

DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE INVERSÃO DE FASES DE SISTEMAS ÓLEO/ÁGUA/TENSOATIVO POR REOMETRIA

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

*Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano-IMA,
Rio de Janeiro-RJ- celias@ima.ufrj.br*

Em processos de emulsificação de baixa energia, a inversão de fases ocorre por meio de um intercâmbio entre as fases de uma dispersão devido a alterações das propriedades do meio. O objetivo deste trabalho é determinar a temperatura de inversão de fases (TIF) de emulsões óleo/água estabilizadas por um tensoativo não-iônico. Para tanto, foi utilizada a técnica de reometria, na qual a monitoração contínua da viscosidade em função da temperatura das emulsões permitiu a identificação da TIF. Para todas as dispersões preparadas, as curvas reológicas obtidas apresentaram duas regiões: uma delas foi atribuída ao processo de separação de fases e a outra ao fenômeno de inversão de fases da emulsão. A influência do tipo de acessório e da taxa de cisalhamento utilizados na análise reológica foi avaliada. Em geral, a temperatura de inversão de fase do sistema óleo/água apresentou resultados concordantes, independente das condições empregadas nas análises reológicas.

Palavras-chave: *temperatura de inversão de fases; emulsões O/A; tensoativo não-iônico.*

Determination of phase inversion temperature of systems solbrax / water /surfactant

In low-energy emulsification process, the phase inversion occurs through an exchange between the dispersion phases due to changes in properties of the medium. The objective of this study is to determine the phase inversion temperature (PIT) of oil / water emulsions stabilized by a non-ionic surfactant. For this, we used the rheometry technique, in which the continuous monitoring of the emulsions viscosity as a function of temperature allowed the identification of PIT. For all dispersions prepared, the rheological curves showed two regions: one was assigned to the process of phase separation and the other to the phenomenon of phase inversion of the emulsion. The influence of the type of accessory and the rates of shear used in the rheological analysis was evaluated. In general, the method and conditions used to evaluate the inversion phase of the oil / water system showed consistent results, both the process of separation of phases as the TIF.

Keywords: *phase inversion temperature; emulsions O/W; nonionic surfactant; solbrax.*

Introdução

Emulsões são utilizadas na produção em larga escala em diversos setores da indústria farmacêutica, de cosmético, de revestimento, de alimentos e pesticidas. Os processos tecnológicos utilizados para a produção de emulsões estão sempre sendo aperfeiçoados devido a uma demanda crescente para a obtenção de sistemas estáveis e de baixo custo. Normalmente, a produção destes sistemas é realizada com a utilização de energias elevadas, fazendo uso de equipamentos mecânicos ou ultra-

sônicos que geram cisalhamento ou diferença de pressão, particionando as estruturas emulsionadas [1,2].

Devido ao seu alto custo, alguns fabricantes estão à procura de processos alternativos mais baratos e mais eficientes para a produção de emulsões. Neste contexto encontra-se o processo de inversão de fases, o qual é conhecido também como método de produção de emulsões que consiste na utilização de baixa energia para sua produção. O método faz uso da energia interna das micelas formadas por meio da alteração das propriedades do meio em que se encontram [3,4].

A inversão de fases é o fenômeno por meio do qual ocorre um intercâmbio entre as fases de uma dispersão líquido-líquido: a fase dispersa inverte para transformar-se em fase contínua e vice-versa, ou seja, uma emulsão o/a inverte em emulsão a/o sob circunstâncias determinadas por variação das propriedades do sistema [5,6].

Quando a inversão de fases é promovida pela variação da temperatura do sistema, causando uma mudança na afinidade do tensoativo pelas duas fases, ocorre a inversão de fases transitiva, também conhecida como temperatura de inversão de fases (TIF). Sendo este o processo de inversão de fases que melhor promove a formação de emulsões estáveis, o qual foi desenvolvido por Shinoda e colaboradores [7-10].

A TIF usa uma característica particular de emulsões estabilizadas por tensoativos não-iônicos etoxilados para submeter-se a uma inversão de fases. Em uma composição fixa da emulsão, a afinidade relativa do tensoativo pelas fases diferentes é alterada e controlada pela temperatura. Este fenômeno é observado devido ao comportamento especial de solubilidade de tensoativos não-iônicos em função da temperatura, refletindo no comportamento de fases de uma emulsão [11,12].

A solubilidade dos tensoativos não-iônicos deriva das interações entre o grupo éter do óxido de etileno e as moléculas de água (ligação hidrogênio). Com o aumento da temperatura ocorre o rompimento das ligações hidrogênio, acarretando na separação de fases do sistema. A temperatura na qual ocorre este fenômeno é denominado temperatura ou ponto de névoa (*cloud point*) [13,14]. Neste trabalho a aplicação da técnica de reometria foi avaliada no estudo da temperatura de inversão de fases de emulsões O/A, estabilizadas por tensoativo não-iônico.

Experimental

Preparo das dispersões óleo/água/tensoativo

As dispersões óleo/água foram preparadas utilizando-se um tensoativo não-iônico do tipo éter laurílico etoxilado, contendo 7 unidades de óxido de etileno (EO) em suas cadeias, doado pela Empresa Oxiteno do Brasil. Foram utilizados dois tipos de fase oleosa: solbrax, solvente produzido

pela PETROBRAS, o qual foi doado pela BR distribuidora, e óleo de laranja, procedência All Flavors-Brazil. Como fase aquosa foi utilizada água destilada e deionizada. Neste estudo, as concentrações de tensoativo, fase oleosa e fase aquosa utilizadas foram respectivamente: 10, 20 e 70%*m/m*.

Caracterização química do tensoativo e das fases oleosas

A confirmação da composição química da amostra do tensoativo e das fases oleosas foi realizada em espectrômetro de ressonância magnética nuclear, Varian, modelo Mercury 300.

As amostras foram colocadas sem qualquer preparação ou dissolução em tubo de 10mm OD contendo um capilar com solvente deuterado adequado, de modo a não coincidir com os prováveis sinais da amostra. A temperatura da sonda durante a obtenção dos espectros foi de 30°C.

Determinação do valor de HLB das fases oleosas

Para determinar os valores de HLB das fases oleosas (solbrax e óleo de laranja) foram preparadas 50g de dispersões óleo/água/mistura de tensoativos não-iônicos do tipo éter laurílico etoxilado, com 2 e 10 unidades de óxido de etileno (EO) em suas cadeias, à concentração fixa de óleo de 10%*m/m*. As soluções aquosas foram preparadas utilizando-se quantidades dos tensoativos apropriadas para a obtenção de soluções com valores de HLB conhecidos e compreendidos na faixa de 6,4 a 11,0.

As dispersões foram obtidas adicionando-se primeiramente os tensoativos na fase aquosa e, posteriormente, a fase oleosa, sob agitação constante com agitador magnético durante 15 minutos. Estas então foram deixadas em repouso por cerca de 24 horas.

Após o repouso, as dispersões foram avaliadas visualmente para identificar quais delas apresentaram maior estabilidade. O valor de HLB do óleo foi correspondente ao valor de HLB da dispersão que apresentou a maior estabilidade, ou seja, que apresentou a menor separação de fases.

Teste de solubilidade do tensoativo

O teste de solubilidade em água da amostra do tensoativo não-iônico foi realizado pelo método visual colocando-se a amostra em um tubo de ensaio imerso em um becher contendo água, sobre uma placa de agitação e aquecimento. A solução aquosa contendo 10%*m/m* de tensoativo foi aquecida e, posteriormente, resfriada. As temperaturas foram determinadas por meio de um termômetro colocado dentro do tubo de ensaio. A faixa de temperatura analisada foi de 20°C a 75°C. O ponto de turvação foi determinado pela média entre a temperatura em que apareceu o primeiro indício de turvação e a temperatura em que a turvação desapareceu.

Determinação da temperatura de inversão de fases (TIF)

Os valores de TIF dos sistemas água/tensoativo/óleo foram determinados por reometria. Para tanto foram preparadas 50g de dispersões água/tensoativo/óleo. As dispersões foram obtidas adicionando-se inicialmente o tensoativo na fase aquosa, mantendo-se esta solução por pelo menos 24h em repouso para sua completa solubilização. Após esse tempo foi adicionada a fase oleosa (solbrax ou óleo de laranja).

As análises foram realizadas em reômetro RS 600, Haake, utilizando-se dois tipos de acessórios: cilindros concêntricos DG41 e cone-placa C60/1°Ti. Nos testes, a taxa de cisalhamento foi variada em 20, 30, 60 e 500s⁻¹ e a faixa de temperatura utilizada foi de 20-80°C. Os resultados foram colocados em forma de gráficos do logaritmo da viscosidade (η) em função da temperatura (T), obtidos durante as análises no equipamento.

Resultados e Discussão

Caracterização química do tensoativo e das fases oleosas

O espectro de RMN-¹³C do óleo de laranja apresenta as absorções características ao tipo de óleo essencial utilizado, relativas ao composto d-limoneno: os carbonos quaternários (a) e (i) estão localizados nas regiões de 133,5 e 150,0 ppm; os carbonos (CH₃) da cadeia hidrocarbônica, (g) e (j) estão localizados nas regiões 23,3 e 20,6 ppm; os carbonos alifáticos (CH) (b) e (d) estão localizados nas regiões 120,5 e 40,9 ppm; os outros carbonos presentes, os carbonos alifáticos (CH₂) (c), (e) e (f) estão localizados nas regiões 30,4, 30,6 e 27,8 ppm e o carbono da dupla ligação (h) está localizado na região 108,2 ppm.

O solvente solbrax consiste, em grande parte, de um mistura de hidrocarbonetos alifáticos, naftênicos e menos que 1% de teor de aromáticos (obtido por hidrogenação catalítica, que permite converter os aromáticos em naftênicos, reduzir o teor de enxofre, saturar as olefinas e eliminar as impurezas polares).

Apesar dos produtos das reações caracterizarem-se apenas como hidrocarbonetos alifáticos e naftênicos, durante o processo de hidrotratamento, a conversão da carga não é total e o produto ainda contém, mesmo que em quantidades bem pequenas, heteroátomos, insaturações, ramificações e estruturas cíclicas que dão características físico-químicas diferenciadas ao produto como polaridade e viscosidade, dentre tantas outras [15].

Pela análise de RMN-¹³C do solvente solbrax (Figura 1) foram observados diversos sinais que se coalescem em uma mesma faixa de deslocamento químico (entre 11 e 39 ppm) devido ao solbrax ser uma mistura de hidrocarbonetos com estruturas muito semelhantes. Nesta faixa, encontram-se

localizados os deslocamentos químicos dos átomos de ^{13}C de hidrocarbonetos de cadeia linear ou ramificada. Também, os deslocamentos químicos dos grupos CH_2 em alcanos monocíclicos (de C_3H_6 a $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$) podem ser observados de 22 a 28 ppm [16].

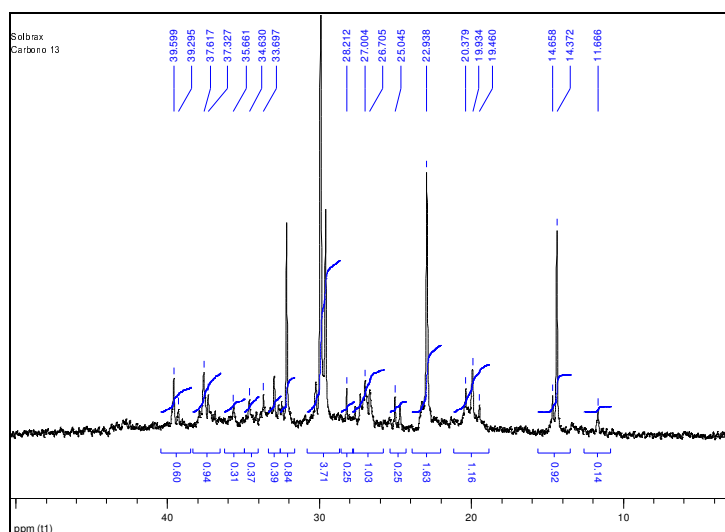


Figura 1. Espectro de ressonância magnética nuclear de carbono-13 do solbrax

A presença de outros compostos, tais como alquenos, aromáticos ou heteroátomos, não foi observada. Apesar disso, é possível que estejam presentes em quantidades bem pequenas, isto é, fora da faixa de sensibilidade do equipamento ($\sim 1\%$).

A estrutura do tensoativo não-iônico do tipo éter laurílico etoxilado também foi confirmada por RMN- ^{13}C : o teor de unidades de óxido de etileno em suas cadeias igual a 7 e 12 átomos de carbono presentes na cadeia hidrocarbônica.

Determinação do valor de HLB das fases oleosas

Para a preparação de emulsão estável deve-se considerar o valor de HLB e a solubilidade da cadeia lipofílica do tensoativo na fase oleosa. O valor de HLB necessário para emulsificar um óleo pode ser determinado empiricamente, isto é, pela preparação de emulsões com misturas de tensoativos de valores de HLB conhecidos, e assim determinar qual o valor de HLB produz a emulsão mais estável [17]

Os valores de HLB das fases oleosas utilizadas (óleo essencial de laranja e solbrax) foram determinados pelo método visual a partir da formação e avaliação da estabilidade de emulsões o/a obtidas em presença das misturas de tensoativos não-iônicos do tipo éter laurílico etoxilados (contendo 2 e 10 unidades de óxido de etileno em suas cadeias). A Tabela 1 mostra os resultados obtidos para cada emulsão o/a avaliada.

Tabela 1. Resultados dos ensaios de determinação de HLB do óleo de laranja e do solbrax

Emulsão	HLB das misturas de tensoativos	Aspectos da emulsão óleo de laranja/ água	Aspectos da emulsão solbrax/ água
1	6,4	Separação de fases	Separação de fases
2	7,0	Separação de fases	Separação de fases
3	7,5	Separação de fases	Separação de fases
4	8,0	Separação de fases	Separação de fases
5	8,5	Relativa homogeneidade	Separação de fases
6	9,0	Separação de fases	Separação de fases
7	9,5	Separação de fases	Relativa homogeneidade
8	10,0	Separação de fases	Separação de fases
9	10,5	Separação de fases	Separação de fases
10	11,0	Separação de fases	Separação de fases

Os resultados contidos na Tabela 1 mostraram que as emulsões óleo de laranja/água apresentaram relativa homogeneidade em valores de HLB de 8,5, sendo este um pouco maior para as emulsões solbrax/água (9,5). Este resultado mostra que o solbrax, mesmo sendo um solvente tratado pelo processo de hidrofino e considerado isento de aromáticos e impureza polares, ainda apresenta pequena quantidade destes compostos.

Determinação do ponto de turvação da solução aquosa do tensoativo

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

A temperatura de turvação obtida pelo método visual da solução aquosa do tensoativo (a 10%*m/m*) foi de 33°C, temperatura na qual apareceu o primeiro indício de turvação. Este comportamento permaneceu com o aumento da temperatura até 60°C, onde foi observada a completa separação de fases do sistema.

Determinação da TIF por reometria

A inversão de fases de uma emulsão pode ser acompanhada por mudanças acentuadas em suas propriedades físico-químicas, dentre elas a viscosidade.

Curvas de viscosidade em função da temperatura das dispersões óleo/água foram obtidas em presença do tensoativo não-iônico éter laurílico etoxilado, contendo 7 unidades de EO, das fases

oleosas (solbrax ou óleo de laranja) e fase aquosa, a respectivamente, 10, 20 e 70%*m/m*, utilizando os acessórios: cilindros concêntricos DG41 e cone-placa C60/1°*Ti*. O cisalhamento das dispersões foi realizado em taxas que variaram de 20 a 500*s*⁻¹. Os resultados obtidos para o sistema solbrax/água/tensioativo são mostrados nas Figuras 2 e 3.

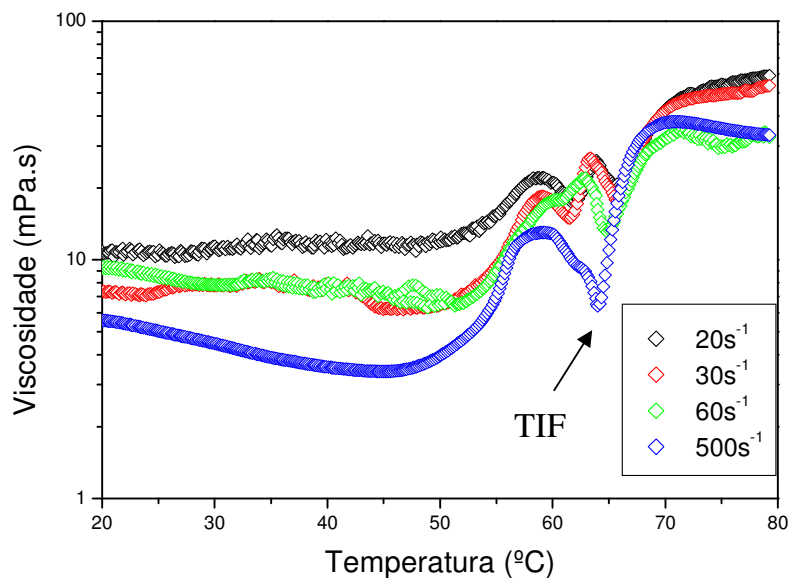


Figura 2. Determinação dos valores de TIF por reometria das dispersões solbrax/água/tensioativo com o acessório cilindros concêntricos DG41. Taxas de cisalhamento = 20, 30, 60 e 500*s*⁻¹

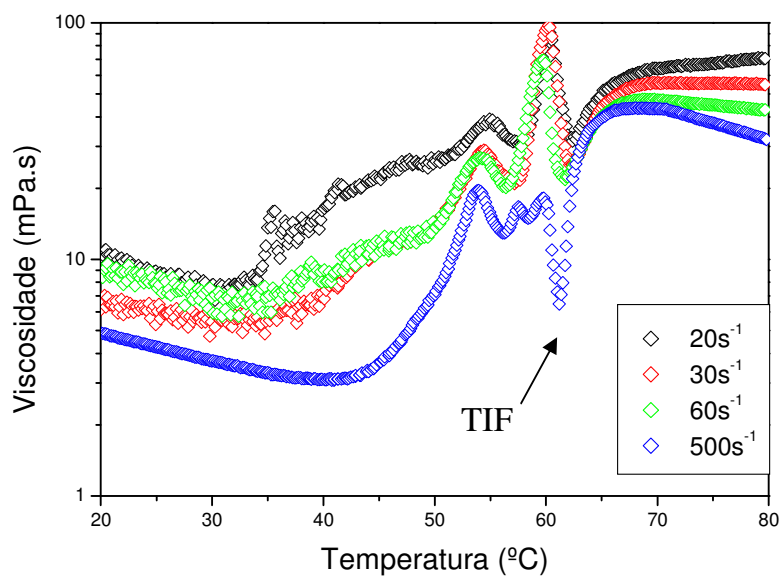


Figura 3. Determinação dos valores de TIF por reometria das dispersões solbrax/água/tensioativo com o acessório Cone-placa C60/1° *Ti*. Taxas de cisalhamento = 20, 30, 60 e 500*s*⁻¹

Inicialmente, em todos os casos, foi observado um aumento da viscosidade do sistema, com o aumento da temperatura.

Quando se utilizou o acessório cone-placa a baixas taxas de cisalhamento (20 a 60s^{-1}) (Figura 3), todo o processo de separação de fases do tensoativo da solução aquosa foi acompanhado, baseando-se nos resultados obtidos anteriormente pelo método visual: início a 33°C , quando a viscosidade da dispersão começa a aumentar, e a 60°C , quando os valores de viscosidade atingem um máximo, onde ocorre a completa separação de fases do tensoativo da solução aquosa. A partir desta temperatura é observado um segundo máximo, o qual foi atribuído ao processo de inversão de fases do sistema e a TIF é determinada na temperatura inicial observada nesta segunda transição.

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

Com o aumento da taxa de cisalhamento para 500s^{-1} , a observação do processo de separação de fases do tensoativo da solução aquosa foi dificultada, porém a transição onde pode ser determinada a TIF do sistema não sofreu alteração significativa (62°C determinado por cone-placa e 64°C determinado por DG41).

O mesmo comportamento foi observado quando a fase oleosa foi composta pelo óleo de laranja (sistema óleo de laranja/água/tensoativo), nas mesmas concentrações utilizadas anteriormente. O valor de TIF determinado com os dois acessórios apresentou resultados concordantes: 39°C com o acessório DG 41 (Figura 4a) e $\sim 36^{\circ}\text{C}$ com o acessório cone-placa C60 (Figura 4b). Em ambos os acessórios, o início do processo de separação de fases do tensoativo da solução aquosa foi observado em $\sim 30^{\circ}\text{C}$.

Nestes testes foi possível observar também que o valor da TIF foi dependente da fase oleosa utilizada: quando esta é composta basicamente por solventes alifáticos (solbrax), o valor da TIF foi alto, devido à menor solubilidade do tensoativo nesta fase. Por outro lado, quando o óleo de laranja foi utilizado como fase oleosa pode ser observado que logo após o início do processo de separação de fases do tensoativo da solução aquosa, ocorre a migração de suas moléculas para a fase oleosa da dispersão.

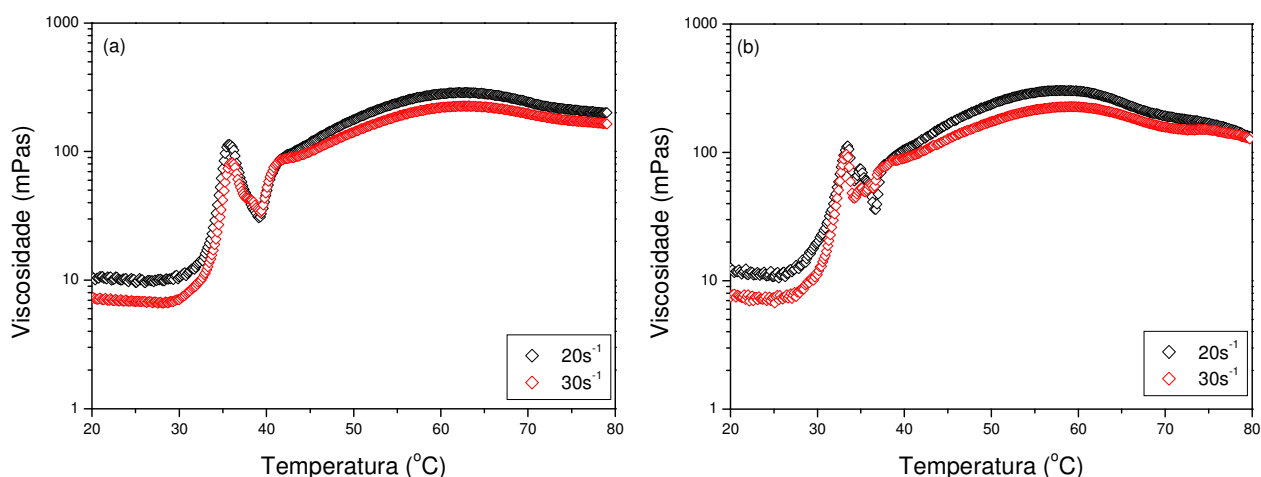


Figura 4. Determinação dos valores de TIF por reometria das dispersões óleo de laranja/água com o acessório:

(a) DG41 e (b) Cone-placa C60/1° Ti. Taxas de cisalhamento = 20 e 30 s⁻¹

Conclusões

Os resultados deste trabalho mostraram que não ocorreu variação significativa na determinação dos valores de TIF de qualquer dos sistemas óleo/tensioativo/água avaliados por reometria, mesmo quando se utilizou dois tipos de acessórios.

No entanto, o valor da TIF está diretamente relacionado com a solubilidade do tensioativo na fase oleosa. Quando o tensioativo é pouco solúvel nesta fase, ambos os processos (de separação de fases do tensioativo da solução aquosa e o de inversão de fases) ocorrem em temperaturas bem distintas e a TIF é alta.

Por meio do acessório cone-placa foi possível observar melhor o processo de separação de fases do tensioativo da solução aquosa, quando o sistema analisado foi composto pela fase oleosa solbrax, na qual o tensioativo apresenta menor solubilidade.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e a FAPERJ pelo apoio financeiro e a Oxiteno do Brasil pela doação do tensioativo não-iônico utilizado neste trabalho.

Referências Bibliográficas

- 1-M. Zerfa; S. Sajjadi; B.W. Brooks. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1999, 155, 323-337.
- 2-K.Bouchemal [et al]. *International Journal of Pharmaceutics*. 2004, 280, 241-251.
- 3-P. Izquierdo; J. Esquena; Th.F. Tadros; C. Dederen; M. Garcia; J. Azemar; N.C. Solans. *Langmuir*. 2002, 18, 26-30.

- 4- M. Zerfa; S. Sajjadi; S.B.W. Brooks. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2001, 178, 41-48.
- 5- L. Liu; O.K. Matar; E. Susana Perez de Ortiz; G.F. Hewitt. *Chemical Engineering Science*. 2005, 60, 85-94.
- 6- Y.L. Yeo; O.K. Matar; E. Susana Perez de Ortiz; G.F. Hewitt. *Chemical Engineering Science*. 2002, 57, 3505-3520.
- 7- A.L.C. Silva. *Artigo técnico, CO004-04/04*. Oxiteno S.A. Indústria e Comércio.
- 8- J.L. Salager; A. Forgiani; L. Márquez; A. Pena; A. Pizzino; M.P. Rodriguez. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2004, 108, 259-272.
- 9- P. Fernandez ; V. Andre ; J. Rieger; A. Kuuhnl. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2004, 251, 53–58.
- 10- D. Morales; C. Solans; J.M. GutiérrezUTIÉRREZ; M.J. Garcia-Celma; U. Olsson. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*. 2006, 22, 3014-3020.
- 11- W.C. Griffi. *J. Soc. Cosmet. Chem.* 1954, 5, 249.
- 12- J.L. Salager, A. Forgiarini, L. Marquez, A. Pena, A. Pizzino, M.P. Rodriguez. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2004, 108, 259-272.
- 13- W.D. Hergeth, I. Alig, J. Lange, J.R. Lochmann, T. Scherzer, S. Wartewig. *Makromol.Chem., Macromol.Symp.* 1991, 52, 289-297.
- 14- T.F. Tadros. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. 1987, 10, 462-585.
- 15- M. Fortuny. *Quím. Nova* 2008, 31, 6-9.
- 16- R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 5^a ed. São Paulo:LTC.
- 17- Camargo, M. F.P. **Desenvolvimento de nanoemulsões a base de óleo de maracujá e óleo essencial de lavanda e avaliação da atividade antiinflamatória tópica**. Dissertação de Mestrado.Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, SP,2008.