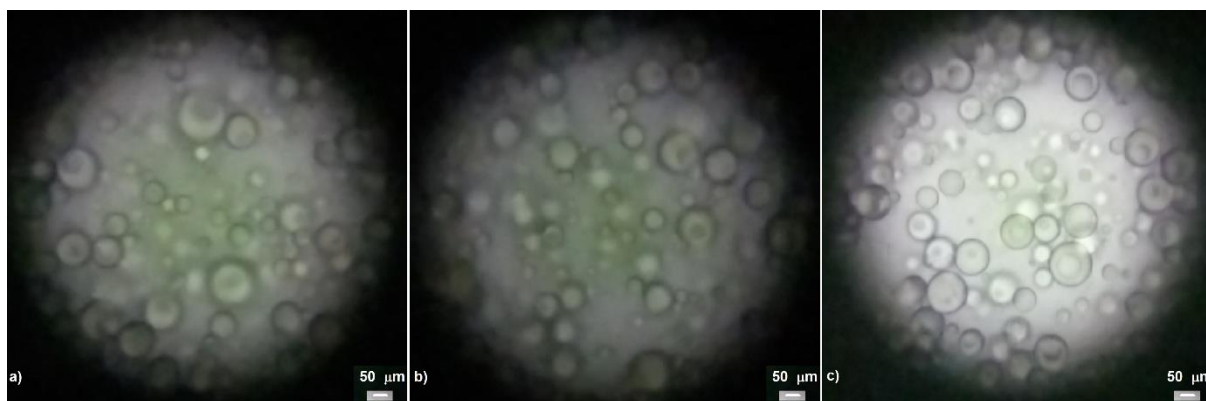
Legenda: a) amostra 1. b) amostra 2. c) amostra 3.

Fonte: A autora, 2018.

Apesar de não ter sido possível expor com nitidez na Figura 22, na semana 4 foi observada na avaliação microscópica a maior concentração das partículas menores nas emulsões à base de óleo de patauá. Os pequenos relevos apresentados na Figura 22 são as regiões de maior concentração de gotículas na emulsão.

Na Figura 23 estão representadas as emulsões à base de óleo de pracaxi com gotículas de diâmetro máximo de 85 μm . Esse sistema apresentou maior tamanho de gota que as emulsões à base de óleo de patauá.

Figura 23 - Emulsão à base de óleo de pracaxi (semana 0)

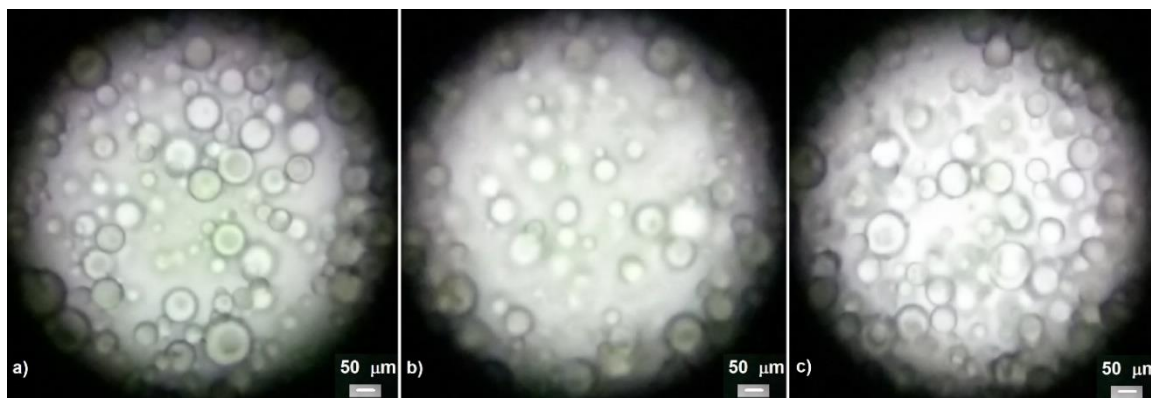


Legenda: a) amostra 1. b) amostra 2. c) amostra 3.

Fonte: A autora, 2018.

As emulsões à base de óleo de pracaxi mantiveram na semana 1, Figura 24, aproximadamente, a mesma dispersão de diâmetro de gotículas apresentada na semana 0.

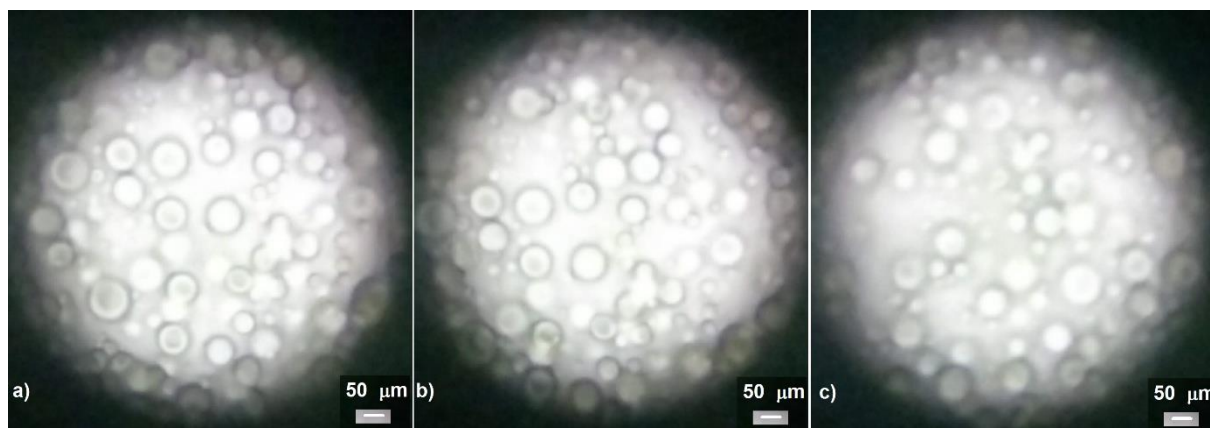
Figura 24 - Emulsão à base de óleo de pracaxi (semana 1)



Legenda: a) amostra 1. b) amostra 2. c) amostra 3. Fonte: A autora, 2018.

As emulsões à base de óleo de pracaxi, na semana 4 (Figura 25), ainda apresentavam aproximadamente a mesma distribuição de tamanho de gotículas.

Figura 25 - Emulsão à base de óleo de pracaxi (semana 4)



Legenda: a) amostra 1. b) amostra 2. c) amostra 3. Fonte: A autora, 2018.

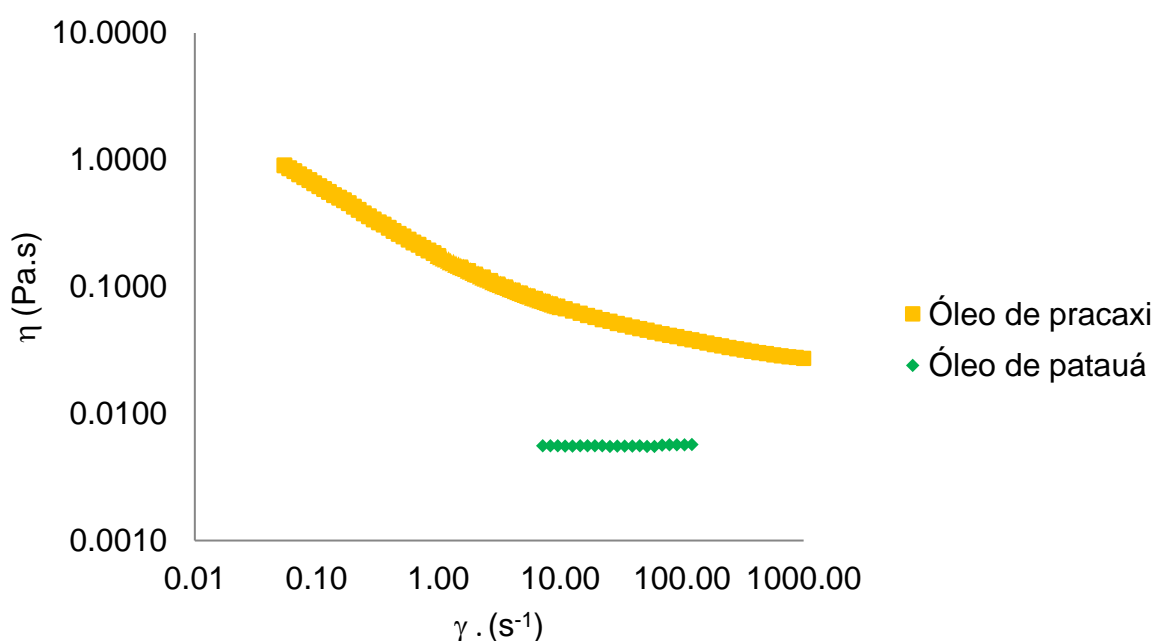
Conforme apresentado nas Figura 23 a Figura 25, as emulsões à base de óleo de pracaxi mantiveram a distribuição de tamanho de gotículas constante, ao longo do período de observação de 30 dias e, então, foram consideradas cineticamente estáveis (GAO; MCCLEMENTS, 2016). As emulsões à base de óleo de patauá, apresentadas nas Figura 20 a Figura 22, também foram consideradas cineticamente estáveis, uma vez que as gotículas menores, ou seja, as gotículas de óleo – a verdadeira fase dispersa – aparentemente mantiveram constantes os seus diâmetros e concentração ao longo das semanas de repouso em estufa a 40 °C.

3.6 Classificação reológica e viscosidade aparente

Embora as amostras de emulsão não tenham sido elaboradas visando um produto final com características definidas, foi realizada a classificação reológica do sistema para confirmar a compatibilidade da composição de maior estabilidade com as exigências, por exemplo, do mercado consumidor de produtos de cuidados pessoais e cosméticos.

A Figura 26, a seguir, apresenta a variação da viscosidade aparente (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).

Figura 26 - Variação da viscosidade aparente das emulsões à base de óleo de patauá e pracaxi em função da taxa de cisalhamento



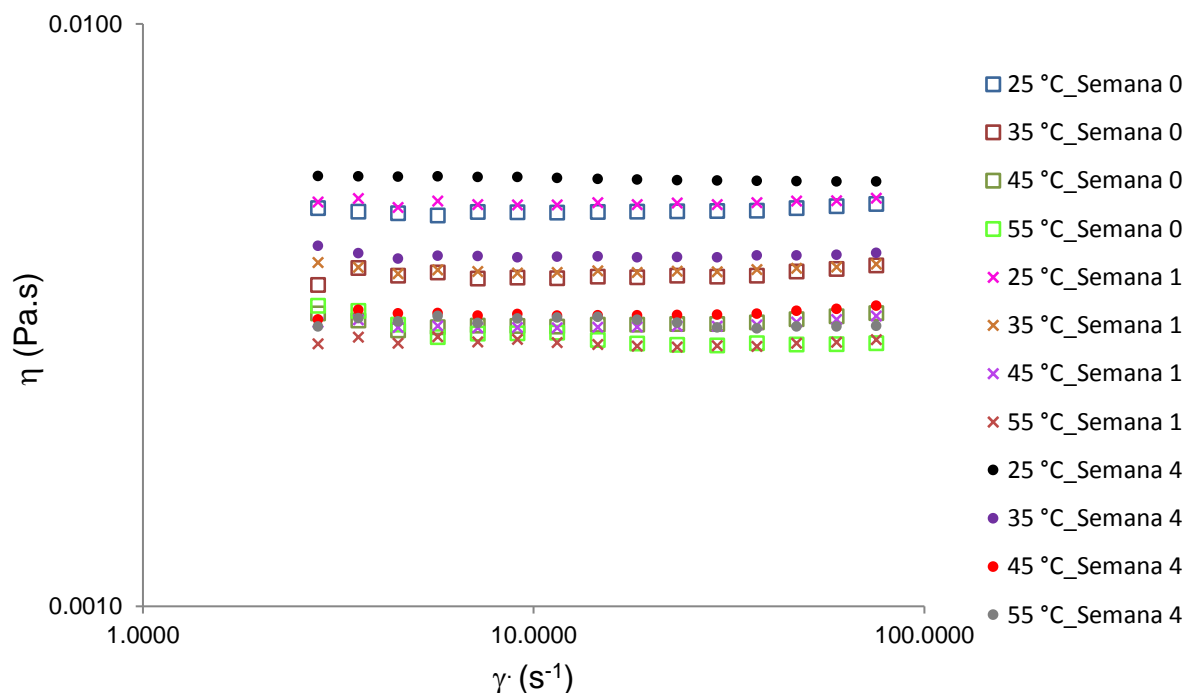
Fonte: A autora, 2018.

De acordo com a Figura 26 e com o apresentado na seção 1.4.5, as emulsões à base de óleo de patauá apresentaram comportamento newtoniano e aquelas à base de pracaxi, pseudoplástico.

Ainda segundo o exposto na seção 1.4.5, a reologia da emulsão é fortemente influenciada pela natureza físico-química e pela proporção dos componentes do sistema. Assim, a fim de avaliar a influência dos componentes da emulsão na viscosidade aparente e na classificação reológica das amostras, foram preparadas emulsões com a proporção ótima de tensoativos trocadas, ou seja, foi utilizada a razão de tensoativos correspondente ao HLB requerido pelo óleo de patauá para preparar emulsões à base de pracaxi e vice-versa. As amostras à base de óleo de patauá apresentaram tamanho de gota, comportamento reológico pseudoplástico e valores de viscosidades mais próximos das emulsões anteriores à base de óleo de pracaxi que as à base de óleo de patauá e vice-versa. Então, as emulsões à base de pracaxi (com o HLB requerido pelo óleo de patauá) foram classificadas como newtonianas e as à base de patauá, pseudoplásticas. Outro fenômeno observado foi o decréscimo do tamanho de partícula com o crescimento de viscosidade dessas emulsões à base de óleo de pracaxi. Relação similar entre tamanho de partícula e viscosidade da emulsão foi observado por Glampedaki e Dutschk (2014). Como mencionado na seção 3.4, para uma mesma proporção óleo / água, a proporção mássica Span[®] 80 e Tween[®] 80 que melhor estabilizou as emulsões à base de óleo de patauá foi de 0,20/0,80 e, para aquelas à base de óleo de pracaxi, foi de 0,51/0,49. A maior quantidade de Span[®] 80 nas emulsões à base de óleo de pracaxi, possivelmente, conferiu a essas amostras aspecto mais viscoso, pois esse é o componente da emulsão de maior viscosidade, quando comparadas as emulsões à base de óleo de patauá.

A Figura 27 apresenta os valores de viscosidade aparente para as amostras à base de óleo de patauá ao longo das semanas de observação.

Figura 27 - Viscosidade aparente para emulsões à base de óleo de patauá

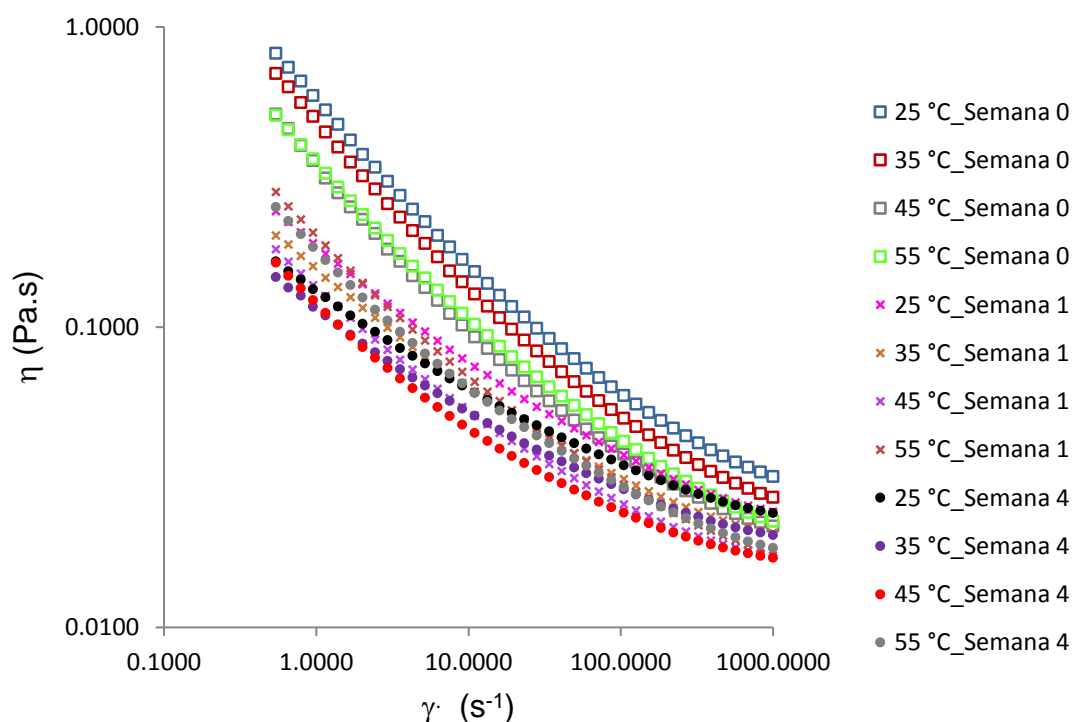


Fonte: A autora, 2018.

Todas as amostras à base de óleo de patauá foram mantidas em repouso em estufa a 40 °C por trinta dias e os resultados das viscosidades aparentes obtidos, em diferentes tempos, após preparação das emulsões, foram submetidos par a par ao teste estatístico t-Student com 95 % de confiança. Com exceção do par formado por semana 0 e semana 1 a 45 °C, é possível afirmar com 95 % de nível de confiança que os valores a par a par são diferentes, sendo então possível evidenciar uma variação temporal da viscosidade das emulsões, que aumenta com o tempo.

A Figura 28 apresenta os valores de viscosidade aparente para as amostras à base de óleo de pracaxi ao longo das semanas de observação.

Figura 28 - Viscosidade aparente para emulsões à base de óleo de pracaxi



Fonte: A autora, 2018.

A viscosidade das emulsões, de modo geral, obedeceu ao comportamento esperado ao longo da análise, pois a viscosidade para os líquidos tende a diminuir com o aumento da temperatura, uma vez que, quanto maior a agitação térmica, menor a energia de coesão entre as moléculas (FOX *et al.*, 2014). Comportamento similar foi observado por Krasodomska e Jungnickel (2015).

Os valores de viscosidade aparente apresentados pelas emulsões à base de óleo de pracaxi a 55 °C são maiores que os valores apresentados nas temperaturas inferiores. Isto indica que a curva de viscosidade em função da temperatura passou, possivelmente, por um mínimo entre essas temperaturas, relacionado a passagem do sistema pela região de inversão de fases. Esse resultado pode ser explicado pela maior proximidade da temperatura média de inversão de fases dessas emulsões observada no teste de condutividade, 79,50 °C (conforme será apresentado na Seção 3.8). A inversão de fases é caracterizada por um mínimo de viscosidade na região próxima à PIT (temperatura de inversão de fases). Nessas condições, a tensão interfacial tende a ser menor entre as fases dispersa e dispersante e, assim, as gotas tendem a resistir com menor intensidade ao movimento provocado pela

taxa de cisalhamento (SALAGER, 2000). Ao considerar uma emulsão O/A, imediatamente após a inversão das fases, a viscosidade é maior, pois emulsões A/O apresentam maior viscosidade, visto que a fase contínua, nesse caso, é o óleo, que possui maior viscosidade que a água. A diferença de valores de temperatura para a inversão das fases pode ser explicada pelas seguintes diferenças (RAO; MCCLEMENTS, 2010): (i) os métodos são baseados em princípios físico-químicos diferentes; (ii) foram utilizadas diferentes taxas de aquecimento; (iii) são utilizadas diferentes metodologias para calcular a PIT pelas curvas.

Ainda sobre as diferenças de temperatura, é válido lembrar que o óleo de pracaxi apresentou faixa de temperatura de inversão de fases larga, entre 68,0°C e 91,0 °C, pelo teste da condutividade (Seção 3.8), e que como o sistema de emulsão é metaestável, a diferença de temperatura de partida do experimento (20 °C no teste da PIT e 25 °C no teste da viscosidade aparente) pode ter alterado o valor da temperatura correspondente à inversão das fases.

Semanalmente, ao longo dos trinta dias de observação e repouso em estufa a 40 °C, as amostras à base de óleo de pracaxi foram submetidas ao teste estatístico t-Student com 95 % de confiança, aplicado aos resultados em diferentes tempos após preparação, par a par, mostrando ser possível afirmar com 95% de nível de confiança que os valores da semana 0 são diferentes dos valores das outras semanas, sendo então evidenciada nesse caso uma redução da viscosidade das emulsões até a primeira semana ao menos. Já entre as semanas 1 e 4, não é possível afirmar que esses valores sejam diferentes, e então o efeito temporal mostra-se presente principalmente dentro da primeira semana.

Assim, a provável causa da aparente maior polidispersão apresentada pelas emulsões à base de óleo de patauá na seção 3.5 ao longo das semanas de observação ocorreu pela maior aeração das amostras à base de óleo de patauá no processo de agitação. Enquanto que, provavelmente, a maior viscosidade das emulsões à base de óleo de pracaxi diminuiu a entrada de ar nas amostras ao longo da etapa de agitação, pois, como apresentado na seção 3.5, essas emulsões não apresentaram, de acordo com a análise microscópica, alterações por possível inserção de bolhas de ar.

3.7 Análise da variação do pH

O valor de pH das emulsões testadas variou entre 6,03 e 6,91, conforme Tabela 12, ao longo do período de observação. Diante dos resultados de pH obtidos, é plausível considerar que as amostras não sofreram alterações significativas por reações de oxidação ou degradação biológica. Apesar de o objetivo do trabalho não contemplar um produto final, também é válido destacar que o sistema emulsionado é compatível com a faixa de pH utilizada em produtos para pele, 4,5 – 7,5 (CASTELI *et al.*, 2008).

Tabela 12 - Avaliação do pH médio para emulsões à base de óleo de patauá e pracaxi

	pH \pm σ^*	
	Óleo de patauá	Óleo de pracaxi
Semana 0	6,47 \pm 0,31	6,43 \pm 0,12
Semana 1	6,18 \pm 0,23	6,91 \pm 0,22
Semana 4	6,03 \pm 0,08	6,77 \pm 0,08

Fonte: A autora, 2018.

Os valores obtidos para o pH ao longo do período de observação foram submetidos ao teste estatístico t-Student com 95 % de confiança e as amostras não podem ser consideradas de mesmo valor. Percebe-se que a emulsão com óleo de patauá mostrou-se mais ácida que a com óleo de pracaxi, devido à maior concentração de tensoativo mais polar na emulsão. Entretanto, realizando o mesmo teste para as amostras com os dois óleos na Semana 0, conclui-se que o pH inicial não pode ser considerado diferente entre as amostras.

3.8 Análise da condutividade elétrica ao longo do período de observação das emulsões

Na Tabela 13 são apresentados os valores médios de condutividade para as emulsões à base de óleo de patauá e de pracaxi, mais ou menos um desvio padrão populacional (σ^*). O teste de avaliação da variação da condutividade foi realizado a fim de monitorar possíveis instabilidades no sistema que resultassem na quebra ou inversão da emulsão.

Tabela 13 - Avaliação da condutividade elétrica média para emulsões à base de óleo de patauá e pracaxi

	Condutividade ($\mu\text{S/cm}$) $\pm \sigma^*$	
	Óleo de patauá	Óleo de pracaxi
Semana 0	139,00 \pm 15,75	47,27 \pm 0,50
Semana 1	148,57 \pm 4,54	55,60 \pm 1,75
Semana 4	158,00 \pm 7,72	63,23 \pm 1,95

Fonte: A autora, 2018.

As amostras foram realizadas em triplicatas e submetidas ao teste estatístico t-Student com 95 % de nível de confiança, aplicado aos resultados em diferentes tempos após preparação, par a par. No caso das emulsões à base de óleo de patauá, o teste estatístico mostrou ser possível afirmar com 95 % de nível de confiança que os valores da semana 0 são diferentes dos valores das outras semanas. Já para as emulsões à base de óleo de pracaxi, o teste estatístico mostrou ser possível afirmar com 95 % de nível de confiança que os valores da semana 0 não são diferentes dos valores das demais semanas. Os valores de condutividade elétrica variaram de forma semelhante ao longo das semanas, assim é possível afirmar que o efeito temporal mostra-se presente de forma constante. O comportamento observado, provavelmente, ocorreu pela inconveniente inserção de ar durante o preparo das emulsões à base de óleo de patauá.

As amostras à base de óleo de patauá, de acordo com a seção 3.5, apresentaram menor diâmetro de gota quando compradas àquelas à base de óleo

de pracaxi. Dessa forma é possível afirmar que as gotas das amostras de óleo de patauí possuem menor quantidade de massa por unidade e, conforme introduzido na seção 1.2, a maior condutividade elétrica para essas amostras pode ser explicada pela mobilidade das espécies em solução, ou seja, quanto menor a massa da espécie maior a mobilidade e, conseqüentemente, maior condutividade elétrica.

3.9 Análise do ponto de neblina do tensoativo hidrofílico, Tween® 80

A determinação da temperatura correspondente ao ponto de neblina do Tween® 80, tensoativo hidrofílico usado no preparo das amostras, foi realizada experimentalmente, conforme acompanhamento fotográfico disposto no Apêndice A, e corresponde a $93,0 \pm 0,02$ °C. Esta temperatura na qual foi possível visualizar turvação do sistema sem o auxílio de luz, está de acordo com a literatura. Segundo Hinze e Pramauro (1993), este valor é de 93 °C, e 95,1 °C para Mahajan, Chawla e Bakshi (2004). O experimento do ponto de neblina foi acompanhado de um espalhamento de luz azulado até a completa turvação do sistema. Após a obtenção do ponto de neblina por aquecimento, foi realizado o resfriamento do sistema e o ponto de reestabelecimento da hidratação do tensoativo, temperatura na qual a turvação se desfaz, que coincidiu com ponto de neblina, $93,2 \pm 0,02$ °C, mostrando a inexistência de histerese neste caso.

O ponto de neblina é a temperatura na qual ocorre o rompimento das interações de hidratação do tensoativo e a conseqüente formação de duas fases, uma rica e outra pobre em tensoativo (ZHU *et al.*, 2005). Logo, é esperado que tensoativos lipofílicos, como por exemplo, os da série Span®, tenham menor temperatura equivalente ao ponto de neblina que os hidrofílicos, como por exemplo os da série Tween®. Assim, não foi determinada a temperatura referente ao ponto de neblina do Span® 80, pois essa temperatura não contribui para a estimativa do limite do aquecimento para a análise da PIT, apesar de ser esperado que a adição de tensoativo hidrofílico a um sistema diminua a PIT da emulsão. A relação mássica ótima Span® 80 / Tween® 80, para as emulsões à base de óleo de patauí, foi de 0,2/0,8, e para aquelas à base de óleo de pracaxi foi de 0,5/0,5. Conforme o conceito introduzido na seção 1.6.2, a PIT das emulsões à base de óleo de pracaxi,

por demandarem maior quantidade de tensoativo lipofílico pelas características químicas do óleo, sofreu maior desvio em relação ao ponto de neblina do tensoativo hidrofílico, Tween[®] 80, quando comparada à PIT das emulsões à base de óleo de patauá, conforme apresentado na próxima seção.

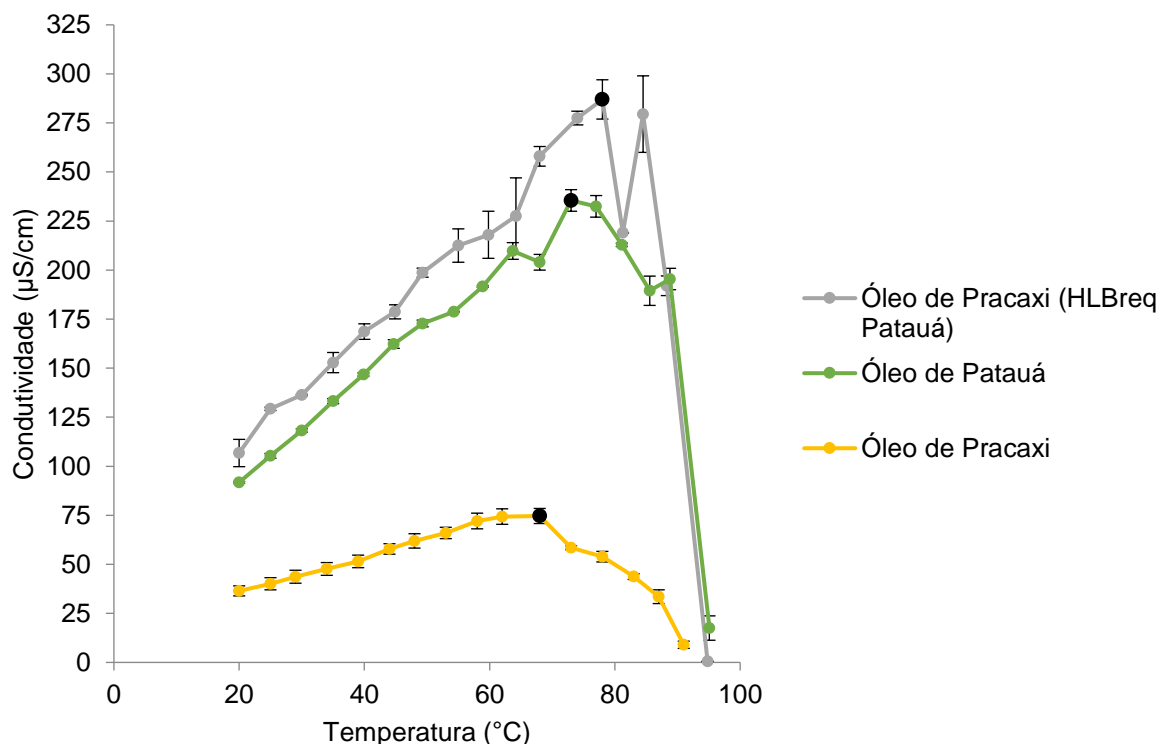
3.10 Análise da PIT do sistema de emulsão

Conforme já discutido na seção 1.6, a formação de emulsões com menor diâmetro de gotas, que melhor favorecem a estabilidade da emulsão, é obtida na condição de tensão interfacial mínima, região próxima a inversão das fases da emulsão.

O processo de inversão da emulsão foi acompanhado pela variação da condutividade e pela cor das amostras. As emulsões à base de óleo de patauá tornaram-se predominantemente verdes, e aquelas à base de óleo de pracaxi amarelas, cores características dos óleos.

A inversão da emulsão não ocorreu instantaneamente para os dois óleos, mas sim gradualmente. As amostras, inicialmente, visualmente, de aparência homogênea, foram aquecidas, e a variação da condutividade acompanhada. Após certo tempo de aquecimento, formaram-se duas regiões macroscópicas, uma rica em óleo, emulsão de cor mais intensa (verde para o óleo de patauá e amarela para o óleo de pracaxi) de menor condutividade e outra de cor menos intensa, rica em água e de maior condutividade. Conforme o aquecimento foi continuado, a emulsão A/O tornou-se predominante, assim o sistema tendeu à aparência homogênea novamente, e o processo de determinação da PIT foi encerrado. A Figura 29 apresenta destacados pela cor preta os valores de PIT obtidos experimentalmente, definidos e observados, 73,00 e 94,80 °C, para o óleo de patauá, e 68,00 e 91,00 °C, para o óleo de pracaxi. De acordo com o definido Jintapattanakit et al. (2018) e Mei et al. (2011), os valores médios entre o máximo e o mínimo da curva da temperatura função da condutividade elétrica, são iguais a 84,05 °C para as emulsões à base de óleo de patauá e, 79,50 °C para as emulsões à base de óleo de pracaxi.

Figura 29 - PIT de à base de óleo de patauá e pracaxi



Fonte: A autora, 2018.

A fim de compreender a maior condutividade elétrica das emulsões à base de óleo de patauá, foram preparadas amostras com óleo de pracaxi com os tensoativos na proporção referente ao ótimo para o óleo de patauá, ou seja, com o HLB requerido pelo óleo de patauá. A curva cinza da Figura 29 corresponde aos valores experimentais médios obtidos nessas condições. Essas amostras apresentaram tamanhos de partícula muito pequenos e até mesmo menores que as emulsões à base de patauá. O valor médio da PIT para as emulsões à base de pracaxi, nessas condições, foi de 89,65 °C, e, assim foi possível concluir, de acordo com a seção 1.2, que sistemas com gotas menores apresentam maior mobilidade de partícula e, conseqüentemente, maior condutividade elétrica. A influência da razão dos tensoativos no tamanho de gota também foi observada por Fernandez *et. al.* (2004) e Cheusiang *et. al.* (2018). Para condições experimentais similares, os valores de condutividade elétrica obtidos nos experimentos de determinação da PIT dos

sistemas das emulsões à base de óleo de patauá ou de pracaxi estão de acordo com o explorado pela literatura (MEI *et al.*, 2011; ONTIVEROS *et al.*, 2015).

A partir dos dados obtidos, é possível concluir que a determinação experimental da PIT através da análise da condutividade é viável, mesmo em um sistema não iônico, porque a micela formada em uma emulsão A/O é do tipo inversa. Então, como resultado, os valores de condutividade são baixos nesse tipo de emulsão (FORGIARINI *et al.*, 2001), quando comparados aos de uma emulsão O/A. Esse comportamento pode ser explicado pela pequena disponibilidade de cargas dispersas no meio, pois, quanto maior a concentração de cargas, maior é a condutividade elétrica.

CONCLUSÃO

A partir da análise dos dados obtidos experimentalmente foi plausível concluir que a partir da combinação dos métodos de inversão de fases (EIP) e PIT, associados ao HLB requerido pelos óleos vegetais de patauá e pracaxi, é possível obter emulsões desses óleos em água cineticamente estáveis por métodos de baixa energia de emulsificação. A determinação do valor de HLB requerido dos óleos de patauá e pracaxi é importante, pois pode ser considerado como um estudo preliminar para determinar a composição de emulsões à base desses óleos.

Os tensoativos Span[®] 80 e Tween[®] 80, por apresentarem maior semelhança química com os óleos vegetais, quando comparados ao Tween[®] 20 e o Tween[®] 60, estabilizaram melhor as emulsões analisadas. Os resultados de HLB requerido obtidos, 12,86 (óleo de patauá) e 9,61 (óleo de pracaxi), demonstraram que não somente a semelhança química entre o tensoativo e o óleo define a estabilidade da emulsão, mas também a combinação entre a afinidade química e a proporção em que as fases são misturadas.

As concentrações globais mássicas dos tensoativos correspondentes a 5 e 10% não resultaram em amostras cineticamente estáveis, nas condições de desenvolvimento das emulsões. Somente com composição global equivalente a 15% em massa dos tensoativos foi possível obter amostras cineticamente estáveis. Isso demonstra que para o desenvolvimento de cosméticos baseados nessas emulsões, seria necessário acrescentar outros componentes, como espessantes, a fim de garantir a estabilidade do produto final mesmo utilizando uma quantidade menor de tensoativo.

O tamanho das gotas, por questões de mobilidade, influenciou fortemente a condutividade elétrica e, conseqüentemente, a PIT dos sistemas.

A metodologia de preparo, baseada na tensão interfacial mínima, adotada para a preparação das amostras, mostrou ser possível avaliar a estabilidade cinética de emulsões por parâmetros, tais como: índice de cremeação, tamanho de partícula, viscosidade, pH e condutividade.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base na experiência adquirida nesta dissertação, recomendam-se para o desenvolvimentos de trabalhos futuros nesta linha:

- Avaliar a tensão interfacial das emulsões;
- Elaborar um diagrama pseudoternário para estimar o número de fases da amostra emulsionada em função da variação da composição mássica dos componentes do sistema;
- Reformular a composição da emulsão, incluir um espessante para alterar a viscosidade das amostras e, assim, provavelmente, diminuir a fração mássica dos tensoativos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOTT, S. *Surfactant Science: Principles and Practice*. United Kingdom: Steven Abbott TCNF Ltd. 249 p., 2016.

ACHARYA, B.; GURU, P. S.; DASH, S. Tween-80–n-butanol/isobutanol–(Diesel + Kerosene)–Water microemulsions – Phase behavior and fuel applications. *Fuel*, v.171, p.87–93, dez. 2015 (publicado em 2016). DOI: 10.1016/j.fuel.2015.12.013

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). *Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos*. Série Qualidade em Cosméticos, 1 ed., v. 1. Brasília, 2004. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/106351/107910/Guia+de+Estabilidade+de+Produtos+Cosm%C3%A9ticos/49cdf34c-b697-4af3-8647-dcb600f753e2>. Acesso em: 20 set. 2016.

AMAZONOIL®. Patauá (*Oenocarpus bataua*). Catálogo eletrônico. Disponível em: <https://www.amazonoil.com.br/pataua-oenocarpus-bataua/> Acesso em: dez. 2018. c2018.

AMAZONOIL®. Pracaxi (*Pentaclethra macroloba*). Catálogo eletrônico. Disponível em: <https://www.amazonoil.com.br/pracaxi-pentaclethra-macroloba/>. Acesso em: dez. 2018. c2018

AQRA, F. The cohesive energy density and the isothermal compressibility: Their relationships with the surface tension. *Physica B*, v. 446, p. 28–31, abr. 2014. DOI: 10.1016/j.physb.2014.04.015

ASTETE, C. E. *et al.* Ca²⁺ Cross-Linked Alginic Acid Nanoparticles for Solubilization of Lipophilic Natural Colorants. *Journal. Agric. Food Chem.*, v. 57, p. 7505–7512, mar. 2009. DOI:10.1021/jf900563a.

BOSCÁN, F.; BARANDIARAN, M. J.; PAULIS, M. From miniemulsion to nanoemulsion polymerization of superhydrophobic monomers through low energy phase inversion temperature. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 58. p. 1–8, set. 2017 (Publicado em 2018). DOI: 10.1016/j.jiec.2017.08.052

CASTELI, V. C. *et al.* Development and preliminary stability evaluations of O/W emulsion containing ketoconazole 2.0%. *Acta Scientiarum Health Science*, v. 30, n. 2, p. 121–128, set. 2008.

CHUESIANG, P. *et al.*, 2018. Optimization of cinnamon oil nanoemulsions using phase inversion temperature method: Impact of oil phase composition and surfactant concentration. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 514, p. 208–216, dez. 2017 (Publicado em 2018). DOI: 10.1016/j.jcis.2017.11.084

COSTA, M. N. F. DOS S.; MUNIZ, M. A. P.; NEGRÃO, C. A. B.; COSTA, C. E. F. DA; LAMARÃO, M. L. N.; MORAIS, L.; SILVA JÚNIOR, J. O. C.; COSTA, R. M. R. Characterization of Pentaclethra macroloba oil. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 115, n. 3, p. 2269-2275, mar, 2014. DOI: 10.1007/s10973-012-2896-z

CRUZ, E. D.; BARROS, H. S. D. *Comunicado Técnico* [da] Embrapa. Pará: Belém, 2015. Disponível em: www.embrapa.br/amazonia-oriental/publicacoes. Acesso em: 15 jan. 2018.

CRUZ, E. D.; BARROS, H. S. D. *Comunicado Técnico* [da] Embrapa. Pará: Belém, 2015 *apud* ORWA, C.; MUTUA, A.; KINDT, R.; JAMNADASS, R.; SIMONS, A. *Agroforestry Database: a tree reference and selection guide* version 4.0. 2009. Disponível em: <http://www.worldagroforestry.org/af/treedb/>. Acesso em: 25 mai. 2016.

CRUZ, E. D.; BARROS, H. S. D. *Comunicado Técnico* [da] Embrapa. Pará: Belém, 2015 *apud* DUCKE, A. *As Leguminosas da Amazônia Brasileira*. Boletim Técnico do Instituto Agrônômico do Norte. v. 3, n. 18, p. 70. Belém, 1949.

CRUZ, E. D.; BARROS, H. S. D. *Comunicado Técnico* [da] Embrapa. Pará: Belém, 2015 *apud* FONSECA, E. T. *Óleos vegetais brasileiros (inclusive resinas, gomas, breus, ceras)*. 2 ed., p. 342. Rio de Janeiro: Revista dos Tribunaes, 1927.

CRUZ, E. D.; BARROS, H. S. D. *Comunicado Técnico* [da] Embrapa. Pará: Belém, 2015 *apud* SILVA, M. F. da; CARREIRA, L. M. M.; TAVARES, A. S.; RIBEIRO, I. C.; JARDIM, M. A. G.; LOBO, M. da G. A.; OLIVEIRA, J. *As leguminosas da Amazonia brasileira – lista previa*. v. 2, n. 1, p.193-237. Acta Botanica Brasilica, 1989 (Suplemento).

DALTIN, D. *Tensoativos: química, propriedades e aplicações*. 1ª ed. p. 11-18; 19-27. São Paulo: Blucher, 2008.

DAVIES, J. T. *A quantitative kinetic theory of emulsion type, I. Physical chemistry of the emulsifying agent*. In: International Congress Surface Activity, 2nd ed., 1957, London. Proceedings of Second International Congress Surface Activity. London: Butterworths, 1957. p. 426-438. Disponível em: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.473.424&rep=rep1&type=pdf>. Acesso em: 15 jan. 2017

DAVIS, H. T. Factors determining emulsion type: hydrophile-lipophile balance and beyond. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 91, p. 9-24, mai. 1994. DOI: 10.1016/0927-7757(94)02929-6

EE, S. L. et al. Droplet size and stability of nano-emulsions produced by the temperature phase inversion method. *Chemical Engineering Journal*. v. 140, p. 626–631, dec. 2017 (Publicado em 2008). DOI: 10.1016/j.cej.2007.12.016

FAROOQ, A.; SHAFAGHAT, H.; JAE, J.; JUNG, S-C.; PARK, Y-K. Enhanced stability of bio-oil and diesel fuel emulsion using Span 80 and Tween 60 emulsifiers. *Journal of Environmental Management*, v. 231, p. 694-700, out. 2018 (Publicado em 2019). DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.10.098

FERNANDEZ, P. et al. Nano-emulsion formation by emulsion phase inversion. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. v. 251. p. 53–58, set. 2004. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2004.09.029

FORGIARINI, A. et al. Formation of Nano-emulsions by Low-Energy Emulsification Methods at Constant Temperature. *Langmuir*, v. 17, p. 2076-2083, jan. 2001. DOI: 10.1021/la001362n

FOX et al. *Introdução à mecânica dos fluidos*. 8. ed.,.,. 2014., LTC, 2014, 884p.

GAO, S.; MCCLEMENTS, D. J.; Formation and stability of solid lipid nanoparticles fabricated using phase inversion temperature method. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 499, p. 79–87, abr. :2016. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.03.065

GLAMPEDAKI, P.; DUTSCHK, V. Stability studies of cosmetic emulsions prepared from natural products such as wine, grape seed oil and mastic resin. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 460, p. 306-311, out. 2014. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.02.048

GOMES-SILVA, D. A. P.; WADT, L. H.; DE OLIVEIRA; EHRINGHAUS, C. *Ecologia e manejo de pataúá (Oenocarpus batua Mart.) para produção de frutos e óleo*. p. 37. Rio Branco, Acre: Embrapa Acre, 2004. (Embrapa Acre. Documentos, 88)

GUARÍN, J. R; VALLE, J. I DEL. Modeling the stipe growth of the Oenocarpus bataua palm in the Central Cordillera of the Andes, Colombia. Modeling the stipe growth of the Oenocarpus bataua palm in the Central Cordillera of the Andes, Colombia. *Forest Ecology and Management*, v. 314, p. 141-149, fev. 2014. DOI: 10.1016/j.foreco.2013.12.005

GUARÍN, J. R; VALLE, J. I DEL; SIERRA, C. A. Establishment phase, spatial pattern, age, and demography of Oenocarpus bataua var. bataua can be a legacy of past loggings in the Colombian Andes. *Forest Ecology and Management*, v. 328, p. 282-291, set. 2014. DOI: 10.1016/j.foreco.2014.05.043

HINZE, W.L; PRAMAURO, E. A Critical Review of Surfactant-Mediated Phase Separations (Cloud-Point Extractions): Theory and Applications. *Critical Reviews in*

Analytical Chemistry, v. 24, n. 2, p. 133-177, 1993. DOI: 10.1080/10408349308048821

JAHANZAD, F. *et al.* Dynamics of Transitional Phase Inversion Emulsification: Effect of Addition Time on the Type of Inversion and Drop Size. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 49, p. 7631–7637, jul. 2010. DOI: 10.1021/ie901577f

JINTAPATTANAKIT, A.; HASAN, H. M.; JUNYAPRASERT, V. B. Vegetable oil-based nanoemulsions containing curcuminoids: Formation optimization by phase inversion temperature method. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, v. 44, p. 289–297, jan. 2018. DOI: 10.1016/j.jddst.2017.12.018

KRASODOMSKA, O.; JUNGNICHEL, C. Viability of Fruit Seed Oil O/W Emulsions in Personal Care Products. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 481, p. 481, 468–475, jun. 2015. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.06.022.

LE HIR, A. *Noções de Farmácia Galênica*. 6. ed. Barcelona: Masson. Organização Andrei Editora LTDA, 1995

LIANG, X. *et al.* Investigation of oil-in-water emulsion stability with relevant interfacial characteristics simulated by dissipative particle dynamics. *Colloids and Surfaces A*, v. 546, p. 107–114, mar. 2018. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.02.063

LIMA, E. R. A. Cálculo de Propriedades Físico-Químicas de Sistemas Coloidais via Equação de Poisson-Boltzmann. 2008. 144 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

LINDMAN, B. *et al.* *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. 2nd ed.,. Inglaterra: John Wiley & Sons, 2000. 544p.

LV, G. *et al.* Characterization of the emulsions formed by catastrophic phase inversion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 450, p. 141-147, mar. 2014. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.03.023

MAHAJAN, R. K.; CHAWLA, J.; BAKSHI, M. S. Depression in the cloud point of Tween in the presence of glycol additives and triblock polymers. *Colloid Polym Sci*, v. 282, p. 1165-1168, fev. 2004. DOI: 10.1007/s00396-004-1050-2

MEHER, J. G.; YADAV, N. P.; SAHU, J. J.; SINHA, P. Determination of Required Hydrophilic–Lipophilic Balance of Citronella Oil and Development of Stable Cream Formulation. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, v. 39 (10), p. 1540–1546, 2013. DOI: 10.3109/03639045.2012.719902.

MCCLEMENTS, D. J. Critical Review of Techniques and Methodologies for Characterization of Emulsion Stability. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 47, p. 611–649, 2007. DOI: 10.1080/10408390701289292

MEI, Z. *et al.* Preparation of positively charged oil/water nano-emulsions with a sub-PIT method. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 361, p. 565–572, mai. 2011. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.05.011

MOLLET, H.; GRUBENMANN, A. *Formulation Technology Emulsions, Suspensions, Solid Forms*. Tradução de H. R. Payne. 1st ed., p. 60-62; 68-69. Weinheim: WILEY-VCH, 2001.

MORAIS, L. R. B. *Certificado de Análise (COA)*. Pará: AmazonOil®, 2017. p. 4. Relatório Técnico.

MYERS, D. *Surfactant science and technology*. 3rd ed., p. 69; 118. United States of America: John Wiley & Sons, 1946.

NILSSON, P. G.; WENNERSTROM, H.; LINDMAN, B.; Structure of micellar solutions of non ionic surfactants — nuclear magnetic-resonance self-diffusion and proton relaxation studies of poly(ethylene oxide) alkyl ethers. *Journal of Physical Chemistry*, v. 87, n. 8, p 1377–1385, nov. 1982 (Publicado em 1983). DOI: 10.1021/j100231a021

OLIVEIRA, F.S. Revisão da importância do estudo do equilíbrio hidrofílico-lipofílico (EHL) e determinação do EHL do óleo de pracaxi (*Pentaclethra macroloba*). 2017. 43 p. Dissertação (Mestrado em Farmácia), Escola de Farmácia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto 2017.

ONTIVEROS, J. F.; PIERLOT, C.; CATTÉ, M.; MOLINIER, V.; SALAGER, J-L.; AUBRY, J-M. Structure–interfacial properties relationship and quantification of the amphiphilicity of well-defined ionic and non-ionic surfactants using the PIT-slope method. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 448, p. 222–230, fev. 2015. DOI: 10.1016/j.jcis.2015.02.028

PALEOLOGOS, E. K.; GIOKAS, D, L.; KARAYANNIS, M, I. Micelle-mediated separation and cloud-point extraction. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 24, n. 5, p. 426 - 436, 2005. DOI:10.1016/j.trac.2005.01.013

PENGON, S.; CHINATANGKUL, N.; LIMMATVAPIRAT, C.; LIMMATVAPIRAT, S. The Effect of Surfactant on the Physical Properties of Coconut Oil Nanoemulsions. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 13 (5), p. 409–414, fev. 2018. DOI: 10.1016/j.ajps.2018.02.005.

PERAZZO, A.; PREZIOSI, V.; GUIDO, S. Phase inversion emulsification: Current understanding and applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 222, p. 581–599, jan. 2015. DOI: 10.1016/j.cis.2015.01.001

PRISTA, L. N.; ALVES, A. C.; MORGADO, R. *Técnicas de Farmácia e Farmácia Galênica*. 4ª ed. v. 1. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1991.

QUESTE S., SALAGER J. L., STREY R., AUBRY J. M., The EACN Scale for oil classification revisited thanks to fish diagrams. *J. Colloid Interface Science*, v. 312. p. 98-107, jul. 2006 (Publicado em 2007). DOI: 10.1016/j.jcis.2006.07.004

RAO, J.; MCCLEMENTS, D. J. Stabilization of Phase Inversion Temperature Nanoemulsions by Surfactant Displacement. *J. Agric. Food Chem.*, v. 58, mai. 2010. DOI:10.1021/jf100990r

RAO, J.; MCCLEMENTS, D. J. Lemon Oil Solubilization in Mixed Surfactant Solutions: Rationalizing Microemulsion & Nanoemulsion Formation. *Food Hydrocolloids*, v. 26 (1), p. 268–276, 2012. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2011.06.002.

REZAIRE, A; ROBINSON, J-C; BEREAU, D; VERBAERE, A; SOMMERER, N; KHAN, M. K; DURAND, P; PROST, E; FILS-LYCAON, B. Amazonian palm *Oenocarpus bataua* (“patawa”): Chemical and biological antioxidant activity – Phytochemical composition. *Food Chemistry*, v. 149, p. 62-70, abr. 2014. DOI: 10.1016/j.foodchem.2013.10.077

ROGER, K.; CABANE, B.; OLSSON, U. Formation of 10-100 nm size-controlled emulsions through a sub-PIT cycle. *Langmuir*, v. 26, n. 6, p. 3860–3867, out. 2009 (Publicado em 2010). DOI:10.1021/la903401g

ROSEN, M. J. *Surfactants and interfacial phenomena*. United States: Wiley-Interscience, 3rd ed., p. 444, 2004.

ROYER, M. *et al.* Towards a new universal way to describe the required hydrophilic lipophilic balance of oils using the phase inversion temperature of C10E4/n-octane/water emulsions. *Colloids and Surfaces A*, v. 536, p. 165-171, jul. 2017 (Publicado em 2018). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.07.024

SABERI, A. H.; FANGB, Y.; MCCLEMENTS, D. J. Influence of surfactant type and thermal cycling on formation and stability of flavor oil emulsions fabricated by spontaneous emulsification. *Food Research International*, v. 89, p. 296–301, ago. 2016. DOI: 10.1016/j.foodres.2016.08.011

SAENGSORN, K.; JIMTAISONG, A. Determination of hydrophilic–lipophilic balance value and emulsion properties of sacha inchi oil. *Asian Pacific Asian Pac J Trop Biomed*, v.12, n. 7, p. 1092–1096, nov. 2017. DOI: 10.1016/j.apjtb.2017.10.011

SALAGER, J. L. Emulsion properties and Related know-how to Attain Them. In: Nielloud F. e Marti-Mestres G., *Pharmaceutical Emulsions and Suspensions*, Nova York, USA, Marcel Dekker, 2000.

SALAGER J.L.; ANTON R.; ANDEREZ J.M.; AUBRY J.M. *Formulation des microémulsions par la méthode du HLD*. ref. J 2 157, v. 1, Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie des Procédés, dec. 2001.

SALAGER, J. L. *Emulsion Phase Inversion Phenomena IM: Emulsion and Emulsion Stability*, J. Sjöblöm. 2nd ed., chap. 4, p. 185-225, London: Taylor and Francis, 2006.

SALAGER J. L., ANTON R., AUBRY J. M. Formulation des emulsions par la méthode HLD. IN: *Techniques de l'Ingénieur, Vol. Génie des Procédés J2*, chap. 158. p. 1-15. [] 2006. Disponível em: <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/06_TechIng_Salager_Emulsions.pdf>. Acesso em: 02 out. 2017.

SCHMIDTS, T.; DOBLER, D.; GULDAN, A.-C.; PAULUS, N.; RUNKEL, F. Multiple W/O/W emulsions—Using the required HLB for emulsifier evaluation. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 372, p. 48–54, set. 2010. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.09.025

SCHRAMM, L.L. *Emulsions, Foams, and Suspensions*. Strauss GmbH, Mörlenbach: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.

SHANLEY, P.; MEDINA, G. *Frutíferas e Plantas Úteis na Vida Amazônica*. p. 296. Belém: Centro para Pesquisa Florestal Internacional (CIFOR), Imazon, 2005. Disponível em: <<http://www.fca.unesp.br/Home/Extensao/GrupoTimbo/frutiferas.pdf>>. Acesso em: 17 mai 2016.

SHAW, D. J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. 4th ed., p. 262-263; 266-268. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992.

SHINODA, K.; ARAI, H. The Correlation between Phase Inversion Temperature In Emulsion and Cloud Point in Solution of Nonionic Emulsifier. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 68, n. 12, p. 3485-3490, dec. 1964. DOI: 10.1021/j100794a007

SHINODA, K.; SAITO, H. The Stability of O/W type emulsions as functions of temperature and HLB of emulsifiers: The emulsification by PIT-method. *Colloid and Interface Science*, v. 30, n. 2, p. 258-263, jun. 1969. DOI: 10.1016/S0021-9797(69)80012-3

SILVA, J. O. DA; FERNANDES, R. S; TICLI, F. K; OLIVEIRA, C. Z; MAZZI, M. V; FRANCO, J. F; GIULIATTI, S; PEREIRA, P. S; SOARES, A. M; SAMPAIO, S. V. Triterpenoid saponins, new metalloprotease snake venom inhibitors isolated from *Pentaclethra macroloba*. *Toxicon*, v. 50, n. 2, p. 283-291, ago, 2007. DOI: 10.1016/j.toxicon.2007.03.024

SJÖBLOM, J. (editor). *Encyclopedic handbook of emulsion technology*. p. 736. New York: Marcel Dekker, 2001.

SU, D.; ZHONG, Q. Lemon oil nanoemulsions fabricated with sodium caseinate and Tween 20 using phase inversion temperature method. *Journal of Food Engineering*, v. 171. p. 214 - 221. oct. 2015 (Publicado em 2016). DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2015.10.040

TADROS, T. F. *Emulsion Formation and Stability*. p. 260. United Kingdom: WILEY-VCH, 2013.

TATAR, B. C.; SUMNU, G.; SAHIN, S. Rheology of Emulsions. In J. Ahmed, P. Ptaszek, & S. Basu (Eds.), *Advances in Food Rheology and Its Applications*. Oxford: Wood head Publishing Ltd., 2017. p. 437–457. DOI:10.1016/b978-0-08-100431-9.00017-6

WILKINSON, J. B., MOORE, R. J. *Cosmetología de Harry..*, p. 808-810. Madrid: Edicione Diaz de Santos, 1990.

YILDIRIM, S. T.; OZTOP, M. H.; SOYER, Y. Cinnamon Oil Nanoemulsions by Spontaneous Emulsification: Formulation, Characterization and Antimicrobial Activity. *LWT*, v. 84, p. 122–128, mai. 2017. DOI: 10.1016/j.lwt.2017.05.041.

YIQUN, G. *et al.* Relationship between the zeta potential and the chemical agglomeration efficiency of fine particles in flue gas during coal combustion. *Fuel*, v. 215, p. 756–765, nov. 2017 (publicado em 2018). DOI: 10.1016/j.fuel.2017.11.005

ZAFEIRI, I.; HORRIDGE, C.; TRIPODI, E.; SPYROPOULOS, F. Emulsions Co-Stabilised by Edible Pickering Particles and Surfactants: The Effect of HLB Value. *Colloid and Interface Science Communications*, v. 17, p. 5–9, fev. 2017. DOI: 10.1016/j.colcom.2017.02.001

ZHU, X. *et al.* Cloud point extraction for speciation of chromium in water samples by electro thermal atomic absorption spectrometry. *Water Research*, v. 39. p. 589–595, nov. 2004 (Publicado em 2005). DOI: 10.1016/j.watres.2004.11.006

Apêndice A – Ponto de neblina do tensoativo Tween® 80

Figura 30 - Ponto de neblina de 20 a 55°C



Fonte: A autora, 2018.

Anexo A – Contribuição de grupos: expansão de Davies para o conceito do HLB

Tabela 14 - Expansão do HLB para tensoativos iônicos

Grupo	HLB
Hidrofílico	
-SO ₄ Na	35,7
-CO ₂ K	21,1
-CO ₂ Na	19,1
-N (amina terciária)	9,4
Ester (anel de sorbitan)	6,3
Ester (livre)	2,4
-CO ₂ H	2,1
-OH (livre)	1,9
-O-	1,3
-OH (anel de sorbitan)	0,5
Lipofílico	
-CF ₃	-0,870
-CF ₂	-0,870
-CH ₃	
-CH ₂ -	-0,475
-CH-	
Grupo	
	HLB
-SO ₄ ⁻ Na ⁺	38,7
-COO ⁻ K ⁺	21,1
-COO ⁻ Na ⁺	19,1
N (amina terciária)	9,4
Ester (anel desorbitan)	6,8
Éster (livre)	2,4
-COOH	2,1
-OH (livre)	1,9
-O-	1,3
-OH (anel de sorbitan)	0,5
Lipofílico	
-CH-	
-CH ₂ -	
CH ₃ -	-0,475
=CH-	
Grupos derivados	
-(CH ₂ -CH ₂ -O)-	0,33
-(CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O)-	-0,15

Fonte: DAVIES, 1957.