



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MICROEMULSÕES BASEADAS EM DERIVADOS DE CARDANOL:
FORMAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E USO COMO DISPERSANTES
DE PETRÓLEO

HANNAH DE ALBUQUERQUE VIEIRA MATOS

Salvador

2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MICROEMULSÕES BASEADAS EM DERIVADOS DE CARDANOL:
FORMAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E USO COMO DISPERSANTES
DE PETRÓLEO

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para obtenção do título de Mestra em Química (Físico-Química).

Orientanda: Hannah de Albuquerque Vieira Matos

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Augusto Ferreira

Salvador

2024



TERMO DE APROVAÇÃO

HANNAH DE ALBUQUERQUE VIEIRA MATOS

"Microemulsões baseadas em derivados de cardanol: formação, caracterização e aplicação como dispersantes de óleo"

Defesa de Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Guilherme Augusto Ferreira 
Doutorado em Ciências pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dra. Luiza Amim Mercante 
Doutorado em Química pela Universidade Federal Fluminense (UFF)
Universidade Federal da Bahia

Documento assinado digitalmente



LUIZA AMIM MERCANTE

Data: 23/08/2024 17:50:20-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dra. Ana Maria Percebom Sette da Silva 
Doutorado em Ciências pela Universidade Estadual de Campinas
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Salvador, 23 de agosto de 2024.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de
Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI - UFBA.

M433 Matos, Hannah de Albuquerque Vieira

Microemulsões baseadas em derivados de cardanol:
formação, caracterização e uso como dispersantes de
petróleo/ Hannah de Albuquerque Vieira Matos. – Salvador,
2024.

110 f.

Orientador: Prof. Dr Guilherme Augusto Ferreira

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia.
Instituto de Química, 2024.

1. Química. 2. Microemulsões. 3. Surfactantes
sustentáveis. 4. Dispersantes de petróleo. I. Ferreira,
Guilherme Augusto. II. Universidade Federal da Bahia. III.
Título.

CDU:54(043)

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha avó, Creonice de Albuquerque Vieira, por sempre me apoiar, me ensinar a ser resiliente, responsável e dedicada. Agradeço ao meu pai, Eduardo Nascimento Matos, por todo o suporte durante o mestrado e por confiar em mim. Também sou grata à toda minha família pelo carinho e pela presença na minha vida.

Agradeço ao meu noivo, Bruno Santana Sampaio, por ser meu porto seguro no meio do caos, acolhendo-me sempre que precisei com uma paciência interminável e um sorriso no rosto. A vida é muito mais bonita quando dividida com você.

Agradeço a todos os meus amigos, que tornam minha vida mais leve e mais bonita; levo vocês no coração: Bruna, Cecília, Karen, Thaís, Luiza, Yasmin, Matheus, Thiago, Juliana, Ananda, Igor, Vínicius e Márcio. Em especial, agradeço às minhas meninas Priscila e Íris, que cresceram comigo e me ajudam a ser uma pessoa melhor e mais feliz a cada dia. Amo vocês.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Guilherme Augusto Ferreira, pela oportunidade de fazer o mestrado sob sua orientação e pela confiança no meu trabalho ao longo destes dois anos. Muito obrigada pela paciência inesgotável, por ser um orientador presente e por me dar todo o suporte necessário para o desenvolvimento deste projeto. O senhor é um exemplo de dedicação.

Gostaria de agradecer a todos os colegas que passaram pelo laboratório 104 durante esse período. Obrigada por toda a ajuda, pelas risadas e fofocas: Alan, Carolina Sena, Carolina Ravazzano, Lucas Peixoto, Cecília Lima e Giulia Afonso.

Agradeço ao Prof. Marcos Malta por ceder espaço em seu laboratório para a realização dos experimentos. De igual modo, gostaria de agradecer às professoras Rosângela Vidal, Isabel Rigoli e Valéria Fernandes por fornecerem acesso a parte da infraestrutura necessária para a realização deste trabalho.

Gostaria de agradecer ao Prof. Watson Loh por me receber em seu laboratório e fornecer acesso à infraestrutura necessária para a aquisição de parte dos dados experimentais. Também gostaria de agradecer aos colegas do Laboratório B-145, no IQ/UNICAMP, pela recepção e por toda a ajuda concedida durante o período que passei em Campinas. Em especial, gostaria de agradecer a Manuela Sabino por me receber em sua casa, por ser uma das melhores pessoas com quem já convivi e por ser minha amiga.

Gostaria de agradecer a Aline Passos e ao time da linha Cateretê, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), por toda a ajuda na realização das medidas de XPCS. Também agradeço a Caroline Ezequiel pelo auxílio durante a aquisição e o tratamento dos dados.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia por fornecer a infraestrutura básica para a realização dos experimentos. Também agradeço à CAPES pelo auxílio financeiro concedido.

Por fim, gostaria de agradecer aos membros da banca, às professoras Ana Maria Percebom, Luíza Amim Mercante, Rosângela Vidal e ao professor Thiago Alves, por disponibilizarem seu tempo e atenção para avaliar este trabalho e pelas contribuições dadas.

MATOS, H. A. V. Microemulsões baseadas em derivados de cardanol: formação, caracterização e uso como dispersantes de petróleo. 110 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2024.

RESUMO

Microemulsões são sistemas termodinamicamente estáveis e macroscopicamente homogêneos compostos por água, óleo, surfactante e co-surfactante. Esses surfactantes são geralmente sintetizados a partir de derivados do petróleo e, portanto, possuem características indesejáveis do ponto de vista ambiental, como baixa biodegradabilidade e alta toxicidade, o que tem motivado o desenvolvimento de alternativas mais ambientalmente compatíveis. Neste sentido, o presente trabalho investigou a formação de microemulsões contendo água, um surfactante não-iônico etoxilado e um óleo, ambos derivados do cardanol, um composto extraído do líquido da castanha de caju, além de co-surfactantes. As composições de formação das microemulsões foram obtidas a partir da construção dos diagramas de fases pseudoternários (água/óleo/surfactante:co-surfactante), variando-se o tipo de co-surfactante entre etanol, 1-butanol e 1-octanol. As formulações obtidas foram caracterizadas a partir de observações visuais dos seus aspectos macroscópicos e por medidas de condutividade elétrica, espalhamento de luz dinâmico (DLS), espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) e por espectroscopia de correlação de fótons de raios X (XPCS). Visando a aplicação prática das microemulsões obtidas, algumas composições foram testadas quanto ao seu potencial em dispersar manchas de petróleo em água. Esses testes foram realizados, em escala de bancada, a partir de medidas de turbidimetria e estabilidade, sob centrifugação, por dispersão de luz. A partir da análise dos diagramas obtidos, foi possível observar que o 1-butanol promoveu a formação de microemulsões numa faixa mais ampla de composições quando comparado aos outros dois co-surfactantes empregados. Os resultados de DLS indicaram que o tamanho médio das gotas que compõem as microemulsões ficou abaixo de 10 nm e medidas de condutividade revelaram microemulsões do tipo água-em-óleo ou bicontínuas, dependendo do tipo de co-surfactante utilizado. As medidas de SAXS e XPCS, respectivamente, forneceram dados estruturais e informações sobre a dinâmica dos agregados que compunham as microemulsões. Os testes de eficiência de dispersão de petróleo mostraram que as microemulsões bicontínuas, formadas apenas na presença de 1-butanol, foram mais eficazes em comparação com as soluções aquosas de surfactante na mesma concentração. Coletivamente, os resultados demonstraram, pela primeira vez, a elucidação do comportamento de fases do surfactante investigado em misturas

com óleo e água e a viabilidade da aplicação dos sistemas obtidos na resolução de um problema ambiental, contribuindo, dessa forma, para o desenvolvimento de produtos mais eficientes e sustentáveis.

Palavras-Chave: Microemulsões; Surfactantes sustentáveis; Dispersantes de petróleo.

MATOS, H. A. V. Cardanol-Derived Microemulsions: Formation, Characterization, and Use as Oil Dispersants. 110 p. Master's Thesis – Chemistry Institute, Federal University of Bahia (UFBA), Salvador, 2024.

ABSTRACT

Microemulsions are thermodynamically stable and macroscopically homogeneous systems composed of water, oil, surfactant, and co-surfactant. Usually, these surfactants are synthesized from petroleum derivatives and, therefore, have undesirable environmental characteristics, such as low biodegradability and high toxicity, which has motivated the development of more environmentally friendly alternatives. In this context, the present study investigated the formation of microemulsions containing water, an ethoxylated nonionic surfactant and an oil, both derived from cardanol, a compound extracted from the cashew nutshell liquid, as well as co-surfactants. The compositions in which microemulsions were formed have been determined by constructing pseudoternary phase diagrams (water/oil/surfactant:co-surfactant), upon varying the co-surfactant type between ethanol, 1-butanol, and 1-octanol. The obtained formulations were characterized through visual observations of their macroscopic aspects and by measuring electrical conductivity, dynamic light scattering (DLS), small-angle X-ray scattering (SAXS), and X-ray photon correlation spectroscopy (XPCS). Aiming for practical application of the obtained microemulsions, some compositions were tested for their potential to disperse oil spills in water. These tests were performed on a laboratory scale using turbidity measurements and stability tests under centrifugation and light dispersion. The analysis of the obtained diagrams revealed that 1-butanol induced the formation of microemulsions over a wider range of compositions compared to the other two co-surfactants employed. DLS results indicated that the average droplet size in the microemulsions was below 10 nm, and conductivity measurements revealed microemulsions of the water-in-oil or bicontinuous type, depending on the co-surfactant used. SAXS and XPCS measurements provided structural data and information on the dynamics of the aggregates within the microemulsions, respectively. The oil dispersion efficiency tests indicated that the bicontinuous microemulsions, formed only in the presence of 1-butanol, were more effective compared to aqueous surfactant solutions at the same concentration. Collectively, the results demonstrated for the first time the elucidation of the phase behavior of the investigated surfactant in mixtures with oil and water, as well as

the feasibility of applying the obtained systems to solve an environmental problem, thus contributing to the development of more efficient and sustainable products.

Keywords: Microemulsions; Sustainable surfactants; Oil dispersants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da estrutura de um unímero de surfactante.....	20
Figura 2 – Ilustração dos tipos de estruturas formadas por surfactantes em solução e os valores de CPP associado a cada tipo de estrutura.....	23
Figura 3 – Estrutura química do cardanol. A cadeia carbônica lateral é indicada por <i>R</i> . Os possíveis graus de insaturação e as proporções em que são encontrados estão indicados.....	25
Figura 4 – Esquema da rota sintética utilizada para obtenção do surfactante utilizado neste trabalho.....	26
Figura 5 – Representação esquemática dos possíveis arranjos dos domínios de água e óleo em diferentes tipos de microemulsão e da disposição dos unímeros de surfactante na interface.....	27
Figura 6 – Representação da estrutura de uma microemulsão bicontínua com proporções iguais de água e óleo em (a) 3D e b) 2D. As cores azul, amarelo e vermelho representam, respectivamente, os domínios de água, óleo e a monocamada de surfactante na interface.....	27
Figura 7 – Classificação de Winsor para microemulsões e relação entre o tipo de sistema e a estrutura da microemulsão.....	28
Figura 8 – Representação do processo de transição de uma microemulsão O/A para uma microemulsão com estrutura bicontínua causada pelo aumento na quantidade de fase oleosa.....	29
Figura 9 – Diagrama de fases ternário genérico para um sistema formado por surfactante/óleo/água. A região monofásica, onde ocorre a formação de microemulsão, é indicada em cinza. Também estão em destaque os possíveis arranjos estruturais observado no domínio monofásico. As linhas em azul, verde, vermelho e roxo indicam linhas de diluição a partir das quais é possível explorar o sistema.....	32
Figura 10 – Ilustração da ação dos dispersantes sobre manchas de petróleo em mar aberto.....	35
Figura 11 – Estrutura química geral do surfactante (12EO) e do óleo (1EO) utilizado nesse trabalho.....	39
Figura 12 – Indicação da periodicidade dos domínios (<i>d</i>) e do comprimento de correlação (ζ) em uma microemulsão bicontínua segundo o modelo de Teubner-Strey. Esses parâmetros são	

representados em uma estrutura (a) 3D e (b) 2D. As cores azul, amarelo e vermelho representam, respectivamente, os domínios de água, óleo e a monocamada de surfactante na interface.....	46
Figura 13 – Representação genérica de um experimento de XPCS, de uma curva de intensidade de espalhamento em função do tempo e de uma curva de correlação obtida a partir do tratamento dos dados.....	49
Figura 14 – Representação esquemática da metodologia utilizada nos ensaios de dispersão.....	52
Figura 15 – Representação esquemática do funcionamento do analisador de dispersão LUMiSizer.....	53
Figura 16 – Exemplo de perfis de transmissão obtidos para uma emulsão de tolueno em água. Em destaque estão o primeiro e o último perfil obtido.....	54
Figura 17 – Diagramas de fases pseudoternários para os sistemas formados por 12EO/co-surfactante /água/1EO à 27 °C ($\pm 2,0$) para os co-surfactantes: (a) etanol, (b) 1-butanol e (c) 1-octanol. As linhas pontilhadas indicam a fronteira que demarca a região de ocorrência de microemulsões. A sigla ME e a área sombreada indicam a região onde se observa a formação de microemulsão. A sigla NME indica a região nos diagramas pseudoternários onde não se observa a formação de microemulsão. As linhas contínuas, em laranja e roxo, indicam as linhas de diluição L.1 e L.2, respectivamente.....	57
Figura 18 – Fotografias indicando o aspecto visual das microemulsões de composição L.2_E., com etanol e butanol, após serem preparadas por diferentes protocolos especificados na parte experimental. As fotografias foram obtidas 1 hora após o preparo das amostras.....	58
Figura 19 – Medidas de tensão interfacial entre a fase aquosa e a fase oleosa (1EO) na presença de etanol ou 1-butanol. A quantidade dos componentes foi ajustada para a composição dada pelos pontos L1_I. e L2_I. A linha tracejada indica a tensão interfacial para a mistura de água e 1EO na ausência de co-surfactantes.....	60
Figura 20 – Variação da condutividade elétrica (σ) em função da porcentagem volumétrica de fase aquosa nas microemulsões investigadas ($22^{\circ}\text{C} \pm 2$). As amostras foram preparadas ao longo das linhas de diluição (a) L.1, com proporção de fase aquosa para oleosa igual a 0,25 e (b) L.2, com proporção de fase aquosa para oleosa igual a 1,50. Os resultados são apresentados como média \pm desvio padrão de dois experimentos independentes.....	62
Figura 21 – Ilustração do tipo de alteração estrutural proposta para as microemulsões com composição dada pela linha L.1 com base no comportamento anti-percolativo observado nas medidas de condutividade elétrica. Os domínios de água estão indicados em preto.....	63

Figura 22 – Curvas de distribuição de tamanho normalizadas por número para as microemulsões com composição dadas pelo ponto L.1_A com etanol (linha em vermelho) e butanol (linha em azul).....	64
Figura 23 – Curvas de distribuição de tamanho normalizadas por número para as microemulsões com composição dada pela linha L.1 preparadas com os co-surfactantes: a) etanol e b) 1-butanol.....	67
Figura 24 – Curvas de distribuição de tamanho normalizadas por número para as microemulsões com composição dada pela linha L.2 preparadas com os co-surfactantes: a) etanol e b) 1-butanol.....	67
Figura 25 – Curvas de SAXS obtidas a 25°C para microemulsões com composição dada pela linha L.2 preparadas com os co-surfactantes: a) etanol e b) 1-butanol. As linhas em preto correspondem a descrição teórica das curvas, que foi realizada utilizando o modelo de Teubner-Strey combinado a uma lei de potência.....	68
Figura 26 – Representação da (a) microestrutura de sistemas do tipo A/O próximos ao limite de percolação e (b) estrutura de uma microemulsão bicontínua. As cores azul, amarelo e rosa indicam, respectivamente, os domínios de água, óleo e a monocamada de surfactante.....	75
Figura 27 – Funções de autocorrelação de intensidade vs tempo de relaxação para as microemulsões com etanol em $q = 5,999 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ (25 °C). As linhas contínuas correspondem ao ajuste dos dados experimentais utilizando a equação de Kohlrausch –Williams –Watts (KWW).....	76
Figura 28 – Variação do expoente α em função do vetor de espalhamento q para as microemulsões com etanol.....	78
Figura 29 – (a) Funções de autocorrelação de intensidade vs tempo de relaxação em diferentes valores de q (25 °C) e (b) variação de τ^{-1} em função de q^2 para a microemulsão de composição L.2_A.et.....	79
Figura 30 – Funções de autocorrelação de intensidade vs tempo de relaxação para as microemulsões com butanol em $q = 5,999 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ (25 °C). As linhas contínuas correspondem ao ajuste dos dados experimentais utilizando a equação de Kohlrausch –Williams –Watts (KWW).....	80
Figura 31 – Fotografias obtidas imediatamente após agitar a mistura de petróleo em água salina e após 30 minutos. Neste experimento foram utilizados como dispersantes: a) nenhum dispersante – branco; b) solução 48,35% (v/v) de 12EO e c) microemulsão L.2_I.But.....	82

Figura 32 – Variação da transmitância em função do tempo e do tipo de dispersante aplicado para misturas de petróleo em água salina. Neste experimento foram utilizados como dispersantes: a) nenhum dispersante; b) soluções de 12EO; c) microemulsões com etanol e d) microemulsões com butanol. O branco indica a mistura de petróleo em água salina sem adição de nenhum tipo de dispersante. Os resultados são apresentados como média \pm desvio padrão de dois experimentos independentes.....83

Figura 33 – Perfis de transmitância em função do tempo e da extensão da cubeta para as misturas de petróleo em água contendo diferentes dispersantes nas temperaturas de (a) 16°C e (b) 26°C.....87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição das microemulsões preparadas ao longo das linhas de diluição L.1 e L.2.....	41
Tabela 2 – Periodicidade dos domínios (d), comprimento de correlação (ξ) e expoente (p) da lei de potência para algumas microemulsões selecionadas em função da fração de água no meio ($\phi_{\text{Água}}$). Os dados foram obtidos a partir da aplicação do modelo de Teubner-Strey, combinado à uma lei de potência, às curvas de SAXS.....	69
Tabela 3 – Módulo de flexão da interface (κ) e fator anfifílico (f_a) para algumas microemulsões selecionadas em função da fração de água no meio ($\phi_{\text{Água}}$). Os dados foram calculados utilizando os dados de periodicidade d e comprimento de correlação ξ obtidos anteriormente.....	72
Tabela 4 – Tempo de relaxação (τ) e expoente (γ) da equação de Kohlrausch –Williams –Watts calculados para as microemulsões com etanol que apresentam decaimento em $q = 5,999 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$	76

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

A/O	Água em óleo
BFT	<i>Baffled Flask Test</i>
c_0	Curvatura espontânea do filme de surfactante
CMC	Concentração Micelar Crítica
CNSL	<i>Cashew Nut Shell Liquid</i>
CPP	<i>Critical Packing Parameter</i>
d	Periodicidade dos domínios
D	Coefficiente de difusão
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i>
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
F	Energia livre de flexão da monocamada anfifílica
f_a	Fator anfifílico
$g_1(q,t)$	Fator de estrutura dinâmica
$g_2(q,t)$	Função de autocorrelação intensidade-intensidade
H	Curvatura média do filme de surfactante
K	Curvatura gaussiana do filme de surfactante
O/A	Óleo em água
p	Expoente da lei de potência
q	Vetor de espalhamento
SAXS	<i>Small-Angle X-ray Scattering</i>
XPCS	<i>X-ray Photon Correlation Spectroscopy</i>
α	Parâmetro de estiramento da equação de Kohlrausch –Williams –Watts
γ	Tensão interfacial
κ	Módulo de flexão médio da interface
ζ	Comprimento de correlação
τ	Tempo de relaxação
$\phi_{\text{Água}}$	Fração de água
\bar{k}	Módulo de flexão gaussiano da interface

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1 SURFACTANTES EM SOLUÇÃO.....	20
2.2 SURFACTANTES DERIVADOS DE CARDANOL.....	24
2.3 MICROEMULSÕES.....	26
2.4 DISPERSANTES QUÍMICOS.....	33
3. OBJETIVOS.....	38
3.1 OBJETIVOS GERAIS.....	38
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	38
4. METODOLOGIA.....	39
4.1 REAGENTES UTILIZADOS.....	39
4.2 PROCEDIMENTO PARA ELUCIDADAÇÃO DO DIAGRAMA DE FASES PSEUDOTERNÁRIO.....	39
4.3 PROTOCOLO DE PREPARO DE AMOSTRAS.....	40
4.3.1 Solução de surfactante.....	40
4.3.2 Microemulsões.....	40
4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MICROEMULSÕES.....	42
4.4.1 Ensaio de estabilidade.....	42
4.4.2 Condutividade elétrica.....	42
4.4.3 Tensão interfacial.....	42
4.4.4 Espalhamento dinâmico de luz.....	43
4.4.5 Espalhamento de raios X em baixos ângulos.....	44
4.4.6 Espectroscopia por correlação de fótons por raios X.....	47
4.5 ENSAIOS DE DISPERSÃO DE PETRÓLEO.....	50
4.5.1 Determinação da capacidade de dispersão de petróleo em água por espectroscopia de absorção na região do UV-visível.....	50
4.5.2 Determinação da capacidade de dispersão de petróleo em água com LUMiSizer.....	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5.1 ELUCIDADAÇÃO DO DIAGRAMA DE FASES PSEUDOTERNÁRIO.....	56

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MICROEMULSÕES FORMADAS AO LONGO DAS LINHAS DE DILUIÇÃO.....	61
5.3 APLICAÇÃO DAS MICROEMULSÕES OBTIDAS COMO DISPERSANTES DE PETRÓLEO.....	81
6. CONCLUSÕES.....	92
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94
8.APÊNDICE.....	106

1. INTRODUÇÃO

A aplicação de dispersantes químicos é uma das alternativas para a remediação dos danos ambientais causados por vazamentos de petróleo no mar. Esses produtos têm como principal função conter a propagação das manchas de óleo, fragmentando-as em gotículas menores, evitando, assim, que atinjam regiões costeiras e áreas de preservação ambiental (QUIGG et al., 2021).

Os dispersantes químicos são predominantemente compostos por uma mistura de solventes e surfactantes. Enquanto os solventes diminuem a viscosidade da formulação e facilitam sua difusão na mancha de óleo, os surfactantes reduzem a tensão interfacial óleo/água, facilitando a formação de dispersões de petróleo em água e garantindo a estabilidade cinética desses sistemas (GIWA et al., 2023). Apesar de sua eficiência, existem estudos que indicam que formulações comerciais, como as da série COREXIT, podem atuar como fonte de contaminação secundária para o ecossistema marinho. Isso ocorre devido à presença de surfactantes não biodegradáveis e solventes orgânicos com alto grau de toxicidade nessas formulações (CHIU et al., 2019; RAHSEPAR et al., 2017).

Sistemas coloidais, como as microemulsões, são alternativas interessantes às formulações tradicionais de dispersantes químicos. As microemulsões são sistemas multicomponentes, macroscopicamente homogêneos e termodinamicamente estáveis, compostos por domínios imiscíveis, em geral de água e óleo, separados por uma monocamada de surfactante (GRADZIELSKI et al., 2021). Esses sistemas são transparentes e têm baixa viscosidade, exibindo tensões interfaciais extremamente baixas e um elevado poder de solubilização (STUBENRAUCH, 2009; TARTARO et al., 2020). Devido a essas propriedades, as microemulsões são altamente versáteis e encontram aplicação em várias áreas, incluindo *drug delivery* (LAWRENCE; REES, 2000), síntese de nanomateriais (MALIK; WANI; HASHIM, 2012), recuperação avançada de petróleo (MAHBOOB et al., 2022) e também como dispersantes químicos (NAWAVIMARN et al., 2021).

O tipo de aplicação ideal para uma microemulsão depende das suas propriedades, as quais são diretamente influenciadas pela microestrutura do sistema. A estrutura das microemulsões é definida pela forma como o filme de surfactante se auto-organiza na interface, separando os domínios de água e óleo, e pode ser alterada através de variações na composição e/ou na temperatura desses sistemas coloidais (GRADZIELSKI et al., 2021; STUBENRAUCH, 2009).

A natureza do surfactante, do óleo e dos aditivos presentes na formulação de uma microemulsão afeta diretamente as propriedades e aplicações da mesma, sendo de interesse

científico a investigação do comportamento de fases de novos sistemas, os quais ainda não foram explorados na literatura. Neste sentido, este trabalho investigou a formação de fases em equilíbrio termodinâmico, especificamente microemulsões, em sistemas multicomponentes compostos por um surfactante não-iônico etoxilado e um óleo, ambos derivados de cardanol, água e três tipos de álcoois (etanol, 1-butanol e 1-octanol), que atuaram como co-surfactantes. As composições de formação das microemulsões, sua estrutura e suas propriedades, especificamente a capacidade de dispersão de petróleo em água, foram investigadas.

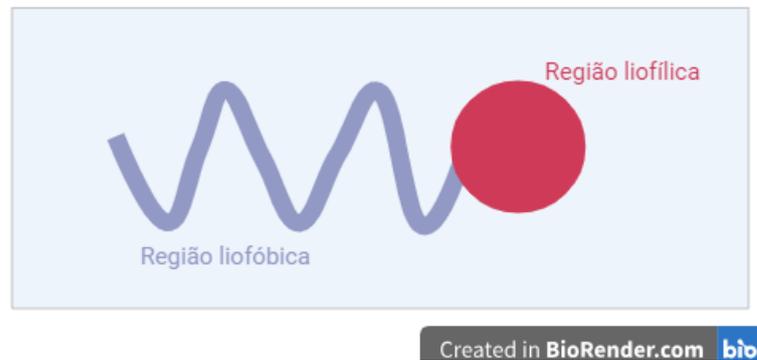
O cardanol, um subproduto da agroindústria brasileira, é uma mistura de compostos fenólicos naturais proveniente do líquido extraído da castanha de caju (CNSL – do inglês *cashew nut shell liquid*) (CAILLOL, 2018; ROY et al., 2022). Estudos anteriores (TYMAN; BRUCE, 2004) indicaram que surfactantes etoxilados com estrutura semelhante à do surfactante utilizado neste estudo apresentam biodegradabilidade comparável à da glicose, sendo inferiores à dos surfactantes derivados de petróleo. Assim, as formulações baseadas em derivados de cardanol oferecem uma alternativa biodegradável e potencialmente menos tóxica em comparação com dispersantes químicos comerciais, e foram exploradas ao longo deste trabalho.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 SURFACTANTES EM SOLUÇÃO

Surfactantes ou tensoativos são espécies anfifílicas que apresentam em sua estrutura regiões com afinidades opostas a um mesmo solvente. Essas espécies químicas são formadas por pelo menos uma cabeça liofílica, que apresenta boa afinidade com o solvente, e uma cauda liofóbica, que não interage bem com o mesmo. Quando o solvente em questão é a água, essas regiões são denominadas como hidrofílica e hidrofóbica, respectivamente. "Unímero" é o nome dado à estrutura básica de um surfactante, a qual está representada na Figura 1 (HOLMBERG et al., 2002; KRONBERG; HOLMBERG; LINDMAN, 2014).

Figura 1 – Representação da estrutura de um unímero de surfactante.



Fonte: Adaptado de (MYERS, 2002).

Os surfactantes são amplamente utilizados em processos industriais, compondo formulações de cosméticos, alimentos, produtos de limpeza, sendo também utilizados em processos da indústria petrolífera. A versatilidade de aplicação dos surfactantes se deve à sua capacidade de atuar na estabilização de interfaces por meio da diminuição da tensão interfacial. Uma vez que interfaces estão presentes em todos os produtos e materiais, os surfactantes são de extrema importância para o desenvolvimento de formulações. Para facilitar o estudo dessa grande classe de espécies, os surfactantes são classificados em grupos. O principal tipo de classificação adotada é baseado na natureza da cabeça liofílica (KRONBERG; HOLMBERG; LINDMAN, 2014; MYERS, 2002).

Nesse tipo de classificação, os surfactantes são agrupados em quatro tipos distintos:

- **Aniônicos:** surfactantes com carga negativa no grupo que define a região liofílica.
- **Catiônicos:** surfactantes com carga positiva no grupo que define a região liofílica.

- **Não-iônicos:** surfactantes cujo grupo que define a região liofílica não possui carga formal associada.
- **Zwitteriônicos:** surfactantes cujos grupos que definem a região liofílica possuem cargas opostas, resultando em uma carga formal igual a zero.

Independente de sua classificação, todos os surfactantes têm tendência de serem preferencialmente adsorvidos na interface, sendo essa a sua principal característica. Ao serem adsorvidos na interface, os surfactantes modificam essa região, diminuindo assim a tensão interfacial do sistema. Essas espécies também apresentam tendência à auto-organização, sendo esses dois fatores, a tendência à adsorção na interface e a formação de sistemas auto-organizados, as principais características que diferem os surfactantes de outras espécies anfifílicas (KRONBERG; HOLMBERG; LINDMAN, 2014).

Considerando a interface água-ar em uma solução de surfactante, tem-se que os unímeros irão se organizar preferencialmente na interface, com a cabeça hidrofílica em direção à água e a cauda em direção ao ar. Esse processo de auto-organização é dirigido pela necessidade do sistema permanecer em seu estado de menor energia. Quando os unímeros estão no seio da solução, ocorrem interações entre a cauda, região hidrofóbica de sua estrutura, e as moléculas de água ao redor. Para minimizar essas interações, as quais são energeticamente desfavoráveis, as moléculas de água dispostas ao redor da cauda do surfactante restringem suas possíveis orientações espaciais.

Uma vez que a concentração de água é muito maior que a de surfactante, a redução dos graus de liberdade das moléculas de água diminui a entropia do sistema como um todo, resultando em um aumento da energia livre de Gibbs do sistema. Assim, a organização preferencial dos unímeros na interface é dirigida, majoritariamente, pela necessidade do sistema de maximizar sua entropia, minimizando as interações entre as moléculas de água e a cauda do unímero (DILL; BROMBERG; STIGTER, 2010; MYERS, 2002; TANFORD, 1978).

A partir de uma dada concentração, a migração de unímeros para a interface não é mais energeticamente favorecida, uma vez que o gasto energético para a formação de agregados de surfactante no seio da solução é menor do que a energia necessária para deslocar um unímero de surfactante do seio da solução para a interface. A concentração em que isso ocorre é chamada de concentração micelar crítica (CMC). A partir dessa concentração, o surfactante passa a se organizar formando estruturas chamadas de micelas, sendo esse um mecanismo alternativo para a minimização da energia do sistema. Esses agregados coloidais são unidades estáveis, cujas estruturas existem em condição de equilíbrio com os unímeros do surfactante em solução. Semelhante ao processo de auto-organização dos unímeros na interface, o processo de

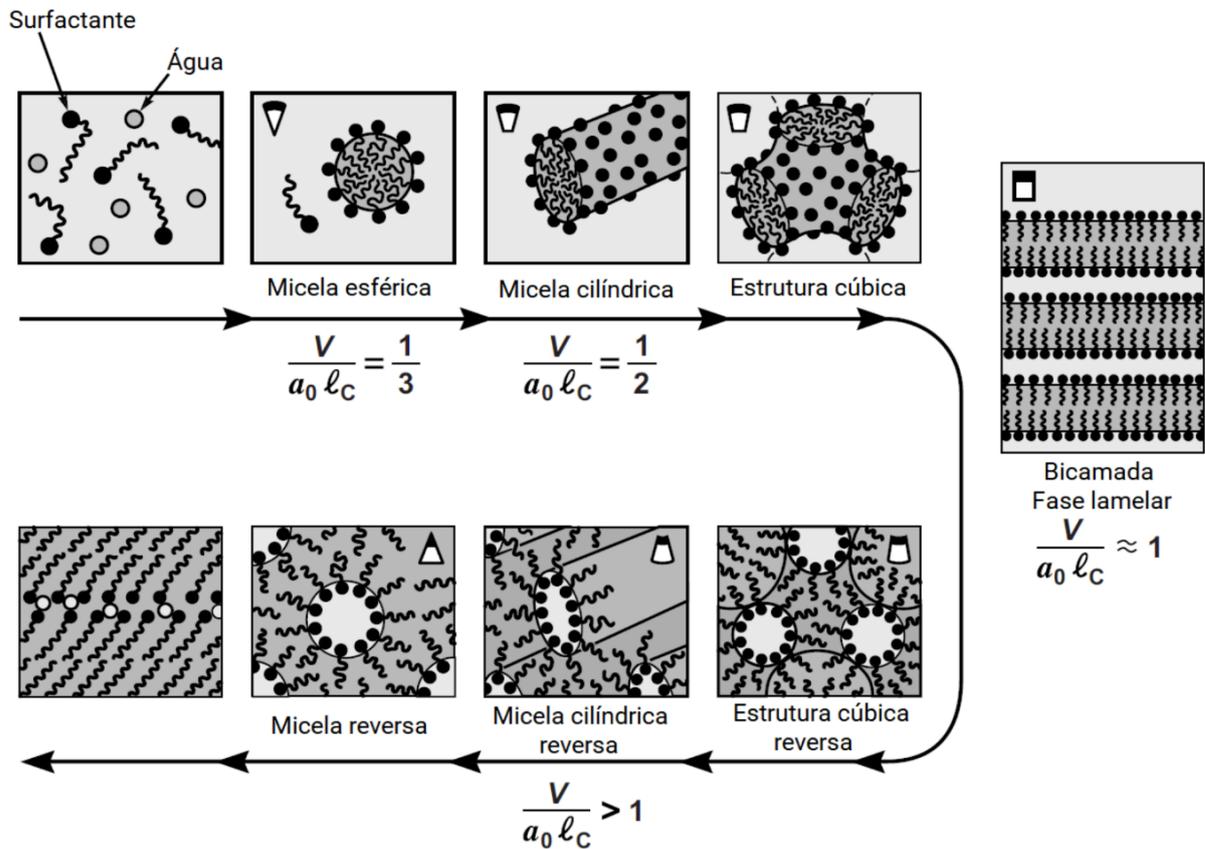
micelização é, em maior grau, entropicamente dirigido (HOLMBERG et al., 2002; MYERS, 2002).

Nas micelas, os unímeros de surfactante se orientam de modo a maximizar as interações favoráveis. Em solução aquosa, por exemplo, têm-se que as caudas carbônicas dos unímeros tendem a ocupar apenas o interior do agregado, enquanto suas respectivas regiões hidrofílicas permanecem voltadas para o seio da solução. Desse modo, as regiões hidrofóbicas dos surfactantes interagem, majoritariamente, entre si e as interações água-cauda carbônica são minimizadas. É importante ressaltar que contribuições entálpicas, devido à presença de ligações de hidrogênio e interações de van der Waals entre a cabeça hidrofílica-água e cauda-cauda, respectivamente, também estão presentes e contribuem em menor grau (HOLMBERG et al., 2002).

A forma das estruturas de auto-associação formadas acima da CMC é influenciada pela estrutura molecular do surfactante. Essa relação entre a estrutura molecular do surfactante e a curvatura adotada pelo agregado micelar é resumida pelo fator de empacotamento crítico (CPP – do inglês *Critical packing parameter*). Este parâmetro, introduzido por Israelachvili e colaboradores (ISRAELACHVILI; MITCHELL; NINHAM, 1976), considera o volume v da cauda carbônica, o comprimento l da região hidrofóbica e a área a_o ocupada pela região hidrofílica, para determinar a forma dos agregados em solução, considerando que os surfactantes se auto-organizam em agregados que otimizam o empacotamento dos unímeros. O CPP pode ser calculado como indicado na equação 1. A Figura 2 ilustra a relação entre os valores de CPP e a forma dos agregados micelares (HOLMBERG et al., 2002; ISRAELACHVILI; JACOB N, 2011).

$$CPP = \frac{v}{la_o} \quad (1)$$

Figura 2 – Ilustração dos tipos de estruturas formadas por surfactantes em solução e os valores de CPP associado a cada tipo de estrutura.



Fonte: Adaptado de (ISRAELACHVILI, 1994)

Adicionalmente tem-se que a forma dos agregados micelares também pode ser influenciada pela concentração do surfactante, pela temperatura e/ou pela presença de aditivos no sistema, como sais e álcoois de cadeia curta, além de hidrótopos e co-surfactantes (HOLMBERG et al., 2002; ISRAELACHVILI; JACOB N, 2011).

Os aspectos básicos referentes aos surfactantes e ao seu comportamento em solução foram apresentados até aqui. No entanto, para o contexto deste trabalho, é importante destacar que a maioria dos surfactantes usados na formulação de produtos de alto valor agregado e em processos industriais ainda provêm de fontes não renováveis, especificamente do petróleo. Diante da crescente preocupação com a poluição ambiental, as mudanças climáticas e suas consequências, tem havido, nos últimos anos, um aumento na pesquisa, produção e comercialização de surfactantes derivados de fontes renováveis (HAYES; SMITH, 2019). Grandes empresas, como BASF, Croda e Cargill, estão investindo na produção e venda desses surfactantes. Assim, há um movimento crescente para substituir produtos e materiais derivados do petróleo por alternativas bioderivadas, com o objetivo de reduzir as emissões de CO₂ e a

poluição ambiental. Nesse sentido, este trabalho se dedicou a investigar o comportamento de fases de um surfactante bioderivado de cardanol.

2.2 SURFACTANTES DERIVADOS DE CARDANOL

Os termos “surfactante bioderivado”¹ ou “biobaseado” são utilizados para indicar os surfactantes cuja matéria prima usada em sua fabricação é, completamente ou parcialmente, proveniente de fontes renováveis. Os surfactantes biobaseados são classificados em: totalmente biobaseados (>95%), majoritários (50-94%), minoritários (5-49%) e não biobaseados (<5%), dependendo da porcentagem de átomos de carbono provenientes de recursos renováveis em sua estrutura² (HAYES; SMITH, 2019).

Dado que os surfactantes desempenham um papel essencial em vários processos industriais, especialmente na indústria química, a substituição dos surfactantes convencionais, derivados do petróleo, por surfactantes bioderivados é uma alternativa viável e importante para o desenvolvimento de produtos e processos mais ambientalmente amigáveis. Contudo, a simples substituição de derivados de petróleo por derivados de fonte renovável não atende a todas as demandas necessárias para o desenvolvimento sustentável. É preciso garantir que os surfactantes biobaseados apresentem performance equiparável a dos derivados de petróleo, sejam economicamente viáveis, biodegradáveis, apresentem baixa toxicidade e que, preferencialmente, a fonte de matéria prima utilizada não interfira na produção de alimentos e/ou esteja associada ao desmatamento (BHADANI et al., 2020; HAYES; SMITH, 2019; ROY et al., 2022).

Nesse sentido, o CNSL é uma boa opção de fonte de matéria-prima para a produção de surfactantes bioderivados. A casca da castanha de caju é um resíduo produzido anualmente, em toneladas, pela agroindústria do Brasil e de alguns países asiáticos e do oeste africano. A partir dela, é possível extrair o CNSL, um produto versátil, abundante e barato, que é uma fonte natural de compostos fenólicos, que tradicionalmente são sintetizados a partir do petróleo. O CNSL é majoritariamente constituído pelo ácido anacárdico, e em menor concentração por cardanol, cardol e metil-cardol. No entanto, é possível obter o cardanol como produto

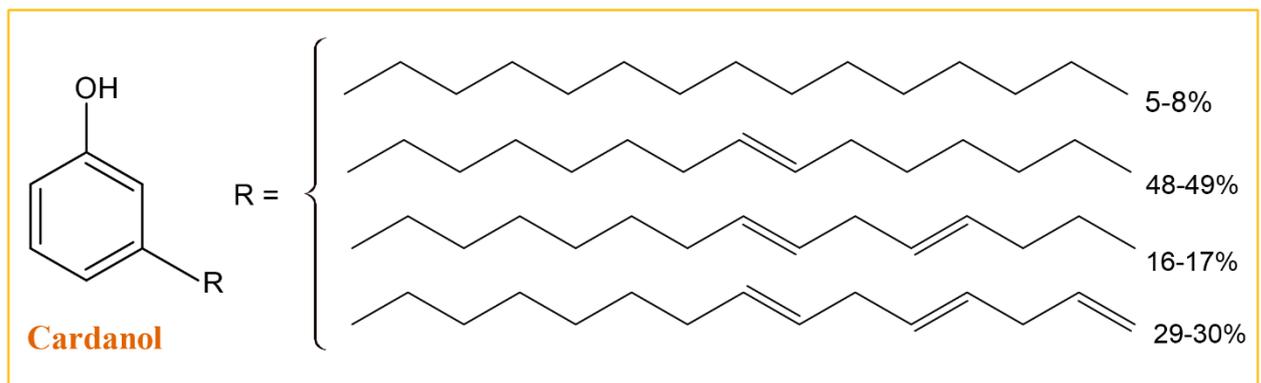
¹ É importante ressaltar que, embora os termos “*surfactante bioderivado*” e “*biossurfactante*” sejam ocasionalmente usados como sinônimos, eles têm significados distintos. A rigor, os biossurfactantes são espécies anfífilas que apresentam atividade interfacial e são sintetizadas como metabólitos secundários por microorganismos, plantas e animais (BARBOSA et al., 2022; HAYES; SMITH, 2019).

² Essa porcentagem é determinada através de análise isotópica, seguindo as diretrizes da norma ASTM D6866. Também é possível estimá-la com base no conhecimento sobre o processo de síntese do surfactante, calculando a razão entre o número de carbonos derivados de fontes renováveis e o número total de carbonos na estrutura (HAYES; SMITH, 2019).

majoritário (70-80%) mediante tratamento térmico do CNSL (CAILLOL, 2018; ROY et al., 2022).

O cardanol é uma mistura de compostos fenólicos naturais que diferem entre si pelo grau de insaturação das cadeias carbônicas. Sua estrutura química está representada na Figura 3. Essa espécie é altamente reativa e é utilizada na fabricação de diversos compostos químicos de alto valor agregado, como plastificantes, resinas e surfactantes. Em geral, os surfactantes derivados de cardanol são produzidos através de reações no grupo hidroxila, mantendo a cadeia carbônica intacta (CAILLOL, 2018, 2023; ROY et al., 2022). O uso desse tipo de rota de síntese permite a obtenção de surfactantes bioderivados com diferentes estruturas e propriedades, podendo estes serem tanto iônicos quanto não-iônicos (LI et al., 2019; ROY et al., 2022).

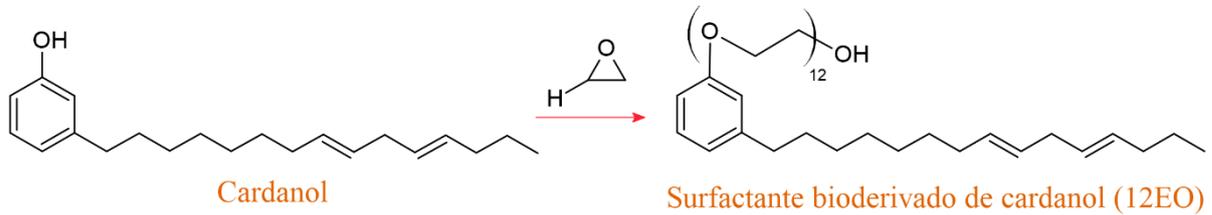
Figura 3 – Estrutura química do cardanol. A cadeia carbônica lateral é indicada por *R*. Os possíveis graus de insaturação e as proporções em que são encontrados estão indicados.



Fonte: Adaptado de (ROY et al., 2022).

Neste trabalho, foi empregado um surfactante não-iônico derivado do cardanol com 12 unidades etóxi (-CH₂CH₂O) na região hidrofílica, o qual será referido ao longo do texto como 12EO. As propriedades superficiais de equilíbrio e de micelização das soluções aquosas desse surfactante foram determinadas em um trabalho prévio do grupo (RAVAZZANO; FERREIRA, 2024), sendo sua CMC igual a $6,65 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25,0 °C. Este surfactante bioderivado é classificado, de acordo com o cálculo proposto por Hayes (HAYES; SMITH, 2019), como minoritário, onde 46,6% dos átomos de carbono em sua estrutura são provenientes de fonte renovável. O mesmo foi fornecido pela empresa Cardolite® e é obtido por meio da reação entre o óxido de etileno e o próprio cardanol. Segundo o fornecedor, o grau de etoxilação na região hidrofílica pode ser controlado, permitindo a síntese de diferentes tipos de surfactantes. Um esquema representativo do processo de síntese é apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Esquema da rota sintética utilizada para obtenção do surfactante utilizado neste trabalho.



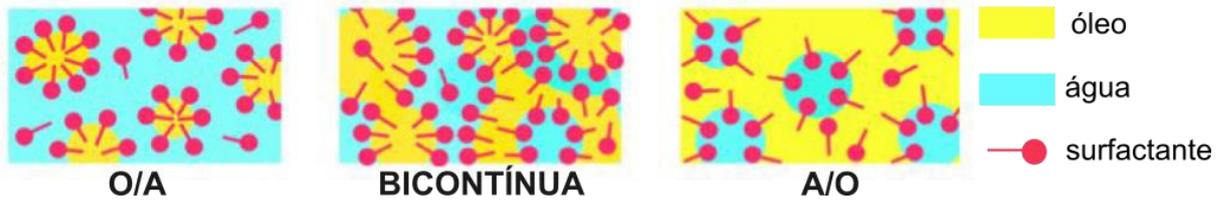
Fonte: Adaptado da página da empresa (disponível em <https://www.cardolite.com/products/surfactants/>).

Até o momento da escrita desta dissertação, não foram encontrados trabalhos na literatura que relatem o uso desse surfactante na formulação de sistemas compostos por fases imiscíveis, como água e óleo. Como já foi discutido, uma das principais características dos surfactantes é sua capacidade dessas espécies de estabilizar interfaces formadas na mistura de fases imiscíveis, permitindo a exploração de novas propriedades — que não estão presentes quando se trabalha com esses meios de maneira individual. Emulsões, nanoemulsões, espumas e microemulsões são exemplos de sistemas compostos por duas fases distintas cuja mistura é estabilizada pela presença de surfactantes. Dentre esses sistemas, o presente trabalho dará destaque especial às microemulsões, investigando as condições para sua obtenção quando se utiliza o surfactante 12EO, a microestrutura dos sistemas formados e suas potenciais aplicações.

2.3 MICROEMULSÕES

Microemulsões são sistemas termodinamicamente estáveis e macroscopicamente homogêneos compostos por, no mínimo, duas espécies imiscíveis entre si, como água e óleo, e um surfactante. A nível microscópico, esses sistemas são formados por domínios de óleo e água separados por uma monocamada de surfactante, cujo tamanho do domínio varia tipicamente entre 3 e 50 nm (GRADZIELSKI et al., 2021; HOLMBERG et al., 2002; STUBENRAUCH, 2009). O arranjo desses domínios é determinado pela composição e/ou temperatura do sistema, podendo ser obtidas microemulsões com três microestruturas: óleo em água (O/A), água em óleo (A/O) ou bicontínua. A Figura 5 ilustra os possíveis arranjos para os domínios de água e óleo em uma microemulsão.

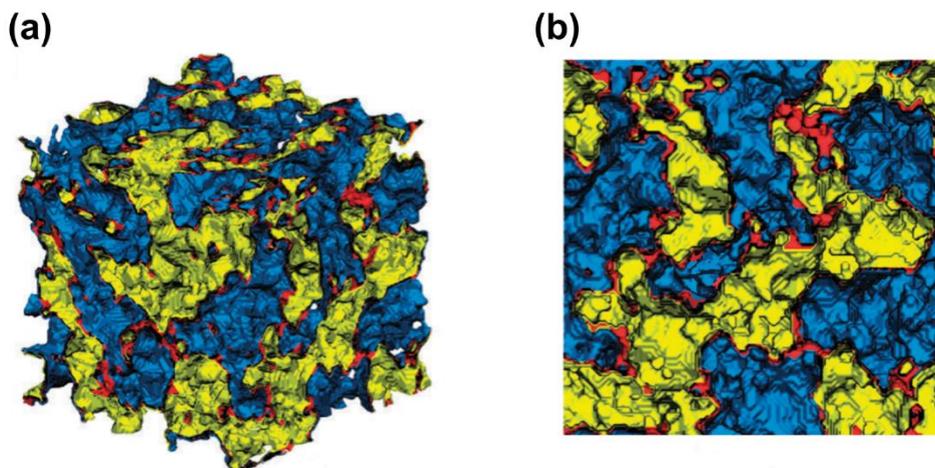
Figura 5 – Representação esquemática dos possíveis arranjos dos domínios de água e óleo em diferentes tipos de microemulsão e da disposição dos unímeros de surfactante na interface.



Fonte: Adaptado de (SALAGER et al., 2023).

Nos sistemas O/A, a água é o meio contínuo ao longo do qual os domínios de óleo estão dispostos, sendo circundados pela monocamada de surfactante, formando estruturas esféricas e/ou cilíndricas. Agregados coloidais com forma semelhante também são encontrados nas microemulsões A/O, onde a fase oleosa constitui o meio contínuo no qual os domínios de água estão dispostos (GRADZIELSKI et al., 2021; MCCLEMENTS, 2012). No caso das microemulsões bicontínuas, os domínios de água e óleo estão entrelaçados de modo contínuo e desordenado. Essas estruturas podem ser entendidas como canais de óleo e água interconectados, que formam uma estrutura tridimensional descrita na literatura como semelhante a uma esponja (*sponge-like*) (SALAGER et al., 2023; TARTARO et al., 2020). A Figura 6 ilustra a representação tridimensional e bidimensional da estrutura de uma microemulsão bicontínua.

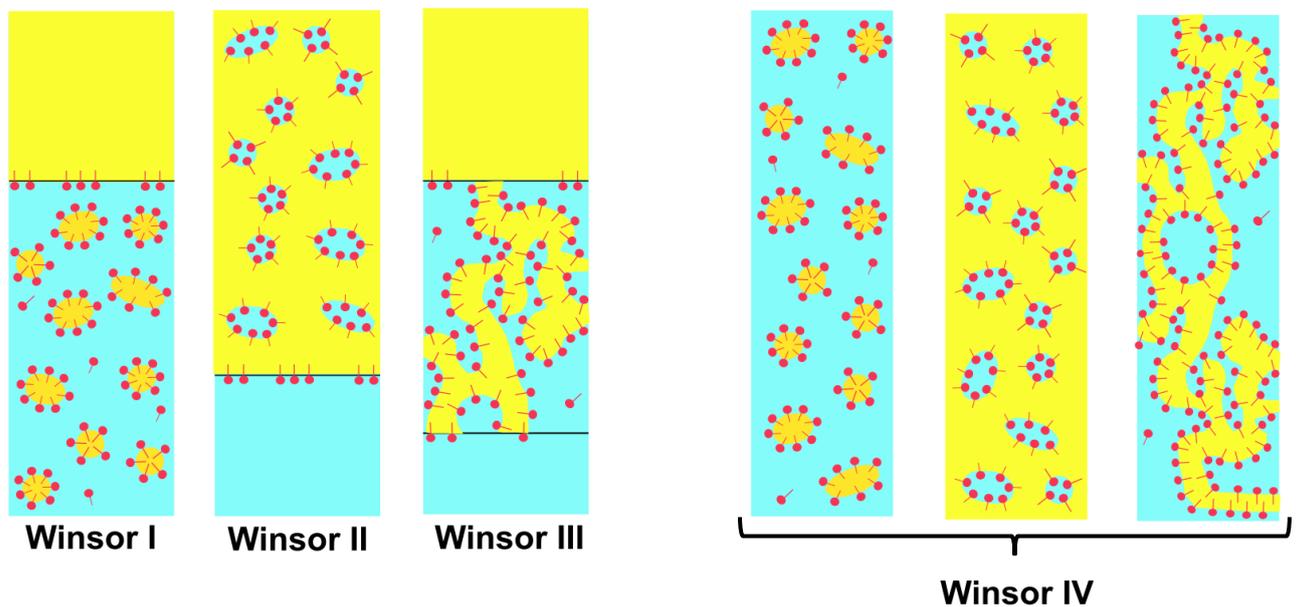
Figura 6 – Representação da estrutura de uma microemulsão bicontínua com proporções iguais de água e óleo em (a) 3D e b) 2D. As cores azul, amarelo e vermelho representam, respectivamente, os domínios de água, óleo e a monocamada de surfactante na interface.



Fonte: Adaptado de (DUVAIL et al., 2013).

As microemulsões são sistemas multicomponentes e podem ser descritas de acordo com o tipo de sistema em equilíbrio formado. Esse tipo de categorização foi proposto por Winsor em 1948 (WINSOR, 1948) e estabelece quatro tipos de sistemas de acordo com observações sobre a fase contínua das microemulsões e seus aspectos visuais. Sistemas bifásicos onde uma microemulsão O/A está em equilíbrio com excesso de óleo, são identificados como tipo I. Os sistemas classificados como tipo II são aqueles onde uma microemulsão A/O está em equilíbrio com excesso de água. Os sistemas classificados como tipo III exibem três fases, sendo uma delas uma microemulsão com estrutura bicontínua em equilíbrio com excesso de fase aquosa e de fase oleosa. Por fim, os sistemas monofásicos, onde todo óleo e água foram incorporados ao sistema, são classificados como tipo IV. As microemulsões assim classificadas podem apresentar qualquer estrutura (O/A, A/O ou bicontínua) (GRADZIELSKI et al., 2021; SALAGER et al., 2023). A Figura 7 ilustra os quatro tipos de sistemas segundo a classificação de Winsor, relacionando-os com as estruturas correspondentes.

Figura 7 – Classificação de Winsor para microemulsões e relação entre o tipo de sistema e a microestrutura formada.



Fonte: Adaptado de (SALAGER et al., 2023; ZHU et al., 2022a).

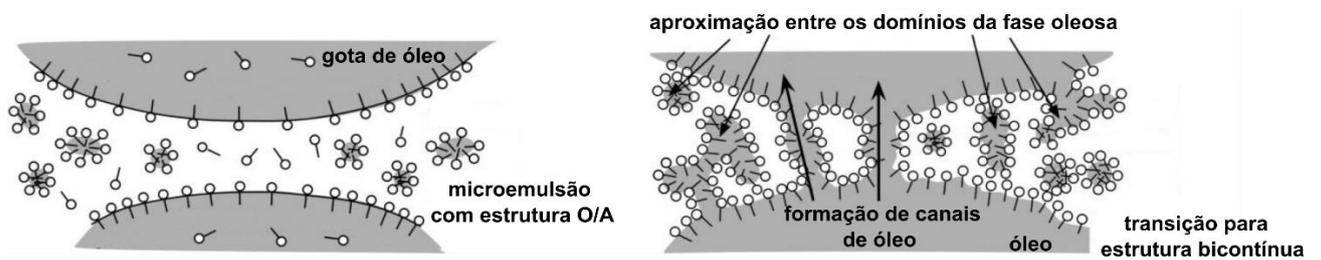
É importante destacar que alterações na temperatura e/ou na composição da microemulsão, como mudanças na proporção entre seus componentes, podem resultar em mudanças na sua microestrutura e/ou na classificação do tipo de sistema formado. Por exemplo, o aumento da proporção de surfactante em uma microemulsão do tipo I pode provocar a transição para um sistema do tipo IV com estrutura O/A. O excesso de surfactante adicionado

ao meio permite a obtenção de sistemas monofásicos, onde todo o óleo que constituía a fase em excesso é incorporado ao sistema, sendo estabilizado pela monocamada de surfactante presente na interface. Nessa transição não há mudança na microestrutura do sistema. (GRADZIELSKI et al., 2021; STUBENRAUCH, 2009)

Outro exemplo é o aumento da proporção de óleo em uma microemulsão tipo IV com estrutura O/A, que pode levar à transição entre sistemas do tipo IV O/A → tipo IV bicontínuo → tipo IV A/O. Nesse caso, há alteração na microestrutura do sistema. Nesse tipo de transição, inicialmente, o acréscimo de óleo aumenta o tamanho dos domínios da fase oleosa e promove a formação de estruturas alongadas e parcialmente conectadas, conforme ilustrado na Figura 8, culminando na formação de uma estrutura bicontínua.

A partir desse ponto, ao continuar a alterar a composição do sistema, ocorre o processo inverso: o sistema sai de uma condição de total conexão, com uma estrutura bicontínua, para uma microestrutura completamente desconectada. Isso ocorre através da inversão estrutural, seguida pela desconexão das estruturas alongadas de água, que se desintegram formando gotículas dispersas ao longo da fase oleosa (KRONBERG; HOLMBERG; LINDMAN, 2014; SALAGER et al., 2023). Portanto, alterações graduais na composição e/ou temperatura do sistema podem resultar em microemulsões parcialmente conectadas, que apresentam uma microestrutura intermediária entre a de um sistema bicontínuo e aqueles completamente desconectados, onde apenas gotas esféricas estão presentes.

Figura 8 – Representação do processo de transição de uma microemulsão O/A para uma microemulsão com estrutura bicontínua causada pelo aumento na quantidade de fase oleosa.



Fonte: Adaptado de (SALAGER et al., 2023).

Essas alterações na estrutura da microemulsão ocorrem de modo gradual, sendo difícil delimitar um ponto claro de transição que determina quando a estrutura muda de descontínua para bicontínua e vice-versa. No caso de sistemas que apresentam mais de uma fase (tipos I, II e III, de acordo com Winsor), é possível determinar essas mudanças de microestrutura pelo aspecto visual do sistema. Entretanto, no caso de sistemas do tipo IV, como o citado no

exemplo, esse tipo de determinação não é possível, e os detalhes sobre a microestrutura devem ser investigados com base em alterações nas propriedades do sistema, como, por exemplo, na condutividade elétrica. As mudanças nas propriedades das microemulsões, que acompanham as alterações na organização dos domínios, são explicadas com base na teoria de percolação (CAZABAT et al., 1983; LANGEVIN, 2020). Esta teoria define que, em sistemas que apresentam distribuições completamente aleatórias de partículas, a transição percolativa ocorre quando surge o primeiro aglomerado infinito no meio, o que acontece em um valor crítico da composição (CHEN; RAJAGOPALAN, 1990).

Alterações na estrutura das microemulsões, devido a modificações nas condições do sistema, são essencialmente alterações no modo como a monocamada de surfactante se auto-organiza separando os domínios de água e óleo. Assim, para descrever o comportamento e entender as propriedades das microemulsões, é necessário considerar o comportamento dessa monocamada de surfactante e a energia necessária para deformá-la. Esse tipo de descrição é feito através da energia livre de flexão da monocamada anfifílica F .

No caso de sistemas idealizados, unidimensionais, a energia necessária para a deformação da monocamada está relacionada apenas à compressão da mesma, a qual se relaciona às variações na área ocupada por cada unímero de surfactante que constitui a monocamada. Entretanto, as microemulsões são sistemas tridimensionais, o que exige considerar as deformações fora do plano para descrever com precisão a energia de deformação desses sistemas (SAFRAN, 2018). Essas deformações são denominadas “modos de flexão” ou “curvatura” da interface. A energia associada aos modos de flexão da monocamada é descrita utilizando o modelo de Helfrich (PRÉVOST; GRADZIELSKI; ZEMB, 2017; SAFRAN, 2018) de acordo com a equação 2:

$$F = \int [2\kappa (H - c_0)^2 + \bar{k} K] dA \quad (2)$$

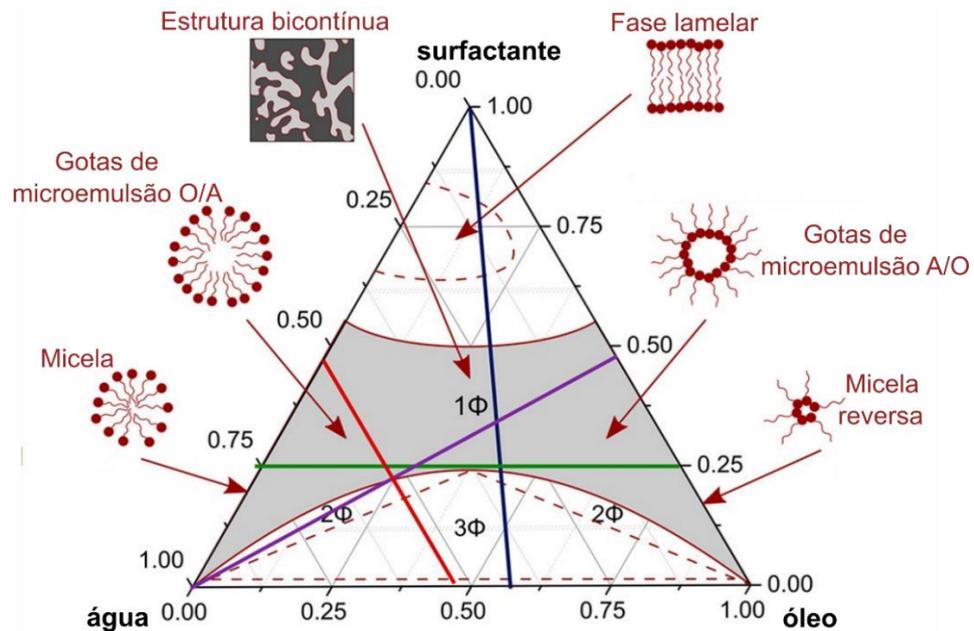
Neste modelo, a energia livre de flexão é obtida através da integração sobre toda a superfície A do sistema. Os parâmetros κ e \bar{k} correspondem, respectivamente, ao módulo de flexão médio e ao módulo gaussiano, e descrevem a rigidez da monocamada interfacial. Os parâmetros H , K e c_0 correspondem à curvatura média, à curvatura gaussiana e à curvatura espontânea do filme de surfactante, respectivamente. H e c_0 estão intimamente relacionados, uma vez que a curvatura média da monocamada será igual à curvatura espontânea caso nenhum tipo de força externa, como flutuações térmicas, atue sobre o sistema (PRÉVOST; GRADZIELSKI; ZEMB, 2017; SAFRAN, 2018).

Tem-se ainda que κ se relaciona ao gasto energético necessário para que o sistema se desvie de sua curvatura espontânea. Desse modo, quanto maior seu valor, mais energia é necessária para alterar a curvatura média da interface, e, portanto, mais rígida é a monocamada de surfactante (GRADZIELSKI et al., 2021; SAFRAN, 2018). Por sua vez, H define a tendência do filme interfacial em se curvar em direção ao domínio aquoso ou oleoso, sendo crucial para definir a estrutura das microemulsões. Por definição, considera-se que a curvatura média será positiva ($H > 0$) para sistemas O/A, negativa ($H < 0$) para os sistemas A/O e próxima de zero ($H = 0$) para os sistemas que apresentam estrutura bicontínua (STUBENRAUCH, 2009).

A curvatura média da interface pode ser modulada através de mudanças na composição do sistema, por exemplo, através da adição de co-surfactantes. Os co-surfactantes são, em geral, álcoois de cadeia curta. Essas espécies, apesar de apresentarem estrutura anfifílica, não formam sistemas auto-associados quando em solução; entretanto, quando combinadas com os surfactantes, são preferencialmente adsorvidas na monocamada interfacial, modificando o parâmetro de empacotamento dos unímeros de surfactante e, conseqüentemente, a curvatura média da monocamada. A presença desse tipo de aditivo contribui para um aumento da flexibilidade da monocamada de surfactante por meio da intercalação das moléculas de álcool com as de surfactante, alterando a estrutura da microemulsão. Além disso, a presença de co-surfactantes evita a formação de cristais líquidos e ajuda a controlar a viscosidade do sistema (GRADZIELSKI et al., 2021; STUBENRAUCH, 2009; TRUMMER et al., 2023).

O modo como sistemas multicomponentes, como as microemulsões, respondem a mudanças na composição, como por exemplo a adição de co-surfactantes, e o comportamento de fases desses sistemas como um todo, pode ser estudado através da construção de um diagrama de fases ternário ou pseudoternário, para os sistemas formados por mais de três componentes. Esse tipo de diagrama tem a forma de um triângulo, onde cada vértice corresponde a um componente da formulação, e a área interna representa todas as composições possíveis em que esse sistema pode ser encontrado (GRADZIELSKI et al., 2021). Na Figura 9, é possível observar um diagrama ternário genérico para um sistema formado por água, óleo e surfactante.

Figura 9 – Diagrama de fases ternário genérico para um sistema formado por surfactante/óleo/água. A região monofásica, onde ocorre a formação de microemulsão, é indicada em cinza. Também estão em destaque os possíveis arranjos estruturais observado no domínio monofásico. As linhas em azul, verde, vermelho e roxo indicam linhas de diluição a partir das quais é possível explorar o sistema.



Fonte: Adaptado de (GRADZIELSKI et al., 2021).

A principal característica que diferencia as microemulsões dos outros tipos de sistemas que podem ser obtidos em formulações multicomponentes, como emulsões e nanoemulsões³, é a estabilidade termodinâmica (GRADZIELSKI et al., 2021; MCCLEMENTS, 2012). Uma vez que a variação da energia livre de formação das microemulsões é negativa ($\Delta G_{\text{formação}} < 0$), esses sistemas são obtidos espontaneamente ou empregando métodos de baixa energia, os quais servem apenas para acelerar a difusão dos componentes durante o preparo da formulação. Nesses sistemas não há influência da rota de preparo escolhida sobre a estrutura e as propriedades dependem exclusivamente da composição e temperatura do sistema (LAWRENCE; REES, 2000; ROSANO et al., 1987).

A estabilidade termodinâmica das microemulsões se deve a dois fatores: as baixíssimas tensões interfaciais óleo/água existentes e ao aumento da entropia do sistema. Tem-se que a energia livre de formação ($\Delta_{\text{formação}}G$), é dada pela relação entre a energia livre interfacial ($\Delta_l G$) e um termo associado a entropia do sistema ($-T\Delta S$), considerando temperatura e pressão como constantes, como expresso na equação 3 (LAWRENCE; REES, 2000; MCCLEMENTS, 2012).

³ As nanoemulsões podem ser consideradas como emulsões cujo tamanho de gota é muito pequeno, sendo inferior a 100 nm. Esses sistemas são dispersões coloidais, em geral obtidas utilizando métodos de alta energia e cuja estrutura é dependente da rota de preparo escolhida (MCCLEMENTS, 2012).

$$\Delta_{\text{formação}}G = \Delta_I G - T\Delta S \quad (3)$$

onde o termo $\Delta_I G$ é igual a variação da área de contato entre a fase aquosa e o óleo (ΔA) multiplicado pela tensão interfacial (γ) entre o óleo e a água, conforme mostra a equação 4.

$$\Delta_I G = \gamma \Delta A \quad (4)$$

A formação de microemulsões só é possível se a tensão interfacial for suficientemente pequena. Nesse caso, o ganho de entropia configuracional, resultante do maior número de estados possíveis em que o sistema pode se organizar quando a microemulsão é formada, em comparação ao estado inicial onde óleo e água são fases separadas, é suficiente para compensar a perda de energia devido a criação de novas interfaces. Nesses sistemas, tensões interfaciais da ordem de 10^{-3} a 10^{-5} mN m⁻¹ podem ser obtidas, sendo muito inferiores aos valores geralmente obtidos para os pares óleo/água, os quais são da ordem de 10^1 mN m⁻¹ (GRADZIELSKI et al., 2021; MCCLEMENTS, 2012; PRÉVOST; GRADZIELSKI; ZEMB, 2017). É importante destacar que valores de tensão interfacial muito baixos são obtidos para microemulsões que apresentam estrutura bicontínua e estão relacionados à curvatura quase nula ($H=0$) da monocamada de surfactante. Esse comportamento se destaca nos chamados "sistemas balanceados", nos quais são utilizadas proporções iguais de água e óleo na composição (TARTARO et al., 2020).

As baixíssimas tensões interfaciais observadas nas microemulsões possibilitam que esses sistemas sejam aplicados em diversas áreas, como na descontaminação de superfícies (BI et al., 2023; VARGAS-RUIZ et al., 2016) e na recuperação avançada de petróleo (MAHBOOB et al., 2022). As microemulsões demonstram alto poder de solubilização, tanto para espécies com caráter hidrofílico quanto hidrofóbico, pois ambos os tipos podem ser solubilizados nos diferentes domínios presentes na estrutura desses sistemas (STUBENRAUCH, 2009). Devido a essas características, as microemulsões se apresentam como sistemas promissores para serem aplicados como dispersantes químicos de petróleo, como proposto por Nawavimarn e colaboradores (NAWAVIMARN et al., 2021), incorporando óleo em sua estrutura e formando sistemas metaestáveis onde o tamanho das gotas formadas é muito pequeno (inferior a 100 nm).

2.4 DISPERSANTES QUÍMICOS

Uma das alternativas para remediar os danos ambientais causados por vazamento de petróleo no mar é a aplicação de dispersantes químicos. Essa medida tem como principal objetivo evitar que as manchas de petróleo, que em geral se acumulam na superfície da água, se alastrem. Grandes manchas de petróleo podem ser direcionadas por correntes marítimas e pelos ventos para regiões costeiras e/ou de conservação ambiental, impactando negativamente

a vida da população e o ecossistema local. Adicionalmente, a presença de manchas de petróleo constitui um risco de foco de incêndio e representa uma ameaça à saúde dos animais marinhos. Portanto, a fragmentação de grandes manchas de petróleo em pequenas gotículas é uma alternativa para reduzir esses efeitos negativos (GIWA et al., 2023; JOHN et al., 2016; QUIGG et al., 2021).

Em geral, os dispersantes são utilizados para conter grandes vazamentos de petróleo que ocorrem em regiões distantes da costa (>2000 metros), especialmente quando há presença de ondas. A aplicação de dispersantes químicos é feita com o auxílio de aviões ou barcos e, segundo as recomendações do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), deve ser realizada até 24 horas após o acidente para assegurar a máxima eficiência do produto aplicado. Em grandes desastres ambientais, como o da Deepwater Horizon que ocorreu no Golfo do México em 2010, a utilização de dispersantes é parte integrante de uma estratégia conjunta de remediação, frequentemente combinada com outros métodos físicos ou biológicos de tratamento⁴ (JOHN et al., 2016).

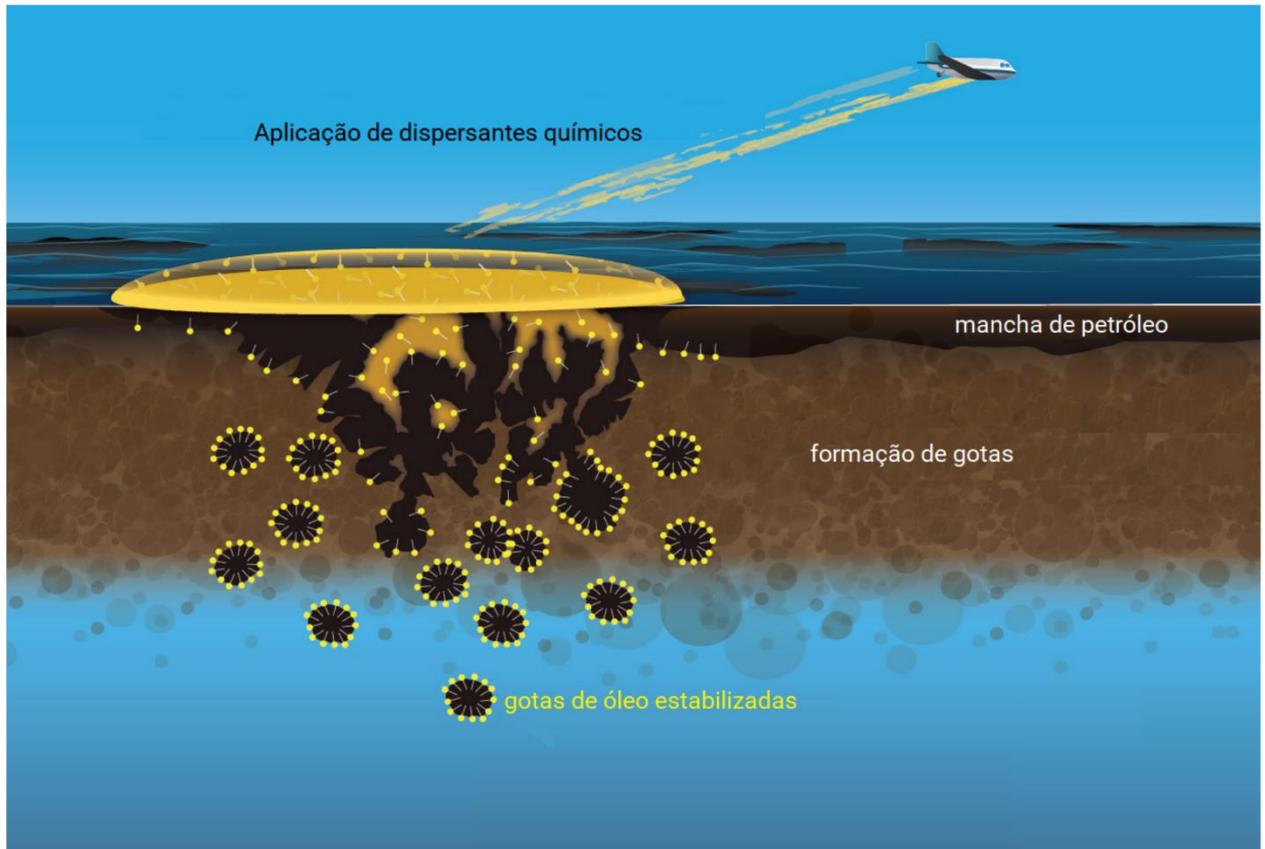
Os dispersantes são formulações baseadas, majoritariamente, na mistura de solventes orgânicos polares e apolares e surfactantes. Os solventes têm a função de reduzir a viscosidade da formulação e facilitar a difusão do dispersante através da mancha de petróleo. Os surfactantes desempenham o papel de reduzir a tensão interfacial óleo/água, facilitando a formação das gotículas de petróleo. A redução da tensão interfacial implica em redução da energia necessária para a desagregação das manchas de petróleo, energia essa que é fornecida pela agitação das ondas do mar. Após a aplicação dos dispersantes, os unímeros dos surfactantes se auto-organizam na interface óleo/água, recobrando as gotas de petróleo e estabilizando a dispersão de óleo em água, num processo semelhante à emulsificação do petróleo em água.

O diâmetro das gotas formadas costuma ser inferior a 70 μm , garantindo uma boa estabilidade cinética e assegurando que permaneçam dispersas ao longo da coluna de água, retardando assim processos de desestabilização, como a cremação e a coalescência (GIWA et al., 2023; SILVA et al., 2022). Um esquema ilustrativo da ação dos dispersantes é apresentado na Figura 10. A formação de gotículas e o consequente aumento da área interfacial óleo/água também implica em um aumento da área de contato entre as gotas de petróleo e os

⁴ Os métodos de remediação são classificados em: físicos, químicos ou biológicos. Os métodos físicos se baseiam na remoção mecânica do óleo (com adsorventes ou pela sucção do mesmo) e os biológicos são centrados no aumento da taxa de biodegradação do petróleo (através da aplicação de microorganismos, nutrientes ou do aumento da proporção de oxigênio no meio). O método ou o conjunto de métodos escolhidos irá depender de fatores como: distância do acidente em relação a costa, velocidade das ondas, características do petróleo, volume de óleo vazado no mar, entre outros (SILVA et al., 2022).

microrganismos marinhos responsáveis pela degradação de matéria orgânica, o que pode facilitar o processo de biodegradação do óleo (JOHN et al., 2016; ZHU et al., 2022b).

Figura 10 – Ilustração da ação dos dispersantes sobre manchas de petróleo em mar aberto.



Fonte: Adaptado de (QUIGG et al., 2021).

Apesar de sua utilidade, a aplicação dos dispersantes químicos ainda é motivo de debates e seu uso é estritamente regulamentado. No Brasil, essa regulamentação é estabelecida pela Resolução nº 269 do CONAMA. Esta resolução prevê que o uso de dispersantes é liberado apenas quando outros métodos de remediação não forem eficientes ou quando o efeito de sua aplicação resultar em menor prejuízo para o meio ambiente, quando comparado ao impacto ambiental de um derramamento não tratado. Essas restrições estão relacionadas à existência de estudos que indicam que dispersantes comerciais, como os da série COREXIT, podem se tornar fontes de contaminação secundária para o ambiente marinho. Isso ocorre devido à persistência prolongada desses produtos no ambiente e/ou aos efeitos ecotóxicos de seus componentes sobre os microrganismos marinhos, o que pode reduzir a taxa de biodegradação do petróleo (CHIU et al., 2019; KLEINDIENST et al., 2015; RAHSEPAR et al., 2017).

Com o objetivo de substituir os dispersantes comerciais por opções mais ambientalmente amigáveis, Guo e colaboradores (GUO et al., 2019) desenvolveram um dispersante natural a partir do extrato da mucilagem do cacto *Opuntia ficus-indica*, o qual apresentou eficiência de dispersão comparável à do COREXIT EC9500A. Riehm e coautores (RIEHM et al., 2015) também investigaram a capacidade de dispersão de petróleo de misturas de lecitina e Tween 80, ambos surfactantes de grau alimentício. Eles obtiveram emulsões de petróleo em água onde as gotículas de óleo tem tamanhos entre 3 e 4,5 μm de diâmetro, e cujo processo de separação de fases ocorria muito lentamente. Nesse estudo, também foi observado que mudanças no tipo de solvente da formulação impactam a eficiência de dispersão.

Para esse tipo de formulação, existe também um interesse na substituição dos solventes convencionais por solventes verdes, menos agressivos ao meio ambiente. Fernandes e colaboradores (FERNANDES et al., 2019a) investigaram mais a fundo o efeito do tipo de solvente na eficiência de dispersão para as misturas de lecitina e Tween 80 e encontraram que os solventes ideais têm hidrofiliçidade limitada, com bons resultados sendo obtidos para butanol e octanol.

Formulações baseadas em surfactantes derivados de cardanol podem ser investigadas quanto à sua eficácia como dispersantes de petróleo em água. Um estudo conduzido por Tyman e Bruce (TYMAN; BRUCE, 2004) indicou que surfactantes etoxilados com estrutura semelhante⁵ à do 12EO demonstraram taxas de biodegradação comparáveis às da glicose e inferiores às dos surfactantes derivados de petróleo, como o nonilfenol etoxilado, que possui estrutura similar. Dessa forma, os derivados de cardanol emergem como uma opção biodegradável e potencialmente menos tóxica em comparação com os componentes dos dispersantes comerciais.

O uso de microemulsões derivadas de cardanol, em vez de soluções do surfactante, permite aproveitar as vantagens das microemulsões, como estabilidade termodinâmica, baixa viscosidade e mínimas tensões interfaciais entre óleo e água (STUBENRAUCH, 2009). Além disso, a adição de co-surfactante a esses sistemas pode reduzir a concentração total de surfactante necessária e promover maiores taxas de dispersão.

Nesse sentido, o presente trabalho tem como objetivo investigar a composição e a estrutura de microemulsões preparadas a partir de um surfactante não-iônico derivado de

⁵ As espécies investigadas no trabalho desenvolvido por Tyman e Bruce diferem do surfactantes usado nesse trabalho quanto ao número médio de unidades etóxi que constituem a região hidrofílica. No trabalho em questão os autores investigaram a taxa de biodegradação de surfactantes com aproximadamente 13, 10 e 14 unidades etóxiladas (TYMAN; BRUCE, 2004).

cardanol e estudar os efeitos de três co-surfactantes (etanol, 1-butanol e 1-octanol) na formação das microemulsões, em sua estrutura e propriedades, especificamente na capacidade de dispersão de petróleo desses sistemas.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo investigar o comportamento de fases das soluções aquosas de um surfactante não-iônico derivado de cardanol contendo álcoois de cadeia curta quando misturados com óleo.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar a ocorrência de microemulsões em misturas pseudoternárias do surfactante derivado de cardanol com água e óleo;
- Estudar os efeitos do tipo de co-surfactante utilizado na formação das microemulsões, em sua estrutura e propriedades;
- Caracterizar a estrutura das microemulsões obtidas usando técnicas como condutividade elétrica, espalhamento de luz dinâmico e espalhamento de raios X a baixos ângulos;
- Analisar a eficiência das microemulsões obtidas como possíveis dispersantes para petróleo em água do mar;
- Correlacionar as propriedades estruturais das microemulsões obtidas com a capacidade de dispersão desses sistemas;
- Prospectar o desenvolvimento de formulações com potencial aplicação na solução de problemas ambientais utilizando componentes de fácil aquisição, baixo custo e relativa abundância.

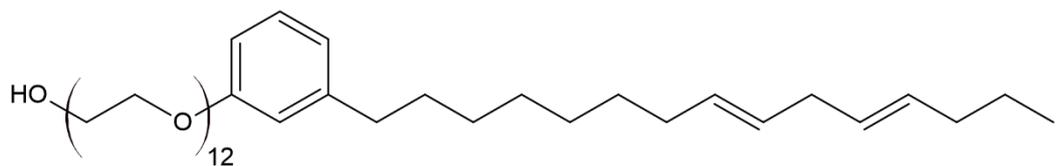
4. METODOLOGIA

4.1 REAGENTES UTILIZADOS

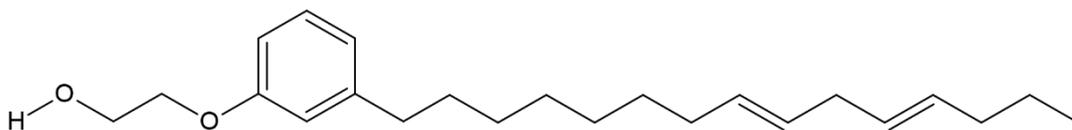
Neste trabalho, foram utilizados um surfactante não-iônico etoxilado e um óleo, ambos derivados do cardanol, cedidos pela empresa Cardolite®. Respectivamente, o surfactante 12EO e o óleo, aqui abreviado como 1EO, são comercialmente denominados como NX7512 e LITE2020. A estrutura química do surfactante utilizado e do óleo é apresentada na Figura 11. Cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ambos de grau P.A., foram adquiridos, respectivamente, da Êxodo Científica (Brasil) e da Synth (Brasil). Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) e 1-Butanol ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$), grau P.A., das marcas Synth e Sigma-Aldrich (EUA), foram utilizados nesse trabalho. Isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{OH}$), 1-octanol ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$) e tolueno (C_7H_8) foram adquiridos em grau P.A. das marcas Synth (Brasil), Neon (Brasil) e Vetec (Brasil), respectivamente. O petróleo utilizado foi fornecido pela Petrobrás (Brasil) e possui características de óleo leve, apresentando densidade de $0,84 \text{ g cm}^{-3}$ e grau API igual a 37,3 (SILVA; FRÉTY; VIDAL, 2023). Todos os experimentos foram realizados utilizando água duplamente destilada. Todos os reagentes foram utilizados assim como recebidos.

Figura 11 – Estrutura química geral do surfactante (12EO) e do óleo (1EO) utilizados nesse trabalho.

Surfactante bioderivado de cardanol (12EO)



Óleo bioderivado de cardanol (1EO)



Fonte: Autoria própria.

4.2 PROCEDIMENTO PARA ELUCIDADAÇÃO DO DIAGRAMA DE FASES PSEUDOTERNÁRIO

Os diagramas de fases pseudoternários para os sistemas compostos por água, óleo e surfactante/co-surfactante foram obtidos utilizando o método de titulação com água (KUMAR; SHISHU, 2015). A titulação foi realizada até a turvação das misturas por meio da adição de

pequenos volumes de água a um sistema formado pela mistura de surfactante/co-surfactante:óleo nas razões 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2 e 9:1 (v/v). Em todos os experimentos, a razão surfactante:co-surfactante foi mantida constante em 1:1 (v/v). Etanol, 1-butanol e 1-octanol foram utilizados como co-surfactantes a fim de investigar o efeito da estrutura molecular do álcool na formação das microemulsões.

A preparação do sistema surfactante/co-surfactante:óleo envolveu a agitação magnética da mistura entre o surfactante 12EO e o álcool de interesse por 3 minutos a 80 rpm, seguida da adição do óleo. Esse sistema foi mantido em agitação magnética por 15 minutos, resultando em amostras homogêneas e transparentes para todas as razões de surfactante/co-surfactante:óleo avaliadas. A titulação foi realizada com o sistema em agitação, através da adição consecutiva de pequenos volumes de água destilada (25 ou 50 μL) em intervalos de três minutos, até que a amostra apresentasse turvação e permanecesse turva após 1 hora de agitação. As amostras que continuaram turvas após a agitação foram colocadas em repouso por 10 minutos e observadas para ver se permaneciam turvas e/ou apresentavam separação de fases. As amostras que permaneceram turvas ou apresentaram separação de fases após esse período foram consideradas como sistemas com duas ou mais fases, e a linha de fronteira da região de microemulsão foi delimitada. Considerou-se como microemulsão sistemas monofásicos, transparentes e pouco viscosos (KE et al., 2005; KUMAR; SHISHU, 2015). Todos os experimentos foram realizados em duplicata e em temperatura ambiente ($27 \pm 1^\circ\text{C}$).

4.3 PROTOCOLO DE PREPARO DAS AMOSTRAS UTILIZADAS PARA A CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA E NOS TESTES DE DISPERSÃO DE PETRÓLEO

4.3.1 Solução de surfactante

As soluções do surfactante 12EO foram preparadas por meio da mistura do volume adequado do componente em um dado volume de água, seguida de agitação magnética até que o sistema apresentasse aspecto homogêneo e transparente. Foram preparadas soluções nas concentrações de 35,15% (v/v), 41,75% (v/v) e 48,35% (v/v), as quais correspondem à concentração de surfactante presente em algumas microemulsões selecionadas.

4.3.2 Microemulsões

Após determinar a região de formação de microemulsão nos diagramas de fases para cada co-surfactante estudado, foram estabelecidas duas linhas de diluição, chamadas de L.1 e L.2, e as microemulsões foram preparadas com composição ao longo das referidas linhas. As microemulsões foram preparadas usando etanol ou 1-butanol como co-surfactante, e a razão

surfactante:co-surfactante foi mantida em 1:1 independentemente do tipo de álcool utilizado. Para o preparo das amostras, utilizou-se a solução aquosa do surfactante 12EO, previamente preparada, em conjunto com o co-surfactante, sendo essa mistura homogeneizada por agitação magnética durante 15 minutos a 80 rpm. Em seguida, a fase oleosa (1EO) foi adicionada e o sistema permaneceu sob agitação por 1 hora e 30 minutos. As composições das amostras preparadas encontram-se especificadas na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1 – Composição das microemulsões preparadas ao longo das linhas de diluição L.1 e L.2.

	Água (% v/v)	Óleo (% v/v)	12EO/co-surfactante (% v/v)
L.1_A.x ^a	1,00	4,00	95,00
L.1_B.x	2,00	8,00	90,00
L.1_C.x	3,00	12,00	85,00
L.1_D.x	4,00	16,00	80,00
L.1_E.x	5,00	20,00	75,00
L.1_F.x	6,00	24,00	70,00
L.1_G.x	7,00	28,00	65,00
L.1_H.x	8,00	32,00	60,00
L.1_I.x	9,00	36,00	55,00
L.2_A.x	2,00	1,30	96,70
L.2_B.x	4,00	2,60	93,40
L.2_C.x	6,00	3,90	90,10
L.2_D.x	8,00	5,20	86,80
L.2_E.x	10,00	6,50	83,50
L.2_F.x	12,00	7,80	80,20
L.2_G.x	14,00	9,10	76,90
L.2_H.x	16,00	10,40	73,60
L.2_I.x	18,00	11,70	70,30

^ax= et. ou but., sendo referente ao tipo de co-surfactante utilizado, se etanol ou 1-butanol, respectivamente.

A fim de garantir que o sistema formado era estável e sua obtenção independia do método de preparo escolhido, a composição L.2_E foi escolhida⁶ e as amostras foram preparadas por outros dois métodos:

- Rota B – Adicionou-se num recipiente a fase oleosa, o surfactante, o co-surfactante e a água em sequência, sem etapa de agitação entre as adições. Após as adições, o sistema foi agitado por 30 minutos a 120 rpm.

⁶ Essa composição foi escolhida por estar no centro da linha de diluição L.2. Assim, mesmo que haja pequenas variações de composição durante o preparo do sistema, a amostra ainda ficará na região de formação de microemulsão. Dessa forma, os resultados sobre a sua estabilidade serão representativos também para outros sistemas localizados na mesma área do diagrama pseudoternário.

- Rota C – Água, surfactante, co-surfactante e a fase oleosa foram adicionados a um recipiente em sequência. O sistema foi agitado manualmente 10 vezes por meio da inversão do recipiente.

As amostras preparadas (com composições dadas pela Tabela 1) foram submetidas a testes de estabilidade, os quais serão descritos em tópico posterior. A microestrutura das amostras foi determinada por ensaios de condutividade elétrica, medidas de espalhamento de luz dinâmico (DLS – do inglês *Dynamic light scattering*), espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS – do inglês *Small-angle X-ray scattering*) e espectroscopia por correlação de fótons de raios X (XPCS – do inglês *X-ray photon correlation spectroscopy*). As amostras também foram avaliadas quanto à sua eficiência como dispersante de petróleo. Os testes de eficiência de dispersão de petróleo foram realizados por ensaios de turbidimetria e utilizando um analisador de dispersões, o LUMiSizer.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS MICROEMULSÕES

4.4.1 Ensaios de estabilidade

O aspecto visual das amostras foi monitorado imediatamente após o preparo e 6 meses após o preparo, a fim de verificar se processos de separação de fases eram visíveis. As amostras foram mantidas a temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2$). Os sistemas também foram submetidos a ensaios de estabilidade acelerada (KUMAR; SHISHU, 2015) por meio da centrifugação das amostras a 3500 rpm por 30 minutos em uma centrifuga Excelsa II (modelo 208-BL, FANEM).

4.4.2 Condutividade elétrica

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas em um condutivímetro Metrohm 912 a temperatura ambiente ($22^{\circ}\text{C} \pm 2$). Em todos os experimentos, o eletrodo foi imerso na microemulsão até que o equilíbrio fosse alcançado e a leitura fosse estável. Todas as medidas foram realizadas em duplicata e os resultados são apresentados como a média \pm desvio padrão. Todas as medidas foram conduzidas no Instituto de Química da UNICAMP.

4.4.3 Tensão interfacial

Medidas de tensão interfacial entre as fases aquosa e oleosa foram realizadas na presença de etanol, 1-butanol ou 1-octanol. Os experimentos foram realizados em um tensiômetro de anel automatizado TD5, da Lauda Scientific, a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, com controle de temperatura através de banho termostático. Para isso, água, óleo e álcool foram misturados por agitação magnética a 100 rpm durante um dia, para propiciar o máximo de solubilização do

álcool nas duas fases, num banho com temperatura controlada em 25 °C e em recipientes de vidro fechados para evitar perdas por evaporação. As quantidades dos componentes foram ajustadas para corresponder às composições nos pontos L1.I e L2.I⁷. Após isso, as misturas resultantes foram transferidas para as cubetas do equipamento e deixadas em repouso por uma hora. Posteriormente, as medidas foram feitas em triplicata, com intervalo de repouso de uma hora entre cada medida, para garantir que as tensões medidas eram as mais próximas do equilíbrio entre as fases em contato. Os resultados são apresentados como a média \pm desvio padrão. Experimentos com amostras contendo o surfactante não foram realizados devido aos valores muito baixos de tensão interfacial obtidos em testes preliminares ($< 1 \text{ mN m}^{-1}$), o que poderia comprometer a confiabilidade dos resultados. Todas as medidas foram conduzidas no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás.

4.4.4 Espalhamento dinâmico de luz

A técnica de DLS mede o coeficiente de difusão das espécies em solução através de flutuações na intensidade da radiação espalhada pela amostra. Utilizando a equação de Stokes-Einstein (equação 5) é possível relacionar o coeficiente de difusão D , medido experimentalmente, com o diâmetro hidrodinâmico D_h da espécie em solução (BROWN; MORTENSEN, 2000; STETEFELD; MCKENNA; PATEL, 2016).

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_h} \quad (5)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e η é a viscosidade do meio.

Para determinar o tamanho das gotas nas microemulsões, realizaram-se ensaios de DLS utilizando o equipamento Zetasizer Nano (modelo ZS Zen-3600, Malvern), com um laser de 632,80 nm e ângulo de espalhamento de 173°. Todas as medidas foram realizadas a 25 °C. Os dados foram coletados em triplicata, com 10 scans para cada medida e tempo de equilíbrio de 60 segundos. Antes das medidas as amostras foram filtradas utilizando um filtro de seringa de 0,45 μm em PTFE (BioNaky). As amostras foram dispostas, sem diluição, em cubetas de poliestireno (1 cm de caminho óptico) onde foram realizados os experimentos. Todas as medidas foram conduzidas no Instituto de Química da UNICAMP.

⁷ Esses pontos foram escolhidos a fim de investigar como a tensão interfacial varia com a mudança do tipo de álcool. Foram analisadas composições cujos resultados de caracterização, obtidos anteriormente, indicaram a formação de microemulsões bicontínuas, como será detalhado na seção de resultados.

4.4.5 Espalhamento de raios X em baixos ângulos

Técnicas de espalhamento, como DLS, SAXS e XPCS se baseiam na interação da componente elétrica da radiação eletromagnética com a nuvem eletrônica das espécies que compõem a amostra. Nessas técnicas, os fótons colidem com os elétrons que compõem a amostra, sendo essas colisões predominantemente elásticas. Como resultado, os elétrons oscilam e reemitem radiação no mesmo comprimento de onda da radiação incidente. Ao atingir o detector, a radiação emitida pela amostra gera padrões de interferência, os quais contêm informações sobre a estrutura do sistema analisado. O comprimento de onda da radiação incidente e o tipo de radiação utilizada (coerente ou incoerente) definirão quais informações podem ser obtidas sobre a amostra (SCHNABLEGGER; SINGH, 2013).

Nos experimentos de SAXS radiação incoerente na faixa de raios X é incidida sobre a amostra. Nessa técnica o padrão de espalhamento gerado é invariável com o tempo para sistemas no equilíbrio termodinâmico, dado que as condições de medida não sejam alteradas e que a amostra não seja danificada por excesso de radiação (SCHNABLEGGER; SINGH, 2013). O padrão de espalhamento obtido é produto da diferença de densidade eletrônica (contraste) entre as espécies que constituem o sistema. Para microemulsões, especificamente, depende da variação de densidade eletrônica entre os componentes que formam as fases oleosa, aquosa e a monocamada de surfactante (LI; SENESI; LEE, 2016).

Integrando os padrões de espalhamento, obtêm-se curvas de intensidade I , em função do vetor de espalhamento q , o qual é definido pela equação 6 (PRÉVOST; GRADZIELSKI; ZEMB, 2017) como:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (6)$$

em que θ é o ângulo de espalhamento e λ é o comprimento de onda da radiação incidente.

A análise dessas curvas permite obter informações como a distribuição de tamanho, forma e interações entre as partículas que constituem a amostra. Em geral, pode-se assumir que os sistemas em estudo são constituídos por partículas distintas e espacialmente distribuídas, e separar a intensidade $I(q)$ em duas contribuições distintas (PRÉVOST; GRADZIELSKI; ZEMB, 2017), como descrito pela equação 7:

$$I(q) = P(q)S(q) \quad (7)$$

onde $P(q)$ corresponde ao fator de forma, que descreve as correlações intrapartícula, relacionando-se com o tamanho e forma, e $S(q)$ corresponde ao fator de estrutura, descrevendo a posição das partículas em relação umas às outras (correlação interpartícula) (LI; SENESI; LEE, 2016; PRÉVOST; GRADZIELSKI; ZEMB, 2017). Modelos disponíveis na literatura são,

em geral, utilizados para ajustar as curvas experimentais de SAXS, a fim de extrair informações sobre os fatores de forma e de estrutura do sistema.

Para microemulsões, assume-se apenas que o sistema é composto por duas fases distintas, água e óleo, separadas por uma monocamada de surfactante, não existindo restrições quanto às geometrias que podem ser adotadas pelos agregados coloidais. De fato, uma ampla variedade de formas pode ser observada nas microemulsões, incluindo estruturas esféricas, elipsoidais, cilíndricas (localmente) ou lamelares, que podem ser conectadas ou desconectadas. Essa diversidade topológica, resultante de variações na rigidez da membrana, muitas vezes impede a descrição desses sistemas usando modelos geométricos tradicionais. Em vez disso, utilizam-se modelos não particulados, que não assumem uma forma específica para as estruturas presentes no meio (PRÉVOST; GRADZIELSKI; ZEMB, 2017). Um exemplo de modelo não particulado é o de Teubner-Strey (TEUBNER; STREY, 1987), o qual foi proposto para microemulsões bicontínuas equilibradas e cuja intensidade $I(q)$ do espalhamento pode ser descrita pela equação 8:

$$I(q) \propto \frac{1}{a_2 + c_1 q^2 + c_2 q^4} \quad (8)$$

onde a_2 , c_1 e c_2 são parâmetros do modelo provenientes da expansão de energia livre de Landau.

As curvas de espalhamento obtidas para microemulsões bicontínuas são caracterizadas pela presença de um pico largo e intenso em $q \neq 0$. Nesse modelo, as curvas de espalhamento são aproximadas como o inverso de uma parábola em q^2 , o que implica a existência de um máximo na função de correlação e permite que o modelo de Teubner-Strey descreva bem essa região das curvas de espalhamento (DUVAIL et al., 2013). A função de correlação $\gamma(r)$, dada pela equação 9, descreve a posição e a largura do pico observado nas curvas de SAXS para esse tipo de sistema (TEUBNER; STREY, 1987).

$$\gamma(r) = \frac{d}{2\pi r} e^{-\frac{r}{\xi}} \sin\left(\frac{2\pi r}{d}\right) \quad (9)$$

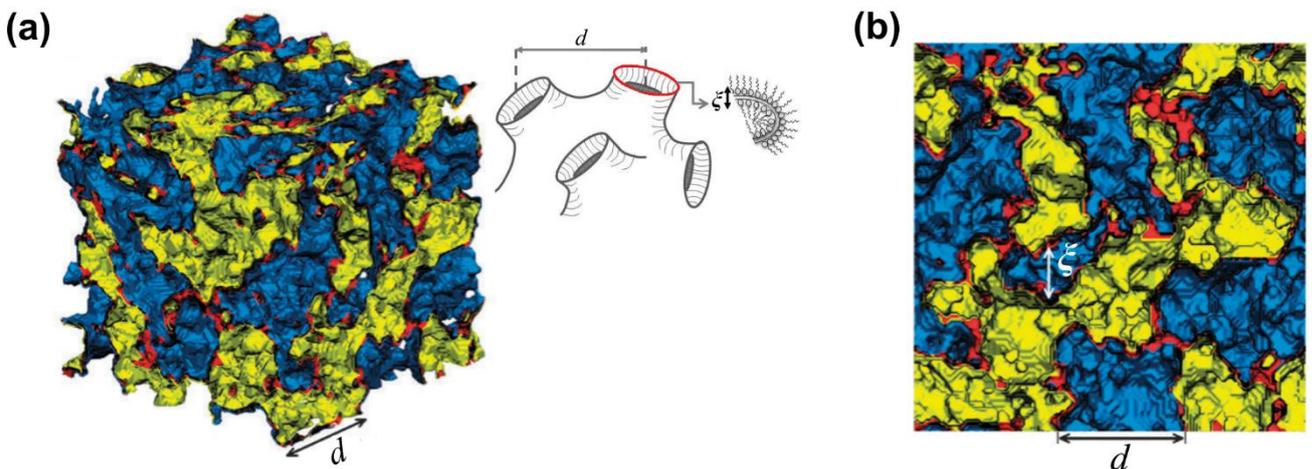
Essa função de correlação introduz no modelo considerações que permitem descrever a periodicidade resultante do arranjo alternado entre as fases aquosa e oleosa e, conseqüentemente, das flutuações de densidade observadas nas microemulsões bicontínuas. Essa consideração é introduzida pelo parâmetro d , que corresponde à periodicidade dos domínios. Além disso, a perda de ordenamento a longo alcance, característica desse tipo de sistema, é considerada por meio do parâmetro ξ , que corresponde ao comprimento de correlação (TEUBNER; STREY, 1987). Esses parâmetros podem ser relacionados com a equação 8 através da transformada de Fourier da equação 9, resultando nas equações 10 e 11:

$$d = 2\pi \left[\frac{1}{2} \left(\frac{a_2}{c_2} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{4} \frac{c_1}{c_2} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (10)$$

$$\xi = \left[\frac{1}{2} \left(\frac{a_2}{c_2} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{4} \frac{c_1}{c_2} \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (11)$$

Aqui, é importante ressaltar que d e ξ correspondem a comprimentos característicos das microemulsões e possuem significado físico, podendo ser mensurados através das medidas de SAXS e do ajuste das curvas experimentais ao modelo de Teubner-Strey. Em termos físicos, d indica a distância de repetição quase periódica entre os domínios aquoso e oleoso que constituem a microemulsão (FERREIRA; WESTFAHL; LOH, 2019; ROJAS et al., 2013). O comprimento de correlação ξ é uma medida da dispersão de d . Esse parâmetro corresponde ao comprimento característico da variação quase periódica da densidade eletrônica, e pode ser atribuído à espessura da parte hidrofílica da estrutura bicontínua, como indicado na Figura 12 (FERREIRA; WESTFAHL; LOH, 2019; SCHUBERT; STREY, 1991).

Figura 12 – Indicação da periodicidade dos domínios (d) e do comprimento de correlação (ξ) em uma microemulsão bicontínua segundo o modelo de Teubner-Strey. Esses parâmetros são representados em uma estrutura (a) 3D e (b) 2D. As cores azul, amarelo e vermelho representam, respectivamente, os domínios de água, óleo e a monocamada de surfactante na interface.



Fonte: Adaptado de (DUVAIL et al., 2013) e (NETO; SALINAS, 2005).

Ao ajustar os dados de SAXS das microemulsões desenvolvidas neste trabalho, foram observados desvios significativos nas regiões de baixo q . Para corrigir tais desvios, as curvas de SAXS foram ajustadas utilizando o modelo de Teubner-Strey combinado com uma lei de potência aditiva com expoente p , conforme proposto por Matthews e Narayanan

(MATTHEWS; NARAYANAN, 2022b). A equação 12 descreve a intensidade do espalhamento para o modelo utilizado neste trabalho.

$$I(q) = \frac{(8\pi)/\xi\langle\eta^2\rangle c_2 V}{a_2 + c_1 q^2 + c_2 q^4} + q^{-p} + b \quad (12)$$

onde $(8\pi)/\xi\langle\eta^2\rangle c_2 V$ corresponde a constante de proporcionalidade da equação 8 e é obtida a partir da aplicação de uma transformada de Fourier a função de correlação $\gamma(r)$ (equação 9). Nessa constante de proporcionalidade, $\langle\eta^2\rangle \equiv \langle(\rho - \bar{\rho}^2)\rangle$ corresponde a flutuação quadrática média da densidade de espalhamento ρ . O parâmetro q^{-p} corresponde a lei de potência aditiva e b corresponde a variações não consideradas pelo modelo.

Todos os experimentos de SAXS foram conduzidos no Instituto de Química da UNICAMP. As medidas foram realizadas em um equipamento SAXSpoint 5.0 da Anton-Paar, equipado com um detector Eiger2 R 1M da Dectris. Uma fonte de cobre foi utilizada para a produção do feixe, com comprimento de onda de 0,154 nm. A distância amostra-detector utilizada foi de 400 mm, que corresponde à $0,197 \leq q \leq 8,566 \text{ nm}^{-1}$. O tempo de medida para cada amostra foi de 5 horas. Todas as amostras foram previamente filtradas utilizando um filtro de seringa de 0,45 μm em PTFE (BioNaky) e dispostas em capilares de quartzo, onde as medidas foram realizadas. Todos os experimentos foram realizados a 25 °C. As imagens obtidas foram integradas usando o software SAXS analysis da Anton Paar para a aquisição das curvas de intensidade em função do vetor de espalhamento q . O ajuste dos dados ao modelo proposto (equação 12) foi realizado utilizando o programa SasView 5.0.6.

4.4.6 Espectroscopia por correlação de fótons de raios X

A espectroscopia por correlação de fótons de raio-X é utilizada para estudar a dinâmica, tanto molecular quanto de agregados, de sistemas coloidais na escala nanométrica. As mudanças que ocorrem na estrutura desses sistemas são investigadas utilizando radiação coerente gerada em fontes de alto brilho, como síncrotrons de 3ª e 4ª geração (LEHENY, 2012; MATTHEWS; NARAYANAN, 2022b; PERAKIS; GUTT, 2020).

Ao incidir raios X coerente sobre uma amostra que possui arranjo interno desordenado obtém-se um padrão de espalhamento, também desordenado, chamado padrão de *speckles*. A distribuição dos *speckles* se relaciona com o arranjo espacial do sistema no exato momento da análise. Variações nas posições das espécies que constituem o sistema, devido, por exemplo, ao movimento browniano, implicam em alterações no padrão de *speckles* obtido (LEHENY, 2012; SUTTON, 2008). Monitorando as flutuações na intensidade da radiação espalhada ao longo do tempo obtém-se informações sobre o fator de estrutura dinâmica do sistema

$g_1(q, t) = S(q, t)/S(q, 0)$ (KHAN et al., 2018; PERAKIS; GUTT, 2020), o qual descreve a intensidade como uma função do tempo t e do vetor de espalhamento q (equação 6). Em geral, um detector de área é utilizado nos experimentos de XPCS permitindo que a intensidade do espalhamento seja observada para múltiplos valores de q simultaneamente.

A partir do fator de estrutura dinâmica é possível extrair informações sobre como o sistema responde a perturbações quando este se encontra próximo ao equilíbrio termodinâmico ou em condições de metaestabilidade (KHAN et al., 2018; SANDY; ZHANG; LURIO, 2018). Entretanto, não é possível obter diretamente o fator de estrutura dinâmica a partir dos dados de XPCS, sendo experimentalmente obtida a função de autocorrelação intensidade-intensidade, $g_2(q, t)$, que pode ser calculada como descrito pela equação 13.

$$g_2(q, t) = \frac{\langle I_{pix}(q, t') I_{pix}(q, t'+t) \rangle}{\langle I_{pix}(q, t') \rangle^2} \quad (13)$$

em que $I_{pix}(q, t')$ é a intensidade em um pixel específico do detector medido no tempo t' e os parênteses angulares indicam a média calculada ao longo do tempo para um mesmo pixel em vetores de espalhamento equivalentes.

O fator de estrutura dinâmica pode ser obtido a partir da normalização da função de autocorrelação, sendo a relação entre essas duas grandezas dada pela relação de Siegert (equação 14) (PAL et al., 2018; PERAKIS; GUTT, 2020).

$$g_1(q, t) = \sqrt{[g_2(q, t) - 1]/\beta} \quad (14)$$

onde β é o contraste óptico instrumental, que varia entre 0 e 1, dependendo de fatores como a coerência do feixe incidente.

A fim de obter as informações sobre a dinâmica coletiva do sistema é possível modelar o fator de estrutura dinâmica de forma exponencial, utilizando a equação de Kohlrausch – Williams –Watts (KWW) (PERAKIS; GUTT, 2020), como descrito na equação 15.

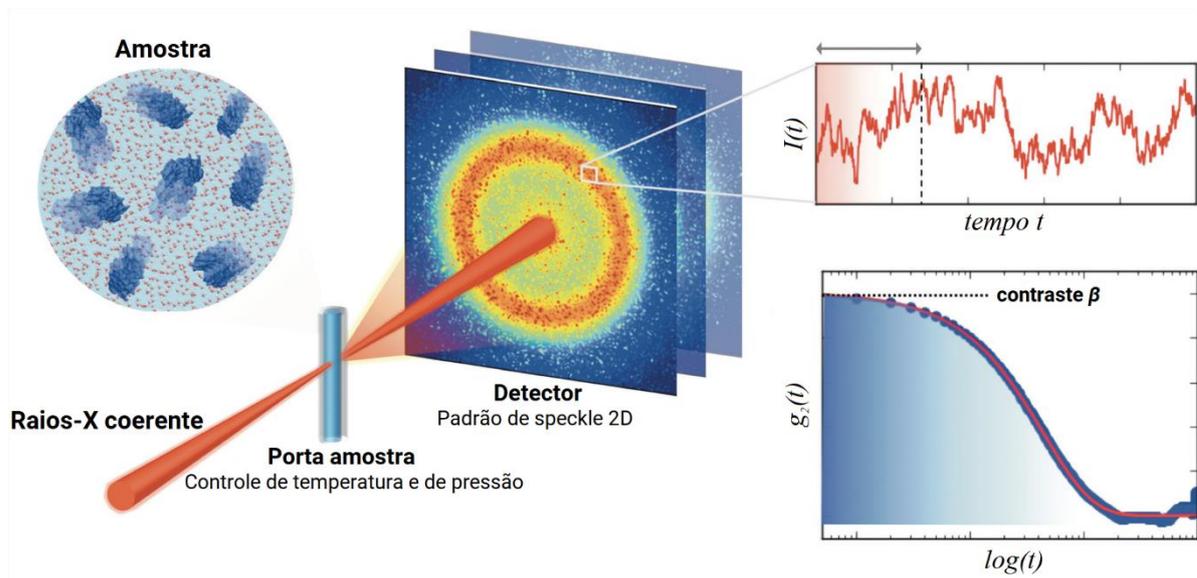
$$g_1(q, t) = \exp[-(\tau(q)t)^\alpha] \quad (15)$$

onde τ corresponde ao tempo de relaxação do sistema para um dado vetor de espalhamento e α é o parâmetro de estiramento da equação de KWW, cujo valor indica o principal mecanismo responsável pela dinâmica do sistema.

Os dados de XPCS são geralmente apresentados como curvas de correlação, as quais podem ser obtidas plotando-se os valores da função de autocorrelação $g_2(q, t)$ versus o logaritmo do tempo ou plotando diretamente os dados do fator de estrutura dinâmica $g_1(q, t)$, após a normalização dos mesmos. O decaimento observado nessas curvas reflete a escala de tempo associada à dinâmica interna do sistema investigado para um dado vetor de espalhamento q e fornece informações sobre mudanças nas características estruturais da amostra em diferentes

escalas de comprimento (KHAN et al., 2018). O tempo de relaxação e o perfil de decaimento observados para um dado sistema permitem inferir sobre os mecanismos responsáveis por variações em sua estrutura interna. Assim, processo como a movimentação de gotas e/ou de nanopartículas em sistemas coloidais e transições de fases podem ser investigados. Na Figura 13, é mostrada a representação de um experimento de XPCS e uma curva de correlação genérica.

Figura 13 – Representação genérica de um experimento de XPCS, de uma curva de intensidade de espalhamento em função do tempo e de uma curva de correlação obtida a partir do tratamento dos dados.



Fonte: Adaptado de (PERAKIS; GUTT, 2020).

O princípio de funcionamento da técnica de XPCS é muito similar ao presente na técnica de DLS, porém, ao utilizar radiação na faixa de raios X e ângulos de espalhamento diferentes é possível investigar a dinâmica dos sistemas com melhor resolução. Além disso, o uso de raios X permite que erros decorrentes de espalhamentos múltiplos e absorção, comuns em medidas de DLS, sejam minimizados. Em comparação ao SAXS, as medidas de XPCS permitem obter informações sobre a heterogeneidade estrutural do sistema em estudo mesmo em condições próximas ao equilíbrio. Isso é possível pois radiação coerente é utilizada. Tais informações não podem ser obtidas através de medidas de SAXS, uma vez que o uso de radiação incoerente permite apenas a medida da função de correlação média da amostra, a qual é invariável em condições de equilíbrio (LEHENY, 2012; SANDY; ZHANG; LURIO, 2018).

Todos os experimentos de XPCS foram feitos na linha Cateretê do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). As medidas foram realizadas a uma distância amostra-detector de 15 metros, que corresponde a $0,00495 \leq q \leq 0,01 \text{ nm}^{-1}$, e energia de 8keV ($\lambda = 0,155 \text{ nm}$). Um feixe coerente de $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ com fluxo de 10^{10} fótons/s foi utilizado e o padrão de *speckles* foi obtido utilizando um detector Medipix3 PITEC. Todas as amostras foram dispostas em tubos capilares de quartzo. A taxa de aquisição de imagens utilizada foi de 100 Hz, com 1000 imagens sendo obtidas durante o período de 10 segundos. A aquisição e a análise inicial dos dados foram realizadas utilizando um código Python de desenvolvimento próprio da linha de luz. Neste trabalho a função de autocorrelação $g_2(q,t)$ é descrita como uma correlação unidimensional, sendo o tempo de relaxação do sistema dependente apenas do vetor de espalhamento q . Esse tipo de descrição é adequado para sistemas que exibem dinâmicas em torno do equilíbrio termodinâmico, onde o tempo de relaxação depende somente do intervalo de tempo avaliado (KHAN et al., 2018). Nesses casos, o algoritmo multi-tau foi usado para fazer esse tipo de descrição.

4.5 ENSAIOS DE DISPERSÃO DE PETRÓLEO

Todos os ensaios de dispersão de petróleo foram realizados em ambiente que simula o ambiente marinho em termos de salinidade. Para isso foi preparada uma solução aquosa de alta salinidade usando uma mistura de NaCl e CaCl₂ na proporção de 10:1 (m/m). A solução foi preparada por meio da dissolução de 50,0 gramas de NaCl e 5,0 gramas de CaCl₂ em 1 L de água destilada (SILVA; FRÉTY; VIDAL, 2023). Essa solução foi preparada no máximo 7 dias antes das medidas de dispersão serem realizadas. Para os testes de dispersão foi utilizada uma mistura de petróleo em tolueno na razão 1:2 (v/v) de modo a diminuir a viscosidade do petróleo e facilitar o seu manuseio.

4.5.1 Determinação da capacidade de dispersão de petróleo em água por espectroscopia de absorção na região do UV-visível

Ao incidir radiação eletromagnética sobre uma amostra parte dela é perdida, devido a processo como absorção, reflexão e espalhamento, e parte dela atravessa a amostra, sendo transmitida. A transmitância é definida como a razão entre a potência da radiação que atravessa a amostra P_λ e potência da radiação incidente P_λ^0 , como mostrado na equação 16 (MCNAUGHT; WILKINSON, 2019):

$$T (\%) = \frac{P_\lambda}{P_\lambda^0} \times 100 \quad (16)$$

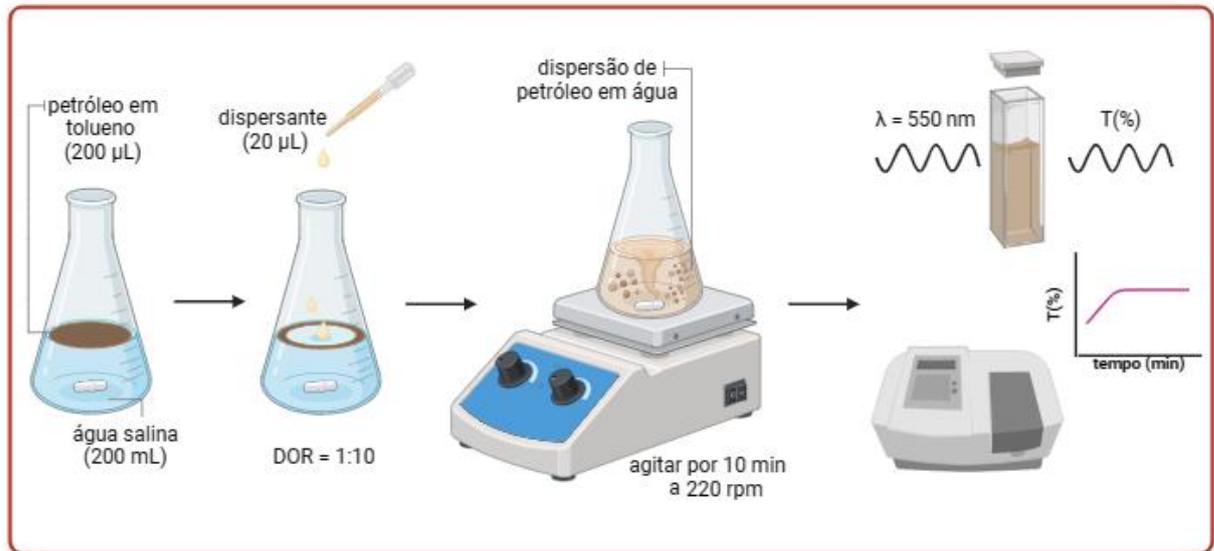
Alterações na transmitância das misturas de petróleo e água ao longo do tempo podem indicar a ocorrência de processo de separação de fases, como cremeação, sedimentação, floculação e coalescência. Dentro de uma mesma faixa de tempo, sistemas mais estáveis tendem a exibir menor variação na transmitância em comparação com sistemas menos estáveis. As flutuações nos valores de transmitância podem estar relacionados a alterações na distribuição da fase dispersa ao longo da fase contínua, e portanto a estabilidade do sistema (MATUSIAK; GRZĄDKA, 2017).

Nesse trabalho, a variação da transmitância de misturas de petróleo e água com diferentes dispersantes foi medida em função do tempo (OWOSENİ et al., 2018). Esse parâmetro foi utilizado para avaliar a eficiência dos dispersantes propostos na estabilização de emulsões de petróleo em água salina. Os ensaios de dispersão foram realizados com um espectrômetro UV-vis (Shimadzu UV-1800) no comprimento de onda de 550 nm. Todos os experimentos foram realizados em duplicata e os resultados são expressos como a média \pm desvio padrão.

Para a realização dos testes de eficiência de dispersão foram adicionados em um erlenmeyer 200,0 mL de água salina e em seguida 200,0 μ L da mistura de petróleo em tolueno. Por fim 20,0 μ L de solução de surfactante ou microemulsão foram adicionados sobre a mancha de petróleo, sendo este o dispersante em análise. Assim como descrito por Fernandes e colaboradores (FERNANDES et al., 2019b), as razões petróleo:água (v/v) e dispersante:petróleo (v/v) foram mantidas constantes em todos experimentos, sendo utilizadas proporções de 1:1000 (v/v) e 1:10 (v/v), respectivamente.

Imediatamente após a adição de todos os componentes, o sistema foi submetido a agitação magnética por 10 minutos a 220 rpm. Decorrido este tempo, a agitação foi interrompida e uma alíquota de 3,0 mL da amostra foi coletada e rapidamente transferida para uma cubeta de quartzo (1 cm de caminho óptico), tendo a sua transmitância medida em função do tempo. A representação esquemática do procedimento descrito é apresentada na Figura 14.

Figura 14 – Representação esquemática da metodologia utilizada nos ensaios de dispersão.



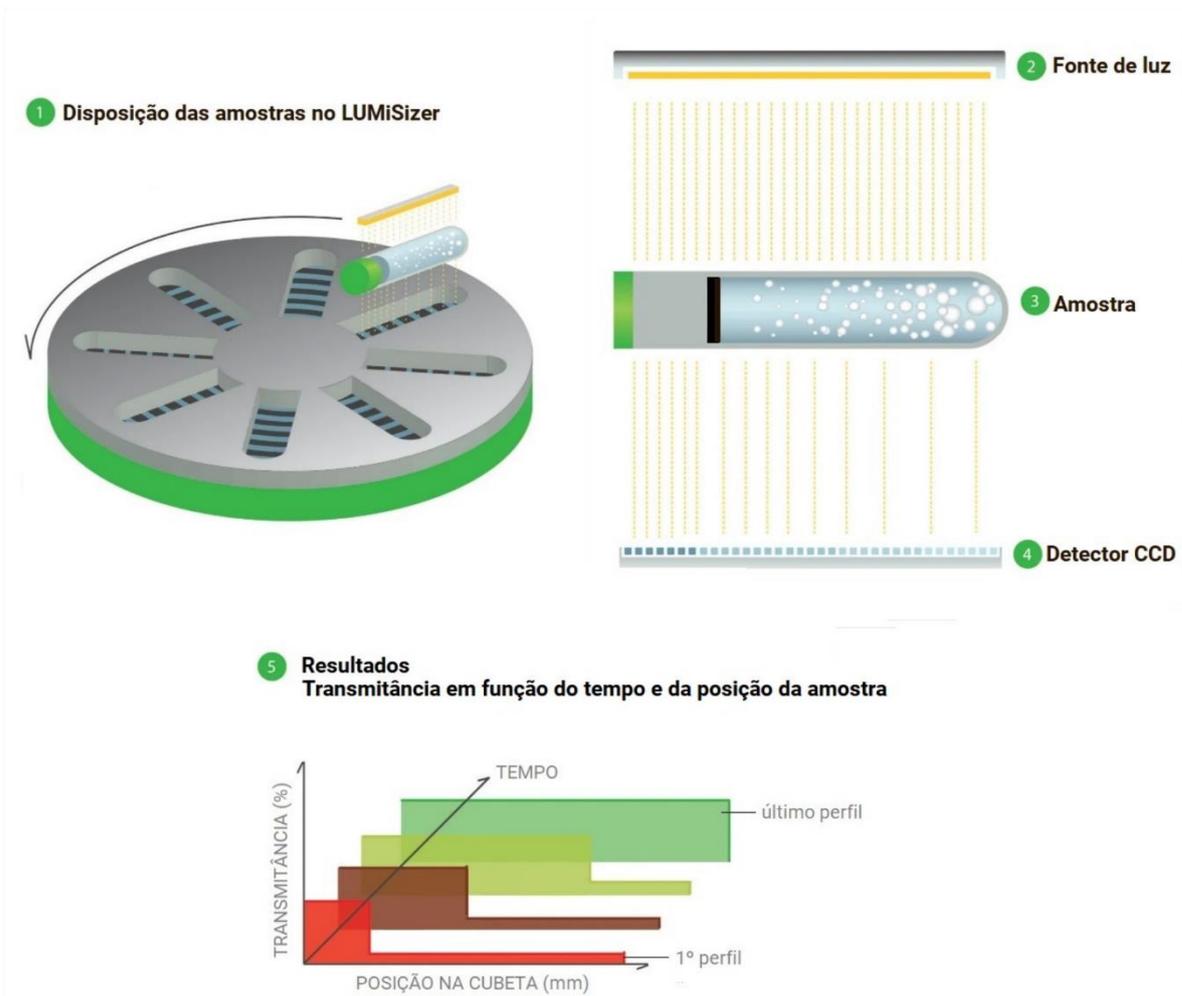
Created in BioRender.com 

Fonte: Autoria própria.

4.5.2 Determinação da capacidade de dispersão de petróleo em água com LUMiSizer

Testes de eficiência de dispersão também foram realizados utilizando a centrífuga fotoanalítica LUMiSizer. Esse analisador de dispersão utiliza a tecnologia STEP (do inglês - *Space and time resolved extinction profiles*) para determinar a estabilidade de múltiplas amostras de forma simultânea. Nele, uma fonte de luz irradia, paralelamente, toda a extensão das amostras enquanto estas são aceleradas por centrifugação, sendo gerados perfis de transmitância da radiação em função do tempo e da posição das amostras ao longo da cubeta (LERCHE; SOBISCH, 2007). A Figura 15 exibe uma representação esquemática do funcionamento do LUMiSizer.

Figura 15 – Representação esquemática do funcionamento do analisador de dispersão LUMiSizer.

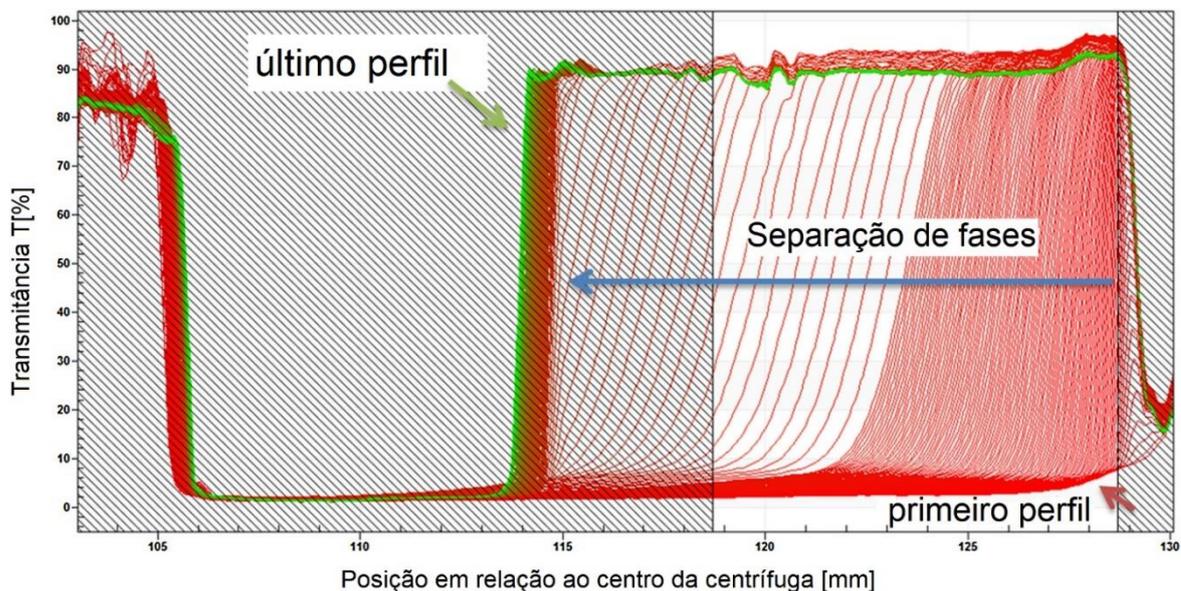


Fonte: Adaptado de (LUM, 2013).

Mudanças no padrão de transmitância estão relacionadas a mudanças na distribuição da fase dispersa ao longo da fase contínua. Portanto, correlacionam-se com a estabilidade da dispersão, permitindo inferir sobre a ocorrência de processos de separação de fases como cremação e sedimentação (ALHREEZ; WEN, 2018; BALESTRIN, 2019). Como exemplo, a Figura 16 exibe os perfis de transmitância obtidos para uma emulsão modelo, de tolueno em água estabilizada por um surfactante catiônico. Nos primeiros perfis, a transmitância é próxima a zero ao longo de toda a extensão da cubeta, indicando a uniformidade da amostra. Nos perfis seguintes, observa-se um aumento gradativo na transmitância da amostra na região próxima ao fundo da cubeta (aproximadamente 128 mm), indicando o início do processo de separação de fases, onde a fase que se deposita ao fundo da cubeta permite maior passagem da radiação incidida em comparação à fase que se concentra no topo.

Verifica-se ainda o deslocamento dos perfis de transmitância ao longo da extensão da cubeta, do fundo em direção ao topo, ou seja, a progressiva diminuição da turbidez do sistema. Entre 113 e 115 mm, nota-se a sobreposição dos perfis de transmitância, sendo que a não variação dos perfis é uma indicação de que a amostra alcançou seu estado mais estável dentro das condições experimentais adotadas. Para o experimento em questão, esse comportamento indica que a separação de fases foi completa na escala de tempo avaliada. O comportamento exibido indica que, dentro das condições experimentais analisadas, ocorre a separação das fases da amostra, através do processo de cremação (TEHRANI-BAGHA, 2016).

Figura 16 – Exemplo de perfis de transmissão obtidos para uma emulsão de tolueno em água. Em destaque estão o primeiro e o último perfil obtido.



Fonte: Adaptado de (TEHRANI-BAGHA, 2016).

Quantitativamente, o LUMiSizer permite a comparação da estabilidade de amostras distintas, quando avaliadas sob as mesmas condições, por meio do índice de instabilidade. Esta é uma medida adimensional que varia entre 0 e 1, sendo 0 uma amostra completamente estável, onde nenhum tipo de mudança na distribuição da fase dispersa é observada, e 1 uma amostra completamente instável onde processos de separação de fases são observados. O índice de instabilidade é quantificado com base na clarificação, isto é, na diminuição da turbidez, da amostra, devido à cremação/floculação ou sedimentação da dispersão, em um dado tempo de análise dividido pela clarificação máxima (DETLOFF; SOBISCH; LERCHE, 2013).

Os testes de eficiência de dispersão foram realizados adicionando 1,45 mL de água salina e 290,0 μ L da mistura de petróleo em tolueno em uma cubeta de poliamida (10 mm de

caminho óptico). Em seguida, 29,0 μL de solução de surfactante ou microemulsão foram adicionados sobre a mancha de petróleo. A razão petróleo: água utilizada foi de 1:5 (v/v), para que fosse possível observar com clareza o processo de separação de fases. A razão dispersante:petróleo foi mantida em 1:10 (v/v), assim como nos ensaios realizados utilizando o espectrômetro UV-vis. As amostras foram rotacionadas a 200 rpm (cerca de 5,8 vezes a aceleração da gravidade) por 3h a 16 °C e por 3h a 26 °C. Para todas as análises, 1000 perfis de transmitância foram obtidos. Todas as análises foram feitas em duplicata e o comprimento de onda da radiação utilizada foi de 865 nm. Os dados obtidos foram tratados pelo software do próprio equipamento, o SEPView 6. Todos os experimentos foram realizados no Instituto de Química da UNICAMP.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ELUCIDAÇÃO DO DIAGRAMA DE FASES PSEUDOTERNÁRIO

O comportamento de fases dos sistemas pseudoternários surfactante:co-surfactante/óleo/água foi investigado e os resultados obtidos com os três álcoois empregados, especificamente, etanol, 1-butanol e 1-octanol, são apresentados na Figura 17, juntamente com as linhas de diluição, as quais serão discutidas adiante.

Os diagramas obtidos indicam em quais proporções foi possível obter microemulsões para cada um dos três co-surfactantes em estudo. A inspeção visual das amostras revelou a formação de sistemas monofásicos, translúcidos e macroscopicamente homogêneos para todos os álcoois utilizados e em todas as composições dentro das regiões demarcadas como **ME**. Para comprovar que os sistemas formados eram, de fato, termodinamicamente estáveis, amostras de mesma composição foram preparadas por diferentes protocolos a fim de se verificar se o aspecto visual era dependente do método de preparo. Os resultados obtidos, confirmaram a formação de sistemas em equilíbrio termodinâmico, uma vez que o aspecto translúcido e homogêneo foi verificado em todos os casos. Tanto o aspecto visual das microemulsões quanto os resultados dos testes de método de preparo podem ser verificados na Figura 18. Outros testes realizados, como os de estabilidade em função do tempo de estocagem e estabilidade sob centrifugação, também mostraram ausência de qualquer tipo de separação de fases macroscópica, confirmando a formação de microemulsões. Os resultados desses testes são apresentados nas Figuras 1A e 2A do Apêndice.

A área marcada como **NME** nos diagramas refere-se à formação de sistemas macroscopicamente monofásicos, turvos ou opacos, que podem ser altamente viscosos, ou de sistemas com mais de uma fase, que não correspondem a microemulsões. Uma vez que o presente trabalho se concentrou, exclusivamente, no estudo das microemulsões, não foram realizadas investigações adicionais para caracterizar essas amostras. Na Figura 3A do Apêndice é possível observar o aspecto visual de um sistema obtidos na região de **NME** de um dos diagramas.

Figura 17 - Diagramas de fases pseudoternários para os sistemas formados por 12EO/co-surfactante /água/1EO à 27 °C ($\pm 2,0$) para os co-surfactantes: (a) etanol, (b) 1-butanol e (c) 1-octanol. As linhas pontilhadas indicam a fronteira que demarca a região de ocorrência de microemulsões. A sigla ME e a área sombreada indicam a região onde se observa a formação de microemulsão. A sigla NME indica a região nos diagramas pseudoternários onde não se observa a formação de microemulsão. As linhas contínuas, em laranja e roxo, indicam as linhas de diluição L.1 e L.2, respectivamente.

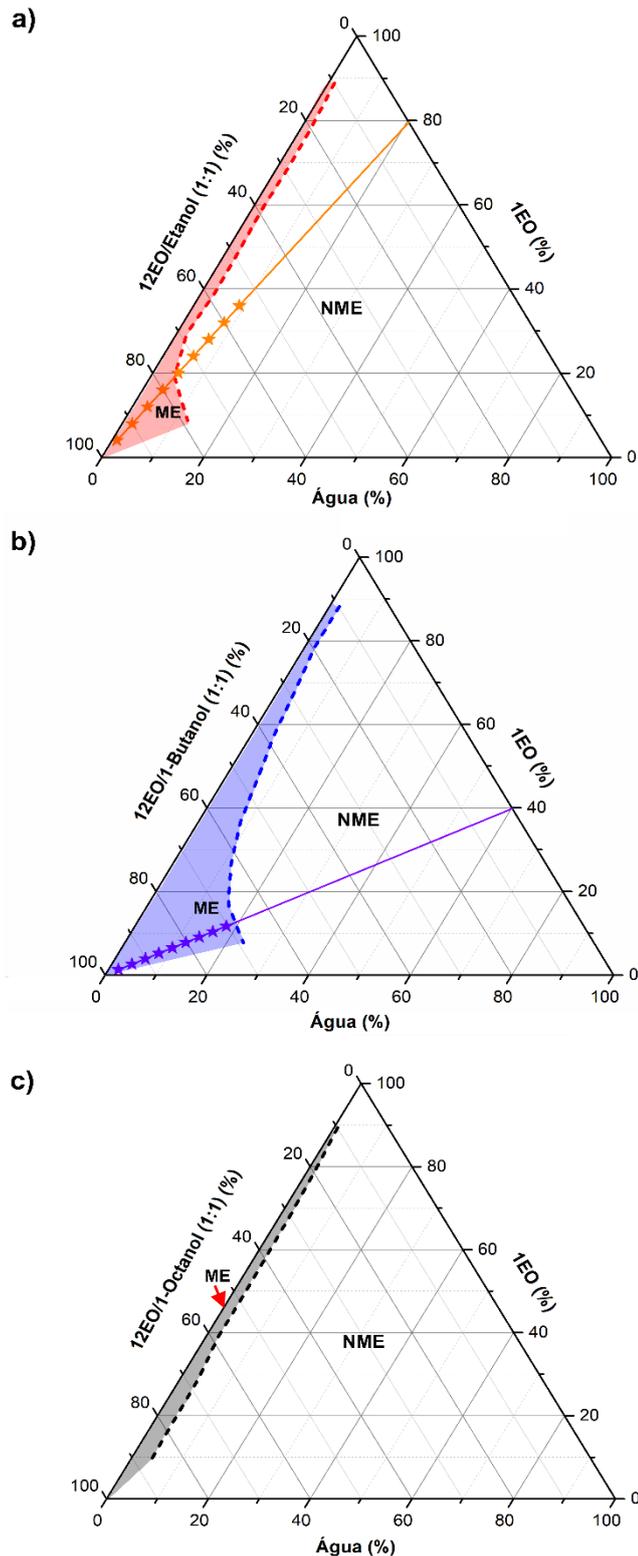
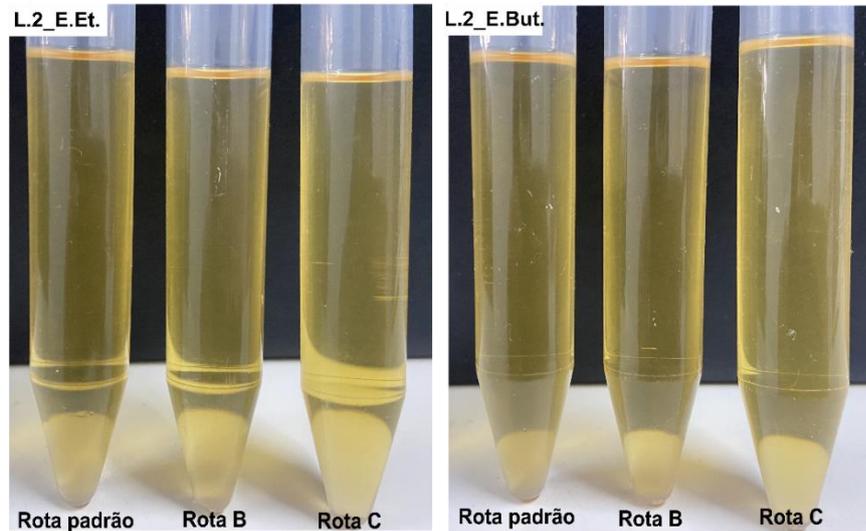


Figura 18 – Fotografias indicando o aspecto visual das microemulsões de composição L.2_E., com etanol e butanol, após serem preparadas por diferentes protocolos especificados na parte experimental. As fotografias foram obtidas 1 hora após o preparo das amostras.



Com base no aspecto visual, as microemulsões obtidas são classificadas como sistemas tipo IV de Winsor. Microemulsões do tipo IV são sistemas versáteis, podendo ser aplicadas em diversas áreas devido à sua homogeneidade. Entretanto, a formação desse tipo de sistema depende de uma combinação precisa de composição, propriedades dos componentes e, em alguns casos, de condições externas como a temperatura. Microemulsões do tipo IV são geralmente obtidas em concentrações mais elevadas de surfactante, uma vez que o excesso de surfactante no meio garante que todos os componentes (água, óleo e co-surfactante) sejam miscíveis em todas as proporções, formando uma única fase (GRADZIELSKI et al., 2021). Esse comportamento foi constatado para os sistemas em estudo, sendo possível observar nos diagramas pseudoternários, para todos os co-surfactantes avaliados, o aumento da área referente à região de microemulsão à medida que a concentração de surfactante:co-surfactante no meio aumenta. Além disso, altas concentrações de surfactante propiciam tensões interfaciais consideravelmente baixas, requisito fundamental para a obtenção de microemulsões (MCCLEMENTS, 2012).

Nos sistemas em estudo, tanto o surfactante quanto o óleo utilizados exibem similaridade em termos de estrutura molecular (Figura 11). Tal similaridade química entre esses componentes garante boa miscibilidade entre eles, o que contribui para a formação de sistemas do tipo IV (THAMPI; OJHA; NAIR, 2014). A polaridade do óleo utilizado, que contém duas unidades etoxiladas em sua estrutura, também pode influenciar no tipo de sistema obtido. Trabalhos conduzidos por Buyuktimkin (BUYUKTIMKIN, 2020) e por Gotch e colaboradores

(GOTCH et al., 2008) indicaram que o uso de óleos polares contribuiu para a obtenção de microemulsões do tipo IV na presença de surfactantes não-iônicos.

É possível propor que esse comportamento se deve à característica dual dos óleos polares, que podem atuar tanto como óleos convencionais quanto podem apresentar um comportamento similar ao dos surfactantes (GHAYOUR; ACOSTA, 2019). O uso de uma fase oleosa com essas características facilita a penetração e interação das moléculas de óleo com o filme de surfactante, favorecendo a formação de sistemas homogêneos. Além disso, óleos com essas características também tendem a ser menos viscosos, o que contribui ainda mais para a homogeneidade das misturas.

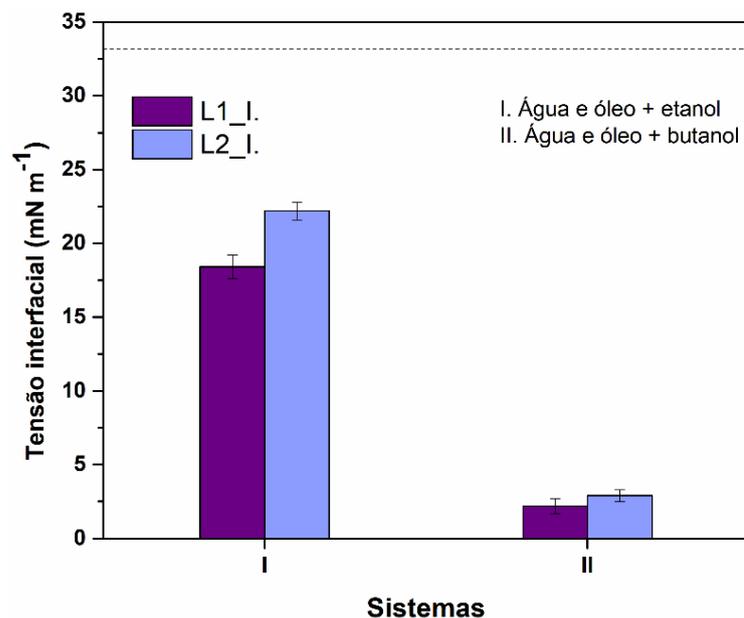
A obtenção de microemulsões do tipo IV também pode ser influenciada pela presença de co-surfactantes. Comparado a sistemas ternários, sem a adição de álcoois a formulação, o uso de co-surfactantes aumenta a fluidez da monocamada de interfacial (STUBENRAUCH; PAELOW; FINDENEGG, 1997). Para esse tipo de sistema, a flexibilidade da monocamada de surfactante é uma característica importante, uma vez que na região do diagrama pseudoternário onde são obtidas microemulsões do tipo IV, mudanças de composição não implicam em separação de fases. Portanto, a monocamada de surfactante deve ser suficientemente flexível para acomodar alterações estruturais decorrentes das variações na composição, sem que haja separação das fases.

A presença de co-surfactantes na formulação também pode influenciar na extensão da região referente à formação de microemulsão. Como pode ser visto nos diagramas apresentados na Figura 17, há um aumento nessa região quando o co-surfactante é trocado de etanol para 1-butanol. Entretanto, a mesma tendência não se mantém quando 1-octanol é usado, ocorrendo uma redução da área associada à formação de microemulsão. É bem estabelecido na literatura (STUBENRAUCH, 2009) que ao serem adicionados à formulação de microemulsões, os álcoois, além de atuarem como co-surfactantes, podem atuar como co-solventes. Como co-solventes, essas espécies particionam-se preferencialmente em direção à fase aquosa ou oleosa, dependendo de sua polaridade.

A extensão das regiões de formação de microemulsões nos diagramas pseudoternários é diretamente influenciada por essa partição dos álcoois entre as fases aquosa ou oleosa e a interface. Outro parâmetro influenciado pela partição dos álcoois no sistema é a tensão interfacial, a qual tende a diminuir nas misturas quando o álcool particiona preferencialmente para a interface, atuando como co-surfactante. Medidas de tensão interfacial entre a fase aquosa e o 1EO foram realizadas na presença de etanol e 1-butanol a fim de investigar o grau de partição desses álcoois para a interface. Os dados foram obtidos para formulações cuja

proporção dos componentes é igual a encontrada nas amostras L.1_I. e L.2_I. (Tabela 1). Esses resultados são apresentados na Figura 19. Medidas de tensão interfacial também foram realizadas para misturas contendo 1-octanol e os resultados são apresentados na Figura 4A do Apêndice.

Figura 19 – Medidas de tensão interfacial entre a fase aquosa e a fase oleosa (1EO) na presença de etanol ou 1-butanol. A quantidade dos componentes foi ajustada para a composição dada pelos pontos L1_I. e L2_I. A linha tracejada indica a tensão interfacial para a mistura de água e 1EO na ausência de co-surfactantes.



Com base na Figura 19 é possível observar que a adição de ambos os álcoois investigados levam a reduções na tensão interfacial entre a fase aquosa e oleosa. Essa redução é mais acentuada quando 1-butanol é utilizado. Na presença deste álcool os valores de tensão interfacial são aproximadamente 11 vezes menores que os obtidos para a mistura água/1EO e aproximadamente 7,5 vezes menor quando comparados aos valores observados para os sistemas com etanol. Tal redução é observada em ambas as concentrações investigadas (L.1_I. e L.2_I.). Resultados semelhantes ao do etanol foram observados para as misturas com 1-octanol (Figura 4A - Apêndice).

Desse modo, é possível afirmar que o 1-butanol, com comprimento de cadeia carbônica intermediário entre os outros dois utilizados, atua melhor como um co-surfactante, localizando-se preferencialmente na interface juntamente com o surfactante e reduzindo a tensão interfacial do meio, enquanto etanol e 1-octanol se concentram majoritariamente nas fases aquosa e oleosa, respectivamente, atuando primariamente como co-solventes.

De fato, estudos anteriores demonstraram a relativa atividade do 1-butanol na interface água/óleo. Por exemplo, Miyata e colaboradores (MIYATA; MIYAMOTO; YONESE, 1996) verificaram que o álcool se particiona entre água e heptano (a fase oleosa utilizada no estudo), enquanto o 1-octanol apresentou solubilidade desprezível na fase aquosa. Além disso, os autores mostraram que a tensão interfacial entre as fases aquosa e oleosa, em equilíbrio, era cerca de oito vezes menor quando o 1-butanol era utilizado como co-surfactante em comparação com o 1-octanol, na mesma concentração. Resultados semelhantes foram encontrados por Martins e coautores (MARTINS; MARTINS; SANTOS, 2018), que estudaram o efeito de diferentes álcoois na tensão interfacial de misturas de água e tolueno contendo asfalto. Nesse caso, foi verificado que a adição de butanol promoveu a maior diminuição na tensão interfacial quando comparado com hexanol e octanol.

A influência de uma série de álcoois lineares, de etanol a hexanol, sobre a extensão da área de ocorrência de microemulsão monofásica em sistemas multicomponentes com possíveis aplicações na área de alimentos foi analisada por Yaghmur e colaboradores (YAGHMUR; ASERIN; GARTI, 2002). Nesses sistemas, compostos por água/propileno glicol/álcool/limoneno/Tween 60, um máximo, em termos de área de formação das microemulsões, foi obtido quando o butanol foi utilizado. Resultados obtidos por Strey e Jonstromer (STREY; JONSTROEMER, 1992) para uma série de álcoois lineares, de butanol a decanol, em um sistema composto por água, octano e um alquil poliglucósido confirmam que à medida que a cadeia carbônica do co-surfactante aumenta, a fração de álcool na composição da monocamada interfacial diminui.

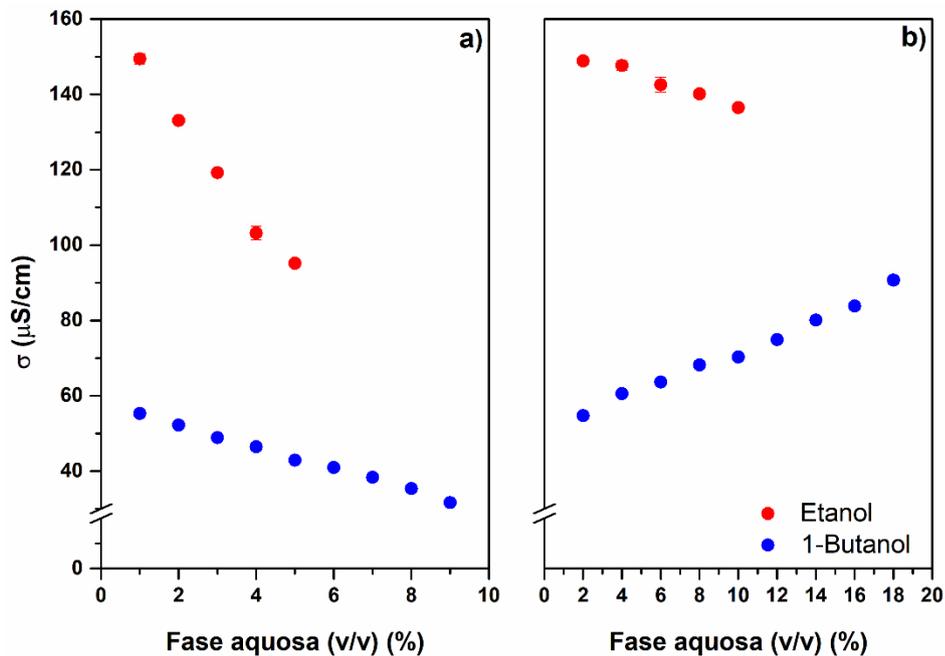
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MICROEMULSÕES FORMADAS AO LONGO DAS LINHAS DE DILUIÇÃO.

Para entender melhor a formação das microemulsões e elucidar possíveis variações em sua estrutura, amostras com composição dadas por duas diferentes linhas de diluição (Figura 17) foram preparadas e caracterizadas. Como discutido anteriormente, os co-surfactantes etanol e octanol apresentaram resultados similares, no sentido de pouco favorecerem a formação das microemulsões. Por conta disso, as linhas de diluição foram realizadas nos diagramas construídos a partir das misturas formadas por dois dos três co-surfactantes investigados até o momento: etanol e butanol, sendo estes um mal e um bom formador de microemulsões, respectivamente.

As duas linhas de diluição escolhidas (L.1 e L.2, Figura 17) diferem entre si, principalmente, pelas proporções relativas de fase aquosa para oleosa. Enquanto ao longo da

linha L.1 essa proporção é de 0,25, na linha L.2 essa mesma proporção é de cerca de 1,5. Diferenças nessas proporções podem alterar a estrutura das microemulsões formadas e, para checar tais variações, a condutividade elétrica das amostras foi estudada e os resultados são apresentados na Figura 20, onde é possível notar diferenças significativas.

Figura 20 – Variação da condutividade elétrica (σ) em função da porcentagem volumétrica de fase aquosa nas microemulsões investigadas ($22^{\circ}\text{C} \pm 2$). As amostras foram preparadas ao longo das linhas de diluição (a) L.1, com proporção de fase aquosa para oleosa igual a 0,25 e (b) L.2, com proporção de fase aquosa para oleosa igual a 1,50. Os resultados são apresentados como média \pm desvio padrão de dois experimentos independentes.



Para as microemulsões cuja composição é dada pela linha L.1 (Figura 20a), é possível notar que, para ambos os co-surfactantes empregados, a condutividade elétrica diminui à medida que a concentração de água aumenta. Esse comportamento, denominado anti-percolativo, é típico de microemulsões do tipo A/O, onde o sistema inicial possui domínios aquosos parcial ou totalmente conectados (TARTARO et al., 2020; TESTARD; ZEMB, 2000). A fase contínua, oleosa, é um mau condutor de eletricidade, e os domínios de água, isolados dentro dessa fase, não contribuem significativamente para a condutividade dos sistemas. Nesses casos, o transporte de carga ocorre dentro dos domínios interconectados de água e/ou entre domínios próximos, de modo que a queda da condutividade elétrica pode ser relacionada ao processo de desintegração das estruturas alongadas presentes no meio e à formação de um

sistema formado por gotas mais esféricas parcial ou completamente desconectadas, como ilustrado na Figura 21.

Figura 21 – Ilustração do tipo de alteração estrutural proposta para as microemulsões com composição dada pela linha L.1 com base no comportamento anti-percolativo observado nas medidas de condutividade elétrica. Os domínios de água estão indicados em preto.

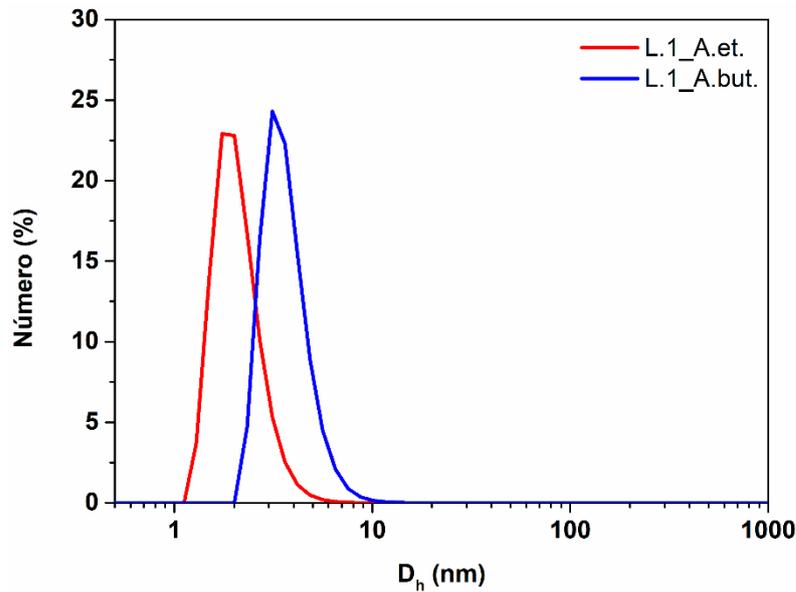


Fonte: Adaptado de (ZEMB, 1997).

À medida que a fração de água no meio aumenta, a monocamada de surfactante que reveste os domínios de água deve se reorganizar para acomodar o excesso de solvente adicionado, sem que haja separação de fases no sistema. Esse processo de reorganização, quando não ocorre perfeitamente, resulta na desagregação das estruturas alongadas, aumentando tanto a quantidade quanto o tamanho das gotículas de água no sistema. Considerando que o meio contínuo é o óleo, quanto mais desconectado o sistema estiver, menor será a condutividade elétrica, uma vez que o transporte de carga dependerá da mobilidade das gotas de água no meio (ŁUCZAK; HUPKA, 2014; TESTARD; ZEMB, 2000).

Através da análise dos resultados apresentados na Figura 20a, ainda é possível notar que a condutividade das microemulsões com etanol é maior do que com butanol. Além disso, a queda na condutividade é mais acentuada quando etanol é utilizado como co-surfactante. Nesses casos, diferentes fatores, como tamanho e conectividade dos domínios aquosos podem influenciar nos resultados (Li et al., 2010). O tamanho das gotas das microemulsões contendo 1% de fase aquosa (amostras L1_A.) foi medido por DLS e os resultados são apresentados na Figura 22. É possível notar que as microemulsões contendo etanol possuem tamanho médio de gota menor quando comparadas as formadas com butanol.

Figura 22 – Curvas de distribuição de tamanho normalizadas por número para as microemulsões com composição dadas pelo ponto L.1_A com etanol (linha em vermelho) e butanol (linha em azul).



Para um determinado volume finito, considerando que a fração volumétrica total de água é constante, a presença de gotas menores significa mais gotículas no geral, em comparação com um sistema com gotas maiores. Isso afeta a conectividade entre as gotas, uma vez que um maior número dessas gotas, com maior área superficial, pode aumentar a chance de possíveis conexões entre as mesmas, o que aumenta o transporte de cargas (L et al., 2010). Isso pode explicar a maior condutividade observada para as microemulsões com etanol. No caso do butanol, a área superficial total disponível para interação entre as gotas de água é reduzida, implicando em menor conectividade entre elas e, conseqüentemente, valores mais baixos de condutividade.

A diferença na taxa de variação da condutividade está relacionada à diferença de atividade interfacial dos álcoois e, conseqüentemente, à flexibilidade da monocamada de surfactante. Como discutido anteriormente (seção 4.1), o etanol possui baixa atividade interfacial, atuando majoritariamente como co-solvente. Já o butanol atua também como co-surfactante, aumentando a flexibilidade da monocamada de surfactante e reduzindo a tensão interfacial do sistema. Nesse contexto, pode-se considerar que o filme interfacial das microemulsões com butanol é mais flexível em comparação com aquelas que utilizam etanol.

Nas microemulsões baseadas em etanol, o aumento da fração de água leva à rápida reorganização da monocamada de surfactante, onde as gotas, menores, porém mais compactadas, começam a se fundir ou se reorganizar rapidamente devido à sua maior tensão interfacial. Esse processo resulta em uma rápida diminuição dos caminhos efetivos para o

transporte de íons, resultando em uma queda mais acentuada da condutividade. No caso do butanol, a flexibilidade da monocamada permite que os canais aquosos acomodem um excesso de água sem ruptura, evitando a formação imediata de novas gotas desconectadas. Além disso, os sistemas com butanol podem exibir uma rede de gotas menos densamente compactada, causando uma diminuição mais gradual na condutividade à medida que o conteúdo de água aumenta. Os caminhos para condução não se desorganizam tão rapidamente devido à maior estabilidade das interfaces, consequência da menor tensão interfacial do sistema (Figura 19).

Para a linha L.2, mais rica em água, os resultados de condutividade são apresentados na Figura 20b. Nas microemulsões com etanol, observa-se que a condutividade elétrica diminui à medida que a fração de água aumenta, indicando a manutenção do comportamento anti-percolativo característico das microemulsões do tipo A/O (TESTARD; ZEMB, 2000). Contudo, comparando com os dados da linha L.1 para o mesmo álcool, é possível notar que a queda na condutividade com a quantidade de água é menos acentuada. É possível propor que, para as microemulsões da linha L.2, a rede de gotículas de água seja mais extensa, devido à maior proporção de fase aquosa para fase oleosa no meio (6 vezes maior do que em L.1). Isso permite que mais água seja acomodada antes que ocorra um rearranjo microestrutural significativo, resultando em uma diminuição mais lenta da condutividade.

Para as microemulsões com butanol, é possível observar um aumento da condutividade elétrica à medida que a fração de água no meio aumenta. Esse comportamento é característico de sistemas que sofrem percolação, nos quais os domínios aquosos se conectam, formando estruturas alongadas intermediárias, que podem resultar na formação de um sistema bicontínuo (FANUN, 2008; NAZAR; KHAN; SHAH, 2009). À medida que a fração de água aumenta, formam-se mais canais aquosos, os quais estão entrelaçados aos canais de óleo em uma estrutura tridimensional (Figura 6), o que permite que o transporte de cargas ocorra mais livremente. Esse comportamento explica o aumento da condutividade observado. A atividade interfacial do butanol e sua maior capacidade de reduzir a tensão interfacial do meio, quando comparado ao etanol (Figura 19), permitem que o sistema acomode mais água sem se desestabilizar. Em vez de formar gotículas de água maiores, o sistema passa por uma transição para a fase bicontínua a fim de minimizar a energia livre interfacial e acomodar uma maior fração de fase aquosa.

Resultados similares, onde a presença de butanol no meio induz a formação de estruturas bicontínuas, foram obtidos por Sripriya e coautores (SRIPRIYA et al., 2007). Nesse estudo, foram investigados sistemas pseudoternários compostos por surfactantes iônicos, álcoois e água em combinação com diversos óleos polares. Foi observado que o uso de butanol resultou na

formação de microemulsões bicontínuas, independente do tipo de óleo utilizado. No entanto, ao substituir o co-surfactante por pentanol, não foi possível obter a estrutura nas mesmas condições de composição, o que sugere que a interação dos óleos polares com o butanol minimiza a tensão interfacial e promove a formação de canais conectados.

A formação de estruturas bicontínuas também foi observada por Chiappisi e colaboradores (CHIAPPISI; NOIREZ; GRADZIELSKI, 2016) ao estudarem o sistema água/palmitato de isopropila/Brij 97:butanol. Nesse caso, esse tipo de estrutura foi obtida à medida que a fração de água no meio aumentou e foi identificada como um estado intermediário na transição entre as microemulsões do tipo A/O e O/A. Os autores também observaram que a rigidez do filme interfacial dependia da proporção de co-surfactante na interface, diminuindo à medida que a proporção de butanol aumentava.

Os resultados apresentados até o momento mostram que, quando a fração de água para óleo é igual a 0,25, a estrutura das microemulsões é independente do tipo de co-surfactante, sendo obtidas apenas microemulsões do tipo A/O ao longo da linha de diluição L.1. É possível propor que isso se deva à baixa fração de água na composição, o que impede a formação de qualquer outro tipo de estrutura se não o de gotas de água dispersas em óleo. Quando a proporção de água para óleo é igual a 1,5, observam-se mudanças na microestrutura dependendo do tipo de álcool presente na composição. Ao longo da linha de diluição L.2, são obtidas microemulsões com estrutura do tipo A/O para as amostras com etanol e do tipo bicontínua para as amostras com butanol.

Para todas as microemulsões do tipo A/O, espera-se que o aumento da concentração de água (fase dispersa) no meio resulte em um pequeno aumento do tamanho das gotas devido ao intumescimento dessas estruturas (KONEVA et al., 2017; ZECH et al., 2010). Esse resultado é confirmado ao observar as curvas de distribuição de tamanho obtidas por DLS, apresentadas para as amostras das linhas L.1 e L.2 nas Figuras 23 e 24, respectivamente.

Figura 23 – Curvas de distribuição de tamanho normalizadas por número para as microemulsões com composição dada pela linha L.1 preparadas com os co-surfactantes: a) etanol e b) 1-butanol.

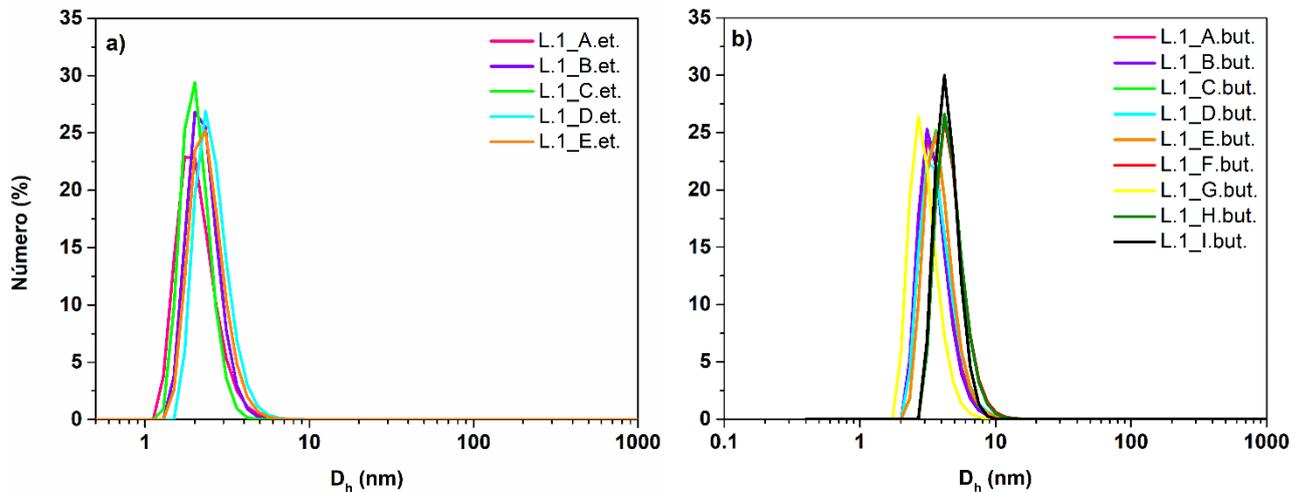
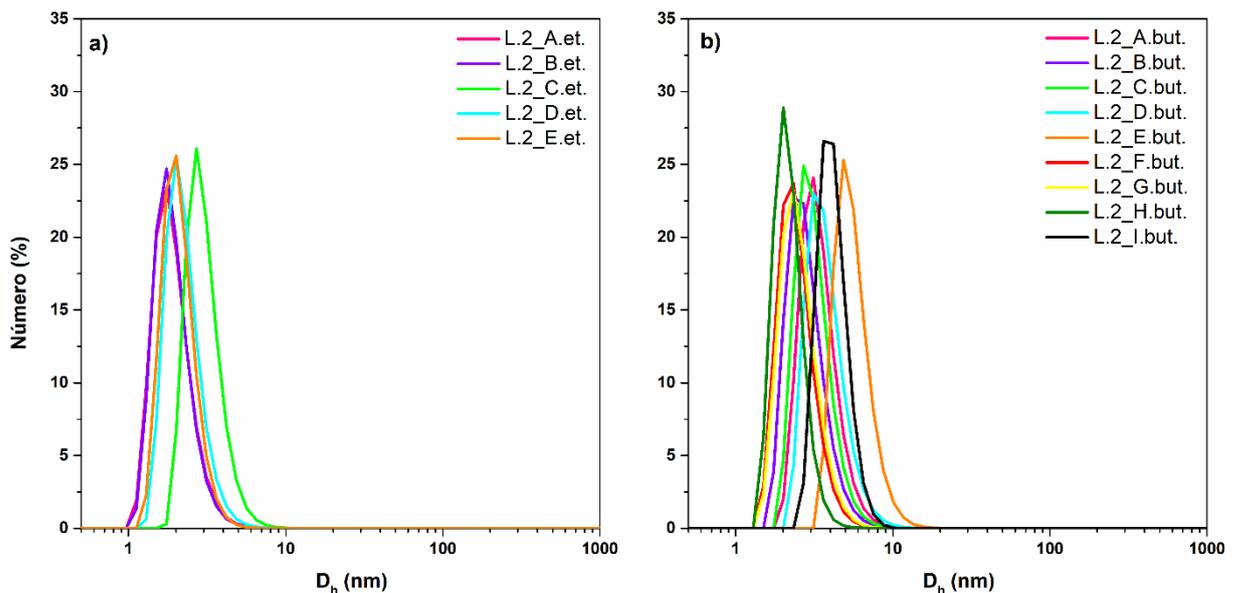


Figura 24 – Curvas de distribuição de tamanho normalizadas por número para as microemulsões com composição dada pela linha L.2 preparadas com os co-surfactantes: a) etanol e b) 1-butanol.

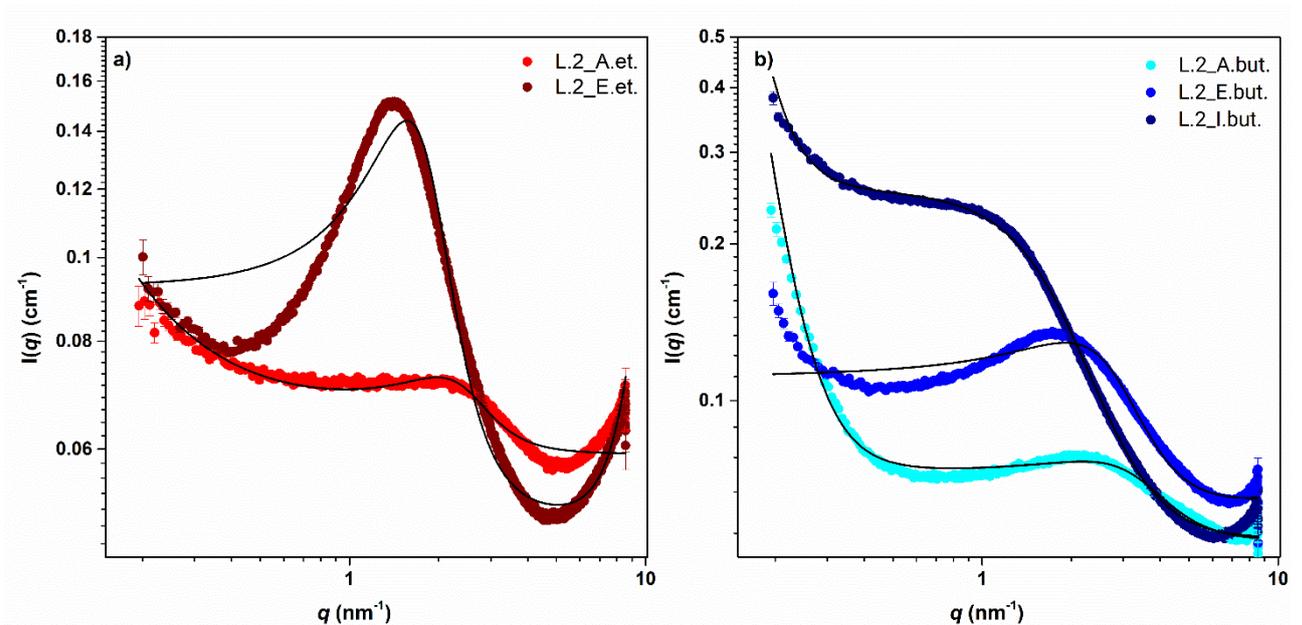


Para as microemulsões ao longo da linha L.1 (Figura 23), o diâmetro hidrodinâmico variou entre 2,0-2,5 nm para as amostras com etanol e entre 2,0-4,0 nm para as amostras com butanol, aumentando à medida que a fração de água no meio aumenta. Comportamento semelhante foi observado para o tamanho de gota das microemulsões com etanol obtidas ao longo da linha L.2 (Figura 24), que variou entre 2,0-3,0 nm. Ao observar os dados apresentados na Figura 24 para as microemulsões com butanol, nota-se que a variação do tamanho das gotas é um pouco maior, entre 2,0-5,0 nm, o que pode ser relacionado à formação da fase bicontínua.

Para esse tipo de microemulsão, é possível que o modelo usado para tratar os dados de DLS não seja o mais adequado para a determinação do tamanho dos domínios aquosos e oleosos, uma vez que o cálculo do diâmetro hidrodinâmico, com base na equação de Stokes-Einstein (equação 5) assume que a fase dispersa é uma esfera, o que não ocorre para o tipo de microestrutura em questão. Entretanto, é possível ter uma estimativa da tendência gerais de variações nas dimensões da microestrutura com base no uso dessa técnica.

Para obter mais informações sobre os tipos de microestruturas formadas e investigar as variações estruturais decorrentes do uso de diferentes co-surfactantes, foram realizadas medidas de SAXS para as microemulsões da linha L.2, uma vez que, para essa linha de diluição, mudanças mais significativas no arranjo dos sistemas foram observadas, como discutido acima. Apenas algumas amostras de cada tipo de co-surfactante foram investigadas para identificar variações estruturais decorrentes das mudanças na composição do sistema. As curvas de SAXS obtidas para as microemulsões com etanol e butanol são exibidas na Figura 25.

Figura 25 – Curvas de SAXS obtidas a 25°C para microemulsões com composição dada pela linha L.2 preparadas com os co-surfactantes: a) etanol e b) 1-butanol. As linhas em preto correspondem a descrição teórica das curvas, que foi realizada utilizando o modelo de Teubner-Strey combinado a uma lei de potência.



Observando as curvas de SAXS apresentadas na Figura 25, é possível notar que, para todas as microemulsões analisadas, há a presença de um pico largo na região de $1,5\text{-}3,0 \text{ nm}^{-1}$. À medida que a fração de água no meio aumenta (indo de 1% para 5% na Figura 25a e de 1%

para 5 e 9% na Figura 25b), o máximo desse pico de espalhamento se torna mais intenso, embora permaneça largo, e é deslocado para faixas de q menores. Essa tendência é observada para todas as microemulsões analisadas. Comportamento similar ao exibido pelas amostras é observado em sistemas flexíveis com estrutura bicontínua, nos quais o pico de correlação indica a ordem relativa dos domínios de óleo e água que formam a rede interconectada.

A descrição desses sistemas é geralmente dada pelo modelo de Teubner-Strey (equação 8). Nesse sentido, as curvas de SAXS obtidas foram descritas utilizando esse modelo, que ajusta o pico largo observado, combinado a uma lei de potência aditiva com expoente p , adequada para descrever os resultados nas regiões de baixo q (equação 12) (MATTHEWS; NARAYANAN, 2022b). A partir desse ajuste, é possível obter o comprimento de correlação ζ , a periodicidade dos domínios d e o expoente p da lei de potência. Esses dados são apresentados na Tabela 2 para as microemulsões investigadas.

Tabela 2 – Periodicidade dos domínios (d), comprimento de correlação (ζ) e expoente (p) da lei de potência para algumas microemulsões selecionadas em função da fração de água no meio ($\phi_{\text{Água}}$). A incerteza associada a cada um dos parâmetros também é apresentado. Os dados foram obtidos a partir da aplicação do modelo de Teubner-Strey, combinado à uma lei de potência, às curvas de SAXS.

	$\phi_{\text{Água}}$ (%)	d (nm)	ζ (nm)	p
L.2_A.Et.	2,0	$2,761 \pm 0,003$	$0,926 \pm 0,002$	$1,65 \pm 0,001$
L.2_E.Et.	10,0	$3,710 \pm 0,001$	$1,528 \pm 0,001$	$-7,06 \pm 0,001$
L.2_A.But.	2,0	$2,127 \pm 0,001$	$0,503 \pm 0,001$	$4,72 \pm 0,001$
L.2_E.But.	10,0	$2,603 \pm 0,001$	$0,657 \pm 0,001$	$-0,23 \pm 0,001$
L.2_I.But.	18,0	$5,061 \pm 0,004$	$0,657 \pm 0,001$	$5,31 \pm 0,001$

Como pode ser observado na Figura 25, o modelo proposto se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais, o que permite que os parâmetros extraídos possam ser considerados para interpretar o comportamento do sistema. Com base nos dados exibidos na Tabela 2, nota-se que, para ambos os co-surfactantes utilizados (etanol ou butanol), ocorre um pequeno aumento nos valores da periodicidade à medida que a fração de água no meio aumenta. Nas microemulsões com etanol, a variação é de aproximadamente 1,0 nm quando a concentração de água aumenta em 8%. Além disso, essa mudança na composição resulta em um pequeno aumento no comprimento de correlação do sistema, de cerca de 0,6 nm. Já para as microemulsões com butanol, a variação na periodicidade é menor, de cerca de 0,5 nm, quando a fração de água aumenta de 2,0% para 10,0%. Por outro lado, ao aumentar a concentração de água de 10,0% para 18,0%, a variação na periodicidade é maior, atingindo 2,5 nm.

O modelo proposto por Teubner e Strey (TEUBNER; STREY, 1987) assume que os domínios de óleo e água estão separados por uma interface bem definida e que existe uma diferença considerável no contraste de cada fase separada pela mesma. Neste modelo, a periodicidade dos domínios d e o comprimento de correlação ξ são determinados com base na posição e na largura do pico de espalhamento, respectivamente. A periodicidade é uma medida das flutuações de densidade na estrutura da microemulsão e está relacionada às distâncias características entre as interfaces dos domínios de água e óleo. Em termos físicos, este parâmetro indica a distância de repetição quase periódica entre as regiões hidrofílicas e hidrofóbicas que constituem a microemulsão (FERREIRA; WESTFAHL; LOH, 2019; ROJAS et al., 2013). Por sua vez, o comprimento de correlação pode ser entendido como uma medida da dispersão de d (SCHUBERT; STREY, 1991).

O aumento nos valores de d , observado para ambos os co-surfactantes investigados, pode ser relacionado à expansão dos domínios aquosos devido ao intumescimento com água. No caso dos sistemas com estruturas bicontínuas, considera-se que os canais aquosos se tornam mais extensos ou, até mesmo, mais espessos. Um comportamento semelhante foi relatado por Rojas e coautores (ROJAS et al., 2013) no estudo de microemulsões do tipo líquido iônico em óleo (LI/O), onde o líquido iônico agia como a fase polar, formando sistemas semelhantes às microemulsões do tipo A/O. No sistema investigado, o deslocamento do pico de espalhamento para regiões de menor q e o aumento nos valores de d e ξ observados foram relacionados ao aumento do tamanho das gotas de líquido iônico dispersas em tolueno (fase oleosa).

A diferença observada dos valores de d (Tabela 2) para microemulsões com mesma composição, em termo de proporção dos componentes, e diferentes tipos de co-surfactantes pode ser entendida com base na partição dos álcoois. Os maiores valores de d para o etanol indicam que a maior parte do álcool adicionado se distribui para a fase aquosa, intumescendo-a. Isso aumenta a periodicidade e, conseqüentemente, o comprimento de correlação nas microemulsões. Por outro lado, o butanol permanece predominantemente na interface, contribuindo pouco para o intumescimento dos canais aquosos. Cabe ressaltar que a quantidade de álcool nas microemulsões é relativamente alta (cerca de 48,35% para as amostras com composição dada pelo ponto L.2_A, por exemplo), o que faz com que a localização preferencial do etanol e butanol impactem na espessura e/ou comprimento dos canais aquosos que formam as microemulsões.

Ainda é importante destacar que, para as microemulsões com butanol, as variações observadas na periodicidade não são acompanhadas por variações significativas no comprimento de correlação do sistema, não havendo nenhum tipo de variação no valor de ξ

quando a quantidade de água aumenta de 10 para 18%. Tal comportamento indica que a natureza das flutuações de densidade e a escala de correlação dessas flutuações não são alteradas.

Na Tabela 2, também é possível observar os valores do expoente p obtidos para a lei de potência. Nas amostras L.2_E, que possuem a mesma proporção de constituintes e co-surfactantes distintos, o expoente p assume valores negativos. Esses valores negativos indicam que a intensidade de espalhamento aumenta com o aumento do vetor q . Entretanto, tal resultado não tem significado físico, uma vez que a lei de potência descreve o decaimento da intensidade com o aumento de q . É possível propor que esse comportamento decorre da faixa de q utilizada nos experimentos, a qual não é adequada para descrever as estruturas formadas nessa composição. Matthews e Narayanan (MATTHEWS; NARAYANAN, 2022a) também obtiveram valores de p negativos ao aplicarem o modelo de Teubner-Strey combinado com uma lei de potência às curvas de SAXS do sistema dodecilsulfato de sódio:octanol/salmoura/decano. Segundo os autores, a presença de estruturas maiores, que não podem ser visualizadas na faixa de q escolhida, contribuiu para o resultado obtido.

O valor de p positivo obtido para as microemulsões com etanol está relacionado em uma série de trabalhos (AMIRKHANI et al., 2014; BEHZADI; SHARIFI, 2014; MATTHEWS; NARAYANAN, 2022) à presença de estruturas cilíndricas interconectadas. Este dado corrobora a hipótese levantada anteriormente com base nos dados de condutividade, onde o comportamento anti-percolativo do sistema indicou a presença de domínios de água estendidos formando estruturas lineares e/ou ramificadas, as quais vão se desfazendo à medida que a fração de água no meio aumenta. O valor do expoente encontrado para as microemulsões com etanol também indica que a monocamada que separa as fases aquosa e oleosa é pouco definida. Isso se deve à similaridade estrutural entre o surfactante e o óleo utilizados na formulação (Figura 11), o que reduz o contraste entre essas partes da estrutura.

Para as amostras com etanol, esse comportamento é coerente, uma vez que este álcool se concentra preferencialmente na fase aquosa e não atua fortemente na interface. No caso das microemulsões com butanol, são obtidos valores de p maiores, entre 4 e 5, o que indica a presença de uma interface mais bem definida entre os domínios aquoso e oleoso. Para esses sistemas, a estrutura das microemulsões é tal que as fases são distintas e separadas de forma nítida. Isso é consistente com o comportamento do butanol, que atua como co-surfactante particionando preferencialmente para a interface e reduzindo a tensão interfacial (Figura 19). A estrutura bicontínua resultante é mais organizada, com uma interface bem definida entre os domínios (KANG et al., 2017; PRÉVOST; GRADZIELSKI; ZEMB, 2017).

Utilizando os valores de d e ξ obtidos e as equações 17 e 18 (PRÉVOST; GRADZIELSKI; ZEMB, 2017) é possível calcular, respectivamente, o módulo de flexão da monocamada de surfactante κ e o fator anfífilo do sistema f_a .

$$\frac{\kappa}{k_B T} = \frac{10\sqrt{3}\pi}{64} \frac{\xi}{d} \quad (17)$$

$$f_a = \frac{\left(\frac{2\pi}{d}\right)^2 - \frac{1}{\xi^2}}{\left(\frac{2\pi}{d}\right)^2 + \frac{1}{\xi^2}} \quad (18)$$

onde k_B é a constante de Boltzman e T é a temperatura absoluta do sistema. Os resultados obtidos para cada amostra foram apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Módulo de flexão da interface (κ) e fator anfífilo (f_a) para algumas microemulsões selecionadas em função da fração de água no meio ($\phi_{Água}$). Os dados foram calculados utilizando os dados de periodicidade d e comprimento de correlação ξ obtidos anteriormente.

	$\phi_{Água}$ (%)	$\kappa/k_B T$	f_a
L.2_A.Et.	2,0	0,161	0,632
L.2_E.Et.	10,0	0,208	0,740
L.2_A.But.	2,0	0,113	0,376
L.2_E.But.	10,0	0,121	0,431
L.2_I.But.	18,0	0,062	-0,201

Como apresentado na seção de introdução, o módulo de flexão da monocamada de surfactante κ descreve a rigidez da monocamada interfacial. Os valores de κ são uma medida da energia necessária para que o sistema se desvie de sua curvatura espontânea, sendo comumente expresso em relação a $k_B T$ (DUFRÊCHE; ZEMB, 2020). Valores de $\kappa \leq k_B T$ indicam sistemas onde a monocamada interfacial é flexível; para valores de $\kappa > k_B T$, o filme interfacial é considerado rígido (OEHLER et al., 2023). Os dados apresentados na Tabela 3 indicam que a monocamada de surfactante:co-surfactante das microemulsões obtidas podem ser classificadas como flexíveis, tendo sido obtidos valores de $\kappa < k_B T$ para todos os sistemas estudados.

Também observa-se que o módulo de flexão foi menor para os sistemas obtidos com butanol, o que pode estar relacionado à distribuição das moléculas desse álcool na interface, contribuindo para a maior flexibilidade da monocamada de surfactante. Valores de κ próximos aos relatados aqui foram encontrados por Matthews e Narayanan (MATTHEWS; NARAYANAN, 2022b) para o sistema dodecilsulfato de sódio:octanol/salmoura/decano.

Nesse trabalho, os autores relatam a obtenção de microemulsões bicontínuas flexíveis, cujo módulo de flexão é igual a $0,2k_B T$.

O fator anfifílico f_a é definido como a medida da capacidade do surfactante de estruturar uma microemulsão. A rigor, esse parâmetro não é uma propriedade apenas do surfactante, dependendo também do comportamento do mesmo em contato com os outros constituintes do sistema e das condições do meio (ex: natureza do óleo, tipo de co-surfactante e temperatura) (LEITÃO; TELO DA GAMA; STREY, 1998). O fator anfifílico é um parâmetro adimensional que varia entre 1 e -1 e permite classificar as microemulsões de acordo com seu grau de organização. Por definição, este fator é igual a -1 para sistemas altamente estruturados, os quais exibem ordenamento a curto e longo alcance, como os cristais líquidos. Nesse tipo de sistema os picos de correlação observados nas curvas de SAXS são bem intensos e definidos.

Para sistemas totalmente desorganizados, onde não existe ordenamento periódico entre os domínios, f_a é igual a 1 e o pico de espalhamento desaparece completamente, sendo observado o decaimento monotônico da função de correlação (GRADZIELSKI et al., 2021; SCHUBERT; STREY, 1991). Valores intermediários de f_a entre -0,9 e -0,7 indicam microemulsões bicontínuas altamente estruturadas, que se formam devido as distorções da estrutura lamelar ideal e a consequente perda de ordenamento de longo alcance. Nessas microemulsões a organização local do sistema é mantida (FERREIRA; WESTFAHL; LOH, 2019; KOGAN et al., 2009). Valores de f_a entre -0,7 e 0,0 indicam a formação de microemulsões bicontínuas menos organizadas, de modo que quanto menos negativo o valor de f_a , menor será a organização do sistema. Quando f_a assume valores positivos ($0,0 \leq f_a \leq 1,0$) tem-se que o pico de correlação quase que completamente desaparece.

Com base nos dados apresentados na Tabela 3 tem-se que, com exceção do sistema L.2_I.But, todas as microemulsões obtidas exibem valores de f_a positivos, o que indica a formação de sistemas pouco organizados. Observa-se que o fator anfifílico se torna maior a medida que a fração de água no meio aumenta de 2,0% para 10,0%, o que ocorre para ambos os co-surfactantes investigados, e que valores de f_a mais positivos são obtidos para as amostras com etanol, em comparação as amostras com butanol na mesma composição. Essa tendência não é mantida quando a quantidade de água passa de 10,0% para 18,0% nas microemulsões com butanol, onde a mudança de composição resulta na obtenção de um sistema com valor de f_a negativo, indicando o aumento da organização do mesmo.

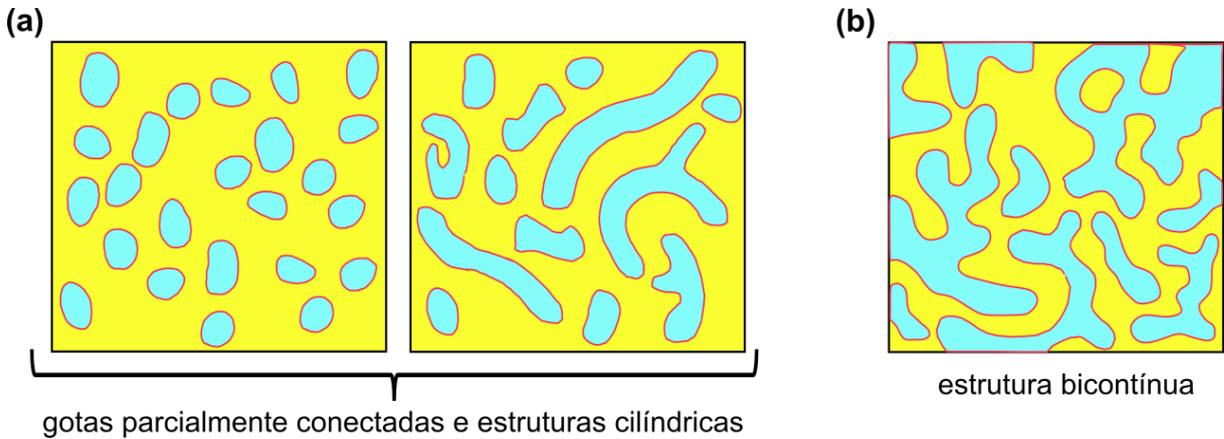
Considerando os resultados de condutividade e de DLS apresentados anteriormente é possível propor uma explicação para os valores de f_a observados. Como já discutido, as microemulsões com etanol tem estrutura do tipo A/O e o aumento da quantidade de água resulta

na formação de gotas maiores e em maior número. No caso das microemulsões com butanol, o sistema possui domínios aquosos parcialmente conectados, onde o acréscimo de água contribui para o aumento da conexão entre esses domínios e formação de uma estrutura bicontínua. As microemulsões obtidas se encontram no limite de percolação para ambos os co-surfactantes investigados, existindo descontinuidades em sua estrutura. A presença de tais descontinuidades explica o menor ordenamento do sistema e os valores de f_a positivos obtidos. Para as microemulsões com butanol, é possível propor que o aumento da fração aquosa para 18% implica na formação de canais de água conectados ao longo de toda a estrutura, formando um sistema completamente bicontínuo. Nesse caso o sistema está mais organizado, uma vez que a monocamada interfacial se estende por toda estrutura, e, como consequência, f_a é negativo.

Espera-se que valores positivos de f_a sejam obtidos apenas quando o pico de correlação é muito pequeno e quase desaparece por completo. Entretanto, esse comportamento não é observado para as amostras aqui discutidas (Figura 25). Schubert e Strey (SCHUBERT; STREY, 1991) também relataram a observação de fatores anfílicos positivos para sistemas nos quais o pico de correlação ainda é aparente. Segundo os autores a presença do pico de correlação em valores de $q \neq 0$ indica que no sistema formado existe separação local entre os domínios de água e óleo por um filme interfacial, e que apesar do alto nível de desordem observada esses sistemas são, de fato microemulsões, não devendo ser considerados como soluções ou líquidos molecularmente dispersos.

Aqui é importante destacar que apesar dos ajustes das curvas de SAXS ao modelo proposto serem razoáveis, desvios são observados, especialmente para as microemulsões com etanol (Figura 25a). Tais desvios podem ser compreendidos quando se considera que o modelo de Teubner-Strey (TEUBNER; STREY, 1987) foi proposto para microemulsões bicontínuas equilibradas em termos de composição, ou seja, onde as frações de água e óleo são iguais. As amostras analisadas no presente trabalho possuem proporção de fase aquosa para oleosa igual a 1,5 e exibem descontinuidades em sua estrutura, sendo essas descontinuidades mais acentuadas nas microemulsões com etanol (microestrutura do tipo A/O). Para esse tipo de sistema, próximo ao limite de percolação onde gotas muito próximas interagem umas com as outras, favorecendo a formação de estruturas cilíndricas e/ou canais parcialmente conectados, a aplicação do modelo de Teubner-Strey traz resultados razoáveis, porém não tão bons quando comparados aos obtidos para estruturas completamente bicontínuas. Na Figura 26 é possível observar a diferença entre o tipo de microestrutura proposta para os sistemas aqui estudados e uma estrutura bicontínua.

Figura 26 – Representação da (a) microestrutura de sistemas do tipo A/O próximos ao limite de percolação e (b) estrutura de uma microemulsão bicontínua. As cores azul, amarelo e rosa indicam, respectivamente, os domínios de água, óleo e a monocamada de surfactante.



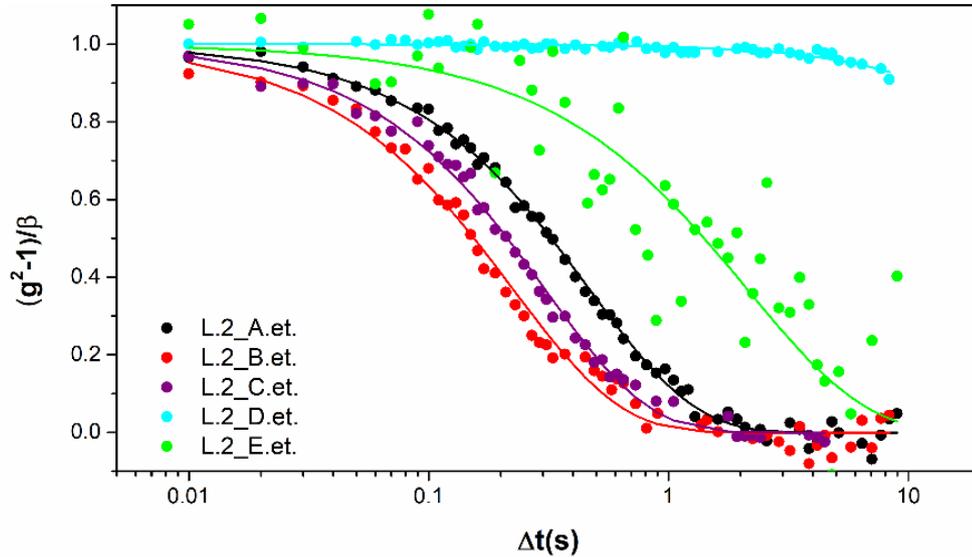
Fonte: Autoria própria.

Estudos anteriores também reportaram o uso desse modelo para ajustar curvas de SAXS para microemulsões com microestrutura parcialmente, mas não completamente, conectadas. Nagao e colaboradores (NAGAO et al., 2001), por exemplo, estudaram a influência da pressão e da temperatura no comportamento de fases do sistema dioctil sulfosuccinato de sódio/água/n-decano e descrevem o uso do modelo de Teubner-Trey para microemulsões do tipo A/O e bicontínuas. Esse modelo também foi usado por Kang e coautores (KANG et al., 2017) para descrever os resultados obtidos para microemulsões A/O em misturas de um líquido iônico, água, octano e octanol.

Além disso, o modelo de Teubner-Strey prevê a existência de interfaces bem definidas, com grandes flutuações de densidade para os diferentes domínios que compõem o sistema. Devido a similaridade estrutural do surfactante e do óleo utilizados na formulação, é possível propor que existe baixa diferença de contraste entre a monocamada interfacial e a fase oleosa, resultando em uma interface difusa entre os domínios, o que pode acarretar em desvios no ajuste proposto (PREVOST et al., 2016; ZECH et al., 2009). Essa questão é mais evidente nas microemulsões com etanol, como apontado pelo valor de p obtido para esse sistema, uma vez que este álcool particiona preferencialmente para a fase aquosa, não atuando na interface.

Com o objetivo de investigar a dinâmica das microemulsões, de modo a, especificamente, obter informações sobre a movimentação e interação das gotículas que compõem esses sistemas, foram realizadas medidas de XPCS para as amostras com composição dada pela linha L.2. As curvas de correlação obtidas para as microemulsões com etanol são exibidas na Figura 27.

Figura 27 – Funções de autocorrelação de intensidade vs tempo de relaxação para as microemulsões com etanol em $q = 5,999 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ (25 °C). As linhas contínuas correspondem ao ajuste dos dados experimentais utilizando a equação de Kohlrausch –Williams –Watts (KWW).



Observa-se na Figura 27 um decaimento gradual das funções de autocorrelação de intensidade com o tempo para as amostras L.2_A, L.2_B e L.2_C. Já para a microemulsão L.2_D, esse decaimento não é observado, não existindo variações significativas nos valores do fator de estrutura dinâmica do sistema $g_l(q,t)$ dentro da janela de tempo estudada. Por outro lado, os dados da microemulsão da composição L.2_E estão dispersos, exibindo um padrão mais parecido com o das três primeiras microemulsões, porém mais difuso. Com base no comportamento dos dados para essas amostras, é possível ajustar as funções de autocorrelação a uma exponencial esticada para obter o tempo de relaxamento do sistema. Isso foi feito usando a equação de Kohlrausch–Williams–Watts (KWW) (equação 15). Os resultados desse ajuste podem ser visualizados na Figura 27, enquanto os valores obtidos estão resumidos na Tabela 4.

Tabela 4 – Tempo de relaxação (τ) e o parâmetro de estiramento (α) da equação de Kohlrausch –Williams –Watts calculados para as microemulsões com etanol que apresentam decaimento em $q = 5,999 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$.

	$\phi_{\text{Água}} (\%)$	α	$\tau (\text{s})$
L.2_A.et.	2,0	0,990	0,944
L.2_B.et.	4,0	0,968	0,461
L.2_C.et.	6,0	1,009	0,608

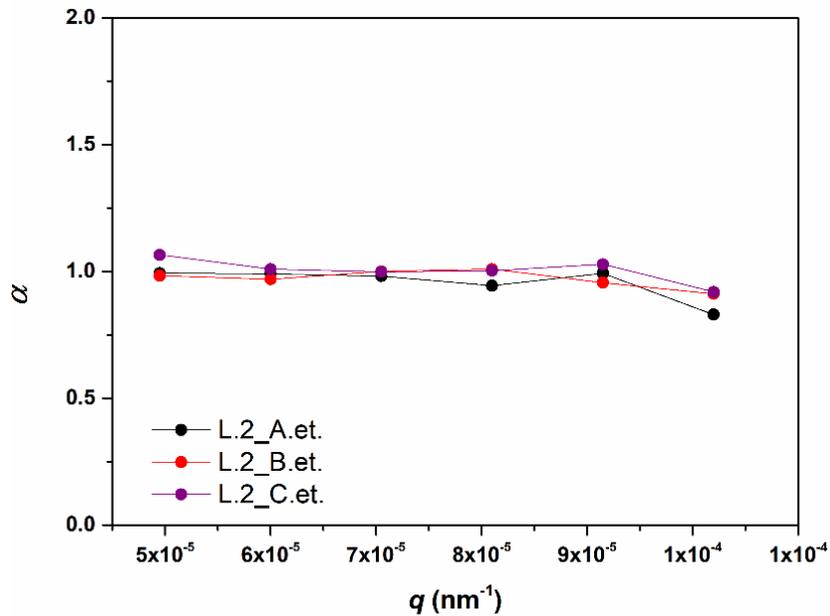
A equação de KWW descreve bem o comportamento das microemulsões L.2_A, L.2_B e L.2_C, indicando que os processos de relaxação que ocorrem nesses sistemas estão dentro da

faixa de tempo estudada (10 s). Para esses casos, observa-se um decaimento completo da função de autocorrelação (Figura 27), permitindo a determinação do tempo de relaxação τ e do parâmetro de estiramento α através da equação de KWW. Com base nos dados exibidos na Tabela 2, observa-se que o tempo de relaxação das microemulsões diminui aproximadamente duas vezes quando a fração de água aumenta de 2,0% para 4,0% (L.2_A \rightarrow L.2_B). Além disso, uma redução de aproximadamente 35% no tempo de relaxação é observada quando a fração de água aumenta de 2,0% para 6,0% (L.2_A \rightarrow L.2_C). O modelo proposto não se ajusta adequadamente aos dados das amostras L.2_D. e L.2_E., sugerindo que a escala de tempo utilizada não é adequada para descrever os processos internos dinâmicos que ocorrem nesses sistemas.

Com base nos resultados de DLS e SAXS, foi possível inferir que o incremento na fração de água (L.2_D. = 8% e L.2_E. = 10%) contribui para um intumescimento dos canais aquosos, seguido da formação de estruturas maiores. O valor negativo do expoente p da lei de potência, observado para a amostra L.2_E., também corrobora essa hipótese, tendo sido relacionado em trabalhos anteriores (MATTHEWS; NARAYANAN, 2022b) à formação de estruturas maiores. É possível propor que a relaxação ocorre em intervalos de tempo maiores que os investigados neste estudo. A formação de agregados maiores ou a reorganização do sistema em outras configurações, não previstas nos dados até então apresentados, podem introduzir múltiplos processos de relaxação com diferentes escalas de tempo, dificultando o ajuste com a equação de KWW, que assume um único processo de relaxação esticada (MATTHEWS; NARAYANAN, 2022b; PAL et al., 2018).

Para as microemulsões L.2_A, L.2_B e L.2_C. foram obtidos valores do parâmetro de estiramento α de aproximadamente 1. Processo de relaxação monoexponenciais, como os observados para essas amostras (Figura 27), sugerem que todos os processos dinâmicos no sistema relaxam com a mesma taxa. Este comportamento é observado em sistemas homogêneos, em termos de suas propriedades dinâmicas, onde existe um único mecanismo de relaxação dominante. Nesses casos a variação do parâmetro α em função do vetor de espalhamento q gira em torno em torno de 1, como observado para as microemulsões com etanol na Figura 28 (GUO et al., 2009; PAL et al., 2018).

Figura 28 – Variação do parâmetro de estiramento α em função do vetor de espalhamento q para as microemulsões com etanol.

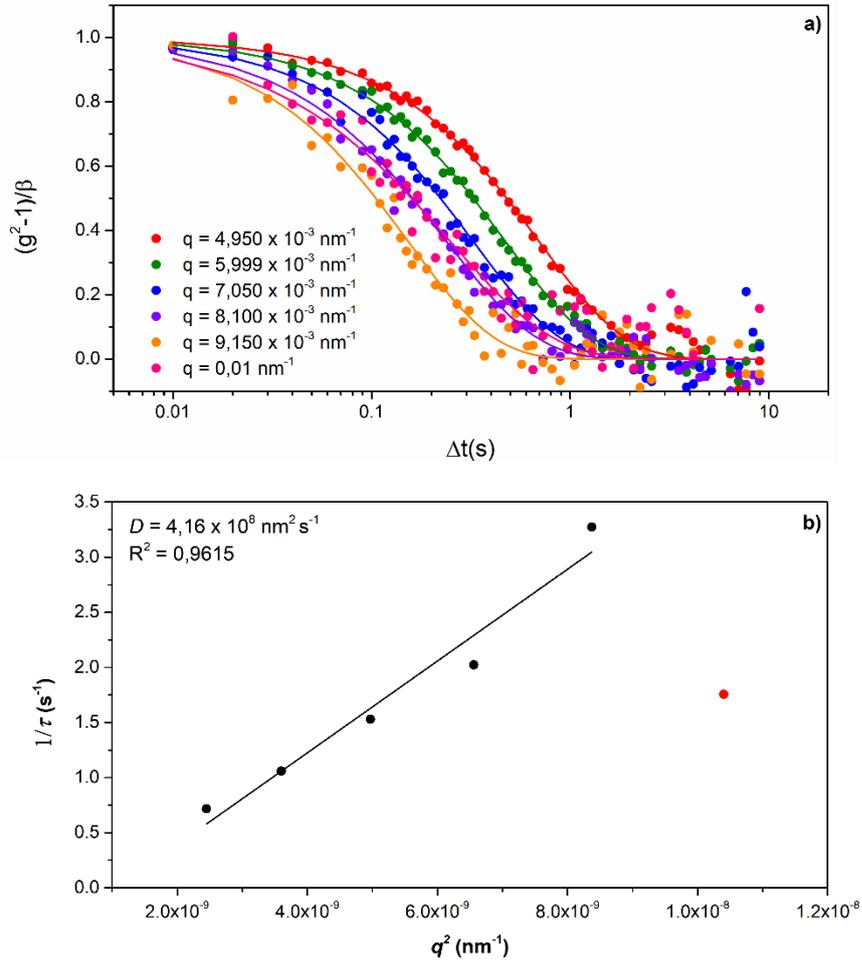


Processos de relaxação monoexponenciais são, em geral, observados em sistemas cujo mecanismo dominante é a difusão livre das partículas devido ao movimento browniano (CZAJKA et al., 2023). No caso das microemulsões com etanol, especificamente, esses processos estão relacionados a difusão das gotículas de água presentes. Em sistemas cujo mecanismo dominante é a difusão, tem-se que o tempo de relaxação τ se relaciona com a constante de difusão D a partir da equação 19 (PAL et al., 2018).

$$\frac{1}{\tau} = Dq^2 \quad (19)$$

Os coeficientes de difusão para as microemulsões analisadas podem ser obtidos ao partir de um gráfico de τ^{-1} em função do quadrado do vetor de espalhamento q . Na Figura 28 são exibidas as curvas de correlação para diferentes valores de q e o gráfico de variação de τ^{-1} em função de q^2 para a microemulsão L.2_A.et. As curvas de correlação em diferentes valores de q para as amostras que não se ajustaram bem a equação de KWW são exibidas na Figura 5A do Apêndice.

Figura 29 – (a) Funções de autocorrelação de intensidade vs tempo de relaxação em diferentes valores de q (25 °C) e (b) variação de τ^{-1} em função de q^2 para a microemulsão de composição L.2_A.et. O ponto marcado em vermelho na figura (b) não foi considerado para o ajuste linear.

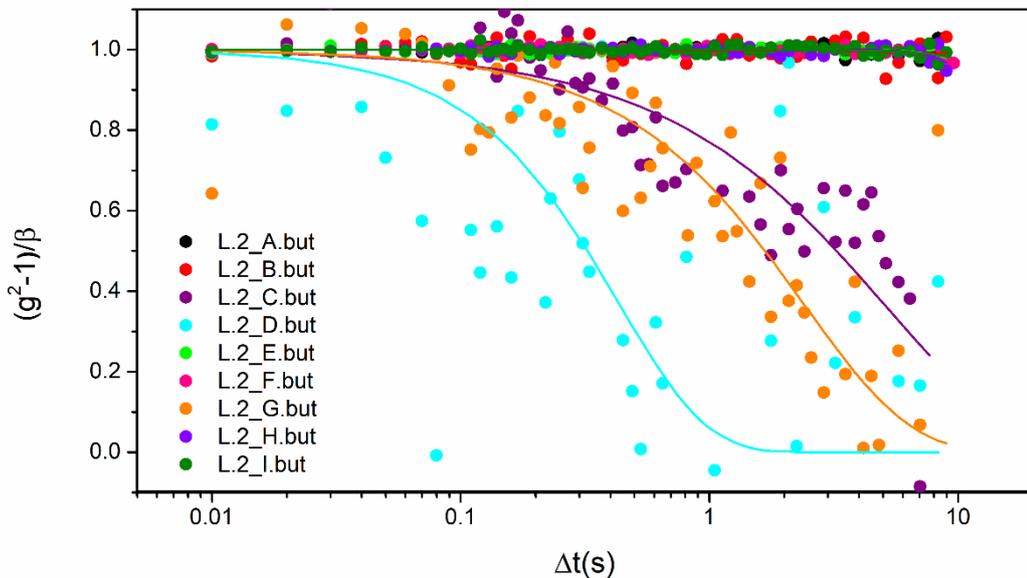


A partir das curvas de correlação exibidas na Figura 29a é possível observar um decaimento monoexponencial em todos os valores de q analisados, onde o tempo de relaxação do sistema diminui à medida que o valor de q aumenta. Ao aplicar um ajuste linear aos dados de τ^{-1} em função de q^2 obtém-se uma boa correlação linear ($R^2 = 0,9615$), o que indica que o mecanismo de relaxação responsável pela dinâmica desse sistema é baseado majoritariamente na difusão das gotas densas (BRINKER; MOCHRIE; BURGHARDT, 2007; JANG et al., 2013). A inclinação da reta corresponde ao valor de D , sendo igual a $4,16 \times 10^8 \text{ nm}^2 \text{ s}^{-1}$ para a amostra L.2_A. Comportamento semelhante é observado para as amostras L.2_B. e L.2_C. (Figuras 6A e 7A do Apêndice), indicando que para esses sistemas o mesmo mecanismo de relaxação é responsável pela dinâmica observada. O aumento da fração de água nas microemulsões de etanol levou a uma diminuição linear dos valores de D (ver Figura 8A do Apêndice). Observou-se uma redução de cerca de 38% no coeficiente de difusão quando a

fração de água foi elevada de 2,0% para 6,0%. Esse comportamento pode indicar a formação de agregados maiores devido ao intumescimento dos domínios aquosos, conforme sugerido pelos dados obtidos por DLS e SAXS, os quais se difundem mais lentamente.

A dinâmicas das microemulsões com butanol na composição dada pela da linha L.2 também foi investigada por XPCS e as curvas de correlação obtidas são exibidas na Figura 30. Para a maioria das microemulsões com butanol estudadas, não são observadas variações significativas nos valores do fator de estrutura dinâmica do sistema $g_I(q,t)$ dentro da janela de tempo estudada. Para as amostras L.2_C., L.2_D. e L.2_G., é possível notar uma tendência de queda ao longo do tempo, entretanto, a alta dispersão dos mesmo não permite que este sejam ajustados adequadamente a equação de KWW. Tal resultado pode ser relacionado ao aumento da conexão entre os domínios aquosos e a eventual formação de uma estrutura bicontínua, como indicado previamente pelos dados de condutividade e SAXS. Nesse caso, os domínios de água e óleo interconectados podem se movimentar em intervalos de tempo maiores do que o analisado, não sendo possível detectá-los na faixa de tempo estudada.

Figura 30 – Funções de autocorrelação de intensidade vs tempo de relaxação para as microemulsões com butanol em $q = 5,999 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$ (25 °C). As linhas contínuas correspondem ao ajuste dos dados experimentais utilizando a equação de Kohlrausch –Williams –Watts (KWW).



Estudos anteriores também relataram dificuldades ao ajustar os dados experimentais à equação de KWW em sistemas mais complexos. Por exemplo, Matthews e Narayanan (MATTHEWS; NARAYANAN, 2022b), ao investigarem microemulsões formadas por dodecilsulfato de sódio:octanol/salmoura/decano, observaram um comportamento similar ao

observado para suspensões densas. Foram obtidas curvas de correlação com decaimento em duas etapas, as quais foram descritas utilizando um modelo que leva em conta dois tempos de relaxação. Reiser e colaboradores (REISER et al., 2022) também observaram múltiplos processos de relaxação para suspensões de sílica em um sistema com micelas gigantes. A inadequação da equação de KWW para descrever o comportamento de microemulsões próximas ao limite de percolação foi relatada por Feldman e coautores (FELDMAN et al., 1996) ao investigarem a influência da temperatura na dinâmica de microemulsões do tipo A/O compostas por dioctil sulfosuccinato de sódio/ água/ n-decano.

5.3 APLICAÇÃO DAS MICROEMULSÕES OBTIDAS COMO DISPERSANTES DE PETRÓLEO

Com base nos resultados de caracterização apresentados na seção anterior, é possível afirmar que foram obtidas microemulsões baseadas em derivados de cardanol, cuja estrutura depende da composição do sistema, especificamente da proporção relativa de fase aquosa para oleosa e do tipo de co-surfactante.

Ao investigar as composições ao longo da linha de diluição L.2, foram obtidas microemulsões com estruturas distintas para sistemas com a mesma proporção dos constituintes, onde a variação da estrutura depende do co-surfactante utilizado. Microemulsões do tipo A/O foram obtidas nos sistemas com etanol, enquanto estruturas conectadas e bicontínuas foram obtidas nos sistemas com butanol. O efeito dessas diferenças estruturais nas propriedades das microemulsões, especificamente na capacidade de dispersão de petróleo desses sistemas, foi avaliado por ensaios de turbidimetria e utilizando um analisador de dispersões, o LUMiSizer. A performance das microemulsões como dispersante de petróleo foi comparada à das soluções aquosas de 12EO em mesma concentração, sendo a concentração de surfactante nas microemulsões L.2_A., L.2_E. e L.2_I, igual a 48,35% (v/v), 41,75% (v/v) e 35,15% (v/v), respectivamente. O comportamento do sistema na presença dos dispersantes propostos também foi comparado ao comportamento da mistura de petróleo em água na ausência de qualquer tipo de dispersante, indicado nos resultados como branco.

Nos ensaios de turbidimetria foram obtidos dados qualitativos, com base na análise visual das misturas de petróleo em água imediatamente após a agitação e depois de 30 minutos, e dados quantitativos, por meio de medidas da transmitância do sistema por espectroscopia de absorção na região do UV-visível. Esses resultados são apresentados, respectivamente, nas Figuras 31 e 32.

Figura 31 – Fotografias obtidas imediatamente após agitar a mistura de petróleo em água salina e após 30 minutos. Neste experimento foram utilizados como dispersantes: a) nenhum dispersante – branco; b) solução aquosa 35,15% (v/v) de 12EO e c) microemulsão L.2_I.But.

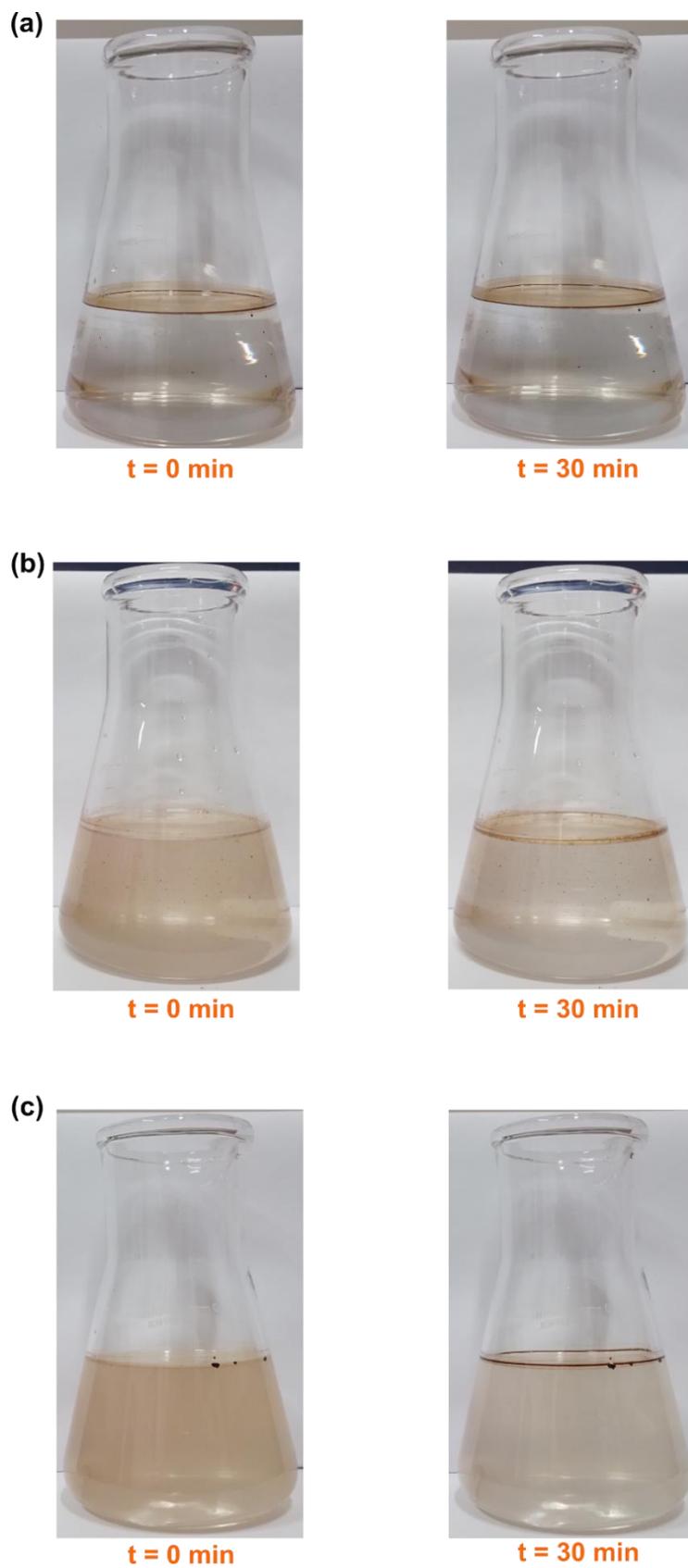
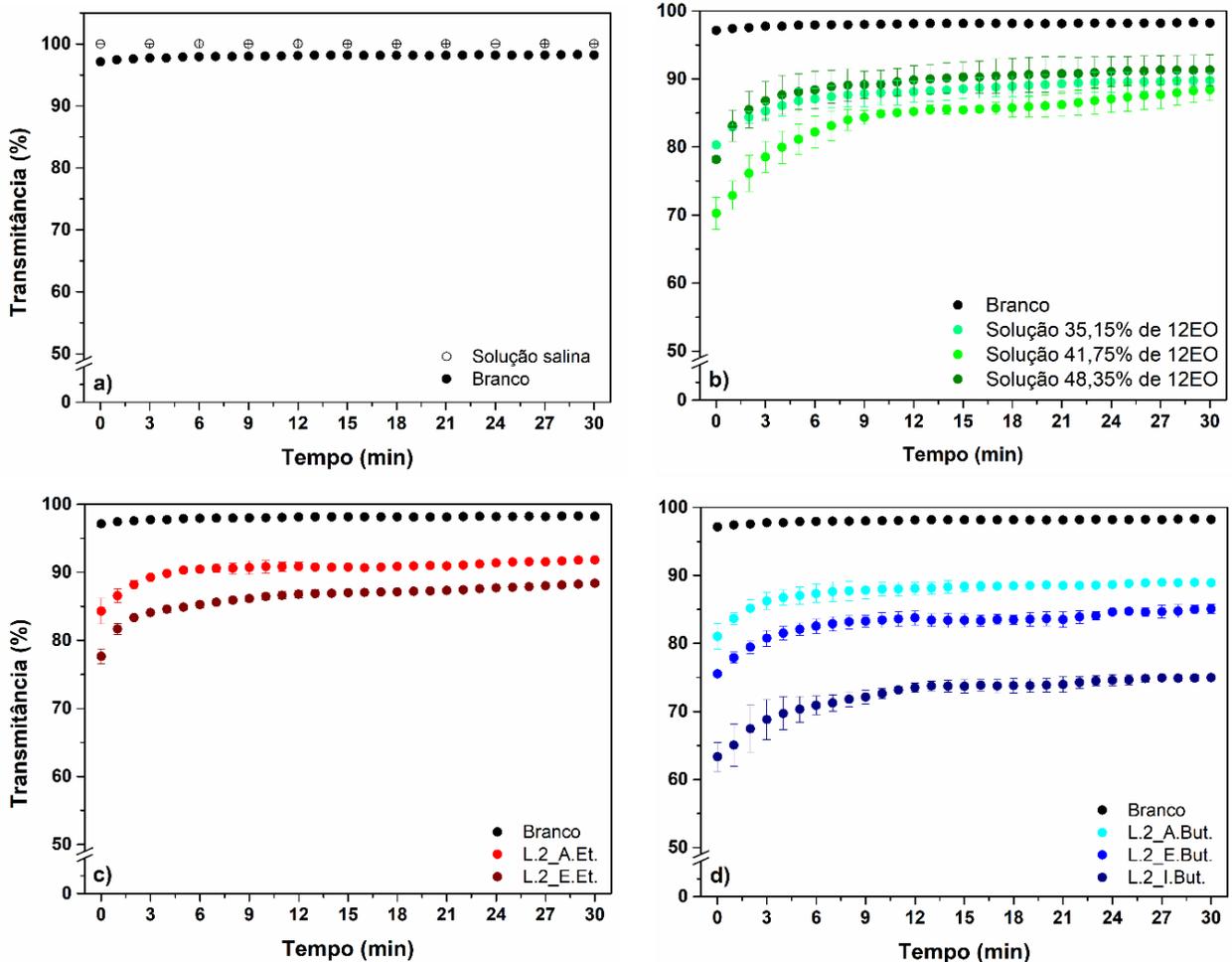


Figura 32 – Variação da transmitância em função do tempo e do tipo de dispersante aplicado para misturas de petróleo em água salina. Neste experimento foram utilizados como dispersantes: a) nenhum dispersante; b) soluções de 12EO; c) microemulsões com etanol e d) microemulsões com butanol. O branco indica a mistura de petróleo em água salina sem adição de nenhum tipo de dispersante. Os resultados são apresentados como média \pm desvio padrão de dois experimentos independentes.



Os resultados dos testes de dispersão mostrados nas Figuras 31 e 32 podem ser entendidos considerando que, para sistemas metaestáveis, variações na transmitância ao longo do tempo estão relacionadas a alterações na distribuição da fase dispersa ao longo da fase contínua, culminando na separação das fases que constituem o sistema (MATUSIAK; GRZĄDKA, 2017). Quando se avalia a dispersão da mistura de petróleo em água na ausência de qualquer tipo de dispersante (Figura 31a), não é possível notar diferença entre a fotografia obtida imediatamente após a agitação do sistema e depois de 30 minutos. Independente do tempo, observa-se uma camada de líquido marrom, o petróleo, sob a superfície da coluna de água, a qual é translúcida. Comparativamente, as fotografias obtidas para a solução de surfactante (Figura 31b) e para a microemulsão com butanol (Figura 31c) em $t=0$ mostram um

sistema marrom e opaco, indicando a dispersão do petróleo ao longo da coluna de água. Estes resultados indicam que na ausência de dispersante ocorre separação de fases imediatamente após o fim da agitação. Os dados de transmitância em função do tempo exibidos na Figura 32a corroboram essa afirmação, onde observa-se que a transmitância é constante em aproximadamente 98% durante todo o tempo avaliado e que esses valores são muito próximos aos observados para a solução salina pura, onde $T=100\%$.

No caso da mistura de petróleo em água, o mecanismo responsável pela separação das fases é a coalescência, seguida da cremação. As gotículas de petróleo, formadas devido à aplicação de energia ao sistema, se fundem rapidamente formando gotas maiores e, devido à diferença de densidade entre as fases e à ação da gravidade, ocorre a separação das fases, com o petróleo indo para a superfície e acumulando-se sobre a fase aquosa, como observado em emulsões convencionais (HOLMBERG et al., 2002). Uma vez que o feixe de radiação atravessa o centro da cubeta, apenas as gotículas de petróleo dispersas contribuem para o valor da transmitância. Na ausência de dispersante, todo o óleo vai para a superfície, o que explica a proximidade dos valores observados entre o branco e a solução salina pura. A rápida separação de fases observada é dirigida pela necessidade de minimizar a área interfacial entre o petróleo e a água, reduzindo a energia livre do sistema (LANGEVIN, 2020).

Na Figura 32, também é possível observar que ao adicionar dispersantes à mistura de petróleo e água, os valores de transmitância obtidos são menores em comparação com o branco, variando entre 65% e 90%, dependendo do tipo de dispersante utilizado. Isso ocorre, pois, ao adicionar uma solução de surfactante, ou formulação contendo surfactante, ao meio, os unímeros do surfactante migram para a interface óleo/água, reduzindo a tensão interfacial e, conseqüentemente, a energia livre interfacial, favorecendo o processo de emulsificação do petróleo em água e conferindo maior estabilidade coloidal ao sistema (LANGEVIN, 2020, 2022). Também é possível notar que todos os sistemas com dispersantes exibem maiores flutuações nos valores de transmitância nos primeiros minutos da análise, com a estabilização desses valores ocorrendo aproximadamente entre 10 e 15 minutos. Esse comportamento indica que as dispersões de petróleo em água são estáveis dentro da janela de tempo analisada.

Os resultados exibidos na Figura 32b mostram que não há diferenças estatisticamente significativas quando as soluções aquosas do surfactante 12EO com 35,15% (v/v) e 48,35% (v/v) são aplicadas como dispersantes. Os valores de transmitância obtidos para esses sistemas variam entre 80%-87%, estabilizando em $T=87\%$ após 10 minutos. Para a solução com 41,75% (v/v) de 12EO observa-se maior variação inicial dos dados, entre 70% e 86% nos primeiros 15

minutos sendo os valores obtidos após esse tempo muito próximos aos observados para as outras duas soluções.

Valores de transmitância de 90% são observados para a microemulsão com etanol L.2_A. sendo maiores que os obtidos para a microemulsão L.2_E. com o mesmo co-surfactante (T=86%). Os valores de transmitância obtidos para as microemulsões com etanol são muito próximos ao das soluções com 48,35% (v/v) e 41,75% (v/v) de 12EO, respectivamente. Isso indica que a aplicação de microemulsões do tipo A/O não aumenta significativamente a estabilidade coloidal das dispersões de petróleo em água, não havendo vantagens no uso dessas microemulsões em comparação as soluções de surfactante.

Para as microemulsões com butanol nas composições L.2_A. e L.2_E. (Figura 32d) são obtidos valores de transmitância um pouco menores que os observados para as microemulsões com etanol na mesma proporção de componentes. Após 10 minutos os valores de transmitância observados são estáveis em aproximadamente 87% e 83% para as amostras com butanol L.2_A. e L.2_E., respectivamente. Diferenças significativas são observada para a microemulsão L.2_I.But., sendo obtido T=73% após 10 minutos. Os dados observados para essa amostra mostram uma redução de 14% da transmitância em relação a solução de surfactante na mesma concentração (35,15% de 12EO) e de 25% em relação ao branco.

É possível propor que o aumento da capacidade de dispersão de petróleo em água observado para a amostra L.2_I.But. se deve às baixíssimas tensões interfaciais do sistema e à solubilização do petróleo nos domínios oleosos que constituem a estrutura dessa microemulsão. Os dados de condutividade e os valores de fator anfifílico calculados a partir das curvas de SAXS para essa amostra corroboram essa hipótese, indicando a formação de uma estrutura bicontínua desordenada nessa composição. As baixas tensões interfaciais e a alta capacidade de solubilização das microemulsões bicontínuas são bem descritas na literatura, sendo esse tipo de sistema extensivamente aplicado em processos de recuperação avançada de petróleo (MAHBOOB et al., 2022). Corcoran e coautores (CORCORAN et al., 2021) também indicam que ao utilizar misturas de lecitina e Tween80 como dispersantes de petróleo, melhores resultados são obtidos para sistemas onde há formação de microemulsões bicontínuas *in situ*.

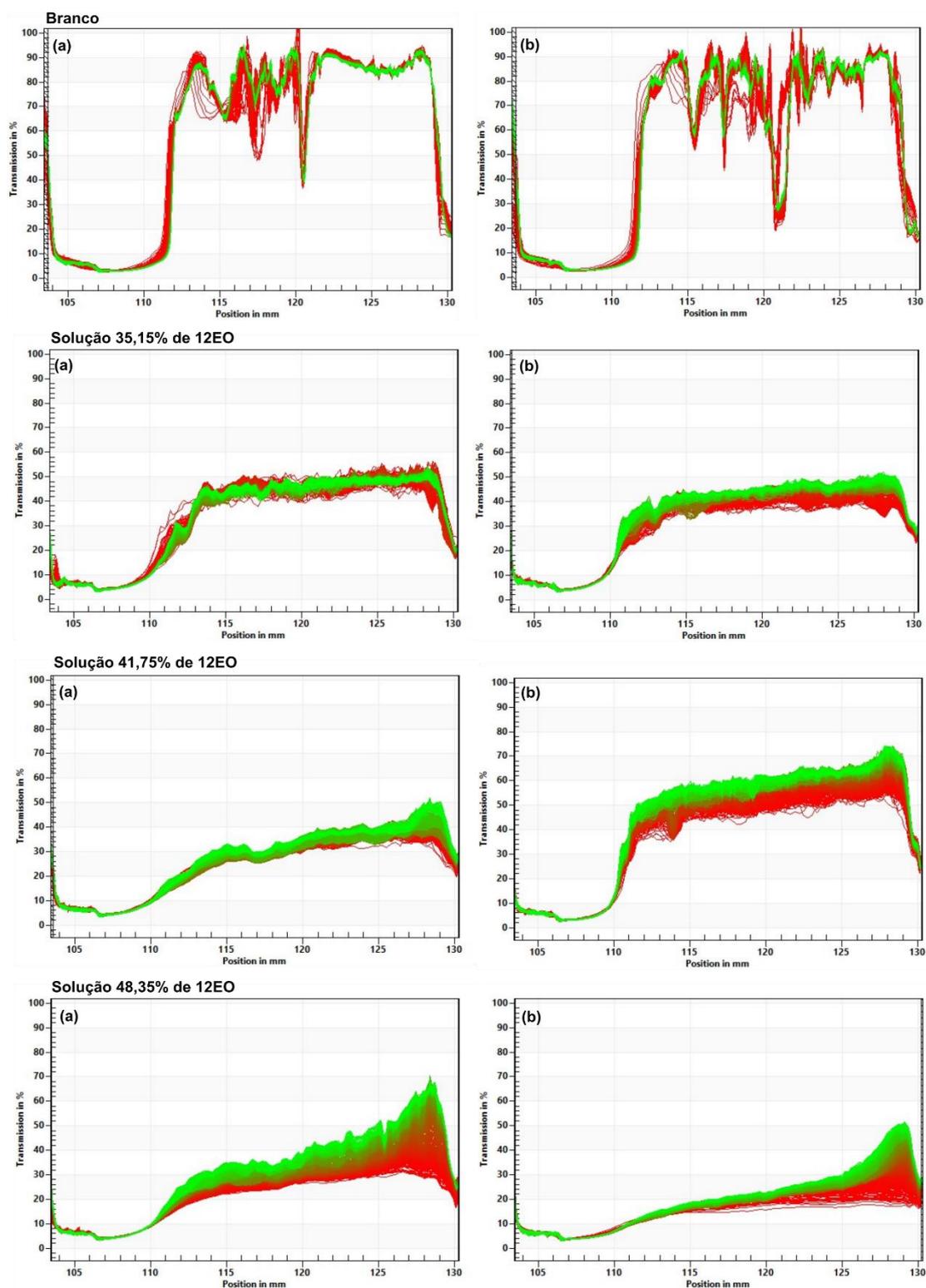
Aqui é importante destacar que os resultados apresentados na Figura 32 são uma boa indicação da eficiência de dispersão das formulações em estudo, sendo comparáveis aos obtidos pelo *Baffled Flask Test* (BFT). O BFT é indicado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (EPA – do inglês *Environmental Protection Agency*) para medidas de eficiência de dispersão de petróleo em água. Fernandes e colaboradores (FERNANDES et al., 2019a) compararam os resultados obtidos através de testes de dispersão de baixa energia,

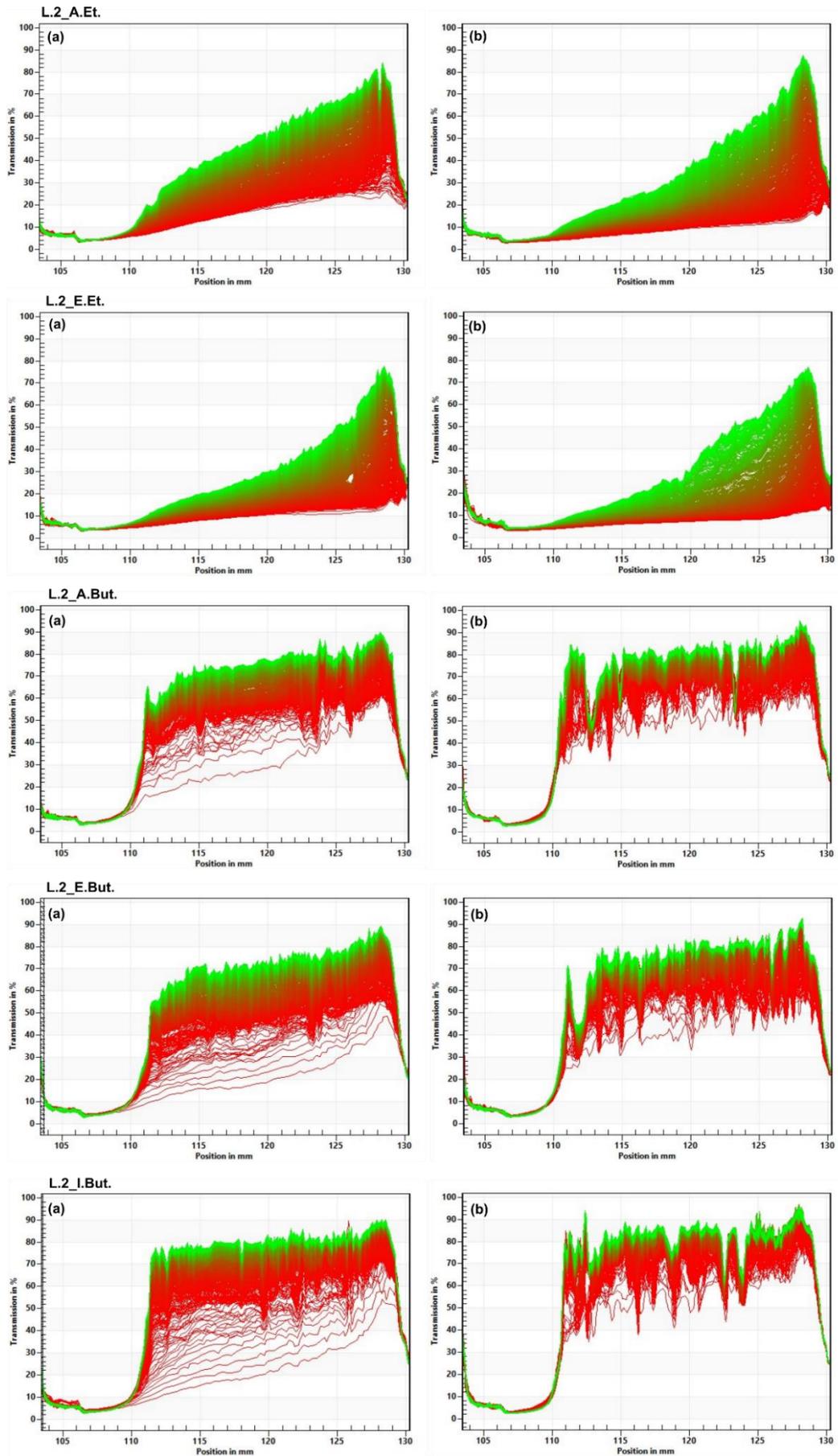
semelhantes ao realizado neste trabalho, com a eficiência de dispersão obtida pelo BFT. Segundo os autores, é possível afirmar que valores mais baixos de transmitância necessariamente indicam dispersantes mais eficientes, devido à menor agitação da amostra utilizada nos testes de baixa energia quando comparada ao BFT.

Uma outra maneira de avaliar a eficiência de dispersão das formulações em estudo é através da medida da transmitância de luz sob centrifugação contínua do sistema. Esse experimento foi realizado utilizando o analisador de dispersões LUMiSizer. Para cada amostra, foram obtidos 1000 perfis de transmitância, inicialmente a cada 5 segundos ao longo de 30 minutos, e posteriormente a cada 15 segundos. Nos perfis de transmitância gerados pelo LUMiSizer a cor das curvas reflete a variação temporal, com as curvas em vermelho indicando os primeiros ciclos de medida e as curvas em verde claro indicando os últimos ciclos. A sobreposição das curvas verdes sobre as vermelhas é um indicativo da estabilidade do sistema, uma vez que os valores de transmitância não variam ao longo do período analisado (TEHRANI-BAGHA, 2016).

Os dados de transmitância em função do tempo e da posição da cubeta, para as medidas realizadas no LUMiSizer à 16°C e 26°C, são mostrados na Figura 33. Esses testes foram conduzidos em temperaturas distintas com o objetivo de verificar se existem variações significativas nos perfis de transmitância decorrentes da mudança desse parâmetro. Os testes foram realizados a 26°C, considerada temperatura ambiente na qual a maioria dos testes de dispersão são realizados, e a 16°C, temperatura próxima da observada na superfície do mar. De modo geral, não foram observadas diferenças significativas nos perfis de transmitância para as diferentes temperaturas avaliadas. Portanto, os resultados serão discutidos em relação aos dados obtidos a 16°C e, quando necessário, serão feitos comentários adicionais sobre as variações observadas a 26°C.

Figura 33 – Perfis de transmitância em função do tempo e da extensão da cubeta para as misturas de petróleo em água contendo diferentes dispersantes nas temperaturas de (a) 16°C e (b) 26°C.





Para todas as amostras exibidas na Figura 33, independente do tipo de dispersante aplicado, observou-se valores de transmitância próximos de zero nas posições 105-110 mm da cubeta, o que indica a presença de uma camada de petróleo sobre a superfície da água devido a separação de fases. Para o branco observa-se, em 112 mm um aumento rápido dos valores de transmitância, de aproximadamente 10% para 90%, indicando que, nessa posição, está a interface que separa a camada de óleo e da fase aquosa. Para essa amostra, nota-se a sobreposição dos perfis verdes sobre os vermelhos ao longo de toda extensão da cubeta, o que indica que os valores de transmitância obtidos para a mistura de petróleo em água, em torno de 90%, se mantem durante todo o tempo de análise.

Os resultados para o branco são semelhantes aos obtidos para a mesma amostra nas medidas de UV-vís e indicam separação das fases por coalescência e cremação com o petróleo se concentrando sobre a superfície da água. Assim como discutido para os resultados obtidos por UV-vís, os altos valores de transmitância se devem a ausência de gotículas de petróleo dispersas ao longo da cubeta. Para essa amostra, são observados pontos em que a transmitância decresce rapidamente e volta a subir, o que pode ser associado a gotículas de petróleo aderidas a parede da cubeta.

Para a solução com 35,15% (v/v) de 12EO, observa-se um aumento gradual da transmitância a partir de 110 mm, com sobreposição das curvas verdes sobre as vermelhas. Os valores de T variam entre 45% e 50% ao longo de toda a extensão da cubeta, indicando a presença de gotas de petróleo dispersas na fase aquosa. Para a solução com 41,75% (v/v) de surfactante, a 16°C, nota-se um aumento gradual da transmitância de 10% para aproximadamente 35% entre 110 mm e 115 mm. Este comportamento sugere que, para essa amostra, a camada de óleo próxima à superfície se desagrega mais lentamente do que nas demais, formando gotas que são dispersas ao longo da coluna de água.

A partir de 115 mm, a transmitância desse sistema se estabiliza entre 35% e 40%. A 26°C, observa-se um comportamento ligeiramente diferente, com um rápido aumento da transmitância em 110 mm. Não há sobreposição das curvas verdes sobre as vermelhas na mesma intensidade que se observa para amostra a 16°C, onde praticamente só se nota os perfis em verde. Nessa temperatura, a transmitância aumenta em aproximadamente 20% entre os primeiros ciclos e os últimos, indicando que ao longo da janela de tempo analisada, a concentração de gotas dispersas diminui causando a clarificação da amostra.

Na solução com 48,35% (v/v) de 12EO, nota-se, em ambas as temperaturas, um aumento na transmitância na região próxima ao fundo da cubeta (entre 125 mm e 130 mm). Esse comportamento reforça a ideia de que o mecanismo responsável pela separação de fases da

mistura de petróleo em água é a cremação, indicando que a fase que se deposita ao fundo da cubeta (a água) permite maior passagem da radiação incidente em comparação à fase que se concentra no topo (o petróleo). Em comparação, menores valores de transmitância são obtidos na região central da cubeta (115-125 mm) para essa solução, com a transmitância variando entre 20% e 30% para as medidas a 26°C e entre 25% e 50% para as medidas realizadas a 16°C.

Ambas as microemulsões com etanol analisadas apresentaram resultados muito semelhantes. Foi observado um aumento gradual nos valores de transmitância ao longo de toda a extensão da cubeta. Além disso, os maiores valores de transmitância foram obtidos na região próxima ao fundo da cubeta, variando entre 70% e 80% a partir de 125 mm. Esses resultados indicam que o clareamento da amostra não ocorre de forma uniforme em toda a extensão da cubeta. As microemulsões com butanol também apresentam resultados muito similares entre si, com um aumento rápido da transmitância ocorrendo por volta de 112 mm, sendo o valor de transmitância mantido entre 70% e 80% na região central da cubeta. No caso das amostras com butanol, observa-se que a transmitância foi igual ao longo de toda a extensão da cubeta, mas aumentou em função do tempo. Isso indica que conforme o tempo de análise avança, o sistema vai clareando de maneira mais uniforme, ao contrário do observado para as microemulsões com etanol, onde o clareamento da amostra é mais intenso na região do fundo da cubeta.

Ao comparar os resultados obtidos com as soluções aquosas de 12EO e as microemulsões, na mesma composição e independente do tipo de co-surfactante, observa-se que as soluções contendo apenas surfactante aplicadas como dispersante tornaram a mistura de petróleo em água mais estável. Isso fica evidente pelo aumento gradual da transmitância ao longo do tempo em todas as microemulsões analisadas, o que pode ser visto com os perfis verdes, os quais apresentam valores de transmitância mais elevados em comparação aos perfis vermelhos.

Ao comparar os resultados obtidos nos testes de dispersão com o LUMiSizer e por turbidimetria, nota-se que eles apontam em sentidos opostos. Nos testes com o LUMiSizer, dispersões mais estáveis de petróleo em água foram obtidas com as soluções de 12EO, especialmente na concentração de 35,15%. Em contraste, os testes de turbidimetria mostraram que dispersões mais estáveis foram alcançadas com a microemulsão na composição L.2_I.but, que tem uma estrutura bicontínua. Essa diferença de resultados pode ser entendida quando se considera as condições em que ambas as medidas foram realizadas. No LUMiSizer, as amostras são submetidas a uma aceleração aproximadamente 5,8 vezes maior que a da gravidade, o que pode alterar a estrutura das microemulsões e, conseqüentemente, suas propriedades. Por outro lado, os testes de turbidimetria fornecem uma representação mais fiel das condições reais de

dispersão. Dessa forma, os resultados por turbidimetria sugerem que as microemulsões derivadas de cardanol têm um potencial significativo como formulações para dispersão de petróleo, sendo obtidos bons resultados mesmo quando baixa energia é fornecida ao sistema.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste estudo, pode-se concluir que foram formadas microemulsões do tipo IV de Winsor utilizando óleos e surfactantes não-iônicos etoxilados derivados de cardanol, combinados com álcoois de cadeia curta, como etanol, 1-butanol e 1-octanol. A investigação do comportamento de fases desses sistemas revelou que a extensão da região de formação de microemulsão está diretamente relacionada à atividade interfacial do álcool presente na formulação, sendo observada uma maior área quando o 1-butanol é utilizado na formulação.

As microemulsões formadas com etanol e butanol foram caracterizadas por meio de diversas técnicas, evidenciando que a estrutura dos sistemas estudados depende da proporção relativa de fase aquosa para oleosa e do tipo de co-surfactante. Medidas de condutividade mostraram que, para uma razão água/óleo de 0,25, a estrutura das microemulsões é independente do tipo de co-surfactante. O comportamento anti-percolativo desses sistemas indicou a formação de microemulsões com estrutura do tipo A/O.

Quando essa razão aumenta para 1,5, foram obtidos dois tipos de estruturas diferentes: microemulsões A/O com etanol e estruturas bicontínuas com butanol. A formação dessas estruturas bicontínuas é atribuída à atividade interfacial do butanol, que reduz a tensão interfacial do sistema, permitindo a formação de domínios aquosos maiores e mais conectados. Os dados de SAXS reforçam a sugestão inicial de uma estrutura bicontínua, os quais indicaram o aumento do tamanho dos domínios aquosos conforme a fração de água aumentava, e pelo fator anfifílico calculado pelo modelo de Teubner-Strey, que indicou um sistema bicontínuo desordenado.

Para as microemulsões com etanol, as medidas de SAXS corroboraram os resultados obtidos por DLS, mostrando o aumento de tamanho das gotas de água dispostas ao longo da fase oleosa. O movimento dessas gotas é responsável pela dinâmica observada nas medidas de XPCS, sendo a difusão o mecanismo responsável pela movimentação dessas estruturas.

Medidas de transmitância em função do tempo foram utilizadas para investigar o efeito das diferenças estruturais nas propriedades das microemulsões de etanol e butanol, especificamente em sua capacidade de dispersão de petróleo em água. Os resultados dos testes de dispersão de baixa energia demonstraram que as microemulsões com butanol são mais eficientes na estabilização da mistura de petróleo e água devido às baixas tensões interfaciais características das estruturas bicontínuas.

Considerando que os sistemas obtidos neste estudo não foram descritos anteriormente na literatura, e com base nos resultados apresentados, é possível considerar que as formulações

estudadas apresentam potencialidades de aplicações. O fato das microemulsões estudadas aqui serem baseadas em ativos biorenováveis e biodegradáveis contribui para a química verde e para o desenvolvimento de produtos com menor dependência de substâncias derivadas de petróleo.

7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

ALHREEZ, M.; WEN, D. Controlled releases of asphaltene inhibitors by nanoemulsions. **Fuel**, v. 234, p. 538–548, 2018.

AMIRKHANI, M. et al. Depletion-induced sphere-cylinder transition in C12E5 microemulsion: a small-angle X-ray scattering study. **Molecular Physics**, v. 112, n. 12, p. 1702–1709, 2014.

BALESTRIN, L. **CARACTERIZAÇÃO COLOIDAL DE ASFALTENOS EM PETRÓLEO E EFEITO DE ADITIVOS SOBRE SEU MECANISMO DE DEPOSIÇÃO**. Tese de doutorado —Campinas - SP: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2019.

BARBOSA, F. et al. Biosurfactants: Sustainable and Versatile Molecules. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 33, n. 8, p. 870–893, 2022.

BEHZADI, N. B.; SHARIFI, S. Light scattering and SAXS of spherical to cylindrical transition of AOT/H₂O/cyclohexane/PI. **Physics and Chemistry of Liquids**, v. 52, n. 3, p. 428–435, 2014.

BHADANI, A. et al. Current perspective of sustainable surfactants based on renewable building blocks. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 45, p. 124–135, 2020.

BRINKER, K. L.; MOCHRIE, S. G. J.; BURGHARDT, W. R. Equilibrium Dynamics of a Polymer Bicontinuous Microemulsion. **Macromolecules**, v. 40, n. 14, p. 5150–5160, 2007.

BROWN, W.; MORTENSEN, K. (EDS.). **Scattering in Polymeric and Colloidal Systems**. First Edition ed. CRC Press, 2000.

BUYUKTIMKIN, T. Water titration studies on microemulsions with a nonionic surfactant derived from castor oil and a series of polar oils. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 56, p. 101521–101530, 2020.

CAILLOL, S. Cardanol: A promising building block for biobased polymers and additives. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 14, p. 26–32, 2018.

CAILLOL, S. The future of cardanol as small giant for biobased aromatic polymers and additives. **European Polymer Journal**, v. 193, p. 112096, 2023.

CAZABAT, A.-M. et al. Percolation and critical points in microemulsions. **Faraday Discussions of the Chemical Society**, v. 76, p. 291–303, 1983.

CHEN, S.-H.; RAJAGOPALAN, R. (EDS.). **Micellar Solutions and Microemulsions: Structure, Dynamics, and Statistical Thermodynamics**. First edition. NY: Springer New York, 1990.

CHIAPPISI, L.; NOIREZ, L.; GRADZIELSKI, M. A journey through the phase diagram of a pharmaceutically relevant microemulsion system. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 473, p. 52–59, 2016.

CHIU, M.-H. et al. Impact of exposure of crude oil and dispersant (Corexit) on aggregation of extracellular polymeric substances. **Science of The Total Environment**, v. 657, p. 1535–1542, 2019.

CORCORAN, L. G. et al. Using Microemulsion Phase Behavior as a Predictive Model for Lecithin–Tween 80 Marine Oil Dispersant Effectiveness. **Langmuir**, v. 37, n. 27, p. 8115–8128, 2021.

CZAJKA, T. et al. Lipid vesicle pools studied by passive X-ray microrheology. **The European Physical Journal E**, v. 46, n. 12, p. 123–138, 2023.

DETLOFF, T., SOBISCH, T.; LERCHE, D. Instability index. **Dispersion letters**. Technical T4 1–4, 2013. ISBN: 978-3-944261-29-4.

DILL, K. A.; BROMBERG, S.; STIGTER, D. **Molecular Driving Forces: Statistical Thermodynamics in Biology, Chemistry, Physics, and Nanoscience**. 2nd edition ed. New York: Garland Science, 2010.

DUFRÊCHE, J. F.; ZEMB, TH. Bending: from thin interfaces to molecular films in microemulsions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 49, p. 133–147, 2020.

DUVAIL, M. et al. Mesoscopic modelling of frustration in microemulsions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 19, p. 7133–7142, 2013.

FANUN, M. A study of the properties of mixed nonionic surfactants microemulsions by NMR, SAXS, viscosity and conductivity. **Journal of Molecular Liquids**, v. 142, n. 1–3, p. 103–110, 2008.

FELDMAN, Y. et al. Mechanism of the cooperative relaxation in microemulsions near the percolation threshold. **Physical Review E**, v. 54, n. 5, p. 5420–5427, 1996.

FERNANDES, J. C. et al. Does the Solvent in a Dispersant Impact the Efficiency of Crude-Oil Dispersion? **Langmuir**, v. 35, n. 50, p. 16630–16639, 2019a.

FERREIRA, M. S.; WESTFAHL, H.; LOH, W. Phase Diagrams and Structural Characterization of Mixtures of Silicone Surfactants + Silicone Oils + Water. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 123, n. 49, p. 10522–10532, 2019.

GHAYOUR, A.; ACOSTA, E. Characterizing the Oil-like and Surfactant-like Behavior of Polar Oils. **Langmuir**, v. 35, n. 47, p. 15038–15050, 2019.

GIWA, A. et al. Green dispersants for oil spill response: A comprehensive review of recent advances. **Marine Pollution Bulletin**, v. 193, p. 115118, 2023.

GOTCH, A. J. et al. Formation of Single-Phase Microemulsions in Toluene/Water/Nonionic Surfactant Systems. **Langmuir**, v. 24, n. 9, p. 4485–4493, 2008.

GRADZIELSKI, M. et al. Using Microemulsions: Formulation Based on Knowledge of Their Mesostructure. **Chemical Reviews**, v. 121, n. 10, p. 5671–5740, 2021.

GUO, F. et al. Interfacial Phenomena of Natural Dispersants for Crude Oil Spills. **Langmuir**, v. 35, n. 48, p. 15904–15913, 2019.

GUO, H. et al. Nanoparticle Motion within Glassy Polymer Melts. **Physical Review Letters**, v. 102, n. 7, p. 075702–075706, 2009.

HAYES, D. G.; SMITH, G. A. Biobased Surfactants: Overview and Industrial State of the Art. Em: **Biobased Surfactants**. Elsevier, 2019. p. 3–38.

HOLMBERG, K. et al. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**. Second Edition. Wiley, 2002.

ISRAELACHVILI, J. The science and applications of emulsions — an overview. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 91, p. 1–8, 1994.

ISRAELACHVILI, J. N.; MITCHELL, D. J.; NINHAM, B. W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2**, v. 72, p. 1525, 1976.

ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and Surface Forces**. Third Edition. Elsevier, 2011.

JANG, W.-S. et al. The Static and Dynamic Structure Factor of a Diblock Copolymer Melt via Small-Angle X-ray Scattering and X-ray Photon Correlation Spectroscopy. **Macromolecules**, v. 46, n. 21, p. 8628–8637, 2013.

JOHN, V. et al. The Role of Dispersants in Oil Spill Remediation: Fundamental Concepts, Rationale for Use, Fate, and Transport Issues. **Oceanography**, v. 29, n. 3, p. 108–117, 2016.

KANG, T. et al. Small-angle neutron scattering study of a dense microemulsion system formed with an ionic liquid. **Soft Matter**, v. 13, n. 39, p. 7154–7160, 2017.

KE, W.-T. et al. Physical characterizations of microemulsion systems using tocopheryl polyethylene glycol 1000 succinate (TPGS) as a surfactant for the oral delivery of protein drugs. **Journal of Controlled Release**, v. 102, n. 2, p. 489–507, 2005.

KHAN, F. et al. Distributed X-ray photon correlation spectroscopy data reduction using Hadoop MapReduce. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 25, n. 4, p. 1135–1143, 2018.

KLEINDIENST, S. et al. Chemical dispersants can suppress the activity of natural oil-degrading microorganisms. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 112, n. 48, p. 14900–14905, 2015.

KOGAN, A. et al. Formation and Characterization of Ordered Bicontinuous Microemulsions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 31, p. 10669–10678, 2009.

KONEVA, A. S. et al. Effect of water content on structural and phase behavior of water-in-oil (n-decane) microemulsion system stabilized by mixed nonionic surfactants SPAN 80/TWEEN 80. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 518, p. 273–282, 2017.

KRONBERG, B.; HOLMBERG, K.; LINDMAN, B. **Surface Chemistry of Surfactants and Polymers**. First Edition. Wiley, 2014.

KUMAR, N.; SHISHU. D-optimal experimental approach for designing topical microemulsion of itraconazole: Characterization and evaluation of antifungal efficacy against a standardized Tinea pedis infection model in Wistar rats. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 67, p. 97–112, 2015.

LANGEVIN, D. **Emulsions, Microemulsions and Foams**. 1. ed. Cham: Springer International Publishing, 2020.

LANGEVIN, D. Recent Advances on Emulsion and Foam Stability. **Langmuir**, v. 39, n. 11, p. 3821–3828, 2023.

LAWRENCE, M. J.; REES, G. D. Microemulsion-based media as novel drug delivery systems. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 45, n. 1, p. 89–121, 2000.

LEHENY, R. L. XPCS: Nanoscale motion and rheology. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 17, n. 1, p. 3–12, 2012.

LEITÃO, H.; TELO DA GAMA, M. M.; STREY, R. Scaling of the interfacial tension of microemulsions: A Landau theory approach. **The Journal of Chemical Physics**, v. 108, n. 10, p. 4189–4198, 1998.

LERCHE, D.; SOBISCH, T. Consolidation of concentrated dispersions of nano- and microparticles determined by analytical centrifugation. **Powder Technology**, v. 174, n. 1–2, p. 46–49, 2007.

LI, C. et al. Physicochemical properties of series of cardanol polyoxyethylene ether carboxylates with different ethoxylation unit at the interface. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 40, n. 1, p. 9–16, 2019.

LI, T.; SENESI, A. J.; LEE, B. Small Angle X-ray Scattering for Nanoparticle Research. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 18, p. 11128–11180, 2016.

LI, X. et al. Study on conductivity property and microstructure of TritonX-100/alkanol/n-heptane/water microemulsion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 360, n. 1–3, p. 150–158, 2010.

LU, M.; LINDMAN, B.; HOLMBERG, K. Effect of polymer addition on the phase behavior of oil–water–surfactant systems of Winsor III type. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 26, n. 5, p. 3699–3710, 2024.

ŁUCZAK, J.; HUPKA, J. Studies on formation and percolation in ionic liquids/TX-100/water microemulsions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 199, p. 552–558, 2014.

ADAPTIVE INSTRUMENTS, 2022. **LUMiSizer: The All-in-One Dispersion Analyser**. Disponível em: <<https://adaptive-instruments.com/wp-content/uploads/2022/08/lumisizer-engl-xs.pdf>>. Acesso em: 12 de março de 2024.

MAHBOOB, A. et al. EOR Perspective of microemulsions: A review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 208, p. 109312, 2022.

MARTINS, R.; MARTINS, L.; SANTOS, R. Effects of Short-Chain n-Alcohols on the Properties of Asphaltenes at Toluene/Air and Toluene/Water Interfaces. **Colloids and Interfaces**, v. 2, n. 2, p. 13–22, 2018.

MATTHEWS, L.; NARAYANAN, T. High-resolution structural elucidation of extremely swollen lyotropic phases. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 610, p. 359–367, 2022a.

MATTHEWS, L.; NARAYANAN, T. Structural and dynamical aspects of extremely swollen lyotropic phases. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 649, p. 129409, 2022b.

MATUSIAK, J.; GRZĄDKA, E. Stability of colloidal systems - a review of the stability measurements methods. **Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska, sectio AA – Chemia**, v. 72, n. 1, p. 33, 2017.

MCCLEMENTS, D. J. Nanoemulsions versus microemulsions: terminology, differences, and similarities. **Soft Matter**, v. 8, n. 6, p. 1719–1729, 2012.

MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. (EDS.). **The IUPAC Compendium of Chemical Terminology**. Research Triangle Park, NC: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 2019.

MIYATA, I.; MIYAMOTO, H.; YONESE, M. Effect of Chain Lengths of n-Alcohol on the Formation of Single-Phase Microemulsions in n-Heptane/n-Alcohol/Sodium Dodecyl Sulfate/Water Systems. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, v. 44, n. 5, p. 1049–1055, 1996.

MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**. First Edition. Wiley, 2002.

NAGAO, M. et al. Effects of temperature and pressure on phase transitions in a ternary microemulsion system. **The Journal of Chemical Physics**, v. 115, n. 21, p. 10036–10044, 2001.

NAZAR, M. F.; KHAN, A. M.; SHAH, S. S. Microemulsion System with Improved Loading of Piroxicam: A Study of Microstructure. **AAPS PharmSciTech**, v. 10, n. 4, p. 1286, 2009.

NETO, A. M. F.; SALINAS, S. R. A. **The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural Properties**. First Edition. Oxford University Press, 2005.

OEHLER, M. A. et al. Assessment of antimicrobial activity of melittin encapsulated in bicontinuous microemulsions prepared using renewable oils. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 26, n. 3, p. 387–399, 2023.

OWOSENI, O. et al. Microstructural characteristics of surfactant assembly into a gel-like mesophase for application as an oil spill dispersant. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 524, p. 279–288, 2018.

PAL, A. et al. Anomalous Dynamics of Magnetic Anisotropic Colloids Studied by XPCS. **Small**, v. 14, n. 46, p. 1802233–1802240, 2018.

PERAKIS, F.; GUTT, C. Towards molecular movies with X-ray photon correlation spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 35, p. 19443–19453, 2020.

PREVOST, S. et al. Small-angle scattering and morphologies of ultra-flexible microemulsions. **Journal of Applied Crystallography**, v. 49, n. 6, p. 2063–2072, 2016.

PRÉVOST, S.; GRADZIELSKI, M.; ZEMB, T. Self-assembly, phase behaviour and structural behaviour as observed by scattering for classical and non-classical microemulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 247, p. 374–396, 2017.

QUIGG, A. et al. A Decade of GoMRI Dispersant Science: Lessons Learned and Recommendations for the Future. **Oceanography**, v. 34, n. 1, p. 98–111, 2021.

RAVAZZANO, C.; FERREIRA, G. A. Self-assembling and foaming properties of nonionic, cardanol-based surfactants in aqueous solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 687, p. 133531, 2024.

RAHSEPAR, S. et al. Oil biodegradation: Interactions of artificial marine snow, clay particles, oil and Corexit. **Marine Pollution Bulletin**, v. 125, n. 1–2, p. 186–191, 2017.

REISER, M. et al. Photo-Controlled Dynamics and Transport in Entangled Wormlike Micellar Nanocomposites Studied by XPCS. **Macromolecules**, v. 55, n. 19, p. 8757–8765, 2022.

RIEHM, D. A. et al. Efficient dispersion of crude oil by blends of food-grade surfactants: Toward greener oil-spill treatments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 101, n. 1, p. 92–97, 2015.

ROJAS, O. et al. Nonaqueous Microemulsions Based on N,N'-Alkylimidazolium Alkylsulfate Ionic Liquids. **Langmuir**, v. 29, n. 23, p. 6833–6839, 2013.

ROSANO, H. et al. Microemulsions: a commentary on their preparation, **Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, v. 39, p. 201–209, 1987.

ROY, A. et al. CNSL, a Promising Building Blocks for Sustainable Molecular Design of Surfactants: A Critical Review. **Molecules**, v. 27, n. 4, p. 1443, 2022.

SAFRAN, S. A. **Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces, and Membranes**. First Edition. CRC Press, 2018.

SALAGER, J.-L. et al. Review on Some Confusion Produced by the Bicontinuous Microemulsion Terminology and Its Domains Microcurvature: A Simple Spatiotemporal Model at Optimum Formulation of Surfactant-Oil-Water Systems. **ACS Omega**, v. 8, n. 10, p. 9040–9057, 2023.

SANDY, A. R.; ZHANG, Q.; LURIO, L. B. Hard X-Ray Photon Correlation Spectroscopy Methods for Materials Studies. **Annual Review of Materials Research**, v. 48, n. 1, p. 167–190, 2018.

SCHNABLEGGER, H.; SINGH, Y. **The SAXS Guide - Getting Acquainted With The Principles**. Fifth Edition. Anton Paar GmbH, 2013.

SCHUBERT, K.-V.; STREY, R. Small-angle neutron scattering from microemulsions near the disorder line in water/formamide–octane-CiEj systems. **The Journal of Chemical Physics**, v. 95, n. 11, p. 8532–8545, 1991.

SILVA, I. A. et al. Oil spills: impacts and perspectives of treatment technologies with focus on the use of green surfactants. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 194, n. 3, p. 143, 2022.

SILVA, M. S.; FRÉTY, R.; VIDAL, R. R. L. Cotton linter as biosorbent: removal study of highly diluted crude oil-in-saline water emulsion. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 20, n. 2, p. 2111–2126, 2023.

SRIPRIYA, R. et al. The effect of structure of oil phase, surfactant and co-surfactant on the physicochemical and electrochemical properties of bicontinuous microemulsion. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 314, n. 2, p. 712–717, 2007.

STETEFELD, J.; MCKENNA, S. A.; PATEL, T. R. Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences. **Biophysical Reviews**, v. 8, n. 4, p. 409–427, 2016.

STREY, R.; JONSTROEMER, M. Role of medium-chain alcohols in interfacial films of nonionic microemulsions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 11, p. 4537–4542, 1992.

STUBENRAUCH, C. (ED.). **Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives**. 1st Edition. Wiley, 2009.

STUBENRAUCH, C.; PAELOW, B.; FINDENEGG, G. H. Microemulsions Supported by Octyl Monoglucoside and Geraniol. 1. The Role of the Alcohol in the Interfacial Layer. **Langmuir**, v. 13, n. 14, p. 3652–3658, 1997.

SUTTON, M. A review of X-ray intensity fluctuation spectroscopy. **Comptes Rendus Physique**, v. 9, n. 5–6, p. 657–667, 2008.

TANFORD, C. The Hydrophobic Effect and the Organization of Living Matter. **Science**, v. 200, n. 4345, p. 1012–1018, 1978.

TARTARO, G. et al. Microemulsion Microstructure(s): A Tutorial Review. **Nanomaterials**, v. 10, n. 9, p. 1657, 2020.

TEHRANI-BAGHA, A. R. Cationic gemini surfactant with cleavable spacer: Emulsion stability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 508, p. 79–84, 2016.

TESTARD, F.; ZEMB, TH. Solute Effect on Connectivity of Water-in-Oil Microemulsions. **Langmuir**, v. 16, n. 2, p. 332–339, 2000.

TEUBNER, M.; STREY, R. Origin of the scattering peak in microemulsions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 87, n. 5, p. 3195–3200, 1987.

THAMPI, N. V.; OJHA, K.; NAIR, U. G. Effect of Branched Alcohols on Phase Behavior and Physicochemical Properties of Winsor IV Microemulsions. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 17, n. 2, p. 371–381, 2014.

TRUMMER, F. et al. Microemulsions supported by octyl monoglucoside and geraniol. 3. Microstructure & general pattern. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 676, p. 132133, 2023.

TYMAN, J. H. P.; BRUCE, I. E. Surfactant properties and biodegradation of polyethoxylates from phenolic lipids. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 7, n. 2, p. 169–173, 2004.

WINSOR, P. A. Hydrotrophy, solubilisation and related emulsification processes. **Transactions of the Faraday Society**, v. 44, p. 376, 1948.

YAGHMUR, A.; ASERIN, A.; GARTI, N. Phase behavior of microemulsions based on food-grade nonionic surfactants: effect of polyols and short-chain alcohols. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 209, n. 1, p. 71–81, 2002.

ZECH, O. et al. Microemulsions with an Ionic Liquid Surfactant and Room Temperature Ionic Liquids As Polar Pseudo-Phase. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 2, p. 465–473, 2009.

ZECH, O. et al. Ethylammonium nitrate in high temperature stable microemulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 347, n. 2, p. 227–232, 2010.

ZEMB, T. N. The DOC model of microemulsions: microstructure, scattering, conductivity and phase limits imposed by sterical constraints. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 129–130, p. 435–454, 1997.

ZHU, T. et al. Advances of microemulsion and its applications for improved oil recovery. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 299, p. 102527, 2022a.

ZHU, Z. et al. Recent advances in chemical and biological degradation of spilled oil: A review of dispersants application in the marine environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 436, p. 129260, 2022b.

8. APÊNDICE

Figura 1A – Fotografia das microemulsões derivadas de cardanol 6 meses após o preparo.

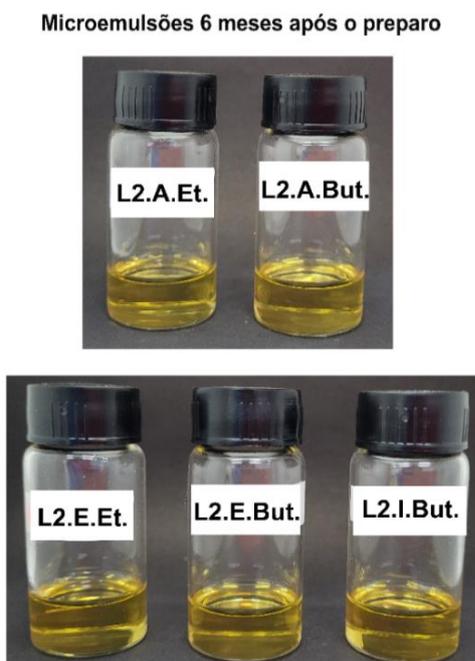


Figura 2A – Fotografias das microemulsões derivadas de cardanol antes e depois dos ensaios de estabilidade acelerada. As amostras foram agitadas à 3500 rpm por 30 minutos.

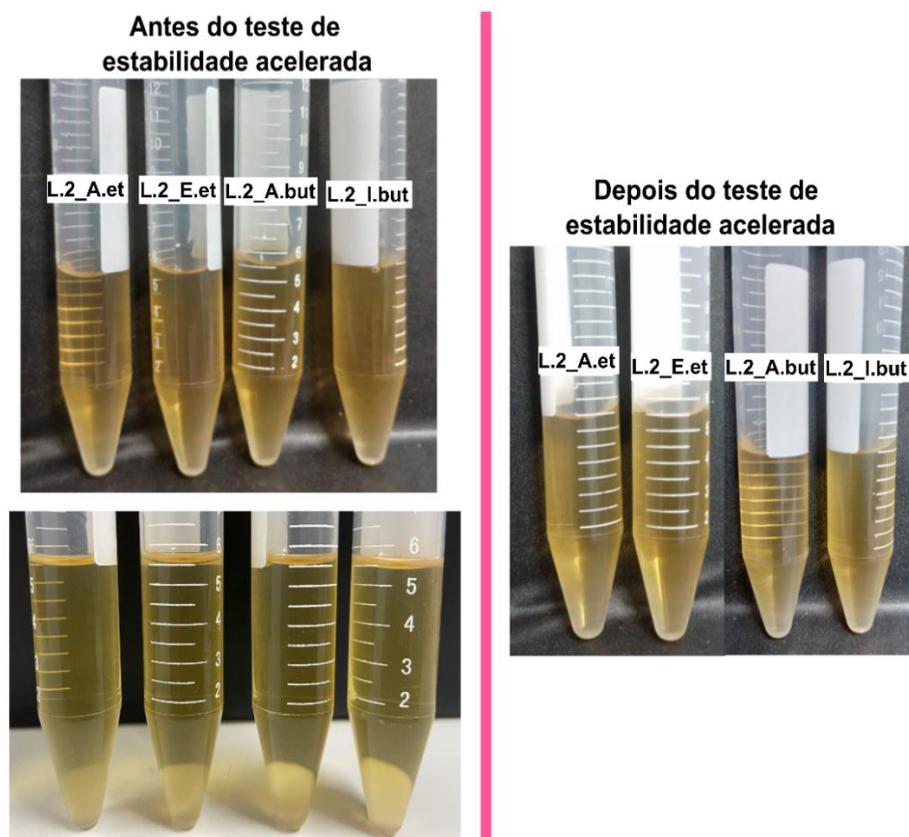


Figura 3A – Fotografias de uma emulsão obtida na região de NME do diagrama de fases pseudoternário com etanol. As fotografias foram obtidas no dia de preparo do sistema e após 3 meses. A composição da amostra encontra-se indicada na imagem.

Composição da amostra:

55% de água, 5% de 1EO e 40% de 12EO/etanol (1:1)

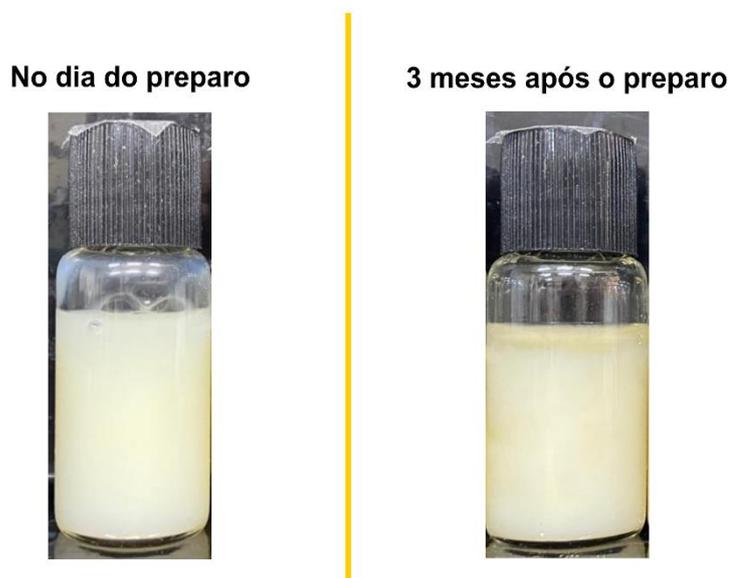


Figura 4A – Medidas de tensão interfacial entre a fase aquosa e fase oleosa (1EO) na presença de etanol, 1-butanol ou 1-octanol. Para os sistemas com etanol e butanol a quantidade dos componentes foi ajustada para a composição dada pelos pontos L1_I. e L2_I. No caso das medidas com 1-octanol esse ponto não existe e as medidas foram feitas fora da região de microemulsão. A linha tracejada indica a tensão interfacial para a mistura de água e 1EO na ausência de co-surfactantes.

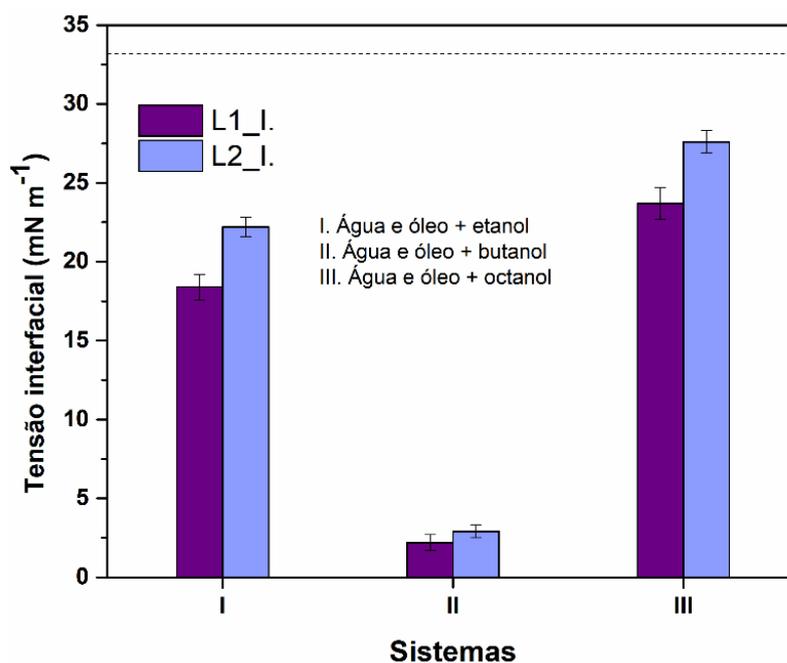


Figura 5A – Funções de autocorrelação de intensidade vs tempo de relaxação em diferentes valores de q (25 °C) para as microemulsões (a) L.2_D.et e (b)L.2_E.et.

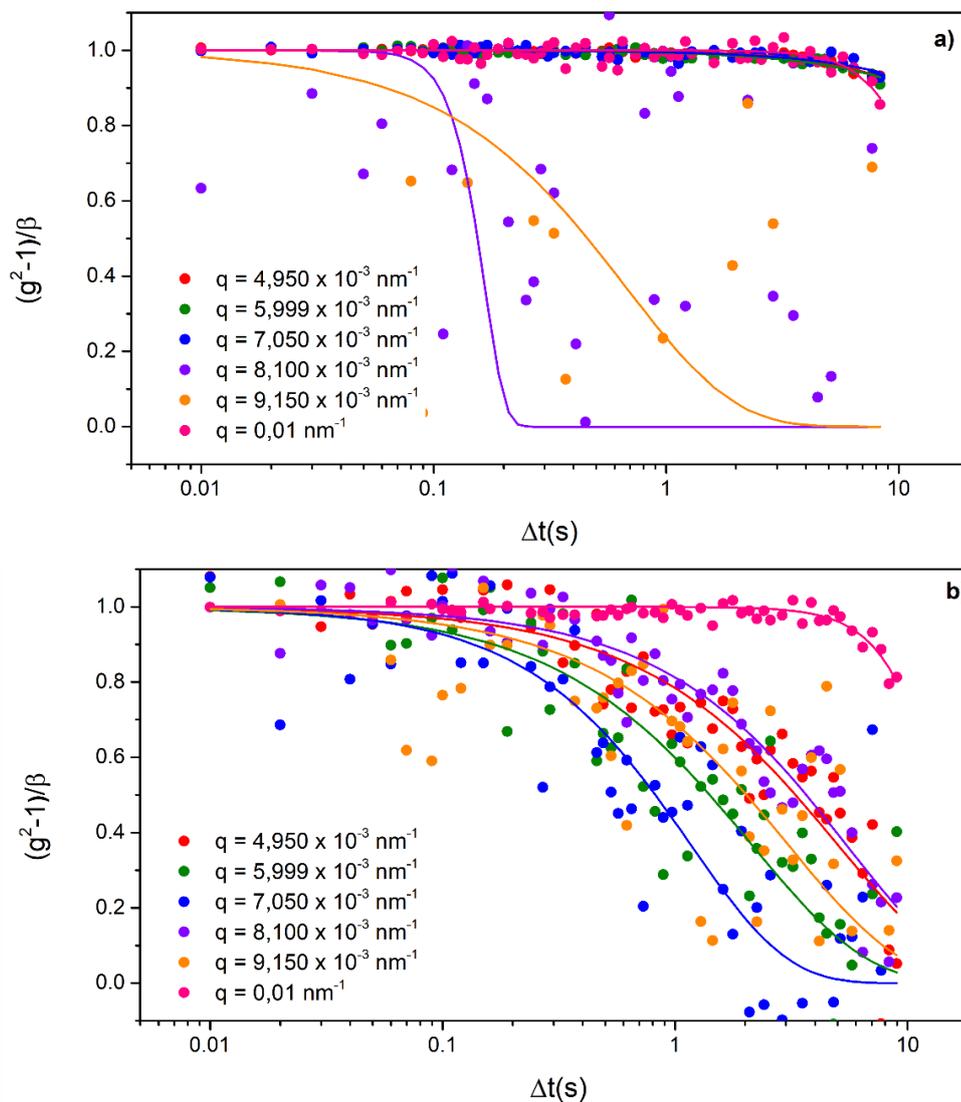


Figura 6A – (a) Funções de autocorrelação de intensidade vs tempo de relaxação em diferentes valores de q (25 °C) e (b) variação de τ^{-1} em função de q^2 para a microemulsão de composição L.2_B.et.

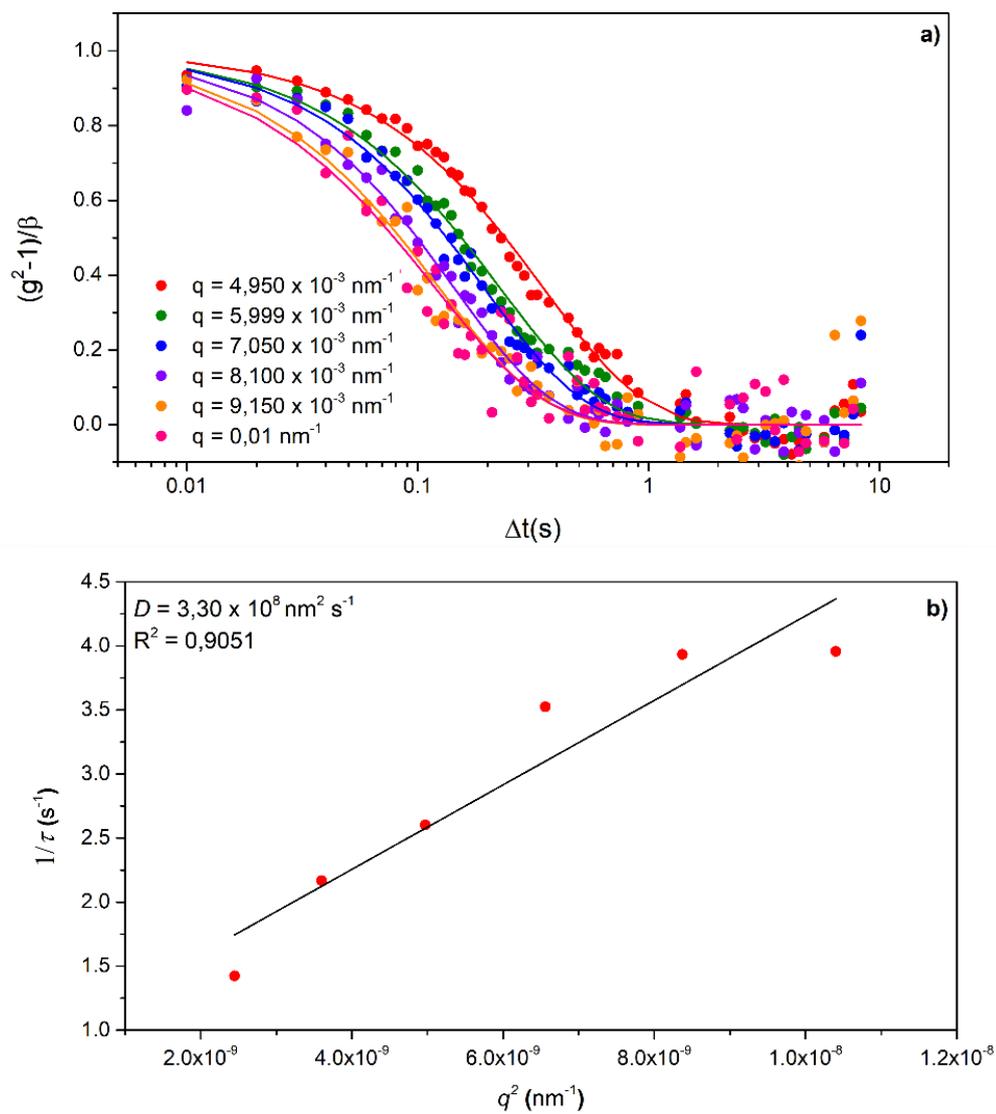


Figura 7A – (a) Funções de autocorrelação de intensidade vs tempo de relaxação em diferentes valores de q (25 °C) e (b) variação de τ^{-1} em função de q^2 para a microemulsão de composição L.2_C.et.

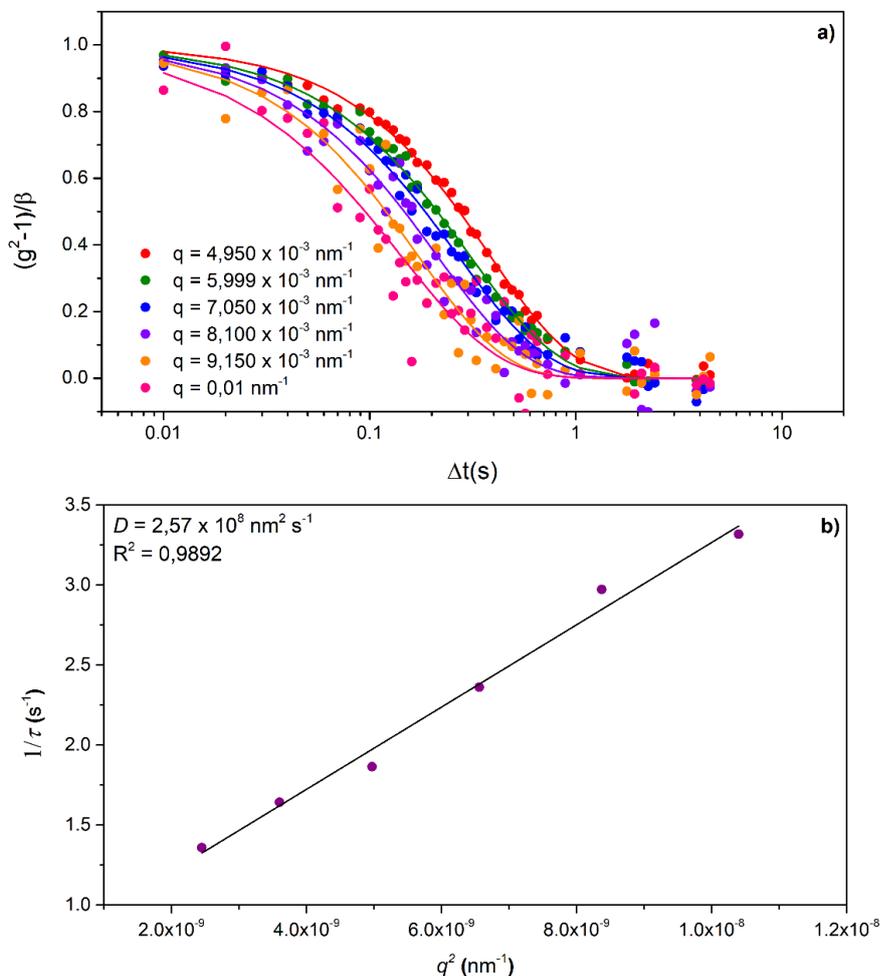


Figura 8A – Variação do coeficiente de difusão D em função da fração de água na composição das microemulsões L.2_A.et , L.2_B.et e L.2_C.et.

