

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DIRETORIA DE GRADUAÇÃO E EDUCAÇÃO PROFISSIONAL
COORDENAÇÃO DO CURSO DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

PRISCILA MACHADO PESCARA

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DE MICROEMULSÕES DE ÁGUA EM
ÓLEO DE OLIVA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

TOLEDO
2016

PRISCILA MACHADO PESCARA

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE MICROEMULSÕES DE ÁGUA EM ÓLEO DE OLIVA

Trabalho de conclusão de Curso apresentado ao Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR *Campus* Toledo, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos.

Orientador: Profa. Dra. Karina Graziella Fiametti Colombo

TOLEDO
2016

**TERMO DE APROVAÇÃO
DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

PRISCILA MACHADO PESCARA

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE MICROEMULSÕES DE ÁGUA EM ÓLEO DE OLIVA

Trabalho apresentado como forma de avaliação para o Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Tecnologia em Processos Químicos da UTFPR, *Campus Toledo*, e aprovado pela banca examinadora abaixo.

Prof^a Dr^a Karina Graziella Fiametti Colombo

Prof Dr Clayton Antunes Martin

Prof Dr Ricardo Fiori Zara

Toledo, novembro de 2016

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso, conforme Instrução Normativa Conjunta 01/11 da PROGRAD/PROPPG.

Ninguém é suficientemente perfeito, que não possa aprender com o outro e, ninguém é totalmente estruído de valores que não possa ensinar algo ao seu irmão.

São Francisco de Assis

*Dedico este trabalho ao meu companheiro
Celso pelo amor e incentivo.*

Agradecimentos

Durante essa jornada fui contemplada com a presença de pessoas maravilhosas que fizeram com que essa trajetória se tornasse mais leve e meus dias mais felizes.

À Deus e a mãe Maria por serem meu sustento, meu acaento, e meus protetores.

Aos meus pais Edson e Loângela por proporcionarem a educação e garantissem que todo o suporte me fosse dado.

Meus avós Mauro e Elvira, que são minha razão e motivação para ir sempre além, são meus ídolos, meus amigos e são aqueles que tornam minha vida mais alegre.

Ao meu companheiro, amigo e amor Celso Sauvesuk, a quem me acompanha durante essa jornada, que me incentiva, me motiva e ao mesmo tempo que é meu ombro amigo, aquele que seca minhas lágrimas e faz com que eu não deixe de seguir adiante. Pelas risadas, pelos momentos bons e aqueles que nem tanto, mas que fizeram com que me tornasse mais forte durante essa etapa.

Aos meus queridos amigos, que não são muitos mais valem por um batalhão, Eduardo Zanella, Regina Donaduzzi, Rayra Bicas (Campus Pato Branco), Jean Marcioti, Simone Heidecke e Nori Almeida. Ah, se vocês não existissem, companheiros para todas as horas, vocês fizeram os meus dias mais felizes, obrigado por torna-los mais descontraídos e leves

A todos os meus professores, aqueles que desde pequena fizeram parte da construção do meu caráter e conhecimento. Ao professor Orlando César Santos, meu primeiro professor de Química e inspiração para seguir nessa área brilhante.

Aos técnicos de laboratório da UTFPR, por me auxiliarem, por me darem o suporte necessário e pela disponibilidade, vocês foram essenciais.

Gratidão aos professores da UTFPR Campus Pato Branco e Campus Toledo, por compartilharem do conhecimento ao longo desses anos, pela paciência e auxílio.

Em especial a minha orientadora Prof^a Karina Graziella Fiametti Colombo, pela amizade, compreensão e ajuda na elaboração deste trabalho.

RESUMO

PESCARA, Priscila Machado. Estudo da formação de microemulsões de água em óleo de oliva. 2016. 57 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. Toledo, 2016.

Um sistema microemulsionado é composto de quatro componentes que em proporções ideais formam espontaneamente uma microemulsão, são eles: a presença de hidrocarbonetos, fase aquosa, tensoativos e co-tensoativos. As microemulsões podem ser classificadas de acordo com a polaridade da fase dispersa, podendo ser do tipo O/A (óleo em água), A/O (água em óleo) e microemulsões bicontínuas. A proporção dos compostos que formam um sistema microemulsionado são melhores representados pelos diagramas ternários e pseudoternário de fases, através deles é possível também identificar as regiões de formação dos diferentes tipos de sistemas. Este trabalho teve como objetivo determinar os melhores pontos de formação de microemulsão em um sistema formado por água, óleo de oliva, Tween 80 (surfactante) e butanol (co-surfactante) na proporção de 2:1 (co-surfactante/surfactante) em intervalos de 5% do diagrama pseudoternário de fases. Fez-se também a construção do diagrama pseudoternário de fases, determinação do índice de acidez de óleos de oliva para definir o melhor a ser utilizado no processo de formação das microemulsões; a avaliação da estabilidade térmica das microemulsões formadas, bem como as análises organolépticas e físico-químicas. A partir deste estudo foi possível produzir 12 amostras microemulsionadas, as quais representativas dos sistemas A/O, O/A e bicontínuas. Os pontos de formação correspondentes a formação das microemulsão são respectivamente: P4, P5, P6, P7, P8, P9, P10, P11, P12, P13, P18 e P24. O óleo de oliva utilizado na preparação destes sistemas é originário do Chile e escolhido por apresentar menor teor de acidez entre as amostras submetidas ao teste ($0,37 \pm 0,04748$).

Palavras-chave: Microemulsão. Sistemas microemulsionados. Óleo de oliva.

ABSTRACT

PESCARA, PRISCILA MACHADO. Study of the Formation of Microemulsions of Water in Olive Oils. 2016. 57f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. Toledo, 2016.

A microemulsion system consists of four components in ideal proportions spontaneously form a microemulsion, they are: the presence of hydrocarbons, aqueous phase, surfactants and co-surfactants. Microemulsions can be classified according to the polarity of the dispersed phase may be of the type O / W (oil in water), A/O (oil in water) and bicontinuous microemulsions. The proportion of the compounds which form a microemulsion system are best represented by the ternary diagrams and phase pseudoternário through them can also identify training areas of different types of systems This study aimed to determine the best microemulsion training points in a system formed by water, olive oil, Tween 80 (surfactant) and butanol (co-surfactant) in a ratio of 2: 1 (co-surfactant / surfactant) at intervals of 5% of pseudoternário phase diagram. It was also made the construction of pseudoternário phase diagram, determination of olive oil acidity index to define the best to be used in the formation of microemulsions process; evaluating the thermal stability of the microemulsions formed as well as the organoleptic and physical-chemical analyzes. From this study, it was possible to produce 12 samples microemulsion, which Representative systems A/O, O / W and bicontinuous. Training points corresponding to the formation of the microemulsion are respectively: P4, P5, P6, P7, P8, P9, P10, P11, P12, P13, P18 and P24. Olive oil used in the preparation of these systems originates from chile chosen because of lower content of acidity of the samples submitted to the test (0.37 ± 0.04748).

Keywords: Microemulsion. Microemulsion systems. Olive oil.

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

A/O	sistema de água em óleo
O/A	sistema de óleo em água
°C	Celsius
µm	micrômetro
C	Carbono
NaOH	Hidróxido de sódio
Rpm	rotações por minuto
ph	potencial de hidrogênio
g	grama
mL	mililitro
Vol	volume
MEs	microemulsões
DP	Desvio padrão
P	Ponto
µs/Cm	microSiemens / centímetro

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Classificação dos sistemas emulsionados	18
Figura 2 – Microemulsão O/A e A/O.....	20
Figura 3 – Classificação de Winsor	20
Figura 4 – Estrutura molécula de tensoativo	21
Figura 5 - Diagrama ternário de fases.....	23
Figura 6 - Diagrama pseudoternário de fases	23
Figura 7 – Diagrama Pseudoternário de fases	34
Figura 8 - Pontos de formação das microemulsões	35
Figura 9 - Estabilidade a temperaturas elevadas (Ponto 19 (turbidez), Ponto 5 (microemulsão) e ponto 64 (sistema heterogêneo)).....	37
Figura 10- Teste de estabilidade a baixas temperaturas (Pontos 16,17 e 23)	38
Figura 11- Aspecto das MEs (pontos 11,12 e 13)	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição dos ácidos graxos presentes no óleo de oliva	26
Tabela 2 - Dados experimentais dos óleos de oliva adquiridos no mercado local do município de Cascavel - Pr.....	32
Tabela 3 - Proporção dos reagentes nos pontos onde ocorreram a formação das microemulsões	36
Tabela 4 - Avaliação estabilidade a baixas temperaturas	38
Tabela 5- Teste de estabilidade ciclos de gelo/degelo	39
Tabela 6 - Pontos de formação das MEs estáveis ao final dos testes de estabilidade.	40
Tabela 7 – valores de pH correspondente as microemulsões formadas	42
Tabela 8 - Condutividade elétrica das microemulsões	43

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVOS	16
1.1.1 Objetivo Geral	16
1.2 JUSTIFICATIVA	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 EMULSÕES	18
2.2.1 Tensoativos	21
2.2.2 Co-Surfactantes	22
2.3 DIAGRAMA DE FASES	22
2.4 ÓLEOS VEGETAIS	24
2.4.1 Óleo de oliva	25
3 MATERIAIS DE MÉTODOS	27
3.1 DETERMINAÇÃO DE ACIDEZ EM ÓLEOS DE OLIVA	27
3.2 DIAGRAMA PSEUDOTERNÁRIO DE FASES	28
3.3 PREPARO DAS MICROEMULSÕES	28
3.4 ESTUDO DE ESTABILIDADE	29
3.4.1 Teste de centrifugação	29
3.4.2 Teste de estabilidade térmica	29
3.4.3 Teste de estabilidade para temperaturas elevadas	30
3.4.4 Teste de estabilidade para baixas temperaturas	30
3.4.5 Teste de estabilidade gelo/degelo	30
3.5 ANÁLISES ORGANOLÉPTICAS	30
3.6 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
4.1 DETERMINAÇÃO DE ACIDEZ EM ÓLEOS DE OLIVA	32
4.2 DIAGRAMA PSEUDOTERNÁRIO DE FASES	33
4.3 FORMAÇÃO DAS MICROEMULSÕES	34
4.4.1 Teste de centrifugação	36
4.4.3 Teste de estabilidade gelo/degelo	39
4.5 ANÁLISES ORGANOLÉPTICAS	40
4.6 ANÁLISES FÍSICO QUÍMICAS	41
4.6.1 Avaliação do pH	41
4.6.2 Condutividade elétrica	42
5 CONCLUSÃO	44

6 REFERÊNCIAS	45
APÊNDICE – Tabela dos pontos de investigação do diagrama ternário de fases com respectivas proporções.	51

1 INTRODUÇÃO

Os primeiros registros que citam a formação das microemulsões (ME) se deram em 1943, quando Hoar e Schulman utilizaram o termo ME para designar o processo de transição de um sistema estável formado de uma fase rica em óleo para uma fase rica em água (MENDONÇA, 2005).

Segundo Oliveira (2004), as microemulsões podem ser definidas como um sistema formado pela mistura de água, óleo, e pela presença de uma grande quantidade de tensoativo combinado ou não com uma porcentagem de co-tensoativo. Quando formado, este sistema apresenta características físicas como transparência e estabilidade térmica.

As microemulsões são distinguidas das emulsões através da comparação das suas características físicas e físico-químicas. Podemos citar a diminuição da tensão interfacial e a alta quantidade de tensoativo empregado no sistema microemulsionado, além de apresentar um sistema translúcido diferentemente da emulsão na qual consiste de um sistema turvo e leitoso. Os tamanhos das partículas também são distintos entre os dois sistemas, nas microemulsões correspondem a comprimentos nanométricos e as emulsões na faixa de micrômetros (DAMASCENO, 2011).

A empregabilidade das microemulsões dos ramos alimentícios, farmacêutico e cosmético vem aumentando gradativamente devido às características que elas conferem ao produto (REIS, 2010). Na indústria alimentícia as microemulsões vêm sendo empregadas na solubilização de vitaminas, aromas, óleos essenciais e em compostos que apresentem polaridade distintas (STELZER, 2014). Além disso, sistemas microemulsionados são ecologicamente corretos e sua utilização reduz ou até mesmo exclui a necessidade da utilização de outros solventes orgânicos (CABRAL, 2012).

A diversidade de aplicações que as microemulsões proporcionam, bem como o seu trato em relação ao meio ambiente, a viabilidade de estudo e posterior aplicação nas diversas áreas industriais principalmente alimentícias, fazem com que o estudo destas tenha um objetivo claro de auxiliar e colaborar para o desenvolvimento de novas tecnologias que atendam o mercado.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem por objetivo realizar o estudo da formação de microemulsões em sistema formado por adição de água, óleo de oliva, surfactante e co-surfactante com auxílio do diagrama pseudoternário de fases.

1.1.2 Objetivos específicos

Para que seja possível a formação das microemulsões de sistema composto por água, óleo de oliva juntamente com a aplicação de surfactante e co-surfactante, faz-se necessário as seguintes etapas:

- Construção do diagrama pseudoternário de fases;
- Determinação da acidez do óleo de oliva a ser utilizado no processo de formação do sistema microemulsionado;
- Identificação dos pontos de formação das microemulsões;
- Realização dos testes de avaliação de características organolépticas, físico-químicas e de estabilidade térmica.

1.2 JUSTIFICATIVA

A sua importância científica e tecnológica vêm possibilitando pesquisas e estudos sobre a aplicabilidade das microemulsões na indústria. Isso ocorre, pois, estas apresentam características de extrema importância, como a baixa tensão superficial, grande área superficial, estabilidade termodinâmica e principalmente a capacidade de solubilizar compostos inicialmente imiscíveis (PAUL; MOULIK, 2001).

Na indústria alimentícia, a aplicação das microemulsões dentre outros processos nanotecnológicos, vem sendo empregada no desenvolvimento de nanocompósitos para embalagens de alimentos. Estas nanopartículas lipídicas são por sua vez produzidas através de métodos de homogeneização, sendo expostas a

alta pressão e em uma faixa de variação de temperatura que possibilitam a sua formação. Isto ocorre através da diluição de microemulsão, preparo de múltiplas emulsões, dentre outros processos físico-químicos como emulsificação, evaporação de solvente ou mesmo a difusão de solvente (JEE et al., 2006).

Na indústria cosmética o uso de microemulsões é considerado um processo promissor no que se diz respeito à liberação e permeação de substâncias hidrofílica e lipofílica (HUANG et al., 2008). Isso ocorre, pois, esta propriedade se comparada a emulsões convencionais é caracterizada por tamanhos de gotículas em escalas manométricas (AZEEM, et al.; 2009). Portanto, elas oferecem uma facilidade de aplicação e de adesão na pele o que passou a ser empregados na indústria cosmética para fabricação de protetores solar, produtos de bronzamento, antienvelhecimentos, perfumes, entre outros (AZEEM, et al.; 2008).

As características que lhe são próprias fizeram com que o estudo das microemulsões aumentasse nos últimos anos (GULLÓN, 2003). Isso ocorre devido à capacidade das microemulsões em dissolver espécies apolares, polares e iônicas, desde que as devidas composições sejam ajustadas (ROMERO, 1990). E por isso se tornam uma excelente alternativa para a indústria alimentícia.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 EMULSÕES

As emulsões são formadas quando um sistema constituído por duas fases imiscíveis, - mais comumente água e óleo - (A/O), passa por um processo de intensa agitação juntamente com um surfactante, nesta agitação algumas gotículas de óleo se dispersarão no meio aquoso onde tenderam a coalescer formando uma fase. Na tentativa de estabilizar essa nova fase, uma quantidade de surfactante livre se desprende de suas micelas e migra para esta nova superfície de água – óleo. (DALVIN, 2011).

As emulsões podem ser classificadas em duas categorias distintas denominadas de emulsões simples e emulsões múltiplas. Essa classificação é baseada na distribuição das fases presentes no sistema, como por exemplo, o sistema formado por gotas de óleo em fase aquosa (O/A), e tal como o inverso (A/O) são definidos como emulsões simples (PEREIRA et al; 2015). Já as emulsões múltiplas são mais complexas e são normalmente do tipo O/A/O onde nestas a fase oleosa está dispersa na aquosa e este sistema por sua vez está disperso em uma fase oleosa, o mesmo ocorre para a fase A/O/A (BOUYER, 2012). A representação dos diferentes sistemas de emulsão pode ser observada na Figura 1.

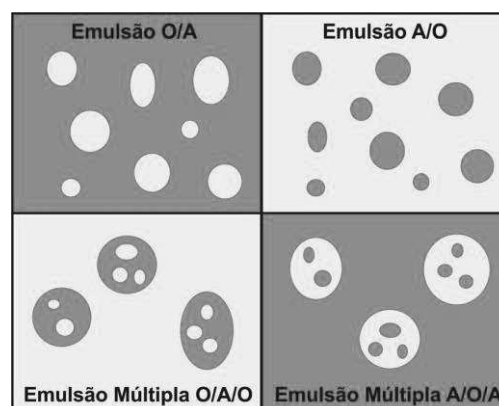


Figura 1 - Classificação dos sistemas emulsionados

Fonte: Autoria própria

As emulsões são sistemas instáveis decorrentes da separação de fases que pode vir ocorrer, o que acaba por promover alterações consideráveis na aparência, consistência e no produto final (IDSON, 1993a¹, apud MORAIS, 2006).

São amplamente utilizadas na indústria, além disso, mostram aplicações nas áreas de alimentos e bebidas, cosméticos, encapsulamento de fármacos, indústria petroquímica, dentre outros.

2.2 MICROEMULSÕES

Chamamos de microemulsões uma emulsão cujos tamanhos das gotículas presentes no sistema são menores do que 0,1 μm . Estas gotículas acabam sofrendo fortemente com a interferência do tensoativo, que uma vez na solução tende a diminuir ainda mais as gotículas dispersas em uma das fases tornando esse sistema translúcido e opticamente transparente (LOUZEIRO, 2012).

Schulman descreveu a formulação das microemulsões entre os anos de 1943 e 1965, e cita o preparo de uma emulsão com adição de co-surfactante por titulação até que o sistema se tornasse límpido. Com a combinação dos quatro componentes em quantidades ideais, o sistema se formava espontaneamente. Ele ainda descreve sobre os quatro componentes presentes na microemulsão: presença de hidrocarbonetos, tensoativos iônicos, co-surfactantes (normalmente álcoois de cadeia curta que compreendem de 4 a 8 carbonos) e uma fase aquosa (MALIK et al, 2012).

Segundo Estephan (2012), as microemulsões classificadas como comuns são aquelas onde gotículas de óleo encontram-se rodeadas por moléculas anfifílicas, onde, a estrutura polar das mesmas é repelida pelo núcleo lipofílico, comumente chamadas de microemulsões do tipo O/A. Já para sistemas A/O ocorre a atração das estruturas polares da fase aquosa para o centro do núcleo aquoso (Figura 2).

¹ IDSON, B. **Stability testing of emulsions**, I. Drug Cosmet. Ind., New York, v. 142, n. 1, p. 27-30, 1993a.

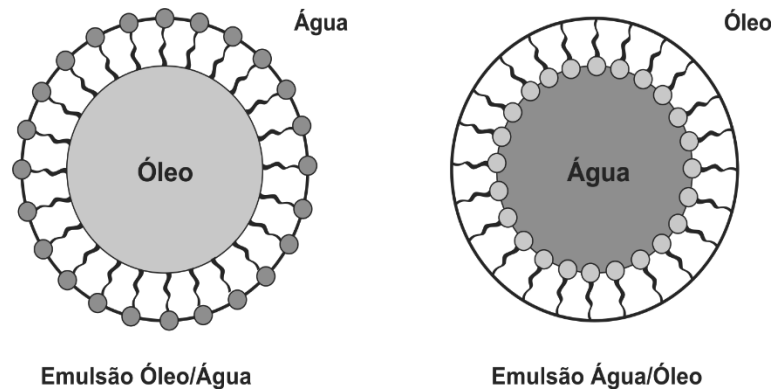


Figura 2 – Microemulsão O/A e A/O

Fonte: Autoria própria

Em 1948, Winsor criou um sistema de classificação das microemulsões tendo como critério os diferentes equilíbrios entre as microemulsões e as fases oleosas e aquosas. Esta classificação está disposta em quatro divisões ditas de I a IV (LOUZEIRO, 2012).

A classificação Winsor I (Figura 3) representa o equilíbrio da fase microemulsionada com a fase oleosa em excesso, devido à baixa densidade do óleo ele se posiciona acima da microemulsão formando um sistema bifásico para uma solução de microemulsão O/A com excesso de óleo. Na classificação Winsor II uma porção da fase aquosa encontrasse em equilíbrio com o sistema microemulsionado ocasionando um excesso de água na parte inferior do sistema. A classificação Winsor III decorre do equilíbrio das três fases a microemulsionada, a fase oleosa e aquosa e pôr fim a classificação Winsor IV onde o sistema se encontra homogêneo não havendo excesso de nenhuma das fases (LOUZEIRO, 2012).

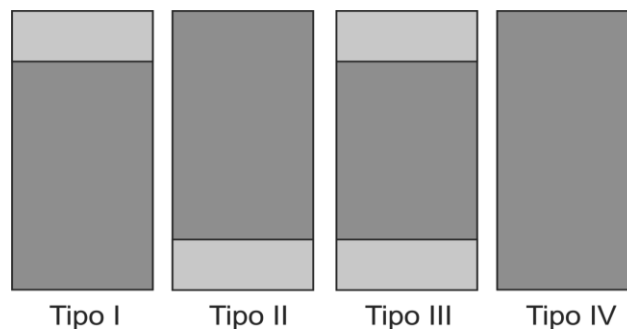


Figura 3 – Classificação de Winsor

Fonte: Autoria própria

2.2.1 Tensoativos

De acordo com Daltin (2011), tensoativos ou como também são chamados os surfactantes, são moléculas cuja a característica principal é a de apresentarem estruturas polar e apolar ligadas uma a outra (Figura 4). A parte polar da molécula é constituída por átomos que possuem concentração de carga formando um polo negativo ou positivo; já a estrutura apolar presente se dá normalmente pela presença de uma cadeia carbônica e que deste modo não gera polos de concentração eletrostática.

Os surfactantes são substâncias que, portanto, tem o papel de reduzir a tensão interfacial de duas substâncias imiscíveis (normalmente água/óleo), diminuindo conseqüentemente esta energia e tornando possível que uma fase se disperse na outra (PRISTA et al, 2011).

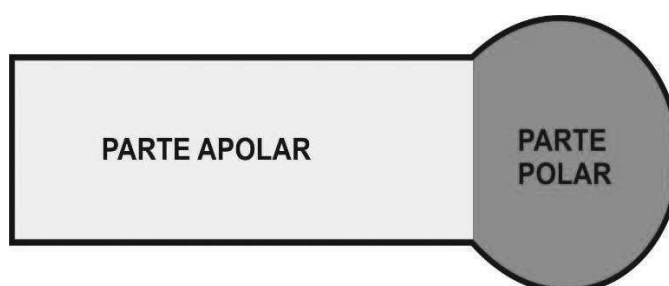


Figura 4 – Estrutura molécula de tensoativo

Fonte: Autoria própria

Os tensoativos são classificados em: aniônicos, não iônicos, catiônicos e anfóteros (ROSEN, 2004).

- Tensoativos aniônicos: A fase atuante desta molécula apresenta uma carga negativa (ROSEN, 2004).
- Tensoativos não iônicos: São tensoativos que não apresentam carga nas suas ramificações, e que interagem através das pontes de hidrogênio no meio aquoso (NETO; PINO, 1997).
- Tensoativos catiônicos: Apresentam na estrutura hidrofílica da cadeia molecular radical com carga positiva e esta parte positiva que irá interagir com as moléculas de água (AMARAL, 2007).

- Tensoativos anfóteros: Nestas substâncias tanto as cargas negativas como as positivas podem estar presentes na porção ativa da molécula (ROSEN, 2004).

A aplicação dos surfactantes em uma solução tem a característica de diminuir conseqüentemente a tensão superficial, proporciona melhor umectação e auxilia na formação de micelas. Elas estão diretamente ligadas a empregabilidades em sistemas emulsificantes, detergência e na formação de espumas (DALTIM, 2011).

2.2.2 Co-Surfactantes

A adição dos co-surfactantes promove uma estabilidade termodinâmica aos sistemas microemulsionados conseqüentemente contribuindo para a diminuição da tensão interfacial, do impedimento da elevação dos níveis de viscosidade do sistema e promove a fluidificação da interface formada pelo emulsificante. Os co-tensoativos mais empregados na formação das microemulsões, correspondem aos glicóis, álcoois de baixa ou média massa molecular e que apresentem uma cadeia relativamente pequena que compreende 2 a 10 carbonos (VANDAMME, 2002).

A utilização do co-surfactante, reduz a tensão superficial quase a zero e propicia a formação de uma camada interfacial com maior estabilidade no sistema microemulsionado (LAWRENCE; REES, 2000).

2.3 DIAGRAMA DE FASES

Diagrama de fases são a representação que melhor se adequa a construção dos sistemas microemulsionados. Os diagramas ternários de fases representam microemulsões formadas por três constituintes: água, óleo e surfactante, onde cada componente do sistema assume um vértice do triângulo, podendo desta forma delimitar-se a região da formação das microemulsões (Figura 5) (VALE, 2009).



Figura 5 - Diagrama ternário de fases

Autoria: VALE, 2009

De acordo com Rossi et al (2007), diagramas pseudoternário de fases são um diagrama ternário de fases o qual ao invés de possuir três constituintes, possui quatro componentes, de modo que dois constituintes ficam agrupados no vértice do diagrama e onde a relação tensoativo/co-tensoativo ou água/tensoativo permanece constante (Figura 6).

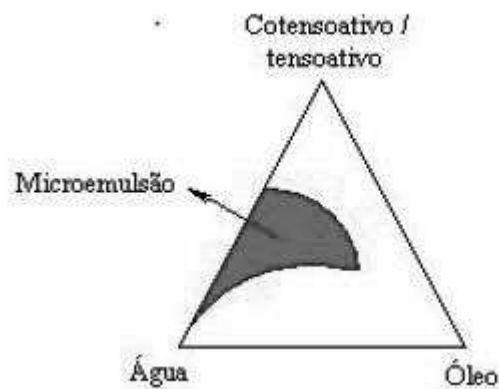


Figura 6 - Diagrama pseudoternário de fases

Fonte: Rossi, et al 2007

Conforme ocorre a variação das concentrações dos constituintes que formam uma microemulsão, o diagrama pseudoternário poderá apresentar uma grande

diversidade de estruturas entre a fase contínua e a fase dispersa (TENJARLA²,1999; KHAN,1996 apud ROSSI³ ,2007).

2.4 ÓLEOS VEGETAIS

Segundo Gioielli (1996), lipídios são estruturas menos densas que a água e insolúveis na mesma, são dissolvidos em solventes orgânicos e formados por longas cadeias de carbono. Fontes de lipídios podem ser originadas de organismos vivos e também estão presente neles. Pode-se diferenciar gordura e óleo através de seu estado físico quando expostas a uma temperatura de 20 °C; gorduras se apresentam em estado sólido e óleos estão na fase líquida a mesma temperatura.

Lipídios são formados essencialmente de trigliceróis formados pela esterificação do glicerol com ácidos graxos. Esta porcentagem corresponde a uma fração que varia de 95 a 97% do óleo em estado bruto, mas quando refinado esta porcentagem pode chegar a 99% de composição de triacilgliceróis. Os demais constituintes chamadas de componentes menores correspondem a esteróis, hidrocarbonetos, álcoois graxos, tocoferóis e corantes (GIOIELLI, 1996).

O teor de lipídeos correspondentes aos grãos de soja, linhaça e oliva, perfazem um percentual de 18-20, 33-43 e 25-30 respectivamente, sob o total do peso em massa (GIOIELLI, 1996; USP, 2014).

Os óleos vegetais são também grandes fornecedores de ácido linoléico ou linolênico, esses óleos são essenciais para o bom funcionamento do nosso metabolismo (MARTIN, 2006).

A empregabilidade destes óleos e gorduras é essencialmente na indústria, na produção de ácidos graxos, glicerina, lubrificantes, carburantes, biodiesel, e muitas outras (REDA;CARNEIRO, 2007).

Para a nutrição humana a produção de óleos e gorduras é responsável pela manutenção de algumas funções no organismo, como: geração de energia, formação

²TENJARLA, S. **Microemulsions: overview and pharmaceutical applications**. Critical Reviews Therapeutic Drug Carrier Systems, v.16, n.5, p.461-521, 1999.

³ KHAN, A. **Phase science of surfactants**. Current Opinion in Colloid and Interface Science, v.1, p.614-623, 1996.

do sistema nervoso, auxilia na formação da membrana celular e também importante para o fornecimento de ácidos graxos essenciais (BIESALSKI; GRIMM⁴, 2007; FAGUNDES; FAGUNDES⁵, 2009; apud BALBINOT et al, 2009).

No Brasil estima-se um consumo anual de em média 3,72 milhões de toneladas de óleos vegetais, sendo que o mais consumido é de longe o óleo de soja, que soma 86% deste total (NUNES, 2007).

2.4.1 Óleo de oliva

De acordo com a Anvisa (2005), podemos definir o óleo ou azeite de oliva como o produto obtido exclusivamente dos frutos da oliveira (*Olea europaea* L.), excluído assim os óleos extraídos com auxílio de solventes, processos de reesterificação e de mistura com outros óleos. A normativa cita ainda que para óleos de oliva oriundos apenas da ação mecânica/física para extração e que não causem alteração das propriedades dos mesmos, são denominados de azeite de oliva virgem.

O óleo de oliva é formado principalmente por triglicerídeos (aproximadamente 99%), apresenta também ácidos graxos livres, hidrocarbonetos, diacilgliceróis, monoacilgliceróis, compostos fenólicos e voláteis entre outros. Dentre os ácidos graxos presentes no óleo de oliva podemos mencionar o palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), palmitoleico (C16:1), oleico (18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3) conforme a Tabela 1.

⁴ BIESALSKI, H. K.; GRIMM, P. **Nutrição**: texto e atlas. Porto Alegre: Artmed, 2007.

⁵ FAGUNDES, L. A.; FAGUNDES, M. H. **Ômega-3 & Ômega-6**: o equilíbrio dos ácidos gordurosos essenciais na prevenção de doenças. 2. ed. rev. e ampl. Porto Alegre, RS: AGE, 2009.

Tabela 1 – Composição dos ácidos graxos presentes no óleo de oliva

Composição de ácidos graxos determinado por Cromatografia Gasosa (% m/m ésteres metílicos)

Ácido graxo		Codex Alimentarius (2003)	IOOC* (2003)
Laúrico	C12:0	Não apresenta quantidades significativas	Não especificado
Mirístico	C14:0	< 0,1	< 0,05
Palmítico	C16:0	7,5 - 20,0	7,5 - 20,0
Palmitoleico	C16:1	0,3 - 3,5	0,3 - 3,5
Heptadecanóico	C17:0	< 0,5	≤ 0,3
Heptadecenóico	C17:1	< 0,6	≤ 0,3
Esteárico	C18:0	0,5 - 5,0	0,5 - 5,0
Oleico	C18:1	55,0 - 83,0	55,0 - 83,0
Linoleico	C18:2	3,5 - 21,0	3,5 - 21,0
Linolênico	C18:3	**	≤ 1,0
Araquídico	C20:0	0,8	≤ 0,6
Eicoseinóico	C20:1	Não especificado	≤ 0,4
Behênico	C22:0	< 0,3	≤ 0,2***
Erúcico	C22:1	Não apresenta quantidades significativas	
Lignocérico	C24:0	< 1,0	≤ 0,2

Os limites estabelecidos incluem os valores de precisão do método recomendado; ** Enquanto se aguardam os resultados das pesquisas do IOOC e a consideração do Committee on Fats and Oils, os limites nacionais podem permanecer em vigor, *** limite elevado para <0,3 para os óleos de bagaço de azeitona.

Fonte: BOSKOU et al, 2006

O ácido oleico (C18:1) é um ácido graxo monoinsaturado (presença de uma dupla ligação), presente em maior porcentagem no óleo de oliva. Assim como outros ácidos graxos monoinsaturados, o ácido oleico está associado diretamente a redução de doenças cardíacas, o qual atua nos níveis plasmáticos de colesterol e no transporte de lipídeos (OLIVEIRA; ROMAN, 2013).

3 MATERIAIS DE MÉTODOS

3.1 DETERMINAÇÃO DE ACIDEZ EM ÓLEOS DE OLIVA

Procedeu-se as análises de determinação de acidez em três marcas comerciais diferentes adquiridas em comércio na cidade de Cascavel – PR, as amostras são originárias de países diferentes e, portanto, serão mencionados neste trabalho pela referida origem a fim de preservar a marca comercial. Utilizou-se como critério para escolha, o teor de acidez do óleo descrito no rótulo (< 0,5%), e a origem do mesmo.

Realizou-se a determinação da acidez do óleo de oliva previamente ao estudo da formação das microemulsões. Este teve por objetivo confirmar os valores descritos nos rótulos dos óleos adquiridos em comércio e conseqüentemente obter um melhor resultado na construção dos sistemas microemulsionados.

O método empregado nesta etapa é descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Procedeu-se a pesagem de aproximadamente 2 gramas da amostra em erlenmeyer de 125 mL com auxílio de balança analítica (fez-se a anotação), em seqüência um volume de 25 mL (utilizou-se a proveta para aferição) da solução de éter-álcool (2:1) foi adicionado e então fez-se a homogeneização. Em seguida adicionou-se 2 gotas de fenolftaleína e então realizou-se a titulação da solução com hidróxido de sódio 0,01 N.

A partir dos volumes utilizados de hidróxido de sódio para a titulação e o peso da amostra utilizado para tal, fez-se os cálculos do índice de acidez em porcentagem de ácido oleico conforme Equação 1.

$$\text{Acidez em ácido oleico (\%)} = \frac{v \times f \times M \times 28,2}{P} \quad (01)$$

Onde:

v: volume de NaOH utilizado na titulação (mL);

f: fator da solução de NaOH;

P : peso da amostra (g)

M : molaridade da solução de NaOH (mol/L)

As análises foram realizadas em triplicata, a amostra com menor grau de acidez foi utilizada na realização do estudo das microemulsões.

3.2 DIAGRAMA PSEUDOTERNÁRIO DE FASES

Estipulou-se um volume total para a formação da emulsão (água, óleo e surfactante) de 6 mL, o volume de co-surfactante utilizado foi fixado na proporção de 2:1(v/v) do surfactante. Para determinar a fração exata de cada constituinte do sistema fez-se a construção do diagrama pseudoternário de fases levando em consideração que os vértices do diagrama são correspondentes a 100% de cada reagente. O intervalo entre os pontos variou em 5% para uma maior varredura nos possíveis pontos de formação. A tabela com todos os pontos e os volumes respectivos encontram-se no Anexo A. O cálculo do volume de cada constituinte se deu através da equação 2.

$$X(\text{constituente}) = \frac{V(\text{constituente})}{V(\text{total})} \quad (02)$$

Onde:

X = fração mássica do constituinte (observado no diagrama pseudoternário)

V = volume do constituinte a ser utilizado

V (total) = volume total do sistema

3.3 PREPARO DAS MICROEMULSÕES

Construído o diagrama pseudoternário de fases e plotado uma tabela com os volumes de cada reagente a ser utilizado para a formação do sistema, pode-se enfim dar início ao preparo das microemulsões.

Como já citava Hoar e Shulman (1943), um sistema microemulsionado é constituído por uma mistura em proporções ideais de 4 constituintes (fase aquosa,

hidrocarbonetos (fase oleosa), surfactante e co-surfactante) e desta forma procedeu-se o preparo das microemulsões.

Fez-se a mistura em ordem sequencial da água, óleo, surfactante (Tween 80), co-surfactante (Butanol) e homogeneizou-se em agitador vórtex por aproximadamente 30 segundos (o tempo estipulado para padronização das amostras).

As amostras foram submetidas a repouso por 24 horas a abrigo da luz para confirmação do resultado. A formação das microemulsões deu-se através do método macroscópico (visual).

3.4 ESTUDO DE ESTABILIDADE

Segundo Anvisa (2004), o estudo de estabilidade preliminar tem por objetivo, avaliar os produtos em estágio inicial auxiliando e orientando nas escolhas das formulações. O teste emprega condições extremas para acelerar possíveis reações entre seus componentes. Os testes aqui mencionados foram procedidos conforme o Guia de Estabilidade de Cosméticos da Agencia de Vigilância Sanitária do ano de 2004.

3.4.1 Teste de centrifugação

Realizou-se a centrifugação a 3000 rpm, durante 30 minutos. Desta forma procedeu-se o teste e avaliou-se a presença da separação de fases, precipitados e turbidez que indicassem instabilidade do sistema microemulsionado. As amostras preservadas puderam então ser submetidos aos demais testes.

3.4.2 Teste de estabilidade térmica

Para a realização deste, as amostras foram alocadas em frascos de vidro transparente, vedados (utilizou-se de rolhas para vedação) para evitar perdas possíveis através da volatilização e limitou-se em 2/3 o volume da amostra no recipiente, isso para possíveis trocas gasosas do próprio sistema.

3.4.3 Teste de estabilidade para temperaturas elevadas

As amostras foram submetidas a exposição em estufa por um período de 15 dias, as condições adotadas para meio foi a de 37 ± 2 °C. Fez-se avaliações visuais no dia em que a amostra foi levada a estufa, no 7º dia e 15º dia. O guia de Guia de Estabilidade de Cosméticos da Anvisa (2004), cita ainda outras condições que podem ser adotadas para o estudo.

3.4.4 Teste de estabilidade para baixas temperaturas

O teste de estabilidade a baixas temperaturas realizou-se pelo período de 15 dias, nas condições de -10 °C \pm 2 °C em equipamento freezer. As avaliações transcorreram no dia 0, 7º dia e 15º dia. Segundo o guia de estabilidade pode-se ainda proceder o teste em geladeira a 5 °C \pm 2 °C ou em freezer a -5 °C \pm 2 °C.

3.4.5 Teste de estabilidade gelo/degelo

O teste de gelo/degelo, foi realizada utilizando equipamentos de freezer e estufa, foram 6 ciclos (totalizando 12 dias de teste), as amostras intercalaram 24 horas de estufa a 50 ± 2 °C, e 24 horas de freezer a -5 °C. As avaliações ocorreram anteriormente a ser colocada em freezer, 6º dia e 12º dia.

3.5 ANÁLISES ORGANOLÉPTICAS

Segundo Anvisa (2004), as análises organolépticas abrangem aspecto, cor, odor, sabor e sensação ao tato, para o presente estudo foram avaliados apenas o aspecto das amostras. Para o aspecto leva-se em consideração a integridade da amostra durante todo o teste a qual deverá manter o aspecto inicial em todas as condições, salvo quando exposta a altas temperaturas poderão ser classificadas em normal (sem alteração), levemente separado (precipitado ou turvo).

Portanto, para a análise organoléptica fez-se a avaliação visual da amostra.

3.6 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Dentre as análises sugeridas pela Anvisa (2004), algumas das avaliações físico-químicas são sugeridas afim de avaliar dos que possam alertar quanto a possíveis problemas de estabilidade e que não são possíveis de se identificar na análise visual da amostra.

Entre as análises propostas pelo Guia de Estabilidade de Cosméticos da Anvisa (2004) foram realizadas as de pH, condutividade e centrifugação. Os equipamentos para leitura de pH e condutividade foram calibrados seguindo as especificações do fabricante.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 DETERMINAÇÃO DE ACIDEZ EM ÓLEOS DE OLIVA

Antes de iniciar o preparo das microemulsões realizou-se a determinação do índice de acidez de diferentes marcas de óleo de oliva com o intuito de confirmar os valores descritos no rótulo e então poder utilizar o óleo com menor acidez para o preparo das microemulsões. A Tabela 2 apresenta os dados coletados durante a análise, bem como a média, desvio padrão dos resultados e coluna com os dados descritos na embalagem.

Tabela 2 - Dados experimentais dos óleos de oliva adquiridos no mercado local do município de Cascavel - Pr.

	Peso amostra (g)	Volume NaOH (mL)	Acidez (% Ácido Oleico)	Média (%) / Desvio Padrão	Teor de acidez (%) Rótulo
CHILENO	2,08	2,50	0,33	0,37 ± 0,047	0,2
	2,01	2,60	0,36		
	2,08	3,20	0,42		
ESPAÑHOL	2,07	3,60	0,48	0,44± 0,047	Até 0,4
	2,09	3,50	0,46		
	2,11	3,00	0,39		
ITALIANO	2,51	4,30	0,47	0,52 ± 0,053	0,3
	2,00	4,20	0,58		
	2,04	3,90	0,53		

Fonte: Autoria própria

De acordo com a Anvisa (2005), óleos de oliva cujo teor de acidez não ultrapassem 0,8 % em termos de ácido oleico são denominados de óleo/azeite extra virgem. Como podemos avaliar, os azeites analisados possuem teor de acidez máxima de 0,53% e, portanto, podem apresentar em suas embalagens a respectiva denominação.

Comparando os resultados obtidos com os descritos no rótulo do produto, é possível concluir que nenhuma das três amostras avaliadas apresentam teor de acidez compatível com o encontrado. A amostra da marca espanhola foi a que mais

se aproximou do descrito, ficando com uma porcentagem de aproximadamente 0,44% de ácido oleico em comparação com a da embalagem a qual consta um teor de até 0,4%.

O teor de acidez está associado com a qualidade, processamento, grau de pureza, e, portanto, indicam que o produto é originado de uma excelente matéria prima (MELLO, 2012).

Conforme análise, o azeite com menor teor de acidez é o azeite chileno, com teor de ácido oleico de 0,37%, o qual foi utilizado para a formulação das microemulsões.

4.2 DIAGRAMA PSEUDOTERNÁRIO DE FASES

Conforme descrito item 3, o diagrama pseudoternário de fases foi construído com intervalo de 5% nas concentrações dos seus constituintes, cada vértice do diagrama apresenta 100% de cada um deles, e os volumes correspondentes a cada reagente foram determinados considerando a porcentagem representada no diagrama e o volume total estipulado para a formação da emulsão.

Na Figura 7, podemos visualizar o diagrama pseudoternário de fases com todos os pontos estipulados em estudo. No total foram investigados 174 pontos do diagrama pseudoternário de fases.

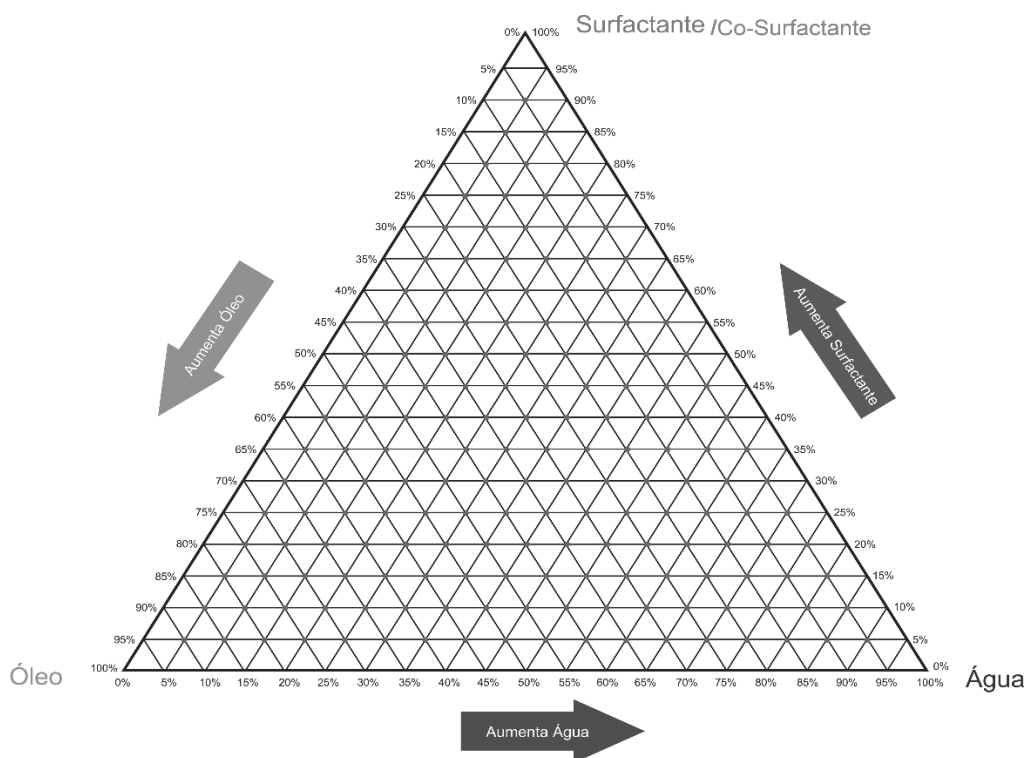


Figura 7 – Diagrama Pseudoternário de fases

Fonte : Autoria própria

4.3 FORMAÇÃO DAS MICROEMULSÕES

Seguindo os pontos definidos através do diagrama pseudoternário de fases, foram preparadas as 174 amostras e em seguida realizou as avaliações de todas as amostras através de análise macroscópica.

Durante a avaliação pode-se observar diferentes comportamentos dos sistemas formados; observou-se a formação de emulsões, sistemas heterogêneos (com formação de duas ou mais fases), pontos de coalescência e turbidez. Ouve ainda sistemas que num primeiro momento se comportaram como microemulsões, mas que ao longo do período de repouso (24 horas) se tornaram instáveis.

Para avaliação da formação das microemulsões, observou-se a transparência e homogeneidade do sistema formado. Dos pontos avaliados, 19 formaram sistemas microemulsionados, pontos esses que ainda passaram por análises preliminares de estabilidade térmica a temperaturas baixas, elevadas e a ciclos de gelo/degelo. Na Figura 8, é possível observar a região da formação dessas microemulsões, e as proporções de reagente de cada microemulsão formada na Tabela 3.

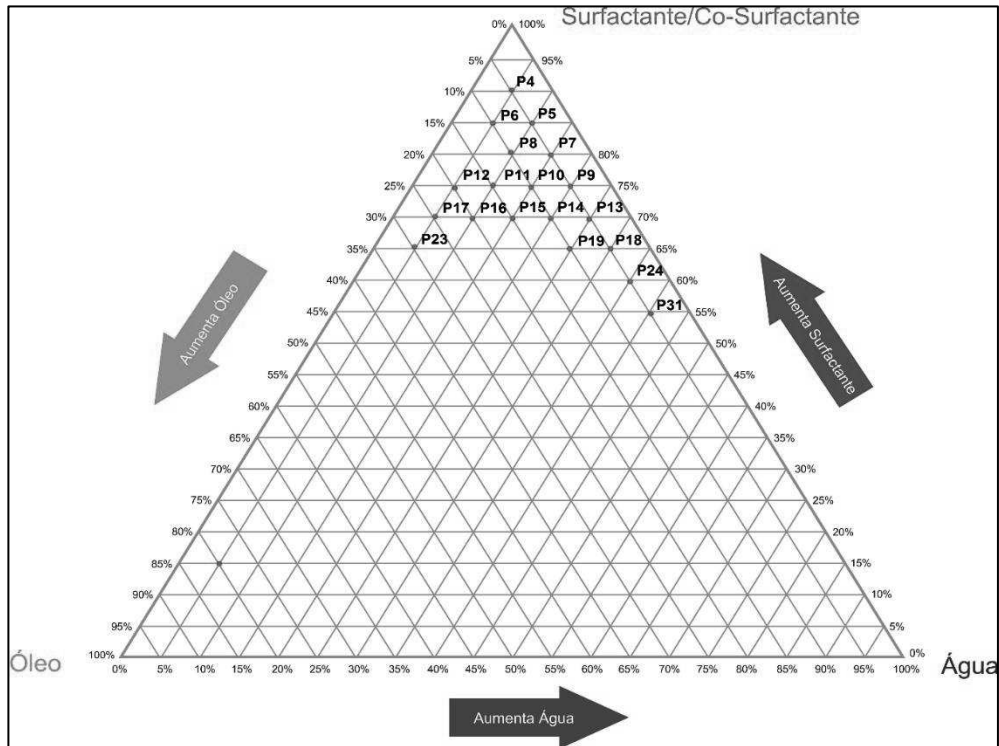


Figura 8 - Pontos de formação das microemulsões

Fonte: Autoria própria

É possível concluir observando o diagrama que a formação das microemulsões ocorre em uma região do diagrama onde a proporção de surfactante e co-surfactante são elevadas. Neste caso em específico nota-se que a incidência das microemulsões ocorreram onde a concentração de surfactante foi de pelo menos 55% e conseqüentemente o dobro desse volume de co-surfactante.

A utilização de co-surfactantes na formação das microemulsões tem por objetivo diminuir a tensão superficial do sistema a níveis menores dos que os tensoativos podem proporcionar (OLIVEIRA et al,2004).

Nos pontos de formação é possível observar também, que além de serem constituídas por grandes quantidades de surfactante e co-surfactante, a fase oleosa também é um fator determinante para o desenvolvimento das microemulsões. Nota-se que nos pontos de formação a concentração da fase oleosa não excede 30%.

Tabela 3 - Proporção dos reagentes nos pontos onde ocorreram a formação das microemulsões

PONTO	(%)	Vol (mL)	(%)	Vol (mL)	(%)	Vol (mL)	Vol (mL)
	ÓLEO		ÁGUA		SURFACTANTE		CO-SURFACTANTE (2:1)
4	5	0,3	5	0,3	90	5,4	10,8
5	5	0,3	10	0,6	85	5,1	10,2
6	10	0,6	5	0,3	85	5,1	10,2
7	5	0,3	15	0,9	80	4,8	9,6
8	10	0,6	10	0,6	80	4,8	9,6
9	5	0,3	20	1,2	75	4,5	9,0
10	10	0,6	15	0,9	75	4,5	9,0
11	15	0,9	10	0,6	75	4,5	9,0
12	20	1,2	5	0,3	75	4,5	9,0
13	5	0,3	25	1,5	70	4,2	8,4
14	10	0,6	20	1,2	70	4,2	8,4
15	15	0,9	15	0,9	70	4,2	8,4
16	20	1,2	10	0,6	70	4,2	8,4
17	25	1,5	5	0,3	70	4,2	8,4
18	5	0,3	30	1,8	65	3,9	7,8
19	10	0,6	25	1,5	65	3,9	7,8
23	30	1,8	5	0,3	65	3,9	7,8
24	5	0,3	35	2,1	60	3,6	7,2
31	5	0,3	40	2,4	55	3,3	6,6

Fonte: Autoria própria

De acordo com a literatura a fase oleosa influencia diretamente na formação das microemulsões, a polaridade e o tamanho da molécula podem dificultar o processo de interação com o filme interfacial do tensoativo, por isso é importante que a fase oleosa utilizada não seja muito grande, ou que apresente pelo menos alguma instauração (KREILGAARD, 2002).

4.4 ESTUDO DE ESTABILIDADE

4.4.1 Teste de centrifugação

Microemulsões possuem grande estabilidade e conseqüentemente são resistentes a sedimentação, o que não ocorre com as emulsões. Quando submetidas a força da gravidade ou ação de uma força física, as emulsões sofrem uma quebra.

Se durante o processo de centrifugação da amostra não ocorrer o processo de sedimentação é muito provável que a amostra em estudo seja uma microemulsão (PRINCE⁶, 1977 apud ROSSI, 2007).

Todas as microemulsões formadas de acordo com o diagrama pseudoternário de fases foram submetidas a centrifugação por 30 minutos a 3000 rpm.

O teste de centrifugação provoca o estresse na amostra, aumentando a mobilidade das suas gotículas e deixando com que possíveis instabilidades se tornem visíveis (ASSIS, 2014).

Das 19 microemulsões, somente os pontos 19 e 31 não se mantiveram estáveis ao fim do procedimento.

4.4.2 Teste de estabilidade para temperaturas elevadas e baixas temperaturas

Durante as avaliações, pode-se visualizar a turbidez da amostra do ponto 19 no 7º dia. A referida amostra, não apresentou formação de fases, coalescência, ou outros sinais de instabilidade que não fosse a turbidez. Na Figura 9 é possível observar a amostra correspondente ao ponto 19 comparando-a com o ponto 5 (microemulsão estável) e o ponto 64 (ponto com separação de fases para padrão).

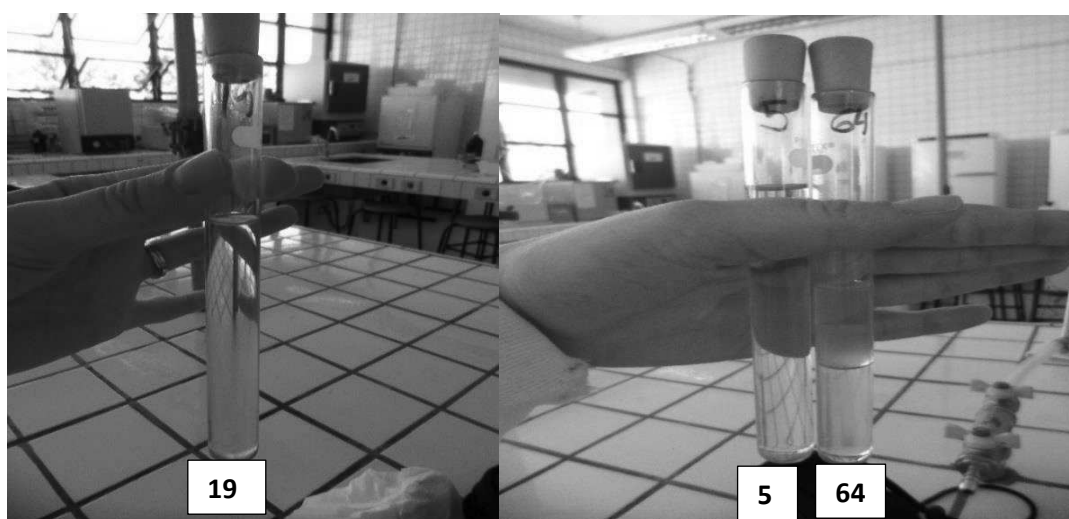


Figura 9 - Estabilidade a temperaturas elevadas (Ponto 19 (turbidez), Ponto 5 (microemulsão) e ponto 64 (sistema heterogêneo))

⁶ PRINCE, L.M. **Microemulsions: Theory and Practice**, New York: Academic Press, 1977.

Para análise da estabilidade em baixas temperaturas o teste foi conduzido a temperatura de $-10^{\circ}\text{C} \pm 2$ durante 15 dias em freezer. As avaliações também ocorreram no dia inicial do estudo, 7º dia e 15º dia. Das 19 amostras, três pontos sofreram com algum tipo de instabilidade.

No dia em que foi colocada todas as amostras apresentaram fase única, coloração transparente com isenção de pontos de turbidez, coalescência, precipitados e outros. No 7º dia os pontos 16, 17 e 23 apresentaram turbidez e formação de fases que se mantiveram até o 15º dia, como é possível visualizar na Figura 10 e Tabela 4.

A estabilidade do sistema foi avaliada quanto a formação da microemulsão. Para isso utilizou-se da avaliação macroscópica na qual foi avaliado a transparência do sistema com isenção de turbidez, processos de separação de fases, precipitados e pontos de coalescência.

Tabela 4 - Avaliação estabilidade a baixas temperaturas

PONTO DE ME	CARACTERÍSTICA APRESENTADA
16	Coalescência
17	Coalescência
23	2 fases no sistema

Fonte: Autoria própria



Figura 10- Teste de estabilidade a baixas temperaturas (Pontos 16,17 e 23)

Fonte: Autoria própria

4.4.3 Teste de estabilidade gelo/degelo

Ao passo que ocorreram as análises de estabilidade a temperaturas elevadas e a baixas temperaturas, realizou-se o teste de estabilidade a ciclos de gelo e degelo. O procedimento teve duração de 12 dias, totalizando 6 ciclos, nos quais as amostras foram submetidas a temperaturas de $50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 24 horas e em seguida levada a freezer a temperatura de $-5^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ por 24 horas.

Ao final do ciclo foram obtidos 7 pontos de instabilidade, correspondentes aos pontos 14,15,16,19,23 e 31. O tipo de instabilidade avaliada pode ser observado na Tabela 5.

Tabela 5- Teste de estabilidade ciclos de gelo/degelo

PONTO DE ME	CARACTERÍSTICA APRESENTADA
14	Coalescência
15	Separação de fases
16	Coalescência
19	Coalescência
23	Separação de fases
31	Turbidez

Fonte: Autoria própria

Na Tabela 6 é possível observar os pontos de formação de sistemas microemulsionados que se mantiveram estáveis durante os processos de análise de estabilidade.

Com este resultado pode-se concluir que a formação das microemulsões está relacionada diretamente a quantidade de surfactante/co-surfactante, de modo que quanto maior essa proporção maior a estabilidade e formação dos sistemas. Pontos estudados onde a concentração de surfactante/co-surfactante ficaram abaixo de 60% não proporcionaram a formação das MEs, variando em formação de emulsões, sistemas heterogêneos (separação de fases), e apresentando pontos de coalescência.

Observa-se também a baixa concentração da fase oleosa nesses pontos, as quais nos sistemas microemulsionados não excederam a 20%.

Tabela 6 - Pontos de formação das MEs estáveis ao final dos testes de estabilidade.

PONTO	(%)	Vol (mL)	(%)	Vol (mL)	(%)	Vol (mL)	Vol (mL)
	ÓLEO		ÁGUA		SURFACTANTE		CO-SURFACTANTE (2:1)
4	5	0,3	5	0,3	90	5,4	10,8
5	5	0,3	10	0,6	85	5,1	10,2
6	10	0,6	5	0,3	85	5,1	10,2
7	5	0,3	15	0,9	80	4,8	9,6
8	10	0,6	10	0,6	80	4,8	9,6
9	5	0,3	20	1,2	75	4,5	9,0
10	10	0,6	15	0,9	75	4,5	9,0
11	15	0,9	10	0,6	75	4,5	9,0
12	20	1,2	5	0,3	75	4,5	9,0
13	5	0,3	25	1,5	70	4,2	8,4
18	5	0,3	30	1,8	65	3,9	7,8
24	5	0,3	35	2,1	60	3,6	7,2

Observando a tabela com os volumes correspondentes de cada componente do sistema é possível observar que os pontos de MEs 4 e 8 correspondem a um sistema microemulsionado bicontínuo, onde de acordo com Lawrence e Rees (2000), esse tipo de formação é suscetível quando os volumes de água e óleo no sistema são semelhantes.

As MEs 5,7,9,10,13,18 e 24 formadas, são microemulsões ditas normais, ou seja, possuem a fase oleosa presente em menor quantidade se comparada a fase aquosa, representada por O/A.

Os pontos 6,11 e 12 produziram microemulsões do tipo A/O, onde a fração de água é menor que a fração de óleo presente no sistema. Isso é possível devido a presença das fases hidrofílicas e hidrofóbicas presentes nas moléculas de surfactante as quais tendem a se dispor entre as interfaces com graus de polaridade distintas (A/O e O/A) (MENDONÇA, 2005).

4.5 ANÁLISES ORGANOLÉPTICAS

Os pontos formados de microemulsões foram submetidos a análise organoléptica, e a característica avaliada foi o aspecto conforme descrito no Guia de Estabilidade de Cosméticos da Anvisa (2004).

O aspecto é a avaliação macroscópica da amostra onde faz-se a descrição dos aspectos físicos, sendo classificada como: normal sem alteração, levemente separado, levemente precipitado ou levemente turvo e separado, precipitado ou turvo.

Os 12 pontos de MEs formados, apresentaram coloração amarelada, variando entre tons mais escuros e claros (Figura 11) consequência da variação dos volumes dos compostos que formam o sistema.

Todas as amostras apresentaram homogeneidade, transparência e fluidez. Desde modo foram classificadas como normais sem alteração.



Figura 11- Aspecto das MEs (pontos 11,12 e 13)

Fonte: Autoria própria

4.6 ANÁLISES FÍSICO QUÍMICAS

4.6.1 Avaliação do pH

A avaliação do pH das microemulsões são de grande importância para avaliar a aplicação destas em diferentes seguimentos. Neste trabalho não foram desenvolvidos produtos microemulsionados, entretanto verifica-se na literatura a grande importância do pH na estabilidade de produtos na área de alimentos, fármacos e cosméticos.

Com base no Guia de Estabilidade de Cosméticos da Anvisa (2004), utilizado como referência para o desenvolvimento deste trabalho, o pH é um fator intrínseco

que deve ser compatível na avaliação de três aspectos: estabilidade dos ingredientes da formulação do produto, eficácia e segurança.

Desta forma foram realizadas as leituras do pH das microemulsões formadas, que poderão ser de grande valia para a continuidade deste projeto ou mesmo para utilização destes na formulação de novos produtos.

Na Tabela 7 é possível visualizar os valores correspondentes de pH para cada microemulsão formada.

Tabela 7 – valores de pH correspondente as microemulsões formadas

PONTO MES	pH
4	8,11
5	7,98
6	8,14
7	7,80
8	7,89
9	7,75
10	8,00
11	8,12
12	8,17
13	7,74
18	7,67
24	7,63
MÉDIA	7,92
DP	0,20

Fonte: Autoria própria

4.6.2 Condutividade elétrica

De acordo com Lawrence; Rees (2000), a medida da condutividade elétrica é importante na determinação da fase de domínio contínuo do sistema microemulsionado a qual pode ser aquosa ou oleosa.

Além de determinar a fase predominante do sistema, a condutividade elétrica é capaz de indicar ainda o tipo de sistema a qual se refere, sistemas O/A tendem a possuir condutividade elétrica próxima a do meio aquoso, sistemas do tipo A/O, podem apresentar queda significativa na condutividade e sistemas bicontínuos podem ser caracterizados por valores elevados da condutividade elétrica (BUMAJDAD; EASTOE, 2004).

A Tabela 8 apresenta os valores obtidos da condutividade elétrica das microemulsões. Através desses dados, podemos observar que nos pontos 18 e 24 (O/A) a condutividade elétrica é mais elevada do que nos restantes, isso pois nestes pontos a porcentagem da fase aquosa presente é superior à da fase oleosa em uma proporção de 30 % (fase aquosa), 5 % (fase oleosa) para P18 e 35 %, 5 % (fase aquosa/fase oleosa) para P24.

Tabela 8 - Condutividade elétrica das microemulsões

PONTO MEs	CONDUTIVIDADE ($\mu\text{s}/\text{Cm}$)	% ÓLEO	% ÁGUA
4	14,79	5	5
5	14,91	5	10
6	13,58	10	5
7	14,01	5	15
8	14,52	10	10
9	16,20	5	20
10	14,04	10	15
11	13,13	15	10
12	11,62	20	5
13	13,06	5	25
18	19,30	5	30
24	18,62	5	35

Fonte: Aatoria própria

As microemulsões bicontínuas e O/A cuja porcentagem de água variou de 5 a 20 % acima da porcentagem de óleo apresentaram uma condutividade elétrica média de 14,50 $\mu\text{s}/\text{Cm}$.

É possível observar também o declínio da condutividade elétrica nos pontos em que a microemulsão formada é do tipo A/O, (P6, P11 e P12), nestes pontos a condutividade variou de 11,62 a 13,58 $\mu\text{s}/\text{Cm}$, sendo P12 o ponto com condutividade menor, pois entre estes pontos ele é o que apresenta uma porcentagem de 20% de óleo para somente 5% de água.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível concluir que nenhuma das amostras avaliadas apresentou acidez correspondente ao descrito na embalagem, mas ambas apresentaram qualidade necessária para a realização deste trabalho, ficando dentro dos limites regulamentados pela legislação (0,8>), com relação a isto foi escolhida o azeite com menor acidez, correspondente ao azeite chileno.

Através deste projeto foram possíveis produzir 12 sistemas microemulsionados (na relação surfactante 1:2 co-surfactante) os quais se mantiveram estáveis durante todo o desenvolvimento dos testes de estabilidade térmica (temperaturas elevadas, baixas e ciclos alternados de gelo e degelo), e os valores esperados para condutividade elétrica também se fizeram compatíveis e auxiliaram na confirmação dos diferentes tipos de microemulsões formados.

Foi possível observar a formação dos três diferentes tipos de microemulsões:

- O/A correspondentes aos pontos P5, P7, P9, P10, P13, P24,
- A/O nos pontos P6, P11 e P12 e;
- Sistemas bicontínuos nos pontos P4 e P8.

O estudo das microemulsões apresenta uma área vasta para realização de projetos e aplicações; sugere-se para futuros estudos a investigação de novos pontos de formação em menores intervalos de concentração, a variação da proporção do surfactante/co-surfactante; a determinação e quantificação de monoglicerídeos e diglicerídeos produzidos através das reações de glicerólise utilizando as microemulsões formadas neste projeto e o desenvolvimento de um produto na área de alimentos e/ou cosméticos que possa ser beneficiado pela aplicação das microemulsões aqui estudados

6 REFERÊNCIAS

AMARAL, Lucia do; JAIGOBIND, Alan George A; JAISINGH, Sammay. **Dossiê Técnico: Detergente doméstico**. Instituto de Tecnologia do Paraná, TECPAR, Dez, 2007.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Guia de Estabilidade de Produtos Cosméticos**. 1ª ed. Brasília, 2004.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Regulamento Técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal**. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 23 de setembro de 2005.

ASSIS, Gabriela Baptista de. **Desenvolvimento e caracterização de microemulsões contendo óleo essencial de alecrim - Rosmarinus officinalis Linn (LAMIACEAE)** (Trabalho de conclusão de curso). Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande, 2014.

AZEEM, A.; RIZWAN, M.; AHMAD, F.J.; KHAN, Z.I.; KHAR, R.K.; AQIL, M.; TALEGAONKAR, S. **"Emerging role of microemulsions in cosmetics"**. Recent Patents on Drug Delivery & Formulation, vol. 2, nº 275. 2008.

AZEEM, A.; KHAN, Z.I.; AQIL, M.; AHMAD, F.J.; KHAR, R.K.; TALEGAONKAR, S. **"Microemulsions as a surrogate carrier for dermal drug delivery"**. Drug Development and Industrial Pharmacy, Vol. 35, nº 525. 2009.

BALBINOT, E. L.; ARENHART, M.; BATISTA, C. P.; PROCHNOW, L. R.; BLASI, T.C. **A Interesterificação como alternativa às implicações nutricionais negativas das gorduras trans**. Disciplinarum Scientia. Série: Ciências da Saúde, Santa Maria, v. 10, n. 1, p. 31-44, 2009.

BOSKOU, Dimitrios; BLEKAS, Georgios; TSIMIDOU, Maria;. **Olive Oil Composition**. In Chemistry, Properties, Health Effects. Laboratory of Food Chemistry and Technology, School of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, University Campus, Thessaloniki, 54124, Hellas, 2006.

BOUYER, E.; MEKHOLOUFI, G.; ROSILIO, V.; GROSSIORD J. **Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions: Alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field?** International Journal of Pharmaceutics 436 (2012) 359– 378.

BUMAJDAD, Ali; EASTOE, Julian. Conductivity of mixed surfactant water-in-oil microemulsions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 6, p. 1597 – 1602, 2004.

CABRAL, Diogo Luiz Moulin. **Sistemas Microemulsionados contendo o tensoativo siliconado comercial Q2-5211: Caracterização e possíveis aplicações em formulações de antifúngicos e pesticidas**. Dissertação de mestrado. Viçosa, MG, 2012; 56f.

DALTIN, Décio. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2011.

DAMASCENO, B.P.G.L.; SILVA, J.A.; SILVEIRA, W.L.L.; ARAÚJO, I.B.; OLIVEIRA, A.G.; EGITO, E.S.T. **Microemulsão: um promissor carreador para moléculas insolúveis**. Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada, 2011;32(1):9-18 ISSN 1808-4532.

ESTEPHAN; Estephan Corrêa. **Microemulsão do sistema água – etanol – isoctano**. 2012. Tese (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química; Universidade Federal do Rio de Janeiro; Rio de Janeiro, 2012.

GIOIELLI, Luiz Antonio. **Óleos e gorduras vegetais: composição e tecnologia**. Rev. bras. farmacogn. [online]. 1996, vol.5, n.2, pp. 211-232. ISSN 0102-695X – Disponível em <http://www.scielo.br/pdf/rbfar/v5n2/a08v5n2.pdf> - Acessado em Setembro /2014.

GULLÓN, J.Solla.; RODES, A.; MONTIEL, V.; ALDAZ A.; CLAVILIER; J. **Electrochemical characterisation of platinum–palladium nanoparticles prepared in a water-in-oil microemulsion.** Journal of Electroanalytical Chemistry 554_ 555 (2003) 273_ 284Chem. 2003.

HOAR, T.P.; SCHULMAN, J.H. Transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic hydromicelle. **Nature**, v.152, p.102-105, July 1943.

HUANG, Y.B.; LIN, Y.H.; LU, T.M.; WANG, R.J.; TSAI, Y.H.; WU, P.C. **Transdermal delivery of capsaicin derivative-sodium nonivamide acetate using microemulsions as vehicles.** International Journal of Pharmaceutics 349 (2008)

Instituto Adolfo Lutz (São Paulo). **Métodos físico-químicos para análise de alimentos** /coordenadores Odair Zenebon, Neus Sadocco Pascuet e Paulo Tiglea -- São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. IV edição 1ª Edição Digital.

JEE, Jun-Pil.; LIM, Soo Jeong.; PARK, Jeong. Sook.; KIM, Chong-Kook. **Stabilization of all-trans retinol by loading lipophilic antioxidants in solid lipid nanoparticles.** European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, Oxford, v. 63, p. 134-139, 2006.

KREILGAARD M. **Influence of microemulsions on cutaneous drug delivery.** Adv Drug Delivery Rev. 2002 Nov 1;54:S77-S98.

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

LOUZEIRO, Hilton C. **Microemulsões combustíveis a partir do óleo de babaçu para substituir o diesel em motores estacionários.** 2012. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

MALIK, Maqsood Ahmad; WANI, Mohammad Younus; HASHIM, Mohd Ali. **Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials**. Arabian Journal of Chemistry (2012) 5, 397–417

MARTIN, C.A; ALMEIDA, V.V.; RUIZ, M.R.; VISENTAINER; J. E. L.; MATSHUSHITA, M.; SOUZA, N.E.; VISENTAINER, J.V. **Ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 e ômega-6: importância e ocorrência em alimentos**. Rev. Nutr., Campinas, v. 19, n. 6, Dez. 2006.

MELLO, Lucilene Dornelles; PINHEIRO, Marcos Felipe. **Aspectos de azeites de oliva e de folhas de oliveira**. Alim. Nutr., Araraquara, v. 23, n. 4 , p. 537-548, out./dez. 2012

MENDONÇA, Carla R. B. **Desenvolvimento de metodologia para análise direta de óleos vegetais empregados em microemulsões de água em óleo em meios não aquosos**. 2005. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

MORAIS; Gilsane Garcia. **Desenvolvimento e avaliação da estabilidade de emulsões O/A com cristais líquidos acrescidas de xantina para tratamento de hidrolipodistrofia ginóide (celulite)**. 2006. 181 f. Tese (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto. Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006.

NETO, Odone Gino Zago; PINO, José Claudio Del. **Trabalhando a química dos sabões e detergentes**. Instituto de Química, Área de Educação Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1997.

NUNES, Sidemar P. **Produção e consumo de óleos vegetais no Brasil**. Departamento de estudos sócio-econômicos rurais, Boletim Eletrônico n°159, Junho/2007.

OLIVEIRA, A.G.; SCARPA, M.V.; CORREA, M.A.; CERA, L.F.R.; FORMARIZ, T.P. **Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos.** Química Nova, São Paulo, v. 27. n.1. Fevereiro 2004.

OLIVEIRA; Ana Flávia de; ROMAN; Janesca Alban. **Nutrição para tecnologia e engenharia de alimentos.** 1 ed. Curitiba, Paraná.

PAUL, Bidyut K.; MOULIK, Satya P. **Uses and applications of microemulsions** **Special section: soft condensed matter.** Current Science. Washington, n. 8, v. 80, p. 990-1001, Abr. 2001.

PEREIRA, Luciano José Barreto; GARCIA-ROJAS, Edwin Elard. **Emulsões múltiplas: formação e aplicação em microencapsulamento de componentes bioativos.** Ciência Rural, Santa Maria, v.45, n.1, p.155-162, jan, 2015.

PRISTA, Luis Vasco Nogueira. **Tecnologia Farmacêutica.** V.1, 8 edição

REDA, Seme Youssef, e CARNEIRO, Paulo I. Borba. **Óleos e Gorduras: aplicações e implicações.** Revista Analytica. Fevereiro/ Março 2007, vol. nº27.

REIS, Maycon Fagundes Teixeira. **Micelas reversas formadas por Surfactante/Solvente Orgânico/Água: Estudo termodinâmico e aplicação para extração de proteínas da semente de jaca.** Itapetinga-Ba, 2010.

ROMERO, J.S.E.; ALFONSO, E.F.S.; ALVAREZ-COQUE, M.C.G.; RAMOS, R. **Determination of aniline in vegetable oils by diazotization and coupling in a microemulsion medium.** Departament de Química Analítica, Facultat de Química, Universitat de València, 46100 Burjassot. València (Spain). January, 1990.

ROSEN, Milton J. **Surfactantes and interfacial phenomena.** 3rd,ed. Surfactant Research Institute; Brooklyn College; The City University of New York; United States of America, 2004.

ROSSI, Cátia Guaraciara Fernandes Teixeira; DANTAS, Tereza Neuma de Castro.; NETO, Afonso Avelino Dantas.; MACIEL, Maria Aparecida Medeiros. **Microemulsões: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial.** Revista Universidade Rural: Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR, v. 26, n. 1-2, p. 45-66, jan-dez, 2007.

STELZER, Salete Custódio Lopes. **Estudo da formação de microemulsões de água em óleos vegetais.** Trabalho de Conclusão de curso. Toledo, PR, 2014.

USP – Universidade de São Paulo. **Banco de biomassa - Vegetais não-lenhosos (oleaginosas).** Disponível em:<http://cenbio.iee.usp.br/saibamais/bancobiomassa/vegetaisnaolenhosos/oleaginosas.htm#linhaca>. Acessado em Setembro, 2014.

VALE, Túlio Ytérbio Fernandes. **Desenvolvimento de tensoativos e sistemas microemulsionados para recuperação de petróleo.**135f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Natal, 2009.

VANDAMME, F. **Microemulsions as ocular drug delivery systems: recent developments and future challenges.** Rev. Progress in Retinal and Eye Research. Oxford, v. 21, p. 15-34, Jan. 2002.

APÊNDICE – Tabela dos pontos de investigação do diagrama ternário de fases com respectivas proporções.

	(%)	Vol (ml)	(%)	Vol (ml)	(%)	Vol (ml)	Vol (ml)
ENSAIO	OLÉO		ÁGUA		SURFACTANTE		CO-SURFACTANTE
1	0	0	100	6	0	0	0
2	0	0	5	0,3	95	5,7	11,4
3	0	0	10	0,6	90	5,4	10,8
4	5	0,3	5	0,3	90	5,4	10,8
5	5	0,3	10	0,6	85	5,1	10,2
6	10	0,6	5	0,3	85	5,1	10,2
7	5	0,3	15	0,9	80	4,8	9,6
8	10	0,6	10	0,6	80	4,8	9,6
8'	15	0,9	5	0,3	80	4,8	9,6
9	5	0,3	20	1,2	75	4,5	9,0
10	10	0,6	15	0,9	75	4,5	9,0
11	15	0,9	10	0,6	75	4,5	9,0
12	20	1,2	5	0,3	75	4,5	9,0
13	5	0,3	25	1,5	70	4,2	8,4
14	10	0,6	20	1,2	70	4,2	8,4
15	15	0,9	15	0,9	70	4,2	8,4
16	20	1,2	10	0,6	70	4,2	8,4
17	25	1,5	5	0,3	70	4,2	8,4
18	5	0,3	30	1,8	65	3,9	7,8
19	10	0,6	25	1,5	65	3,9	7,8
20	15	0,9	20	1,2	65	3,9	7,8
21	20	1,2	15	0,9	65	3,9	7,8
22	25	1,5	10	0,6	65	3,9	7,8
23	30	1,8	5	0,3	65	3,9	7,8
24	5	0,3	35	2,1	60	3,6	7,2
25	10	0,6	30	1,8	60	3,6	7,2
26	15	0,9	25	1,5	60	3,6	7,2
27	20	1,2	20	1,2	60	3,6	7,2
28	25	1,5	15	0,9	60	3,6	7,2
29	30	1,8	10	0,6	60	3,6	7,2
30	35	2,1	5	0,3	60	3,6	7,2
31	5	0,3	40	2,4	55	3,3	6,6
32	10	0,6	35	2,1	55	3,3	6,6
33	15	0,9	30	1,8	55	3,3	6,6
34	20	1,2	25	1,5	55	3,3	6,6
35	25	1,5	20	1,2	55	3,3	6,6
36	30	1,8	15	0,9	55	3,3	6,6
37	35	2,1	10	0,6	55	3,3	6,6
38	40	2,4	5	0,3	55	3,3	6,6

	(%)	Vol (ml)	(%)	Vol (ml)	(%)	Vol (ml)	Vol (ml)
ENSAIO	OLÉO		ÁGUA		SURFACTANTE		CO-SURFACTANTE
39	5	0,3	45	2,7	50	3,0	6,0
40	10	0,6	40	2,4	50	3,0	6,0
41	15	0,9	35	2,1	50	3,0	6,0
42	20	1,2	30	1,8	50	3,0	6,0
43	25	1,5	25	1,5	50	3,0	6,0
44	30	1,8	20	1,2	50	3,0	6,0
45	35	2,1	15	0,9	50	3,0	6,0
46	40	2,4	10	0,6	50	3,0	6,0
47	45	2,7	5	0,3	50	3,0	6,0
48	5	0,3	50	3,0	45	2,7	5,4
49	10	0,6	45	2,7	45	2,7	5,4
50	15	0,9	40	2,4	45	2,7	5,4
51	20	1,2	35	2,1	45	2,7	5,4
52	25	1,5	30	1,8	45	2,7	5,4
53	30	1,8	25	1,5	45	2,7	5,4
54	35	2,1	20	1,2	45	2,7	5,4
55	40	2,4	15	0,9	45	2,7	5,4
56	45	2,7	10	0,6	45	2,7	5,4
57	50	3	5	0,3	45	2,7	5,4
58	5	0,3	55	3,3	40	2,4	4,8
59	10	0,6	50	3,0	40	2,4	4,8
60	15	0,9	45	2,7	40	2,4	4,8
61	20	1,2	40	2,4	40	2,4	4,8
62	25	1,5	35	2,1	40	2,4	4,8
63	30	1,8	30	1,8	40	2,4	4,8
64	35	2,1	25	1,5	40	2,4	4,8
65	40	2,4	20	1,2	40	2,4	4,8
66	45	2,7	15	0,9	40	2,4	4,8
67	50	3	10	0,6	40	2,4	4,8
68	55	3,3	5	0,3	40	2,4	4,8
69	5	0,3	60	3,6	35	2,1	4,2
70	10	0,6	55	3,3	35	2,1	4,2
71	15	0,9	50	3,0	35	2,1	4,2
72	20	1,2	45	2,7	35	2,1	4,2
73	25	1,5	40	2,4	35	2,1	4,2
74	30	1,8	35	2,1	35	2,1	4,2
75	35	2,1	30	1,8	35	2,1	4,2
76	40	2,4	25	1,5	35	2,1	4,2
77	45	2,7	20	1,2	35	2,1	4,2
78	50	3	15	0,9	35	2,1	4,2
79	55	3,3	10	0,6	35	2,1	4,2
80	60	3,6	5	0,3	35	2,1	4,2
81	5	0,3	65	3,9	30	1,8	3,6

	(%)	Vol (ml)	(%)	Vol (ml)	(%)	Vol (ml)	Vol (ml)
ENSAIO	OLÉO		ÁGUA		SURFACTANTE		CO-SURFACTANTE
82	10	0,6	60	3,6	30	1,8	3,6
83	15	0,9	55	3,3	30	1,8	3,6
84	20	1,2	50	3,0	30	1,8	3,6
85	25	1,5	45	2,7	30	1,8	3,6
86	30	1,8	40	2,4	30	1,8	3,6
87	35	2,1	35	2,1	30	1,8	3,6
88	40	2,4	30	1,8	30	1,8	3,6
89	45	2,7	25	1,5	30	1,8	3,6
90	50	3,0	20	1,2	30	1,8	3,6
91	55	3,3	15	0,9	30	1,8	3,6
92	60	3,6	10	0,6	30	1,8	3,6
93	65	3,9	5	0,3	30	1,8	3,6
94	5	0,3	70	4,2	25	1,5	3,0
95	10	0,6	65	3,9	25	1,5	3,0
96	15	0,9	60	3,6	25	1,5	3,0
97	20	1,2	55	3,3	25	1,5	3,0
98	25	1,5	50	3,0	25	1,5	3,0
99	30	1,8	45	2,7	25	1,5	3,0
100	35	2,1	40	2,4	25	1,5	3,0
101	40	2,4	35	2,1	25	1,5	3,0
102	45	2,7	30	1,8	25	1,5	3,0
103	50	3	25	1,5	25	1,5	3,0
104	55	3,3	20	1,2	25	1,5	3,0
105	60	3,6	15	0,9	25	1,5	3,0
106	65	3,9	10	0,6	25	1,5	3,0
107	70	4,2	5	0,3	25	1,5	3,0
108	5	0,3	75	4,5	20	1,2	2,4
109	10	0,6	70	4,2	20	1,2	2,4
110	15	0,9	65	3,9	20	1,2	2,4
111	20	1,2	60	3,6	20	1,2	2,4
112	25	1,5	55	3,3	20	1,2	2,4
113	30	1,8	50	3,0	20	1,2	2,4
114	35	2,1	45	2,7	20	1,2	2,4
115	40	2,4	40	2,4	20	1,2	2,4
116	45	2,7	35	2,1	20	1,2	2,4
117	50	3	30	1,8	20	1,2	2,4
118	55	3,3	25	1,5	20	1,2	2,4
119	60	3,6	20	1,2	20	1,2	2,4
120	65	3,9	15	0,9	20	1,2	2,4
121	70	4,2	10	0,6	20	1,2	2,4
122	75	4,5	5	0,3	20	1,2	2,4
123	5	0,3	80	4,8	15	0,9	1,8
124	10	0,6	75	4,5	15	0,9	1,8

	(%)	Vol (ml)	(%)	Vol (ml)	(%)	Vol (ml)	Vol (ml)
ENSAIO	OLÉO		ÁGUA		SURFACTANTE		CO-SURFACTANTE
125	15	0,9	70	4,2	15	0,9	1,8
126	20	1,2	65	3,9	15	0,9	1,8
127	25	1,5	60	3,6	15	0,9	1,8
128	30	1,8	55	3,3	15	0,9	1,8
129	35	2,1	50	3	15	0,9	1,8
130	40	2,4	45	2,7	15	0,9	1,8
131	45	2,7	40	2,4	15	0,9	1,8
132	50	3	35	2,1	15	0,9	1,8
133	55	3,3	30	1,8	15	0,9	1,8
134	60	3,6	25	1,5	15	0,9	1,8
135	65	3,9	20	1,2	15	0,9	1,8
136	70	4,2	15	0,9	15	0,9	1,8
137	75	4,5	10	0,6	15	0,9	1,8
138	80	4,8	5	0,3	15	0,9	1,8
139	5	0,3	85	5,1	10	0,6	1,2
140	10	0,6	80	4,8	10	0,6	1,2
141	15	0,9	75	4,5	10	0,6	1,2
142	20	1,2	70	4,2	10	0,6	1,2
143	25	1,5	65	3,9	10	0,6	1,2
144	30	1,8	60	3,6	10	0,6	1,2
145	35	2,1	55	3,3	10	0,6	1,2
146	40	2,4	50	3	10	0,6	1,2
147	45	2,7	45	2,7	10	0,6	1,2
148	50	3	40	2,4	10	0,6	1,2
149	55	3,3	35	2,1	10	0,6	1,2
150	60	3,6	30	1,8	10	0,6	1,2
151	65	3,9	25	1,5	10	0,6	1,2
152	70	4,2	20	1,2	10	0,6	1,2
153	75	4,5	15	0,9	10	0,6	1,2
154	80	4,8	10	0,6	10	0,6	1,2
155	85	5,1	5	0,3	10	0,6	1,2
156	5	0,3	90	5,4	5	0,3	0,6
157	10	0,6	85	5,1	5	0,3	0,6
158	15	0,9	80	4,8	5	0,3	0,6
159	20	1,2	75	4,5	5	0,3	0,6
160	25	1,5	70	4,2	5	0,3	0,6
161	30	1,8	65	3,9	5	0,3	0,6
162	35	2,1	60	3,6	5	0,3	0,6
163	40	2,4	55	3,3	5	0,3	0,6
164	45	2,7	50	3	5	0,3	0,6
165	50	3	45	2,7	5	0,3	0,6
166	55	3,3	40	2,4	5	0,3	0,6
167	60	3,6	35	2,1	5	0,3	0,6

	(%)	Vol (ml)	(%)	Vol (ml)	(%)	Vol (ml)	Vol (ml)
ENSAIO	OLÉO		ÁGUA		SURFACTANTE		CO-SURFACTANTE
168	65	3,9	30	1,8	5	0,3	0,6
169	70	4,2	25	1,5	5	0,3	0,6
170	75	4,5	20	1,2	5	0,3	0,6
171	80	4,8	15	0,9	5	0,3	0,6
172	85	5,1	10	0,6	5	0,3	0,6
173	90	5,4	5	0,3	5	0,3	0,6