



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
CAMPUS CARAÚBAS
CURSO DE BACHARELADO EM CIÊNCIA E
TECNOLOGIA

CARLOS AUGUSTO BEZERRA DE DEUS

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA FASE ÓLEO, DA FASE
AQUOSA E DA RAZÃO COTENSOATIVO/TENSOATIVO
(C/T) NOS DIAGRAMAS PSEUDO-TERNÁRIOS.**

CARAÚBAS/RN

2014

CARLOS AUGUSTO BEZERRA DE DEUS

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA FASE ÓLEO, DA FASE
AQUOSA E DA RAZÃO COTENSOATIVO/TENSOATIVO
(C/T) NOS DIAGRAMAS PSEUDO-TERNÁRIOS.**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à
Universidade Federal Rural do Semi-Árido
(UFERSA), Campus Caraúbas para obtenção
do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia.

Orientadora: Guymmann Clay da Silva –
UFERSA

CARAÚBAS/RN
2014

O Conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade de seus autores

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca Campus Caraúbas (BCC)

D486e	Deus, Carlos Augusto Bezerra de. Estudo da influência da fase óleo, da fase aquosa e da razão cotensoativo/tensoativo (c/t) nos diagramas pseudo-ternários/ Carlos Augusto Bezerra de Deus-- Caraúbas,RN, 2014. 46f. : il. Orientador (a): Prof ^a Dra. Guymmann Clay da Silva Monografia (Graduação em Ciência e Tecnologia) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido. Pró-Reitoria de Graduação. •Tensoativo. 2. Microemulsão. 3. Diagrama pseudo-ternário.4. Efluente. I. Título. RN/UFERSA/BCC
	CDD:668.1

Bibliotecária: Dalvanira Brito Rodrigues
CRB-15/700

CARLOS AUGUSTO BEZERRA DE DEUS

**ESTUDO DA INFLUENCIA DA FASE ÓLEO, DO pH DA FASE AQUOSA E DA
RAZÃO COTENSOATIVO/TENSOATIVO (C/T) NOS DIAGRAMAS PSEUDO-
TERNÁRIOS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à
Universidade Federal Rural do Semi-Árido
(UFERSA), Campus Caraúbas para obtenção
do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia.

Orientadora: Guymmann Clay da Silva –
UFERSA

Aprovado em 05/08/2014

BANCA EXAMINADORA


1º membro: Antonio Victor Machado (UFERSA)


2º membro: Anna Tereza de Abreu Lima (UFERSA)


Orientadora: Guymmann Clay da Silva (UFERSA)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Maria da Cruz e Luiz Argemiro por todo apoio e incentivo, sem eles certamente não estaria aqui. Aos irmãos que mesmo a distância me deram força pra continuar essa jornada de estudos.

Aos amigos que me acompanharam desde o começo do curso, nos momentos de estudos e diversão: Erikson Alves, Dalilla Praxedes, Isabel Samara, Kaisser Henrique, Muniz Gouveia, Paulo Victor, Rodrigo Nogueira, Thiago Rocha e Yolli Nunes.

A minha orientadora Guymmann Clay que tornou possível o desenvolvimento deste projeto, mas principalmente por toda sua ajuda e paciência para me ensinar lições além das acadêmicas.

RESUMO

A poluição da água é um fator preocupante, os rios são poluídos por esgotos domésticos, efluentes industriais, resíduos hospitalares, agrotóxicos, entre outros elementos que alteram as propriedades físico-químicas da água. O processo de racionalização da água é uma questão que vem ganhando importância nos últimos anos, uma vez que este recurso está se tornando cada vez mais escasso. O problema da escassez da água é devido ao seu mau uso nos últimos anos, tanto pela sociedade civil, quanto pelo setor industrial, que a utiliza em todas as suas atividades, produzindo grandes quantidades de efluentes. Os contaminantes presentes nestes efluentes industriais são os mais diversos possíveis: corantes, sólidos suspensos, metais pesados, matéria orgânica, nutrientes, nitratos, taninos, ligninas, princípios ativos, dentre outros. Diante da necessidade de aperfeiçoar técnicas que sejam eficazes na remoção não só de óleo presente no efluente, mas também corantes, dentre outros resíduos, precisa-se de um sistema estável, de fácil preparo, espontâneo, e que facilite a solubilização de diversos compostos. Uma técnica muito utilizada são os sistemas microemulsionados. Esses sistemas são obtidos utilizando, um tensoativo, uma fase óleo e fase aquosa. Portanto o objetivo deste trabalho é obter e estudar diagramas pseudo-ternário, variando a fase óleo, o pH da fase aquosa, utilizando um tensoativo não iônico, um cotensoativo (álcool), que possa ser futuramente utilizado para tratamento de efluentes nas indústrias têxteis, de petróleo, dentre outras. A metodologia utilizada se deu através do estudo de titulação da fração mássica, onde o tensoativo, Renex 100, o cotensoativo, N-butanol, fase óleo, xileno e hexano, e fase aquosa, água, solução de NaOH e HCl (1 M), foram pesados de forma a obter um diagrama pseudo-ternário, com razão C/T = 1 e C/T = 2. Os resultados mostram que a região de microemulsão pode aumentar com a diminuição do pH e diminuir com o aumento da razão C/T.

Palavra Chave: tensoativo; microemulsão; efluente; diagrama pseudo-ternário.

ABSTRACT

Water pollution is a worrying factor. Rivers are polluted by domestic and industrial sewage, medical waste, pesticides, and other elements that change the physical chemistry properties of the water. Rationalization water process is an issue that has received interest lately, once this resource is becoming increasingly scarce. The water scarcity is caused by its misuse in recent years either by society and industry, which uses it in all activities, producing large amounts of waste. Contaminants in these industrial effluents are the most diverse possible: dyes, suspended solids, heavy metals, organic matter, nutrients, nitrates, tannins, lignins, active principles, among others. In front of the need to develop technologies that are effective in removing not only the oil present in the effluent, but also colorants, among other residues, it is needed to obtain a stable system of easy preparation, spontaneous formation, and able to solubilize various compounds. A very widely used system with these characteristics is the microemulsion. Such systems are obtained by using a surfactant, an oilphase and an aqueous phase. Therefore, the aim of this work is to synthesize and to study pseudo-ternary diagrams, varying the oil phase, the pH of the aqueous phase using a nonionic surfactant and a cosurfactant (alcohol), which can be further used for effluent treatment of textile industries, oil, among others. The methodology used was the titration of the mass fraction, where the surfactant (S, Renex 100), the cosurfactant (CS, n-butanol), the oil phase (xylene and hexane) and aqueous phase (water, NaOH and HCl (1 M)) were weighed to obtain a pseudo-ternary diagram with C/CS ratios of 1 and 2. The results show that the microemulsion region may increase by decreasing pH and decrease with the increase of the C/CS ratio.

Keywords: surfactant, microemulsion, effluents, pseudo-ternary diagram.

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Informação dos materiais e reagentes utilizados.	28
Tabela 2: Percentagens de microemulsão em diagramas pseudo-ternários, utilizando renex 100, N-butanol e água, com razão C/T = 1, variando a fase oleosa.	32
Tabela 3: Percentagens de microemulsão em diagramas pseudo-ternários, utilizando renex 100, N-butanol e xileno, com razão C/T = 1, variando a fase aquosa.	36
Tabela 4: Percentagens de microemulsão em diagramas pseudo-ternários, utilizando renex 100, N-butanol, xileno, variando a razão e a fase aquosa.	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação de uma molécula de tensoativo.....	15
Figura 2: Gráfico da tensão superficial versus o Log da concentração de tensoativo para determinação da CMC.	17
Figura 3: Estrutura Micelar a) direta b) inversa.	17
Figura 4: Representação da classificação de Winsor.....	18
Figura 5: Representação dos sistemas de Winsor.....	19
Figura 6: Representação esquemática de diferentes estruturas de microemulsão.	20
Figura 7: Ilustração esquemática de (1a) fase hexagonal e (1b) fase hexagonal reversa (2) fase lamelar.	21
Figura 8: Estrutura da fase cúbica de monoleato de glicerila-água em três dimensões com ampliação mostrando.	21
Figura 9: Representação esquemática de diferentes estruturas de microemulsão.	22
Figura 10: Estrutura de microemulsão a) direta (O/A) e b) inversa (A/O).....	23
Figura 11: Microemulsão representada em um diagrama ternário.	26
Figura 12: Zona de microemulsão representada em um diagrama quaternário.....	27
Figura 13: Diagrama pseudoternário com razão tensoativo/cotensoativo fixada.....	27
Figura 14: Formula molecular do Renex 100.....	28
Figura 15: Diagrama pseudoternário, utilizando Renex 100, N-butanol, xileno e água, com razão C/T = 1.	31
Figura 16: Diagrama pseudoternário, utilizando Renex 100, N-butanol, hexano e água, com razão C/T = 1.	32
Figura 17: Esquema de migração do hexano da fase contínua para a fase dispersa.	33
Figura 18: Diagrama pseudoternário, utilizando Renex 100, N-butanol, xileno e água, com razão C/T = 1.	34
Figura 19: Diagrama pseudoternário, utilizando Renex 100, N-butanol, xileno e solução de NaOH 1M, como fase aquosa, com razão C/T = 1.....	35
Figura 20: Diagrama pseudoternário, utilizando Renex 100, N-butanol, xileno e HCl 1M, como fase aquosa, com razão C/T = 1.....	35
Figura 21: Esquema proposto para a formação das micelas, utilizando água como fase aquosa.	37
Figura 22: Esquema proposto para a formação das micelas, utilizando solução de NaOH 1M como fase aquosa.....	37

Figura 23: Esquema proposto para a formação das micelas, utilizando solução de NaOH 1M como fase aquosa.....	38
Figura 24: Diagrama pseudoternário, utilizando Renex 100, N-butanol, xileno e água, com razão C/T = 1	39
Figura 25: Diagrama pseudoternário, utilizando Renex 100, N-butanol, xileno e água, com razão C/T = 2.	40
Figura 26: Diagrama pseudoternário, utilizando Renex 100, N-butanol, xileno e solução de NaOH 1M, como fase aquosa, com razão C/T = 1.....	41
Figura 27: Diagrama pseudoternário, utilizando Renex 100, N-butanol, xileno e solução de NaOH 1M, com razão C/T = 2.	41

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.2 CLASSIFICAÇÕES DOS TENSOATIVOS	15
2.3 MICELIZAÇÃO	16
2.4 REGIÕES DE WINSOR.....	17
2.5 GEOMETRIAS DAS MICELAS.....	19
3. MICROEMULSÃO.....	22
3.1 PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A MICROEMULSÃO	24
3.1.1 A influência do cotensoativo	24
3.1.2 A influência da isomeria do álcool	24
3.1.3 A influência da razão cotensoativo/tensoativo.....	25
3.1.4 A influência da estrutura do hidrocarboneto.....	25
3.1.5 A influência da salinidade.....	25
3.1.6 A influência do pH.....	25
3.2 DIAGRAMAS DE FASES	26
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	28
4.1 MATERIAIS E REAGENTES.	28
4.2 OBTENÇÕES DOS DIAGRAMAS PSEUDO-TERNÁRIO	29
4.3 OBTENÇÕES DAS EXTENSÕES DAS REGIÕES MICROEMULSIONADAS	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5.1 ESTUDOS DA VARIAÇÃO DA FASE ÓLEO	31
5.2 ESTUDOS DA VARIAÇÃO DA FASE AQUOSA.....	34
5.3 ESTUDOS DA VARIAÇÃO DA RAZÃO C/T	39
6. CONCLUSÕES.....	43
REFERÊNCIAS	44

1. INTRODUÇÃO

Grande parte da superfície terrestre encontra-se coberta por água, cerca de 70%, apenas uma pequena parte desse volume é de água doce, e sua grande maioria está concentrada em geleiras, restando menos de 1% de água para as atividades humanas. A poluição da água é um fator preocupante, os rios são poluídos por esgotos domésticos, efluentes industriais, resíduos hospitalares, agrotóxicos, entre outros elementos que alteram suas propriedades físico-químicas da água. O processo de racionalização da água é uma questão que vem ganhando importância nos últimos anos, uma vez que este recurso está se tornando cada vez mais escasso (TOZE, 2006). O problema da escassez da água é devido ao seu mau uso nos últimos anos, tanto pela sociedade, quanto pelo setor industrial, que a utiliza em todas as suas atividades, produzindo grandes quantidades de efluentes (GOGATE, 2004). Os contaminantes presentes nestes efluentes industriais são os mais diversos possíveis: corantes, sólidos suspensos, metais pesados, matéria orgânica, nutrientes, nitratos, taninos, ligninas, princípios ativos, dentre outros (ATTIA, 2006).

No caso da indústria têxtil, o impacto ambiental dos efluentes têxteis (MORAIS, 2007), caracterizados por serem altamente coloridos, vai muito além do efeito visual e desobediência a requisitos ambientais. A maioria dos corantes utilizados é sintética, os quais normalmente são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos. Além de corantes, outros contaminantes perigosos, como metais pesados (chumbo, cromo, mercúrio e cádmio) podem estar presentes em efluentes produzidos por outros tipos de indústrias. Quando metais pesados são eliminados nos seios aquíferos sem o devido tratamento, podem se bioacumular ao longo da cadeia alimentar, causando desordens nos meios biótico e abiótico (MORAIS, 2007).

Na indústria de petróleo, em decorrência de uma intensa atividade de exploração e produção de petróleo, esta, é responsável por grande parte da geração de resíduos (GUIMARÃES, 2007), uma vez que a exploração e o refino de petróleo é uma das mais importantes atividades industriais da sociedade moderna, e seus derivados são empregados em vários destinos (OLIVEIRA, 2005; SCHULZ, 2005) os quais são considerados tóxicos e poluentes ao meio ambiente (GUIMARÃES, 2007). Os efluentes gerados nas refinarias de petróleo, que é uma grande consumidora de água, podem conter contaminantes químicos como metais pesados, ferro, sólidos em suspensão, óleos e gorduras (SANTANNA, 2009), gerando assim grandes quantidades de efluentes. Estes efluentes requerem tratamentos especiais.

O tratamento das águas residuais de petróleo é feito através de vários processos, entre eles os físico-químicos; gradeamento, sedimentação, filtração, flotação e microemulsão (FREIRE, 2000), utilizando separadores de água e óleo. No caso da indústria têxtil, as técnicas de tratamento fundamentadas em processos de coagulação, seguidos de separação por flotação ou sedimentação, apresentam uma elevada eficiência na remoção de material particulado. No entanto, a remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos mostra-se deficientes. Os processos de adsorção em carvão ativado apresentam uma eficiência significativamente maior, contudo, em função da superfície química do carvão ser positiva, a adsorção de corantes de caráter catiônico é uma limitação bastante importante (KUNZ, 2002).

Um sistema muito utilizado em diversas áreas da indústria devido suas características típicas, são os sistemas microemulsionados (VIANA, 2010). Suas propriedades e seu grande poder de solubilização os tornam excelentes solventes para contaminantes polares e apolares, ampliando em muito as vantagens de aplicação de tensoativos em solução (SIROKY, 2010).

A Microemulsão é um sistema que foi descoberto no ano de 1943 por Hoar e Schulman e que é termodinamicamente estável e translúcido de dois líquidos imiscíveis (óleo/água), estabilizados por um filme interfacial de tensoativos (LANGEVIN, 1988). As microemulsões são obtidas através da adição de tensoativos na água/ou no óleo. Suas propriedades os tornam sistemas altamente versáteis e de interesse em diversos domínios de aplicação. Gomes, 2009 e Siroky *et al.* 2011, estudaram diferentes sistemas microemulsionados que possibilitam uma maior solubilização da fração pesada do óleo (borra).

Diante da necessidade de aperfeiçoar técnicas que sejam eficazes na remoção não só de óleo presente no efluente, mas também corantes, dentre outros resíduos, precisa-se de um sistema estável, de fácil preparo, espontâneo, e que facilite a solubilização de diversos compostos. Esses sistemas, sejam eles sistemas micelares diretos ou inversos, já são aplicados em diversos campos industriais tais como: na indústria farmacêutica (STICKDORNT, 1995; ESPOSITO, 2003; FENG-FENG, 2005; FANUN, 2008) e de cosméticos (STICKDORNT, 1995; FANUN, 2008), na indústria têxtil, na indústria de petróleo (SCHULZ, 2005), dentre outros.

Portanto, o objetivo deste trabalho é obter e estudar diagramas pseudo-ternário, variando a fase óleo e a fase aquosa, utilizando um tensoativo não iônico, um cotensoativo (álcool), fase óleo e fase aquosa, que possa ser, futuramente, utilizado para tratamento de efluente de indústria de petróleo, têxtil, dentre outros. O estudo destes sistemas será feito para dois tipos de fase óleo, o hexano e o xileno, utilizando o Renex 100 como tensoativo, N-

butanol como cotensoativo e fase aquosa (água e uma solução de NaOH e HCl 1 M), a duas razões $C/T = 1,0$ e $C/T = 2,0$.

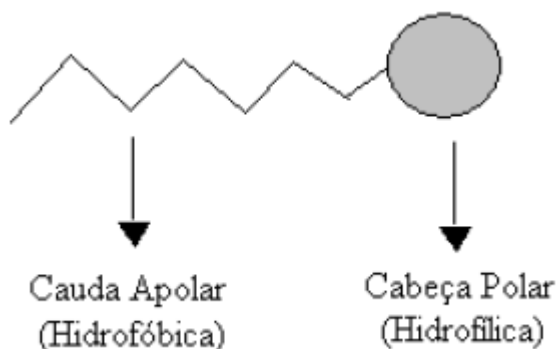
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 TENSOATIVO

Os tensoativos são moléculas anfifílicas, as quais têm a característica de possuírem grupos com solubilidades diferentes em meio aquoso (Figura 1). Uma cauda hidrofóbica (afinidade por óleo) e uma cabeça hidrofílica (afinidade por água). Devido a sua estrutura, e adsorvem em interfaces líquido-líquido, líquido gás e sólido-líquido (LANGE, 1999).

Os tensoativos se comportam de maneira distinta e são usados para modificar o meio reacional, permitindo solubilizar espécies de baixa solubilidade. Ainda podem promover um novo meio e modificar a velocidade reacional, a posição de equilíbrio das reações químicas e em alguns casos sua estereoquímica, dependendo da natureza da reação, do tipo de reativo (eletrofílico, nucleofílico, etc.) e da forma dos agregados de tensoativos (PELIZZETTI & PRAMAURO, 1985).

Figura 1: Representação de uma molécula de tensoativo.



2.2 CLASSIFICAÇÕES DOS TENSOATIVOS

Os tensoativos são classificados de acordo com seu grupo hidrofílico e podem ser do tipo iônico, não-iônicos e anfóteros (HOLMBERG, 2002; HUNTER, 1992).

- Tensoativos iônicos: ao se dissociar em água originam íons carregados negativamente (aniônicos) ou positivamente (catiônicos). Os principais tensoativos aniônicos são os sabões de ácidos graxos, os alquil sulfatos, alquil éter entre outros, são bastante utilizados devido ao seu alto poder espumante e sua alta detergência. Dentre os grupos catiônicos, os mais importantes são os sais de amônia, que devido a sua

incompatibilidade com outros tensoativo tem uma menor aplicação na indústria cosmética.

- Tensoativos não-iônicos: apresentam vantagens sobre os tensoativos iônicos porque são compatíveis com outros tipos de tensoativos, porém não fornecem íons em solução aquosa, e geralmente, suas propriedades são pouco afetadas pelo pH. Segundo (VIANA, 1994), este tipo de tensoativo possui poder hidrofílico devido á presença de grupos polares do tipo éter, álcool, carbonila e amina. Um exemplo desse tipo de tensoativo é o detergente utilizado nas residências.
- Tensoativos anfóteros (Zwitteriônicos): Em solução aquosa apresentam cargas positivas e negativas, dependendo do pH. Em pH ácido (entre 4 e 9) atuam como catiônico e em pH básico (entre 9 e 10) como aniônicos. Porém, para que um tensoativo seja classificado como Zwitteriônicos se faz necessário que apresente tanto carga positiva quanto negativa em condições normais e não dependa do pH do meio.

Baseando-se nas condições hidrofílicas e lipofílicas dos tensoativos anfifílicos, pode-se caracteriza seu Balanço-Hidrofílico-Lipofílico (BHL). Em termos gerais o BHL correlaciona às diversas propriedades físico – químicas das soluções aquosas dos tensoativos como: solubilidade, energia de adsorção interfacial, concentração micelar critica (CMC), etc., podendo ser usado para caracterizar e selecionar tensoativos (SILVA, 2011). O BHL de misturas e tensoativo podem ser calculados de acordo com a Equação 1, com uma boa aproximação, pela soma algébrica do BHL e de seus componentes (SOUZA, 2006).

$$BHL_m = \frac{BHL_1 BHL_2 (100-X)}{100} \quad \text{Eq. (1)}$$

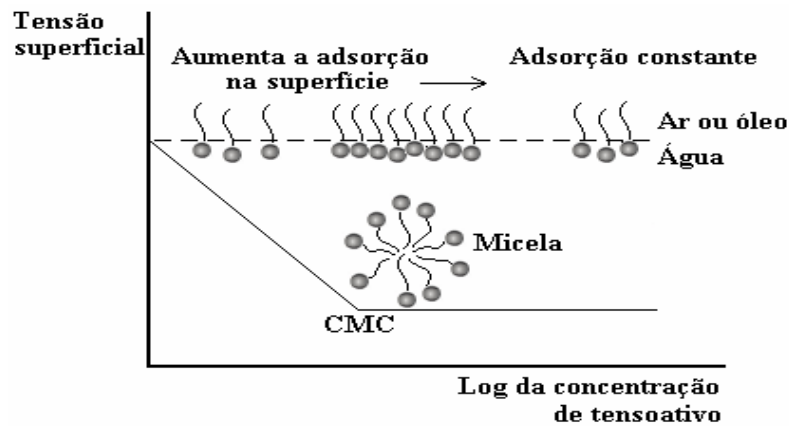
Onde BHL_m é o balanço da mistura, BHL_1 , BHL_2 balanço do tenso ativo lipofílico hidrofílico respectivamente.

2.3 MICELIZAÇÃO

As principais características dos tensoativos estão relacionadas à formação de ambientes organizados, também conhecidos como ambientes micelares (WEEST, 1992). O excesso de tensoativo em solução faz com que as moléculas se aglomerem para formar uma microestrutura. A adição de tensoativo a água, abaixo da Concentração Micelar Crítica (CMC) tende a saturar as interfaces, quando a concentração de tensoativo é maior que a CMC

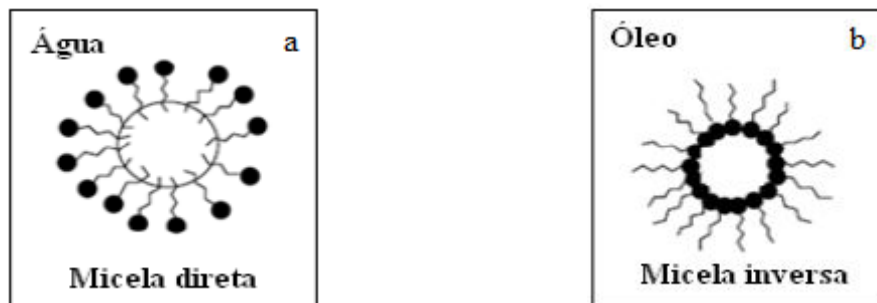
ocorre o processo de formação de micelas (Figura 2). A micelização acontece quando as forças de atração e repulsão se equilibram (ISRAELACHILI, 1991; TANFORD, 1980).

Figura 2: Gráfico da tensão superficial versus o Log da concentração de tensoativo para determinação da CMC.



Quando em solução aquosa as moléculas se agregam de forma que a parte hidrofóbica tem o mínimo contato superficial com a água, enquanto a outra parte se direciona para o meio aquoso se obtém uma micela direta (Figura 3.a). Quando o meio for apolar, ocorre à formação de micelas inversas (Figura 3.b).

Figura 3: Estrutura Micelar a) direta b) inversa.



2.4 REGIÕES DE WINSOR

O sistema proposto por Winsor em 1948 define os equilíbrios de fases entre as microemulsões e as fases aquosa e oleosa (Figura 5). Dependendo da natureza e do número de

fases líquidas presentes, esses sistemas podem ser classificados no diagrama de fases de acordo com Winsor;

- Winsor I: é representado pelo equilíbrio entre a fase microemulsionada com a fase óleo em excesso, apresentando um excesso de óleo na porção superior do sistema, formando um sistema bifásico.
- Winsor II: ele representa o equilíbrio entre a fase microemulsionada e a fase aquosa em excesso, apresentando um excesso de água na porção inferior do sistema.
- Winsor III: nessa região, existem três fases em equilíbrio, óleo, microemulsão e água, em que o óleo é a fase superior, a microemulsão a fase intermediária e a água, a fase inferior.
- Winsor IV: é um sistema em que apenas existe a fase de microemulsão, isto é, não há excesso de fase aquosa ou oleosa, formando um sistema homogêneo e monofásico.

Figura 4: Representação da classificação de Winsor.

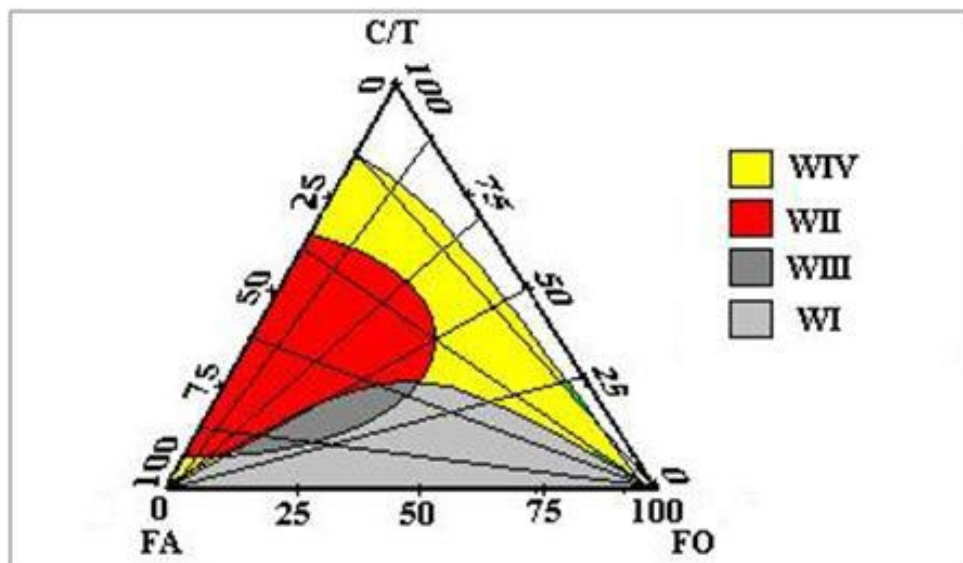
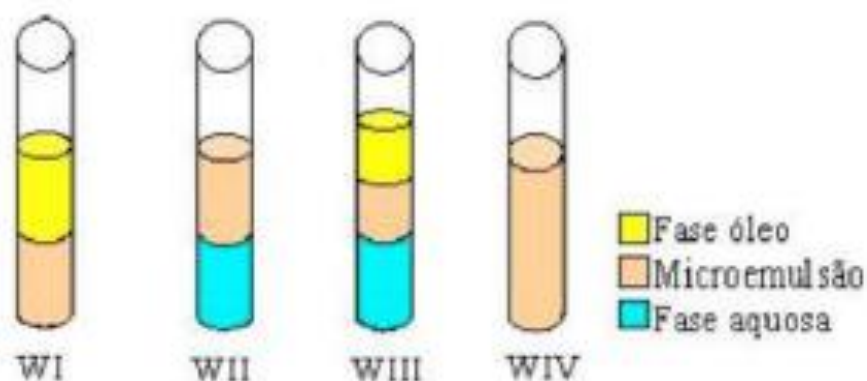


Figura 5: Representação dos sistemas de Winsor.

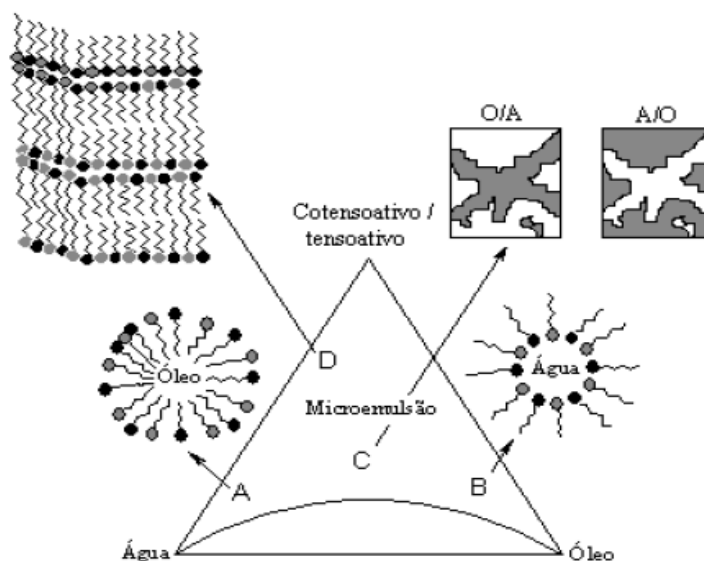


2.5 GEOMETRIAS DAS MICELAS

As geometrias das micelas podem ser previstas de acordo com comprimento e volume ocupado pela calda (apolar), pela área superficial das cabeças polar (SILVA, 2011). Devido à polarização das cabeças serem a mesma, ocorre à repulsão entre elas, quando a força de repulsão é predominante, as micelas se reorganizam de forma que a energia livre gasta entre elas seja a menor possível, os tensoativo tendem a se organizar de forma esférica (SILVA, 2011). As micelas podem se reorganizarem de forma cilíndricas, bicamada, bicontinua, esférica invertida e vesícula esférica.

Dependendo das concentrações de tensoativo, cotensoativo, fase óleo e fase água, as estruturas existentes em microemulsão podem variar de formas complexas e serem físico-quimicamente entendidas. A Figura 6 mostra os diferentes tipos de estruturas encontradas num sistema microemulsionado. A região A representa uma microemulsão contínua em água com micelas diretas (O/A). Região B: Microemulsão contínua em óleo com micelas inversas (A/O). Região C: Microemulsão que apresenta estrutura bicontinua (O/A ou A/O). Região D: Microemulsão rica em tensoativo, possivelmente apresentando estruturas lamelares. (SILVA, 2011).

Figura 6: Representação esquemática de diferentes estruturas de microemulsão.



Na fase normal (H_I), as moléculas do tensoativo se agrupam em micelas cilíndricas circulares, com água preenchendo o volume entre os cilindros (Figura 7 ilustração 1a), enquanto que na fase reversa (H_{II}), os cilindros contêm canais de água circundados pelas cabeças polares do tensoativo e a porção oleosa localizada ao redor dos cilindros (Figura 7 ilustração 1b). A fase lamelar (a L) é formada por camadas paralelas e planas de bicamadas de tensoativo separadas por camadas de solvente, formando uma rede unidimensional (Figura 7 ilustração 2). Já na fase hexagonal, os agregados são formados pelo arranjo de cilindros longos, originando estruturas bidimensionais. Fases cúbicas liotrópicas (Figura 8) apresentam estruturas mais complicadas e visualizadas com maior dificuldade que as outras. A Figura 9 apresenta um esquema com algumas geometrias micelares.

Figura 7: Ilustração esquemática de (1a) fase hexagonal e (1b) fase hexagonal reversa (2) fase lamelar.

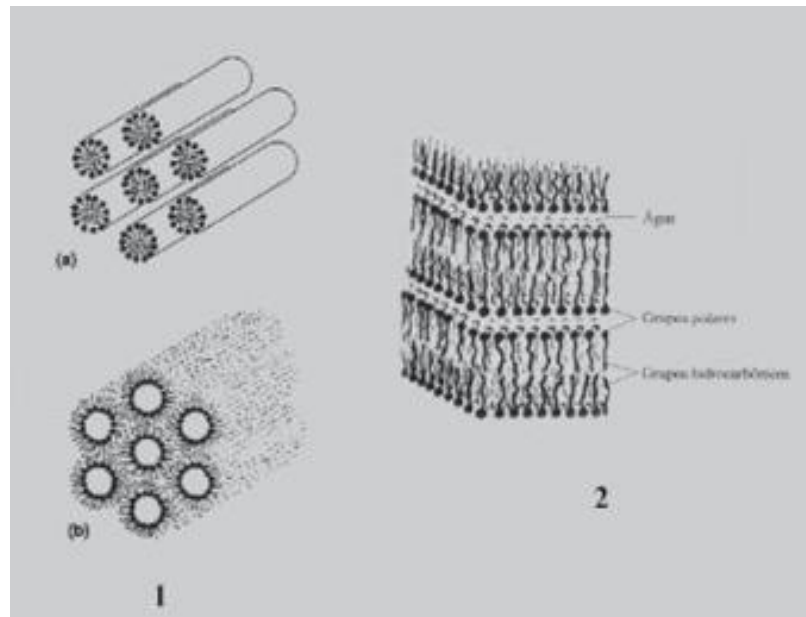


Figura 8: Estrutura da fase cúbica de monoleato de glicerila-água em três dimensões com ampliação mostrando.

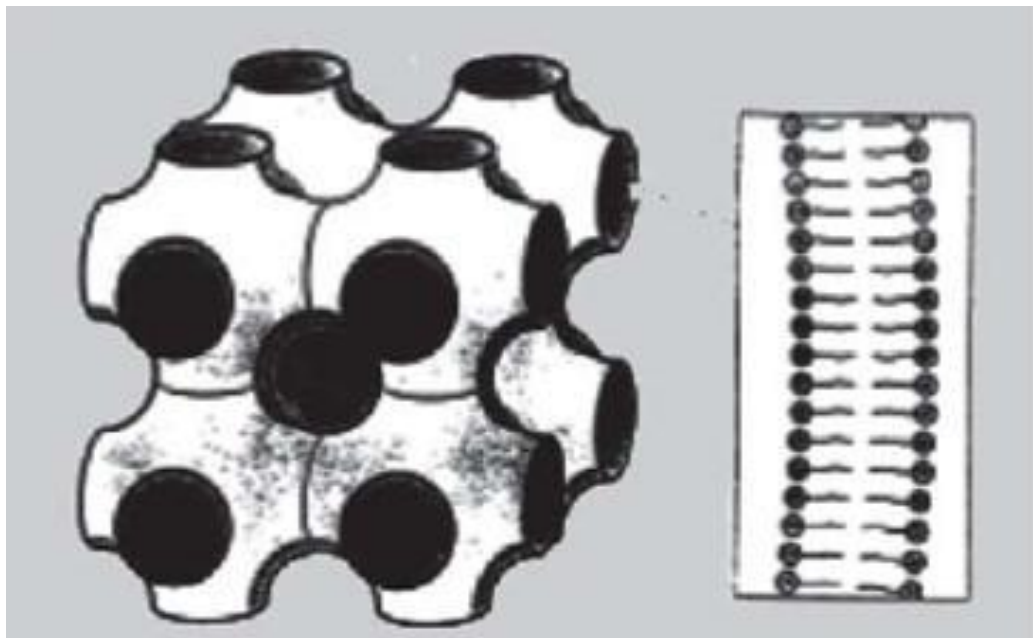
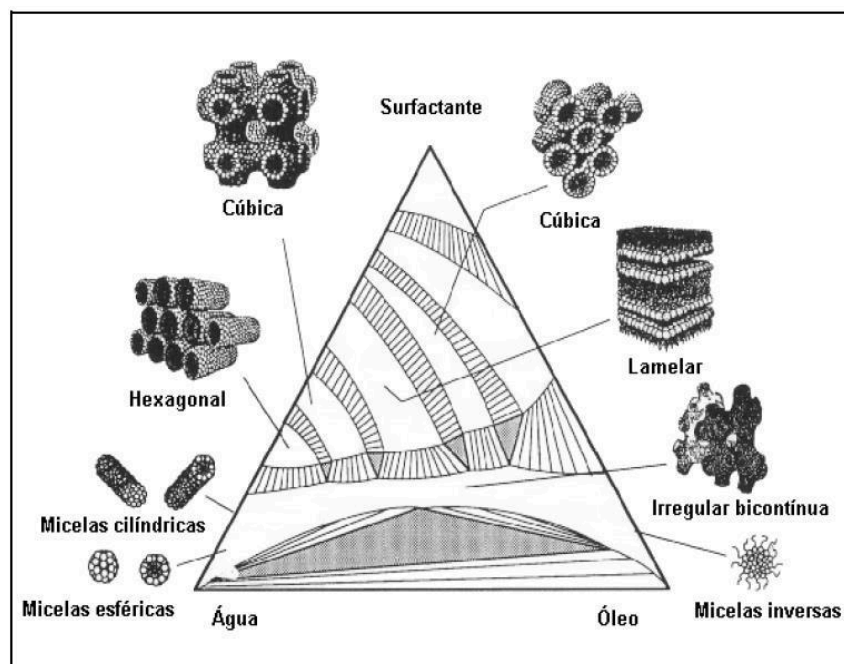


Figura 9: Representação esquemática de diferentes estruturas de microemulsão.



3. MICROEMULSÃO

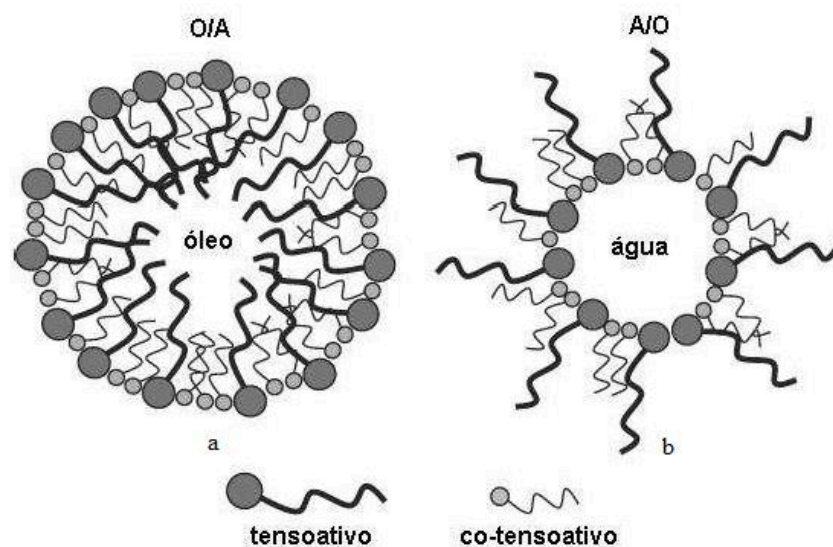
Microemulsão é um sistema que foi descoberto por Hoar e Schulman no ano de 1943 e que é termodinamicamente estável e translúcido de dois líquidos imiscíveis (óleo/água), estabilizados por um filme interfacial de tensoativos. A microemulsão é um sistema com agregados de surfactantes (micelas) de óleo dispersos em água (Figura 10. a) ou água dispersa em óleo (Figura 10. b). Em uma micela, as moléculas de surfactante estão organizadas em monocamadas com seus grupos polares (cabeça) orientadas na direção da água e suas caudas na direção do óleo. A possibilidade de formação de microemulsão depende do balanço entre as propriedades hidrofílicas e lipofílicas do tensoativo, e de fatores como temperatura e a presença de um cotensoativo, assim a formação da microemulsão envolve a combinação de tensoativo, água, óleo e cotensoativo.

O cotensoativo tem como função, diminuir a repulsão entre as cabeças polares do tensoativo, diminuir a tensão interfacial e equilibrar a micela. Eles podem ser dos tipos: álcoois, aminas e ácidos orgânicos, e em sistemas pseudoternário em que as proporções de cotensoativo e tensoativo são as mesmas o álcool não tem influência na microemulsão. Outros fatores que influenciam os sistemas microemulsionados são:

- A razão cotensoativo/tensoativo, que com seu aumento, o domínio da existência de microemulsão em diagramas pseudoternário também aumenta.

- A solubilização do sistema microemulsionado depende do BHL.
- O pH tem como principal influência a ionização dos sistemas microemulsionados.
- A salinidade no sistema possibilita a solubilização da fase orgânica, reduz a ionização das moléculas de tensoativo, diminui interações eletrostáticas e reduz a rigidez interfacial.
- Os hidrocarbonetos afetam o domínio de existência das microemulsões que é afetado de modo idêntico ao que ocorre com o aumento do número de átomos de carbonos do álcool.

Figura 10: Estrutura de microemulsão a) direta (O/A) e b) inversa (A/O).



3.1 PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A MICROEMULSÃO

3.1.1 A influência do cotensoativo

O cotensoativo é uma molécula utilizada para agir diretamente sobre o fator de empacotamento, sua função é reduzir a repulsão das “cabeças” polares, estabilizando a micela. Quando se trabalha com tensoativos não-iônicos, os cotensoativos podem ser utilizados para melhorar a solubilização do sistema. Os cotensoativos são geralmente álcoois de cadeia curta. Os cotensoativos: os álcoois, aminas, ácidos orgânicos, desempenham três papéis essenciais (SOUZA, 2006).

- Eles permitem obter tensões interfaciais muito baixas;
- Eles induzem várias possibilidades estruturais agindo sobre a camada interfacial;
- Eles melhoram a fluidez do filme interfacial.

A estrutura molecular do álcool possui uma forte influência na forma e extensão do domínio de existência das microemulsões em um diagrama pseudoternário. Álcool de cadeia longa (heptan-1-ol, por exemplo) promove regiões pequenas com existência de zonas de solubilização. O fenômeno contrário com álcool de cadeia curta (butan-1-ol, por exemplo) promove uma região de microemulsão do tipo bloco triangular que ocupa grande parte do diagrama pseudoternário, estendendo-se de uma região de composição rica em água a uma região de composição rica em hidrocarbonetos (SOUZA, 2006).

3.1.2 A influência da isomeria do álcool

Para mesma proporção cotensoativo/tensoativo, os diagramas pseudoternários são análogos e a isomeria do álcool não influencia no domínio de existência das microemulsões (SOUZA, 2006).

3.1.3 A influência da razão cotensoativo/tensoativo

A preparação de microemulsão com tensoativos iônicos exige a presença de cotensoativo mais hidrofóbico. A proporção ideal de tensoativo iônico para cotensoativo é um fator importante para o aumento da solubilização. O poder solubilizante da mistura de cotensoativo/tensoativo é influenciado pelo BHL (balanço hidrofílico lipofílico). O domínio da existência das microemulsões em um diagrama pseudoternário aumenta com a razão cotensoativo/tensoativo (SOUZA, 2006).

3.1.4 A influência da estrutura do hidrocarboneto

Com o decréscimo do número de átomos de carbono do hidrocarboneto ou substituição de um aromático por um alifático de cadeia longa, afeta o domínio de existência das microemulsões é afetado de modo idêntico ao que ocorre com o aumento do número de átomos de carbonos do álcool 41.

3.1.5 A influência da salinidade

Os sais minerais promovem:

- A diminuição das interações eletrostáticas;
- A redução da rigidez da interface na relação cotensoativo/tensoativo constante;
- Melhora as possibilidades de solubilização da fase orgânica, que se traduz por um

aumento do domínio de existência da microemulsão na presença de pouca quantidade de sal. Excesso de sal reduz a ionização das moléculas de tensoativos e, por consequência, o domínio de existência das microemulsões. Isto é válido para os tensoativos iônicos; os não-iônicos não sofrem muito esses efeitos⁴¹.

3.1.6 A influência do pH

Estudos demonstram que o pH possui uma forte influência sobre a formação das microemulsões pelas razões evidentes da presença ou não de tensoativos ou ionização das microemulsões. A influência do pH sobre as tensões superficiais e interfaciais é que fornece importância a este parâmetro (SOUZA, 2006).

3.2 DIAGRAMAS DE FASES

É a representação de qualquer tipo de sistema microemulsionado feita através de diagramas de fases que se classificam em ternários, quaternários e pseudoternários:

- O diagrama ternário (constituído de tensoativo, fases oleosa e aquosa) é representado por um diagrama triangular equilátero, onde a região de microemulsão pode variar em função do tipo de tensoativo e do óleo (Figura 11).

Figura 11: Microemulsão representada em um diagrama ternário.



- O diagrama quaternário (Figura 12) é formado a partir de quatro constituintes: tensoativo, cotensoativo, fase óleo e fase aquosa. Este tipo de sistema pode ser representado através de um tetraedro, onde cada vértice do tetraedro representa um dos componentes puros. (BELLOCQ, 1987).

Figura 12: Zona de microemulsão representada em um diagrama quaternário.



- Diagrama Pseudoternário (Figura 13) é aquele que possui aspectos de diagramas ternários apesar de ser formado por quatro constituintes de modo que a relação água/tensoativo ou cotensoativo/tensoativo sejam constantes.

Figura 13: Diagrama pseudoternário com razão tensoativo/cotensoativo fixada.



4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

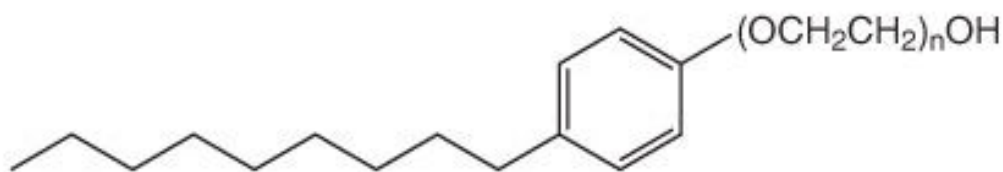
Os experimentos tiveram início na Universidade Federal do Rio Grande do Norte Campus Central no laboratório de Química Orgânica. Os experimentos foram finalizados no laboratório de Química Geral da UFERSA/Campus Caraúbas.

4.1 MATERIAIS E REAGENTES.

Tabela 1: Informação dos materiais e reagentes utilizados.

Materiais e reagentes	Informações
Balança analítica	SHIMADZU, modelo: AUY220
Agitador mecânico	Norte Científica NA 3600, modelo: agitador de amostras
Renex 100	Oxiten S.A Indústria e Comercio
Álcool butílico	PRQ químicos
Hexano	P.A., Synth
Xileno	P.A., Synth
Fase aquosa	Água destilada, solução de NaOH e HCl 1M (36,5% - 38%)
NaOH	P.A Impex
HCl	P.A Impex

Figura 14: Formula molecular do Renex 100.



O motivo de utilizar o tensoativo não iônico é que ele vai proporcionar maior estabilidade à microemulsão. No caso do cotensoativo é que ele proporciona estabilidade maior a microemulsão, aumentando o poder de solubilização da mesma.

4.2 OBTENÇÕES DOS DIAGRAMAS PSEUDO-TERNÁRIO

Os sistemas de dispersão foram preparados usando a metodologia de titulação da fração mássica utilizando uma balança analítica e agitadores mecânicos, à temperatura ambiente, aproximadamente $27 \pm 0,1$ °C, conforme descrito em trabalhos anteriores (ESPOSITO, 2003). As razões mássicas dos sistemas tiveram uma razão mássica de cotensoativo/tensoativo = 1 e 2.

No procedimento para a obtenção do diagrama pseudo-ternário foi necessário à pesagem do tensoativo, RENEX 100, o cotensoativo, N-butanol, a fase óleo xileno e hexano, as fases aquosa, água destilada, solução de NaOH e HCl, 1M. Após a pesagem, as misturas foram levadas para um agitador mecânico. Esse procedimento é feito até a dispersão ficar turva para todos os pontos do diagrama pseudo-ternário.

A pesagem foi feita em um tubo de ensaio, onde cada componente é adicionado gota a gota na seguinte ordem: tensoativo, cotensoativo, fase óleo e fase aquosa. A adição da fase água é feita até o ponto de turvação, ou fase de emulsão. Com o peso de cada constituinte obtido, cálculos são feitos para se obter a porcentagem mássica de cada substância na fase de microemulsão. Os cálculos são feitos de acordo com as seguintes equações:

$$\%m_T = \frac{m_T}{m_s} \times 100\% \quad \text{Eq. 2}$$

$$\%m_{CT} = \frac{m_{CT}}{m_s} \times 100\% \quad \text{Eq. 3}$$

$$\%m_{Fo} = \frac{m_{Fo}}{m_s} \times 100\% \quad \text{Eq. 4}$$

$$\%m_{Fa} = \frac{m_{Fa}}{m_s} \times 100\% \quad \text{Eq.5}$$

Onde: (m_T) é a massa de tensoativo; (m_{CT}) é a massa de cotensoativo; (m_{Fo}) é a massa de fase óleo; (m_{Fa}), é a massa de aquosa e (m_s) é a massa total do sistema.

4.3 OBTENÇÕES DAS EXTENSÕES DAS REGIÕES MICROEMULSIONADAS

A porcentagem de massa de cada componente foram plotados com a ajuda do programa Origin 8.1. Os resultados obtidos, os diagramas pseudo-ternários, foram pesados em uma balança analítica digital. Através do peso da região de microemulsão e da região de emulsão, também pesadas, a porcentagem foi calculada de acordo com a Equação 6, como reportado na literatura (MORAIS ,2009),

$$\%RM = \frac{PRM}{PD} \cdot 100\% \quad \text{Eq. 6}$$

Onde: $\%RM$ = porcentagem da região microemulsionada, PRM = peso da região microemulsionada e PD = peso total do diagrama.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A literatura diz que o cotensoativo, a isomeria do álcool, a razão cotensoativo/tensoativo (C/T), a estrutura do hidrocarboneto, a salinidade e o pH são alguns parâmetros que influenciam na região de microemulsão (SOUZA. 2006). Será abordado o estudo da variação da fase óleo, do pH da fase aquosa e da razão cotensoativo/tensoativo, C/T.

5.1 ESTUDOS DA VARIAÇÃO DA FASE ÓLEO

Figura 15: Diagrama pseudoternário, utilizando Renex 100, N-butanol, xileno e água, com razão C/T = 1.

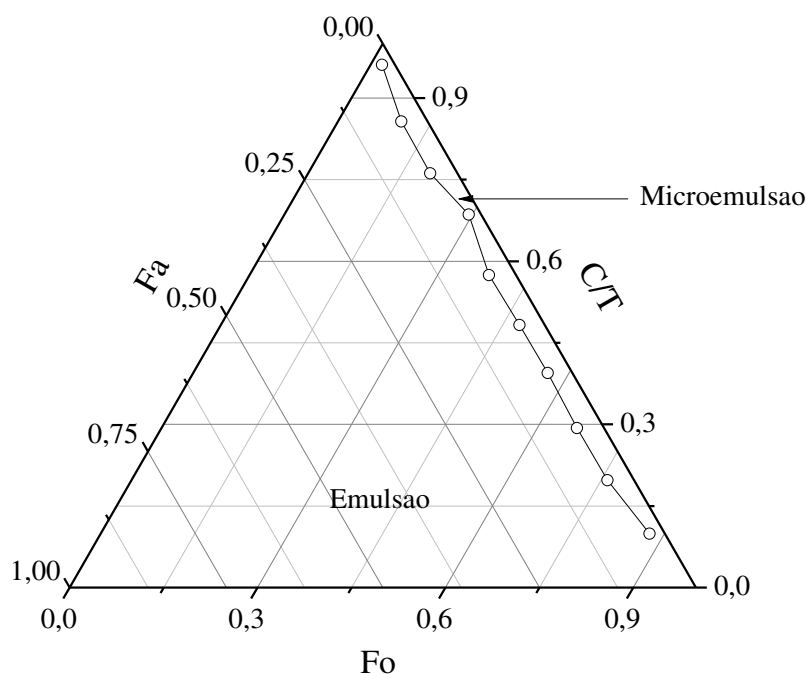


Figura 16: Diagrama pseudoternário, utilizando Renex 100, N-butanol, hexano e água, com razão C/T = 1.

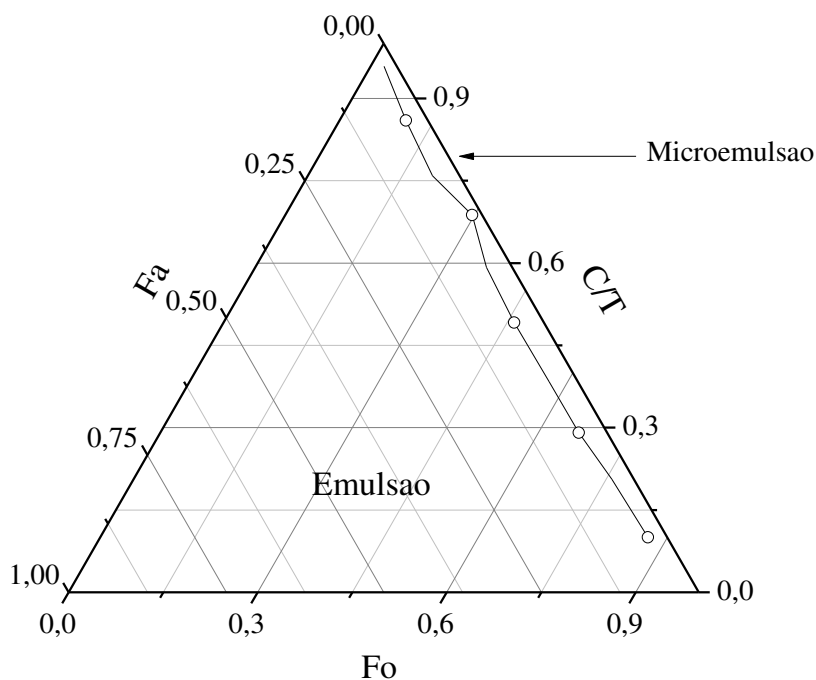


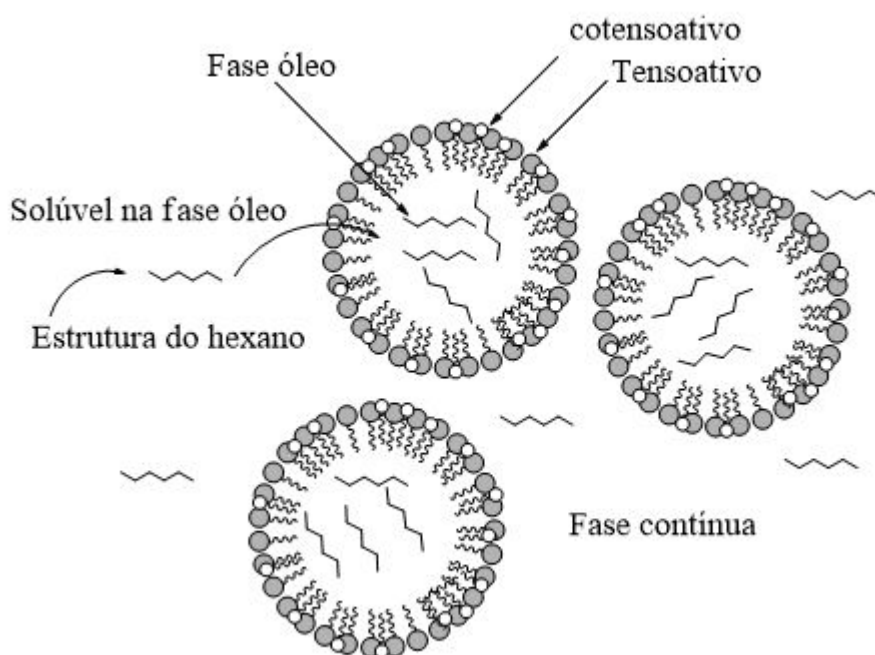
Tabela 2: Percentagens de microemulsão em diagramas pseudo-ternários, utilizando renex 100, N-butanol e água, com razão C/T = 1, variando a fase oleosa.

Fase óleo	Região de microemulsão (%)
Xileno	7,4
Hexano	8,82

O xileno é uma mistura de seus isômeros comuns (orto, meta e para) (DANTAS T.N.C) e o hexano é um hidrocarboneto alifático. A substituição do hidrocarboneto alifático pelo aromático induz fortes interações entre tensoativo e óleo, provocando a rigidez do filme interfacial e diminuindo a região de microemulsão. A estrutura da fase óleo, F_o , Influencia nas propriedades da interface, de acordo com modelos propostos por Winsor (WINSOR, 1954) em 1954. Efeitos intensos de solvatação nas interfaces do sistema são promovidos pelas interações tensoativo-óleo em função da natureza variável das moléculas de óleo. Por outro lado, o aumento no comprimento da cadeia do óleo conduz a uma redução das interações entre as microgotículas, diminuindo a capacidade de solubilização da microemulsão

(LEUNG, 1986). Tiburtino em seu trabalho obteve regiões de microemulsão maior para o diagrama com fase óleo hexano, 17,97 %, do que para o diagrama com fase óleo xileno, 14,44 %, utilizando Tween 80 como tensoativo e N-butanol como cotensoativo. A baixa diferença da região de microemulsão entre o hexano e o xileno, segundo Tiburtino está relacionado à volatilidade do hexano, que antes de microemulsionar, ou seja, migrar para dentro da micela, o mesmo evapora, comprometendo a região de microemulsão, como mostra a Figura 17.

Figura 17: Esquema de migração do hexano da fase contínua para a fase dispersa.



No presente trabalho, a diferença entre a região de microemulsão para o xileno e o hexano é menor do que o trabalho de Tiburtino, isso deve ao fato que o tensoativo utilizado, mesmo sendo não iônico como o de Tiburtino, a cabeça do tensoativo é pouco polar, diminuindo sua solubilização na fase aquosa, desestabilizando a micela, aumento a energia do sistema, proporcionando uma menor região de microemulsão.

Segundo a literatura, a diferença entre a emulsão e microemulsão, não está apenas na estabilidade termodinâmica, mas também no tamanho da estrutura da micela (DANTAS T.N.C.). A região de microemulsão é uma região microscopicamente homogênea, composta de uma única fase microemulsão (CASTRO DANTAS, OLIVEIRA *et al.* 2009). A outra região é a de emulsão, região que apresenta tamanho de micelas maiores e instáveis (LIF AND HOLMBERG, 2006).

5.2 ESTUDOS DA VARIAÇÃO DA FASE AQUOSA

Como pode ser visto nas Figuras 15 e 16 a região de microemulsão praticamente não mostrou muita alteração com a variação da fase óleo, logo para a variação da fase aquosa foi utilizado o xileno como fase óleo, pois o mesmo não evapora tão facilmente quanto o hexano, diminuindo o erro na pesagem.

Figura 18: Diagrama pseudoternário, utilizando Renex 100, N-butanol, xileno e água, com razão C/T = 1.

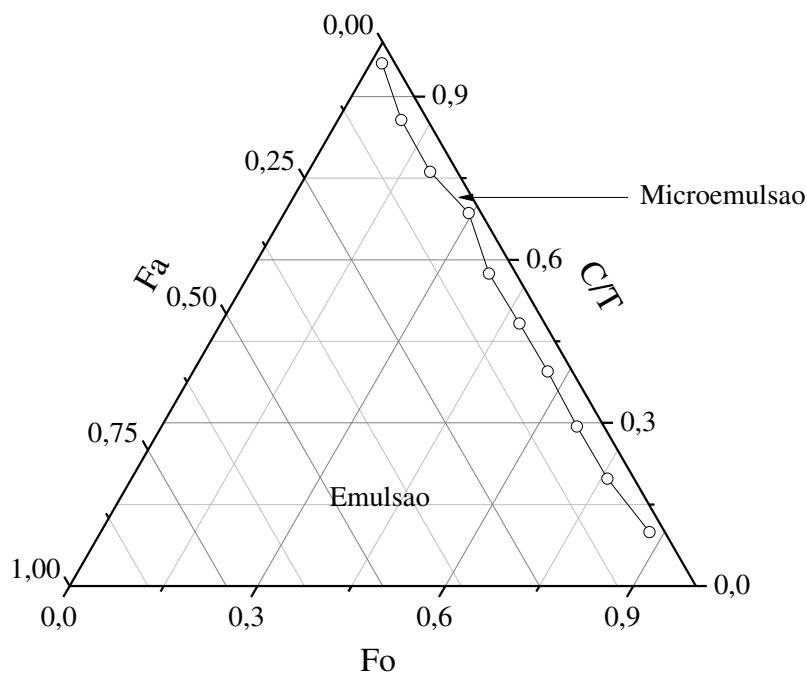


Figura 19: Diagrama pseudoternário, utilizando Renex 100, N-butanol, xileno e solução de NaOH 1M, como fase aquosa, com razão $C/T = 1$.

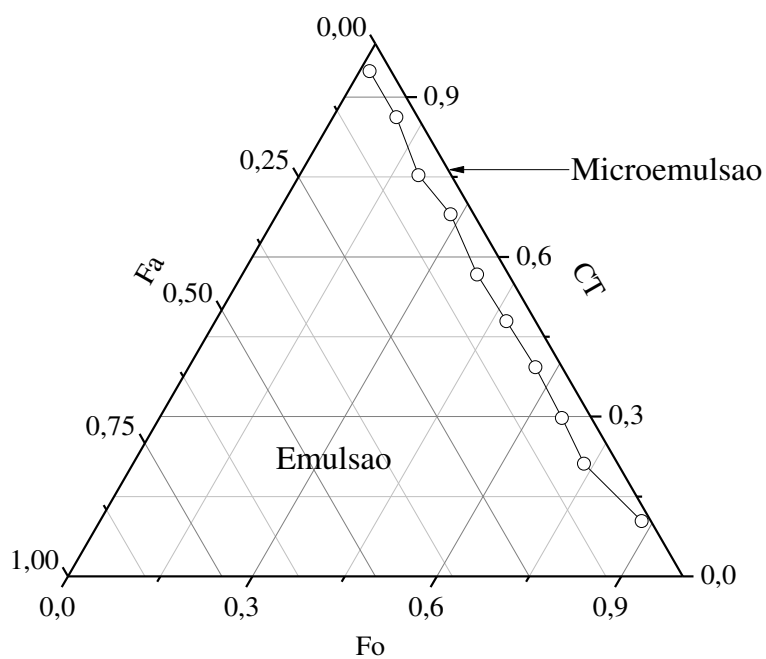


Figura 20: Diagrama pseudoternário, utilizando Renex 100, N-butanol, xileno e HCl 1M, como fase aquosa, com razão $C/T = 1$.

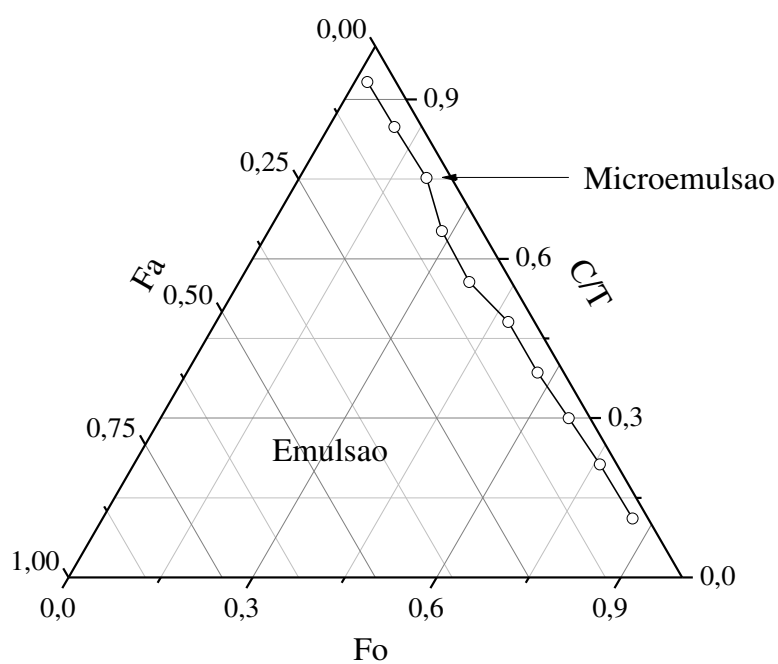


Tabela 3: Percentagens de microemulsão em diagramas pseudo-ternários, utilizando renex 100, N-butanol e xileno, com razão C/T = 1, variando a fase aquosa.

Fase aquosa	Região de microemulsão (%)
Água	7,4
NaOH 1M	7,61
HCl 1M	8,23

Morais (MORAIS, 2009) estudou a região de microemulsão com o aumento da concentração da solução de hidróxido de sódio em tensoativos não iônicos. Ele verificou que o aumento da concentração do hidróxido de sódio proporciona uma diminuição na região de microemulsão, sendo explicados pelo fato do aumento da concentração do hidróxido causar uma interação de repulsão entre as hidroxilas da base com a hidroxila do butanol. Essa interação repulsiva faz o butanol, molécula cotensoativa, migrar da interface para a fase contínua e, assim, desestabiliza a micela e, conseqüentemente, diminuindo a região de microemulsão devido ao decréscimo do número de agregação.

No presente trabalho, foi estudado a variação do pH da fase aquosa. Como podemos ver na Tabela 3, à medida que aumentamos a polaridade da fase contínua, a água, aumentamos a percentagem de microemulsão, ou seja, quando utilizamos água como fase aquosa, a cabeça do tensoativo, por não ser muito polar não solubiliza o suficiente na fase aquosa, desestabilizando a micela Figura 21. Quando utilizamos a solução de NaOH, ocorre um leve aumento na percentagem de microemulsão, ou se levarmos em consideração que esse aumento é muito baixo, a explicação pode ser dada por duas competições:

1. O leve aumento pode ser considerado que a adição do NaOH polariza mais as cabeças do tensoativo, aumentando sua solubilidade na fase contínua;
2. Mas ao mesmo tempo, considerando que o aumento foi muito pouco, ou seja, não aumentou, é que com a adição do NaOH, as hidroxilas do NaOH vão se repelir com as hidroxilas do butanol, fazendo com que o butanol saia da micela, aumento a energia do sistema, diminuindo a região de microemulsão Figura 22.

Figura 21: Esquema proposto para a formação das micelas, utilizando água como fase aquosa.

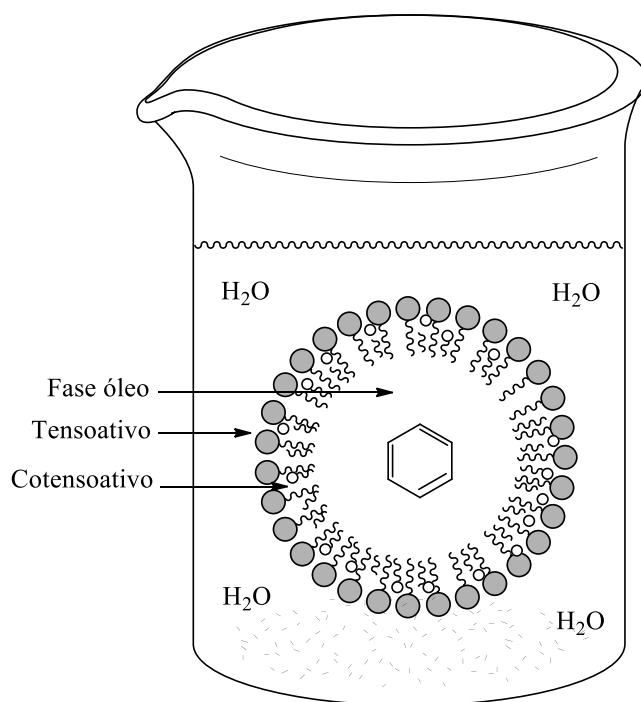
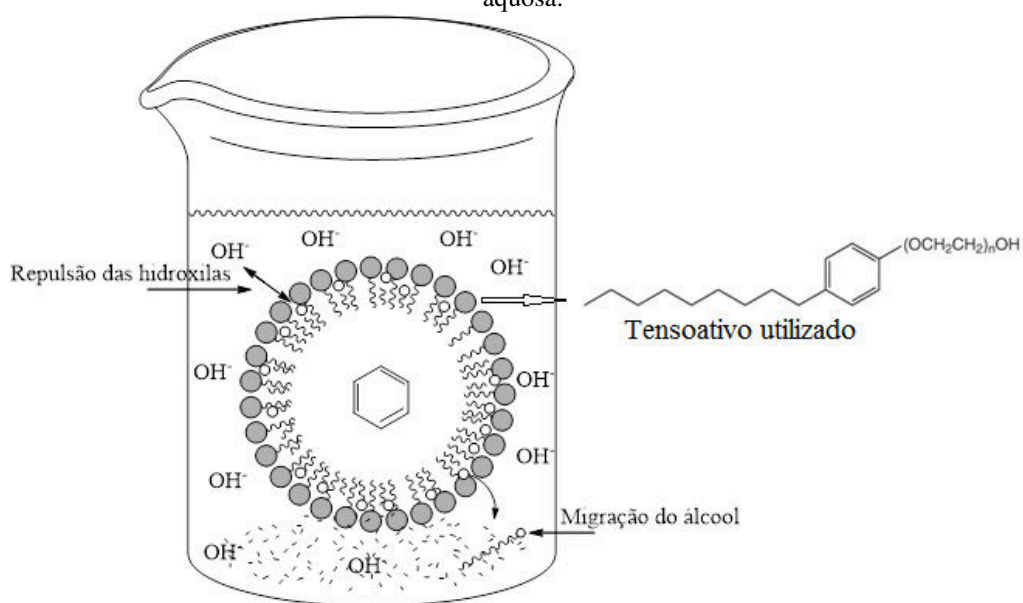
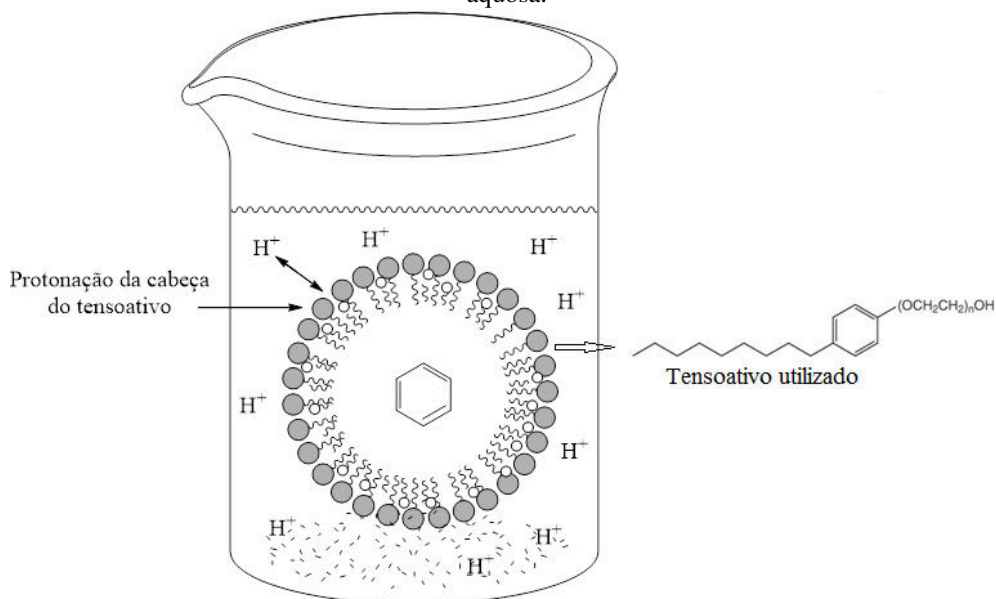


Figura 22: Esquema proposto para a formação das micelas, utilizando solução de NaOH 1M como fase aquosa.



Quando adicionamos a solução de HCl ocorre um aumento na região de microemulsão, isso deve-se ao fato de que o ácido protona as cabeças do tensoativo deixando as cabeças mais polarizadas, sem que haja nenhuma repulsão entre a fase contínua, tensoativo e cotensoativo, aumentando a região de microemulsão, Figura 23.

Figura 23: Esquema proposto para a formação das micelas, utilizando solução de NaOH 1M como fase aquosa.



5.3 ESTUDOS DA VARIAÇÃO DA RAZÃO C/T

Neste item foi estudado a variação da razão C/T, fixando a fase óleo para duas fases aquosas diferentes, água e solução de NaOH 1M.

Figura 24: Diagrama pseudoternário, utilizando Renex 100, N-butanol, xileno e água, com razão C/T = 1

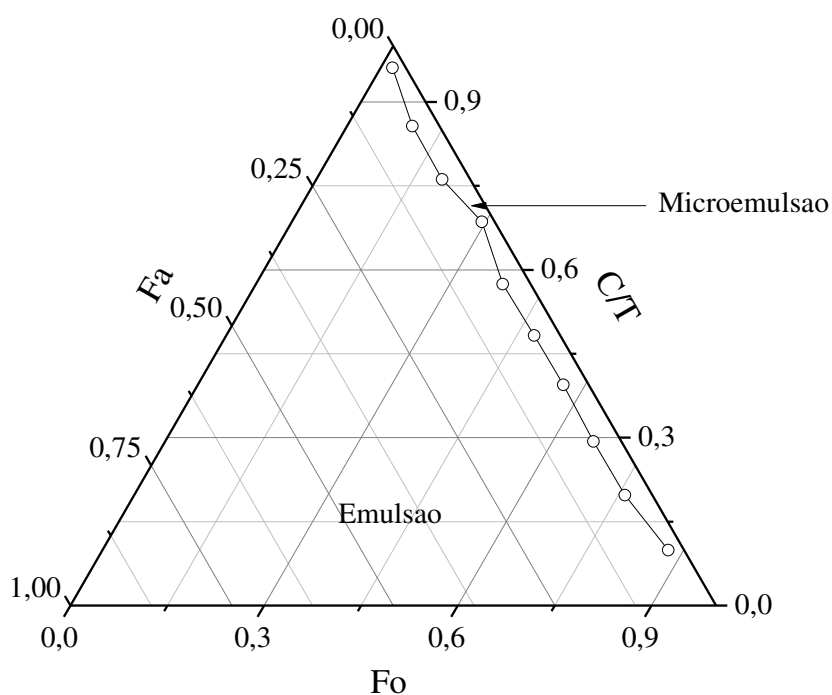


Figura 25: Diagrama pseudoternário, utilizando Renex 100, N-butanol, xileno e água, com razão $C/T = 2$.

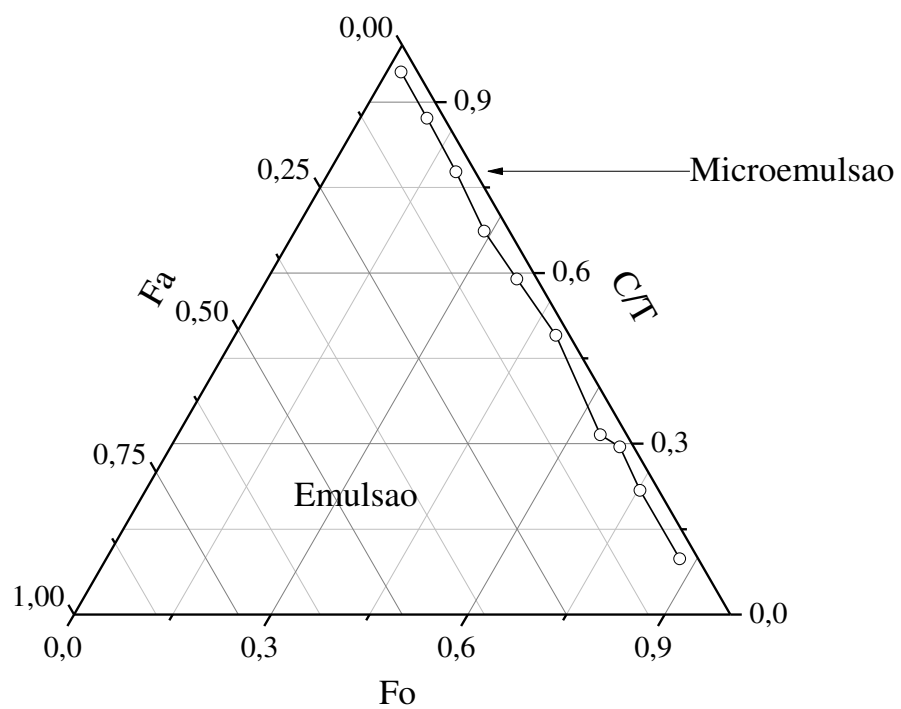


Figura 26: Diagrama pseudoternário, utilizando Renex 100, N-butanol, xileno e solução de NaOH 1M, como fase aquosa, com razão $C/T = 1$.

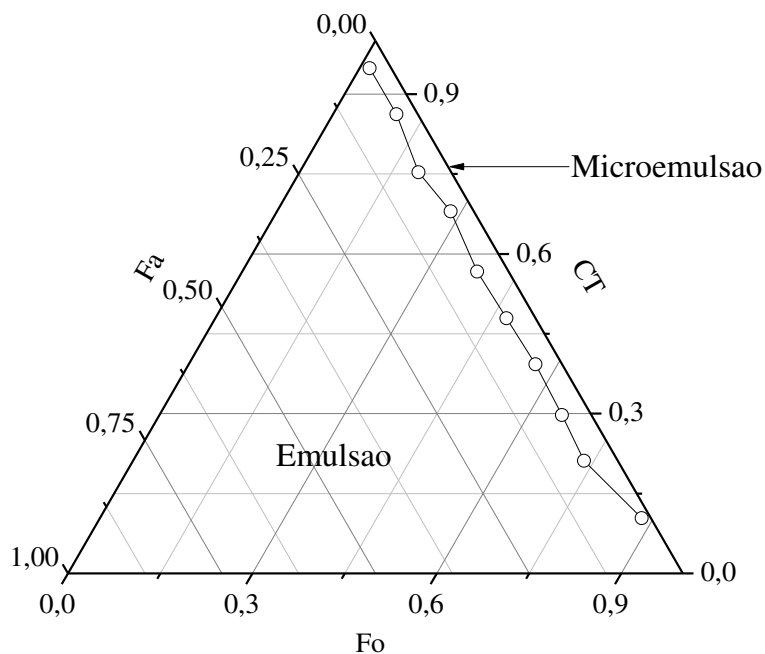


Figura 27: Diagrama pseudoternário, utilizando Renex 100, N-butanol, xileno e solução de NaOH 1M, com razão $C/T = 2$.

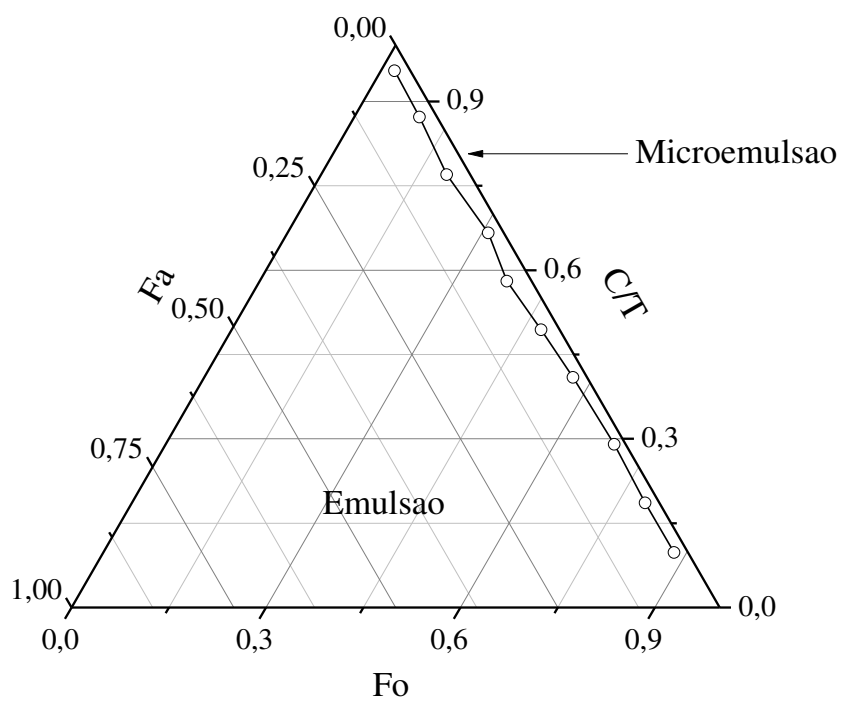


Tabela 4: percentagens de microemulsão em diagramas pseudo-ternários, utilizando renex 100, N-butanol, xileno, variando a razão e a fase aquosa.

	Região de microemulsão (%)
C/T = 1	
Água	7,4
NaOH	7,61
C/T = 2	
Água	5,47
NaOH	5,38

Wildson (MORAIS, 2009) em seu trabalho com tensoativos não iônicos estudou a variação da razão C/T. Ele verificou que com o aumento da razão C/T, para uma fase contínua com solução de NaOH 10 % diminuía a região de microemulsão e para uma fase aquosa com 5 % de NaOH aumentava a região de microemulsão. Ele relatou que o aumento da concentração de NaOH, ocorria uma repulsão das hidroxilas do NaOH e o cotensoativo, como relatado anteriormente.

No presente trabalho, como mostra a Tabela 4, o aumento da razão C/T diminui a percentagem de microemulsão, tanto para a fase aquosa água, tanto para a fase aquosa solução de NaOH. Isso pode ser explicado pelo fato de que, para uma razão C/T = 1, significa que para cada cotensoativo, tem-se um tensoativo e para razão C/T = 2, significa que para cada cotensoativo tem-se dois tensoativos, ou seja, mesmo para a fase aquosa sendo apenas água o cotensoativo é utilizado para diminuir as interações cabeça-cabeça do tensoativo. Se tem-se dois tensoativos para apenas um cotensoativo, automaticamente o cotensoativo não vai conseguir estabilizar a micela, diminuindo a região de microemulsão. Para a fase aquosa solução de NaOH a diminuição não é maior porque, para C/T = 2, tem-se menos cotensoativo, ou seja, tem-se menos hidroxilas do cotensoativo para se repelir com as hidroxilas da solução de NaOH na fase contínua.

6. CONCLUSÕES

- Através da titulação mássica com a fase aquosa, foi possível a determinação de regiões de microemulsão em diagramas pseudo-ternários, utilizando tensoativo não-iônico, Renex 100;
- Cálculos da % RM mostram que os hidrocarbonetos alifáticos proporcionam uma região de microemulsão maior do que os hidrocarbonetos aromáticos;
- A estrutura do tensoativo pode contribuir para a baixa região de microemulsão dos diagramas;
- A região de microemulsão é dependente da capacidade de polarização da cabeça do tensoativo pela fase aquosa, ou seja, quanto menor o pH maior a percentagem de microemulsão;
- Quanto mais a cabeça do tensoativo solubilizar na fase aquosa mais estável será a micela, consequentemente maior a região de microemulsão;
- A região de microemulsão é dependente não só da fase óleo, fase aquosa e estrutura do tensoativo, mas também da razão C/T;
- Para o presente estudo, quanto maior a razão C/T, menor a região de microemulsão;
- As regiões de microemulsão obtidas, podem ser caracterizadas, através da viscosimetria capilar, densidade, e medidas de turbidez, tamanho de partícula dentre outras;
- As regiões de microemulsão obtidas podem ser aplicadas para a remoção de óleo em efluentes de petróleo, remoção de corantes em efluentes têxteis, solubilização de bora de petróleo, na indústria farmacêutica, dentre outras aplicações.

REFERÊNCIAS

- ATTIA, A. A. R., W. E. KHEDR, S. A (2006). **Capacity of activated carbon in the removal acid dyes subsequent to its thermal treatment.** Dyes Pigments 69.
- BELLO C. Q, A.M.; ROUX, D. **Phase diagram and critical behavior of a quaternary microemulsion systems. Microemulsion: structure and dynamics.** Boca Raton: CRC Press, 1987.
- Castro Dantas, T. N., K. R. Oliveira, et al. (2009). **"The use of microemulsions to remove chromium from industrial sludge."** Water Research 43(5): 1464-1470.
- DANTAS NETO, A. A. C. D., T. N.; DUARTE, M. M. L.; AVELINO, S. (1993). **"Equilibrium diagrams at 27 [degree]C of the water + sodium tungstate + dodecylamine chloride system."** Journal of Chemical and Engineering, 38.
- ESPOSITO, E. (2003). **Amphiphilic association systems for Amphotericin B delivery.** International Journal of Pharmaceutics.
- FANUN, M. (2008). **A study of the properties of mixed nonionic surfactants microemulsions by NMR, SAXS, viscosity and conductivity.** Journal of Molecular Liquids.
- FENG-FENG, L. V. p.-. (2005). **Phase behavior of the microemulsions and the stability of the chloramphenicol in the microemulsion-based ocular drug delivery system.** International Journal of Pharmaceutics.
- FERNANDES, T. Y. V. (2009). **Desenvolvimento de tensoativos e sistemas microemulsionados para a recuperação de petróleo.** Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Natal, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Doutor.
- GOGATE, P. R. P., A. B (2004). **"A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient condition."** Adv. Environ. Res.

GOMES, D. A. (2009). **Aplicação de microemulsões na solubilização de frações pesadas de petróleo.** Dissertação de Mestrado. Natal. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

GUIMARÃES, A. K. V. (2007). **Extração do óleo e caracterização dos resíduos da borra de petróleo para fins de reuso.** Departamento de Engenharia Química. Natal, Universidade Federal do Rio Grande do Norte: 157.

HUNTER, R.J. **Introduction to Modern Colloid Science.** New York, Oxford University Press, 1992.

HOLMBERG, K., JÖNSEN, B., KRONBERG, B., LINDMAN, B. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution.** 2. ed. England: John Wiley and Sons Ltda, 2002.

ISRAELACHVILI, J.N. **Intermolecular and surface forces.** 2. ed. London: Academic Press, 1991 apud LANGE, K. R. **Surfactants – A practical handbook.** Munich, Hanser Publishers, 1999.

KUNZ, A., ZAMORA, P. P., **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** Quim. Nova, 2002. 25.

LANGE, K. R. **Surfactants – A practical handbook.** Munich: Hanser Publishers, 1999.

MORAIS, WILSON A. **Determinação de regiões microemulsionadas utilizando tensoativos não iônicos.** Engenharia Química. Natal. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

MORAIS, W.A., **Determinação microemulsionadas utilizando tensoativos não iônicos,** in Departamento de química. 2009, Universidade Federal do Rio Grande do Norte: Natal.

OLIVEIRA, E. P., SANTELLI, R.E., CASSELA, R.J. (2005). **Direct determination of lead in produced waters from petroleum exploration by electrothermal atomic absorption spectrometry x-ray fluorescence using Ir-W permanent modifier combined with hydrofluoric acid.**

PAULINO, L. C. (2007). **Estudo de sistemas microemulsionados utilizando a água do mar na recuperação avançada de petróleo.** Engenharia Química. Natal, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

PELIZZETTI, E; PRAMAURO, E. **Analytical applications of organized molecular assemblies.** *Analytica Chimica Acta*, v. 169, 1985.

ROBERTO E.C, **Caracterização e aplicação de sistemas micelares e microemulsionados como inibidores de corrosão.** Dissertação de mestrado em Química. Natal, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

TANFORD, C. **The Hydrophobic Effect: Formation of micelles and biological membranes**, 2. ed., New York: Wiley, 1980.

SANTANNA, V. C., F. D. S. Curbelo, et al. (2009). **"Microemulsion flooding for enhanced oil recovery."** *Journal of Petroleum Science and Engineering* 66(3&4): 117-120.

SCHULZ, C. K. (2005). **Tratamento de efluentes oleosos utilizando processos de separação por membranas.** Departamento de Engenharia Química. Rio de Janeiro Universidade Federal do Rio de Janeiro.

SILVA, G. C. (2008). **Síntese e caracterização de látices acrílicos reticulados com (1,6 - diacrilato - propoxilato - hexano - diol) via polimerização em emulsão.** Programa de Pós-Graduação em Química. Natal, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SILVA, G. C. (2011). **Sistema microemulsionado: caracterização e aplicação na indústria de petróleo.** Departamento de química. Natal, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Doutora.

SIROKY, A. N. (2010). **"Aplicação de planejamento de experimentos nos estudos de sistemas microemulsionados visando à solubilização da fração pesada de petróleo."** Simpósio nacional de probabilidade e estatística 19.

SOUZA, P. F. D. **Novas alternativas na quebra de emulsão de petróleo: sistemas microemulsionados.** 2006. 152f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, 2006.

STICKDORNT, M. J. S. K. (1995). **"Microemulsions in Technical Processes."** Chem.

TANFORD, C., **THE HYDROPHOBIC Effect: Formation of micelles and biological membranes,** 2. ed., New YorkWiley, 1980.

TIBURTINO, GABRIELLY L. **Obtenção de um diagrama pseudoternário utilizando tween 80 como tensoativo.** Bacharelado em Ciência e Tecnologia. Caraúbas. Universidade Federal Rural do Semi-Árido, 2014.

TOZE, S. (2006). **"Reuse of effluent water-benefits and risks."** Agricultural Water Management.

VIANA, F. A. **Obtenção de novos tensoativos a partir de óleos vegetais: processo, caracterização e avaliação econômica.** Dissertação de Mestrado – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 1994.

WEEST, C. C.; HARWELL, J. H. **Surfactants and subsurface remediation.** **Environmental Science and Technology**, v. 26, 1992.

WINSOR, P. A. (1954). **"Solvent properties of amphiphilic compounds"** London: Butterworth.