

**PRODUÇÃO DE NANOEMULSÕES O/A CONTENDO ADITIVOS UTILIZADOS NA  
INDUSTRIA DE PETRÓLEO:** composição e propriedades

**PRODUCTION OF O/W NANOEMULSIONS CONTAINING ADDITIVES USED IN  
THE PETROLEUM INDUSTRY:** composition and properties

**PRODUCCIÓN DE NANOEMULSIONES ACEITE/AGUA CONTIENE ADITIVOS  
UTILIZADOS EN LA INDUSTRIA DE PETRÓLEO:** composición y propiedad

---

**Jarlene da Conceição Silva**

Graduada em Química Industrial pela Universidade Federal do Maranhão (2013) e mestre em Ciência e Tecnologia de Polímeros pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2015). Atualmente, doutoranda no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais-PEMM/COPPE/UFRJ. Possui experiência na área de eletroanálise, com ênfase em desenvolvimento de eletrodo de pasta de carbono/nanotubo e carbono; produção de nanoemulsões aditivadas com produtos utilizados na produção de petróleo e; atualmente, atuando no isolamento e caracterização de moléculas interfacialmente ativas do petróleo.

E-mail: [jarlene92@gmail.com](mailto:jarlene92@gmail.com)

**Pedro Lucas dos Santos Rosa**

Graduado em Engenharia de Petróleo e Gás pela Universidade Veiga de Almeida. Tenho experiência em projetos na área petroquímica, com ênfase em preparo de nanoemulsões para prevenção de precipitação de asfaltenos, polímeros para tratamento de água oleosa e análises diversas. Atualmente sou estagiário no Laboratório de Macromoléculas e Colóides na Indústria do Petróleo (LMCP/IMA/UFRJ).

E-mail: [pedro.lucas.rosa91@gmail.com](mailto:pedro.lucas.rosa91@gmail.com)

**Luciana S. Spinelli**

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (1998), mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2001) e doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (2005). Professor adjunto IV da Universidade Federal do Rio de Janeiro, atuando no curso de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do IMA/UFRJ e no curso de Pós-graduação de Engenharia da Nanotecnologia da COPPE/UFRJ. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Polímeros, Aplicações e na área da Nanotecnologia, atuando principalmente nos seguintes temas: tensoativo não-iônico poliméricos, aditivos poliméricos, petróleo, fluidos de perfuração, emulsões de petróleo, fluidos espumados (aphrons), nanoemulsões de óleos naturais, nanocompósitos magnetizados e caracterização química e físico-química de polímeros. Está inserida no Laboratório de Macromoléculas e Colóides na Indústria de Petróleo (LMCP). Orienta alunos de iniciação científica, mestrado e doutorado e participa de diversos projetos com empresas do ramo de petróleo e gás. Possui experiência em implantação de sistemas de gestão integrada em laboratório químico, especialmente com as normas ABNT NBR ISO 9001:2008, ABNT NBR ISO 17025:2005, ABNT NBR ISO 14001:2004 e BS OHSAS 18001:2007 e atualmente exerce a função de gerente da qualidade do LMCP e de auditor interno.

E-mail: [spinelli@ima.ufrj.br](mailto:spinelli@ima.ufrj.br)

---

**RESUMO**

Neste trabalho foi realizado um estudo de diferentes formulações de nanoemulsões com óleo de laranja/água contendo aditivos utilizados na indústria de petróleo na inibição de incrustação inorgânica (aditivo B) e na estabilização de asfaltenos (aditivo C). Como tensoativo, foi utilizado uma mistura de tensoativos (HLB=11) poliméricos à base de éter laurílico da linha Ultrol L com diferentes teores de óxido de etileno (EO). As concentrações de aditivo B e C foram de 0,2% v/v e 0,5% v/v, respectivamente. Foram estudados 9 sistemas

variando a concentração de tensoativos (9, 12 e 15% v/v) contendo aditivo B e de fase oleosa total, óleo de laranja e aditivo C, (10, 15 e 20% v/v). As nanoemulsões foram preparadas pelo método de alta energia, utilizando um processador ultrassônico. As propriedades das nanoemulsões, quais sejam distribuição de tamanho e estabilidade, foram observadas em analisador de partículas Zetasizer Nano ZS. A maioria dos sistemas estudados para a preparação das nanoemulsões puderam formular os dois aditivos com certa estabilidade. Portanto, de uma forma geral, a viabilidade da produção de nanoemulsões contendo aditivos químicos usados na indústria de petróleo (aditivo B e aditivo C) foi comprovada neste trabalho, encontrando-se uma formulação ótima para aplicação de uma nanoemulsão com pequenos tamanhos de gotas e bom perfil de estabilidade. Essa formulação foi aquela que apresentou 12% v/v de tensoativos e 15% v/v de fase oleosa, ou seja, os níveis médios estudados neste trabalho.

**Palavras-chave:** Nanoemulsões. Indústria de petróleo. Aditivos. Tensoativos.

---

### ABSTRACT

In this work, we studied different nanoemulsions formulation with orange oil and water containing additives used in petroleum industry to inhibit inorganic scale (additive B) and to stabilize asphaltenes (additive C). As surfactant, we used a mixture of surfactants (HLB=11) based on ethoxylated lauryl ether (Ultrol L line) with different ethylene oxide content (EO). Additive B and additive C were prepared in 0.2%v and 0.5%v of concentration, respectively. We studied 9 systems varying surfactant concentrations (9, 12 and 15% v) containing additive B and total oily phase (orange oil and additive C) in 10, 15 and 20%v. The nanoemulsions were prepared by high energy method, using a ultrasonic processor. The nanoemulsions' properties, size distribution and stability, were observed in particle analyser Zetasizer Nano ZS. The majority of systems of prepared nanoemulsions could formulate the two additives with stability. Therefore, in general, the viability of nanomeulsion production containing chemical additives used in petroleum industry (additive B and additive C) was proven in this work, being an optimum formulation for application of a nanoemulsion with small droplet sizes and good stability profile. This formulation was the one that presented 12% v / v of surfactants and 15% v / v of oil phase, that is, the average levels studied in this work.

**Keywords:** Nanoemulsions. Petroleum industry. Additives. Surfactants.

---

### RESUMEN

En este trabajo se estudiaron diferentes formulaciones de nanoemulsiones con aceite de naranja / agua conteniendo aditivos utilizados en la industria del petróleo para inhibir incrustación inorgánica (aditivo B) y estabilizar asfaltenos (aditivo C). Como tensoactivo, se utilizó una mezcla de tensoactivos (HLB = 11) poliméricos a base de éter laurílico de la línea Ultrol L con diferentes niveles de óxido de etileno (EO). Las concentraciones de aditivo B y C fueron 0,2% v/v y 0,5% v/v, respectivamente. Se estudiaron 9 sistemas variando la concentración de tensoactivos (9, 12 y 15% v/v) que contienen aditivo B y de fase oleosa total, aceite de naranja y aditivo C, (10, 15 y 20% v/v). Las nanoemulsiones fueron preparadas por el método de alta energía, mediante procesador ultrasónico. Las propiedades de las nanoemulsiones, que son distribución de tamaño y estabilidad, se observaron en el analizador de partículas Zetasizer Nano ZS. La mayoría de los sistemas estudiados para la preparación de las nanoemulsiones pudieron incorporar los dos aditivos con cierta estabilidad. Luego, de forma general, la viabilidad de la producción de nanoemulsiones que contenían aditivos químicos utilizados en la industria del petróleo (aditivo B y aditivo C) fue comprobada, encontrándose una formulación óptima para la aplicación de una nanoemulsión con gotas pequeñas y, apropiado perfil de estabilidad. Esta formulación fue aquella con 12% v/v de tensoactivos y 15% v/v de fase oleosa, es decir, los niveles medios estudiados en este trabajo.

**Palabras clave:** Nanoemulsiones. Industria del petróleo. Aditivos. Tensoactivo.

## INTRODUÇÃO

O processo de produção de petróleo envolve várias etapas que abrangem desde as operações de exploração e perfuração do poço até o tratamento do óleo. Normalmente, estas operações apresentam condições que estão associadas a diferentes problemas: deposição de asfaltenos, formação de incrustação inorgânica, corrosão, entre outros; afetam a produção, reduzem seu rendimento, danificam tubulações ou ainda, em alguns casos mais extremos, provocam a extinção do poço produtor (REIS *et al.*, 2011; HASHMI, FIROOZABADI, 2013; HERNÁNDEZ-ALTAMIRANO *et al.*, 2013). A estratégia adotada pela indústria de petróleo para prevenir, ou pelo menos amenizar, os danos causados por esses problemas, é através da administração de diversos tipos de aditivos químicos. No entanto, devido à variedade de aditivos nas formulações, da sua estrutura química e concentrações, muitas vezes esses aditivos apresentam incompatibilidades que podem interferir reduzindo, ou até mesmo anulando, suas eficiências efetivas. Além disso, a incompatibilidade entre os aditivos pode levar à formação de borras, gerando um problema adicional à produção de petróleo (GRAHAM *et al.*, 2001; AMRO, 2005; SPINELLI *et al.*, 2007; GONZALEZ *et al.*, 2012; HERNÁNDEZ-ALTAMIRANO *et al.*, 2013).

Esta problemática enfrentada pela indústria de petróleo tem despertado o interesse na pesquisa para o desenvolvimento de produtos com capacidade de atuar de forma simultânea na solução de, pelo menos, dois tipos de problemas operacionais. Esses produtos são chamados de produtos multifuncionais. Além disso, o desenvolvimento de produtos multifuncionais é interessante para a indústria de petróleo devido a possibilidade de redução da quantidade de pontos de injeção, principalmente em casos de exploração em águas profundas (GRAHAM *et al.*, 2001; HERNÁNDEZ-ALTAMIRANO *et al.*, 2013; PALERMO *et al.*, 2014; ALONSO, 2015).

Os produtos multifuncionais podem ser desenvolvidos a partir da síntese de moléculas que apresentam duas ou mais propriedades desejáveis (PALERMO *et al.*, 2014) ou a partir de misturas da combinação de diferentes princípios químicos conhecidos comercialmente (Alonso, 2015). Mesmo que ainda pouco estudada para essa finalidade, uma alternativa que tem sido considerada um sistema potencial para o desenvolvimento de produtos multifuncionais é a nanoemulsão (DEL GAUDIO *et al.*, 2007; DEL GAUDIO *et al.*, 2013; FRAGA *et al.*, 2014).

Nanoemulsões podem ser definidas como um sistema coloidal, termodinamicamente instável, constituído por, pelo menos, dois líquidos imiscíveis, onde um encontra-se disperso em forma de gotículas nanométricas no outro (LIN, CHEN, 2006). Mesmo sendo sistemas instáveis termodinamicamente, a cinética de desestabilização das nanoemulsões é bastante lenta, podendo levar meses para ocorrer a separação de fases, sendo, portanto, consideradas sistemas cineticamente estáveis (MCCLEMENTS, 2012; NOOR EL-DIN *et al.*, 2013). Necessitam de uma contribuição de energia para que sejam produzidas, tal contribuição é proveniente de dispositivos mecânicos ou de potencial químicos dos constituintes do sistema (SOLANS *et al.*, 2005). Naturalmente, a energia necessária para a formação de nanoemulsões é reduzida quando moléculas tensoativas encontram-se presentes no sistema (TADROS *et al.*, 2004; SOLANS *et al.*, 2005).

Em relação ao tamanho de gotículas, não existe consenso na determinação da escala métrica da fase dispersa, compreendendo valores entre 10 e 500 nm. (CAPEK, 2004; GHOSH *et al.*, 2013; NOOR EL-DIN *et al.*, 2013; ABBAS *et al.*, 2014). Devido ao pequeno tamanho de gotícula, as nanoemulsões possuem como característica física um aspecto óptico transparente ou translúcido. Sistemas coloidais com tamanho de gotículas na escala micro exibem espalhamento múltiplo da luz visível, ou seja, a luz é refratada várias vezes através das gotículas da fase dispersa, fazendo com que esses sistemas apresentem um aspecto leitoso. Já nas nanoemulsões, as gotículas são muito menores do que comprimento de onda da luz visível, apresentando pouquíssimo espalhamento múltiplo, não sendo este significativo (MASON *et al.*, 2006).

Na formação de nanoemulsões, os tensoativos desempenham papel importante na redução de tensão interfacial, reduzindo a pressão de Laplace, definida como a diferença entre as pressões internas e externas de uma gotícula, e, conseqüentemente, reduzindo a energia necessária para o seu rompimento (NOOR EL-DIN *et al.*, 2013). Uma outra função de suma importância desempenhada pelas moléculas tensoativas é a estabilização das nanoemulsões. Teoricamente, nanoemulsões poderiam ser formadas somente a partir de óleo e água. Porém, na ausência de tensoativos, esse sistema seria altamente instável, levando a coalescência de suas gotículas seguido da separação das fases. Por tanto, a presença de moléculas tensoativas em uma nanoemulsão favorece sua formação e, principalmente, sua estabilidade cinética, através da formação de um filme interfacial que estabiliza as gotículas da fase dispersa na fase contínua (DAMASCENO *et al.*, 2011).

A estabilidade de uma nanoemulsão é dependente do tamanho e da distribuição de tamanho de gotículas, da diferença de solubilidade entre as fases dispersa e contínua e da

repulsão estérica ou eletrostática entre as gotículas, que são causados pela presença de moléculas tensoativas adsorvidas na superfície das gotículas (ABISMAIL *et al.*, 1999).

Em razão da estabilidade, as nanoemulsões são aplicadas nas mais diferentes indústrias. Nas indústrias de cosméticos, alimentos e farmacêuticas, nanoemulsões são utilizadas para o encapsulamento de componentes lipofílicos, tais como vitaminas, aromas, pigmentos, conservantes, drogas, etc., melhorando a solubilidade e velocidade de dissolução destes componentes, permitindo uma maior biodisponibilidade. Além disso, nanoemulsões podem ser aplicadas em reações de polimerização para a obtenção de nanopartículas, onde cada gotícula desse sistema funciona como um nanoreator (CALDERÓ, GARCÍA-CELMA, SOLANS, 2011; MCCLEMENTS, 2011; LI, CHIANG, 2012).

Na área petrolífera, as nanoemulsões vêm sendo estudadas para aplicações em diferentes segmentos. É encontrado na literatura publicações que mostram estudos de nanoemulsões como uma alternativa para remoção de petróleo de sistemas contaminados, como agentes desemulsificantes e antiespumantes de petróleo e, também como na área farmacêutica, vêm sendo estudadas como um veículo de entrega de aditivos químicos, para possíveis aplicações em poços de produção (DEL GAUDIO *et al.*, 2007; LUO *et al.*, 2012; OLIVEIRA, SPINELLI, MANSUR, 2012; SOUZA *et al.*, 2013; FRAGA *et al.*, 2014).

Devido às características das nanoemulsões e, principalmente pelo fato de ser um sistema formado a partir de líquidos de solubilidades distintas e, portanto, permitir a incorporação simultânea de aditivos de solubilidade base água e aditivos de solubilidades base óleo, esta nanotecnologia está sendo estudada como uma alternativa para o desenvolvimento de produtos de atividades múltiplas para a mitigação de problemas oriundos de incompatibilidades entre aditivos (DEL GAUDIO *et al.*, 2007; DEL GAUDIO *et al.*, 2013).

Este trabalho visa a produção de diferentes composições de nanoemulsões água/óleo contendo aditivos utilizados na indústria de petróleo, um que atua na prevenção de formação de incrustação inorgânica e outro que é uma molécula já estudada para atuar na estabilização de asfaltenos.

## EXPERIMENTAL

### Materiais

Óleo essencial de laranja, obtido da AllFlavors-Brasil foi usado. Os tensoativos não-iônicos usados foram à base de álcool laurílicoetoxilado da linha Ultrol<sup>®</sup>L, obtidos da Oxiteno-Brasil, com diferentes razões de óxido de etileno (EO) em suas cadeias. Os aditivos

utilizados foram Hidroxietil amino di (ácido metileno fosfônico), comercialmente conhecido como Briquest® 221-50A, obtido da Rhodia e o cardanol, obtido da Resinas. Estes aditivos serão chamados de aditivo B e aditivo C, respectivamente. Todos estes materiais foram usados como recebidos.

#### Preparação das nanoemulsões aditivadas

Inicialmente foi preparada uma mistura de tensoativos com valor 11 de HLB (KOURNIATIS *et al.*, 2010). Essa mistura foi feita em água destilada e deionizada e variada a 9, 12 e 15%v. A fase oleosa das nanoemulsões continha além do óleo essencial de laranja o aditivo cardanol (C) e foi variada nas concentrações de 10, 15 e 20%v. O aditivo C foi usado na concentração de 0,5%v e o aditivo B foi usado na fase aquosa na concentração de 0,2 %v.

A Tabela 1 mostra os nove sistemas estudados na obtenção de nanoemulsões o/a aditivadas. Essa tabela mostra o teor de cada componente na formulação completa.

**Tabela 1.** Composição das formulações das nanoemulsões o/a aditivadas.

SISTEMAS	Concentrações (% v/v)				
	Água	Aditivo B	Tensoativo	Óleo de laranja	Aditivo C
1	80,8	0,2	9	9,5	0,5
2	77,8		12		
3	74,8		15		
4	75,8		9	14,5	
5	72,8		12		
6	69,8		15		
7	70,8		9	19,5	
8	67,8		12		
9	64,8		15		

Um volume de 5 mL de nanoemulsões (sistemas de 1 a 9) foram preparados utilizando processador ultrassom de sonda de 450 W de potência, Digital Sonifier–Branson, durante 1 minuto na amplitude de 20%. A emulsificação por ultrassom é considerada um método eficiente para obtenção de sistema emulsionado com pequeno tamanho de gotículas e baixo índice de polidispersividade. Contudo, a eficiência desse método de emulsificação pode ser melhorada submetendo a formulação a uma pré-emulsificação (SUGUMAR *et al.*, 2014; LU

et al., 2014). Em vista disso, as nanoemulsões foram pré-emulsificadas por um agitador Ultra-Turrax IKA T10 durante 2 minutos e velocidade de 9400 rpm.

A ordem de adição dos componentes de cada sistema foi: solução aquosa da mistura de tensoativos de HLB 11, seguida da adição do aditivo B. Por último, foi adicionado a fase oleosa constituída de uma mistura prévia de aditivo C em óleo de laranja.

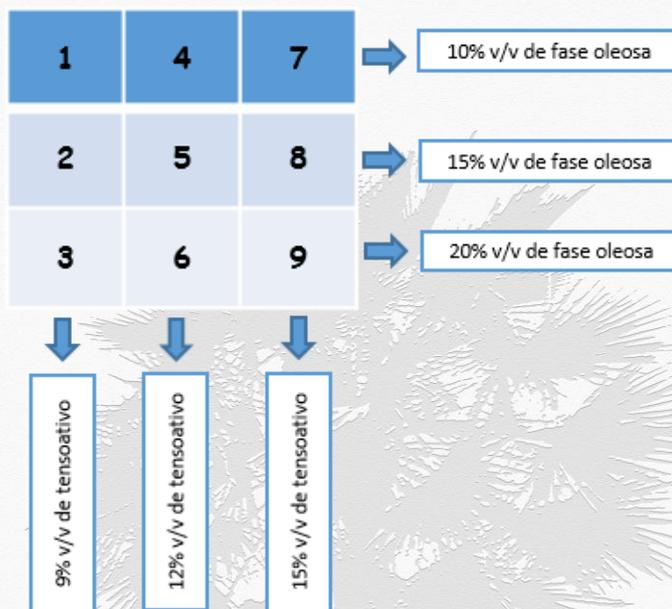
#### Caracterização e estabilização das nanoemulsões aditivadas

As nanoemulsões foram caracterizadas quanto ao tamanho médio de gotículas e índice de polidispersividade (PDI) pelo analisador de tamanho de partículas Zetasizer Nano ZS – Malvern. Foram realizadas também no Zetasizer Nano ZS as análises para o monitoramento da estabilidade física das nanoemulsões, avaliando o tamanho e a distribuição de tamanho de gotículas ao longo do tempo. As análises foram realizadas a temperatura de 25 °C, em triplicata e os gráficos apresentados foram plotados usando as curvas médias obtidas, com as respectivas barras de erro.

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com o propósito de se obter um sistema nanoemulsionado a/o estável contendo aditivos na fase aquosa e na fase oleosa foi realizado um estudo que compreende a variação das proporções dos componentes (9 diferentes sistemas) conforme está desenhado no esquema da Figura 1 que correlaciona os números das formulações com a variação da concentração de tensoativos de fase oleosa.

**Figura 1.** Esquema que correlaciona os números das formulações com a variação da concentração de tensoativo e de fase oleosa



#### Caracterização e estabilização das nanoemulsões aditivadas

A Tabela 2 apresenta a caracterização de todos os sistemas avaliados no tempo zero (assim que produzidas as nanoemulsões) e após 7 dias de sua preparação, mostrando os valores de diâmetro médio de gotículas correspondente à média  $\pm$  desvio padrão (DP) e valores de índice de polidispersividade (PDI).

**Tabela 2.** Diâmetro médio de gotículas e índice de polidispersividade (PDI) obtidos para as formulações no tempo zero e após 7 dias de sua preparação.

Sistemas	Tempo zero		Após 7 dias	
	Diâmetro $\pm$ DP (nm)	PDI	Diâmetro $\pm$ DP (nm)	PDI
<b>1</b>	69,30 $\pm$ 0,68	0,04	101,05 $\pm$ 10,79	0,27
<b>2</b>	47,00 $\pm$ 0,19	0,12	43,68 $\pm$ 0,52	0,20
<b>3</b>	76,15 $\pm$ 0,22	0,11	93,33 $\pm$ 0,93	0,12
<b>4</b>	99,08 $\pm$ 0,09	0,07	101,67 $\pm$ 0,93	0,13
<b>5</b>	41,70 $\pm$ 0,40	0,12	34,11 $\pm$ 0,12	0,03
<b>6</b>	46,22 $\pm$ 0,35	0,10	48,76 $\pm$ 0,46	0,19
<b>7</b>	149,17 $\pm$ 2,38	0,07	162,53 $\pm$ 1,11	0,06
<b>8</b>	54,47 $\pm$ 1,26	0,11	58,21 $\pm$ 0,19	0,18
<b>9</b>	64,38 $\pm$ 0,16	0,18	130,6 $\pm$ 0,95	0,23

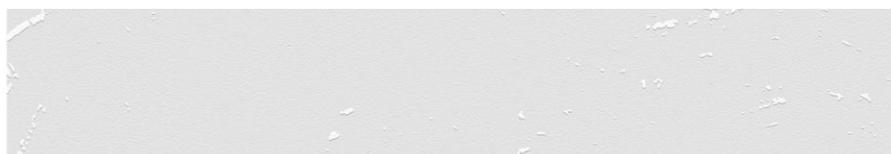
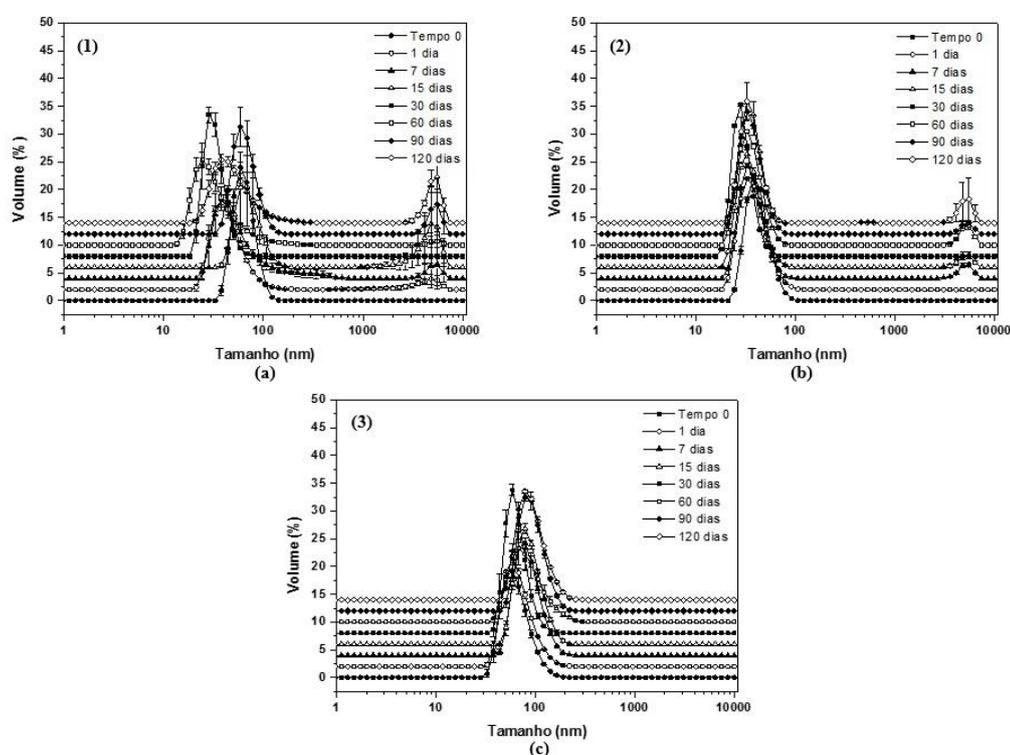
As nanoemulsões o/a aditivadas preparadas não apresentaram qualquer tendência típica já citada na literatura relacionada aos diâmetros médios de gotículas. A literatura cita que, em um sistema o/a, à medida que o volume da fase oleosa aumenta, o tamanho das gotículas também aumenta, devido ao aumento da viscosidade da fase dispersa, tornando mais difícil o rompimento das gotículas. (ABISMAIL *et al.*, 1999; JAFARI, HE, BHANDARI, 2006; RAMISETTY, SHYAMSUNDER, 2011; CANSELIER *et al.*, 2012). É citado também que o aumento da concentração de tensoativos auxilia na obtenção de sistemas emulsionados com pequeno tamanho de gotículas, o que está relacionado ao fato de que no processo de emulsificação, grandes quantidades de tensoativos permitem uma rápida difusão e adsorção dessas moléculas na interface recém formada (ABISMAIL *et al.*, 1999; GHOSH *et al.*, 2013; KENTISH *et al.*, 2008; NOOR EL-DIN *et al.*, 2013; RAMISETTY; SHYAMSUNDER, 2011).

A partir dos resultados apresentados na Tabela 2 observou-se que, em cada grupo de concentração de fase tensoativos utilizadas, as nanoemulsões preparadas com 15% v/v de fase oleosa, formulações 2, 5 e 8, apresentaram os menores valores de tamanho de gotículas. Este fato pode estar relacionado com a solubilidade do aditivo C na fase oleosa. Considerando o sistema como um todo, a concentração do aditivo C é igual para todas as formulações (0,5% v). Contudo, considerando o meio no qual foi solubilizado, a concentração do aditivo diminui à medida que a concentração da fase oleosa aumenta. O aditivo C, o cardanol, é uma molécula

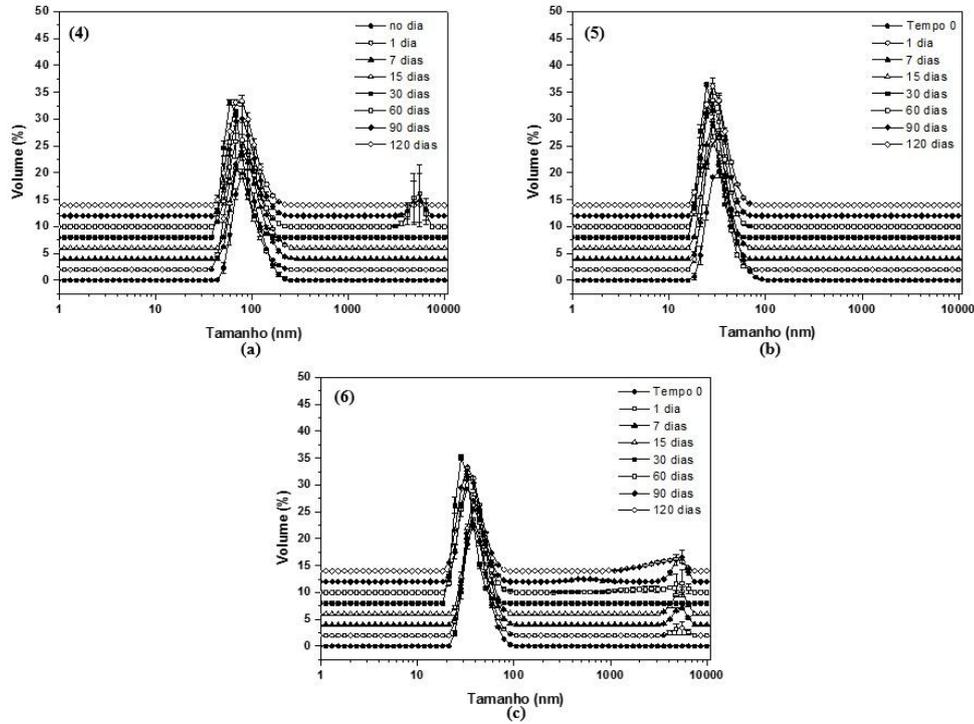
que apresenta estrutura química semelhante à de um tensoativo, um grupo fenol e uma cadeia hidrocarbônica de aproximadamente quinze átomos de carbono, o que sugere que possa haver alguma competição entre a mistura de tensoativos e o cardanol.

A análise da estabilidade das nanoemulsões o/a aditivadas foi realizada pelo acompanhamento do diâmetro médio e da distribuição de tamanho das gotículas dispersas ao longo do tempo. Deste modo, as análises foram realizadas logo após a sua preparação (tempo zero) e, após 1, 7, 15, 30, 60, 90 e 120 dias. Entre os intervalos das análises, as nanoemulsões foram mantidas em repouso em um refrigerador, sendo retiradas e deixadas atingir a temperatura de 25°C antes de serem analisadas. As Figuras 2, 3 e 4 mostram os gráficos construídos com as curvas de distribuição de tamanho médias obtidas e suas respectivas barras de erro. Os resultados estão relacionados a sistemas com a concentração de tensoativo mantida e variação da concentração de fase oleosa: 1, 2 e 3 (Figura 2) 4, 5 e 6 (Figura 3) e 7, 8 e 9 (Figura 4).

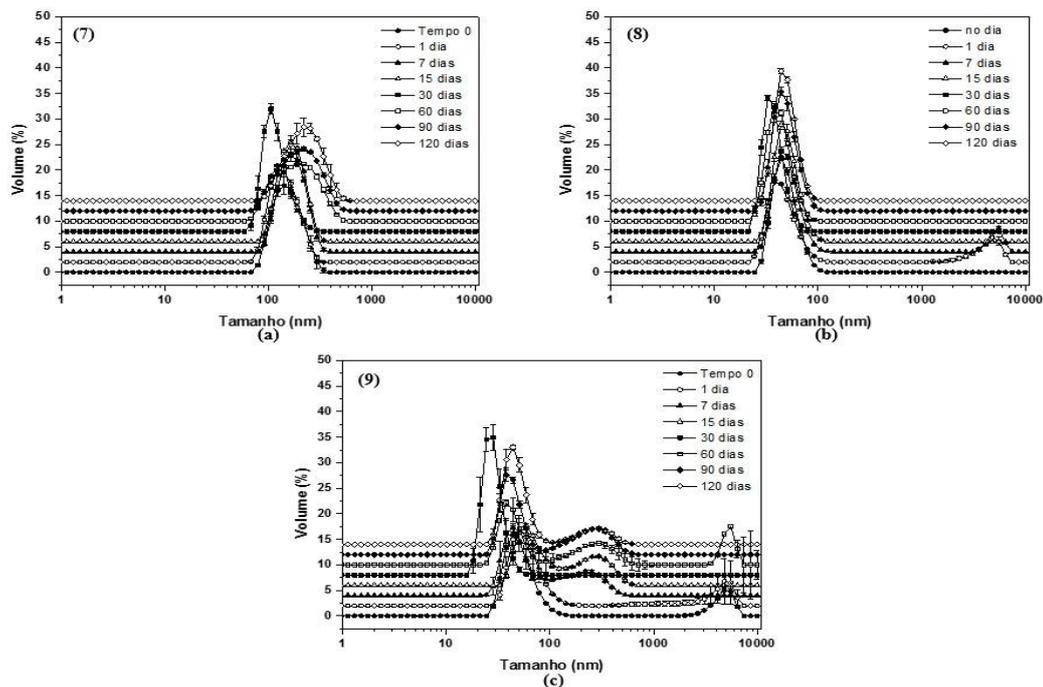
**Figura 2.** Distribuição de tamanho das gotículas das nanoemulsões aditivadas analisadas no tempo 0 (logo após a obtenção) e após 1, 7, 15, 30, 60, 90 e 120 dias: (a) nanoemulsão preparada com tensoativo 9% v/v e 10% v/v de fase oleosa (sistema 1); (b) nanoemulsão preparada com tensoativo 9% v/v e 15% v/v de fase oleosa (sistema 2); (c) nanoemulsão preparada com tensoativo 9% v/v e 20% v/v de fase oleosa (sistema 3)



**Figura 3.** Distribuição de tamanho das gotículas das nanoemulsões aditivadas analisadas no tempo 0 (logo após a obtenção) e após 1, 7, 15, 30, 60, 90 e 120 dias: (a) nanoemulsão preparada com tensoativo 12% v/v e 10% v/v de fase oleosa (sistema 4); (b) nanoemulsão preparada com tensoativo 12% v/v e 15% v/v de fase oleosa (sistema 5); (c) nanoemulsão preparada com tensoativo 12% v/v e 20% v/v de fase oleosa (sistema 6).



**Figura 4.** Distribuição de tamanho das gotículas das nanoemulsões aditivadas analisadas no tempo 0 (logo após a obtenção) e após 1, 7, 15, 30, 60, 90 e 120 dias: (a) nanoemulsão preparada com tensoativo 15% v/v e 10% v/v de fase oleosa (sistema 7); (b) nanoemulsão preparada com tensoativo 15% v/v e 15% v/v de fase oleosa (sistema 8); (c) nanoemulsão preparada com tensoativo 15% v/v e 20% v/v de fase oleosa (sistema 9).



As nanoemulsões obtidas a partir dos sistemas 1, 2 e 3 apresentaram faixas de distribuição de tamanho de gotículas de 38 – 142 nm, 24 – 91 nm e 33 – 190 nm, respectivamente. A nanoemulsão preparada com 15% v/v de fase oleosa foi a que apresentou uma menor faixa de tamanho de gotículas. Em relação a estabilização das nanoemulsões, o sistema 3 apresentou um melhor perfil de estabilidade. Esse comportamento pode estar relacionado ao fato de, após sonicação, ter ocorrido a formação de maiores tamanhos de gotículas (Tabela 2) implicando em uma menor área interfacial, e ainda assim a quantidade de tensoativo utilizada tenha sido suficiente para estabilizar as interfaces formadas. Segundo LUO *et al.* (2012), razões baixas de concentração de fase dispersa/ tensoativo resulta em um sistema com menor tamanho de gota e, conseqüentemente, de maior área interfacial. Isto implica na necessidade de uma maior quantidade de tensoativo para assegurar a completa cobertura da interface, impedindo a desestabilização do sistema.

As faixas de tamanhos de gotículas apresentadas inicialmente pelas nanoemulsões obtidas a partir dos sistemas 4, 5 e 6 foram 44 – 220 nm, 19 – 91 nm e 25 – 91 nm, respectivamente. De acordo com esse resultado, a nanoemulsão obtida com o menor teor de fase oleosa (10% v), sistema 4, apresentou uma faixa de distribuição de tamanho de gotículas mais larga, em relação as nanoemulsões obtidas para os sistemas 5 e 6, que apresentaram faixas de distribuição de tamanho de gotículas praticamente iguais. As nanoemulsões produzidas com maior estabilidade foram a partir dos sistemas 4 e 5 (tensoativo 12% v/v e fase oleosa 10 e 15% v/v, respectivamente). A nanoemulsão do sistema 4 apresentou um segundo pico de tamanho de gotícula na ordem de micrômetros, na análise após 60 e 90 dias de preparo. No entanto, acredita-se que, devido ao elevado desvio padrão obtido e o desaparecimento desse pico na análise após 120 dias, não tenha havido desestabilização. Apresentando um comportamento diferente, a nanoemulsão obtida a partir do sistema 6 (tensoativo 12% v/v e fase oleosa 20% v/v) começou a desestabilizar no dia seguinte a sua preparação.

A rápida desestabilização da nanoemulsão de formulação 6, que apresentou, praticamente a mesma distribuição de tamanho que a nanoemulsão de formulação 5 e que se manteve totalmente estável, pode ser explicada também pela diferença da área interfacial total dos sistemas. Tomando como base as distribuições de tamanho de gotículas desses sistemas, supõe-se que o volume maior de fase oleosa da nanoemulsão de formulação 6 (20% v/v) resultou em um sistema com maior quantidade de gotículas e, portanto, uma área interfacial total maior, o que sugere que o número de tensoativos referente a concentração de 12% não tenha sido suficiente para estabilizar as gotículas formadas.

Os sistemas 7 e 8 (Figura 4 (a) e (b)) apresentaram faixas de distribuição de tamanho de gotículas obtidas inicialmente de 79 – 342 nm e 28 – 106 nm, respectivamente. A nanoemulsão obtida a partir do sistema 9, apresentou distribuição de tamanho bimodal, uma na faixa de 28,21 – 141,80 nm e outra na faixa de 2305 – 6439 nm. A nanoemulsão com um melhor perfil de estabilidade foi o sistema 8, apesar de apresentar um segundo pico de tamanho na ordem de micrômetros após 1 e 7 dias de preparo, que desapareceu na análise após 15 dias.

A nanoemulsão do sistema 7 (fase oleosa 10% v/v), apresentou alargamento e deslocamento da faixa de distribuição de tamanho de gotículas com o tempo. Na nanoemulsão obtida do sistema 9 (fase oleosa 20% v/v), ocorre um deslocamento da segunda faixa de distribuição para tamanhos menores, o que pode ser indício de reorganização do sistema tensoativo nas interfaces formadas.

Com base nos resultados obtidos foi observado um comportamento típico de estabilização de gotículas de nanoemulsão com o aumento da concentração de tensoativo, mantendo-se a concentração de fase oleosa constante em 10 e 15 %v, ou seja, analisando os sistemas (1,4 e 7) e (2, 5 e 8).

A literatura nos mostra que isso ocorre quando maiores concentrações de tensoativo permitem uma rápida difusão e adsorção na interface recentemente formada, estabilizando-a (ABISMAIL *et al.*, 1999; GHOSH *et al.*, 2013; KENTISH *et al.*, 2008; NOOR EL-DIN *et al.*, 2013; RAMISETTY, SHYAMSUNDER, 2011). Para as nanoemulsões produzidas com 20% v/v de fase oleosa, sistemas (3, 6 e 9) observa-se um potencial maior de desestabilização das gotículas, principalmente com maiores concentrações de fase tensoativa. Acredita-se que este comportamento seja resultado de micelas formadas unicamente por cada um dos tensoativos presentes no sistema. Além das micelas mistas, uma suposta formação de uma grande quantidade de micelas contendo somente tensoativos com menor de HLB, ou seja, de menor cadeia de óxido de etileno e com maior velocidade de difusão, e outras contendo somente tensoativos com maior HLB implicaria em uma possível desestabilização estérica com o tempo, promovida principalmente pelas micelas contendo somente um dos tensoativos (de menor HLB). Esse tipo de tensoativo apresenta uma menor quantidade de unidades de EO, que não promove barreira estérica suficiente para evitar a coalescência das gotículas.

Observando todas essas condições de composição das nanoemulsões produzidas com o aditivo B e o aditivo C foi possível perceber que a viabilidade desse tipo de sistema que poderá ser testado em relação a sua efetividade sobre os problemas operacionais de precipitação de asfaltenos e de formação de incrustações salinas. A nanoemulsão obtida com

12% v/v de tensoativos e 15%v/v de fase oleosa, formulação 5, por apresentar, ligeiramente, um menor tamanho de gotículas e, principalmente, por manter um melhor perfil de estabilidade, seria uma boa opção para ser testada.

## CONCLUSÃO

A viabilidade da produção de nanoemulsões contendo aditivos químicos usados na indústria de petróleo (inibidor de incrustação e estabilizador de asfaltenos) foi comprovada neste trabalho, encontrando-se uma formulação ótima de um sistemanoemulsionado com pequenos tamanhos de gotas, na faixa de 19 a 91 nme bom perfil de estabilidade, sem variação de tamanho de gotas no período estudado, 120 dias. Essa formulação foi aquela que apresentou 12% v/v de tensoativos e 15%v/v de fase oleosa, ou seja, os níveis médios estudados neste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- ABBAS, Shabbar; BASHARI, Mohanad; AKHTAR, Waseem; LI, Wei Wei; ZHANG, Xiaoming. Process optimization of ultrasound-assisted curcumin nanoemulsions stabilized by OSA-modified starch. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S.l.], v. 21, n. 4, p. 1265-1274, 2014.
- ABISMAIL, B.; CANSELIER, J. P.; WILHELM, A. M.; DELMAS, H.; GOURDON, C. Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S.l.], v. 6, n.1-2, p. 75-83, 1999.
- ALONSO, Thiago. Químicos: E&P pede insumos multifuncionais, mas formulação exige esforços. Disponível em:<http://www.petroleoenergia.com.br/petroleo/5652/quimicos-ep-pede-insumos-multifuncionais-mas-formulacao-exige-esforcos/>. Acesso em: 09 jun. 2015.
- AMERICAS, I. C. I. **The HLB System: A Time-saving Guide to Emulsifier Selection**. ICI Americas, Incorporated, 1984.
- AMRO, Mohammed. M. Effect of scale and corrosion inhibitors on well productivity in reservoirs containing asphaltenes. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.l.], v. 46, n. 4, p. 243-252, 2005.
- CALDERÓ, Gabriela; GARCÍA-CELMA, Maria José; SOLANS, Conxita. Formation of polymeric nano-emulsions by a low-energy method and their use for nanoparticle preparation. **Journal of colloid and interface science**, [S.l.], v. 353, n. 2, p. 406-411, 2011.

CANSELIER, J. P.; DELMAS, H.; WILHELM, A.M.; ABISMAIL, B. Ultrasound Emulsification – An Overview. **Journal of Dispersion Science and Technology**, [S.I.], p.34-41, n. 1-3, 2012.

CAPEK, Ignac. Degradation of kinetically-stable o/w emulsions. **Advances in colloid and interface science**, [S.I.], v. 107, n. 2-3, p. 125-155, 2004.

DAMASCENO, B. P. G. L.; SILVA, J. A.; OLIVEIRA, E. E.; SILVEIRA, W.; ARAÚJO, I. B.; OLIVEIRA, A. G. D.; EGITO, E. Microemulsão: um promissor carreador para moléculas insolúveis. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, [S.I.], v. 32, n. 1, p. 9-18, 2011.

DEL GAUDIO, Lucilla; BORTOLO, Rossella; LOCKHART, Thomas Paul. Nanoemulsions: a new vehicle for chemical additive delivery. In: **International Symposium on Oilfield Chemistry**. Society of Petroleum Engineers, 2007.

DEL GAUDIO, Lucilla; LOCKHART, Thomas Paul; BELLONI, Alessandra; BORTOLO, Rossella; TASSINARI, Roberto. **Process for the preparation of water-in-oil and oil-in-water nanoemulsions**. U.S. Patent n. 8.431.620, 30 abr. 2013.

FRAGA, Assis K.; SOUZA, Luiz F.I.; MAGALHÃES, Jeniffer Rayane; MANSUR, Claudia R. E. Development and evaluation of oil in water nanoemulsions based on polyether silicone as demulsifier and antifoam agents for petroleum. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 1, n. 20, 2014.

GHOSH, Vijayalakshmi; MUKHERJEE, Amitava; CHANDRASEKARAN, Natarajan. Ultrasonic emulsification of food-grade nanoemulsion formulation and evaluation of its bactericidal activity. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S.I.], v. 20, n. 1, p. 338-344, 2013.

GONZALEZ, Marianna Rondon; PASSADE-BOUPAT, Nicolas; BASCOUL, Paul; BARAKA-LOKMANE, Salima; HURTEVENT, Christian. Selection of Anti-scale and Anti-corrosion Products: How to Avoid Interactions? In: **SPE International Conference on Oilfield Scale**. Society of Petroleum Engineers, 2012.

GRAHAM, G. M.; FRIGO, D. M.; MCCRACKEN, I. R.; GRAHAM, G. C.; DAVIDSON, W. J.; KAPUSTA, S.; SHONE, P. The Influence of Corrosion Inhibitor/Scale Inhibitor Interference on the Selection of Chemical Treatments Under Harsh (HP/HT/HS) Reservoir Conditions. In: **International Symposium on Oilfield Scale**. Society of Petroleum Engineers, 2001.

HASHMI, Sara Mariam; FIROOZABADI, Abbas. Asphaltene Deposition in Metal Pipes: Efficient Inhibition and Removal by Different Surfactants. In: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 2013.

HERNÁNDEZ-ALTAMIRANO, Raul; MENA-CERVANTES, Violeta Y.; CHÁVEZ-MIYAUCHI, Tomas Eduardo; NIETO-ÁLVAREZ, David Aarón; DOMÍNGUEZ-AGUILAR, Marco A.; ZAMUDIO-RIVERA, Luis S.; BARBA, Victor; FERNÁNDEZ-PERRINO, Francisco José; PÉREZ-MIRANDA, Sandra; BELTRÁN, Hiram I. New bis-di-organotin compounds derived from amino acid-imine-hexadentate ligands. Multifunctional evaluation as corrosion inhibitors, antibacterials and asphaltene dispersants/inhibitors. **Polyhedron**, [S.I.], v. 52, p. 301-307, 2013.

KENTISH, S.; Wooster, T.J.; ASHOKKUMAR, M.; BALACHANDRAN, S.; MAWSON, R.; SIMONS, L. The use of ultrasonics for nanoemulsion preparation. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, [S.I.], v.9, n. 2, p.170-175, 2008.

KOURNIATIS, Loretta R.; SPINELLI, Luciana S.; PIOMBINI, Caroline R., MANSUR, Cláudia R. E. Formation of orange oil-in-water nanoemulsions using nonionic surfactant mixtures by high pressure homogenizer. **Colloid Journal**, v. 72, n. 3, p. 396-402, 2010.

LI, Po-Hsien; CHIANG, Been-Huang. Process optimization and stability of D-limonene-in-water nanoemulsions prepared by ultrasonic emulsification using response surface methodology. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S.I.], v. 19, n. 1, p. 192-197, 2012.

LIN, Cherng-Yuan; CHEN, Li-Wei. Emulsification characteristics of three- and two-phase emulsions prepared by the ultrasonic emulsification method. **Fuel Processing Technology**, [S.I.], v. 87, n. 4, p. 309-317, 2006.

LU, Wen-Chien; CHIANG, Been-Huang; HUANG, Da-Wei; LI, Po-Hsien. Skin permeation of D-limonene-based nanoemulsions as a transdermal carrier prepared by ultrasonic emulsification. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S.I.], v. 21, n. 2, p.826-832, 2014.

LUO, Mingliang; SUN, Houtai; JIA, Zilong; WEN, Qingzhi; LIAO, Lejun. Preparation and Performance of Environment-friendly Nanoemulsion with Antiscaling. In: **SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 2012.

MASON, T. G.; WILKING, J. N.; MELESON, K.; CHANG, C. B.; GRAVES, S. M. Nanoemulsions: formation, structure, and physical properties. **Journal of Physics: Condensed Matter**, [S.I.], v. 18, n. 41, p. 635-666, 2006.

MCCLEMENTS, David Julian. Edible nanoemulsions: fabrication, properties, and functional performance. **Soft Matter**, [S.I.], v. 7, p. 2297-2316, 2011.

NOOR EL-DIN, M. R.; EL-HAMOULY, S. H.; MOHAMED, H. M.; MISHRIF, M. R.; RAGAB, A. M. Water-in-diesel fuel nanoemulsions: Preparation, stability and physical properties. **Egyptian Journal of Petroleum**, [S.I.], v. 22, n. 4, p. 517-530, 2013.

OLIVEIRA, Priscila F.; SPINELLI, Luciana S.; MANSUR, Claudia R. E. The application of nanoemulsions with different orange oil concentrations to remediate crude oil-contaminated soil. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, [S.I.], v. 12, n. 5, p. 4081-4087, 2012.

PALERMO, L. C. M.; SOUZA JR, N. F.; LOUZADA, H. F.; BEZERRA, M. C. M.; FERREIRA, L. S.; LUCAS, E. F. Development of multifunctional formulations for inhibition of waxes and asphaltenes deposition. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, [S.I.], v. 7, n.4, 2014.

RAMISETTY, Kiran A.; SHYAMSUNDER, R. Effect of ultrasonication on stability of oil in water emulsion. **International Journal of Drug Delivery**, [S.I.], v.3, n.1, p. 133-142, 2011.

REIS, Marcelo I.; SILVA, Fernando de C. da; ROMEIRO, Gilberto A.; ROCHA, Anderson A.; FERREIRA, Vitor F. Deposição mineral em superfícies: problemas e oportunidades na indústria do petróleo. **Revista Virtual de Química**, [S.I.], v. 3, n. 1, p. 2-13, 2011.

SPINELLI, Luciana S.; AQUINO, Aline S.; PIRES, Renata V.; BARBOZA, Elaine M.; LOUVISSE, Ana Maria T.; LUCAS, Elizabete F. Influence of polymer bases on the synergistic effects obtained from mixtures of additives in the petroleum industry: performance and residue formation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 58, n. 1-2, p. 111-118, 2007.

SOLANS, C.; IZQUIERDO, P.; NOLLA, J.; AZEMAR, N.; GARCIA-CELMA, M. Nano-emulsions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, [S.I.], v. 10, n. 3-4, p. 102-110, 2005.

SUGUMAR, Sugumar; GHOSH, Vijayalakshmi; NIRMALA, M. Joyce; MUKHERJEE, Amitava; CHANDRASEKARAN, Natarajan. Ultrasonic emulsification of eucalyptus oil nanoemulsion: antibacterial activity against *Staphylococcus aureus* and wound healing activity in Wistar rats. **Ultrasonics Sonochemistry**, [S.I.], v.21, n. 3, p. 1044-1049, 2014.

TADROS, Tharwat; IZQUIERDO, P.; ESQUENA, J.; Solans, C. Formation and stability of nano-emulsions. **Advances in colloid and interface science**, [S.I.], v. 108-109, p. 303-318, 2004.

