

## Artigo

## Preparação e Caracterização de Emulsões Ternárias Qitosana/SDS/Hexano

Regattieri, A. B.; de Sena, G. L.; da Silva Filho, E. A.\*

Rev. Virtual Quim., 2016, 8 (3), 622-633. Data de publicação na Web: 29 de janeiro de 2016

<http://rvq.sbq.org.br>

### Preparation and Characterization of Ternary Emulsion Chitosan/SDS/Hexane

**Abstract:** Emulsions systems are used in various types of industrial applications, including different areas of interest like food technology, personal products, paints, agrochemicals, pharmaceuticals, etc. This work focuses on a study of emulsions defined by a ternary system of Chitosan / SDS / Hexane which experimental techniques like tensiometry, turbidity and flow time were essential to the preparation and characterization of this system. It is to develop a methodology to prepare emulsions containing paraffinic compounds, more biopolymer chitosan and the anionic surfactant Sodium Dodecylsulfate (SDS) which changes the load condition using intermolecular interactions such as dipole-dipole and other like hydrophobic and van der Waals forces. A higher amount of chitosan in the system (85% (V / V)) is responsible for increasing the value of the surface tension (up to 39 mN/m). High amounts of SDS (70% (V / V)) increase turbidity values of the emulsions (with a maximum value of 110.8 NTU). The largest values of flow time (27 seconds) were observed in emulsions in which the concentration of chitosan, hexane and SDS are in closest values in the composition of the emulsion.

**Keywords:** Chitosan; Emulsion; Surfactants; Environment.

### Resumo

Emulsões são sistemas utilizados em diversos tipos de aplicações industriais, incluindo diferentes áreas de interesse, como tecnologia de alimentos, produtos de uso pessoal, tintas, agroquímicos, farmacêuticos, etc. Este trabalho tem como foco de estudo emulsões definidas pelo sistema ternário Qitosana/SDS/Hexano em que as técnicas experimentais de tensiometria, turbidimetria e tempo de escoamento foram fundamentais para a preparação e caracterização desse sistema. Trata-se em desenvolver uma metodologia de preparar emulsões com compostos parafínicos, mais o biopolímero quitosana e o tensoativo aniônico dodecilsulfato de sódio (SDS) que modifica a condição de carga através de interações intermoleculares como dipolo-dipolo e outros tipos, como hidrofóbicas e de van der Waals. Uma maior quantidade (85%(V/V)) de quitosana no sistema é responsável pelo aumento do valor da tensão superficial (chegando a 39,62 mN/m). Altas quantidades de SDS (70% (V/V)) aumentam os valores de turbidez (com valor máximo igual a 110,8 NTU) das emulsões. Os maiores valores de tempo de escoamento (27 segundos) foram observados nas emulsões em que as concentrações de Quitosana, SDS e Hexano estão em valores mais próximos na composição da emulsão.

**Palavras-chave:** Quitosana; Emulsões; Tensoativos; Meio ambiente.

\* Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Química, Av. Fernando Ferrari, 514, CEP 29075-010, Vitória-ES, Brasil.

✉ [eloisily@gmail.com](mailto:eloisily@gmail.com)

DOI: [10.5935/1984-6835.20160047](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20160047)

## Preparação e Caracterização de Emulsões Ternárias Quitosana/SDS/Hexano

**Adriana B. Regattieri, Geovane L. de Sena, Eloi A. da Silva Filho\***

Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Química, Av. Fernando Ferrari, 514,  
CEP 29075-010, Vitória-ES, Brasil.

\* [eloisilv@gmail.com](mailto:eloisilv@gmail.com)

*Recebido em 23 de março de 2015. Aceito para publicação em 27 de janeiro de 2016*

1. Introdução
2. Parte Experimental
3. Resultados e Discussão
4. Conclusões

### 1. Introdução

Emulsões são definidas como sistemas dispersos de dois ou mais líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, sendo que as gotas da fase dispersa têm diâmetros que variam entre 0,1 e 100  $\mu\text{m}$  aproximadamente. A maioria das emulsões é composta por uma fase aquosa e uma fase

oleosa. Quando o óleo é a fase dispersa e a água a fase contínua, a emulsão é dita óleo em água (O/A); e quando o meio disperso é a água e a fase oleosa é a fase contínua a emulsão é dita água em óleo (A/O). Múltiplas emulsões, como, por exemplo, água em óleo em água (A/O/A) consistem em gotículas de água suspensas em gotas maiores de óleo que por sua vez estão suspensas na fase aquosa,<sup>1,2</sup> ilustrado na Figura 1.

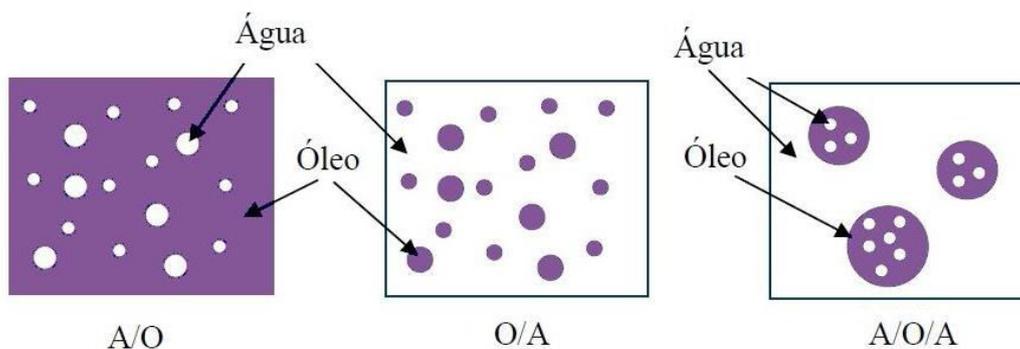


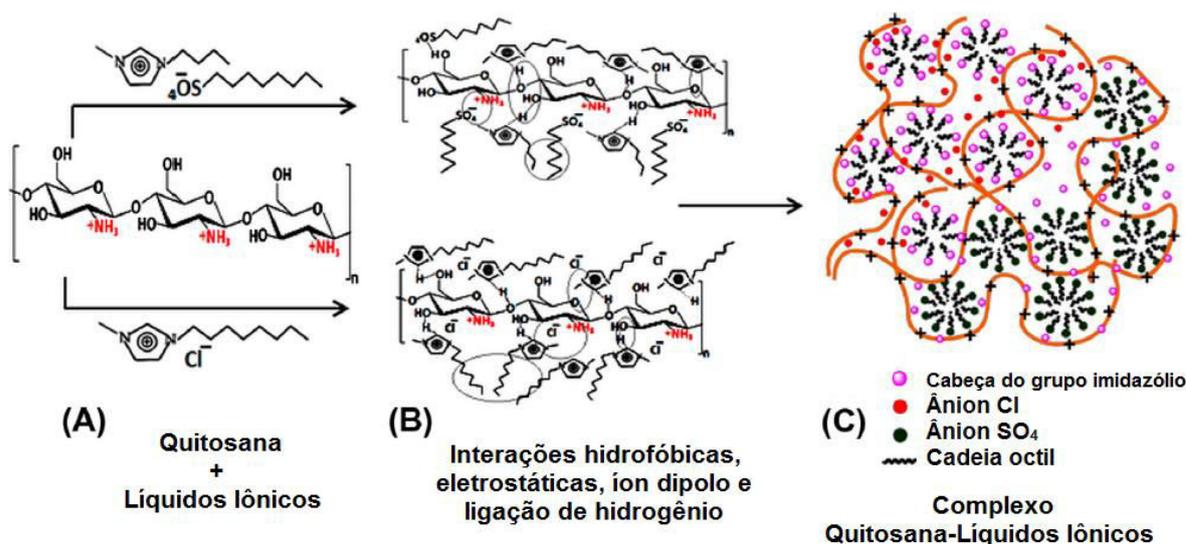
Figura 1. Diferentes tipos de emulsões<sup>3</sup>

As emulsões podem ser classificadas pelo tamanho das partículas da fase dispersa: macroemulsões (superior a 400 nm), nano ou miniemulsões (entre 400 e 100 nm), microemulsões (menor que 100 nm).<sup>4</sup>

As emulsões nunca estão em um equilíbrio termodinâmico e sua estabilidade depende da cinética dos componentes envolvidos no sistema. A produção de uma emulsão requer a adição de energia mecânica fornecida por uma agitação da mistura emulsificante, bem como pelo uso de tensoativos ou moléculas anfifílicas que ajudam a reduzir a energia na área da interface, de modo cinético que, à medida que a concentração do tensoativo aumenta, a tensão superficial diminui com tempo.<sup>5</sup>

Estudos realizados por Bharmoria e

colaboradores em 2013 descrevem a complexação da Quitosana com surfactantes como líquidos iônicos, utilizando diferentes técnicas experimentais: tensiometria, condutimetria, turbidimetria, espalhamento dinâmico de luz (DLS), potencial zeta, microscopia de força atômica, microscópio eletrônico de varredura e microscopia de fluorescência. Este pesquisador analisou como as interações intermoleculares ocorrem no sistema Quitosana/tensoativo em quantidades acima e abaixo da Concentração Micelar Crítica (CMC) e observou que a estrutura molecular da quitosana contrai-se abaixo da CMC e expande-se acima da CMC (Figura 2), confirmando as interações moleculares envolvidas no sistema.<sup>6</sup>



**Figura 2.** Esquema da interação dos íons com a cadeia de Quitosana via diferentes interações que formam os complexos Quitosana-Líquidos Iônicos<sup>6</sup>

Por outro lado, o biopolímero Quitosana, obtido do exoesqueleto de crustáceos, como o camarão, é o segundo mais abundante encontrado na natureza, sendo apenas precedido pela celulose, que é produzido a partir da fotossíntese dos vegetais.<sup>5,7</sup> A Quitosana é um dos derivados da Quitina, polissacarídeo com grupos acetamida, e quando estes grupos são desacetilados a Quitina é transformada em Quitosana (Figura 3). Este biopolímero pode ser total ou

parcialmente desacetilado, constituído então de grupos D-glicosamina (GlcN) e N-acetil-D-Glicosamina (GlcNAC) resultando em um copolímero de  $\beta$ -(1,4)-D-glicosamina e  $\beta$ -(1,4)-N-acetil-D-glicosamina.<sup>8,9</sup> A Quitosana carrega os grupos amino e hidroxila livres ao longo de sua cadeia polimérica. O valor de pH de grupo amino livre é em torno de 6,5 e, devido a isto, a solubilidade da Quitosana é dependente do pH: a  $\text{pH} > 6,5$  as soluções de quitosana exibem separação de fases,

enquanto que para um pH <6,5 é solúvel e possui uma carga positiva, devido à presença de grupos amino protonados.<sup>10</sup> A Quitosana e a quitina têm aplicações versáteis em engenharia de tecidos, cicatrização de feridas, como transportadores de fármacos.

Elas oferecem a vantagem de ser facilmente transformadas em membranas, géis, nanofibras, grânulos de micropartículas, nanopartículas e formas semelhantes a esponjas (Figura 4).<sup>11</sup>

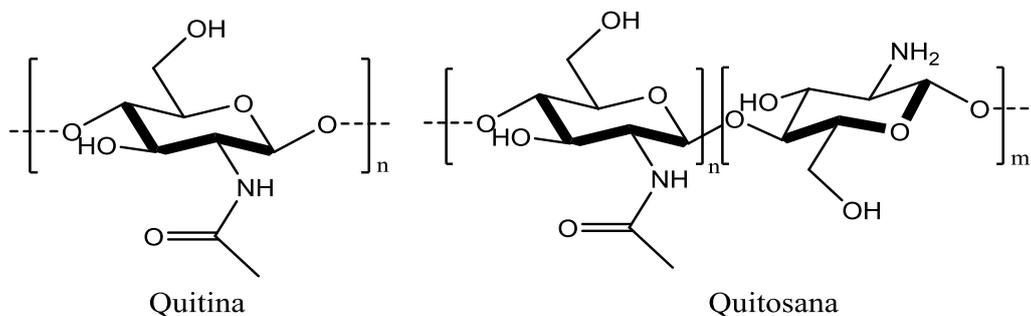


Figura 3. Estrutura molecular de Quitina e Quitosana

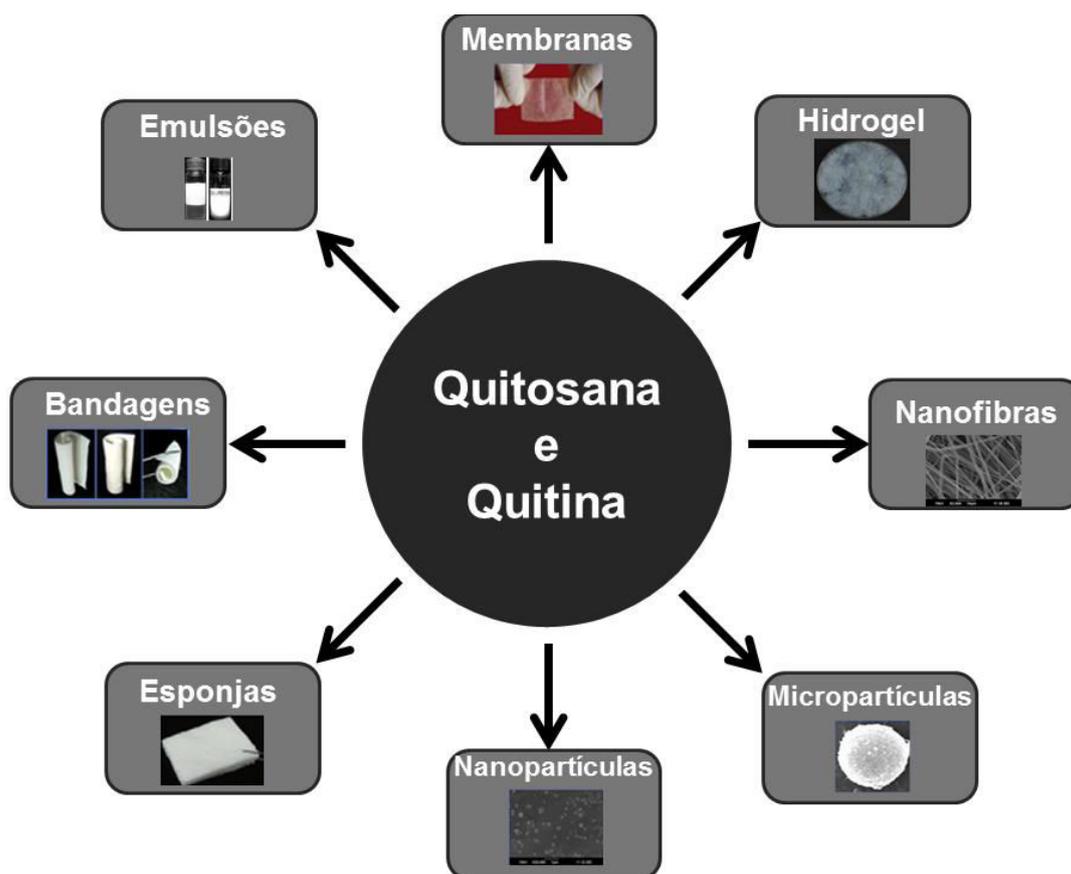


Figura 4. Representação esquemática das possibilidades de aplicações de Quitosana e Quitina em diferentes formas<sup>11</sup>

Surfactantes ou tensoativos são moléculas anfifílicas, que se associam espontaneamente em solução aquosa, a partir de uma determinada concentração.<sup>12</sup> Possuem em sua estrutura molecular um grupo polar (parte hidrofílica) e um apolar (parte hidrofóbica).<sup>13</sup> Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a estrutura molecular da parte polar em: catiônico, aniônico, neutro e anfótero.<sup>14</sup> A Tabela 1 a seguir mostra os tipos de tensoativos. O comportamento da fase de solução de tensoativos é controlado pelo balanço de interações mútuas entre os grupos da parte

polar e da apolar do tensoativo, e a força relativa das interações entre estas partes e o solvente.<sup>13</sup> Os tensoativos aniônicos são referidos como forte afinidade com os polímeros solúveis em água, em comparação com os catiônicos, e esta afinidade é explicada com base em interações eletrostáticas, bem como não-eletrostáticas entre tensoativo e polímero.<sup>15</sup> Tais interações atrativas podem ser classificadas de acordo com sua natureza física como fracas (por exemplo, forças hidrofóbicas) ou fortes (por exemplo, as interações de Coulomb).<sup>16</sup>

**Tabela 1.** Tipos de tensoativos de uso comum<sup>17</sup>

TIPO	TENSOATIVO	FÓRMULA
CATIÔNICOS	Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
	Brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
ANIÔNICOS	Dodecil sulfato sódico (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$
	Dihexadecil fosfato (DHF)	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{O}]_2\text{PO}_2^-$
NEUTROS	Polioxietileno (9-10)	$\text{CH}^3-(\text{CH}^2)^7-(\text{C}^6\text{H}^4)$
	p-tercotil fenol (Triton X-100)	-O- $(\text{CH}^2-\text{CH}^2-\text{O})^8-\text{H}$
	Polioxietileno (23)	
	dodecanol (brij 35)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$
ANFÓTEROS	3-(dodecildimetil amônio) propano 1-sulfato (SB-12)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3^-$
	4-(dodecildimetil amônio) butirato (DAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{COO}$

Já os hidrocarbonetos saturados, também chamados de alcanos ou parafinas são aqueles em que os átomos de carbono e hidrogênio estão ligados apenas por ligações simples.<sup>18</sup> Em geral, os hidrocarbonetos representam cerca de 90% dos óleos crus e dependendo da sua densidade os óleos são classificados pelo American Petroleum Institute (API).<sup>19</sup> A densidade °API varia de

8,5, para óleos crus muito pesados, a 44, para óleos crus leves,<sup>20</sup> quanto maior o valor, melhor e mais leve é o petróleo.

Nesta pesquisa a ideia desenvolvida por Bharmoria e colaboradores, 2013 serviu de base para aplicação do entendimento das interações envolvidas no sistema ternário tensoativo / quitosana / hexano, utilizando compostos parafínicos emulsificados por

quitosana em presença de tensoativos para análise de diferentes composições para esses três componentes, tendo como principais técnicas de análise: tensiometria, turbidimetria e medidas de tempo de escoamento da emulsão.

## 2. Parte Experimental

A solução de SDS (*Vetec*) foi preparada na concentração de  $2,0 \times 10^{-2}$  mol/L, já a solução de quitosana foi preparada com a dissolução de, aproximadamente, 700 mg de quitosana

(LabFQ) em 190 mL de ácido acético (*ProQuímica*) 0,2 mol/L.

A metodologia de preparação das emulsões foi realizada utilizando diferentes composições de misturas dos componentes SDS/quitosana/hexano, como pode ser observado na Tabela 2, em que cada emulsão foi preparada três vezes, com volumes de 50 e 100 mL, agitados durante 7 minutos a 9000 rpm no equipamento *IKA Ultra Turrax T25*. Uma emulsão de 50 mL foi armazenada para acompanhamento em relação ao tempo. A outra de 50 mL e a de 100 mL foram utilizadas para as técnicas de caracterização.

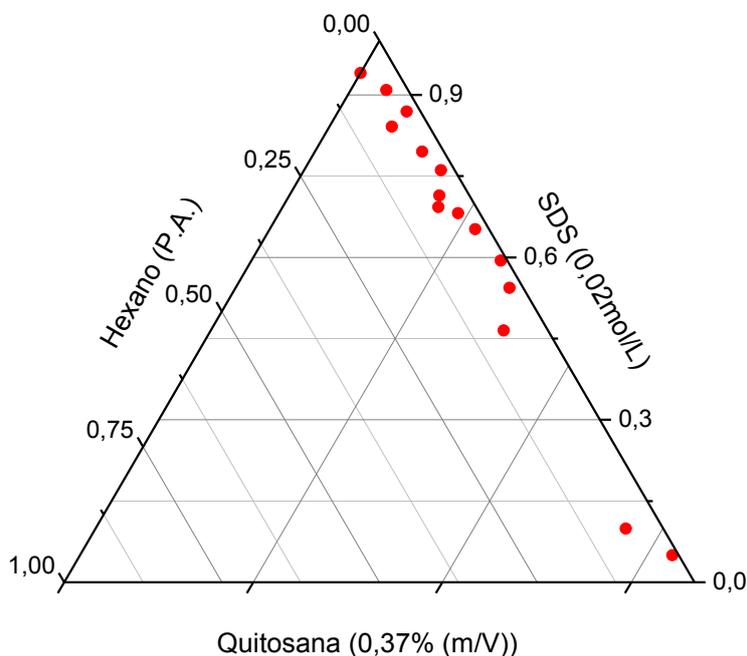
**Tabela 2.** Composição das emulsões preparadas, %(V/V)

Emulsão	Quitosana	SDS	Hexano
1	10	85	5
2	10	80	10
3	15	70	15
4	20	60	20
5	25	60	15
6	20	70	10
7	25	70	5
8	30	60	10
9	40	50	10
10	85	10	5
11	33	33	33
12	5	80	15
13	0	95	5
14	95	5	0
15	40	60	0

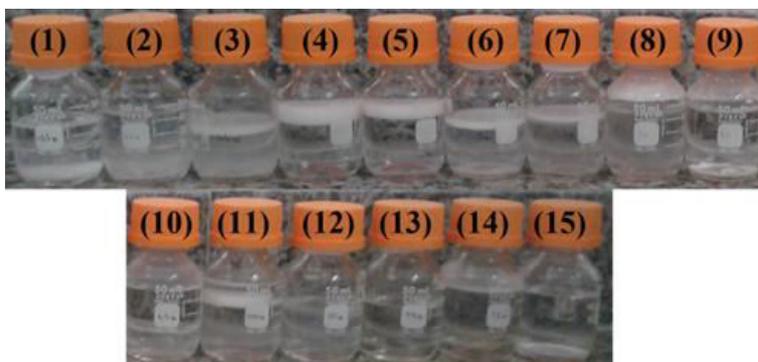
Os dados no diagrama ternário (Figura 5, a seguir) mostram que a adição de um grande volume de solução de SDS para um volume menor dos outros componentes do sistema mantém a estabilidade termodinâmica num período de tempo, cada emulsão identificada em vermelho compreende a área do diagrama em estudo para o sistema

ternário.<sup>21</sup>

As emulsões preparadas utilizando diferentes composições de misturas dos componentes SDS/quitosana/hexano, observadas na Tabela 2, estão mostradas a seguir na Figura 6. Foi mantido o meio ácido, pH = 4, em todos os processos.



**Figura 5.** Diagrama ternário para as composições (fração molar em função do volume) das emulsões estudadas



**Figura 6.** Emulsões SDS/quitosana/hexano preparadas

A estabilidade das emulsões foi estudada usando o “bottle test”, observação da separação de fases com o tempo. As emulsões preparadas foram transferidas para frascos de vidro graduados, selados com uma tampa de plástico e armazenadas em temperatura ambiente. A separação de fase da emulsão foi monitorizada visualmente, a intervalos de tempo regulares.<sup>22,23</sup>

As emulsões foram caracterizadas por medidas de tempo de escoamento, feitas logo após a preparação (Copo Ford *Quimis Q-280*). Posteriormente, com 48 horas de repouso e separação de fases, retiraram-se alíquotas de 20 mL da fase inferior de cada emulsão e foram realizadas medidas de tensão superficial (Tensiômetro *Lauda modelo TD3*), pelo método do anel *Dü Nouy*,

e turbidez (Turbidímetro Portátil *Orbeco-Hellige* modelo 966). Todos os equipamentos utilizados neste trabalho foram disponibilizados pelo Laboratório de Polímeros (LabPol), situados no Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP) do Departamento de Química da UFES.

### 3. Resultados e Discussão

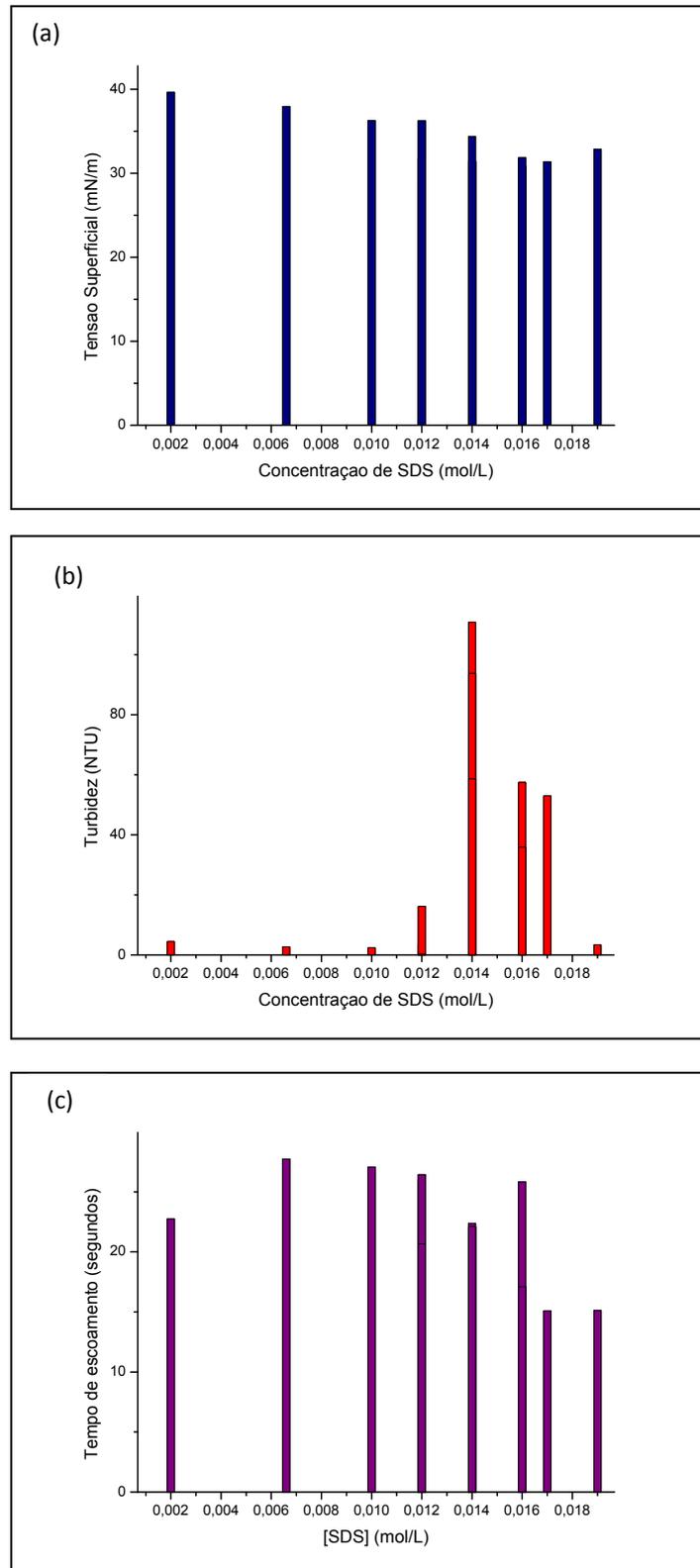
Os valores medidos para caracterizar as emulsões estão apresentados a seguir, Tabela 3 e Figura 7. As emulsões de 100 mL apresentaram maior formação de bolhas durante o processo de emulsificação do que as de 50 mL, isso pelo fato da volatilidade do

hexano fazer com que, em maiores quantidades, como no caso das emulsões de 100 mL, mais bolhas de ar sejam englobadas ao sistema.

A solução de quitosana 0,37 % (m/V) apresentou o valor de 57 mN/m e hexano, o valor de 18 mN/m de tensão superficial. Pode-se observar que a quitosana é responsável pelo aumento da tensão superficial e o hexano por um pequeno abaixamento, Tabela 3. Isso sugere que as emulsões não foram efetivas, pois os valores observados se aproximam dos valores de quitosana e hexano medidos individualmente. Emulsões com altas concentrações de SDS apresentaram valores constantes de tensão superficial, Figura 7(a), predomina uma estrutura mais organizada.

**Tabela 3.** Dados das emulsões analisadas

Emulsão	Quitosana	SDS	Hexano	Tensão Superficial ( $\pm 0,02$ mN/m)	Turbidez ( $\pm 0,1$ NTU)	Tempo de escoamento ( $\pm 0,01$ segundo)
1	10	85	5	31,35 $\pm$ 0,63	53,0 $\pm$ 5,3	15,08 $\pm$ 0,15
2	10	80	10	30,84 $\pm$ 0,62	57,5 $\pm$ 5,8	25,83 $\pm$ 0,26
3	15	70	15	31,35 $\pm$ 0,63	110,8 $\pm$ 11,1	22,36 $\pm$ 0,22
4	20	60	20	18,86 $\pm$ 0,38	3,4 $\pm$ 0,3	25,92 $\pm$ 0,26
5	25	60	15	28,88 $\pm$ 0,58	1,8 $\pm$ 0,2	26,03 $\pm$ 0,26
6	20	70	10	31,45 $\pm$ 0,63	93,8 $\pm$ 9,4	22,07 $\pm$ 0,22
7	25	70	5	34,36 $\pm$ 0,69	58,7 $\pm$ 5,9	22,12 $\pm$ 0,22
8	30	60	10	31,73 $\pm$ 0,63	16,2 $\pm$ 1,6	26,44 $\pm$ 0,26
9	40	50	10	36,26 $\pm$ 0,73	2,4 $\pm$ 0,2	27,05 $\pm$ 0,27
10	85	10	5	39,62 $\pm$ 0,79	4,5 $\pm$ 0,5	22,74 $\pm$ 0,23
11	33	33	33	37,95 $\pm$ 0,76	2,7 $\pm$ 0,3	27,73 $\pm$ 0,28
12	5	80	15	31,86 $\pm$ 0,64	35,9 $\pm$ 3,6	17,10 $\pm$ 0,17
13	0	95	5	32,83 $\pm$ 0,66	3,4 $\pm$ 0,3	15,12 $\pm$ 0,15
14	95	5	0	37,38 $\pm$ 0,75	5,3 $\pm$ 0,5	25,12 $\pm$ 0,25
15	40	60	0	36,23 $\pm$ 0,72	0,3 $\pm$ 0,1	20,67 $\pm$ 0,22



**Figura 7.** (a) Tensão superficial das emulsões em função da concentração de SDS; (b) Turbidez das emulsões em função da concentração de SDS; (c) Tempo de escoamento das emulsões em função da concentração de SDS

Thongngam e McClements, em 2004, estudaram as interações entre quitosana e SDS. Constataram que maior turbidez em soluções de quitosana com adição progressiva de SDS, devido à formação de um complexo insolúvel entre essas duas substâncias. Este complexo pode ser estabilizado por interações eletrostáticas, íon-dipolo e interações hidrofóbicas e pode ser formado mesmo quando a concentração de tensoativo é abaixo da concentração micelar crítica (CMC).<sup>24</sup>

Em concentração relativamente baixa de tensoativo (14 mM SDS), houve um aumento aproximadamente linear no valor da turbidez das emulsões de quitosana/SDS/hexano com o aumento da concentração de SDS, diminuição da concentração de quitosana e aumento da concentração de hexano (Figura 7(b)), a turbidez atingiu um valor máximo quando, provavelmente, ocorreu a saturação da quitosana com SDS. Na mesma concentração de tensoativo, a turbidez das emulsões era consideravelmente mais baixa na presença de ainda menores quantidades de SDS (< 12 mM DS). Quando a concentração de SDS era de 16 mM, o valor da turbidez aumenta com o aumento da concentração de hexano e diminuição da concentração de quitosana nas emulsões. Isso sugeriu que, tanto a concentração de agregados insolúveis de quitosana-SDS formados quanto o tamanho dos agregados, foram alterados em presença de hexano. Tais resultados mostram que a interação de SDS-quitosana foi mais forte na emulsão de seguinte composição: 15% (v/v) de quitosana, 70% (v/v) de SDS, e 15% (v/v) de hexano, as diferenças de turbidez são devidas principalmente a alterações no tamanho dos complexos SDS-quitosana e na presença do hexano.

As emulsões (1), (2), (3) e (4) estão em ordem crescente de quitosana e hexano, em altas concentrações de SDS. Os maiores valores de turbidez são registrados nas emulsões com concentrações de SDS acima de 70% e atinge o seu valor máximo registrado nesta pesquisa em quantidades

significativas de quitosana e hexano na emulsão.

As emulsões (3), (6), (7), (2) e (1) estão em ordem decrescente em relação ao valor da turbidez. Confirma-se, mais uma vez, que as emulsões mais turvas quando a concentração de SDS é 70% da composição do sistema e a turvação aumenta conforme há aumento da quantidade de hexano no sistema.

As emulsões (5), (6) e (7) fornecem informações sobre a espuma da cada emulsão, observa-se que à medida que a quantidade de hexano aumenta, mais espuma é formada. Desta forma, podemos dizer que o hexano seria responsável pela espuma da emulsão.

Os maiores tempos de escoamento foram observados nas emulsões em que as concentrações das três substâncias na emulsão estão em valores mais próximos, isso devido a mais interações intermoleculares ocorrerem em maiores concentrações das moléculas presentes no meio, Figura 7(c).

## 4. Conclusões

---

Com os dados obtidos e analisados podemos verificar a capacidade emulsificante do tensoativo SDS, evidenciada pelas interações entre estes componentes do sistema que contribuem na obtenção de emulsões mais estáveis. Em razão da volatilidade do hexano, englobando partículas de ar ao sistema, foi observado que a espuma na emulsão, após repouso, mostrou que, quanto maior a quantidade de hexano, mais espuma tal emulsão apresenta. Os maiores tempos de escoamento (cerca de 25 segundos) foram observados nas emulsões em que as concentrações dos três componentes na emulsão estavam em faixas de concentrações mais próximas, o que pode significar que há maior interação na mistura dos componentes. O maior valor para a tensão superficial (39,62 mN/m) foi medido para a emulsão em que a solução 0,37

%(m/V) do biopolímero quitosana estava em 85 %(V/V) na emulsão. O complexo insolúvel de SDS com quitosana foi demonstrado a partir dos altos valores de turbidez (> 50 NTU) obtidos nas emulsões com maiores concentrações de SDS e quitosana.

### Referências Bibliográficas

<sup>1</sup> Shaw, D. J.; *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 5a. ed, Butterworth-Heinemann: Oxford, 1991.

<sup>2</sup> Karcher V.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2008. [Link]

<sup>3</sup> Dos Santos, F. R. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Fernando Pessoa, Portugal, 2011.

<sup>4</sup> Sítio do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. <<http://chipre.iqm.unicamp.br/~wloh/cursos/qp234/emul-esp.pdf>>. Acesso em: 22 setembro 2014.

<sup>5</sup> Payet, L.; Terentjev, E. M., Emulsification and Stabilization Mechanisms of O/W Emulsions in the Presence of Chitosan. *Langmuir* **2008**, *24*, 12247. [CrossRef] [PubMed]

<sup>6</sup> Bharmoria, P.; Singh, T.; Kumar, A. Complexation of chitosan with surfactant like ionic liquids: Molecular interactions and preparation of chitosan nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, *407*, 361. [CrossRef] [PubMed]

<sup>7</sup> Vakili, M; Rafatullah, M.; Salamatinia, B.; Abdullah, A. Z.; Ibrahim, M. H.; Tan, K. B.; Gholami, Z.; Amouzgar, P. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. *Carbohydrate Polymers* **2014**, *113*, 115. [CrossRef] [PubMed]

<sup>8</sup> Sanford, P. A.; Anthonsen, T.; Skjak-Braek, G.; *Chitin and chitosan: sources, chemistry,*

*biochemistry, physical properties and applications*, Elsevier: London, 1989.

<sup>9</sup> Dias, F. S.; Queiroz, D. C.; Nascimento, R. F.; Lima, M. B. Um sistema simples para preparação de microesferas de quitosana. *Química Nova* **2008**, *31*, 160. [CrossRef]

<sup>10</sup> Pepic, I.; Filipovic-Grcic, J.; Jalsenjak, I. Interactions in a nonionic surfactant and chitosan mixtures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, *327*, 95. [CrossRef]

<sup>11</sup> Anitha, A.; Sowmya, S.; Kumar, P. T. S.; Deepthi, S.; Chennazhi, K. P.; Ehrlich, H.; M. Tsurkan, M.; Jayakumara, R. Chitin and chitosan in selected biomedical applications. *Progress in Polymer Science* **2014**, *39*, 1644. [CrossRef]

<sup>12</sup> Rizzatti, I. M.; Zanette, D. R.; Mello, L. C. Determinação potenciométrica da concentração micelar crítica de surfactantes: uma nova aplicação metodológica no ensino de Química. *Química Nova* **2009**, *32*, 518. [CrossRef]

<sup>13</sup> Ullah, I.; Shah, A.; Badshah, A.; Shah, A.; Shah, N. A.; Tabor, R. Surface, aggregation properties and antimicrobial activity of four novel thiourea-based non-ionic surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2015**, *464*, 104. [CrossRef]

<sup>14</sup> Volpe, P. L. O.; Silva Filho, E. A. Calorimetric study of SDS micelle formation in water and in NaCl solution at 298 K. *Thermochimica Acta* **1995**, *257*, 59. [CrossRef]

<sup>15</sup> Banipal, T. S.; Kaur, H.; Banipal, P. K.; Sood, A. K. Effect of Head Groups, Temperature, and Polymer Concentration on Surfactant—Polymer Interactions. *Journal of Surfactants and Detergents* **2014**, *17*, 1181. [CrossRef]

<sup>16</sup> Pérez-Gramatges, A.; Matheus, C. R. V.; Lopes, G.; da Silva, J. C.; Nascimento, R. S. V. Surface and interfacial tension study of interactions between water-soluble cationic and hydrophobically modified chitosans and

- nonylphenol ethoxylate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, 418, 124. [CrossRef]
- <sup>17</sup> Maniasso, N. Ambientes Micelares em Química Analítica. *Química Nova* **2001**, 24, 87. [CrossRef]
- <sup>18</sup> Thomas, J. E.; *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, 2a ed., Interciência: Rio de Janeiro, 2004.
- <sup>19</sup> Corrêa, O. L. S.; *Petróleo: noções sobre exploração, perfuração, produção e microbiologia*, Interciência: Rio de Janeiro, 2003.
- <sup>20</sup> Fahim, M. A.; Al-Sahhaf, T. A.; Elkilani, A. S.; *Introdução ao Refino de Petróleo*, Elsevier, 2012.
- <sup>21</sup> Resende, K. X.; Corrêa, M. A.; de Oliveira, A. G.; Scarpa, M. V. Effect of cosurfactant on the supramolecular structure and physicochemical properties of non-ionic biocompatible microemulsions. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas* **2008**, 44, 35. [CrossRef]
- <sup>22</sup> Nesterenko, A.; Drelich, A.; Lu, H.; Clause, D.; Pezron, I. Influence of a mixed particle/surfactant emulsifier system on water-in-oil emulsion stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2014**, 457, 49. [CrossRef]
- <sup>23</sup> Schramm, L. L.; *Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications*, Wiley: Weinheim, 2005.
- <sup>24</sup> M. Thongngam, M.; McClements, D. J. Characterization of Interactions between Chitosan and an Anionic Surfactant. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2004**, 52, 987. [CrossRef]