

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E HUMANAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS
AVANÇADOS

Lilian dos Santos Martins

CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE NANOCELULOSE EM EMULSÕES
ÓLEO-ÁGUA

Santo André - SP

2018

LILIAN DOS SANTOS MARTINS

CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE NANOCELULOSE EM EMULSÕES ÓLEO-ÁGUA

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados da Universidade Federal do ABC como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Nanociências e Materiais Avançados.

Orientadora: Prof^a Dra. Márcia Aparecida da Silva Spinacé.

Coorientador: Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos.

Santo André - SP

2018

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

dos Santos Martins, Lilian

Caracterização e aplicação de nanocelulose em emulsões óleo-água /
Lilian dos Santos Martins. — 2018.

83 fls.

Orientadora: Márcia Aparecida da Silva Spinacé

Coorientador: Ronaldo Gonçalves dos Santos

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de
Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André, 2018.

1. Nanocelulose. 2. Emulsificante. 3. Homogeneização sob alta pressão. 4.
Ultrassom de alta intensidade. 5. Emulsões Pickering. I. da Silva Spinacé,
Márcia Aparecida. II. Gonçalves dos Santos, Ronaldo. III. Programa de
Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2018. IV. Título.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, 12 de Dezembro de 2018.

Assinatura do autor: Liliana Martins

Assinatura do orientador: Maura Alice Spinski



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Fundação Universidade Federal do ABC
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017
ppg.nanomat@ufabc.edu.br

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Lilian dos Santos Martins, realizada em 21 de setembro de 2018:



Prof.(a) Dr.(a) **Márcia Aparecida da Silva Spinacé** (Universidade Federal do ABC) – Presidente



Prof.(a) Dr.(a) **Danilo Justino Carastan** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular



Prof.(a) Dr.(a) **Lígia Passos Maia** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Mariselma Ferreira** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Jean Jacques Bonvent** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Fabiana Perrechil Bonsanto** (Universidade Federal de São Paulo) – Membro Suplente

A Deus e a minha família.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela dádiva da vida e por toda sabedoria que só vem dEle.

Aos meus pais e meu irmão, por todo apoio.

A minha orientadora e meu coorientador, Prof^a Dra. Márcia Aparecida da Silva Spinacé e Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos, por acreditarem no meu potencial e trabalho, por todos os ensinamentos e ajuda.

Pelo incentivo e auxílio dos meus colegas de grupo, em especial ao Asaph Armando Jacinto e a Karen de Souza do Prado.

Ao Prof. Dr. Danilo Justino Carastan e seus orientados Aline Ramos, Anderson Santos Soares e Rogério Ramos Sousa Jr, pelos ensaios de reologia.

Ao Prof. Dr. Fernando Giacomelli e seus orientados Carin Cristina da Silva Batista e Lindomar Albuquerque, por todo auxílio com o medidor de potencial zeta.

As Centrais Experimentais Multiusuário (CEM) e por todo amparo dos técnicos (Leonardo Allerding, Fabiano Eduardo Marques e João Francisco de Almeida) e do laboratório de materiais (Arnaldo Filho, Marília Santos e Wilson Souza).

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), pela disposição dos equipamentos.

A Universidade Federal do ABC (UFABC), por toda infraestrutura e disponibilidade de recursos essenciais para o desenvolvimento deste trabalho. A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, bolsa 1751838) por investir na minha carreira.

Do meu telescópio, eu via Deus caminhar! A maravilha, a harmonia e a organização do universo só pode ter se efetuado conforme um plano de um ser todo-poderoso e onisciente.

Isaac Newton

RESUMO

As partículas sólidas de origem vegetal podem adsorver na interface óleo/água, permitindo a formação de emulsões *Pickering*. As nanopartículas de celulose são possíveis substitutas aos surfactantes de origem fóssil para estabilização de emulsões *Pickering*. Neste trabalho a nanocelulose (NC), oriunda de fibras de eucalipto por homogeneização sob alta pressão, e a nanocelulose submetida ao ultrassom de alta intensidade (denominada NCS) foram usadas como emulsificantes das emulsões óleo em água (O/A) contendo 10 % em massa de óleo de soja como fase dispersa. O ultrassom de alta intensidade (HIUS) foi também usado como fonte de energia no processo de emulsificação. O óleo de soja foi escolhido por apresentar energia de ativação de fluxo próxima a de outros óleos minerais. O teste de diluição e dados de tamanho e distribuição de tamanho de gotas comprovaram a eficiência do HIUS na produção das emulsões. Ambas as amostras de nanocelulose NC e NCS foram capazes de produzir emulsões com elevada estabilidade, mesmo presentes em baixas concentrações (0,25 - 1,00 % mássico), na ausência de surfactantes convencionais. As emulsões *Pickering* estabilizadas com NC e NCS mostraram comportamento reológico acentuadamente pseudoplástico, com índice de comportamento variando de 0,1 a 0,57. Além disso, todas as emulsões apresentaram valores de potencial Zeta no intervalo de -40 a -70 mV, que caracterizam emulsões estáveis à coalescência, indicando a repulsão entre as gotas. As emulsões estabilizadas com NCS apresentaram maior estabilidade que as emulsões estabilizadas com NC, o que está relacionado à sua atividade superficial, verificada pelas medidas de tensão superficial e pelo caráter hidrofílico revelado por medidas de ângulo de contato. Os resultados apontam para a possibilidade de uso de nanocelulose como emulsificante de origem vegetal e obtido como subproduto industrial, em substituição de surfactantes convencionais, de origem fóssil e com alta toxicidade.

Palavras-chave: Nanocelulose. Emulsificante. Homogeneização sob alta pressão. Ultrassom de alta intensidade. Emulsões *Pickering*.

ABSTRACT

The vegetal-derived solid particles can adsorb at the oil / water interface, allowing the formation of Pickering emulsions. Cellulose nanoparticles are feasible substitutes for fossil origin surfactants for Pickering emulsion stabilization. In this study, the nanocellulose (NC) obtained from eucalyptus fibers by high pressure homogenization and nanocellulose submitted to high intensity ultrasound (called NCS) were used as emulsifiers of oil-in-water (O / W) emulsions containing 10% mass of soybean oil as the dispersed phase. High intensity ultrasound (HIUS) was also used as an energy source in the emulsification process. Soybean oil was chosen because its flow activation energy is similar to that of other mineral oils. The dilution test and size data and droplet size distribution demonstrated the efficiency of HIUS in the production of the emulsions. Both NC and NCS nanocellulose samples were able to produce emulsions with high stability, even at low concentrations (0.25 - 1.00 mass%), in the absence of conventional surfactants. The Pickering emulsions stabilized with NC and NCS showed a strongly pseudoplastic rheological behavior, with behavior index ranging from 0.1 to 0.57. In addition, all the emulsions presented values of Zeta potential in the range of -40 to -70 mV, which characterize emulsions that are stable to the coalescence phenomenon, indicating repulsion between droplets. Emulsions stabilized with NCS showed higher stability than emulsions stabilized with NC. Stability is closely related to the surface activity, assessed by surface tension measurements and the hydrophilic character revealed by contact angle measurements. The results point out to the possibility of using nanocellulose as a natural emulsifier and obtained as an industrial byproduct, replacing conventional surfactants of fossil origin and with high toxicity.

Keywords: Nanocellulose. Emulsifier. High-pressure homogenization. High Intensity Ultrasound. Pickering emulsions

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Imagens representativas das emulsões simples e múltiplas.	21
Figura 2. Demonstração esquemática da diferença entre estabilidade termodinâmica e cinética.....	21
Figura 3. Esquema da camada de Stern.....	22
Figura 4. Estrutura química dos surfactantes industriais: a) Spans®, b) Tweens® e c) Ultranex NP®.....	24
Figura 5. Representação das moléculas de: a) surfactante aniônico (dodecanoato de sódio), b) surfactante catiônico (sal quartenário de uma amina graxa) e c) surfactante anfótero.....	25
Figura 6. Esquema dos estabilizantes em emulsões a) convencionais e b) <i>Pickering</i>	27
Figura 7. Estrutura química da celulose.	29
Figura 8. Esquema de funcionamento do homogeneizador sob alta pressão (HPH).....	31
Figura 9. Sistema de sonificação (HIUS).	32
Figura 10. Processos de separação de fases em emulsões: a) Sedimentação; b) Creaming; c) Flocculação; d) Coalescência; e) Amadurecimento de Ostwald; f) Inversão.	33
Figura 11. a) Curva do comportamento reológico dos fluidos independentes do tempo e b) Curva do comportamento reológico dos fluidos dependentes do tempo.....	35
Figura 12. a) Suspensão de NC; b) Esquema de obtenção da NCS usando o equipamento de HIUS no banho de gelo.	38
Figura 13. Microscopias ópticas de a) NC e b) NCS, com luz refletida e lente de 50x.	44
Figura 14. Microscopias obtidas por microscópio de força atômica de a, b) NC e c, d) NCS.	45
Figura 15. Histogramas da distribuição de diâmetros de a) NC e b) NCS.	46
Figura 16. Espectros de FTIR por ATR das amostras NC e NCS na faixa de: a) 4000 – 650 cm^{-1} e b) 1800 – 800 cm^{-1}	47
Figura 17. Curvas termogravimétricas a) e DTG b) das amostras NC e NCS.	48
Figura 18. DRX: Difractogramas das amostras NC e NCS.	49
Figura 19. Esquema de sonificação.	50
Figura 20. Representação esquemática de um nanocristal de celulose na interface O/A, expondo o plano hidrofóbico (200) para o óleo.	51
Figura 21. Fotografia da medida de ângulo de contato.	51
Figura 22. a) Curvas de fluxo e b) Curvas de viscosidade das suspensões aquosas com 1% m/m de NC e NCS.	52

Figura 23. Tensão superficial das suspensões com 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 % (m/ m) de a) NC e b) NCS.	53
Figura 24. Tensão superficial no equilíbrio em função da concentração da NC e NCS.	54
Figura 25. a) Viscosidade dinâmica e b) densidade do óleo de soja em função da temperatura.	56
Figura 26. Fórmula geral dos surfactantes da linha ULTRANEX NP [®] , onde n é o grau de etoxilação.....	58
Figura 27. Micrografias óticas das emulsões (O/A) com 1% (m/ m) de Ultralex NP [®] com n = a) 4, b) 8, c) 10 e d) 100, obtidas com lente de 100x de aumento.	59
Figura 28. Histograma da distribuição de diâmetros das gotas das emulsões O/A e 1% (m/ m) de Ultralex NP [®] com n = a) 4, b) 8, c) 10 e d) 100.	60
Figura 29. Fotografia das emulsões ENC: a) antes e b) após a centrifugação e ENCS: c) antes e d) após a centrifugação.	62
Figura 30. Gráfico da relação entre a porcentagem de água resolvida em função da concentração da NC e NCS nas emulsões <i>Pickering</i>	63
Figura 31. Fotografias das emulsões com a) 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 % (m/ m) de NC; b) 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 % (m/ m) de NCS e c) 1 % (m/ m) de Ultralex NP [®] com n = 4, 8, 10 e 100.	64
Figura 32. Microscopias óticas das emulsões ENC com a) 0,25; b) 0,50; c) 0,75 e d) 1 % (m/ m) de NC.	65
Figura 33. Histograma da distribuição de diâmetros das gotas das emulsões ENC com a) 0,25; b) 0,50; c) 0,75 e d) 1% (m/ m) da NC.....	65
Figura 34. Microscopias óticas das emulsões com a) 0,25; b) 0,50; c) 0,75 e d) 1 % (m/ m) de NCS.....	67
Figura 35. Histograma da distribuição de diâmetros das gotas das emulsões ENCS com a) 0,25; b) 0,50; c) 0,75 e d) 1% (m/ m) da NCS.....	68
Figura 36. Relação entre o diâmetro de Sauter ($D_{3,2}$) e a concentração da NC e NCS nas emulsões ENC e ENCS.	69
Figura 37. Potencial Zeta das emulsões <i>Pickering</i> O/A em função da concentração da NC e NCS.	70
Figura 38. Comportamento reológico das emulsões ENC e ENCS: a e b) Curvas de fluxo; c e d) Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento à 24 °C.	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de temperatura de início de perda de massa (T_{in}), Temperatura onde a velocidade de perda de massa é máxima ($T_{m\acute{a}x}$), Diferença entre a $T_{m\acute{a}x}$ e a T_{in} (ΔT), e massa residual das NC e NCS.	48
Tabela 2. Valores de densidade, viscosidade, teor de umidade e tensão superficial do óleo de soja à 20° C.	55
Tabela 3. Valores da energia de ativação de fluxo de alguns óleos vegetais.	57
Tabela 4. Valores de HLB dos surfactantes nonilfenol etoxilados (Oxiten S.A, 2018).	58
Tabela 5. Relação entre o diâmetro de Sauter ($D_{3,2}$) e o número de grupos óxidos de etileno na molécula (n) = 4, 8, 10 e 100 do surfactante ULTRANEX NP [®]	60
Tabela 6. Parâmetros do modelo de Ostwald-de Waale como função da concentração de NC e NCS das emulsões ENC e ENCS.	72

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AFM	Microscopia de força atômica
DRX	Difração de raios-X
NC	Nanocelulose
NCS	Nanocelulose sonificada
ENC	Emulsão O/ A com NC
ENCS	Emulsão O/ A com NCS
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho
HPH	Homogeneizador sob alta pressão
HIUS	Ultrassom de alta intensidade
IC	Índice de cristalinidade
TGA	Análise termogravimétrica
HLB	Balanco hidrofílico-lipofílico

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔG	Variação de energia de Gibbs
ΔH	Variação de entalpia
T	Temperatura
ΔS	Variação de entropia
τ	Tensão de cisalhamento
η	Viscosidade aparente
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
K	Índice de consistência
n	Índice de comportamento do fluido
\bar{X}	Diâmetro médio ponderado (\bar{D}) ou comprimento (\bar{L})
n_i	Número de ocorrências de cada dimensão X_i
I_{200}	Intensidade do pico referente ao plano (200)
I_{am}	Intensidade mínima referente ao material amorfo
D_i	Diâmetro da gota
ρ	Densidade
μ	Viscosidade dinâmica
μ_0	Viscosidade dinâmica quando a temperatura tende a infinito
E_a	Energia de ativação de fluxo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1 EMULSÕES	20
2.2 EMULSIFICANTES	23
2.3 EMULSÕES <i>PICKERING</i>	27
2.4 NANOCELULOSE (NC)	28
2.4.1 <i>Produção da NC</i>	30
2.5 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DA EMULSÃO	32
2.5.1 <i>Estabilidade da emulsão</i>	33
2.5.2 <i>Comportamento reológico das emulsões</i>	34
2.5.3 <i>Potencial Zeta</i>	36
3. OBJETIVOS	37
3.1 OBJETIVO GERAL.....	37
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	37
4. PARTE EXPERIMENTAL	37
4.1 MATERIAIS	37
4.2. METODOLOGIA.....	38
4.2.1 <i>Obtenção da NCS</i>	38
4.2.2 <i>Preparo das emulsões Pickering</i>	38
4.3 CARACTERIZAÇÃO DA NC, NCS, DO ÓLEO DE SOJA E DAS EMULSÕES.....	39
4.3.1 <i>Microscopia óptica</i>	39
4.3.2 <i>Microscopia de força atômica da NC e NCS</i>	39
4.3.3 <i>Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da NC e NCS</i>	40
4.3.4 <i>Análise termogravimétrica (TGA) da NC e NCS</i>	40
4.3.5 <i>Difração de raios-X (DRX) da NC e NCS</i>	40

4.3.6 Molhabilidade da NC e NCS	41
4.3.7 Potencial Zeta.....	41
4.3.8 Comportamento reológico	41
4.3.9 Tensão superficial das suspensões aquosas de NC e NCS	42
4.3.10 Caracterização do óleo soja.....	42
4.3.11 Estabilidade das emulsões Pickering O/A	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1 MORFOLOGIA DAS AMOSTRAS DE NC E DE NCS	44
5.2 FTIR DAS AMOSTRAS DE NC E NCS.....	46
5.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) DA NC E NCS	48
5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) DA NC E NCS.....	49
5.5 ÂNGULO DE CONTATO DA NC E NCS	51
5.6 POTENCIAL ZETA DAS SUSPENSÕES AQUOSAS DE NC E NCS	52
5.7 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS SUSPENSÕES AQUOSAS DE NC E NCS	52
5.8 TENSÃO SUPERFICIAL DAS SUSPENSÕES AQUOSAS DE NC E NCS	53
5.9 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA	55
5.10 ESTABILIDADE DAS EMULSÕES PICKERING O/A	61
5.11 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS GOTAS DAS EMULSÕES <i>PICKERING</i> O/A	64
5.12 POTENCIAL ZETA DAS EMULSÕES <i>PICKERING</i> O/A.....	69
5.13 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS EMULSÕES <i>PICKERING</i> O/A.....	71
6. CONCLUSÕES.....	73
7. REFERÊNCIAS.....	74

1. INTRODUÇÃO

As emulsões são sistemas multifásicos e termodinamicamente instáveis, compostos por pelo menos dois líquidos imiscíveis ou parcialmente imiscíveis. A fase dispersa na forma de gotículas de tamanho microscópico ou coloidal está envolvida pela fase contínua (DERKACH, 2018; SCHRAMM, 2005; FRANZOL & REZENDE, 2015). As emulsões apresentam a tendência natural de separar fases, devido ao fato da dispersão entre as fases produzir um aumento na energia do sistema (ROSEN, 1989).

Vários setores industriais como o setor alimentício (maionese, manteiga, sorvete, leite), revestimentos (tintas), cosméticos (cremes e pomadas), farmacêutico (xaropes), agroquímico (pesticidas) e petrolífero (escoamento de petróleo) usam emulsões (KALASHNIKOVA *et al.*, 2011; YORGANCIOGLU & BAYRAMOGLU, 2013; BORTOLOTTI, 2015; FRANZOL & REZENDE, 2015; CORRAL *et al.*, 2017; PAUKKONEN *et al.*, 2017; XU *et al.*, 2018).

A preparação de emulsões envolve geralmente necessário a homogeneização por meio da aplicação de energia (agitação, homogeneização ou ultrassom) e a presença de emulsificantes (MELO, 2007; SOLANS & SOLÉ, 2012) para compensar a instabilidade natural do sistema. Os emulsificantes convencionais são constituídos de moléculas que possuem grupos polares e apolares, caracterizados, portanto, como anfifílicos (SHAW, 1992; McCLEMENTS, 1999; McCLEMENTS & JAFARI, 2018). As moléculas do surfactante orientam-se de tal forma que seus extremos hidrofóbico e hidrofílico interagem na interface entre as fases óleo e água, respectivamente, e o acúmulo dessas moléculas na interface diminui a tensão superficial (que atua como uma força que se opõe ao aumento da área do líquido) (CASTELLAN, 2008).

Surfactantes convencionais são usualmente utilizados na formulação de emulsões. Entretanto, essas substâncias apresentam geralmente alto grau de toxicidade e elevado valor comercial. Atualmente, vêm crescendo os estudos sobre emulsões *Pickering*, as quais contém partículas sólidas que atuam como estabilizante. As partículas usadas nas emulsões *Pickering* incluem partículas coloidais de sílica (BINKS & LUMSDON, 2000), os nanotubos de carbono (BRIGGS *et al.*, 2018), a ciclodextrina (HU *et al.*, 2018) e as microesferas de poli(ácido láctico) (ZHU *et al.*, 2018; XIANG *et al.*, 2018).

Uma busca realizada na base de dados científicos *ScienceDirect* em 2017 usando o termo “*emulsifiers*” resultou em 6163 trabalhos, e dentre eles 401 constam o termo

"*Pickering emulsion*". Porém existem poucos estudos que investigam o uso de partículas de fontes renováveis nessas emulsões.

Neste contexto, a celulose com dimensões nanométricas ou nanocelulose (NC) que possui pelo menos uma dimensão em escala nanométrica (KHALIL *et al.*, 2014; BLANCO *et al.*, 2018) se destaca devido à sua ampla disponibilidade e natureza atóxica (LEE *et al.*, 2014), apresentando vantagens decorrentes de suas propriedades únicas resultantes de sua alta razão área/volume (GONG *et al.*, 2018; KASIRI, FATHI, 2018; HEDJAZI, RAZAVI, 2018; ZHAI *et al.*, 2018).

Ojala, Sirviö e Liimatainen (2016) estudaram o uso de NC como estabilizante de emulsão óleo diesel-água e observaram que este material pode ser utilizado como emulsificante. Também existem estudos que demonstram o uso da NC em emulsões aplicadas na área alimentícia (OJALA, SIRVIÖ e LIIMATAINEN, 2016; ARANCIBIA, BAYARRI e COSTELL, 2013; HU *et al.*, 2016; PAXIMADA *et al.*, 2016; KALASHNIKOVA *et al.*, 2011; BIZOT *et al.*, 2011; HU *et al.*, 2014; HU *et al.*, 2015; YU *et al.*, 2016) e na área farmacêutica (PAUKKONEN *et al.*, 2017).

A NC pode ser extraída a partir de diferentes fontes, incluindo fibras lignocelulósicas e algas, ou produzidas por organismos marinhos ou bactérias (GEORGE e SABAPATHI, 2015; KLEMM *et al.*, 2011). As fibras lignocelulósicas são a principal fonte de biopolímeros para usos sustentáveis e renováveis (VALLEJOS *et al.*, 2016). Elas são constituídas por três componentes principais: hemicelulose (20 - 40% m / m), celulose (40 - 60% m / m) e lignina (10 - 25% m / m) (YANG *et al.*, 2007).

O método mais usado para extrair NC a partir de fibras lignocelulósicas é o método químico (hidrólise ácida ou básica). No entanto, esta metodologia gera uma grande quantidade de resíduos (TEIXEIRA *et al.*, 2010). Além do método químico, outros métodos para extração de NC incluem os enzimáticos (SIRÓ e PLACKETT, 2010) e os mecânicos como a moagem, a homogeneização sob alta pressão (HPH) e o ultrassom de alta intensidade (HIUS) (LI, YUE e LIU, 2012). O HIUS é um método que não gera resíduos poluentes, usa meio aquoso e consome menos energia comparado aos outros métodos mecânicos. (MISHRA *et al.*, 2012)

Neste trabalho foi usada a nanocelulose (NC) extraída a partir do eucalipto por HPH e posteriormente sonificada por HIUS, produzindo a nanocelulose sonificada (NCS). As amostras NC (sem sonificação) e NCS (com sonificação) foram avaliadas como

emulsificante para emulsões *Pickering* óleo de soja-água. O HIUS também foi usado para fornecer energia no preparo das emulsões *Pickering*.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Emulsões

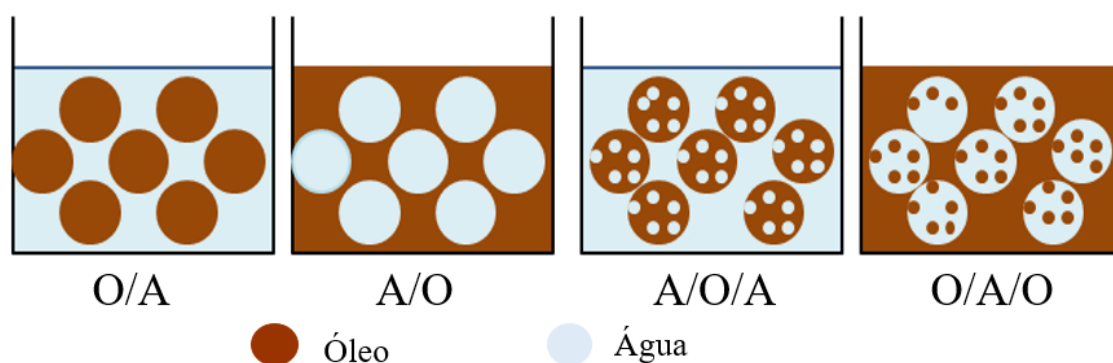
As emulsões podem ser inicialmente classificadas em relação ao tamanho das gotas dispersas como macro (que possuem gotas maiores que 1 μm) ou nanoemulsões (20 - 500 nm) (SCHRAMM, 2005; DERKACH, 2009).

As emulsões podem ser classificadas em relação a distribuição das fases como simples e múltiplas. As emulsões simples apresentam apenas uma fase contínua e uma fase dispersa, como as emulsões de óleo em água (O/A) (McCLEMENTS, 2016; McCLEMENTS & DEMETRIADES, 1998). Os sistemas em que o óleo é a fase dispersa e a água é a fase contínua, são denominados emulsões de água em óleo (A/O), como a margarina e a manteiga. As emulsões múltiplas têm mais de uma fase dispersa, ou seja, são aquelas onde a fase dispersa contém outra fase dispersa em seu interior, como água em óleo em água (A/O/A) ou óleo em água em óleo (O/A/O) (SCHRAMM, 2005; PANAGOPOULOU *et al.*, 2017), Figura 1.

Recentemente foram realizadas pesquisas sobre emulsões múltiplas para controlar a liberação de certos ingredientes e reduzir o teor de gordura total de produtos alimentícios à base de emulsão (McCLEMENTS, 2016).

As emulsões dependem de três fatores principais para serem formadas: imiscibilidade, adição de energia e uso de emulsificante (SOLANS & SOLÉ, 2012).

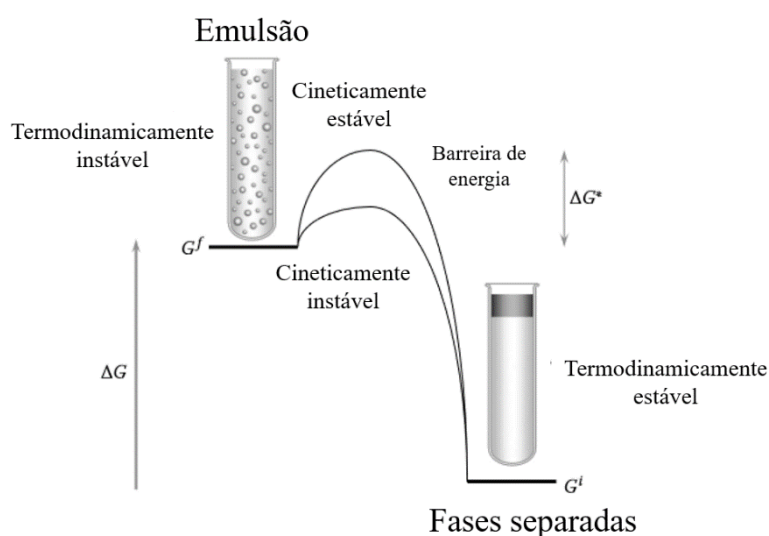
Figura 1. Imagens representativas das emulsões simples e múltiplas.



Fonte: Adaptado de SCHRAMM, 2005.

A imiscibilidade ocorre devido ao contato energético desfavorável entre as fases da emulsão com diferentes naturezas químicas. O contato entre estas fases gera tensão interfacial e aumento da energia indicando que a emulsão é um sistema termodinamicamente instável, Figura 2 (McCLEMENTS, 2016; NOCI, 2017).

Figura 2. Demonstração esquemática da diferença entre estabilidade termodinâmica e cinética.



Fonte: Adaptado de McCLEMENTS, 2016.

Um sistema pode permanecer em um estado distante do equilíbrio termodinâmico (estado metaestável) por algum tempo se houver uma barreira de energia suficientemente grande impedindo-o de atingir o estado com a menor energia. Isso se deve ao fato de que os sistemas sempre tendem ao estado de menor energia e, portanto, quanto maior o número de gotas da fase dispersa em suspensão na fase contínua, maior

a energia global associada a este sistema devido à maior área de contato entre as fases, Equação 1 (McCLEMENTS, 2016; NOCI, 2017). A Equação 1 mostra que, à temperatura, pressão e composição constantes, a energia de Gibbs do sistema é controlada pela variação de área (SHAW, 1992).

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT + \sum_i \mu_i \cdot dx_i + \gamma \cdot dA \quad (1)$$

Onde dG é a variação da energia de Gibbs, V é o volume, dP é a variação da pressão, S é entropia, dT é a variação da temperatura, μ_i é o potencial químico da espécie e γ é a tensão superficial.

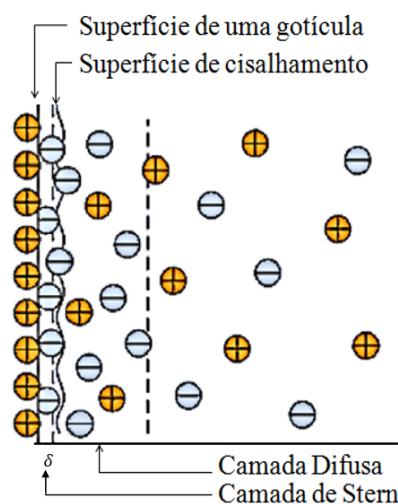
A emulsão pode ser cineticamente estável quando uma força cisalhante é aplicada ao sistema, pois a organização nunca ocorreria de forma espontânea (FRANZOL & REZENDE, 2015).

O processo de adição de energia é conhecido como homogeneização. Esse processo é geralmente realizado por meio de métodos mecânicos (homogeneizadores) para formar pequenas gotas, submetendo as fases a forças disruptivas, por exemplo: misturadores de alta velocidade, homogeneizadores de alta pressão e moinhos coloidais (McCLEMENTS, 2016).

Quando duas fases de constituições químicas diferentes e eletricamente carregadas estão em contato, estabelece-se uma diferença de potencial elétrico entre as duas fases. Esta diferença de potencial é acompanhada por uma separação de cargas, sendo um dos lados da interface carregado positivamente e o outro negativamente (CASTELLAN, 2008). As gotas dispersas em emulsões podem ser caracterizadas por alta densidade interfacial de cargas e uma difusa camada de íons circundante atraída, formando uma dupla camada elétrica (camada de Stern), Figura 3 (FRANZOL & REZENDE, 2015).

Stern propôs uma combinação das camadas compostas de cargas à uma distância fixa (Helmholtz) e camada difusa (Gouy e Chapman). Conforme a Figura 3, à distância δ há uma camada fixa de carga negativa insuficiente para balancear a carga positiva da outra fase. Além da distância δ , uma camada difusa contém o restante da carga negativa. A camada fixa também poderá conter mais carga negativa do que o necessário para balancear a carga positiva. Quando isso ocorrer, a camada difusa será carregada positivamente. Qualquer dessas camadas compostas é chamada de dupla camada de Stern (CASTELLAN, 2008).

Figura 3. Esquema da camada de Stern.



Fonte: Adaptado de FRANZOL & REZENDE, 2015.

É possível formar emulsões que sejam cineticamente estáveis por um período de tempo de alguns dias, semanas, meses ou anos, com a adição de substâncias conhecidas como emulsificantes (McCLEMENTS, 2016).

2.2 Emulsificantes

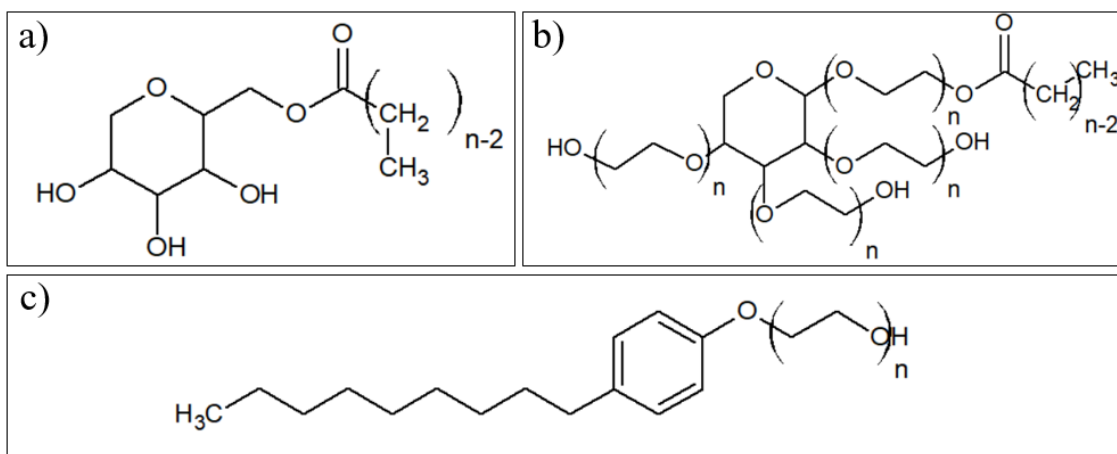
O mercado global de emulsificantes alimentícios foi avaliado em US \$ 4,36 bilhões em 2015 e espera-se que atinja US \$ 7,51 bilhões em 2025 (GRAND VIEW RESEARCH, 2017).

Os emulsificantes são moléculas com atividade superficial que adsorvem em interfaces e estabilizam cineticamente as emulsões (SHAW, 1977; MOSAYBED *et al.*, 2012; McCLEMENTS, 2016). Os emulsificantes têm diferenças consideráveis em suas propriedades moleculares e físico-químicas dependendo de sua origem (PONS, 2000; McCLEMENTS & JAFARI, 2018). Dentre os emulsificantes há uma classe denominada surfactantes, que são moléculas com habilidade de reduzir a tensão superficial, tendo como aspectos fundamentais a capacidade de estabilizar estruturas dispersas e formar micelas. Por sua característica anfifílica, adsorvem nas interfaces orientando-se de maneira que o grupo polar fique voltado para fase aquosa e o grupo apolar para a fase oleosa, formando um filme molecular ordenado nas interfaces, que reduz a tensão interfacial (SHAW, 1977; MOSAYEB *et al.*, 2012).

Os surfactantes apresentam a propriedade de formar agregados em solução aquosa a partir de uma determinada concentração que são denominados de micelas. O processo de formação das micelas (micelização) possui uma concentração denominada Concentração Micelar Crítica (c.m.c), que é uma propriedade característica dos surfactantes (SHAW, 1977; MOSAYEB *et al.*, 2012).

A maioria dos surfactantes usados na indústria são moléculas sintéticas, cujos os mais populares são Tweens[®], Spans[®] e Ultranex NP[®]. Os produtos denominados Spans[®] (ésteres de sorbitano) são produzidos pela desidratação de sorbitol, enquanto os produtos Tweens[®] são derivados polioxietileno sorbitano monolaurato (HONG, KIM & LEE, 2018), como mostrado na Figura 4.

Figura 4. Estrutura química dos surfactantes industriais: a) Spans[®], b) Tweens[®] e c) Ultranex NP[®].



Os surfactantes Tweens[®], Spans[®] e Ultranex NP[®] são surfactantes não-iônicos, eles possuem cargas parciais negativas e positivas devido às ligações polares das moléculas (SHAW, 1992; DALTIM, 2011). Na região da molécula que interage com a água, existem vários átomos de oxigênio separados por átomos de carbono. Cada átomo de oxigênio é mais eletronegativo que os átomos vizinhos, atraindo os elétrons envolvidos nessas ligações. Portanto, cada átomo de oxigênio adquire uma carga negativa parcial e cada átomo de carbono possui uma carga positiva parcial. No entanto, cada carbono pode diluir e compensar essa carga com dois hidrogênios ligados a ele. Isso faz com que a carga positiva se disperse por vários átomos, enquanto a carga negativa está concentrada em cada oxigênio (DALTIM, 2011).

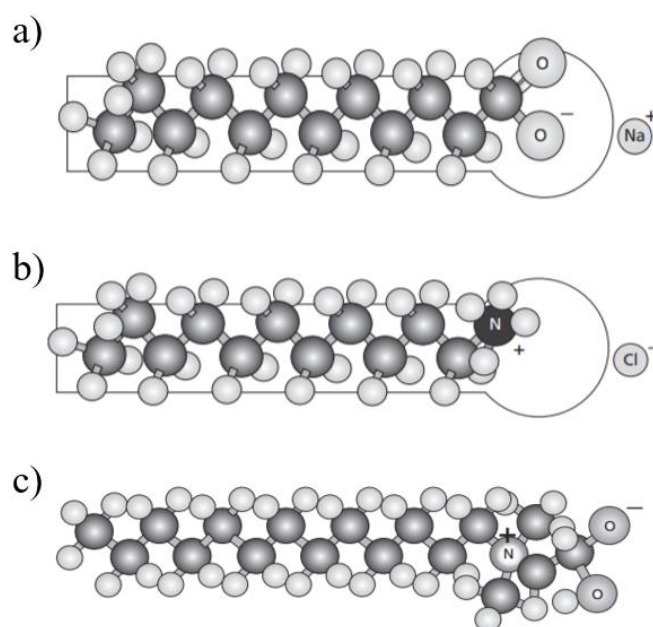
Os produtos Ultranex NP[®] são resultantes da reação de nonilfenol com óxido de eteno (OE). Cada molécula de OE contribui para a formação de uma região polar na

molécula. Quanto mais moléculas de OE são incorporadas, a região etoxilada passa a adquirir maior característica polar. Normalmente, de quatro a cinco moléculas de OE são suficientes para criar uma região polar com quantidade de carga negativa suficiente para que a molécula se torne um surfactante. A medida que aumentam as moléculas de OE, maior será a polaridade da molécula final e maior a sua solubilidade em água (DALTIM, 2011).

Nos surfactantes aniônicos, a molécula que atua como surfactante é um ânion (SHAW, 1992; DALTIM, 2011), enquanto que, quando o contraíon tem carga negativa, a molécula que atua como surfactante é um cátion e o surfactante recebe o nome de catiônico (SHAW, 1992; DALTIM, 2011).

Os surfactantes anfóteros (ou anfotéricos) se comportam como aniônicos ou catiônicos, dependendo do pH da solução em que se encontram. A Figura 5 mostra as representações das moléculas de surfactantes aniônico, catiônico e anfótero.

Figura 5. Representação das moléculas de: a) surfactante aniônico (dodecanoato de sódio), b) surfactante catiônico (sal quartenário de uma amina graxa) e c) surfactante anfótero.



Fonte: DALTIM, 2011.

Os surfactantes anfóteros se comportam como aniônicos em meio alcalino, pois a alta concentração de hidroxilas neutraliza a carga positiva e, se comportam como catiônicos em meio ácido. Os surfactantes anfóteros são compatíveis com os aniônicos e catiônicos, pois não os neutralizam, por apresentarem carga total nula. Os surfactantes

anfóteros mais comuns são as cocoamidopropil betaínas e são utilizados principalmente em xampus de baixa irritabilidade ocular (DALTIM, 2011).

Os fosfolipídios são um tipo especial de surfactantes naturais que são geralmente derivado das membranas celulares de tecidos vegetais, animais ou microbianos. Alguns dos mais comuns fosfolipídios são fosfatidilcolina (PC), fosfatidiletanolamina (PE), fosfatidilserina (PS) e ácido fosfatídico (PA) (McCLEMENTS & JAFARI, 2018, ; ZUGE *et al.*, 2017).

O desempenho funcional de um fosfolipídio como emulsificante depende fortemente da natureza dos grupos polar e apolar ligados ao esqueleto de glicerol. Os fosfolipídios usados em aplicações de alimentos e bebidas são geralmente chamados de lecitinas, que consistem em uma mistura complexa de componentes fosfolipídios insolúveis em acetona e componentes não-fosfolipídios. A lecitina natural geralmente tem dois ácidos graxos ligados ao esqueleto de glicerol, mas uma das cadeias pode ser química ou enzimaticamente removida para formar ingredientes (liso-lecitinas) com diferentes atributos. Por exemplo, as liso-lecitinas tendem a ser mais hidrofílicas do que as lecitinas convencionais e, portanto, são frequentemente mais adequadas para estabilizar as emulsões O/A. A carga elétrica nos fosfolipídios pode variar de negativo a positivo, dependendo da natureza do grupo principal e pH da solução (McCLEMENTS & JAFARI, 2018; ARNOLD, *et al.* 2013).

Os emulsificantes à base de proteínas têm estruturas de bobinas aleatórias globulares ou flexíveis, o que impacta nas propriedades das interfaces formadas após a adsorção às superfícies das gotículas. As propriedades elétricas das proteínas desempenham um papel importante na determinação da estabilidade física e química das emulsões, e normalmente passa de positivo em pH baixo para negativo em pH alto, com um ponto de carga zero no ponto isoelétrico (McCLEMENTS, 2004; McCLEMENTS & JAFARI, 2018).

Alguns polissacarídeos naturais ou modificados têm grupos hidrofóbicos ligados a uma cadeia hidrofílica, que os torna anfifílicos, como a goma-arábica, o amido modificado, a celulose modificada e a pectina de beterraba. Estes grupos hidrofóbicos podem ser grupos fenólicos covalentemente ligados ou adsorvidos, hidrocarbonetos, ou proteínas, dependendo da natureza do polissacarídeo. Por exemplo, a pectina de beterraba tem grupos fenólicos e porções proteicas ligadas ao esqueleto polissacarídico,

enquanto o amido modificado tem grupos octenil succinato covalentemente ligados a moléculas de amido (McCLEMENTS & JAFARI, 2018).

Os polissacarídeos de superfície ativa mais comumente usados têm uma carga negativa em uma ampla faixa de pH devido à presença de grupos funcionais aniônicos, tais como grupos carboxil, fosfato ou sulfato (McCLEMENTS & JAFARI, 2018).

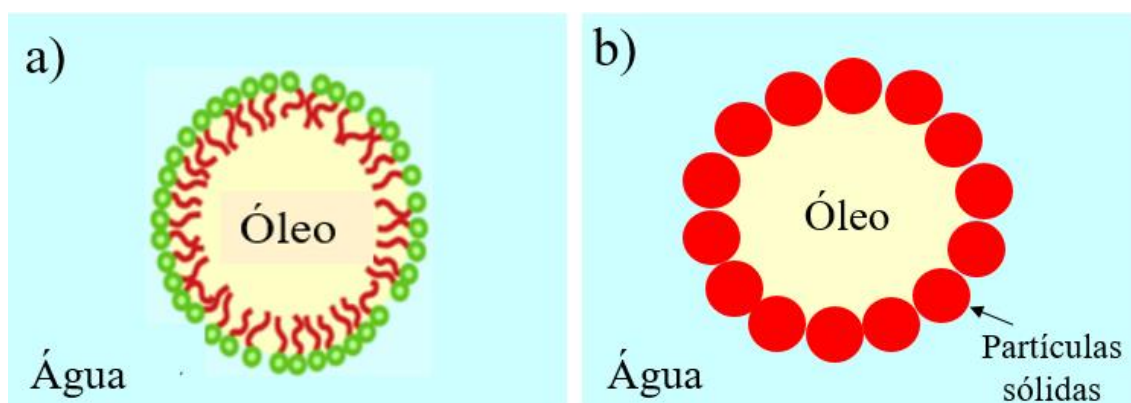
No momento em que dois ou mais emulsificantes são misturados em solução ou em uma emulsão, eles podem interagir por diferentes interações moleculares, como eletrostática e ligações de hidrogênio. Como resultado, essas interações podem alterar a estrutura organizacional, as propriedades físico-químicas e atributos funcionais das moléculas emulsificantes (McCLEMENTS & JAFARI, 2018).

Quando partículas sólidas adsorvem na interface das fases dispersa e continua estabilizando a dispersão, estas emulsões são definidas como emulsões *Pickering* (OJALA, SIRVIÖ e LIIMATAINEN, 2016; HU *et al.*, 2015; PAXIMADA *et al.*, 2016).

2.3 Emulsões *Pickering*

As emulsões *Pickering* são estabilizadas devido ao mecanismo de adsorção irreversível de partículas sólidas coloidais na interface entre a fase contínua e a fase dispersa (Figura 6), inibindo a coalescência das gotículas (PICKERING, 1907; LUNA, 2005; OLIVEIRA, 2010; KALASHNIKOVA *et al.*, 2011; TANG *et al.*, 2014).

Figura 6. Esquema dos estabilizantes em emulsões a) convencionais e b) *Pickering*.



Este tipo de emulsão foi definido após Pickering descrever o fenômeno em 1907, embora o efeito tenha sido reconhecido pela primeira vez por Ramsden em 1903.

Porém, apenas em 1970 as pesquisas sobre as emulsões *Pickering* foram consolidadas, sendo relacionada às áreas alimentícia, farmacêutica, cosmética e agrícola.

Para atuar de forma eficaz como emulsificante, a partícula sólida deve ter uma atividade superficial. Isto é, deve ter a capacidade de diminuir a tensão interfacial na interface O/A e, esta redução de tensão deve ocorrer ao longo de uma escala de tempo que seja relevante para o processo de preparação da emulsão (DICKINSON, 2009).

Uma das partículas sólidas mais utilizadas em emulsões *Pickering* é a argila. As argilas naturais são materiais terrosos de granulação fina que podem ser modificadas quimicamente, tornando-se organofílicas. Neste processo, os cátions inorgânicos presentes no mineral argiloso podem ser trocados por cátions orgânicos, frequentemente os sais quaternários de amônio. Estas moléculas conferem propriedades diferentes às argilas e possibilitam a preparação de materiais com propriedades adequadas para cada tipo de aplicação (SURESH *et al.*, 2010; HONG & FISCHER, 2016).

Diferentes partículas sólidas podem ser usadas nas emulsões *Pickering* como os nanotubos de carbono (BRIGGS *et al.*, 2018), o amido moído (LU, XIAO, HUANG, 2018), a ciclodextrina (HU *et al.*, 2018), as microesferas de poli(ácido láctico) (ZHU *et al.*, 2018; XIANG *et al.*, 2018), as nanopartículas de sílica silanizada (WHITBY *et al.*, 2017), a carboximetilcelulose com óxido de sílcio (KUMAR, GAUR, MANDALE, 2017), a celulose microcristalina (LU *et al.*, 2017; PANG, 2018, LI *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2018; GONG, WANG, CHEN, 2017) e a nanocelulose (LI *et al.*, 2018; KASIRI, FATHI, 2018; HEDJAZI, RAZAVI, 2018; ZHAI *et al.*, 2018).

Devido à crescente busca por partículas com propriedades emulsificantes provenientes de fontes renováveis, a celulose tem alcançado um novo mercado (Lee *et al.*, 2014), e a nanocelulose (NC) apresenta vantagens devido às suas propriedades resultantes da alta razão área/volume, como a alta afinidade de adsorção, a atividade catalítica melhorada e a reatividade intrínseca (KALASHNIKOVA *et al.*, 2011).

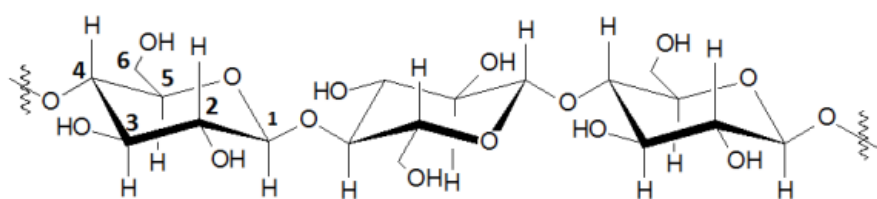
2.4 Nanocelulose (NC)

A NC pode ser extraída da celulose, que é o biopolímero renovável mais abundante na natureza, com produção de $1,5 \times 10^{18}$ t./ano (KLEMM *et al.*, 2011; GEORGE E SABAPATHI, 2015). Ela é constituída por uma fração cristalina cuja cadeia está compactada em arranjos ordenados tridimensionais das moléculas devido às fortes

ligações de hidrogênio que as estabilizam, e uma fração amorfa, que é caracterizada pela falta de organização molecular e empacotamento desordenado (YU *et al.*, 2009; PAXIMADA *et al.*, 2016; GEORGE e SABAPATHI, 2015).

A estrutura química da celulose é constituída por três grupos hidroxila por unidade repetitiva que são responsáveis por seu caráter hidrofílico, sua quiralidade, sua biodegradabilidade e sua capacidade de modificação química, Figura 7 (HU *et al.*, 2014; GEORGE E SABAPATHI, 2015). Estas características permitem que a celulose seja amplamente utilizada nas indústrias têxteis, farmacêuticas e alimentícias.

Figura 7. Estrutura química da celulose.



Fonte: Adaptado de VOET, VOET e PRATT, 2002.

A celulose nativa apresenta duas estruturas cristalinas da celulose I ($I\alpha$ e $I\beta$) e a razão entre elas ($I\alpha/I\beta$) depende da origem da celulose. A celulose também pode apresentar outras estruturas cristalinas como celulose II, III e IV, porém a celulose II é a estrutura que apresenta a maior relevância tecnológica, por ser mais estável termodinamicamente. A celulose apresenta picos característicos em difração de raios-X de celulose I em $2\theta = 14,7^\circ$, $16,8^\circ$ e $22,7^\circ$ (YAN *et al.*, 2017). A celulose I é descrita como monoclinica (grupo espacial $P2_1$) contendo duas cadeias de celulose em uma orientação paralela com um duplo eixo helicoidal (KLEMM *et al.*, 2005). Ela possui baixa estabilidade termodinâmica, de forma que ao ser submetida a um tratamento com solução de hidróxido de sódio em alta temperatura (mercerização) ou dissolução seguida de precipitação, é transformada em celulose II apresentando orientação antiparalela. O tipo III pode ser obtido por meio do tratamento da celulose com amônia líquida a -80°C , seguido da evaporação da amônia. A celulose do tipo IV é formada pelo aquecimento da celulose III em glicerol a 260°C (TAIPINA, 2012).

2.4.1 Produção da NC

As principais fontes de NC são as fibras lignocelulósicas, porém, as algas, as bactérias e alguns animais marinhos também produzem grandes quantidades de celulose (GEORGE e SABAPATHI, 2015). Um exemplo de animais que produzem celulose são os tunicados, que são animais marinhos invertebrados conhecidos por produzir nanocelulose em larga escala. A produção ocorre por meio de complexos enzimáticos presentes na membrana da epiderme (KLEMM *et al.*, 2011), o que dificulta a extração da celulose.

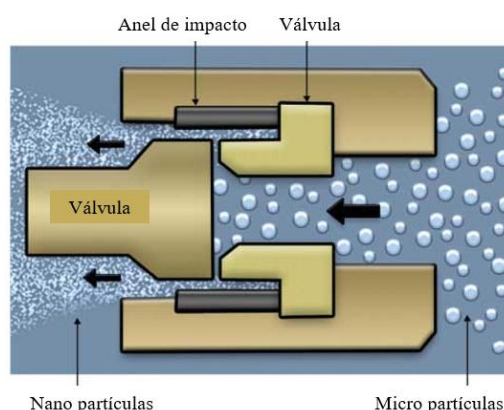
As fibras lignocelulósicas são constituídas por celulose, lignina e hemicelulose, e para a extração da nanocelulose é necessário remover a hemicelulose e lignina (KLEMM *et al.*, 2011; ALBINANTE, PACHECO E VISCONDE, 2013; PICKERING, EFENDY E LE, 2016). Dentre as fibras lignocelulósicas destaca-se o eucalipto que é um gênero de árvore cultivado em todo o mundo, e é matéria-prima para diferentes extratos, como os óleos essenciais, constituintes de inseticida, etanol e xilose (que é amplamente utilizada nos cosméticos, perfumaria, indústria alimentícia e farmacêutica) (WANG *et al.*, 2017). Além dos extrativos, o principal componente do eucalipto é a celulose (~ 70 %), que pode ser usada em outras aplicações.

A NC geralmente é isolada por meio de tratamentos físicos (IKEDA *et al.*, 2002), químicos (PENG *et al.*, 2011) ou biológicos (PENTTILA *et al.*, 2013) visando o rompimento das interações entre celulose-hemicelulose-lignina, porém existem algumas desvantagens no uso desses métodos. O tratamento químico gera resíduos ácidos, pode degradar o material e tem baixo rendimento. A hidrólise enzimática é uma técnica que possui alto custo, e os tratamentos físicos requerem alta energia para superar a resistência das cadeias de celulose no estado sólido (WANG *et al.*, 2017).

Por outro lado, os tratamentos mecânicos têm sido considerados uma alternativa promissora e sustentável devido sua simplicidade e alta eficiência. Dentre estes tratamentos destacam-se as técnicas de homogeneização sob alta pressão (HPH) e ultrassom de alta intensidade (HIUS). No método *High Pressure Homogenizer* (HPH), a suspensão de fibras de celulose, previamente tratada por refinamento, é colocada em válvulas de alta pressão. Como esta válvula abre e fecha repetida e sucessivamente, as fibras são submetidas a uma queda de pressão elevada resultando em elevado cisalhamento e forças de impacto, Figura 8. Esta combinação de forças promove um

elevado grau de fibrilação das fibras de celulose resultando nas nanofibrilas (RAMIRES e DUFRESNE, 2011; ABDUL KHALIL *et al.*, 2014).

Figura 8. Esquema de funcionamento do homogeneizador sob alta pressão (HPH).



Adaptado de De Gruyter©

As estruturas em redes emaranhadas de celulose são dispersas no microambiente, e as ligações de hidrogênio são enfraquecidas pelo solvente. As cadeias de celulose são rompidas pelas forças de cisalhamento da HPH, obtendo-se a NC (WANG *et al.*, 2017).

O processo HPH é um processo rápido, eficiente e contínuo que pode ser reproduzido em escala industrial e pode ser facilmente aumentada a sua capacidade produtiva. A variação de pressão é um ótimo parâmetro para ser usado na definição do grau correto de fibrilação da celulose. Porém, é um processo que consome grande quantidade de energia, necessita de elevado número de ciclos e ocorre aumento de temperatura durante o processamento (ABDUL KHALIL *et al.*, 2014).

O uso da técnica de *High Intensity Ultrasound* (HIUS) é vantajoso, pois além de não gerar resíduos, ocorre em meio aquoso e consome baixa energia durante o processo (MISHRA *et al.*, 2012). Durante o processo, as ondas com alta energia de ultrassom se encontram na parte do espectro com frequência entre 20 kHz e 10 MHz, que são geradas por meio de um transdutor pela conversão de energia elétrica ou mecânica em energia de alta frequência acústica, que é capaz de produzir um fenômeno físico denominado de cavitação. Na cavitação as moléculas em um líquido absorvem energia ultrassônica, e ocorre a formação, expansão e implosão de microscópicas bolhas de gás capazes de produzir uma oscilação mecânica de alta potência, cuja energia (denominada sonoquímica) é de $\sim 10 - 100$ kJ/mol, podendo resultar em altas temperaturas e pressões no líquido. A energia ultrassônica é transferida para as cadeias de celulose devido a este

fenômeno. Como a energia é da ordem das ligações de hidrogênio, ela é suficiente para rompê-las, podendo desintegrar a fração amorfa da celulose microestruturada resultando na celulose nanoestruturada correspondente à fração cristalina ou remover a hemicelulose e a lignina (MISHRA *et al.*, 2012; BANG E SUSLICK, 2010). A fração amorfa que não é transformada permanece nas cadeias da celulose.

Existem vários tipos de equipamentos de ultrassom disponíveis, como os banhos de ultrassom ou os modelos com ponta. Os reatores com ponta podem apresentar diferentes configurações, como a ponta na vertical, Figura 9, longitudinalmente ou no fundo do reator, porém o reator com ponta na vertical é o que apresenta a maior eficiência (GOGATE, CSOKA, KATEKHAYE, 2011).

Figura 9. Sistema de sonificação (HIUS).



Adaptado de AMIN *et al.*, 2005.

Os métodos mecânicos modificam as propriedades da NC, como a atividade superficial, molhabilidade e morfologia, que por sua vez, ao ser usada como emulsificante, influenciam nas características da emulsão.

2.5 Métodos de caracterização da emulsão

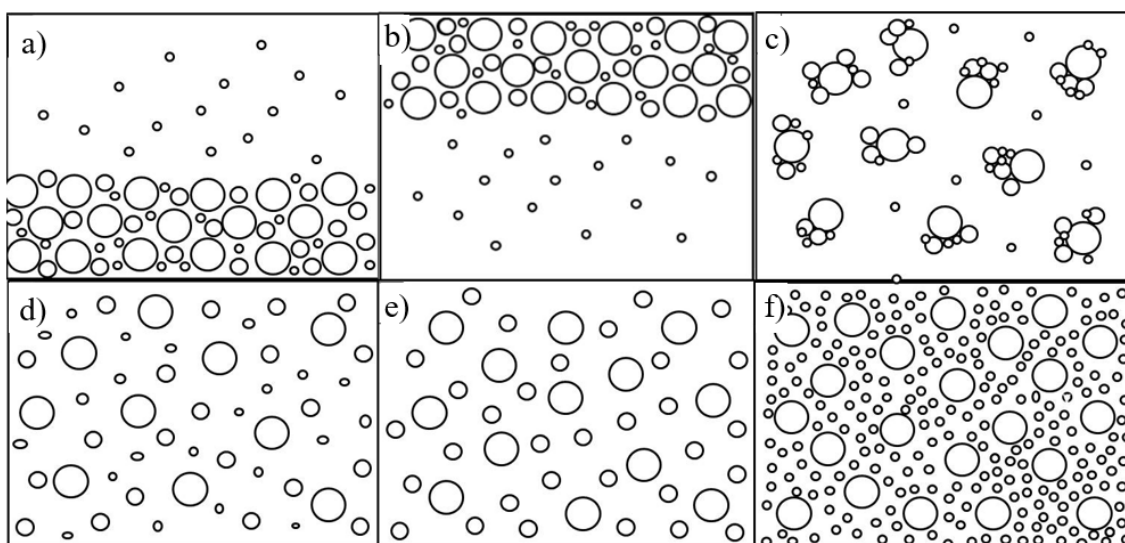
Neste tópico serão abordados os principais métodos descritos na literatura para caracterização das emulsões.

2.5.1 Estabilidade da emulsão

Para estudar a estabilidade de uma emulsão é comum se utilizar o *bottle test*. Este método visa acelerar o mecanismo de separação gravitacional por meio da aplicação de uma força centrípeta, assim pode-se observar a instabilidade cinética da emulsão e quantificar o percentual de água resolvida (quanto menor o percentual de água separada, mais estável é a emulsão).

A instabilidade pode ocorrer por diferentes mecanismos: *creaming*, sedimentação, floculação e coalescência (McCLEMENTS, 1999), Figura 10.

Figura 10. Processos de separação de fases em emulsões: a) Sedimentação; b) *Creaming*; c) Floculação; d) Coalescência; e) Amadurecimento de Ostwald; f) Inversão.



Fonte: Adaptado de PONS, 2000.

Os fenômenos de sedimentação e *creaming* são originados devido à diferença na densidade das fases presentes. No entanto, na *creaming* as gotas possuem densidade inferior à fase contínua, enquanto na sedimentação as gotas descem, pois possuem densidade superior à fase contínua (McCLEMENTS, 1999; PONS, 2000).

A floculação é o fenômeno pelo qual uma ou mais partículas se agregam, porém não coalescem, devido à presença de forças atrativas entre elas (McCLEMENTS, 1999; PONS, 2000).

Na coalescência ocorre a união das gotas para formar uma gota maior, resultando na separação macroscópica de fases. A força motriz desse processo é a redução da área interfacial, ocasionando o contato entre as gotas (McCLEMENTS, 1999; PONS, 2000).

Outros fenômenos que alteram a estabilidade da emulsão são a maturação de Ostwald (considera o potencial químico em função do tamanho das gotas) e o fenômeno de inversão (transformação da fase dispersa da emulsão em contínua, e vice-versa), o que está relacionado à capacidade de o emulsificante estabilizar um ou outro tipo de emulsão (WALSTRA, 1983; PONS, 2000).

2.5.2 Comportamento reológico das emulsões

O comportamento reológico de uma emulsão depende de fatores como viscosidade das fases, tamanho de gota, concentração dos componentes e interação entre as fases dispersa e contínua (SHAW, 1992).

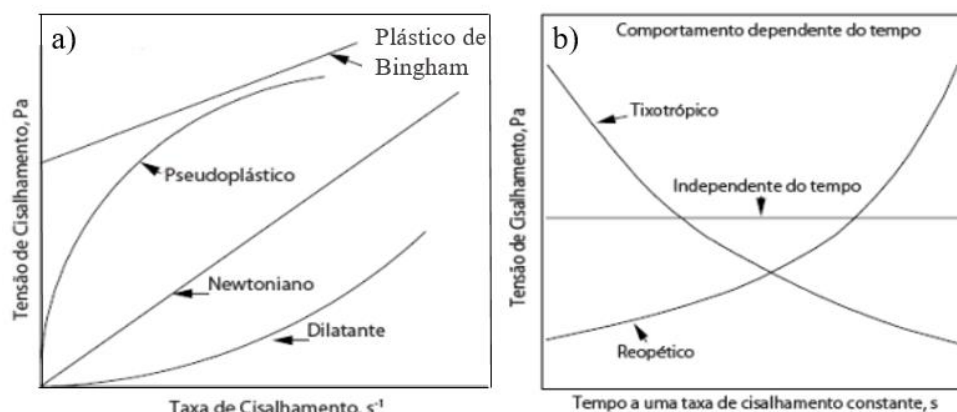
A viscosidade é definida como a resistência ao escoamento de um fluido quando aplicada uma tensão de cisalhamento, a uma determinada temperatura (SCHRAMM, 1992). A viscosidade aumenta em emulsões cineticamente estáveis, e depende da fração volumétrica da fase dispersa (SCHRAMM, 1992).

O comportamento dos fluidos pode ser inicialmente dividido em newtoniano e não newtoniano. Os fluidos newtonianos apresentam relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, como apresentado na Eq. 2 (Lei de Newton) (BRETAS, 2005) onde τ é a tensão de cisalhamento (Pa); η é a viscosidade (Pa.s) e $\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento (s^{-1}).

$$\tau = \eta * \dot{\gamma} \quad (2)$$

Os fluidos não newtonianos apresentam relação não-linear entre tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, e são classificados em dois grupos: os com comportamento dependentes do tempo e os independentes do tempo. Os fluidos que possuem comportamentos independentes do tempo são os pseudoplásticos, dilatantes e plásticos de Bingham, Fig. 11 a, e os dependentes do tempo são os reopéticos e os tixotrópicos, Fig. 11 b.

Figura 11. a) Curva do comportamento reológico dos fluidos independentes do tempo e b) Curva do comportamento reológico dos fluidos dependentes do tempo.



BRETAS, 2005.

A curva da taxa de cisalhamento em função da tensão de cisalhamento para os fluidos pseudoplásticos, apresenta curvatura com concavidade para baixo, como apresentado na Figura 11, pois sua viscosidade diminui quando a taxa de cisalhamento aumenta (BRETAS, 2005; ZÜGE, 2012). Geralmente as emulsões apresentam-se como fluidos pseudoplásticos (ZÜGE, 2012; HU *et al.*, 2016).

O comportamento dos fluidos dilatantes na curva de fluxo inicia-se na origem e apresenta curvatura com concavidade para cima, como apresentado na Figura 14. Este comportamento pode ser encontrado em pastas de amido parcialmente gelatinizadas (ZÜGE, 2012).

Nos fluidos tixotrópicos, quando aplicada uma taxa de cisalhamento constante, a viscosidade aparente diminui com o tempo, quando a tensão de cisalhamento é retirada, tende a ocorrer uma recuperação gradual. Isto se deve ao fato das partículas agregadas serem progressivamente deformadas, o que diminui a resistência ao fluxo e, portanto, provoca uma redução na viscosidade com o tempo, quando a tensão é retirada a viscosidade original é recuperada (BRETAS, 2005; SCHRAMM, 2005).

A reopexia ocorre quando é aplicada uma taxa de cisalhamento e, devido a isso, a viscosidade aparente do sistema aumenta. Após a retirada da taxa de cisalhamento a viscosidade retorna ao valor inicial, porém este retorno é lento. Uma das razões mais comuns para este comportamento é que com o aumento da taxa de cisalhamento, aumenta a frequência e eficiência das colisões entre as gotas, o que leva a maior agregação e, conseqüentemente, um aumento na viscosidade aparente ao longo do tempo (BRETAS, 2005; SCHRAMM, 2005).

Os fluidos pseudoplásticos geralmente podem ser ajustados pelo modelo de Ostwald de Waale, ou Lei de Potência, como apresentado na Eq. 3.

$$\tau = K * \dot{\gamma}^n \quad (3)$$

Sendo τ a tensão de cisalhamento, K o índice de consistência, $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento e n é o índice de comportamento do fluido. Quando $0 < n < 1$ o fluido é considerado pseudoplástico e quando $n > 1$ é dilatante. Para $n = 1$ o fluido é newtoniano.

2.5.3 Potencial Zeta

O Potencial Zeta, ou potencial eletrocinético, é o potencial no plano de deslizamento / cisalhamento de uma partícula coloidal que se move sob campo elétrico. O potencial Zeta reflete a diferença de potencial entre a dupla camada elétrica (DCE) de partículas móveis eletroforéticamente e a camada difusa ao redor deles no plano de escorregamento, Figura 3 (BHATTACHARJEE, 2016).

A composição desta camada difusa é dinâmica e varia com alguns fatores, como pH, força iônica e concentração da partícula. Quando um campo elétrico é aplicado a tal dispersão, as partículas carregadas se movem em direção ao eletrodo oposto (eletroforese). Dentro dessa camada difusa existe um plano hipotético que atua como interface entre as partículas em movimento e a camada difusa. Este potencial determina o comportamento das partículas, suas estabilidades na dispersão, ou suas tendências rumo à coagulação. A técnica de eletroforese (microeletroforese) avalia a mobilidade eletroforética, que é a grandeza que expressa a relação entre a velocidade do sólido e o campo elétrico aplicado sobre o mesmo em um sistema (LEJA, 1982).

Diretrizes classificam as emulsões em função do potencial zeta como altamente instáveis (± 0 a 10 mV), relativamente estáveis (± 10 a 20 mV), moderadamente estáveis (± 20 a 30 mV) e altamente estáveis ($> \pm 30$ mV) (BHATTACHARJEE, 2016).

Tendo em vista todas as informações descritas acima, este trabalho teve como motivação verificar se NC obtida por homogeneização sob alta pressão e/ ou ultrassom de alta intensidade poderia atuar como emulsificante de emulsões *Pickering* O/A como possível substituinte de emulsificantes comerciais de origens fósseis.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Investigar o uso de nanocelulose obtida a partir de fibras de eucalipto como agente emulsificante para formação de emulsões *Pickering* óleo de soja-água.

3.2 Objetivos específicos

- Obter a nanocelulose sonificada (NCS) por HIUS a partir da NC que foi obtida por HPH.
- Caracterizar a NC e a NCS por meio de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), microscopia de força atômica (AFM), ângulo de contato; potencial Zeta, análise reológica e tensão superficial das suspensões aquosas.
- Estudar e comparar a estabilidade, tamanho de gota e comportamento reológico de emulsões contendo NC, NC, estabilizantes comerciais por meio de testes de estabilidade, potencial Zeta, microscopia óptica e análise reológica.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

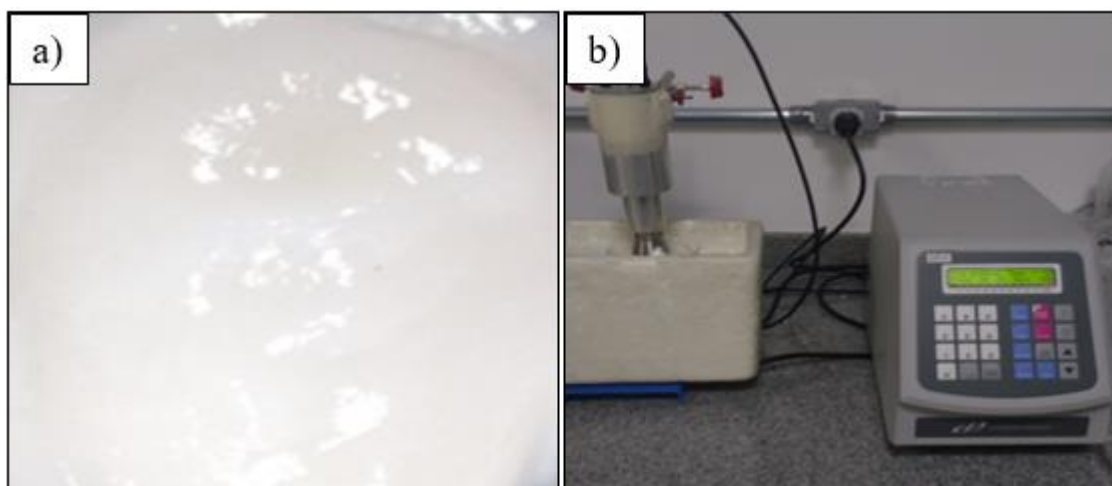
Foi utilizada suspensão de NC, fornecida pela Suzano Papel e Celulose[®], extraída de eucalipto usando homogeneizador sob alta pressão (HPH); óleo de soja (marca Liza[®]), adquirido em mercado local; água deionizada (pH 8,02 ± 0,01) obtida no deionizador *Spencer*[®]; surfatantes da família nonilfenol etoxilado (Linha ULTRANEX NP[®]) contendo diferentes graus de etoxilação (4 OE, 8 OE, 10 OE e 100 OE) obtidos da Oxiteno S/A (SP, Brasil).

4.2. Metodologia

4.2.1 Obtenção da NCS

Foram pesados 10 g de suspensão de NC contendo 2,3 % em massa (m / m), Figura 12 a, e adicionados 150 mL de água deionizada em um béquer que foi mantido em banho de gelo, Figura 12b. A NC foi sonificada em ultrassom de alta intensidade (HIUS, marca Cole-Parmer, CPX750 – 750 W) com ponta de liga de titânio, por 30 min e utilizando 70% da potência de 750 W. Após a sonificação a amostra foi mantida por 24 h a 5 °C, e a seguir centrifugada (Nova Instruments, NI1803) por 7 min à 8000 rpm, para remover o excesso de água.

Figura 12. a) Suspensão de NC; b) Esquema de obtenção da NCS usando o equipamento de HIUS no banho de gelo.



4.2.2 Preparo das emulsões Pickering

Foram preparados 20 g de emulsão O/A na proporção de 1: 9 (m/m) de óleo de soja/ suspensão de NC ou NCS em água. O óleo de soja foi adicionado à suspensão aquosa contendo 0,25; 0,5; 0,75 e 1 % m / m da NC ou NCS em relação à água. As emulsões com NC e com NCS foram denominadas ENC e ENCS, respectivamente. Foi realizada uma emulsificação intermitente da mistura, usando o HIUS por 1 min e pausa após 30 s para agitação manual (HIUS, marca Cole-Parmer, CPX750 – 750 W). As emulsões

foram identificadas como emulsões O/A por meio do teste de diluição, onde uma pequena quantidade da dispersão (~ 0,1 mL) foi diluída em água (~ 50 mL).

4.3 Caracterização da NC, NCS, do óleo de soja e das emulsões

4.3.1 Microscopia óptica

As suspensões de NC e NCS foram dispersas sobre um substrato de mica usando *spin coating*. As amostras sobre a mica foram analisadas por microscópio ótico Zeiss Axio Scope A.1, acoplado ao microcomputador *via* câmera CCD.

O diâmetro de Sauter ($D_{3,2}$) e a distribuição de diâmetros de gotas das emulsões foram também determinados usando o microscópio ótico. As medidas foram realizadas imediatamente após a preparação das emulsões, sendo colocada uma gota de emulsão sob uma lamina e coberta por uma lamínula. O software ImageJ[®] foi usado para medir o diâmetro (D_i) de mais de 800 gotas para cada emulsão. A partir desta determinação, as medidas foram agrupadas em intervalos de classe (n_i), e construídos histogramas com a distribuição de tamanhos e determinado o $D_{3,2}$ de cada emulsão segundo a Eq. 4.

$$D_{3,2} = \frac{\sum_{i=0}^n n_i (D_i)^3}{\sum_{i=0}^n n_i (D_i)^2} \quad (4)$$

4.3.2 Microscopia de força atômica da NC e NCS

Para análise em microscópio de força atômica as suspensões de NC e NCS foram dispersas sobre um substrato de mica usando *spin coating*. Foi utilizada a ponta GMR Nanosensor, com frequência de ressonância de 7 kHz e constante de força de 2,8 N/m e o microscópio de força atômica localizado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano). As imagens foram analisadas com auxílio do software Gwyddion[®]. O software ImageJ[®] foi usado para medir o diâmetro (D) e o comprimento (L) de mais de 150 partículas de cada material. A média ponderada foi calculada de acordo com a Eq. 5.

$$X = \frac{\sum_{i=0}^n n_i (X_i)^2}{\sum_{i=0}^n n_i X_i} \quad (5)$$

Na Eq. 5, \bar{X} representa o diâmetro médio ponderado (\bar{D}) ou comprimento (\bar{L}) e n_i é o número de ocorrências de cada dimensão X_i .

4.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da NC e NCS

As amostras de NC e NCS foram secas em estufa por 2 h à 100° C e realizadas as medidas no FTIR pelo modo ATR no espectrofotômetro Perkin Elmer Frontier, 100 FT-IR, de 4000 a 650 cm^{-1} , com resolução 4 cm^{-1} e 32 varreduras, em ambiente com temperatura e umidade controladas.

4.3.4 Análise termogravimétrica (TGA) da NC e NCS

Foram realizadas análises por TGA (Netzsch STA 449 F3, Jupiter[®]), na faixa de temperatura de 25 a 500 °C, taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹ para acompanhamento do início de perda de massa. Equipamento localizado no Laboratório Didático de Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do ABC, Campus Santo André. A temperatura de início de perda de massa foi estimada pelo método da interpolação e a temperatura de máxima velocidade de degradação foi determinada pelo pico da primeira derivada das curvas termogravimétricas.

4.3.5 Difração de raios-X (DRX) da NC e NCS

A difração de raios-X foi realizada utilizando um difratômetro de raios-X D8 Focus, Bruker AXS, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,541$ nm) com filtro de níquel a 30kV e 15 mA, equipamento localizado na Central Experimental Multiusuário na Universidade Federal do ABC, Campus Santo André. Foram usados os valores de 2θ entre 5 e 70°, com velocidade de 2°/min. O índice de cristalinidade (IC) foi calculado pelo método de Segal, segundo a Eq. 6.

$$IC (\%) = \left(\frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \right) * 100 \quad (6)$$

Na Eq. 6, I_{200} representa a intensidade do pico referente ao plano (200) relacionado ao material cristalino e I_{am} a intensidade mínima ($18^\circ < 2\theta < 19^\circ$) referente ao material amorfo. A Eq. 7 apresenta a Lei de Bragg, onde, por meio da relação entre o comprimento de onda que incide do raio-X (λ) e o seno do ângulo correspondente ao plano (200) pode-se determinar a distância interplanar (d):

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (7)$$

4.3.6 Molhabilidade da NC e NCS

A molhabilidade das amostras de NC e NCS foi determinado através de medidas de ângulo de contato, usando um tensiômetro ótico Theta Lite (Attension, Finlândia), localizado no Centro Universitário da FEI. As suspensões de NC e NCS foram secas em estufa à 100°C até completa remoção da água, formando um filme. Sobre esse filme foi depositada uma gota ($\sim 34 \mu\text{L}$) de água deionizada. Observado o equilíbrio entre a amostra e a gota, a imagem foi fotografada usando uma câmera de vídeo de alta velocidade, e o perfil da gota foi numericamente resolvido e ajustado à equação de Young-Laplace.

4.3.7 Potencial Zeta

O potencial Zeta das suspensões aquosas da NC e NCS (1% m/ m), bem como das emulsões óleo em água, foi medido utilizando um Medidor de Potencial Zeta (Zetasizer NanoZS), localizado na Central Experimental Multiusuário da Universidade Federal do ABC, Campus Santo André. Foi injetado 1 mL das suspensões na célula de medição, permitindo que a mobilidade eletroforética das partículas fossem medidas.

4.3.8 Comportamento reológico

As curvas de fluxo e de viscosidade das suspensões aquosas (1 % m / m) da NC e NCS, bem como do óleo soja original e das emulsões óleo em água, foram obtidas em

reômetro (Anton Paar, MCR 502), por meio de ensaio rotacional com placas paralelas de 25 mm e temperatura de 24 °C, variando a taxa de cisalhamento de 0,01 a 100 s⁻¹, equipamento localizado no Laboratório de Reologia e Caracterização de Polímeros na Universidade Federal do ABC, Campus Santo André.

4.3.9 Tensão superficial das suspensões aquosas de NC e NCS

A tensão superficial foi determinada usando um tensiômetro ótico Theta Lite (Attension, Finlândia) que captura imagens sucessivas da gota do fluido em análise, equipamento localizado no Centro Universitário da FEI. Uma gota pendente foi formada na ponteira de uma seringa preenchida pela suspensões 0,25; 0,50; 0,75 e 1% (m/ m) da NC e NCS. A análise foi feita em triplicata. A forma da gota foi analisada utilizando o método ADSA (*axyssimetric drop shape analysis*), baseado na equação de Laplace, para determinação da tensão superficial em função do tempo.

4.3.10 Caracterização do óleo soja

- Determinação do pH:

A medida do pH do óleo de soja, assim como da água deionizada, foi realizada em pHmetro digital de bancada PG1800, Gehaka. A análise foi realizada em triplicata.

- Teor de umidade:

O teor de umidade do óleo de soja foi determinado utilizando um titulador volumétrico Karl Fischer V30, Mettler Toledo, equipamento localizado no Laboratório Didático na Universidade Federal do ABC, campus Santo André. A análise foi realizada em triplicata. Para solubilização do óleo de soja em metanol seco, foi utilizado o clorofórmio como solvente (metanol / clorofórmio, 60 / 40 % m / m).

- Densidade e viscosidade:

A densidade e viscosidade do óleo de soja foram medidas em Viscosímetro Anton Paar Stabinger SVM 3000, localizado no Centro Universitário da FEI, variando a temperatura de 10 a 70 °C.

- Balanço hidrofílico-lipofílico ótimo:

Para a determinação do balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) ótimo, quatro emulsões óleo-água (O/A) foram preparadas usando os surfactantes Ultranex NP[®] contendo 4, 8, 10 e 100 grupos etoxilados (OE). Para o preparo das emulsões foi utilizada a mesma metodologia do tópico 4.2.2 com 1% (m/ m) dos surfactantes Ultranex NP[®].

4.3.11 Estabilidade das emulsões Pickering O/A

A estabilidade das emulsões foi avaliada por meio de medidas da separação de fases da emulsão *Pickering* ao ser submetida ao *bottle test* usando centrifugação. Neste ensaio, as emulsões foram colocadas em tubos de ensaio graduados de 60 mL e submetidas à centrifugação a 2000 rpm por 10 min., equivalendo a uma força centrífuga relativa de 280 g. Além disso, a cinética de separação de fases foi avaliada sob repouso. Nestes ensaios, o volume de água separada foi monitorado em função do tempo. Tanto no *bottle test* quanto na avaliação sob repouso, a estabilidade foi avaliada como o percentual volumétrico de fase aquosa separada, baseado na quantidade de água resolvida ou separada da emulsão após o teste (AR), segundo a Eq. 8.

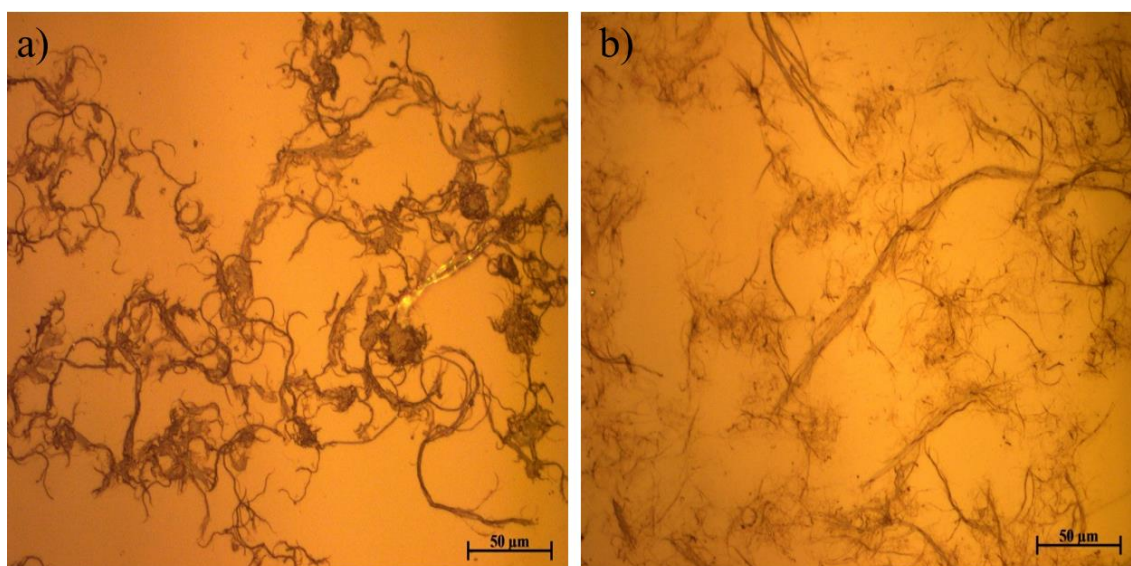
$$AR = \frac{\text{quantidade de fase aquosa separada após o teste}}{\text{quantidade total de água adicionada}} * 100 \quad (8)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Morfologia das amostras de NC e de NCS

A Figura 13 apresenta as microscopias das amostras de NC e de NCS obtidas por microscopia ótica.

Figura 13. Microscopias óticas de a) NC e b) NCS, com luz refletida e lente de 50x.

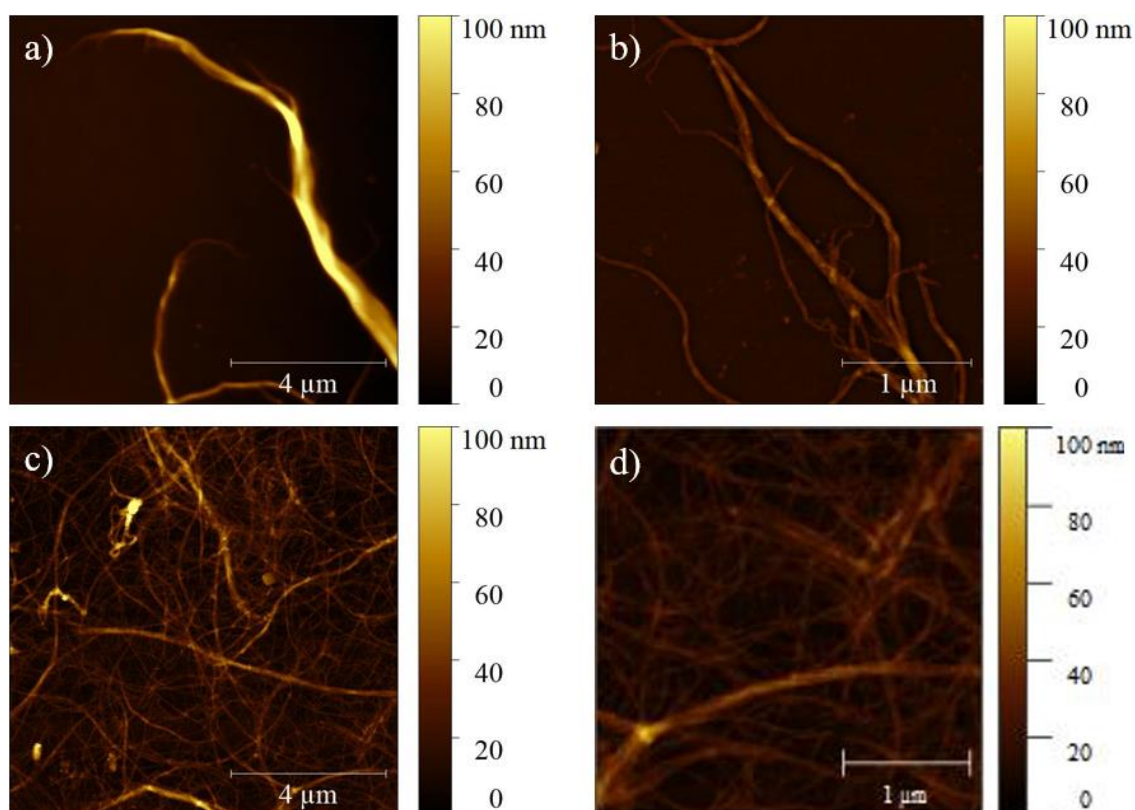


Observa-se que antes e após a sonificação, as amostras de NC e NCS apresentam comprimento micrométrico e diâmetro nanométrico, trata-se de amostras com dimensões heterogêneas.

ao partir dos valores de diâmetro médio ponderado para a NC e NCS determinado por AFM, verificou-se que a amostra NCS apresentou um menor valor de diâmetro (100 nm) comparado à amostra de NC (236 nm), Figura 14. Este resultado era esperado, pois o HIUS pode ter promovido a fibrilação da NC.

Wang *et al.* (2017) afirmaram que a condição ótima de homogeneização sob alta pressão (HPH) a partir da polpa de celulose proveniente do eucalipto foram 10 ciclos sob pressão de 50 MPa, resultando em partículas com diâmetro médio de 350 nm. Não é conhecida a pressão que a empresa Suzano aplicou em seu processo, e foram usados 50 ciclos obtendo partículas com diâmetro médio de 236 nm, valor inferior ao relatado por Wang *et al.* (2017).

Figura 14. Microscopias obtidas por microscópio de força atômica de a, b) NC e c, d) NCS.



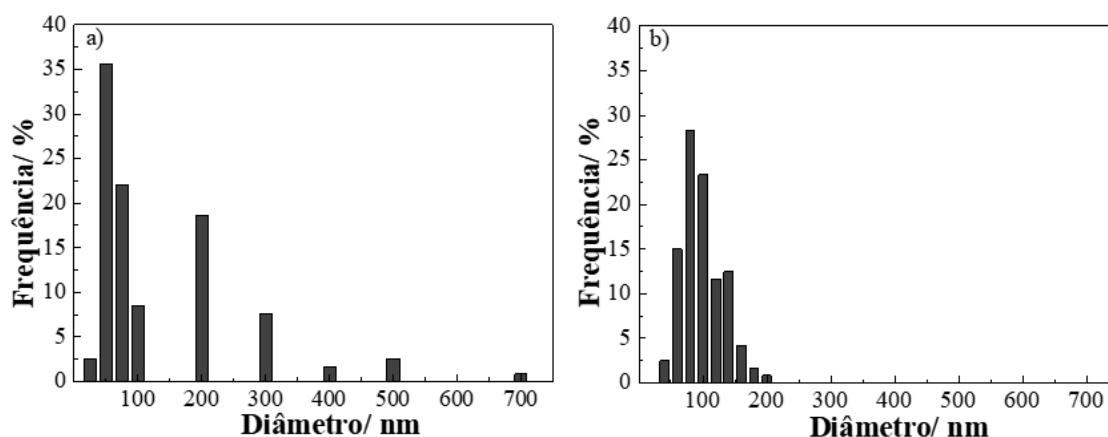
Li *et al.* (2019) usaram o processo de HPH e celulose bacteriana como material de partida e os diâmetros médios obtidos variaram de 96 a 127 nm.

Portanto, o diâmetro médio do material após uso de HPH depende da pressão, número de ciclos e origem do material. Não foi encontrado na literatura a combinação de HPH seguida de HIUS, o que ressalta a relevância deste trabalho.

Tonoli *et al.* (2012) obtiveram nanofibras a partir de polpa de eucalipto com diâmetro médio entre 20 e 50 nm após moagem e sonificação por 7 h, retirando amostras de suspensão manométrica a cada 30 min. Este resultado é semelhante ao apresentado por Cheng *et al.* (2009), o que sugere para trabalhos futuros que a nanocelulose seja obtida apenas por HIUS para o emprego nas emulsões.

Os histogramas apresentados na Figura 15 mostram que apesar do diâmetro médio das amostras de NCS que são resultantes da combinação dos processos HPH e HIUS ser 100 nm, existe uma distribuição de diâmetros que envolve a faixa de 39 a 188 nm após o uso dos dois métodos (HPH e HIUS).

Figura 15. Histogramas da distribuição de diâmetros de a) NC e b) NCS.



O uso do ultrassom de alta intensidade promoveu o estreitamento da faixa de distribuição dos diâmetros, o que segundo Kalashnikova *et al.* (2013) aumentaria a reprodutibilidade dos resultados ao usar a NCS como emulsificante.

5.2 FTIR das amostras de NC e NCS

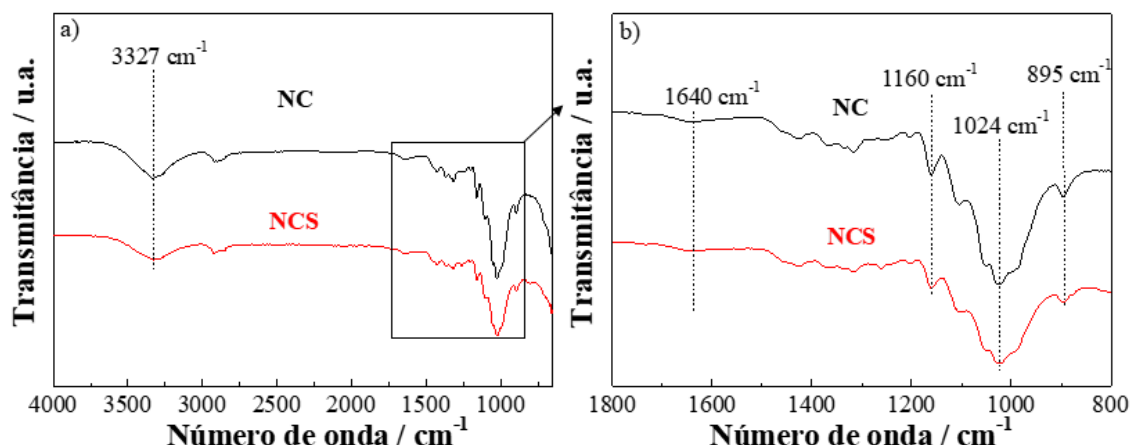
Devido aos processos que a polpa de eucalipto foi submetida (HPH e HIUS) esperava-se a remoção da hemicelulose e a lignina das amostras NC e NCS, de forma a resultar em um material constituído apenas de celulose.

A celulose apresenta absorções dos grupos -OH e C-O-C , a hemicelulose apresenta bandas intensas cuja absorção é referente aos grupos C=O , e a lignina apresenta vibrações de anéis aromáticos (SPINACÉ *et al.* 2009).

Foi utilizada a análise espectroscópica para obter informações da estrutura da NC, e da modificação decorrente do tratamento por HIUS da amostra NCS. A Figura 16 apresenta os espectros de FTIR das amostras NC e NCS.

Nos espectros das amostras de NC e NCS (Figura 16) podem ser observada a banda 3327 cm^{-1} que está associada à vibração de ligações de hidrogênio intermoleculares na celulose. (POLETTTO, ZATTERA e SANTANA, 2012; YANG *et al.* 2007). No entanto, esta banda é mais intensa para a amostra de NCS, indicando que a sonificação facilitou o acesso às hidroxilas, indício de que houve remoção de lignina e/ ou hemicelulose.

Figura 16. Espectros de FTIR por ATR das amostras NC e NCS na faixa de: a) 4000 – 650 cm^{-1} e b) 1800 – 800 cm^{-1} .



Para as duas amostras, as bandas em torno de 2900 cm^{-1} são relacionadas ao estiramento de grupos metila predominantemente de celulose. Não foi observada banda em $\sim 1730 \text{ cm}^{-1}$ que se refere ao grupo C=O característico da hemicelulose (DE PAOLI *et al.*, 2009; JACINTO, 2016).

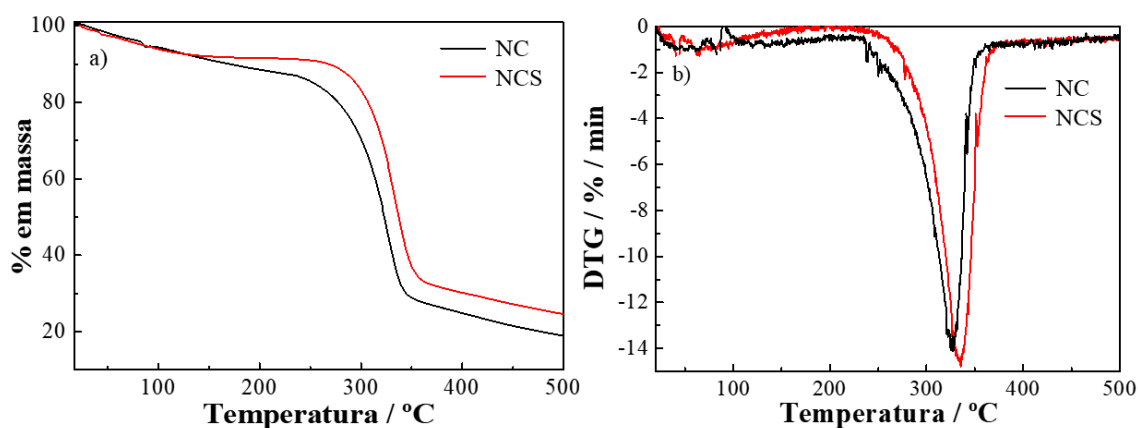
A banda em $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$, atribuída à deformação angular do grupo -OH de moléculas de água absorvidas (POLETTTO, ZATTERA e SANTANA, 2012). A banda em 1426 cm^{-1} é atribuída à vibração de grupos aromáticos associados ao C-H no plano de deformação da celulose, sendo associado à estrutura cristalina da mesma. A banda em $\sim 1160 \text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída ao estiramento da ligação antissimétrica C-O-C presente predominantemente na celulose, embora também possa estar presente em outros polissacarídeos como a hemicelulose (SPINACÉ *et al.* 2009). As bandas em $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$ e em 1060 cm^{-1} são características do estiramento simétrico e assimétrico, respectivamente, dos grupos C-O-C.

Como esperado, nenhuma das amostras apresentou a banda em 1510 cm^{-1} que é atribuída à vibração de estiramento C=C que é característica de lignina (ROSA, 2012; JACINTO, 2016). A banda em $\sim 895 \text{ cm}^{-1}$ é relativa à deformação assimétrica dos grupos -CH₂ na celulose (SPINACÉ *et al.*, 2009; POLETTTO, ZATTERA e SANTANA, 2012; SPINACÉ e PRADO, 2015; JACINTO, 2016; CLARO *et al.*, 2018).

5.3 Análise termogravimétrica (TGA) da NC e NCS

As curvas de TGA e DTG das amostras de NC e NCS estão mostradas na Figura 17. Pode-se observar nas curvas de TGA da NC e NCS (Fig. 17 a) um processo inicial de perda de massa próximo a 80 °C devido à evaporação da água adsorvida, o que também foi descrito por Yan *et al.* (2017).

Figura 17. Curvas termogravimétricas a) e DTG b) das amostras NC e NCS.



O segundo processo de perda de massa é atribuído à degradação da celulose (despolimerização, desidratação e decomposição das unidades glicosídicas), seguido pela formação de resíduos carbônicos. Verifica-se na curva de DTG que, na amostra sonificada (NCS), o pico está deslocado para temperaturas mais altas comparado à amostra de NC.

A Tabela 1 apresenta a temperatura de início de perda de massa (T_{in}), temperatura onde a velocidade de perda de massa é máxima ($T_{máx}$), diferença entre a $T_{máx}$ e a T_{in} (ΔT), e massa residual de NC e NCS.

Tabela 1. Valores de temperatura de início de perda de massa (T_{in}), Temperatura onde a velocidade de perda de massa é máxima ($T_{máx}$), Diferença entre a $T_{máx}$ e a T_{in} (ΔT), e massa residual das NC e NCS.

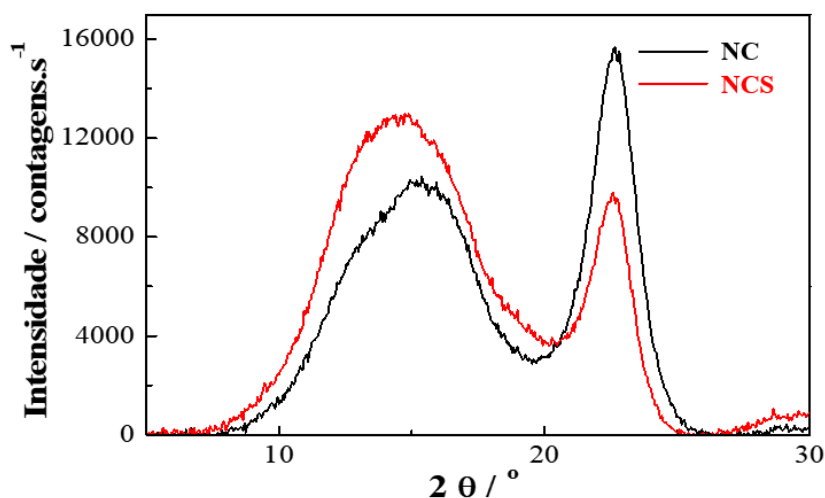
Amostras	T_{in} (°C)	$T_{máx}$ (°C)	ΔT (°C)	Massa residual (%)
NC	290,5	325,5	35,0	18,7
NCS	305,1	335,6	30,5	24,3

Observa-se que, ao submeter a NC a sonificação por HIUS, ocorre um aumento da estabilidade térmica de 14,6 °C e a velocidade de degradação diminui em 12,8 % (ΔT de 35,0 para 30,5 °C). Ambas as amostras têm estabilidade térmica maior que a NC obtida por hidrólise ácida, cuja a temperatura do início da perda de massa T_{in} foi igual a 186,5 °C (TONOLI *et al.*, 2012).

5.4 Difração de raios-X (DRX) da NC e NCS

A Figura 18 mostra os difratogramas das amostras de nanocelulose (NC) e nanocelulose sonificada (NCS) obtidos por DRX.

Figura 18. DRX: Difratogramas das amostras NC e NCS.

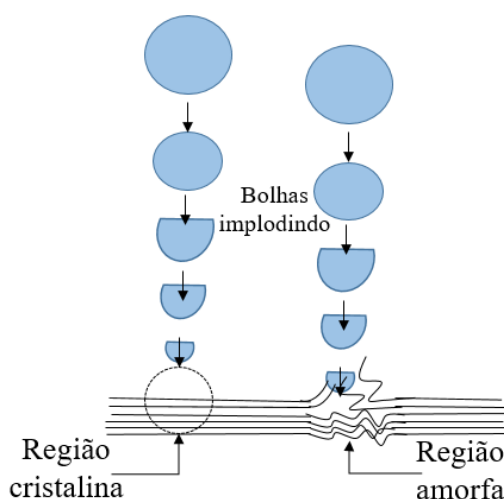


Na Figura 18 observa-se os picos ~ 15 e $22,6^\circ$, sendo que o pico $\sim 15^\circ$ é a sobreposição de dois picos largos ~ 12 e 16° que estão sobrepostos, o que indica que há uma fração amorfa significativa em ambas amostras. Os picos em $\sim 12^\circ$, 16° e $22,6^\circ$ são característicos de celulose I (KLEMM *et al.*, 2005; AMIN *et al.*, 2015),

O índice de cristalinidade (IC) foi calculado pelo método de Segal, sendo que a amostra NC apresentou um IC de 70,6 % e a NCS de 37,1 %, indicando que a sonificação da amostra de NC promoveu uma redução de 47,5% no valor de IC. A homogeneização sob alta pressão (HPH) realizada pela Suzano, aumentou o IC em relação a polpa de partida que, segundo Klemm *et al.* (2005), varia de 43 a 56 %. Essa homogeneização resultou em um IC (70,6 %) maior que a relatada por Wang *et al.* (2017) que obtiveram um valor de 34,4 % utilizando HPH.

A redução do IC após a sonificação pode ter sido causada pelas colisões do líquido pressurizado pelo HIUS em regiões cristalinas formando celulose amorfa (TONOLI *et al.*, 2012; KAWEE, LAM e SUKYAI, 2018) como ilustrado na Figura 19. Apesar disso, a amostra NCS (sonificada por 30 min com 70 % da potência e 750 W), obteve índice de cristalinidade superior (37 %) ao da amostra sonificada por Tonoli *et al.* (2012) (por 7 h com 50 % da potência e 80 W) que obteve valor de IC de 33 %, indicando que a variação nas condições de sonificação produzem amostras com diferentes graus de cristalinidades.

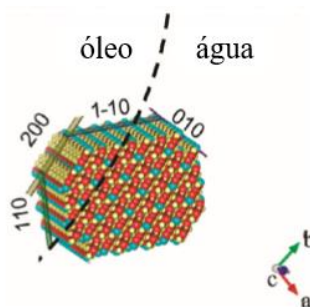
Figura 19. Esquema de sonificação.



Adaptado de AMIN *et al.*, 2005.

Alguns autores (FRENCH, MILLER & AABLOO, 1993; LI *et al.*, 2018) mostraram que na celulose I, o plano relacionado à atração hidrofóbica é o (200), Figura 20. Quanto menor for a distância interplanar maior a estabilidade da emulsão em que a nanocelulose está inserida, pois quanto mais próximos os planos, maior a cobertura da fase dispersa na emulsão *Pickering*.

Figura 20. Representação esquemática de um nanocristal de celulose na interface O/A, expondo o plano hidrofóbico (200) para o óleo.



Adaptado de Kalashnikova *et al.*, 2012.

Sabe-se que o λ do raio-X utilizado é 1,541 Å e, em ambas amostras o 2θ de 22,6° corresponde ao plano (200), de forma que $d(200)$ é 3,93 Å, valor menor do que da celulose II (LI *et al.*, 2018), o que reforça a importância da fonte de celulose escolhida.

5.5 Molhabilidade da NC e NCS

A medida do ângulo de contato (θ) nos fornece informações sobre a molhabilidade da amostra. Este trabalho utiliza a descrição de Anderson (1986), que descreve o comportamento de molhabilidade em três regiões: Se $0^\circ < \theta < 70^\circ$, diz-se que o líquido molha a superfície do sólido, ou seja, há interação entre o líquido e o sólido, ao contrário de quando $100^\circ < \theta < 180^\circ$ em que o líquido não molha o sólido, enquanto que a faixa de $70^\circ < \theta < 110^\circ$ é considerada neutra (SANTOS *et al.*, 2006), Figura 21.

Figura 21. Fotografia da medida de ângulo de contato.



O ângulo de contato da NC foi de $79,5 \pm 5,2^\circ$, ou seja, o θ variou de $74,3^\circ$ a $84,7^\circ$, o que mostra que na mesma amostra há diferentes regiões de molhabilidade, mas todas elas consideradas neutras (anfifílicas) (ZHAI *et al.*, 2018). O ângulo de contato da NCS foi nulo, indicando que esta amostra é totalmente molhável em água, impossibilitando a captação da imagem da gota depositada.

É necessário que ocorra interação entre a NC e a água (fase dispersa) para que a emulsão seja estável, o que ocorre com ambas amostras, porém, devido alta molhabilidade de NCS, espera-se que a interação com a fase dispersa seja maior do que usando NC, promovendo maior estabilidade.

Apesar de Li *et al.* (2019) não apresentarem resultados de ângulo de contato, eles descreveram o efeito benéfico da molhabilidade na estabilidade da emulsão, pois é um indicativo de como a força de van der Waals, ligações de hidrogênio e forças capilares afetam no comportamento das partículas na interface O/A e relacionaram estes pressupostos a morfologia da nanocelulose. Devido ao aumento da área superficial, presume-se que quanto menor o diâmetro das nanofibras, maior a molhabilidade e consequentemente, maior a estabilidade da emulsão.

5.6 Potencial Zeta das suspensões aquosas de NC e NCS

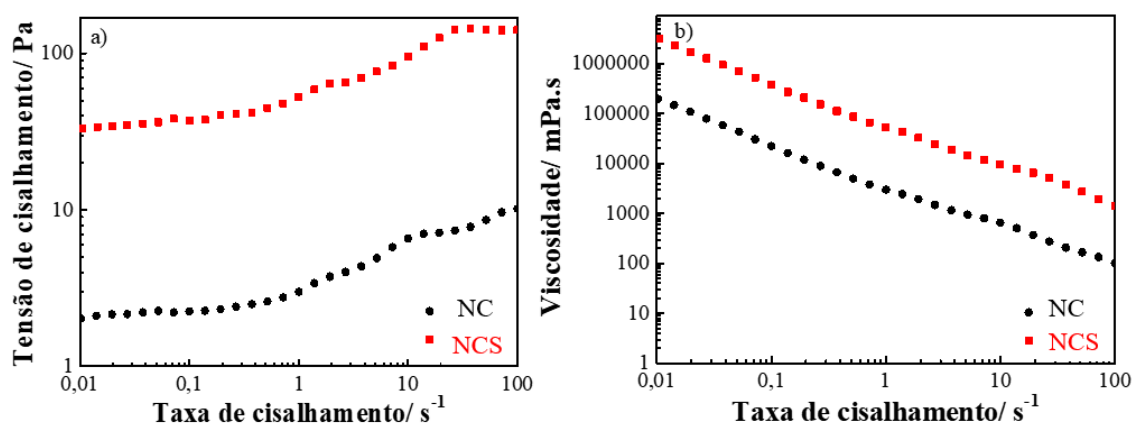
As medidas de potencial Zeta das suspensões aquosas com 1% m/m de NC e NCS foram $-8,2$ e $-13,2$ mV, respectivamente. O baixo valor em módulo do potencial zeta indica que as cargas superficiais favorecerem a aglomeração da nanocelulose. Lu *et al.* (2014) reportaram que elevados valores de potencial zeta ($> \pm 30$ mV) indicam alta capacidade de dispersão na água, enquanto valores mais baixos desse parâmetro indicam baixa estabilidade dessa dispersão, ou seja, NC e NCS tendem a aglomerarem em suspensões aquosas. A celulose proveniente de eucalipto sonificada obtida por Tonoli *et al.* (2012) também apresentou baixo valor de potencial zeta (-19.1 ± 0.4 mV) o que pode ser uma característica da técnica, pois não foi adicionado carga como na hidrólise ácida.

5.7 Comportamento reológico das suspensões aquosas de NC e NCS

As curvas de fluxo e viscosidade das suspensões aquosas com 1 % m/ m de NC e NCS obtidas por meio do reômetro estão apresentadas na Figura 22. As amostras de NC e NCS apresentaram comportamento pseudoplástico como esperado para as suspensões de celulose (PANAGOPOULOU *et al.*, 2015; PAXIMADA *et al.*, 2016), ou seja, a viscosidade diminui em função do aumento da taxa de cisalhamento.

Li *et al.* (2019) mostraram que a morfologia de nanofibras facilita o envolvimento entre NC (e também NCS) formando uma forte estrutura de rede, o que reflete na viscosidade já que em baixas taxas de cisalhamento é difícil romper as interações, enquanto que com taxas mais altas o rompimento pode acontecer provocando a diminuição da viscosidade. Observou-se que a NCS apresentou maiores valores de viscosidade, na taxa de cisalhamento estudada comparada à amostra de NC.

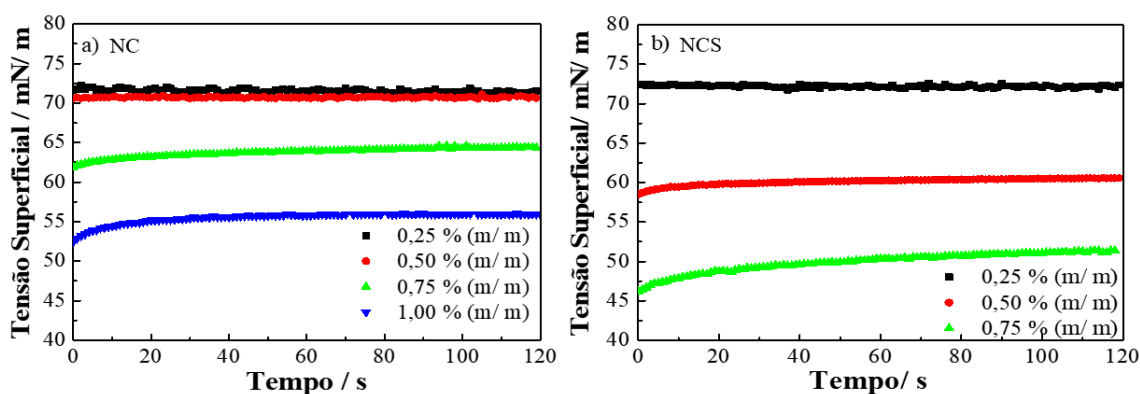
Figura 22. a) Curvas de fluxo e b) Curvas de viscosidade das suspensões aquosas com 1% m/m de NC e NCS.



5.8 Tensão superficial das suspensões aquosas de NC e NCS

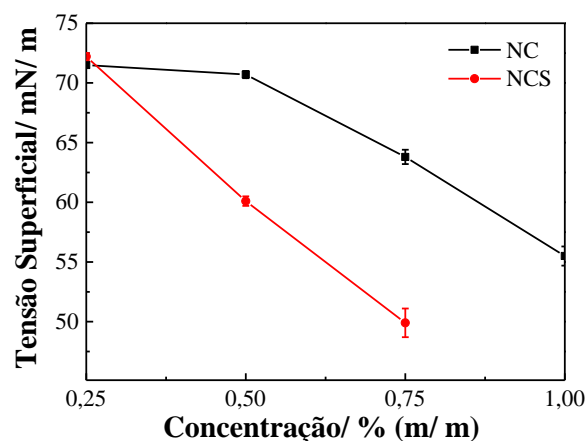
A tensão superficial das suspensões de NC e NCS em água com concentração de 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 % (m/ m) foram medidas conforme metodologia descrita anteriormente na seção 4.3.10. A Figura 23 apresenta valores de tensão superficial em função do tempo, atingindo o valor de tensão superficial no equilíbrio.

Figura 23. Tensão superficial das suspensões com 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0 % (m/ m) de a) NC e b) NCS.



A tensão superficial no equilíbrio em função da concentração da NC e NCS é apresentada na Figura 24.

Figura 24. Tensão superficial no equilíbrio em função da concentração da NC e NCS.



Observou-se que com o aumento da concentração, a tensão superficial diminuiu, o que favorece a melhor estabilidade das emulsões. A suspensão de NCS com 0,5 % (m/ m) apresentou tensão superficial 14,2 % menor que a suspensão de NC, na mesma concentração e, com 0,75 % (m/ m) a redução foi de 20,2 %, indicando maior atividade interfacial para amostras de NCS. O erro da medida foi pequeno em relação a tensão superficial, variando de 0,2 a 1,2 mN/ m.

Não foi possível medir a tensão superficial da suspensão de NCS com 1,00 % (m/ m) devido à alta viscosidade, pois a seringa utilizada tem um diâmetro de abertura que não permite a passagem do líquido viscoso.

Resumindo, após a sonificação da NC por HIUS verificou-se por FTIR que não ocorreu diferença significativa na composição química da NC e NCS e que as amostras apresentaram picos característicos de celulose. Porém, o uso do HIUS promoveu mudanças físico-químicas na NC como a diminuição do diâmetro das nanofibras, provavelmente devido ao cisalhamento causado pela colisão entre as amostras durante o processo de HIUS. Além disso, ocorreu a diminuição do IC, indicando um menor grau de organização das moléculas que tornam a nanocelulose mais suscetível a penetração do solvente, aumentando o ângulo de contato, pois as hidroxilas na sua estrutura podem interagir por meio de ligações de hidrogênio com a água. Por outro lado, os valores de potencial zeta da NC e da NCS não apresentaram diferença significativa, porém,

observou-se por meio das medidas de tensão superficial que a NCS apresentou uma maior atividade superficial que NC, o que pode estar relacionado ao menor diâmetro das nanofibras que facilitariam um arranjo superficial mais adequado e a melhor cobertura da área superficial. Sendo assim, esperava-se que a NCS apresentasse um melhor desempenho como emulsificante comparado à NC.

5.9 Caracterização do óleo de soja

Por meio dos métodos apresentados na seção 4.2.4, foram determinadas a densidade, viscosidade, teor de umidade e tensão superficial do óleo de soja à 20° C, como mostra a Tabela 2.

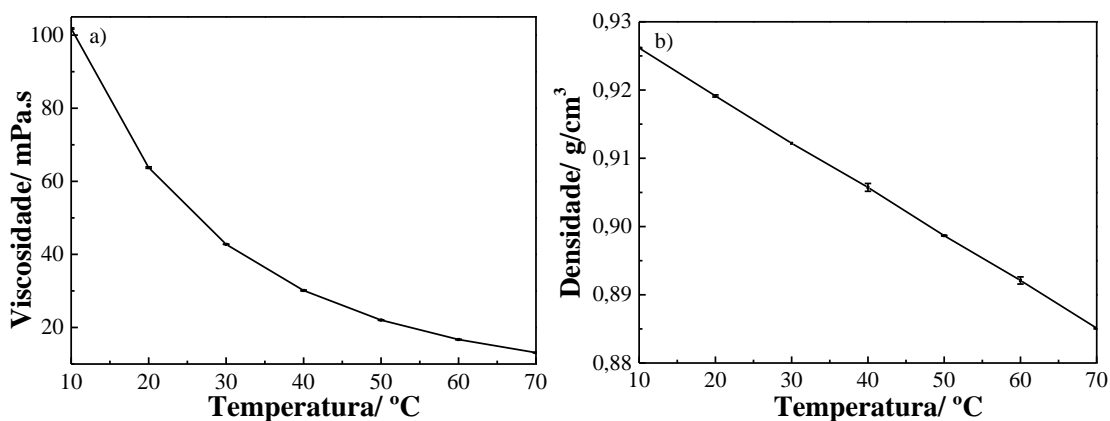
Tabela 2. Valores de densidade, viscosidade, teor de umidade e tensão superficial do óleo de soja à 20° C.

Propriedade (unidade)	Valor
pH à 25 °C	6,68 (\pm 0,20)
Teor umidade (%)	0,091 (\pm 0,013)
Densidade (g/ cm ³) à 20 °C	0,9191 (\pm 0,0001)
Viscosidade (mPa.s) à 20 °C	63,76 (\pm 0,19)
Tensão superficial (mN/ m) à 20 °C	36,1 (\pm 0,5)

Segundo McClements (1999) o baixo valor de pH do óleo influencia na formação e nas características da emulsão. Quanto mais ácido, maior a tendência a coalescência.

Na Figura 25 são apresentadas as curvas de viscosidade dinâmica e densidade do óleo de soja em função da temperatura.

Figura 25. a) Viscosidade dinâmica e b) densidade do óleo de soja em função da temperatura.



Os resultados mostraram (Figura 25) que a viscosidade apresentou um decréscimo exponencial em função do aumento da temperatura e a densidade um decréscimo linear. A Eq. 10 relaciona a variação da viscosidade dinâmica do óleo de soja em função da temperatura, cujo coeficiente de ajuste (R^2) foi de 0,97 onde μ é viscosidade dinâmica e T é a temperatura.

$$\mu = 127,04e^{-0,034T} \quad (10)$$

A Eq. 11 relaciona a variação da densidade do óleo de soja em função da temperatura e o coeficiente de ajuste (R^2) foi de 0,97 onde ρ é densidade e T é a temperatura.

$$\rho = 0,9328 - 0,0007T \quad (11)$$

O coeficiente angular da equação referente à densidade em função da temperatura (-0,0007) mostrou que a densidade não apresentou variação significativa em função da temperatura entre 10 a 70 °C. A viscosidade dinâmica diminuiu de forma mais acentuada em função do aumento de temperatura. Foi observada uma redução de cerca de 8 vezes no valor da viscosidade para o aumento da temperatura de 10 a 70 °C. O efeito da temperatura sobre a viscosidade pode ser explicado pela equação de Arrhenius, Eq. 12, onde E_a corresponde à energia de ativação de fluxo; R , à constante universal dos gases ideais; T , à temperatura absoluta; μ , à viscosidade dinâmica e μ_0 à viscosidade dinâmica quando a temperatura tende a infinito.

$$\mu = \mu_0 e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (12)$$

A energia de ativação ao fluxo é uma medida da sensibilidade da viscosidade diante da variação de temperatura, de forma que quanto maior a energia de ativação, maior a influência da temperatura sobre a viscosidade. Linearizando a equação 12, obtém-se uma relação entre $\ln \mu$ e $1/T$, (Eq. 13).

$$\ln \mu = -7,1216 + \frac{3307,4}{T} \quad (13)$$

O coeficiente angular é numericamente correspondente à relação (E_a/R), portanto o valor da E_a obtido para o óleo de soja foi de 27,5 kJ/mol. Este valor é maior do que o reportado por Canciam (2010), Tabela 3, sugerindo diferenças na composição do óleo de soja.

Tabela 3. Valores da energia de ativação de fluxo de alguns óleos vegetais.

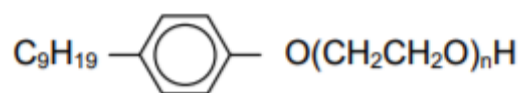
Óleos vegetais	E_a (kJ/ mol)
Refinado de soja	25,6
Refinado de girassol	25,7
Refinado de algodão	26,5
Refinado de canola	27,2
Refinado de arroz	27,5
Azeite de oliva	27,8

CANCIAM, 2010.

O valor de E_a do óleo de soja é próximo de outros óleos vegetais, indicando que os resultados das emulsões formadas poderiam ser similares com os demais óleos vegetais descritos na Tabela 3.

O balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) requerido pelo óleo foi determinado por meio de medidas de estabilidade de emulsões. Estas emulsões foram preparadas com surfactantes da família nonilfenol etoxilados (ULTRANEX NP[®]), com número de grupos óxidos de etileno na molécula (n) = 4, 8, 10 e 100, Figura 26, e HLB tabelado pela Oxiteno S.A.

Figura 26. Fórmula geral dos surfactantes da linha ULTRANEX NP[®], onde n é o grau de etoxilação.



Oxiteno, 2018.

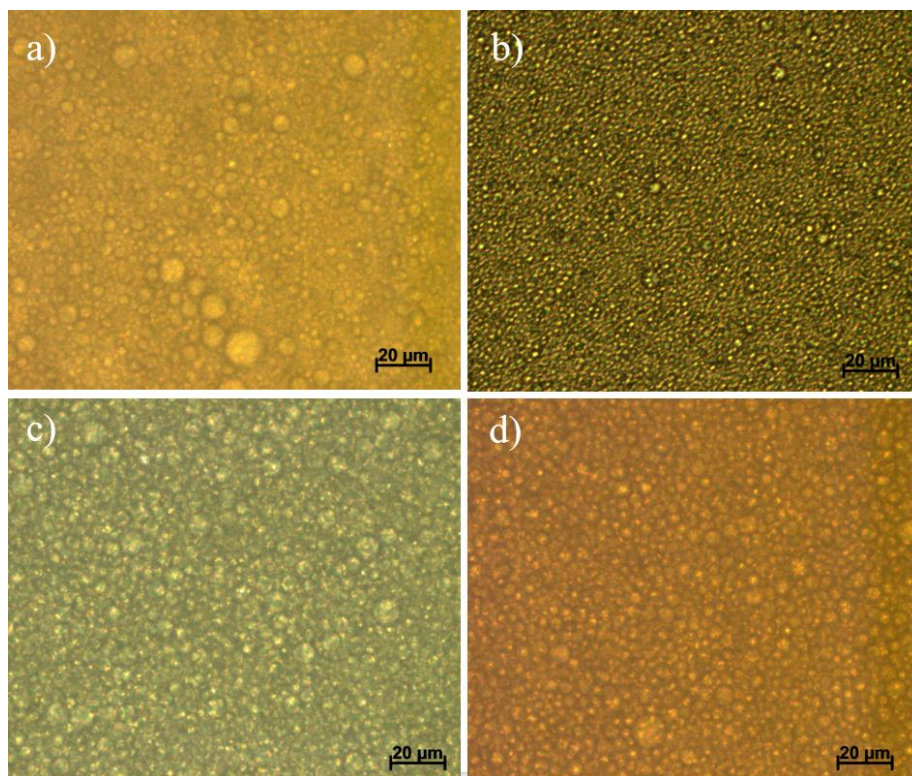
Essa variação no grau de etoxilação da molécula surfactante equivale a uma variação no valor do parâmetro HLB de 8,9 a 19, como mostrado na Tabela 4.

Tabela 4. Valores de HLB dos surfactantes nonilfenol etoxilados (Oxiteno S.A, 2018).

Surfactante	Grau de etoxilação (n)	HLB
ULTRANEX NP 40	4	8,9
ULTRANEX NP 80	8	12,3
ULTRANEX NP 100	10	13,3
ULTRANEX NP 1000	100	19,0

A Figura 27 apresenta as micrografias óticas das emulsões (O/A) preparadas com os surfactantes ULTRANEX NP[®].

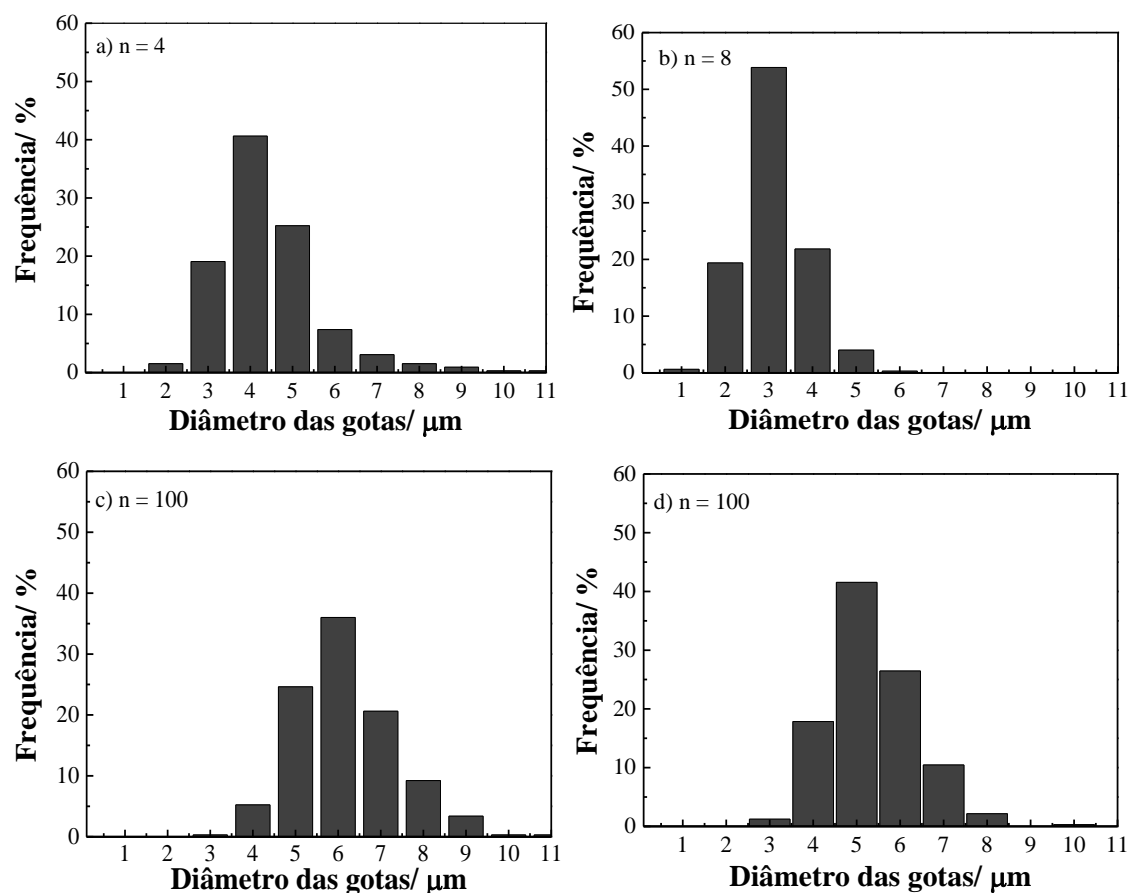
Figura 27. Micrografias óticas das emulsões (O/A) com 1% (m/ m) de Ultranex NP[®] com n = a) 4, b) 8, c) 10 e d) 100, obtidas com lente de 100x de aumento.



Usando o ImageJ[®] foi possível medir o diâmetro de 325 gotas de cada micrografia como mostra a Figura 28.

Os resultados de distribuição de diâmetro das gotas mostram que o uso de HIUS para emulsificação foi eficiente, pois produziu emulsões com pequenos diâmetros de gotas (1 – 11 µm). Também foi verificado (Figura 28) que a distribuição de diâmetro das gotas depende do número de grupos etoxilados do surfactante e que a emulsão O/A com o surfactante com 8 grupos OE tem a menor distribuição de tamanhos.

Figura 28. Histograma da distribuição de diâmetros das gotas das emulsões O/A e 1% (m/ m) de Ultralex NP® com n = a) 4, b) 8, c) 10 e d) 100.



A relação entre o diâmetro de Sauter ($D_{3,2}$) e o número de grupos óxidos de etileno na molécula (n) = 4, 8, 10 e 100 do surfactante ULTRANEX NP® está na Tabela 5.

Tabela 5. Relação entre o diâmetro de Sauter ($D_{3,2}$) e o número de grupos óxidos de etileno na molécula (n) = 4, 8, 10 e 100 do surfactante ULTRANEX NP®.

n	$D_{3,2}$ (μm)
4	5,25
8	3,49
10	6,64
100	5,75

A emulsão que apresentou o menor valor de $D_{3,2}$ foi a preparada com o surfactante ULTRANEX NP 80. Este resultado mostra que o valor de HLB ótimo para o óleo de soja é 12,3. O HLB é a medida do grau em que o emulsificante precisa ser hidrofílico ou lipofílico para estabilizar a emulsão. O valor de HLB nulo corresponde a uma molécula

totalmente hidrofóbica, e o valor igual a 20 se refere a uma molécula totalmente hidrofílica. Portanto, para estabilizar uma emulsão óleo de soja/água ($HLB = 12,3$) é necessário que o emulsificante seja mais hidrofílico do que hidrofóbico, como foi observado para a NC e NCS por ângulo de contato, e verificou-se que estas amostras apresentam esta característica. Todas as emulsões preparadas com Ultralex NP[®] permaneceram estáveis (sem água resolvida) após o *bottle test*.

5.10 Estabilidade das emulsões pickering O/A

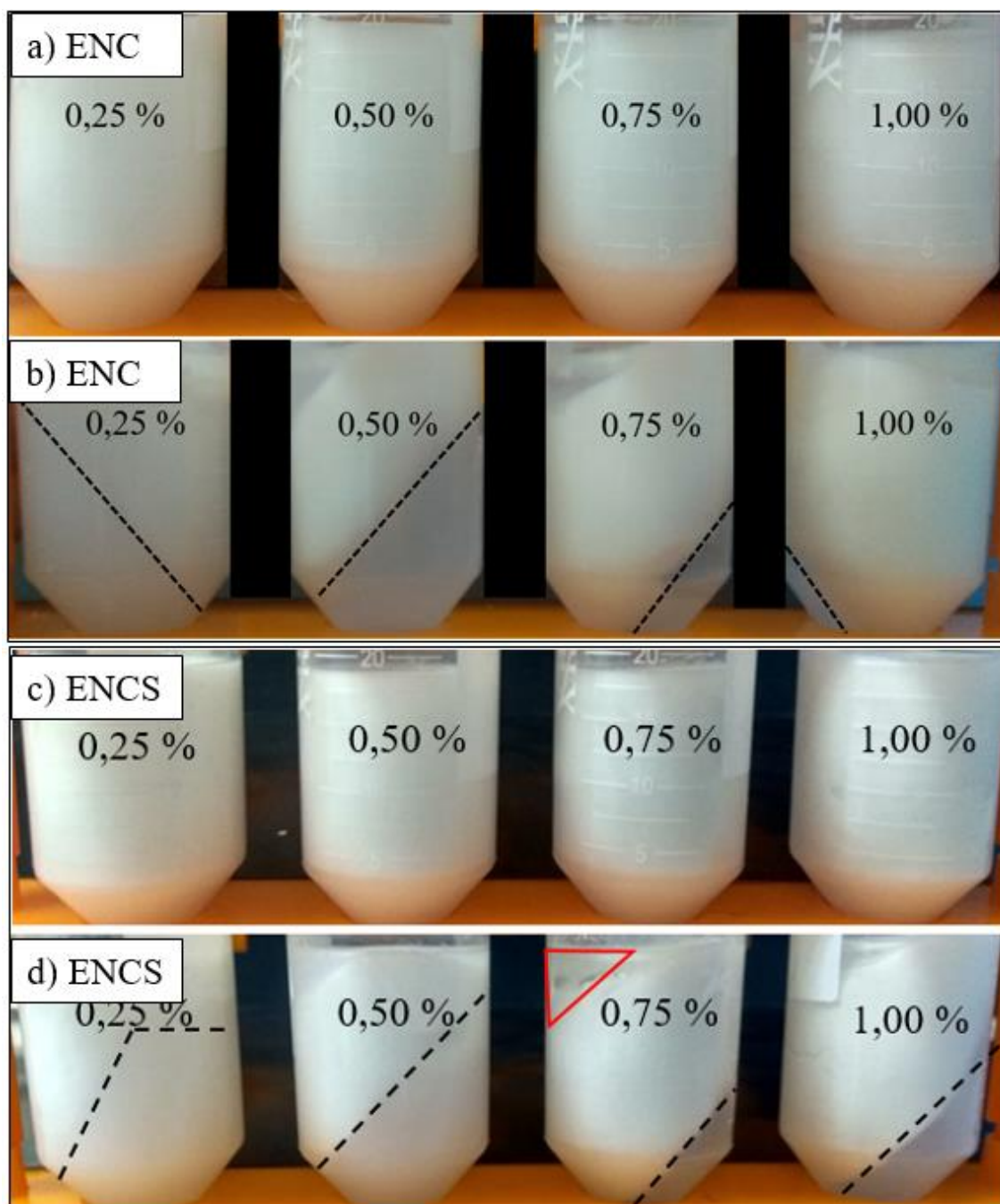
A Figura 29 apresenta as fotografias das emulsões com nanocelulose (ENC) e emulsões com nanocelulose sonificada (ENCS) antes e após a centrifugação.

As emulsões ENC e ENCS apresentam um aspecto semelhante à de um gel, o que para Li *et al.* (2019) indica que ocorre a formação de uma rede de nanocelulose na superfície das gotas.

Mesmo para as emulsões com baixa concentração de nanocelulose (0,25 % m/m) ocorreu a formação de emulsão O/A tanto para as emulsões que usaram a NC quanto para as que usaram NCS. Essa concentração é menor do que a geralmente necessária quando os surfactantes convencionais são usados (KALASHNIKOVA *et al.*, 2013).

Kalashnikova *et al.* (2013) observaram que para a emulsificação total foi necessário a concentração de 2 g/L de NC extraída de algas e 5 g/L de NC de origem vegetal ou produzida por bactérias. Neste trabalho, obteve-se a emulsificação total com 2,25 g/L de NC (0,25 % m/m), cuja celulose foi extraída de eucalipto que é uma fonte de mais fácil acesso comparado às algas.

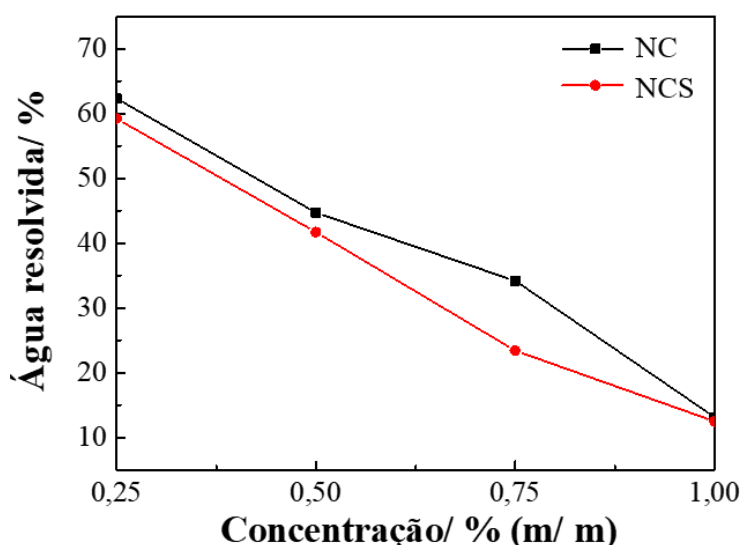
Figura 29. Fotografias das emulsões ENC: a) antes e b) após a centrifugação e ENCS: c) antes e d) após a centrifugação.



O triângulo vermelho mostrado na Figura 29 d, destaca que na emulsão ENCS houve separação da fase oleosa. As linhas pontilhadas (Fig. 29 b e d) demarcam a separação de água resolvida cuja quantificação é apresentada na Figura 30.

A Figura 30 apresenta a relação entre a porcentagem de água resolvida em função da concentração nas emulsões *Pickering*.

Figura 30. Relação entre a água resolvida (%) em função da concentração de NC e NCS nas emulsões *Pickering*.



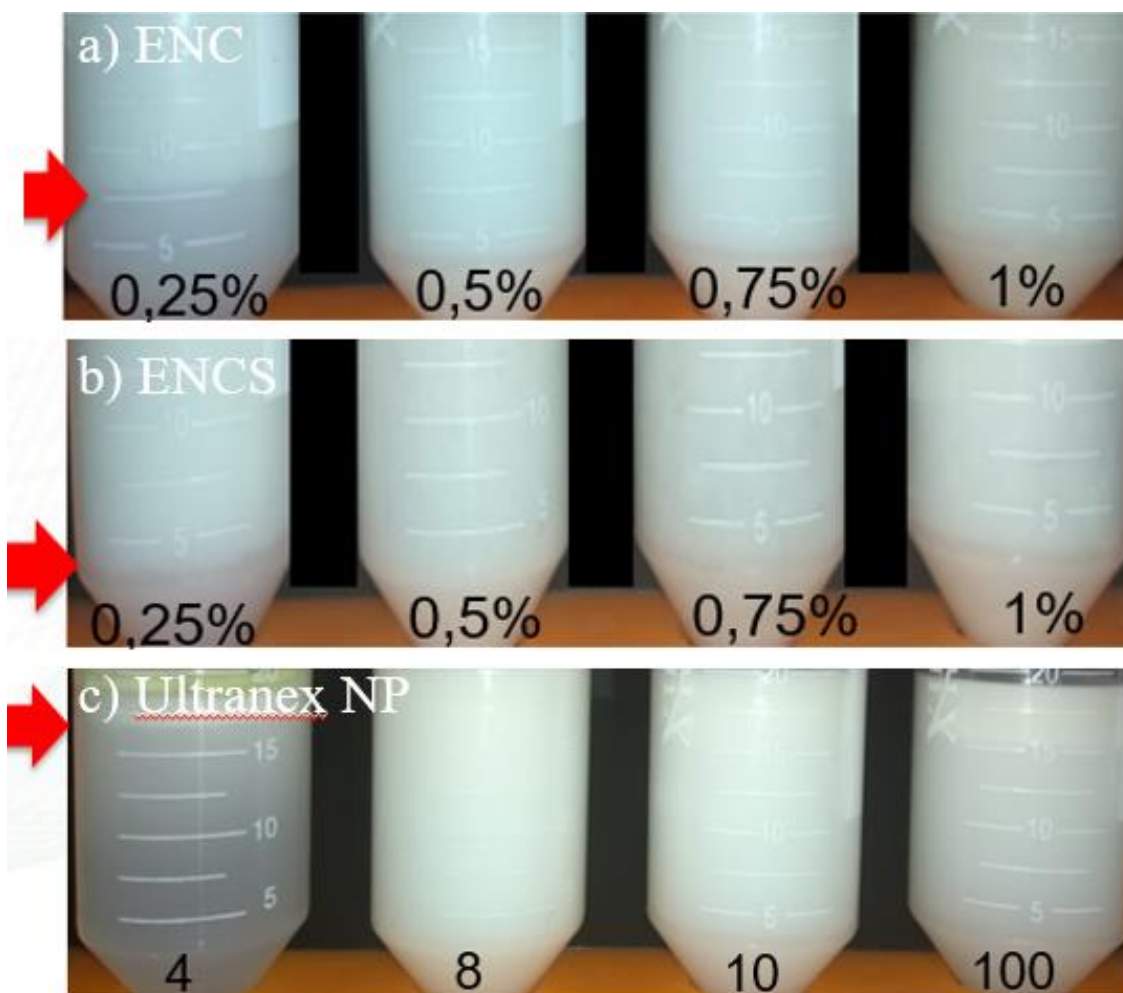
Pode-se observar na Fig. 30 que as emulsões com NCS apresentaram menores porcentagens de água resolvida, o que pode ser consequência da maior atividade superficial de NCS, como foi discutido no tópico 4.2.3.

Quanto maior a concentração de NC ou NCS, menor é a porcentagem de água resolvida, Fig. 30. Isso se deve ao fato da nanocelulose ser adsorvida irreversivelmente e ser necessário uma razão mínima de cobertura para que a emulsão seja eficientemente estabilizada (Kalashnikova *et al.*, 2013), ou seja, quanto maior a concentração de nanocelulose, maior a cobertura da gota e menor a porcentagem de água resolvida.

A Figura 31 apresenta fotografias das emulsões O/A preparadas com NC, NCS e Ultranex NP[®] 40, 80, 100 e 1000 após 30 dias de repouso. As fotografias após 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 20 e 30 dias de repouso estão apresentadas no Anexo A. Notou-se que não ocorreu separação de fase para todas as emulsões O/A com concentração acima de 0,5 % (m/m) de NC ou NCS, sugerindo que NC e NCS são emulsificantes adequados para emulsões *Pickering* O/A, Fig. 30.

As emulsões O/A com NC e NCS apresentaram maior estabilidade comparado às emulsões O/A com 1 % (m/m) do surfactante Ultranex NP 40 (com 4 EO), pois este surfactante convencional apresentou 37,5 % de água resolvida após 10 dias e 87,5 % após 30 dias, porém não foi observada a separação de fase para as emulsões com NC e NCS na mesma concentração.

Figura 31. Fotografias das emulsões com a) 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 % (m/ m) de NC; b) 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 % (m/ m) de NCS e c) 1 % (m/ m) de Ultralex NP® com n = 4, 8, 10 e 100.

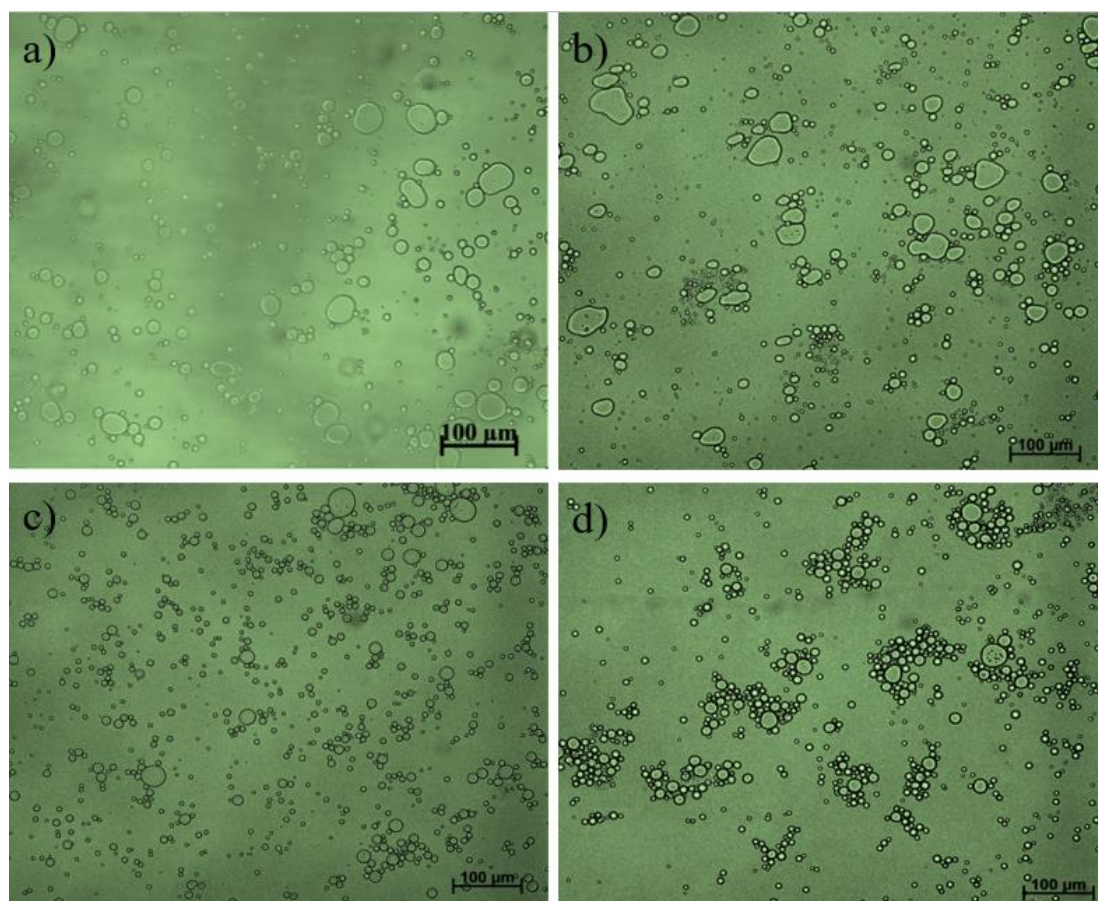


Após 5 dias do preparo, as emulsões ENC e ENCS com 0,25 % (m/m) de NC e NCS apresentaram valores de água resolvida de 37,5 e 20 %, respectivamente, e estes valores permaneceram constantes até 30 dias, Fig. 30.

5.11 Distribuição de tamanho das gotas das emulsões *Pickering* O/A

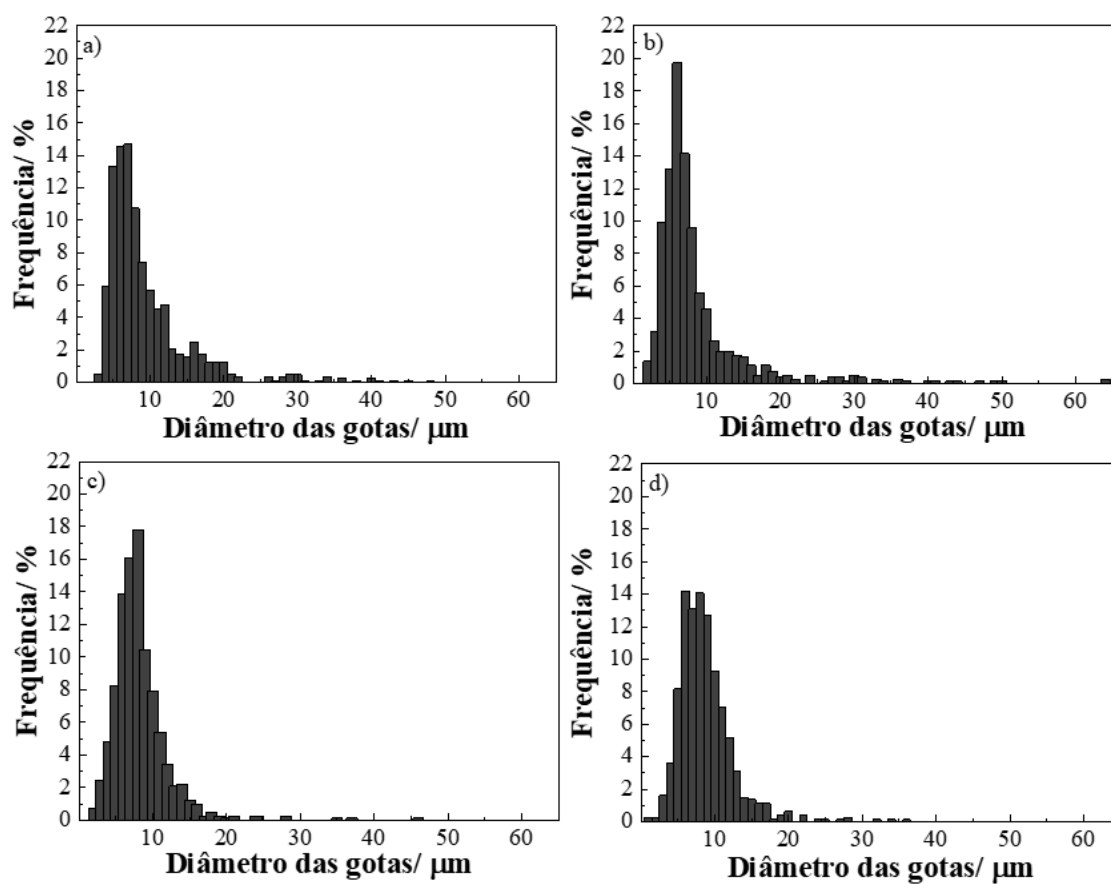
A Figura 32 apresenta as microscopias ópticas das emulsões O/A com 0,25; 0,50; 0,75 e 1 % (m/ m) de NC.

Figura 32. Microscopias ópticas das emulsões ENC com a) 0,25; b) 0,50; c) 0,75 e d) 1 % (m/ m) de NC.



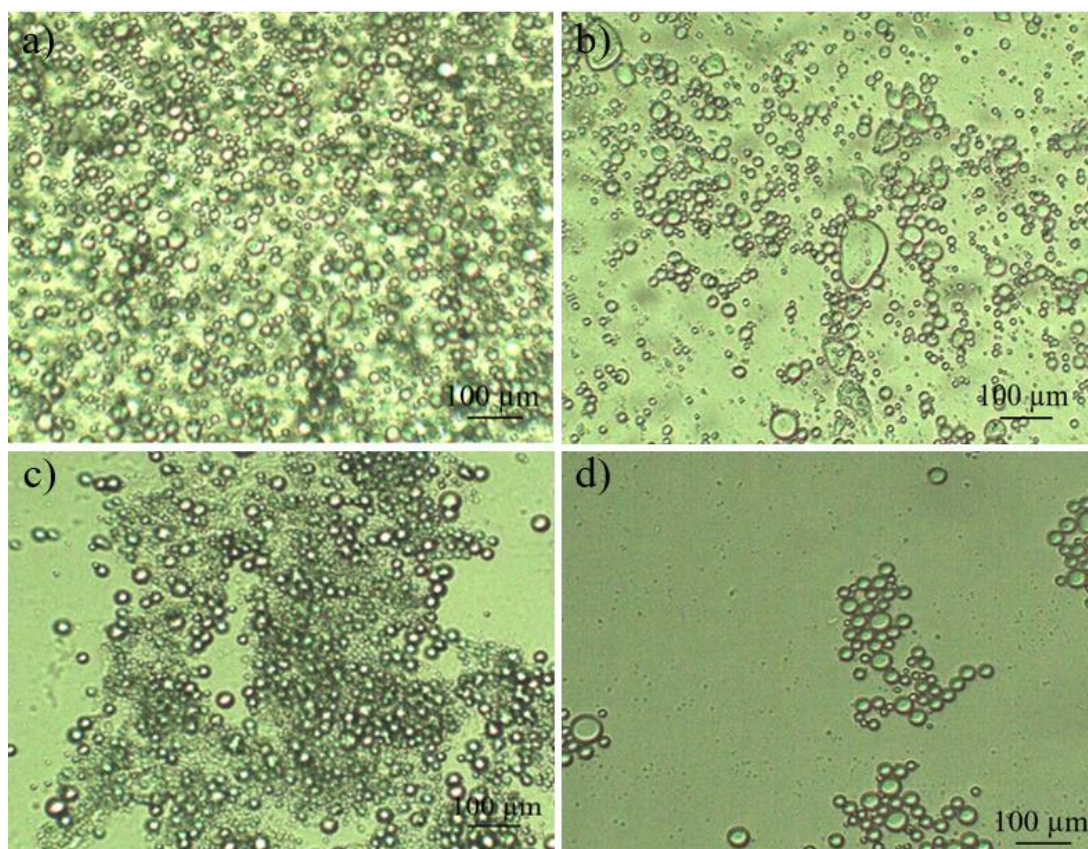
Usando o *software* ImageJ[®] foi determinado o diâmetro de 810 gotas de cada emulsão e a partir das medidas foram construídos os histogramas de distribuição de diâmetros que estão apresentados na Figura 33. Observou-se (Fig. 33) que nas emulsões O/A com concentrações de 0,5 e 0,75 % (m/m) de NC, 81,3 e 82,4 % das gotas estão compreendidas na faixa de 1 a 10 μm , respectivamente, mostrando que estas emulsões tiveram menor distribuição de diâmetros em comparação às outras concentrações de NC.

Figura 33. Histograma da distribuição de diâmetros das gotas das emulsões ENC com a) 0,25; b) 0,50; c) 0,75 e d) 1% (m/ m) da NC.



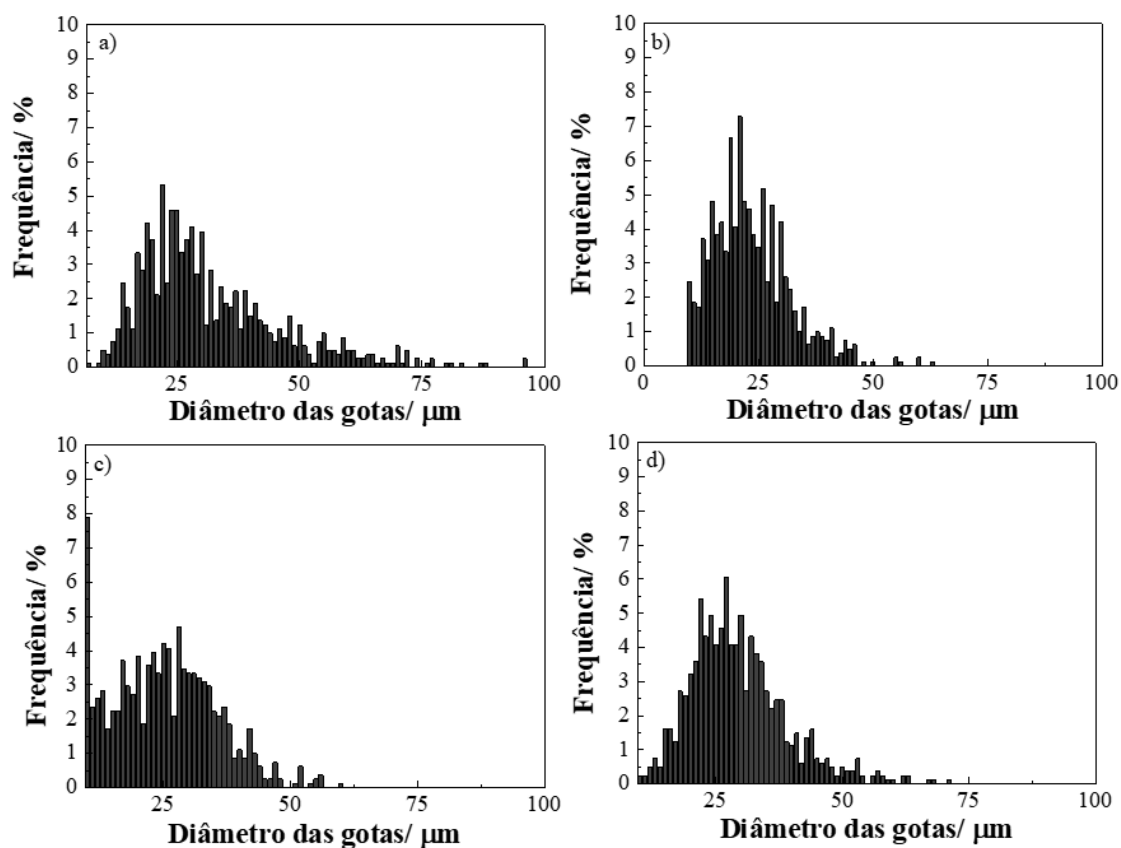
A Figura 34 apresenta as microscopias das emulsões ENCS com 0,25; 0,50; 0,75 e 1 % (m/ m) de NCS.

Figura 34. Microscopias ópticas das emulsões com a) 0,25; b) 0,50; c) 0,75 e d) 1 % (m/ m) de NCS.



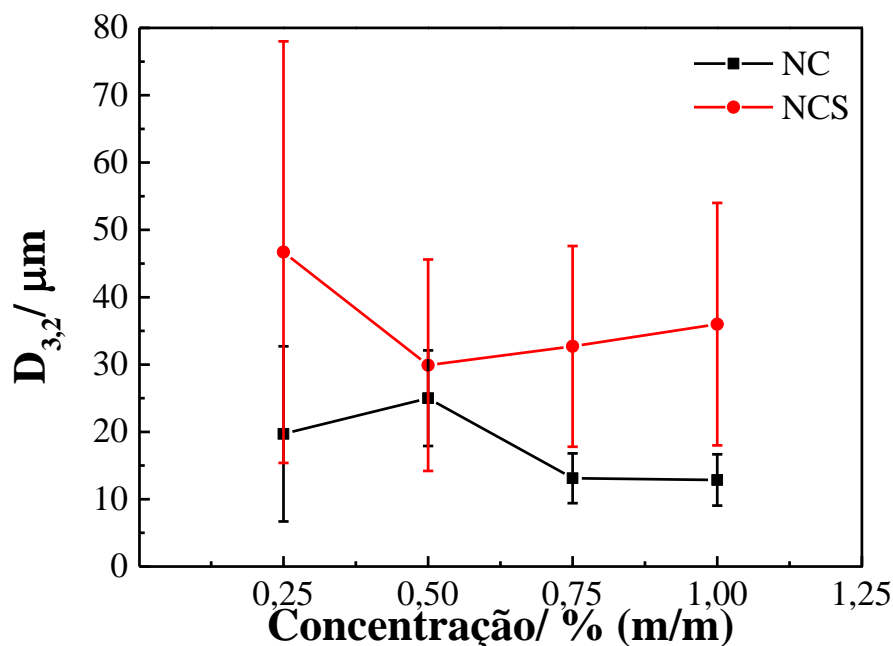
Usando o *software* ImageJ[®] foi determinado o diâmetro de 810 gotas de cada emulsão e a partir das medidas foram construídos os histogramas de distribuição de diâmetros que estão apresentados na Figura 35.

Figura 35. Histograma da distribuição de diâmetros das gotas das emulsões ENCS com a) 0,25; b) 0,50; c) 0,75 e d) 1% (m/ m) da NCS.



A Figura 36 mostra a relação entre o diâmetro de Sauter ($D_{3,2}$) e a concentração da NC e NCS nas emulsões ENC e ENCS.

Figura 36. Relação entre o diâmetro de Sauter ($D_{3,2}$) e a concentração da NC e NCS nas emulsões ENC e ENCS.



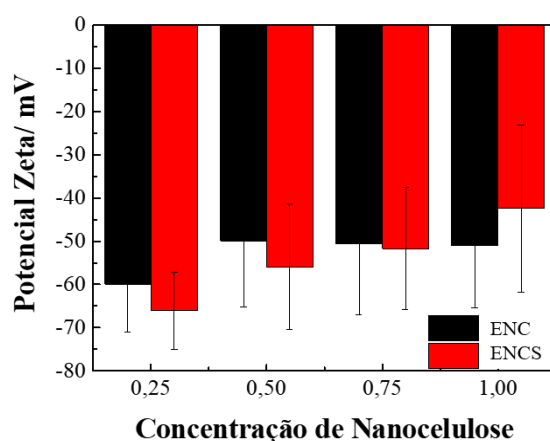
Observou-se que todas as emulsões *Pickering* O/A preparadas neste trabalho apresentaram valores de $D_{3,2}$ inferiores a 47 μm . As emulsões O/A com NC apresentaram valores de $D_{3,2}$ inferiores em todas as concentrações de NC comparado às emulsões O/A usando NCS, assim como o desvio padrão dos diâmetros foi menor. As emulsões ENC que apresentaram os menores valores de $D_{3,2}$ foram as que usaram 0,75 e 1 % (m/m) de NC cujo valor de $D_{3,2} = 12,9 \mu\text{m}$. Para as emulsões ENCS, a emulsão que apresentou o menor valor de $D_{3,2} = 29,9 \mu\text{m}$ foi a com 0,50 % (m/m) de NCS.

Li *et al.* (2019) obtiveram valores de $D_{3,2}$ semelhantes e, assim como neste trabalho, a variação do $D_{3,2}$ não foi linear e não apresentou uma concentração crítica, ou seja valor mínimo ou máximo. Kalashnikova *et al.* (2013) obtiveram $D_{3,2}$ variando de 4 a 10 μm , porém o material de partida e os métodos utilizados foram diferentes.

5.12 Potencial Zeta das emulsões *Pickering* O/A

O potencial Zeta das emulsões *Pickering* O/ A foi determinado e expresso em função da concentração da NC e NCS, como mostra a Figura 37.

Figura 37. Potencial Zeta das emulsões Pickering O/A em função da concentração da NC e NCS.



A Figura 37 mostra que todas as emulsões apresentaram valores de potencial Zeta em módulo maior que -30 mV, estes valores são próximos aos apresentados por Hong, Kim e Lee (2018) para o uso de surfactantes convencionais Spans[®] e Tweens[®] associados em emulsões O/A. Este resultado indica que existe força repulsiva suficiente entre as gotas da emulsão para mantê-las afastadas umas das outras, impedindo sua coalescência (ZHAI *et al.*, 2018).

Pode-se observar que as emulsões com 0,5; 0,75 e 1 % (m/ m) de NC tem a mesma faixa de potencial Zeta, o que está em concordância com a semelhante estabilidade em função do tempo observada na Figura 31. Os resultados indicam que ocorre uma diminuição da repulsão entre as gotas em função do aumento da concentração da NC e NCS, o que também foi observado nas micrografias das emulsões. Apesar disso, não houve coalescência das gotas em função do tempo, como foi mostrado na seção 5.4.1.

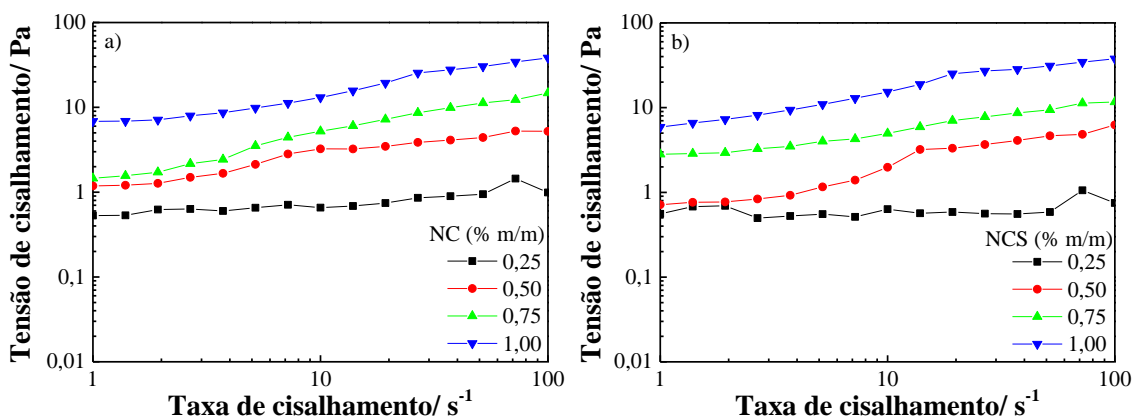
A estabilidade de uma emulsão depende do efeito conjunto de diversos fatores, que incluem as forças atrativas e repulsivas, efeito estérico, propriedades viscoelásticas do filme superficial, viscosidade da fase contínua, dentre outros. Desta forma, o potencial Zeta não pode ser o único parâmetro para definir a estabilidade da emulsão (BHATTACHARJEE, 2016). Estes fatores podem justificar a menor estabilidade das emulsões ENC e ENCS com 0,25 % (m/m), mesmo estas emulsões apresentando valores de potencial Zeta mais elevados.

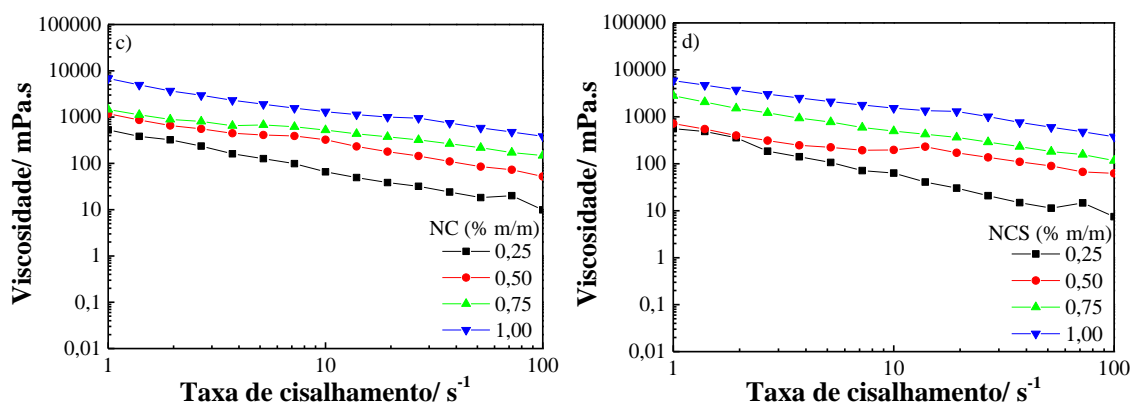
5.13 Comportamento reológico das emulsões *Pickering* O/A

O comportamento reológico das emulsões *Pickering* O/A foi avaliado por meio de curvas de fluxo e de viscosidade. As curvas de fluxo para as emulsões ENC e ENCS são apresentadas na Figura 38 (a e b). As medidas foram realizadas em temperatura ambiente e no intervalo de taxa de cisalhamento de 1 a 100 s^{-1} . Na Figura 38 (c e d) estão mostradas as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento das emulsões ENC e ENCS.

As emulsões *Pickering* ENC e ENCS O/A exibiram comportamento pseudoplástico, assim como emulsões descritas em outros trabalhos (ZÜGE, 2012; SANTOS, BANNWART e LOH, 2013; HU *et al.*, 2016), cuja viscosidade aumentou em função do aumento da concentração de NC e NCS. À medida que ocorreu o aumento da concentração da NC e da NCS, o campo de fluxo tornou-se cada vez mais conturbado, devido à introdução de um maior número de partículas na linha de fluxo, resultando no aumento da taxa de dissipação de energia, e geralmente aumentando a viscosidade (Santos, Bannwart e Loh, 2014).

Figura 38. Comportamento reológico das emulsões ENC e ENCS: a e b) Curvas de fluxo; c e d) Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento à 24 °C.





As curvas de fluxo da Fig. 38 (a e b) confirmam o comportamento pseudoplástico constatado a partir das curvas de viscosidade mostradas na Fig. 38 (c e d). Baseado nestas curvas, os parâmetros reológicos do modelo de *Ostwald de Waale* foram determinados e estão mostrados na Tabela 6, onde n é o índice de comportamento e K é o índice de consistência.

Tabela 6. Parâmetros do modelo de Ostwald-de Waale como função da concentração de NC e NCS das emulsões ENC e ENCS.

Concentração de NC (% m/ m)	0,25	0,50	0,75	1,00
n	0,147	0,360	0,539	0,422
K (Pa.s ^{n})	0,512	1,145	1,365	5,510
R^2	0,9803	0,9609	0,9877	0,9741
Concentração de NCS (% m/ m)	0,25	0,50	0,75	1,00
n	0,106	0,519	0,345	0,438
K (Pa.s ^{n})	0,444	0,569	2,411	5,629
R^2	0,9510	0,9748	0,9816	0,9841

Os valores de n apresentaram um aumento seguido de queda como aumento da concentração de NC e NCS nas emulsões ENC e ENCS. Sabe-se que quanto menor o valor de n , mais ele se afasta do comportamento newtoniano e que valores de $n < 1$ são característicos de fluidos pseudoplásticos. Por outro lado, os valores de índice de consistência apresentaram um aumento em função do aumento na concentração de NC e NCS produzindo emulsões mais viscosas. Hong, King e Lee (2018) relacionam à dificuldade de escoamento a estabilidade das emulsões, logo se presume que quanto maior o índice de consistência maior a estabilidade das emulsões, o que corrobora com os resultados de *bottle test*.

O uso do NCS promoveu uma maior estabilidade da emulsão em função do tempo que é consequência de suas propriedades, entre elas, maior atividade superficial, porém a NC também apresentou um bom resultado como emulsificante, pois ambas apresentaram valores de potencial Zeta que indicam que as emulsões são estáveis, apesar da existência de possíveis aglomerações nas suspensões aquosas de NC e NCS verificadas por potencial Zeta. Tanto para emulsões com NC quanto com NCS, o aumento da concentração promoveu um aumento da viscosidade e consequentemente na sua estabilidade.

6. CONCLUSÕES

Foram produzidas emulsões óleo/água (O/A) por ultrassom de alta intensidade (HIUS), usando nanocelulose como emulsificante. O óleo de soja foi utilizado como fase oleosa, pois apresenta energia de ativação de fluxo próxima a de outros óleos minerais. O teste de diluição e dados de tamanho e distribuição de tamanho de gotas comprovaram a eficiência do HIUS na produção das emulsões. As emulsões óleo em água formuladas com NC apresentaram acentuada característica pseudoplástica.

A nanocelulose (NC) obtida por homogeneização sob alta pressão a partir de fibras de eucalipto e a NC sonificada por HIUS (NCS) mostraram características adequadas para aplicação como emulsificante em emulsões *Pickering*. As amostras NC e NCS usadas como emulsificantes permitiram formar emulsões *Pickering*, e as emulsões preparadas com 0,25; 0,5; 0,75 e 1,00 % (m/m) de NC e NCS apresentaram alta estabilidade. Além disso, todas apresentaram alto valor de potencial Zeta (-30 mV), indicando a repulsão entre as gotas, evitando a sua coalescência.

As emulsões com concentração maior que 0,50 % (m/ m) de NC ou NCS resultaram em maior estabilidade em função do tempo. Comparando as emulsões ENC e ENCS observou-se que as emulsões ENCS apresentaram maior estabilidade, o que está relacionado à sua atividade superficial, verificada pelas medidas de tensão superficial e pelo caráter hidrofílico revelado por medidas de ângulo de contato.

7. REFERÊNCIAS

- AGARWAL, A. e Liu, Y. Remediation technologies for oil-contaminated sediments. **Marine Pollution Bulletin**. Singapura, v. 101, p. 483–490, 2015.
- ALBINANTE, S. R.; Pacheco, E. B. A. V. e Visconde, L. L. Y. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Quím. Nova**. Brasil, v. 36, p. 114-122, 2013.
- AMIN *et al.* Production of Cellulose Nanocrystals via a Scalable Mechanical Method. **RSC Advances**., v. 00, p. 1 – 8, 2015.
- ANDERSON, W. G. Wettability literature survey—Part 2: wettability measurement. **J. Pet. Technol.**, v. 38 (12), p. 1246-1262, 1986.
- ARANCIBIA, C.; Bayarri, S. e Costell, E. Comparing Carboxymethyl Cellulose and Starch as Thickeners in Oil/Water Emulsions. Implications on Rheological and Structural Properties. **Food Biophysics**. Estados Unidos, v. 8, p. 122–136, 2013.
- ARNOLD, *et al.* The impact of lecithin on rheology, sedimentation and particle interactions in oil-based dispersions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 418, p. 147–156, 2013.
- BENCHABANE, A. & Bekkour, K. Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions. **Colloid Polym Sci**, v. 286, p. 1173–1180, 2008.
- BINKS, B. P., & Lumdson, S. O. Effects of oil type and aqueous phase composition on oil-water mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity. **Physical Chemistry Chemical Physics**. Reino Unido, v. 2, p. 2959 – 2967, 2000.
- BINKS, B. P., & Lumdson, S. O. Pickering Emulsions Stabilized by Monodisperse Latex Particles: Effects of Particle Size. **Langmuir**. Reino Unido, v. 17, p. 4540-4547, 2001.
- BINKS, B. P. Particles as surfactants - similarities and differences. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. Reino Unido, v. 7, p. 21 – 41, 2002.
- BHATTACHARJE, S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? **Journal of Controlled Release**, v. 235, p. 337-351, 2016.
- BIZOT *et al.* Modulation of Cellulose Nanocrystals Amphiphilic Properties to Stabilize Oil/Water Interface. **Biomacromolecules**. França, v. 13, p. 267–275, 2011.
- BLANCO *et al.* **Chapter 5 - Nanocellulose for Industrial Use:** Cellulose Nanofibers (CNF), Cellulose Nanocrystals (CNC), and Bacterial Cellulose (BC). 2018. 53 f. Elsevier Inc., 2018.
- BORTOLOTTI, G. B. et. al. Injeção de emulsões e seu impacto na produção de petróleo. **Latin American Journal of Energy Research**. Brasil, v. 2, p. 8-14, 2015.

BRAUN, Dorgan & Chandler. Cellulosic Nanowhiskers. Theory and Application of Light Scattering from Polydisperse Spheroids in the Rayleigh-Gans-Debye Regime. **Biomacromolecules**. Estados Unidos, v. 9, p. 1255–1263, 2008.

BRIGGS *et al.* Stable Pickering Emulsions using Multi-Walled Carbon Nanotubes of Varying Wettability. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. Estados Unidos, v. 537, p. 227-235, 2018.

BROWN JR. The Biosynthesis of cellulose. **Journal of Macromolecular Science, Part A**. Estados Unidos, v. 33, p. 1345 - 1373, 1996.

CANCIAM, C. A. Efeito da temperatura na viscosidade de óleos vegetais refinados. Publicatio UEPG – Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharia, v. 16, n. 1, p. 7-12, 2010.

CAPRON, I. & Cathala, B. Surfactant-Free High Internal Phase Emulsions Stabilized by Cellulose Nanocrystals. **Biomacromolecules**. França, v.14, p. 291–296, 2013.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. 2008. 527 f. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CHAWLA *et al.* Microbial Cellulose: Fermentative Production and Applications. **Food Technology and Biotechnology**. Índia, v. 47, p. 107–124, 2009.

CHENG, Q.; Wang, S. & Rials, T. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites reinforced with cellulose fibrils isolated by high intensity ultrasonication. **Composites: Part A**. Estados Unidos, v. 40, p. 218–224, 2009.

CORRAL, *et al.* Bacterial nanocellulose as a potential additive for wheat bread. **Food Hydrocolloids**, v. 67, p. 189-196, 2017.

DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações** / Decio Daltin. – São Paulo: Blucher, 2011.

DAMASCENO. **Tratamento de águas oleosas oriundas do processo de produção de óleo de dendê utilizando a flotação por ar dissolvido**. 2009. 59 f. Monografia (Engenharia ambiental) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2009.

DICKINSON, E. Hydrocolloids acting as emulsifying agents - How do they do it? **Food Hydrocolloids**. Reino Unido, v. 78, p. 2 – 14, 2009.

DERKACH, S. Rheology of emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**. Rússia, v. 151, p. 1–23, 2018.

DOMINGUES, A. A. Interfacial properties of cellulose nanoparticles obtained from acid and enzymatic hydrolysis of cellulose. **Cellulose**. Finlândia, v. 23, p. 2421–2437, 2016.

ENOKI. **Caracterização por espalhamento de luz de dispersões aquosas de agregados lipídicos aniônicos**. 2010. 143 f. Dissertação (Mestre em ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

FRANZOL, A. & Rezende, M. C., Estabilidade de emulsões: um estudo de caso envolvendo emulsionantes aniônico, catiônico e não-iônico, **Polímeros**, 25, 1-9, 2015.

GEORGE, J. e SABAPATHI, SN. Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications. **Nanotechnology, Science and Applications**. Índia, v. 8, p. 45–54, 2015.

GRAND VIEW RESEARCH. Food Emulsifiers Market Analysis By Product (Mono-, Di-glycerides & Derivatives, Lecithin, Stearoyl Lactylates), By Application (Bakery & Confectionery, Convenience Foods, Meat Products), By Region (North America, Europe, Asia Pacific), And Segment Forecasts, 2014 – 2025. Estados Unidos, 2017.

GONG, WANG, CHEN. Enhanced emulsifying properties of wood-based cellulose nanocrystals as Pickering emulsion stabilizer. **Carbohydrate Polymers**. Canadá, v. 169, p. 295-303, 2017.

HEDJAZI, RAZAVI. A Comparison of Canthaxanthine Pickering emulsions, stabilized with cellulose nanocrystals of different origins. **International Journal of Biological Macromolecules**. Irã, v. 106, p. 489-497, 2018.

HONG & FISCHER. Bulk and interfacial rheology of emulsions stabilized with clay particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. V. 508, p. 316-326, 2016.

HONG, KIM & LEE. Effects of HLB value on oil-in-water emulsions: droplet size, rheological behavior, zeta-potential, and creaming index. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 67, p. 123-131, 2018.

HU, Weili *et al.* Functionalized bacterial cellulose derivatives and nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**. China, v. 101, p. 1043– 1060, 2014.

HU *et al.* Synergistic Stabilization of Emulsions and Emulsion Gels with Water-Soluble Polymers and Cellulose Nanocrystals. **ACS Sustainable Chem. Eng.** Canadá, v. 3, p. 1023–1031, 2015.

HU *et al.* Effects of regenerated cellulose on oil-in-water emulsions stabilized by sodium caseinate. **Food Hydrocolloids**. China, v. 52, p. 38-46, 2016.

HU, *et al.* Effect of oil structure on cyclodextrin-based Pickering emulsions for bupivacaine topical application. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 161, p. 51-58, 2018.

KALASHNIKOVA *et al.* New Pickering Emulsions Stabilized by Bacterial Cellulose Nanocrystals. **Langmuir**. França, v. 27, p. 7471–7479, 2011.

KALASHNIKOVA *et al.* Modulation of Cellulose Nanocrystals Amphiphilic Properties to Stabilize Oil/Water Interface. **Biomacromolecules**. França, v. 13, 267–275, 2012.

KALASHNIKOVA *et al.* Cellulosic nanorods of various aspect ratios for oil in water Pickering emulsions. **Soft Matter**. França, v. 9, p. 952-959, 2013.

KASIRI, F. Production of cellulose nanocrystals from pistachio shells and their application for stabilizing Pickering emulsions. **International Journal of Biological Macromolecules**. Irã, v. 106, p. 1023–1031, 2018.

KHALIL *et al.* Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649-665, 2014.

KLEMM, D., Heublein, B., Fink, H. P., Bohn, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, p. 3358-3393, 2005.

KLEMM *et al.* Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. **Angew. Chem. Int. Ed.** Canadá, v. 50, p. 5438 – 5466, 2011.

JELEA, A. On the Laplace-Young equation applied to spherical fluid inclusions in solid matrices. **Journal of Nuclear Materials**. França, v. 505, p. 127-133, 2018.

JU *et al.* An improved X-ray diffraction method for cellulose crystallinity measurement. **Carbohydrate Polymers**. Estados Unidos, v. 123, p. 476 – 481, 2015.

LEE *et al.* Phase Behavior of Medium and High Internal Phase Water-in-Oil Emulsions Stabilized Solely by Hydrophobized Bacterial Cellulose Nanofibrils. **Langmuir**, v. 30, p. 452–460, 2014.

LEJA, J. **Surface Chemistry of Froth Flotation**, Plenum, Nova York, 1ª edição, p.430-442, 1982.

LI, W.; Yue, J.; Liu S. Preparation of nanocrystalline cellulose via ultrasound and its reinforcement capability for poly(vinyl alcohol) composites. **Ultrasonics Sonochemistry**. China, v. 19, p. 479–485, 2012.

LI *et al.* Cellulose nanocrystals (CNCs) with different crystalline allomorph for oil in water Pickering emulsions. **Carbohydrate Polymers**. China, v. 183, p. 303–310, 2018.

LI *et al.* Flexible cellulose nanofibrils as novel pickering stabilizers: The emulsifying property and packing behavior. **Food Hydrocolloids**. China, v. 88, p. 180-189, 2019.

LIF, A. *et al.* Fischer–Tropsch diesel emulsions stabilised by microfibrillated cellulose and nonionic surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**. Noruega, v. 352, p. 585-592, 2010.

McCLEMENTS, D. J., Demetriades, K. An Integrated Approach to the Development of Reduced-Fat Food Emulsions. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**. Estados Unidos, v. 38, p. 511–536, 1998.

McCLEMENTS, D. J. **Food Emulsions: Principles, Practice and Techniques**. New York: CRC Press, 1999.

McCLEMENTS, D. J. Protein-stabilized emulsions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. Estados Unidos, v. 9, p. 305 – 313, 2004.

McCLEMENTS, D. J., Jafari, S. M. Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 251, p. 55-79, 2018.

MELO, E. M. **Estabilidade de Emulsões Petróleo em Sistemas Pressurizados**. 2007. 99 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes – UNIT, Aracaju, 2007.

MOSAYEB, A.; Abedini, Reza. The effect of non-ionic surfactants on the interfacial tension between crude oil and water. **Petroleum & Coal**, 54, 110-113, 2012.

NOCI, F. Chapter 6 – **Dairy products processed with ultrasound**. Elsevier Inc., 2017.

OJALA, J.; Sirviö, J. A.; Liimatainen, H. Nanoparticle emulsifiers based on bifunctionalized cellulose nanocrystals as marine diesel oil–water emulsion stabilizers. **Chemical Engineering Journal**. Finlândia, v. 288, p. 312–320, 2016.

OLIVEIRA, A. G. **Caracterização da Distribuição do Tamanho de Gotas em Emulsões Água e Óleo Utilizando Diferentes Técnicas de Medição**. 2010. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2010.

OLIVEIRA, J. M. *et al.* Estudo de tendências: Perspectivas para a panificação e confeitaria. **Convênio SEBRAE / ABIP**. Brasil, 2009.

PAUKKONEN *et al.* Nanofibrillar cellulose hydrogels and reconstructed hydrogels as matrices for controlled drug release. **International Journal of Pharmaceutics**. Finlândia, v. 532, p. 269-280, 2017.

PANAGOPOULOU *et al.* Olive oil emulsions formed by catastrophic phase inversion using bacterial cellulose and whey protein isolate. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**. Grécia, v. 486, p. 203–210, 2015.

PANAGOPOULOU *et al.* Stability of double emulsions with PGPR, Bacterial Cellulose and Whey Protein Isolate. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 522, p. 445-452, 2017.

PAXIMADA *et al.* Bacterial cellulose as stabilizer of o/w emulsions. **Food Hydrocolloids**. Grécia, v. 53, p. 225-232, 2016.

PENG, Y.; Gardner, D. J. & Ha, Y. Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method. **Cellulose**, v.19, p. 91–102, 2011.

ROSEN, M. **Surfactants and interfacial phenomena**. John Wiley & Sons. New York. 1989.

ROSSI, *et al.* **Microemulsões: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial**. Universidade Rural, Rio de Janeiro, v. 26, n. 1-2, p. 45 – 66, 2007.

SANTOS *et al.* Contact angle measurements and wetting behavior of inner surfaces of pipelines exposed to heavy crude oil and water. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. Brasil, v. 51, p. 9 – 16, 2006.

SANTOS, R. G. **Formulação e Propriedades reológicas e coloidais de emulsões óleo em água para aplicação em processos de escoamento de óleos pesados**. 2007. 165 f.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade de Campinas, Campinas, 2007.

SANTOS, R. G.; Bannwart, A. C. & Loh, W. Phase segregation, shear thinning and rheological behavior of crude oil-in-water emulsions. **Chemical Engineering Research and Design**. Brasil, v. 92, p. 1629-1636, 2014.

SCHRAMM, L. L. **Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications**. 2005. 465f. WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.

SHAW, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. 4. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992.

SIRÓ, I. e Plackett, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. **Cellulose**. Dinamarca, v. 17, p. 459–494, 2010.

SJÖBLOM, J. **Emulsions and emulsion stability**. 2 ed. Taylor & Francis Group, LLC, 2005.

SOLANS, C., Solé, I. Nano-emulsions: Formation by low-energy methods. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. Espanha, v. 17, p. 246–254, 2012.

SPINACÉ, M. A. S. *et al.* Characterization of lignocellulosic curaua fibres. **Carbohydrate Polymers**. Brasil, v. 77, p. 47–53, 2009.

SURESH *et al.* Nanoclay drug delivery system. **Int. J. Pharm. Sci. Nanotech**. V. 3, p. 901-905, 2010.

TEIXEIRA *et al.* Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. **Cellulose**, v. 17, p. 595–606, 2010.

TONOLI, G. H. D. *et al.* Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**. Brasil, v. 89, p. 80 – 88, 2012.

VALLEJOS *et al.* Nanofibrillated cellulose (CNF) from eucalyptus sawdust as a dry strength agent of unrefined eucalyptus handsheets. **Carbohydrate Polymers**, v. 139, p. 99-105, 2016.

WANG *et al.* Preparation of cellulose nanocrystals from asparagus (*Asparagus officinalis* L.) and their applications to palm oil/water Pickering emulsion. **Carbohydrate Polymers**. China, v.151, p. 1 – 8, 2016.

WANG *et al.* Homogeneous isolation of nanocellulose from eucalyptus pulp by high pressure homogenization. **Industrial Crops & Products**, China, v.104, p. 237–241, 2017.

XIANG, *et al.* Development of poly (lactic acid) microspheres and their potential application in Pickering emulsions stabilization. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 08, p. 105-111, 2018.

XU, *et al.* Emulsion-based synchronous pesticide encapsulation and surface modification of mesoporous silica nanoparticles with carboxymethyl chitosan for controlled azoxystrobin release. China, **Chemical Engineering Journal**, v. 348, p. 244–254, 2018.

YANG *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**. China, v. 86, p. 1781–1788, 2007.

YU *et al.* New approach for single-step extraction of carboxylated cellulose nanocrystals for their use as adsorbents and flocculants. **ACS Sustainable Chem. Eng.** China, v. 4, p. 2632–2643, 2016.

YORGANCIOGLU, A., BAYRAMOGLU, E. E. Production of cosmetic purpose collagen containing antimicrobial emulsion with certain essential oils. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 378–382, 2013.

ZHAI *et al.* Emulsions stabilized by nanofibers from bacterial cellulose: New potential food-grade Pickering emulsions. **Food Research International**. China, v. 103, p. 12–20, 2018.

ZHANG *et al.* Stabilizing oil-in-water emulsions with regenerated chitin nanofibers. **Food Chemistry**, v. 183; p. 115 – 21, 2015.

ZHANG e GUO. Continuous preparation of polyHIPE monoliths from ionomer-stabilized high internal phase emulsions (HIPEs) for efficient recovery of spilled oils. **Chemical Engineering Journal**. Austrália, v. 307, p. 812–819, 2017.

ZHU, *et al.* Development and characterization of novel antimicrobial bilayer films based on Polylactic acid (PLA)/Pickering emulsions. **Carbohydrate Polymers**. China, v. 181, p. 727–735, 2018.

ZIABARI, S. H.; Khezri, S. M.; Kalantary, R. R. Ozonation optimization and modeling for treating diesel-contaminated water. **Marine Pollution Bulletin**. Irã, v. 104, p. 240–245, 2016.

ZÜGE, L. **Estudo da inversão catastrófica e transicional de emulsões de óleo de soja com diferentes tensoativos**. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos). 2012. 103f. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

ZÜGE, *et al.* Use of avocado phospholipids as emulsifier. **LWT - Food Science and Technology**. Brasil, v. 79, p. 42–51, 2017.

Anexo A

Figura 39. Fotografias das emulsões com 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 % (m/m) da NC a) no dia do preparo b) 1 dia após o preparo c) 2 dias após o preparo d) 3 dias após o preparo e) 4 dias após o preparo f) 5 dias após o preparo.

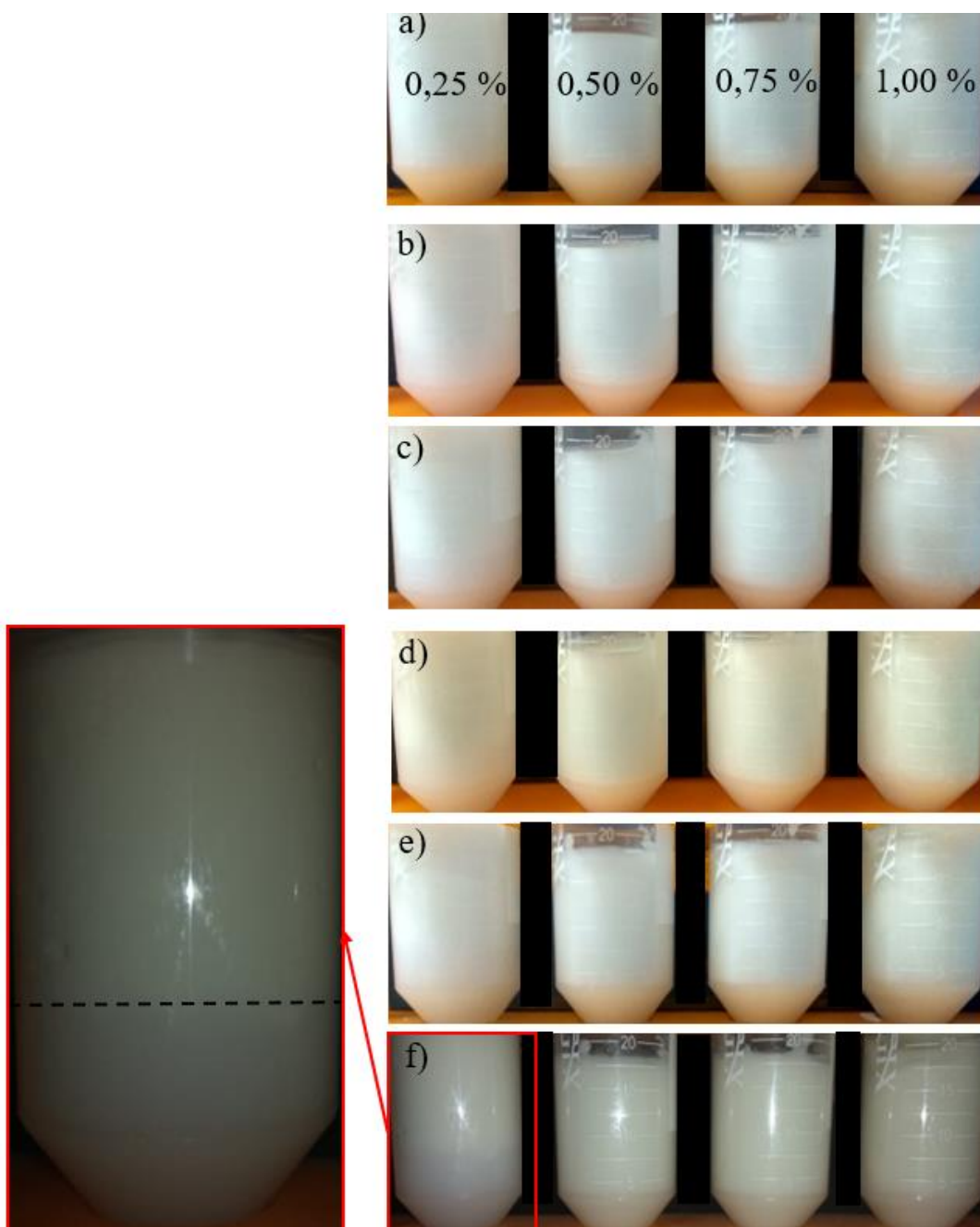


Figura 40. Fotografias das emulsões com 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 % (m/m) da NC a) 6 dias após o preparo b) 10 dias após o preparo c) 20 dias após o preparo d) 30 dias após o preparo.

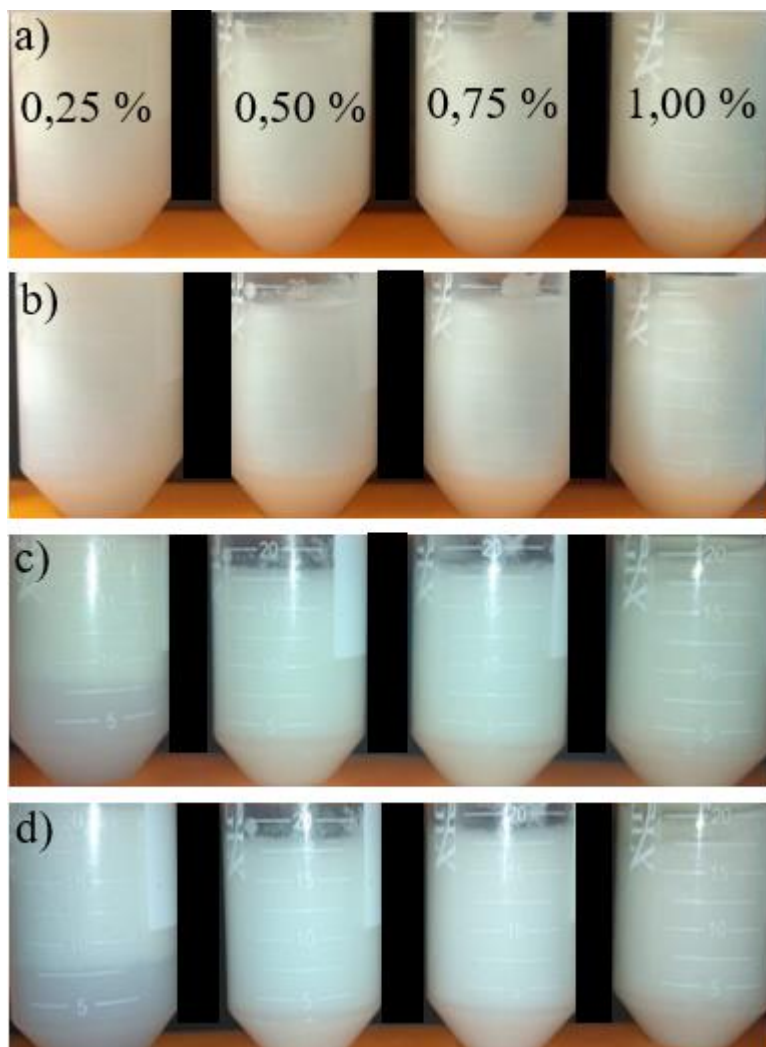


Figura 41. Fotografias das emulsões com 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 % (m/m) da NCS a) no dia do preparo b) 1 dia após o preparo c) 2 dias após o preparo d) 3 dias após o preparo e) 4 dias após o preparo f) 5 dias após o preparo.



Figura 42. Fotografias das emulsões com 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 % (m/m) da NCS a) 6 dias após o preparo b) 10 dias após o preparo c) 20 dias após o preparo d) 30 dias após o preparo.

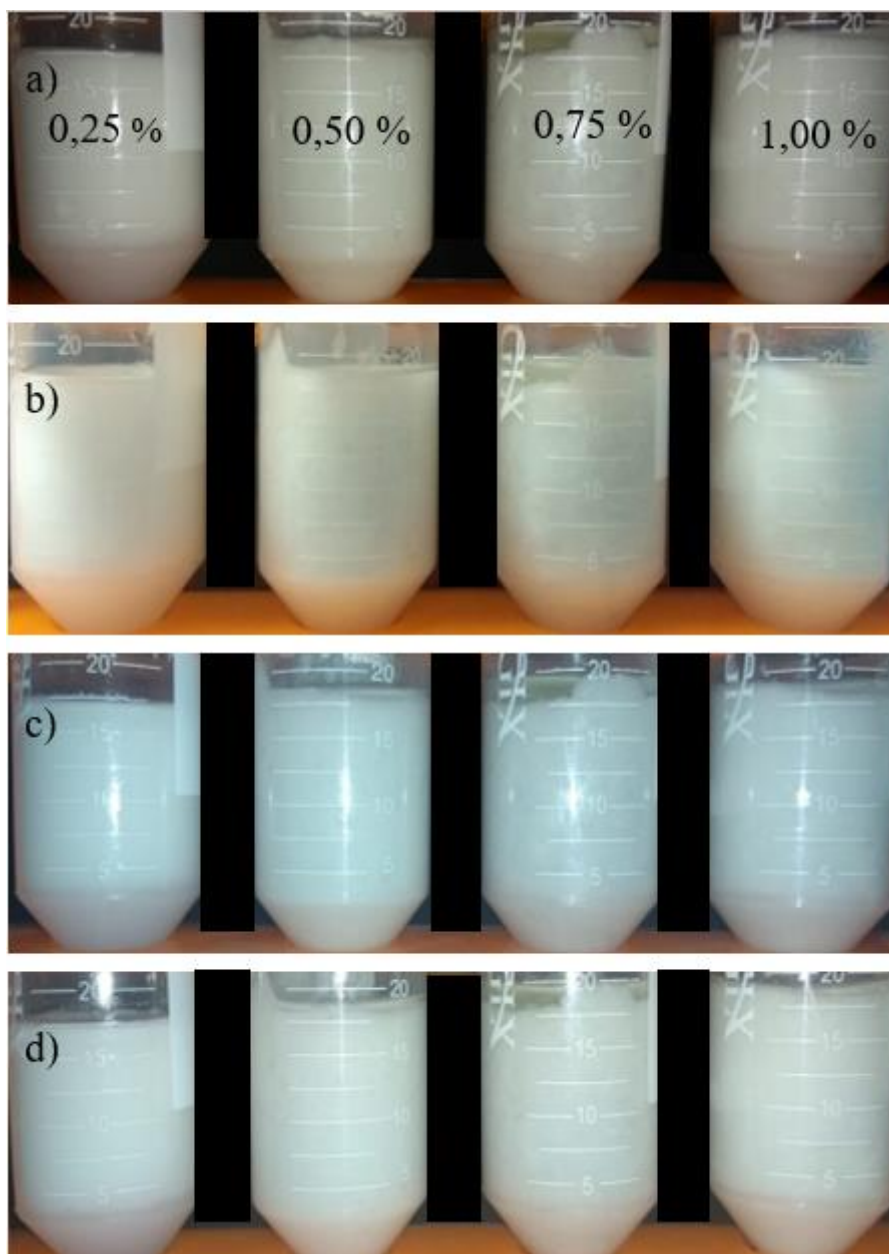


Figura 43. Fotografias das emulsões com 1,00 % (m/m) de Ultralex NP com $n = 4, 8, 10$ e 100 a) no dia do preparo b) 1 dia após o preparo c) 2 dias após o preparo d) 3 dias após o preparo e) 4 dias após o preparo f) 5 dias após o preparo.

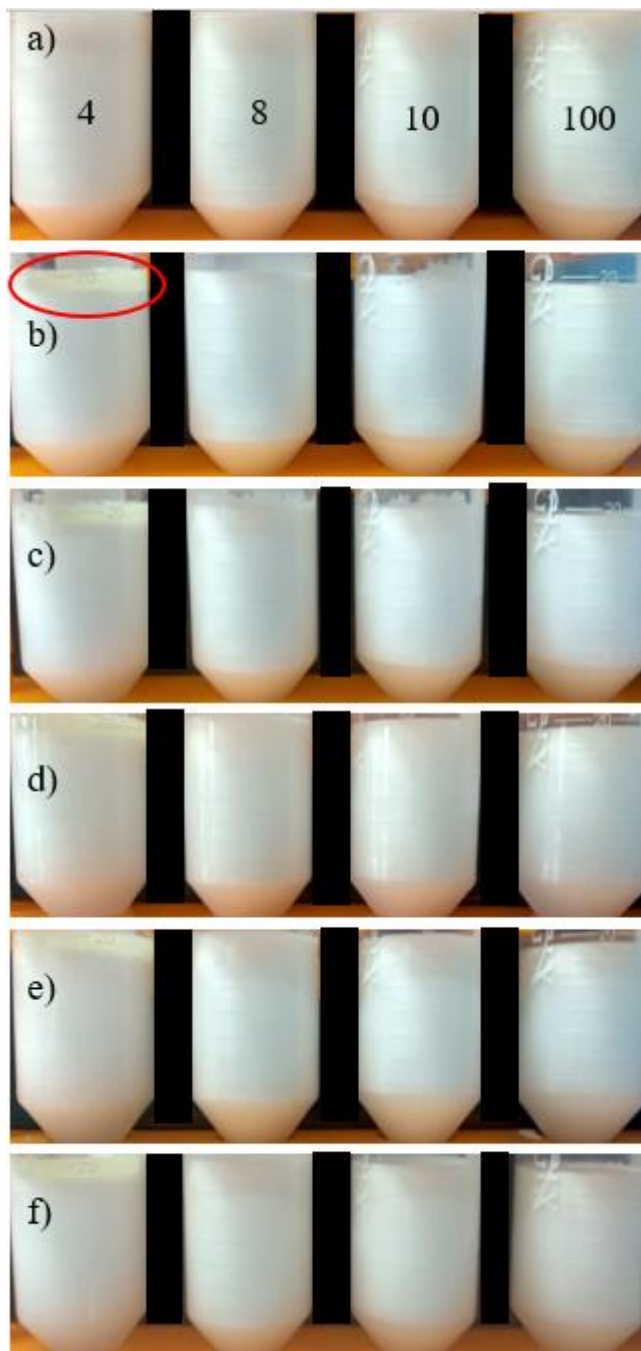


Figura 44. Fotografias das emulsões com 1,00 % (m/m) de Ultralex NP com $n = 4, 8, 10$ e 100 a) 6 dias após o preparo b) 10 dias após o preparo c) 20 dias após o preparo d) 30 dias após o preparo.

