

NANOEMULSIONES O/W DE ACEITE ESENCIAL DE NARANJA Y TWEEN 80

George Alvarado López^a, Esperanza Medina Lezama^b

RESUMEN

En la perspectiva de su aplicación para la remediación de suelos, se estudia la estabilidad física de nanoemulsiones O/W de aceite esencial de naranja, en función de las concentraciones del surfactante no iónico Tween 80 y del aceite esencial, identificándose el principal mecanismo de desestabilización. Para su preparación se empleó el método de la Temperatura de Inversión de Fase (PIT). Las concentraciones evaluadas fueron de 10 y 12 % p/p para el surfactante, y de 5 y 20 % p/p para el aceite esencial. El tamaño de partícula fue determinado mediante la técnica de dispersión dinámica de luz; y la estabilidad se midió registrando la variación del tamaño de gota en función del tiempo. Los resultados obtenidos mostraron que el sistema constituido de 20% de aceite esencial de naranja y 10 % de Tween 80 presentó la mejor estabilidad en relación con los otros sistemas; de igual manera se determinó que el mecanismo de desestabilización subyacente en las nanoemulsiones estudiadas, es la maduración de Ostwald. Asimismo, aplicando el sistema más estable a la remediación de arena contaminada con diésel, se logró una eficiencia de remoción promedio del 98 %.

Palabras clave: aceite esencial naranja, temperatura inversión fase, estabilidad de nanoemulsiones, remediación de suelos.

ORANGE ESSENTIAL OIL O/W NANOEMULSIONS WITH TWEEN 80

ABSTRACT

In the perspective of using it for soils remediation, the physical stability of orange essential oil O/W nanoemulsions was studied as a function of the orange oil and nonionic surfactant Tween 80 concentrations, identifying the main mechanism of destabilization. The emulsions were prepared according to the Phase Inversion Temperature (PIT) method. Surfactant concentrations varied from 10 to 12 wt% and the orange oil ones, from 5 to 20 wt%. The particle size was determined by dynamic light scattering and nanoemulsion stability was assessed, measuring the variation of droplet size as a function of time. The results showed that the highest stability was achieved when using 20 wt% of orange essential oil and 10

^a Escuela Profesional de Ingeniería Química, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Av. Independencia s/n, Arequipa, Perú, georgeal2512@gmail.com

^b Escuela Profesional de Ingeniería Química, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa

wt% of Tween 80. It was also determined that Ostwald ripening was the main destabilization mechanism for the tested nanoemulsions. Using the most stable system for the remediation of contaminated soils with diesel, the average removal efficiency was 98%.

Key words: orange oil, phase inversion temperature, nanoemulsion stability, soil remediation.

INTRODUCCIÓN

Las nanoemulsiones van cobrando cada vez más importancia debido a sus múltiples aplicaciones en áreas como la industria cosmética, alimentaria, en la remediación de suelos, agroquímicos, entre otros. Considerando el tamaño de partícula y su estabilidad termodinámica, una nanoemulsión ostenta diámetros de partícula de la fase dispersa por debajo de 200 nm y es termodinámicamente metaestable. Bajo el mismo criterio, se reconocen dos tipos adicionales de emulsiones, las cuales son: emulsiones convencionales (diámetro de partícula >200 nm), también metaestables, y las microemulsiones (diámetro de partícula <100 nm) que presentan un comportamiento termodinámicamente estable.¹

Reconocer a las nano y micro emulsiones suele ser confuso, pues poseen los mismos componentes (aceite, agua, surfactantes y cosurfactantes) y su estructura molecular es similar, por lo que conviene mencionar las diferencias más relevantes en relación con el presente estudio. En cuanto a las concentraciones de los componentes, McClements² señala un factor de diferenciación muy importante denominado “concentración de saturación” (Cs) del surfactante, entendida ésta como la máxima cantidad de aceite que se puede añadir a una determinada masa de surfactante, expresada en gramos de aceite solubilizado por gramo de surfactante, bajo condiciones ambientales específicas; dicha concentración está muy relacionada a la cantidad total de aceite y la de surfactante presente. De allí que obtener una micro o nanoemulsión dependerá de las cantidades relativas de aceite y surfactante presentes; las nanoemulsiones generalmente necesitan una baja concentración de surfactante para ser sintetizadas, lo cual constituye una importante ventaja económica.

Respecto a la estabilidad del sistema, el mismo autor explica que en una nanoemulsión la energía libre de la dispersión coloidal es mayor que la energía libre de las fases separadas, por lo que es termodinámicamente inestable; por el contrario, una microemulsión, posee una menor energía libre para la dispersión coloidal respecto a las fase separadas, por lo que es termodinámicamente estable. Teóricamente, esto implica que una microemulsión puede formarse espontáneamente una vez que se junten sus componentes, aceite, agua y surfactante, y debe permanecer estable indefinidamente manteniendo las condiciones iniciales; sin embargo en la práctica esto no ocurre porque existen barreras de energía cinética y/o tienen lugar procesos de transferencia de masa que interfieren el sistema generando inestabilidad.

De igual manera, Capek³ explica que la desestabilización de las emulsiones ocurre debido a la tendencia espontánea entre las fases dispersante y dispersa de minimizar su área interfacial; asimismo, el autor agrega que para que una emulsión sea estable electrostática

y estéricamente, se debe controlar la doble capa eléctrica y el grosor de la capa superficial de la gota de aceite, la cual está constituida por el surfactante no iónico. En otras palabras, la estabilidad de la emulsión depende de la razón entre el grosor de la capa de surfactante adsorbido en la superficie de la gota y el grosor de la doble capa eléctrica alrededor de la gota. La estabilidad cinética alcanzada por las nanoemulsiones es tan significativa que puede aproximarse a una estabilidad termodinámica, por lo que son muy apropiadas para aplicaciones en el transporte de principios activos.⁴

Souza *et al.*⁵ determinaron que la estabilidad y la distribución de tamaño de nanoemulsiones en base a aceite esencial de naranja y Ultrol L60 dependían generalmente de la concentración de aceite.

Debido a la inestabilidad termodinámica de las nanoemulsiones, se han llevado a cabo algunos estudios evaluando los mecanismos de desestabilización subyacentes en estos sistemas. Al respecto, Izquierdo *et al.*⁶ evaluaron la estabilidad física de nanoemulsiones constituidas principalmente de hexadecano y Brij 30, en el cual determinaron que el principal mecanismo de desestabilización para estos sistemas era la maduración de Ostwald.

Capek³ indicó que la coalescencia es considerada como el principal mecanismo de desestabilización en emulsiones. Sin embargo, los procesos de desestabilización, debidos a la transferencia de masa, tal como la maduración de Ostwald, siempre ocurrirán en tanto exista una curvatura entre las interfases, también agregó que, a parte de la curvatura de las gotas, también la composición de las mismas influye en el proceso de desestabilización.

De igual manera, se tiene la investigación llevada a cabo por Oliveira *et al.*⁷ en la remediación de suelos contaminados con crudo usando nanoemulsiones. En su investigación determinaron que la nanoemulsión más estable fue aquella conteniendo la más alta concentración de aceite y la más baja concentración de surfactante (20 % de aceite esencial y 10 % de Tween 80). Sin embargo, en su estudio no evaluaron los mecanismos de desestabilización de las nanoemulsiones.

Recientemente, Koroleva *et al.*⁸ determinaron que para nanoemulsiones constituidas de parafina en bajas concentraciones y Brij 30 o mezclas de Tween 80 y Span 80, la maduración de Ostwald fue el mecanismo principal en la desestabilización de estos sistemas. Para sistemas conteniendo alta concentración de aceite, la floculación y la coalescencia fueron los principales mecanismos de desestabilización en períodos largos de tiempo. Por lo que se concluye que el mecanismo de desestabilización depende principalmente de la concentración de aceite.

Al igual que las emulsiones convencionales, los principales mecanismos de desestabilización de las nanoemulsiones pueden ser la coalescencia y la maduración de Ostwald. La coalescencia ocurre debido a la ruptura de la capa delgada que se forma entre gotas adyacentes, lo cual permite que dos gotas se transformen en una sola. La capa delgada que se forma cuando dos gotas están en contacto es un ensamblaje molecular metaestable y su tiempo de vida es un

factor determinante para determinar el tiempo de vida del cuerpo de la nanoemulsión. El cambio del tamaño de gota con el tiempo en el proceso de coalescencia obedece a la siguiente ecuación:⁹

$$\frac{1}{r^2} = \frac{1}{r_0^2} - \frac{8\pi}{3} \nu t \quad (1)$$

Donde: r es el radio promedio de las gotas después de un tiempo t , r_0 es el radio promedio en el tiempo $t=0$, y ν es la frecuencia de ruptura por unidad de la superficie de la película.

La maduración de Ostwald surge de la diferencia de solubilidad entre gotas grandes y pequeñas debido a las diferencias de presiones de Laplace. La teoría Lifshitz-Slezov-Wagner (LSW) predice la linealidad del cubo del radio promedio en el tiempo. El gradiente de esta función lineal es la velocidad de maduración de Ostwald, ω :^{10,11}

$$\omega = dr^3/dt = 8/9 [(C_\infty \nu V_m D)/\rho RT] \quad (2)$$

en donde D es la difusión en la fase continua, ρ es la densidad del aceite, $C(\infty)$ es la solubilidad de la fase bulk (la solubilidad de una gota de aceite de tamaño infinito), V_m es el volumen molar del aceite, R es la constante de los gases, y T es la temperatura absoluta.

En el marco de las aplicaciones en remediación de suelos contaminados con hidrocarburos, una técnica convencional para la remoción de contaminantes del suelo es el lavado; la cual hace uso de soluciones de surfactantes. Se trata de un proceso innovador que está siendo actualmente empleado en el tratamiento de un buen porcentaje de sitios contaminados.^{12,13} Como ejemplo de uso de surfactantes en la remediación de suelos se tiene el estudio llevado a cabo por Riojas *et al.*,¹⁴ quienes han reportado haber alcanzado eficiencias de remoción del 80 % en la remediación de suelo contaminado con diésel, utilizando una mezcla del surfactante no iónico Tween 80 y el solvente natural D-limoneno, el cual es el componente principal del aceite esencial de naranja. El tiempo de acción de esta mezcla en la remoción del diésel fue de 24 horas.

Sin embargo, el principal inconveniente de la aplicación de soluciones de surfactantes en el lavado de suelos es la formación de emulsiones, las cuales colapsan formando dos fases inmiscibles. Asimismo, el gran tamaño de sus gotas obstruye los poros del suelo dificultando de esta manera la remoción del contaminante del suelo.^{15,16} Ante este panorama el uso de nanoemulsiones surge como una buena alternativa para el tratamiento de suelos contaminados con hidrocarburos, habiéndose comprobado que las nanoemulsiones presentan altas eficiencias de remoción del contaminante a temperatura ambiente.¹⁵ Oliveira *et al.*,⁷ en su estudio de la remoción de crudo de suelo contaminado, alcanzaron una eficiencia de remoción del 96 % utilizando nanoemulsiones conteniendo 20 % de aceite esencial de naranja y 10 % de Ultrol L70, siendo esta formulación la más estable. Tal eficiencia de remoción se logró en un tiempo de 4 horas a una temperatura de 25 °C, estando el sistema bajo agitación a 240 ciclos/min.

En este contexto, conviene ampliar los estudios sobre la estabilidad física de nanoemulsiones constituidas de aceite esencial de naranja con la participación de otros surfactantes no iónicos, como el Tween 80, y su efecto en la eficiencia de remoción de diésel como contaminante de suelos.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y reactivos

El aceite esencial de naranja de tipo Valenciana fue obtenido en el laboratorio de Operaciones Unitarias de la Universidad Nacional de San Agustín mediante la técnica de Arrastre por Extracción de Vapor, el aceite se utilizó posteriormente tal como se obtuvo. Mediante espectroscopia infrarroja se determinó si el aceite esencial de naranja obtenido contenía D-limoneno, para tal fin determinó el grado de coincidencia respecto al contenido de limoneno entre el espectro IR de una muestra de aceite esencial de naranja y un estándar. El resultado arrojó un grado de coincidencia del 99,87 %, tal como se observa en la figura 1. La densidad del aceite fue de 0,84 mg/ml. Asimismo, mediante cromatografía de gases con detección de masas se determinó la concentración de limoneno en el aceite esencial de naranja, siendo el valor obtenido igual a 97,70 %, tal como se observa en la figura 2. El monooleato de polioxietilen(20)sorbitano (Tween 80) fue utilizado tal como se obtuvo de Panreac (Barcelona, España). El NaCl y el agua deionizada fueron obtenidos de Delta Química (Arequipa, Perú). La calidad del agua fue la siguiente: pH = 6,5, cloruro = 0 ppm, TDS (sólidos totales disueltos) = 0 ppm, densidad = 1,01 g/cm³, alcalinidad = 6,5 ppm y conductividad = 0 µS/cm. La función del NaCl es la de amplificar los valores de conductividad, ya que el sistema conteniendo agua deionizada, aceite esencial de naranja y Tween 80 tiene una conductividad muy baja al no tener suficientes grupos ionizables, por lo que la adición de NaCl permite una mejor lectura de los valores de conductividad para cada sistema en la determinación de la PIT. Cabe aclarar que el NaCl solo se utilizó para determinar la PIT, no utilizándose en la preparación de las nanoemulsiones.

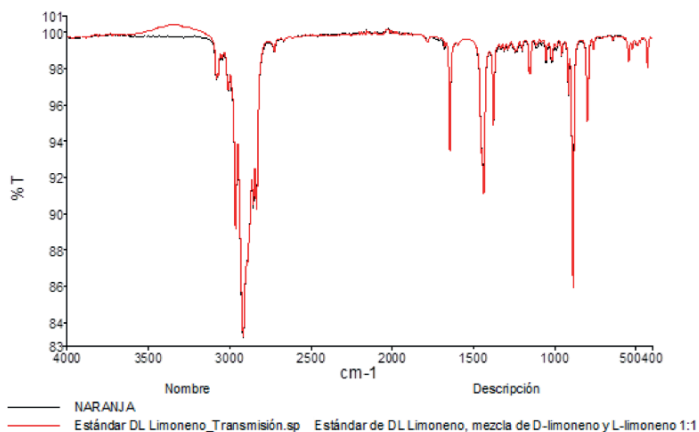


Figura 1. Espectro infrarrojo del D-limoneno.

Determinación del tamaño de partícula

El tamaño de las gotas de las nanoemulsiones fue determinado mediante la técnica de la dispersión dinámica de luz (DLS). Para tal fin se utilizó el analizador de tamaño de partícula Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, Reino Unido). Las mediciones fueron llevadas a cabo a un ángulo de dispersión de 90° utilizando un láser de He-Ne ($\lambda=633$ nm) a 25 °C. Los resultados de tamaño de partícula se presentaron en términos del diámetro promedio (Z-Average). Cabe resaltar que la evaluación de los mecanismos de desestabilización de las emulsiones y nanoemulsiones se determina tomando en cuenta la variación del tamaño promedio de las partículas en el tiempo, tal como se cita en la literatura. Asimismo, el tamaño promedio se obtiene de la distribución de tamaño de partículas mediante el software incluido en el equipo Zetasizer Nano.

Estabilidad física de las nanoemulsiones

La estabilidad física de las nanoemulsiones fue determinada midiendo el tamaño de gota en función del tiempo utilizando la dispersión dinámica de luz (DLS).

Aplicación de la nanoemulsión en la remoción de diésel de arena

Se realizó una prueba puntual, por duplicado, evaluando la eficiencia de remoción de diésel de una muestra de arena de playa, empleando para tal fin la nanoemulsión más estable. La arena fue contaminada mediante la adición de 2 gramos de diésel en 10 gramos de arena y dejada en reposo por 24 horas. La limpieza de la arena se realizó añadiendo 30 ml de la nanoemulsión al sistema a 25 °C. Luego de 24 de horas se procedió a separar la nanoemulsión de la arena. La nanoemulsiones fue separada por centrifugación a 3000 rpm. Se utilizó esa cantidad de nanoemulsión en referencia al trabajo de Oliveira *et al.*⁷ En su investigación, ellos utilizaron 30 ml de nanoemulsión para realizar la limpieza de la arena. No se hicieron otras pruebas. El diésel remanente en la arena fue extraído mediante la adición de 30 ml de tolueno al sistema, luego de lo cual se dejó en reposo por una hora y se llevó a centrifugación por 30 minutos a 3000 rpm para separar la arena del tolueno conteniendo el diésel. La cuantificación del diésel en el tolueno fue llevada a cabo mediante espectrofotometría. La longitud de onda elegida para las mediciones fue de 354 nm, debido a que en esta longitud el diésel presentó la máxima absorbancia. El espectro de absorción del diésel fue el siguiente:

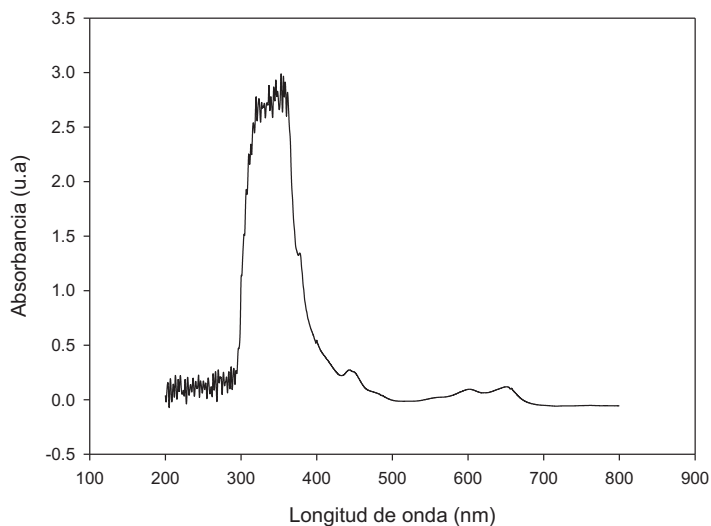


Figura 3. Espectro de absorción del diésel.

A esta longitud de onda de 354 nm, se realizaron mediciones de la absorbancia para diferentes soluciones patrón de diésel en tolueno, obteniéndose la siguiente curva de calibración con su respectiva ecuación:

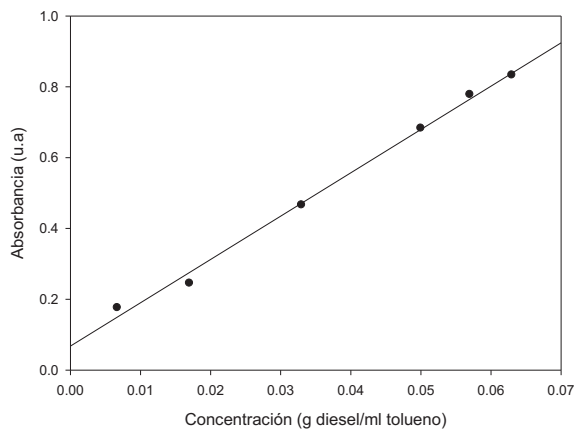


Figura 4. Curva de calibración para soluciones patrón de diésel en tolueno.

La ecuación de la gráfica es:

$$\text{Abs}=12,926\text{Conc}+0.032 \quad (3)$$

Los cálculos se realizaron reemplazando la medida de absorbancia en la ecuación de la curva, obteniendo por lo tanto la concentración de diésel remanente en la arena.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Temperatura de Inversión de Fase (PIT) de los sistemas

Los valores de la PIT de los sistemas fueron determinados midiendo la conductividad de las dispersiones a diferentes concentraciones de aceite y surfactante: 5 % de aceite esencial de naranja con 10 % y 12 % de Tween 80 y 20 % de aceite esencial con las mismas concentraciones de surfactante.

Las figuras 5 y 6 muestran la variación de la conductividad con la temperatura para todos los sistemas. La conductividad de las emulsiones se incrementa conforme aumenta la temperatura, alcanzando un punto máximo, para luego disminuir rápidamente. El valor de la PIT se calcula como el promedio de la temperatura a la cual se encuentra el máximo valor de conductividad y la temperatura correspondiente al valor mínimo de conductividad.

La tabla 2 muestra los valores de la temperatura de inversión de fase calculados para todos los sistemas. De esta tabla se observa que la PIT de las emulsiones conteniendo baja concentración de aceite fue más alta que aquellas conteniendo alta concentración de aceite. Este hecho pudo deberse a que la baja concentración de aceite ralentizó la inversión de fase de los sistemas, ya que no hubo suficiente cantidad de aceite para que el agua pueda dispersarse en ella. Debido a esto se necesitó una mayor temperatura para lograr una mayor solubilidad del agua en aceite.

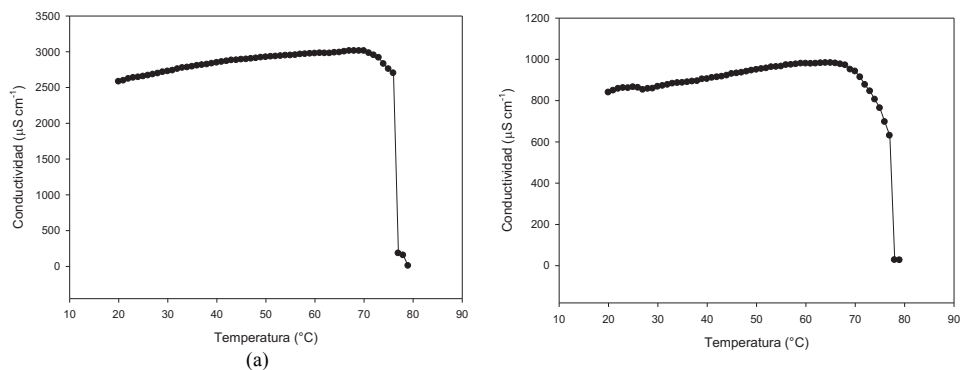


Figura 5. Conductividad en función de la temperatura para los sistemas 5 % aceite esencial de naranja a) 10 % y b) 12 % de Tween 80.

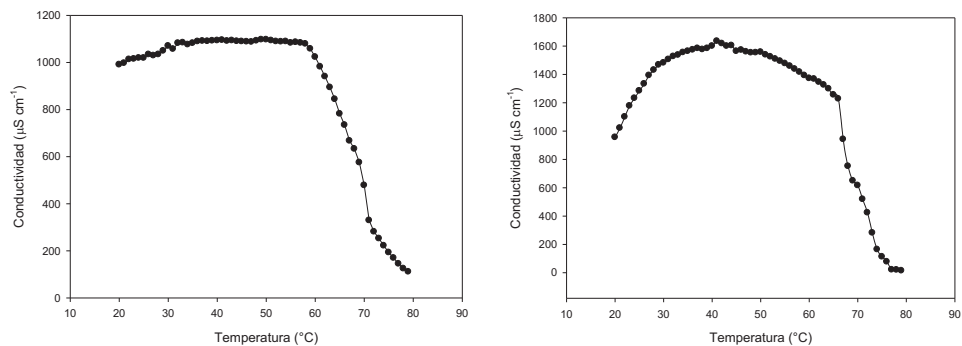


Figura 6. Conductividad en función de la temperatura para los sistemas 5 % aceite esencial de naranja a) 10 % y b) 12 % de Tween 80.

Tabla 1. Valores de la Temperatura de Inversión de Fase (PIT) para todos los sistemas.

Concentración de aceite (% p/p)	Concentración de surfactante (% p/p)	PIT (°C)
5	10	76
	12	73
20	10	63
	12	60

Preparación y caracterización de las nanoemulsiones

Las nanoemulsiones preparadas mediante el método PIT fueron caracterizadas en el analizador de tamaño de partícula. El radio de gota fue medido a distintos intervalos de tiempo hasta la aparición de dos fases, siendo este hecho indicio de la desestabilización de la nanoemulsión. Todas las mediciones fueron realizadas por triplicado. Los sistemas conteniendo 5 % de aceite esencial de naranja presentaron desestabilización de forma muy rápida, siendo evidente la formación de fases en un rango de dos horas desde su preparación, por lo que estos sistemas se descartaron para un posterior análisis. Considerando los sistemas conteniendo 20 % de aceite esencial de naranja, se observó que el sistema 20 % de aceite esencial y 10 % de Tween 80 presentó ciertas fluctuaciones en el tamaño de gota en el tiempo, sin embargo el tamaño de gota permaneció aproximadamente constante en el tiempo tal como se observa en la figura 7, así como en la distribución de tamaño de partícula (figura 8); seguidamente este sistema presentó formación de fases luego de un período de 15 días después de su preparación. Sin embargo, el sistema conteniendo 20 % de aceite esencial y 12 % de Tween 80 presentó un progresivo aumento del tamaño de gota en las primeras 24 horas posterior a su preparación, tal como se observa en la figura 7 y en la distribución de tamaño de partícula para este sistema (figura 9); pasado este tiempo el sistema presentó formación de fases.

Cabe resaltar que en ambos sistemas se observa que el tamaño inicial de partícula decrece conforme aumenta la concentración de surfactante, hecho que puede ser atribuido a un aumento del área en la interfase y a la disminución del valor de la tensión interfacial.

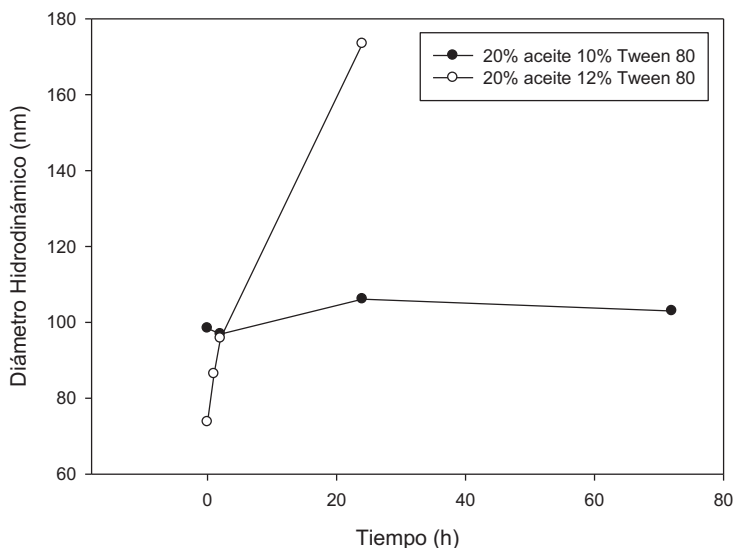


Figura 7. Diámetro hidrodinámico en función del tiempo para los sistemas 20 % de aceite esencial, 10 y 12 % de Tween 80.

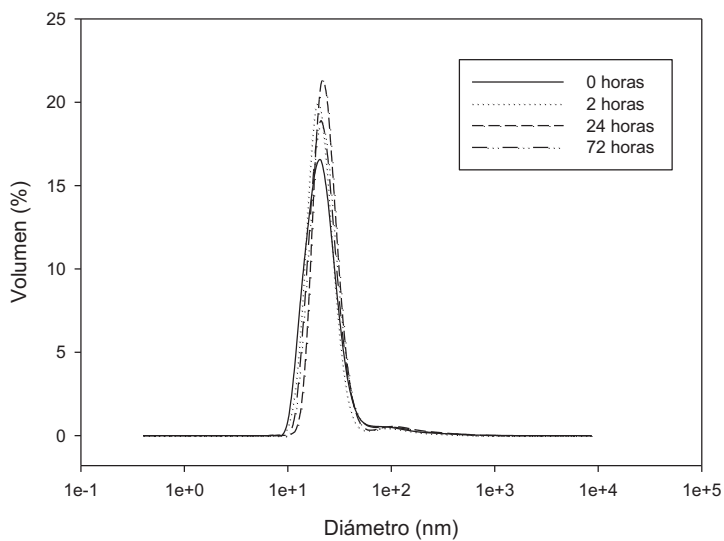


Figura 8. Distribución de tamaño de partícula para el sistema 20 % aceite esencial de naranja 10 % Tween 80.

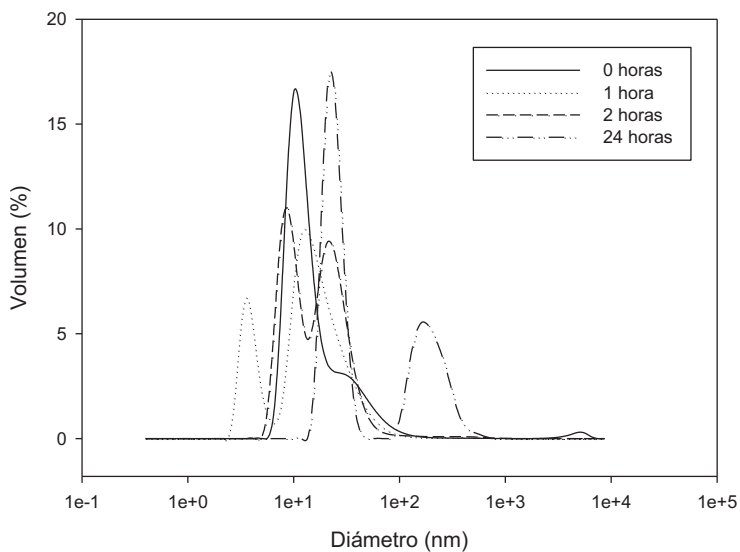


Figura 9. Distribución de tamaño de partícula para el sistema 20 % aceite esencial de naranja y 12 % Tween 80.

Determinación del principal mecanismo de desestabilización

Para el análisis y determinación del mecanismo de desestabilización, se tomaron los datos del sistema 20 % de aceite esencial de naranja y 12 % de Tween 80 (figura 7), debido a que este sistema presentó variaciones en el tamaño de partícula respecto al tiempo. Si la coalescencia fuera el principal mecanismo de desestabilización, entonces la variación del tamaño de gota en el tiempo debería obedecer a la ecuación (1), por lo que la gráfica de r^2 en función de t debería tener una tendencia lineal.

La figura 10 muestra la gráfica de r^2 en función de t para el sistema 20 % de aceite esencial y 12 % de Tween 80, observándose que la tendencia de la curva no fue lineal, determinándose de esta manera que la coalescencia probablemente no sea el principal mecanismo de desestabilización del sistema.

De igual manera, si la maduración de Ostwald fuera el principal mecanismo de desestabilización de la nanoemulsión, entonces la gráfica de r^3 en función del tiempo debería dar una línea recta tal como lo predice la ecuación (2).

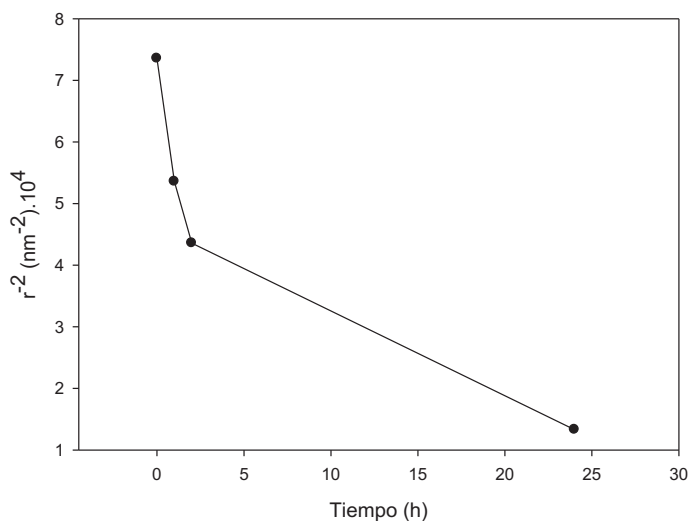


Figura 10. r^2 en función del tiempo. Sistema 20 % aceite esencial 12 % Tween 80.

La figura 11 predice una tendencia lineal entre r^3 y t , por lo que la maduración de Ostwald sería el principal mecanismo de desestabilización de este sistema. Este resultado está acorde con los estudios desarrollados por Izquierdo *et al.*⁶

La desestabilización de los sistemas puede explicarse en base al efecto de la concentración de aceite esencial de naranja y concentración de Tween 80 en la estabilidad de las emulsiones. La rápida desestabilización experimentada por los sistemas conteniendo 5 % de aceite esencial

pudo deberse a la baja concentración de aceite, lo cual probablemente aceleró el proceso de desestabilización, en concordancia con los hallazgos de Koroleva *et al.*⁸

De igual manera, la mayor concentración de surfactante causó la formación de una mayor cantidad de micelas, las cuales facilitaron la difusión de pequeñas moléculas de aceite hacia las moléculas más grandes, causando de este modo la maduración de Ostwald. En la figura 7 se puede observar que conforme aumentó la concentración de surfactante la velocidad de maduración de Ostwald también se incrementó, ya que el sistema conteniendo 12 % de Tween 80 presentó formación de fases en un tiempo mucho menor al observado en el sistema conteniendo 10 % de Tween 80.

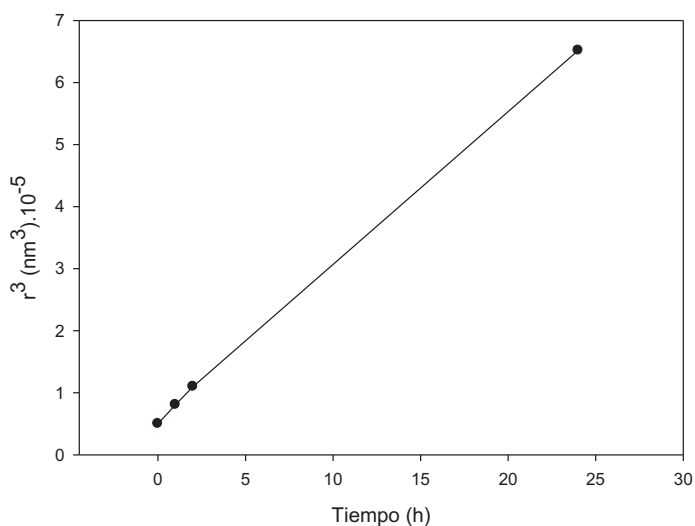


Figura 11. r^3 en función del tiempo. Sistema 20 % aceite esencial 12 % Tween 80.

Se explicó anteriormente que el aumento de la concentración de surfactante causaba una disminución en el tamaño de gota de las nanoemulsiones; Por lo que, al presentar las gotas un tamaño pequeño éstas exhiben un mayor movimiento Browniano, lo cual aceleró la desestabilización del sistema.

Considerando el sistema 20 % de aceite esencial de naranja y 10 % de Tween 80, los resultados muestran que este sistema es relativamente el más estable, estando este resultado acorde con el hallado por Oliveira *et al.*,⁷ y que fue explicado en la introducción de esta investigación. Este hecho puede deberse a que, según Capek,³ existe una concentración de surfactante que es la óptima para formar nanoemulsiones estables debido a que conforme aumenta la concentración de surfactante la tensión interfacial disminuye.

Cabe señalar que la nanoemulsión más estable obtenida por Oliveira *et al.*⁷ permaneció estable aproximadamente dos meses. Este período de tiempo superó ampliamente al tiempo de estabilidad determinado para el sistema 20 % de aceite esencial de naranja y 10 % de Tween 80, por lo que se deberían evaluar mezclas de Tween 80 junto con otros surfactantes, con el objetivo de obtener sistemas que presenten un mayor tiempo de estabilidad.

Eficiencia de remoción del diésel

En la prueba de remoción de diésel se utilizó la nanoemulsión más estable, la cual fue aquella conteniendo 20 % de aceite esencial de naranja y 10 % de Tween 80.

La eficiencia de remoción del diésel de la arena se calculó de la siguiente forma:

$$E(\%) = \frac{W_e}{W_o} \times 100 \quad (3)$$

en donde E (%) es la eficiencia de remoción en tanto por ciento, W_o es la cantidad de diésel inicial en la arena, W_e es la cantidad de diésel removido por la nanoemulsión. La eficiencia obtenida a 24 horas de acción de la nanoemulsión fue igual a 97,5 %, resultado superior al obtenido por Riojas *et al.*¹⁴, el cual fue aproximadamente igual a 80 %. Asimismo, este resultado es superior al obtenido por Oliveira *et al.*,⁷ quienes reportaron haber alcanzado una eficiencia de remoción del 96 % en la remoción de crudo.

La alta eficiencia de remoción alcanzada por la nanoemulsión conteniendo 20 % de aceite esencial de naranja y 10 % de Tween 80 muestra que este sistema tiene un gran potencial para aplicación en la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron nanoemulsiones constituidas de aceite esencial de naranja, agua y Tween 80 mediante el método de la temperatura de inversión de fase (PIT). La nanoemulsión más estable correspondió al sistema constituido de 20 % de aceite esencial de naranja y 10 % de Tween 80, siendo este sistema estable por un período aproximado de quince días.

Los sistemas conteniendo 5 % de aceite esencial de naranja presentaron una rápida desestabilización, mientras que el sistema 20 % aceite esencial de naranja 12 % Tween 80 presentó una desestabilización progresiva, evidenciando formación de fases a las 24 horas de ser sintetizada. Analizando dichos sistema se determinó que el principal mecanismo subyacente en la desestabilización de las nanoemulsiones es la maduración de Ostwald.

Empleando la nanoemulsión más estable, 20 % aceite esencial de naranja 10 % Tween 80, se logró obtener una eficiencia de remoción de diésel de una muestra de arena de alrededor del 98 % en un tiempo de 24 horas, demostrándose de esta manera la potencialidad de la aplicación del aceite esencial de naranja en la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos. Se recomienda por lo tanto, continuar con las investigaciones en este rubro.

AGRADECIMIENTO

Nuestro agradecimiento a la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, UNSA, por el financiamiento del proyecto de investigación según contrato N° TT-0125-2016-UNSA. Asimismo, agradecer al Laboratorio de Operaciones Unitarias de la UNSA por las instalaciones prestadas para desarrollar el proyecto.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Komaiko JS, McClements DJ. Formation of Food-Grade Nanoemulsions Using Low-Energy Preparation Methods: A Review of Available Methods. *Compr Rev Food Sci Food Saf.* 2016;15(2):331–52.
2. McClements DJ. Nanoemulsions versus microemulsions: Terminology, differences, and similarities. *Soft Matter.* 2012;8(6):1719–29.
3. Capek I. Degradation of kinetically-stable o/w emulsions. *Adv Colloid Interface Sci.* 2004 Mar 19;107(2–3):125–55.
4. Espitia PJP, Fuenmayor CA, Otoni CG. Nanoemulsions: Synthesis, Characterization, and Application in Bio-Based Active Food Packaging. *Compr Rev Food Sci Food Saf.* 2019 Jan 1;18(1):264–85.
5. Souza VB, Almeida SM, Spinelli LS, Mansur CRE. Stability of orange oil/water nanoemulsions prepared by the PIT method. *J Nanosci Nanotechnol.* 2011 Mar;11(3):2237–43.
6. Izquierdo P, Esquena J, Tadros TF, Dederen C, Garcia MJ, Azemar N, et al. Formation and stability of nano-emulsions prepared using the phase inversion temperature method. *Langmuir.* 2002;18(1):26–30.
7. Oliveira PF, Spinelli LS, Mansur CRE. The Application of Nanoemulsions with Different Orange Oil Concentrations to Remediate Crude Oil-Contaminated Soil. *J Nanosci Nanotechnol.* 2012;12(5):4081–7.
8. Koroleva M, Nagovitsina T, Yurtov E. Nanoemulsions stabilized by non-ionic surfactants: stability and degradation mechanisms. *Phys Chem Chem Phys.* 2018 Apr 18;20(15):10369–77.
9. Deminiere B, Colin A, Calderon FL, Bibette J. Chapter 8. Lifetime and Destruction of Concentrated Emulsions Undergoing Coalescence. In: *Modern Aspects of Emulsion Science.* Cambridge: Royal Society of Chemistry; 1998. p. 261–91.
10. Taylor P. Ostwald ripening in emulsions. *Adv Colloid Interface Sci.* 1998 ;75(2):107–63.
11. McClements DJ. Biopolymers in Food Emulsions. In: *Modern Biopolymer Science.* Elsevier; 2009. p. 129–66.
12. Befkadu AA, Chen Q. Surfactant-Enhanced Soil Washing for Removal of Petroleum Hydrocarbons from Contaminated Soils: A Review. *Pedosphere.* 2018; 28(3):383–410.
13. Paria S. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. *Adv Colloid Interface Sci.* 2008;138(1):24–58.
14. Riojas-González HH, Gortáres-Moroyoqui P, Mondaca-Fernández I, Balderas-Cortes JJ, Torres-Bustillos LG. Evaluación de la biorremediación aplicando mezclas de surfactante-

- solvente en suelo contaminado con diesel. *Rev Latinoam Recur Nat.* 2010; 6(2):100–9.
15. Oliveira MCK de, Gonzalez Maldonado G. Composição para remediação de solos e resíduos sólidos contaminados por hidrocarbonetos de alto peso molecular. Escavador. PI0605007-7, 2006.
 16. Schramm LL. *Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry.* Cambridge: Cambridge University Press; 2000.