



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

DANILO ROCHA ALVES

**OBTENÇÃO DE UM DIAGRAMA PSEUDOTERNÁRIO UTILIZANDO UM
TENSOATIVO DERIVADO DO ÓLEO DA MAMONA**

CARAÚBAS/RN

2014

DANILO ROCHA ALVES

**OBTENÇÃO DE UM DIAGRAMA PSEUDOTERNÁRIO UTILIZANDO UM
TENSOATIVO DERIVADO DO ÓLEO DA MAMONA**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado à Universidade Federal
Rural do Semi-Árido (UFERSA), como
exigência final 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)

A474o Alves, Danilo Rocha.

Obtenção de um diagrama pseudoternário utilizando um tensoativo derivado do óleo da mamona. / Danilo Rocha Alves -
- Caraúbas, 2014.
48f.: il.

Orientador: Prof^a Dra. Guymmann Clay da Silva

Monografia (Graduação em Ciência e Tecnologia) –
Universidade Federal Rural do Semi-Árido. Pró-Reitoria de
Graduação.

1. Tratamento de efluentes. 2. Indústria têxtil. 3. Óleo de mamona.
4. Tensoativo. 5. Óleo de mamona. I. Título.

RN/UFERSA/BCC

CDD: 628.162

Bibliotecária: Dalvanira Brito Rodrigues
CRB-15/700

DANILO ROCHA ALVES

**OBTENÇÃO DE UM DIAGRAMA PSEUDOTENÁRIO UTILIZANDO UM
TENSOATIVO DERIVADO DO ÓLEO DA MAMONA**

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

Aprovado em 30 de julho de 2014

Comissão examinadora:



Simone Alves Serafim Rocha

Membro externo - UERN



Daniel Freitas Freire Martins

Membro interno - UFERSA



Guymmann Clay da Silva

Orientadora- UFERSA

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo grandioso cuidado que ele tem por mim, não me deixando sequer um minuto aflito pelas adversidades impostas pela vida.

À minha orientadora Guymmann Clay, que se dispôs desde o início a me orientar e me ajudar de uma forma clara e muito profissional, agregando e muito em meu conhecimento atual.

A toda minha família, pelo carinho e acolhimento necessário para eu conseguir continuar lutando pelos meus sonhos.

Principalmente aos meus pais, que não me desampararam em nenhum momento, estando comigo em todas as etapas desta realização.

À Mariana Maia, que foi uma grande companheira, amiga e namorada, tendo muita paciência, carinho e preocupação com relação ao término desta jornada.

Aos meus queridos amigos da UFERSA, que passaram noites em claro, juntamente comigo, transmitindo e compartilhando todos os tipos de conhecimentos afim de nos engrandecer como profissionais e como pessoa.

À Simone Alves, pelo auxílio em uma determinada etapa deste trabalho, sendo ela muita paciente e generosa pela transmissão de conhecimentos.

À Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA), pela oportunidade dada para a realização deste sonho.

À Universidade Estadual do Rio Grande do Norte (UERN), pelo espaço cedido para a realização de uma determinada etapa deste trabalho.

Enfim, a todos o meu enorme obrigado!

RESUMO

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, devido a contaminação de águas naturais que tem sido um dos grandes problemas da sociedade. Indústrias como as de tecido, couro, borracha, papel, plástico, medicamentos, cosméticos e laticínios, produzem grandes volumes de efluentes com as composições mais diversas. Uma técnica utilizada hoje é a adsorção devida aos baixos custos. Devido a isto, existe a necessidade de desenvolver novas metodologias as quais possam ser utilizadas compostos biodegradáveis como os tensoativos, substância essa que já é bastante utilizada na indústria. Os tensoativos são substâncias anfífilas naturais ou sintéticas, que possuem em sua estrutura uma parte hidrofóbica e uma parte hidrofílica. Este trabalho tem como objetivo obter um tensoativo a partir de óleo de mamona e em seguida microemulsioná-lo para posterior tratamento de efluente de indústria têxtil, petróleo, farmacêutica etc. A obtenção do mesmo foi feita através da hidrólise do óleo de mamona seguida da separação da fase orgânica da fase aquosa, obtendo assim 95 % de ácidos brutos e com posterior purificação obtendo cerca de 85 % de ácido ricinoléico, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{OH})\text{HCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$ (COSTA, 2004). A metodologia apresentada mostra que é possível obter e purificar um tensoativo a partir do óleo de mamona, podendo o mesmo ser posteriormente microemulsionado, construindo um diagrama pseudo-ternário. Já com relação aos resultados obtidos nos diagramas pseudoternários, notou-se que a região onde se poderia atuar foi relativamente pequena, mas levando em conta que o tensoativo é de origem vegetal, em que reduz os impactos gerados, os resultados da região a se trabalhar foram satisfatórios.

PALAVRAS-CHAVE: Tensoativo. Óleo de mamona. Indústria têxtil. Diagrama pseudoternário.

ABSTRACT

In the last decades, environmental issues have become more and more critical and often, due to contamination of natural waters which has been configured as one of the greatest issues in the present society. Sectors, such as the fabric, leather, rubber, paper, plastic, medications, cosmetics, and dairy industries, produce a large volume of effluents, along with the most varied compositions. Absorption is a current technique which is very used, due to low costs. Because of this, there is the need of developing new methodologies in which make the use of biodegradable compounds possible, such as surfactants, which are far used in industries. Surfactants are natural or synthetic anfifilic which are constituted of both hydrophobic and hydrophilic parts. This paper aims at obtaining a surfactant from castor oil, and afterwards proceeds with the micro emulsion of it for later treatment of effluents resulting from textile, oil, pharmaceutical industries, among others. Castor oil obtaining was performed through this oil hydrolysis, followed by separation between organic and aqueous phases, in the first case, resulting in 95% of crude acid, and the subsequent purification which obtained around 85% of ricinoleic acid, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{OH})\text{HCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$ (COSTA, 2004). The present methodology demonstrates that is possible to obtain and to purify a surfactant from castor oil. What is more, this same surfactant is likely to go under the process of micro emulsion, which constitutes a pseudo-ternary diagram. With respect to the results obtained out of pseudo-ternary diagrams, one perceived that the field where this research is suitable to be applied in is relatively small. However, upon considering that surfactant is vegetal-based, fact that reduces possible impacts coming from experiments with it, results from the research field were considered satisfying.

KEYWORDS: Surfactant. Castor oil. Textile industry. Pseudo-ternary diagram.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Variação do teor de ácidos (MOSHKIN, 1986).	16
Tabela 2: Diferentes características entre emulsão e microemulsão (LIF, 2006).	27
Tabela 3 - Materiais e reagentes utilizados para obtenção do Ácido Graxo (Tensoativo).	31
Tabela 4 - Materiais e Reagentes utilizados na obtenção do Diagrama Pseudoternário.	31

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mamoneira (LEOALC, 2008).....	14
Figura 2: Semente da mamona (LEOALC, 2008).....	16
Figura 3: Estrutura do tensoativo (ROSSI, 2006).	17
Figura 4: Adsorção de tensoativo na interface líquido-líquido (ROSSI, 2006).	18
Figura 5- Estrutura de microemulsão estabilizada por ação do tensoativo (ROSOFF, 1998).....	20
Figura 6: Distribuição dos monômeros de tensoativo em solução (FARIAS, 2006).	21
Figura 7: Estrutura das micelas: (a) inversa e (b) direta (OLIVEIRA, 2004).	22
Figura 8: Esquema dos diferentes tipos de estruturas de microemulsão (ROBERTO, 2010).....	23
Figura 9: Ilustração esquemático de (1) fase lamelar (2.a) fase hexagonal e (2.b) fase hexagonal reversa (FORMARIZ, 2005).....	24
Figura 10: Estrutura da fase cúbica de monoleoato de glicerila-água em três dimensões com ampliação mostrando bicamada lipídica (SHAH, 2001).	24
Figura 11: Estrutura de uma microemulsão (OLIVEIRA, 1997).	26
Figura 12- Diferença entre emulsão e microemulsão (LIF, 2006).	26
Figura 13- Representação da classificação Winsor. A) Winsor I. B) Winsor III. C) Winsor II. D) Emulsão homogênea. E) Winsor IV. (LUCENA, 2008).	27
Figura 14- Representação das regiões de winsor (LUCENA, 2008).....	28
Figura 15- (a) Titulação com fase aquosa. (b) Representação dos pontos de titulação e regiões do diagrama de fases (ROSOFF, 1998).	30
Figura 16- Obtenção do ácido graxo (tensoativo).	33
Figura 17: Obtenção do tensoativo purificado.	36
Figura 18: Diagrama Pseudoternário, utilizando Tensoativo derivado do óleo da mamona, Álcool Butílico, Xileno e Água Destilada.	37
Figura 19: competição da calda do tensoativo na fase contínua e dispersa.....	40
Figura 20: solubilização da fase óleo no interior da micela.	40
Figura 21: Ponto do gráfico que foi submetido ao 1º ensaio (região de emulsão).	41
Figura 22: Resultado do 1º ensaio, caracterizando-se emulsão.	42
Figura 23: Resultado do 2º ensaio, caracterizando-se microemulsão.....	42

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1 MAMONA.....	14
2.2 TENSOATIVO OU SURFACTANTES	16
2.2.1 Cotensoativo.....	19
2.3 MISCELIZAÇÃO.....	20
2.4 MICROEMULSÃO	25
2.5 DIAGRAMA DE FASES OU PSEUDOTERNÁRIO.....	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1 MATERIAIS E REAGENTES	31
3.2 OBTENÇÃO DO ÁCIDO GRAXO (TENSOATIVO) A PARTIR DO ÓLEO DA MAMONA.....	32
3.3 OBTENÇÃO DO DIAGRAMA PSEUDOTERNÁRIO	33
3.4 OBTENÇÃO DO PERCENTUAL DE ATUAÇÃO NA REGIÃO DE MICROEMULSÃO	34
3.5 CARACTERIZAÇÃO DA MICROEMULSÃO E DA EMULSÃO	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 OBTENÇÃO DO ÁCIDO GRAXO (TENSOATIVO) DERIVADO DO ÓLEO DA MAMONA	36
4.2 OBTENÇÃO DO DIAGRAMA PSEUDOTERNÁRIO	37
4.3 CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO DE MICROEMULSÃO E EMULSÃO NO DIAGRAMA PSEUDO-TERNÁRIO	41
5. CONCLUSÕES	43
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

1. INTRODUÇÃO

Considerando que uma das causas que mais preocupa a população mundial é a da escassez dos recursos naturais, sendo eles hídricos ou de outra natureza, sabe-se que a mesma está a acarretar crises na sociedade, tanto economicamente quanto socialmente.

Os recursos, principalmente hídricos, não estão sendo bem aproveitados, onde o consumo de tal recurso está em uma crescente, pois a sociedade está cada vez mais consumista, no que leva-se em conta principalmente as indústrias e as residências, que não apresentam soluções eficazes e eficientes de reaproveitamento desse recurso (EPA, 1992).

A economia de água em processos produtivos vem ganhando atenção especial devido ao valor que tem sido atribuído a este bem (KUNZ, 2002).

Devido a isso, existem algumas controvérsias sobre os recursos hídricos do mundo:

- Para Bello (2000), que diz que nos próximos 25 anos, cerca de 2,8 bilhões de pessoas viverão em regiões de seca crônica;
- Para Alves (2000), afirma que apesar do uso irresponsável e do descaso com relação aos mananciais, não existirão problemas quanto à quantidade, isto é, dificilmente ocorrerá a situação de escassez.
- Bello (2000) e Silvestre (1995) enfocam que no Brasil a ilusão de abundância de água, esconde a péssima gestão e o problema de distribuição dos recursos hídricos.

Buscando a conciliação da redução de custos com a redução de impactos gerados por resíduos, as indústrias estão a inovar em alternativas para o tratamento dos efluentes, afim de reduzir consideravelmente os danos ambientais. Hoje, existem várias técnicas de tratamento dos efluentes em indústrias têxteis, pois os resíduos (corantes) têxteis gerados apresentam alto grau de toxicidade, em que acarreta em um alto grau de poluição (CETESB, 1991).

Com os altos danos gerados pelas indústrias têxteis, novas tecnologias estão sendo desenvolvidas para o melhor e mais adequado tratamento, sem deixar de levar em consideração os custos envolvidos no processo e sua eficiência. O impacto ambiental dos efluentes têxteis (MORAIS, 2007), caracterizados por serem altamente coloridos (BELLO, 2000), vai muito além do efeito visual e desobediência a requisitos ambientais. A maioria dos corantes utilizados são sintéticos, 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).

No caso da 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, uma vez que a exploração e o refino de petróleo são uma das mais importantes atividades industriais da sociedade moderna, e seus derivados são empregados em vários destinos os quais são considerados tóxicos e poluentes ao meio ambiente (GUIMARÃES, 2007).

Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas no sentido de reduzir os efeitos da corrosão. Dentre os processos e métodos mais utilizados com tensoativos, destacam-se: o aumento da resistência dos materiais por implantação de sistemas de proteção catódicos e anódicos, o uso de revestimentos, de agentes inibidores e antioxidantes (SHREIR et al., 2000; EBENSO et al., 1999; GENTIL, 1996). O uso de inibidores de corrosão apresenta grande interesse, já que funcionam como películas protetoras (sobre áreas anódicas e catódicas) que interferem na ação eletroquímica (GENTIL, 1996).

Tendo em vista a necessidade de um aperfeiçoamento de técnica, um melhoramento de remoção dos resíduos a um custo relativamente menor, a utilização de um sistema microemulsionado, que para ROSSI *et. al.* (2007) são termodinamicamente estáveis e não necessitam fornecimento de energia para sua formação, pois apresentam uma capacidade anfifílica (O/A) de origem vegetal (óleo da mamona), tornasse viável, pois o mesmo tem como princípio a solubilização dos compostos gerados pelos efluentes, além de ser de origem natural, o que acarreta em um baixo impacto ambiental gerado.

Mesmo com a variedade de técnicas existentes para o tratamento de efluentes, normalmente, o uso de uma técnica isolada ainda não é capaz de tratar eficientemente os diferentes tipos de efluentes (ATTIA, 2006). 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 mostram-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).

Há então necessidade de desenvolver novas metodologias, as quais possam ser utilizadas compostos biodegradáveis, como os tensoativos, para remoção de parte dos resíduos gerados pelas indústrias. Os tensoativos biodegradáveis são bastante utilizados na indústria, como componente de óleos automotivos, em fármacos, em produtos de higiene pessoal como xampus, em cosméticos, e em produtos domésticos como amaciantes, detergentes, dentre outros (NASCENTES, 2002).

Os tensoativos ou surfactantes são substâncias anfifílicas naturais ou sintéticas, que possuem em sua estrutura uma parte hidrofóbica, que tem afinidade pela fase orgânica, e uma parte hidrofílica que tem afinidade com a água. Cada parte tem diferente solubilidade em diferentes solventes e tende a orientar a interface entre duas fases, o grupo polar fica voltado para a parte polar (aquosa) e o grupo apolar para a fase oleosa. Os tensoativos podem ser iônicos, não-iônicos e anfóteros (SILVA, 2011).

As propriedades físico-químicas dos tensoativos na sua grande maioria, não variam significativamente, mesmo em baixas concentrações. No entanto, a adição de tensoativos à água, abaixo da concentração micelar crítica (cmc), forma pequenos aglomerados coloidais chamados de micela (sistemas micelares ou microemulsionados). As microemulsões são sistemas de auto agregação com estruturas típicas de tamanho próximo de 3 a 30 nm, com aparência transparente, termodinamicamente estável, estabilizando e proporcionando vida longa a sistemas de misturas do tipo óleo/água. Suas propriedades os tornam sistemas altamente versáteis e de interesse em diversos domínios de aplicação (SILVA, 2011).

Neste trabalho vamos utilizar um tensoativo derivado de óleos vegetais, proveniente do óleo da mamona. A escolha do óleo de mamona é evidenciada pela sua

larga aplicação industrial. Sua composição química muda de acordo com a variedade e região de cultivo. O teor de óleo nas sementes situa-se, entre 35% e 55%; cujo padrão comercial é de 45%. O óleo de mamona diferencia-se dos similares vegetais pela presença majoritária de um ácido graxo, o ácido ricinoléico (VIANA, 1992).

Portanto o objetivo deste trabalho é obter o ácido ricinoléico, tensoativo, purifica-lo em seguida fazer um diagrama pseudo-ternário utilizando o tensoativo obtido, o cotensoativo (álcool), fase óleo (xileno) e fase aquosa. O motivo de utilizar o o ácido ricinoléico é que o mesmo não vai causar danos ao meio ambiente, por ser de origem vegetal, sendo assim biodegradável.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 MAMONA

A mamoneira (*Ricinus communis* L.), também conhecida popularmente como mamona (Figura 1), é uma oleaginosa de destacada importância no Brasil e no mundo. Seu óleo é uma matéria prima de aplicações únicas na indústria química devido a características peculiares de sua molécula que lhe fazem o único óleo vegetal naturalmente hidroxilado, além de uma composição com predominância de um único ácido graxo, ricinoléico, o qual lhe confere as propriedades químicas atípicas (SOTO-BLANCO, 2002).

Figura 1: Mamoneira (LEOALC, 2008).



Além da vasta aplicação na indústria química, a mamoneira é importante devido à sua tolerância à seca, tornando-se uma cultura viável para a região semi-árida do Brasil, onde há poucas alternativas agrícolas. No entanto, esta cultura não é exclusiva da região semi-árida, sendo também plantada com excelentes resultados em diversas regiões do país (SOTO-BLANCO, 2002).

Os principais países produtores de mamona são a Índia (74%), a China (13%), o Brasil (6,1%) e Moçambique (2,5%) (2011, FAO), sendo os principais consumidores: China, Estados Unidos, França, Alemanha e Japão. No Brasil, a produção está concentrada no Estado da Bahia (67%), seguida do Ceará (15%), Minas Gerais (11%) e Pernambuco (3%) (SOTO-BLANCO, 2002).

O óleo de mamona é obtido da semente da planta *Ricinus communis* (mamona) (Figura 2) e possui características químicas atípicas quando comparadas à maioria dos óleos vegetais, pois além da presença do triglicerídeo do ácido ricinoléico, que é um ácido graxo hidroxilado pouco frequente nos óleos vegetais, este está presente numa faixa de 84,0% a 91,0% da sua composição. A Tabela 1 mostra a composição média (em faixas) do teor de ácidos graxos no óleo de mamona.

Figura 2: Semente da mamona (LEOALC, 2008).



Tabela 1: Variação do teor de ácidos (MOSHKIN, 1986).

Ácido graxo	Porcentagem
Ácido Ricinoléico	84,0-91,0
Ácido Linoléico	2,9-6,5
Ácido Oléico	3,1-5,9
Ácido Esteárico	1,4-2,1
Ácido Palmítico	0,9-1,5

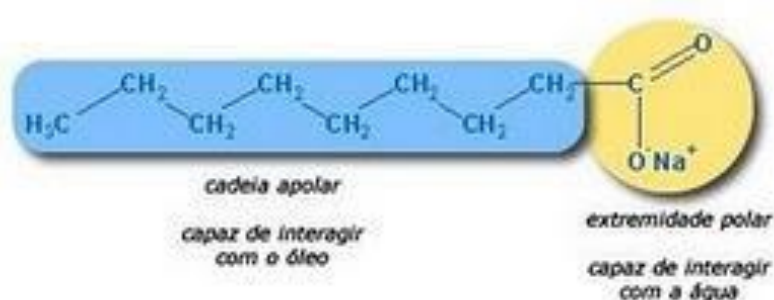
2.2 TENSOATIVO OU SURFACTANTES

Os tensoativos são amplamente utilizados na indústria, tanto na remoção de resíduos em efluentes do setor têxtil e petrolífero, como na remoção de gordura e ação de limpeza, como, os detergentes, alvejantes, sabões, amaciantes e entre outros. O setor têxtil se destaca, pois apresenta uma gama de aplicações tanto relacionado a fabricação, quanto a utilização para a separação dos resíduos gerados em efluentes. Os produtos do setor têxtil que podem ser fabricados com auxílio das propriedades dos tensoativos são, as tintas, as pastas pigmentadas e resinas em emulsão (M. R. Jorge, 1993). A utilização dos tensoativos na indústria têxtil está apresentando uma crescente, e isso devesse pelo fato de apresentarem propriedades que auxiliam na dispersão e na umectação dos

pigmentos e cargas, onde, ajudam no ajuste da cor, auxiliam na emulsificação de óleos e resinas, colaboram com a adesão e a lavabilidade e provocam grande estabilidade e polimerização em emulsões (OECD, 1971). Além das propriedades que auxiliam na produção dos produtos do setor têxtil, os tensoativos atuam também na remoção dos resíduos (corantes) em efluentes gerados pela produção de tais produtos da indústria, onde A SECRETARIA DOS RECURSOS HÍDRICOS, SANEAMENTO E OBRAS (1994), através da lei nº 7663, de 30 de dezembro de 1991, que estabelece normas de orientação à Política Estadual de Recursos Hídricos, bem como ao Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos, prevê-se a cobrança pelo uso das águas superficiais e subterrâneas, tornando assim o seu consumo, bem como, a qualidade dos efluentes líquidos lançados, fatores importantes na determinação de custos finais. Assim aumenta ainda mais o interesse pelo desenvolvimento e aprimoramento de técnicas para remoção de resíduos (corantes) no setor têxtil, afim de reduzir custos e impactos gerados.

Os tensoativos são substâncias naturais ou sintéticas, que apresentam em sua composição grupos polares (hidrófilos), que tem afinidade com água, e grupos apolares (hidrófobos), sem afinidade com água (ex.: afinidade com óleos) (Figura 3) (SWARAJ, 1996).

Figura 3: Estrutura do tensoativo (ROSSI, 2006).

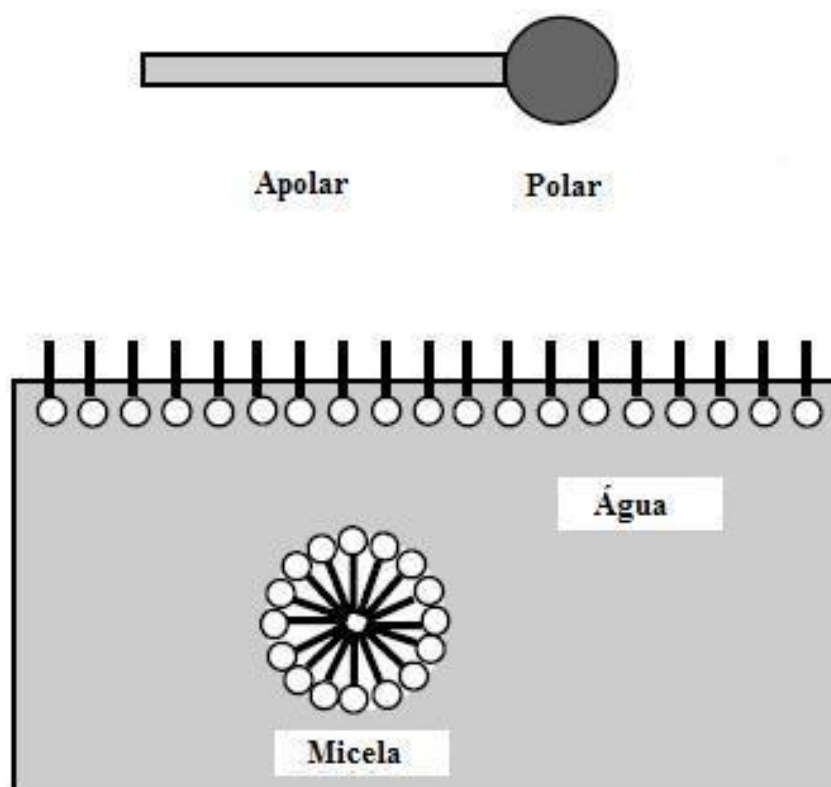


A molécula de tensoativo é um monômero, onde é representado por uma “calda” e uma “cabeça”, em que a “calda” apresenta propriedades apolares e a “cabeça” apresenta propriedades polares, assim um só monômero pode adequar-se a situações de ambientes polares ou apolares (DALTIM, 2012). Os tensoativos podem ser classificados como, iônicos (aniônico e catiônico) e não iônicos. Os tensoativos iônicos apresentam

cargas elétricas na parte hidrofílica, ao se dissociarem em água, formando íons carregados negativamente (tensoativos aniônicos) ou carregados positivamente (tensoativos catiônicos). Os tensoativos aniônicos, mais conhecidos como sabões, são derivados de origem animal ou óleos vegetais, por reações de saponificação, sendo atualmente o mais estudado e compreendido com relação a sua estrutura e função (ROSSI, 2007). Já os tensoativos não iônicos, não fornecem íons em solução aquosa e a sua solubilidade se deve a presença, em suas moléculas, de grupamentos funcionais que possuem forte afinidade pela água, um exemplo seria o álcool graxo (ROSSI, 2007).

Uma das propriedades fundamentais dos tensoativos é a capacidade de adsorção as interfaces (limite entre duas faces imiscíveis) ou superfície de um dado sistema em que a adsorção pode ser feita nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás ou sólido-líquido de um dado sistema (Figura 4).

Figura 4: Adsorção de tensoativo na interface líquido-líquido (ROSSI, 2006).



As propriedades físico-químicas de tensoativos, na sua grande maioria, não variam significativamente, mesmo em baixas concentrações. No entanto, para uma dada

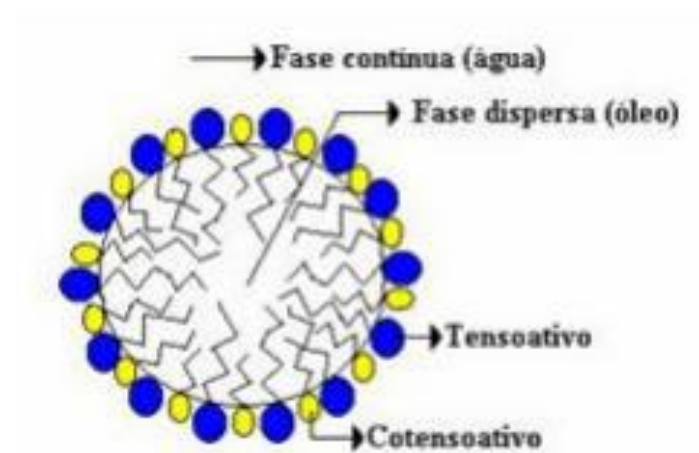
concentração específica de tensoativo, conhecida como Concentração Micelar Crítica (CMC), ocorre uma mudança brusca nestas propriedades. Abaixo da CMC, as moléculas de tensoativo estão presentes na forma de monômeros dispersos, e acima, estão presentes na forma de agregados (micelas). Este processo de formação é conhecido como micelização (SIROKY, 2010). Logo, suas propriedades o torna excelente solvente para contaminantes polares e apolares, ampliando em muito as vantagens de aplicação de tensoativos em solução (SIROKY, 2010).

2.2.1 Cotensoativo

O cotensoativo (Figura 5) 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.

Figura 5- Estrutura de microemulsão estabilizada por ação do tensoativo (ROSOFF, 1998).

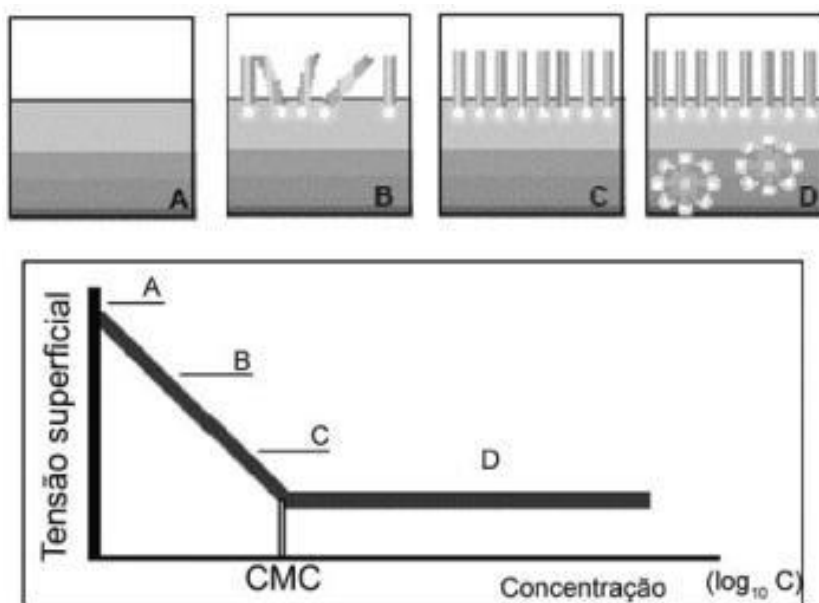


2.3 MISCELIZAÇÃO

As micelas são agregados moleculares, de tamanho coloidal, em equilíbrio com as moléculas de monômeros das quais são formadas (DELNUNZLO, 1990.)

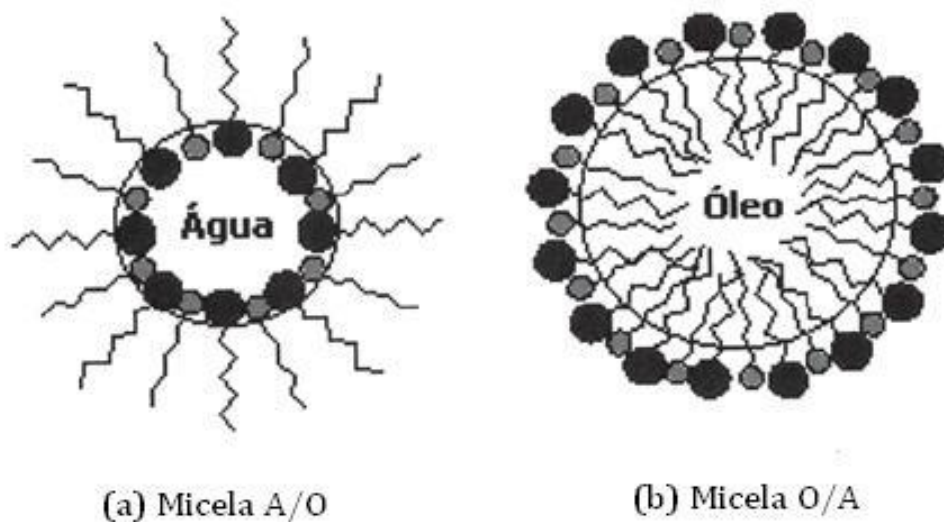
Em soluções aquosas os monômeros de tensoativos se orientam preferencialmente na interface, de modo que as cabeças polares estejam voltadas para a parte da solução e as caudas apolares estejam voltadas para a parte do ar, afim de reduzir a tensão interfacial (Figura 6).

Figura 6: Distribuição dos monômeros de tensoativo em solução (FARIAS, 2006).



Em agregados de caráter iônico, a parte hidrofóbica da molécula tensoativa se agrupa no interior da micela de forma a se ter um mínimo de superfície em contato com a água, enquanto as extremidades polares ficam dirigidas para o meio aquoso, tais agregados são chamados de micelas diretas (Figura 7b). Fenômeno oposto de orientação das micelas, onde, as cabeças polares estão direcionadas no centro e as cadeias apolares estão direcionadas para o meio externo, origina micelas chamadas micelas inversas (Figura 7a) (ROSSI, 2006).

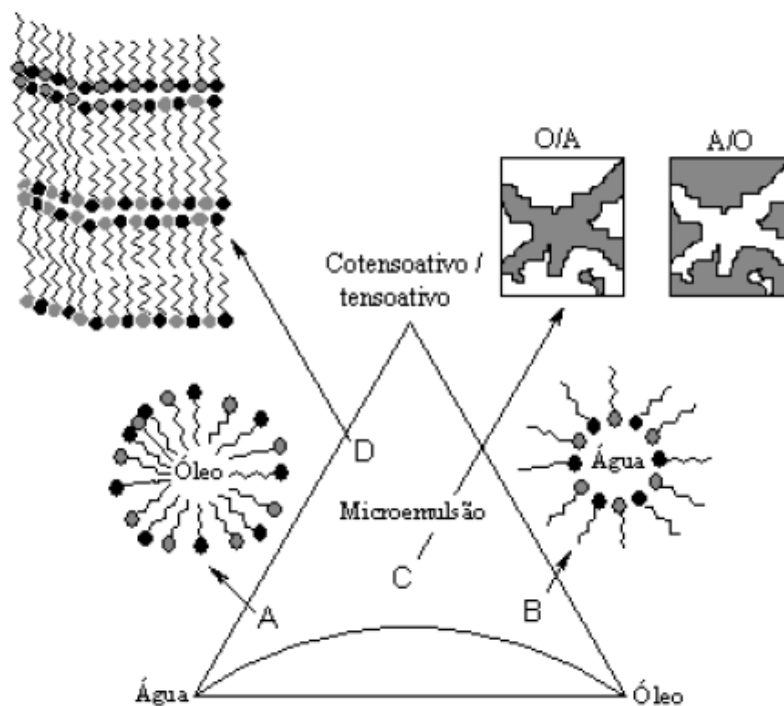
Figura 7: Estrutura das micelas: (a) inversa e (b) direta (OLIVEIRA, 2004).



As estruturas internas das micelas existentes em microemulsão podem ser variadas, complexas e podem ser físico-quimicamente entendidas. Dependendo das concentrações dos constituintes da microemulsão uma grande diversidade de estruturas entre a fase contínua e dispersa pode ser identificada. (TENJARA, 1999.). Alguns dos arranjos possíveis são os de estrutura esférica, cilíndrica, bicamada, bicontínua, esférica invertida e vesícula esférica.

A Figura 8 mostra os diferentes tipos de estruturas encontradas num sistema microemulsionado (SCHULMAN, 1982.). A região A representa uma microemulsão contínua em água com micelas de óleo em água (O/A). Região B: microemulsão contínua em óleo com micelas de água em óleo (A/O). Região C: microemulsão que apresenta estrutura bicontínua (O/A ou A/O). Região D: microemulsão rica em tensoativo, possivelmente apresentando estruturas lamelares *La*.

Figura 8: Esquema dos diferentes tipos de estruturas de microemulsão (ROBERTO, 2010).



A fase lamelar (designada *La*) é formada por camadas paralelas e planas de bicamadas de tensoativo separadas por camadas de solvente, formando uma rede unidimensional (Figura 9- Ilustração 1). Já na fase hexagonal, os agregados são formados pelo arranjo de cilindros longos, originando estruturas bidimensionais. Na fase HI (fase normal), as moléculas do tensoativo se agrupam em micelas cilíndricas circulares, com água preenchendo o volume entre os cilindros (Figura 9- ilustração 2a), enquanto que na fase HII (fase reversa), os cilindros contêm canais de água circundados pelas cabeças polares do tensoativo e a porção oleosa localizada ao redor dos cilindros (Figura 9- Ilustração 2b) (FORMARIZ, 2005.). Fases cúbicas liotrópicas (Figura 10) apresentam estruturas mais complicadas e visualizadas com maior dificuldade que as outras. Quase todas as fases fluidas tridimensionais observadas são de simetria cúbica, apesar de as romboédricas, tetragonais e ortorrômbricas de topologia inversa também serem detectadas em alguns sistemas (SHAH, 2001.).

Figura 9: Ilustração esquemático de (1) fase lamelar (2.a) fase hexagonal e (2.b) fase hexagonal reversa (FORMARIZ, 2005).

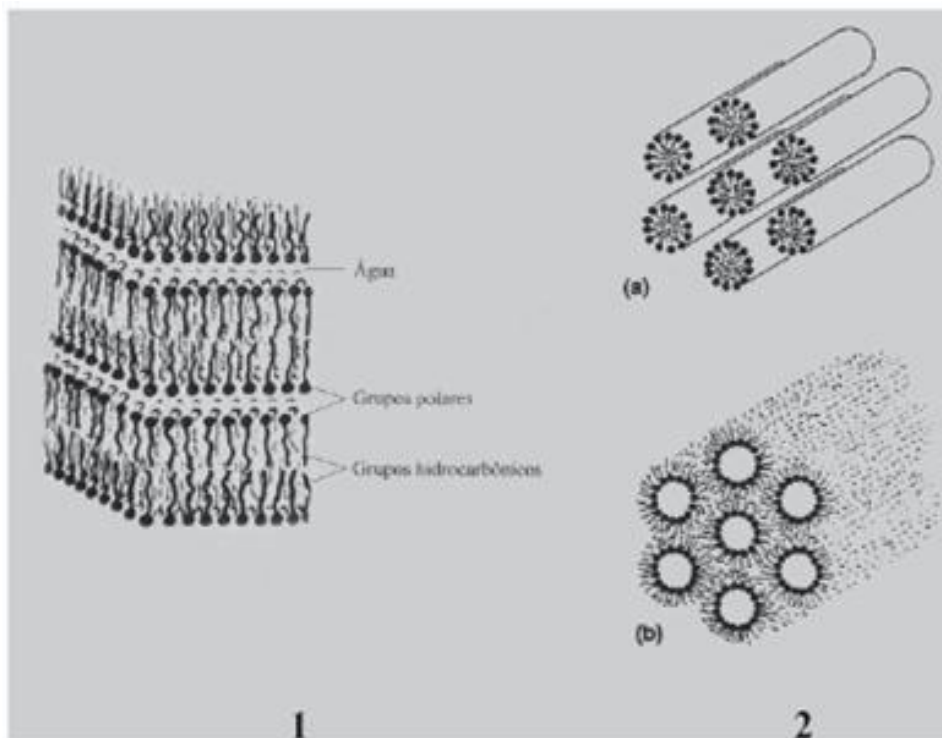
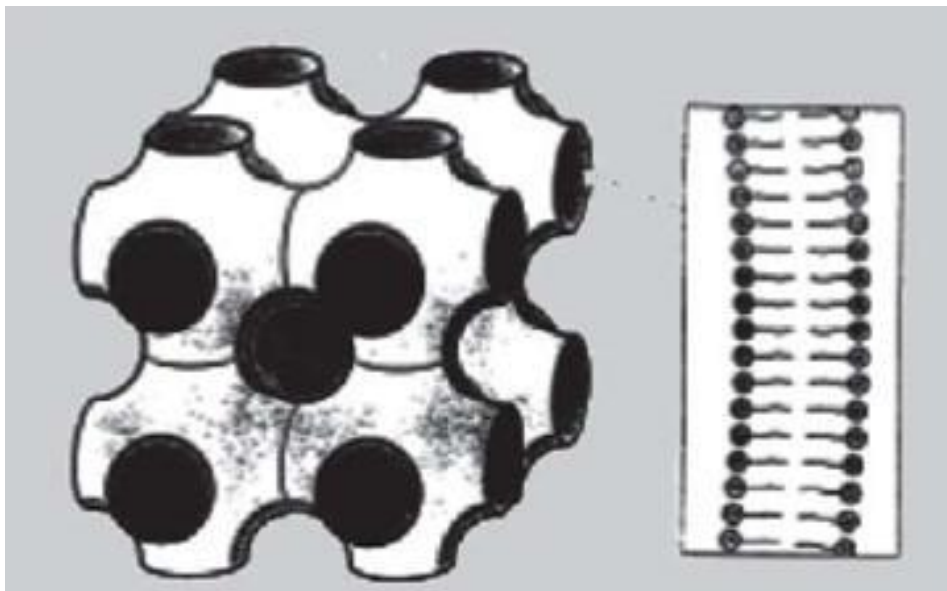


Figura 10: Estrutura da fase cúbica de monoleato de glicerila-água em três dimensões com ampliação mostrando bicamada lipídica (SHAH, 2001).



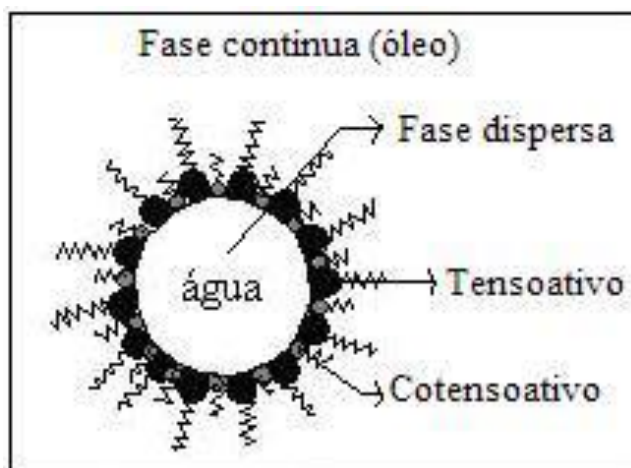
2.4 MICROEMULSÃO

As microemulsões (ME) são geralmente caracterizadas como agregados esféricos e com diâmetros menores que 1400 Å, tipicamente da ordem de 100Å (BHARGAVA, 1987). ME são, de forma geral, definidas como sistemas termodinamicamente estáveis, isotrópicos e transparentes, de dois líquidos imiscíveis, (usualmente água e óleo) estabilizados por um filme de compostos tensoativos, localizados na interface óleo/água (BHARGAVA, 1987).

A formação da microemulsão geralmente envolve a combinação de três a cinco componentes, tais como, tensoativo, fase aquosa, fase oleosa e, quando necessário, o co-tensoativo, sendo que a orientação para sistemas O/A ou A/O é dependente das propriedades físico-químicas do tensoativo, traduzidas principalmente pelo seu equilíbrio hidrófilo/lipófilo (EHL) (Oliveira, 1997). A principal característica do sistema é formar espontaneamente a fase interna por homogeneização suave dos componentes da fórmula. Sua estabilidade termodinâmica oferece vantagens sobre as dispersões instáveis, tais como as suspensões e emulsões, podendo ser utilizada por tempo muito mais amplo (Oliveira, 1997).

Segundo a teoria de formação das microemulsões pode-se notar que enquanto que as emulsões são estabilizadas por agentes emulsivos comuns (tensoativo), as microemulsões geralmente são adicionadas de um co-tensoativo, cuja função é diminuir a tensão interfacial para valores abaixo dos limites proporcionados pelo emulsivo comum (Figura 11). No entanto, nos casos em que os tensoativos são capazes de cumprir integralmente essa função, a presença dos co-tensoativos não é necessária e a composição da microemulsão restringe-se aos outros três componentes.

Figura 11: Estrutura de uma microemulsão (OLIVEIRA,1997).



As microemulsões diferem das emulsões (Figura 12 e Tabela 2) não somente por serem opticamente transparentes mas, essencialmente, pela estabilidade termodinâmica. Assim, em proporções adequadas entre seus componentes e em condições de temperatura, pressão e força iônica constantes, o sistema forma-se espontaneamente, quando a energia remanescente da interface está próxima de zero ($\Delta G \rightarrow 0$) (FRIBERG, 1988.).

Figura 12- Diferença entre emulsão e microemulsão (LIF, 2006).

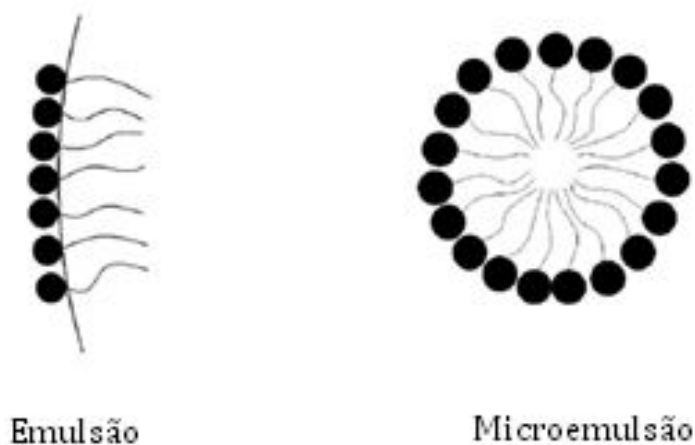


Tabela 2: Diferentes características entre emulsão e microemulsão (LIF, 2006).

Emulsão	Microemulsão
Instável, eventualmente poderá separar.	Termodinamicamente estável.
Gotas relativamente largas (1-10 mm).	Agregados pequenos.
Sistema relativamente estático.	Sistema altamente dinâmico.
Superfície interna “larga”, pouca quantidade de tensoativo.	Superfície interna “alta” necessita de grande quantidade de tensoativo.
Curvatura A/O pequena.	A interface A/O pode ser altamente curvada.

Um sistema de classificação que define os vários equilíbrios existentes entre a microemulsão e as fases aquosa e oleosa foi proposto por Winsor, no ano de 1948. Foram estabelecidos quatro tipos de sistemas: 1) *Winsor I*- É representado pelo equilíbrio entre a fase emulsionada com a fase oleosa em excesso. Por possuir densidade menor que a da emulsão, a fase oleosa posiciona-se acima da emulsão; 2) *Winsor II*- Representa o equilíbrio entre a fase emulsionada e a fase aquosa em excesso. Por possuir densidade menor que a da fase aquosa, a emulsão posiciona-se na parte superior à fase aquosa; 3) *Winsor III*- Existem três fases em equilíbrio, óleo, emulsão e água, em que o óleo é a fase superior, a emulsão a fase intermediária e a água, a fase inferior; 4) *Winsor IV*- É um sistema em que apenas existe a fase microemulsão, isto é, um sistema visualmente monofásico. As figuras 13 e 14 retrata a melhor visualização das regiões de Winsor.

Figura 13- Representação da classificação Winsor. A) Winsor I. B) Winsor III. C) Winsor II. D) Emulsão homogênea. E) Winsor IV. (LUCENA, 2008).

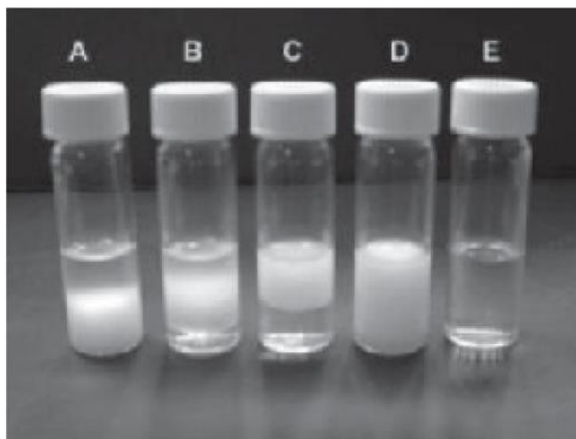
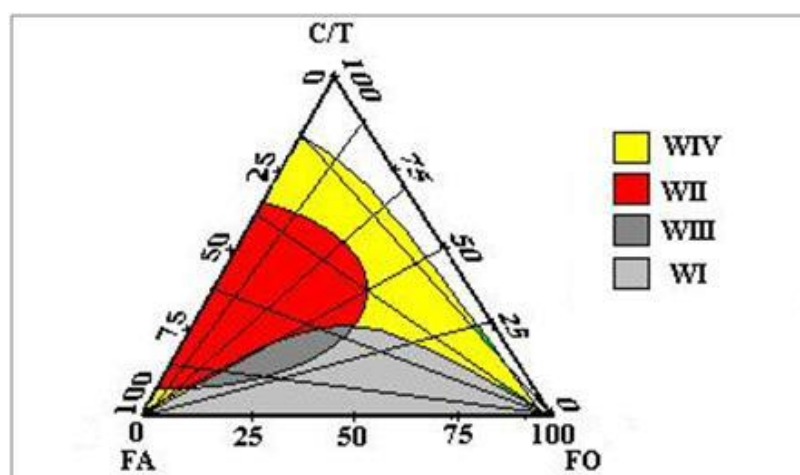


Figura 14- Representação das regiões de winsor (LUCENA, 2008).



A natureza e estrutura do tensoativo, co-tensoativo e óleo são fatores essenciais na formulação de sistemas microemulsionados. A construção de diagramas de fase pode ser uma ferramenta fundamental para caracterizar em que condições experimentais as ME existem e em que proporções dos componentes outras estruturas podem estar presentes (FORMARIZ, 2004).

2.5 DIAGRAMA DE FASES OU PSEUDOTERNÁRIO

Quando se modifica progressivamente a composição de uma mistura de solventes miscíveis, as mudanças que se produzirão na solução podem ser traduzidas por importantes variações nas propriedades termodinâmicas dos compostos que a compõe. Por outro lado, as observações dessas propriedades e sua evolução com a

composição da solução podem fornecer informações específicas sobre a estrutura do meio.

As microemulsões, com o aspecto de solução homogênea, mas com estrutura micro-heterogênea, constituem um campo de aplicação desse tipo de estudo. Nos sistemas microemulsionados, o objetivo principal é obter uma combinação crítica entre os componentes, de modo a conseguir uma “solubilização” máxima da fase interna ou dispersa (SHAH, 1998).

O diagrama de fases descreve em que condição experimental é possível se obter microemulsões e as regiões limites de transição entre emulsões, fases separadas e microemulsões O/A e A/O.

O modo mais usual de descrever esses sistemas de quatro componentes é através do diagrama de fases pseudoternário, onde fase aquosa, fase oleosa e mistura de tensoativo/co-tensoativo são representadas nos vértices do triângulo. Esse tipo de diagrama também suporta outras misturas, como por exemplo óleo, co-tensoativo e água/tensoativo (SHAH, 1998). Outra forma de representar o sistema é através do diagrama de fases quaternário, onde tensoativo, co-tensoativo e água estão representados nos vértices do triângulo e o óleo na projeção bidimensional do mesmo (ROSOFF, 1998). Neste caso, o primeiro triângulo corresponde a zero de óleo e, portanto, a um sistema de micelas mistas contendo água e tensoativo/co-tensoativo. Por isso, muitas vezes as microemulsões são tratadas como uma extensão de soluções micelares.

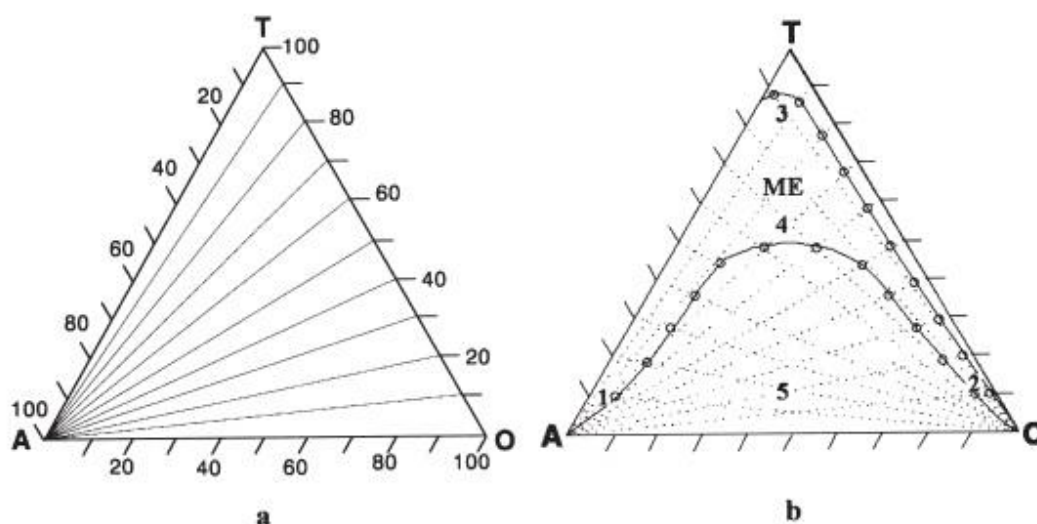
Se a água e o óleo forem misturados com um tensoativo capaz de produzir uma emulsão leitosa, e essa emulsão for titulada com um co-tensoativo apropriado até formar um sistema opticamente transparente, pode-se determinar a relação tensoativo/co-tensoativo ideal para a obtenção da microemulsão.

O diagrama de fases é definido para cada relação tensoativo/cotensoativo. Para isso podem-se preparar misturas binárias dos componentes, correspondentes a cada lado do triângulo, como segue: Mistura emulsiva (**T**) / fase oleosa (**O**) em várias proporções, titulando-se com a fase aquosa (**A**). Essas titulações são representadas, no diagrama, pelas linhas traçadas direcionadas ao infinito de fase aquosa, isto é, convergentes ao vértice do triângulo que representa 100% de fase aquosa (Figura 15a). O mesmo

procedimento pode ser utilizado para a mistura emulsiva (T) / fase aquosa (A), a qual é titulada com a fase oleosa (O).

Geralmente esses dois procedimentos são suficientes para se definir o diagrama de fases (Figura 15b). Os pontos da titulação referem-se às modificações verificadas no sistema, tais como, separação de fases, sistema transparente líquido, sistema transparente gel, sistema opaco, etc. Esses pontos são calculados a partir das novas proporções entre os componentes da ME depois da titulação (Figura 15b).

Figura 15- (a) Titulação com fase aquosa. (b) Representação dos pontos de titulação e regiões do diagrama de fases (ROSOFF, 1998).



3. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho iniciou-se no laboratório da Universidade Estadual do Rio Grande do Norte (UERN), com a obtenção e extração do ácido graxo (tensoativo), derivado do óleo da mamona e se estendeu no laboratório da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA) dos Campos de Mossoró e Caraúbas afim de se obter os diagramas pseudoternários e a determinação da região de microemulsão dentro da região do diagrama.

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

O trabalho foi inicializado com a obtenção e extração do ácido graxo (tensoativo) derivado do óleo da mamona, utilizou-se os devidos materiais e reagentes para a devida atividade, sendo eles descritos da Tabela 3.

Tabela 3 - Materiais e reagentes utilizados para obtenção do Ácido Graxo (Tensoativo).

OBTEÇÃO DO ÁCIDO GRAXO (TENSOATIVO)			
MATERIAIS	INFORMAÇÕES	REAGENTES	INFORMAÇÕES
Balança Analítica	SHIMADZU, modelo: AUY220, Máx = 220g, Mín = 10mg, e = 1mg, d = 0,1mg.	Óleo da mamona KOH	P.A., Synth
Banho Ultrassônico	ODONTOBRAS, modelo: 5040 DA.	Alcool Etílico	J.T. Baker
Rota Evaporador	FISATON, modelo: 829, com rotação de 90rpm, acoplado a um banho de refrigeração QUIMIS e banho maria	H ₂ SO ₄	P.A., Synth
	FISATON, modelo: 550, com temperatura de aproximadamente 50°C.	Na ₂ SO ₄	P.A., Synth

Seguidamente a Tabela 4 mostra os matérias e reagentes que foram utilizados no procedimento laboratorial afim de recolher dados para a construção do diagrama pseudoternário.

Tabela 4 - Materiais e Reagentes utilizados na obtenção do Diagrama Pseudoternário.

OBTENÇÃO DO DIAGRAMA PSEUDOTERNÁRIO			
MATERIAIS	INFORMAÇÕES	REAGENTES	INFORMAÇÕES
Balança Analítica	SHIMADZU, modelo: AUY220, Máx = 220g, Mín = 10mg, e = 1mg, d = 0,1mg.	Xileno, PA	Proquímios
Agitador	Norte científica NA	Álcool	Proquímios

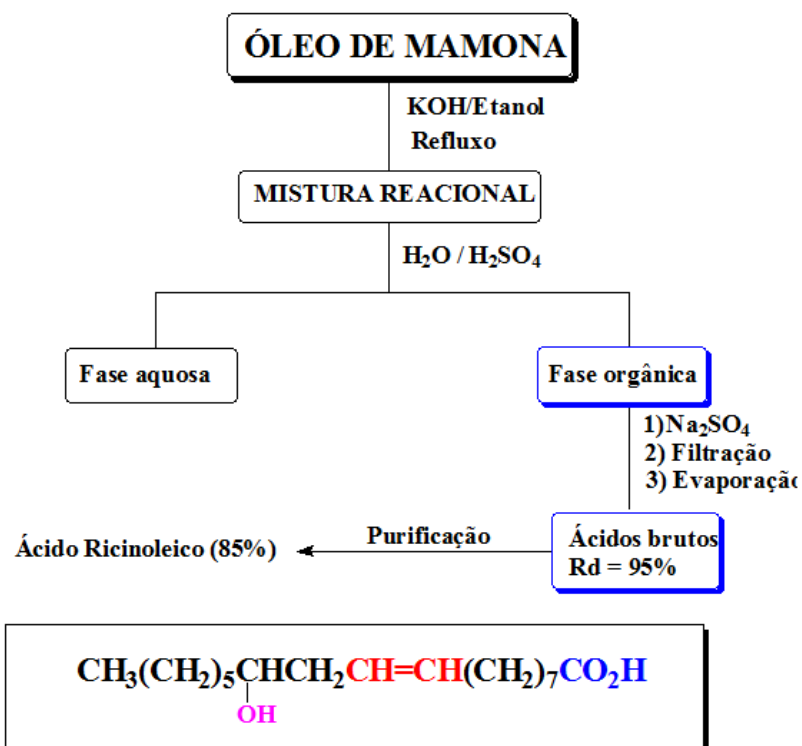
mecânico	3600, modelo: agitador de amostras.	Butílico Normal, PA	Extração e obtenção no Laboratório do Departamento de Química da UERN.
		Ácido Graxo (Tensoativo)	

3.2 OBTENÇÃO DO ÁCIDO GRAXO (TENSOATIVO) A PARTIR DO ÓLEO DA MAMONA

Para obtenção e extração do tensoativo (ácido graxo) derivado do óleo da mamona, primeiramente pesou-se uma certa quantidade do óleo vegetal em um balão de fundo redondo e posteriormente na mesma fase adicionou-se ao balão uma solução de hidróxido de potássio (KOH) em álcool etílico (6g de KOH por 60ml de álcool etílico). Após obter a nova mistura reacional, a mesma foi levada para um sistema de refluxo (sistema de hidrólise) por aproximadamente 2 horas, onde, no sistema foi adicionado pedras de ebulição, para evitar que o sistema entre em desordem. Após a hidrólise ser concluída adicionou-se uma certa quantidade de água (180ml) no meio reacional, onde a mesma foi levada para um rotaevaporador, com finalidade de extração do etanol da solução. Em seguida adicionou-se com auxílio da capela ao meio reacional, ácido sulfúrico (H_2SO_4) e éter etílico onde a solução foi transferida do balão para um funil de decantação, em que a finalidade do éter etílico e do ácido sulfúrico é auxiliar na separação do material saponificável do insaponificável. Após a separação e posteriormente obtenção do ácido graxo (tensoativo), o mesmo foi submetido a uma filtração com sulfato de sódio (Na_2SO_4), retirando a água do tensoativo para diminuição do percentual de “contaminação” do mesmo. O material obtido (material saponificável) é o próprio ácido graxo (tensoativo).

Obtenção do ácido graxo (tensoativo) a partir do óleo da mamona está descrito no esquema abaixo (Figura 16).

Figura 16- Obtenção do ácido graxo (tensoativo).



3.3 OBTENÇÃO DO DIAGRAMA PSEUDOTERNÁRIO

A obtenção do diagrama foi realizada a partir da metodologia titulação da fração mássica utilizando uma balança analítica e agitadores mecânicos, à temperatura de $27^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, conforme descrito em trabalhos pesquisados (DANTAS NETO, 1993; WADERLEY NETO, 2010). Após a escolha da razão cotensoativo e o tensoativo, razão $C/T = 1$, faz-se o cálculo da massa de cotensoativo, tensoativo e fase óleo que serão usados em mesma proporção.

O sistema de foi realizado com os dados procedimentos:

- Em um tudo de ensaio adiciona-se uma certa massa de tensoativo, cotensoativo e fase óleo.
- Adiciona-se água destilada gota a gota na solução e seguidamente leva-a ao agitador mecânico.

- Repete-se a adição de água à solução até que a mesma atinja uma turvação (emulsão).
- Após a aparição da turvação pesa-se a solução para determinação da massa da fase aquosa.
- Com as massas de todos os constituintes da solução, realiza-se os devidos cálculos para a determinação do percentual de cada constituinte na fase de microemulsão.
- Os cálculos são feitos pela razão entre a massa de cada substância (tensoativo, cotensoativo, fase óleo e fase aquosa) pela massa de todo o sistema, como mostra as Equações 1-4:

$$\%m_T = \frac{m_T}{m_{TS}} \times 100\% \quad \text{Eq.: 1}$$

$$\%m_{CT} = \frac{m_{CT}}{m_{TS}} \times 100\% \quad \text{Eq.: 2}$$

$$\%m_{Fo} = \frac{m_{Fo}}{m_{TS}} \times 100\% \quad \text{Eq.:3}$$

$$\%m_A = \frac{m_{Fa}}{m_{TS}} \times 100\% \quad \text{Eq.:4}$$

Onde, m_T é a massa de tensoativo, m_{CT} é a massa do cotensoativo, m_{Fo} é a massa da fase óleo, m_{Fa} é a massa da fase aquosa e m_{TS} é a massa total da solução.

3.4 OBTENÇÃO DO PERCENTUAL DE ATUAÇÃO NA REGIÃO DE MICROEMULSÃO

Para a obtenção do percentual de atuação na região de microemulsão imprimiu-se o diagrama pseudoternário de toda extensão (região de emulsão e região de microemulsão), assim recortou-se as partes distintas. Pesou-se na balança analítica o

diagrama total obtendo assim 100% da massa. Seguidamente pesou-se somente a área de emulsão e posteriormente a de microemulsão. Com o valor da massa total e da massa de cada região foi possível estipular o percentual de atuação em cada região (Equação 5) em que o mesmo procedimento encontra-se na literatura (MORAES, 2009).

$$\%RM = \frac{PRM}{PD} \cdot 100\% \quad \text{Eq:5}$$

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

3.5 CARACTERIZAÇÃO DA MICROEMULSÃO E DA EMULSÃO

A micremulsão e a emulsão foram preparadas após a determinação do diagrama pseudoternário, onde o mesmo expõe as regiões de atuação, que pode variar entre emulsão e microemulsão (região interessada). Para uma dada razão cotensoativo/tensoativo (razão C/T) pode-se determinar as massas de tensoativo, cotensoativo, fase óleo e fase aquosa (Equação 6) em que esteja na faixa da região de microemulsão do diagrama pseudoternário. Para uma determinada razão C/T, as massas de tensoativo (ácido ricinoléico), cotensoativo (n-butanol), fase oleosa (xileno) e fase aquosa, foram obtidas através da seguinte equação:

$$\frac{m_C}{m_T} = r_{C/T} \quad \text{Eq:6}$$

onde, m_C é a massa de cotensoativo, m_T é a massa de tensoativo e $r_{C/T}$ é a razão cotensoativo/tensoativo. Massas conhecidas de tensoativo, cotensoativo, óleo e água foram adicionados, respectivamente, em um tubo de ensaio. Em seguida a mistura foi posta sob agitação. Esse procedimento foi feito para pontos de microemulsão e de emulsão escolhidos, são eles:

- Para microemulsão: C/T = 47,19%, Fo = 1,71% e Fa = 51,1%.
- Para emulsão: CT = 60%, Fo = 19% e Fa = 21%.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 OBTENÇÃO DO ÁCIDO GRAXO (TENSOATIVO) DERIVADO DO ÓLEO DA MAMONA

A obtenção do tensoativo derivado do óleo da mamona, de acordo com a literatura tem como resultado cerca de 95 % de ácidos brutos, com posterior purificação pode-se obter aproximadamente cerca de 85 % de ácido ricinoléico, onde foi possível utiliza-lo para o procedimento de obtenção do diagrama pseudoternário e posterior preparação da micremulsão. A obtenção do tensoativo foi realizada no Laboratório de Cromatografia da Universidade Estadual do Rio Grande do Norte. Como mostra a Figura 17, a obtenção do tensoativo foi bem sucedida, porém não foi feita uma análise quantitativa para se saber qual o percentual de ácido ricinoléico existente na amostra.

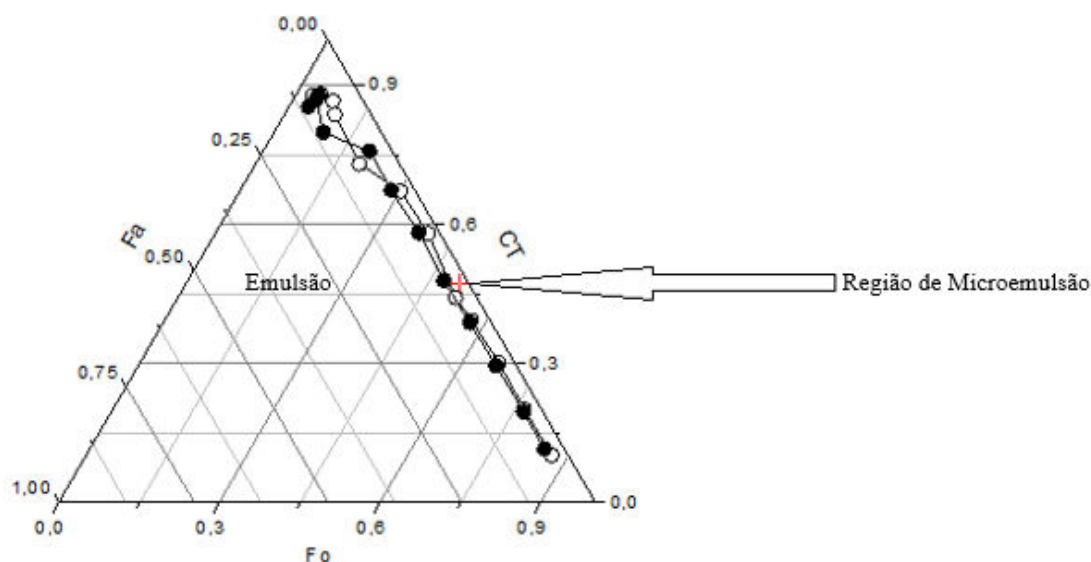
Figura 17: Obtenção do tensoativo.



4.2 OBTENÇÃO DO DIAGRAMA PSEUDOTERNÁRIO

Como um gráfico pseudoternário apresenta 4 constituintes explanados em suas arestas, foi possível determinar e obter tal gráfico com a utilização do tensoativo, do cotensoativo de uma fase óleo e uma fase aquosa. A utilização do cotensoativo, deve-se a sua propriedade de aumentar a estabilidade e solubilização do sistema, pois o mesmo atua diminuindo as tensões interfaciais (SOUZA, 2006). O tensoativo que foi utilizado no trabalho é de origem vegetal (derivado do óleo da mamona) não iônico, o cotensoativo que utilizado na pesquisa foi um álcool butílico de cadeia curta e a fase óleo, xileno. Os sistemas obtidos tiveram como base de cálculos uma razão cotensoativo/tensoativo (razão C/T) igual a 1. A razão de se obter um gráfico pseudoternário para tal pesquisa é de extrema importância, pois o mesmo pode nos mostrar quais as regiões de atuação da microemulsão. Pode-se notar na Figura 18, que a região de emulsão foi maior que a região de microemulsão (região interessada). Essa região de microemulsão pode mudar se variarmos a razão C/T do sistema, a fase óleo, salinidade e pH (SOUZA, 2006). Neste trabalho a razão C/T não teve alterações.

Figura 18: Diagrama Pseudoternário, utilizando Tensoativo derivado do óleo da mamona, Álcool Butílico, Xileno e Água Destilada.



A fase óleo utilizada foi o xileno. O xileno é uma mistura de seus isômeros comuns (orto, meta e para) (TEREZA, 2010). A utilização de um hidrocarboneto aromático induz fortes interações entre tensoativo e óleo, provocando a rigidez do filme

interfacial e diminuindo a região de microemulsão, região indicada na Figura 18. A estrutura da fase óleo, F_o , influencia nas propriedades da interface, de acordo com modelos propostos por Winsor (WINSOR, 1954). Efeitos intensos de solvatação nas interfaces do sistema são promovidos pelas interações tensoativo-óleo em função da natureza variável das moléculas de óleo.

De acordo com a literatura o hidrocarboneto aromático (Figura 18) induz a diminuição da região de microemulsão. Os cálculos da % RM para o diagrama da Figura 18 é 12,18%. O baixo valor de porcentagem da região microemulsionada, RM, já era esperado, um baixo valor, pois como descrito em trabalhos anteriores, (TIBURTINO, 2014) obteve uma % RM de 14,44 % utilizando a mesma fase óleo, xileno e Twenn 80 como tensoativo.

A baixa região de microemulsão pode estar relacionada a estrutura química do tensoativo. TIBURTINO, 2014, utilizou um tensoativo não iônico com a cabeça (polar) e a calda (apolar) bem definidas o Tween 80, já no presente trabalho o tensoativo utilizado foi também um não iônico, obtido de óleo vegetal, com cabeça polar bem definida, mas a calda, que deveria ser “totalmente” apolar, apresenta um grupo polar, hidroxila (OH), Figura 16. De acordo com a literatura a diferença entre a emulsão e microemulsão, não está apenas na estabilidade termodinâmica, mas também no tamanho estrutura da micela (LIF, 2006). A região de microemulsão, caracteriza-se como microscopicamente homogênea composta de uma única fase microemulsão (Castro, 2009). A outra região, é a de emulsão. Região que apresenta tamanho de micelas maiores e instáveis (LIF, 2006). Quando se tem um tensiativo com cabeça e calda bem definidos, ou seja, uma parte polar e outra apolar, o que acontece é a parte polar se direcionar para a fase contínua, água, e a calda, apolar se direciona para dentro da micela, de forma a diminuir a energia do sistema. Quando se adiciona a fase óleo, o mesmo migra para dentro da micela, minimizando a energia na micela, estabilizando as mesmas. No presente trabalho, apesar de utilizar a mesma fase óleo, a região de microemulsão foi menor, 12,18 % do que o trabalho de (TIBURTINO, 2014) que apresentou 14,44 %. Esse acontecimento pode estar relacionado a estrutura do tensoativo, onde, na sua calda, que deveria ser apolar, apresenta um grupo polar, OH, onde pode haver duas competições que pode ser explicado por dois mecanismos proposto:

1. A baixa região de microemulsão pode estar relacionada a uma competição da calda do tensoativo, em que, hora a mesma se direciona para a fase contínua, a água (ponto 1), hora se direciona para o interior da micela, fase oleosa (fase dispersa) (ponto 2); (Figura 19).
2. Como a calda do tensoativo é mais apolar do que polar, a mesma se direciona para o interior da micela. Quando a fase óleo (apolar) é adicionada, o xileno, migra para o interior da micela. Como a calda do tensoativo utilizado não é totalmente apolar, o mesmo não irá solubilizar totalmente no interior da micela, devido ao grupo polar presente na calda do tensoativo, aumentando a energia do sistema, desestabilizando a micela, aumentando a região de emulsão (sistema instável), (Figura 20).

Figura 19: competição da calda do tensoativo na fase contínua e dispersa.

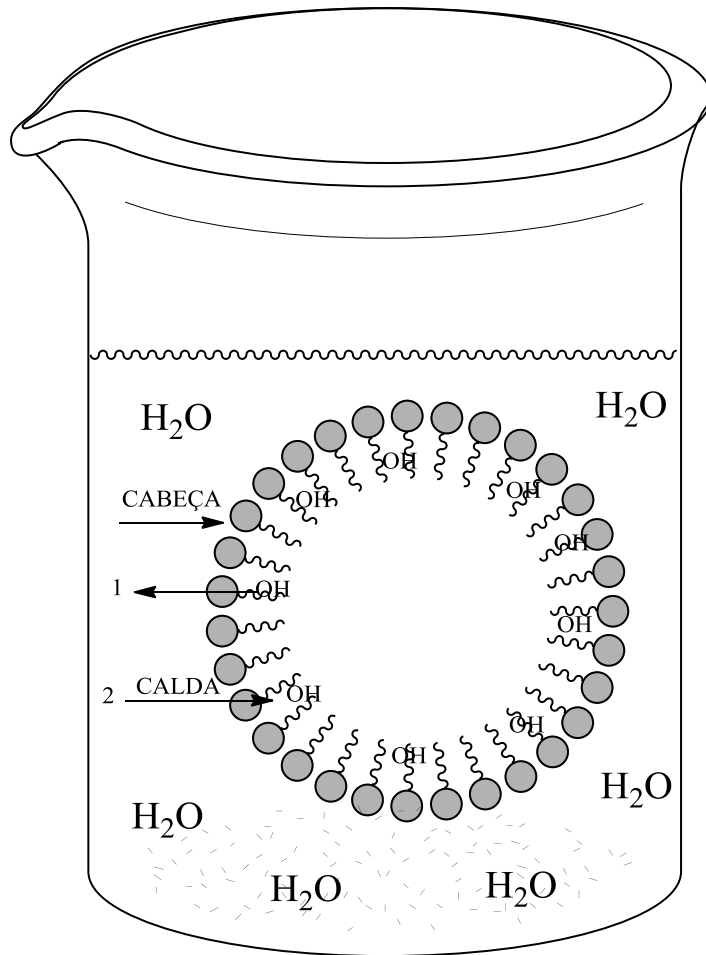
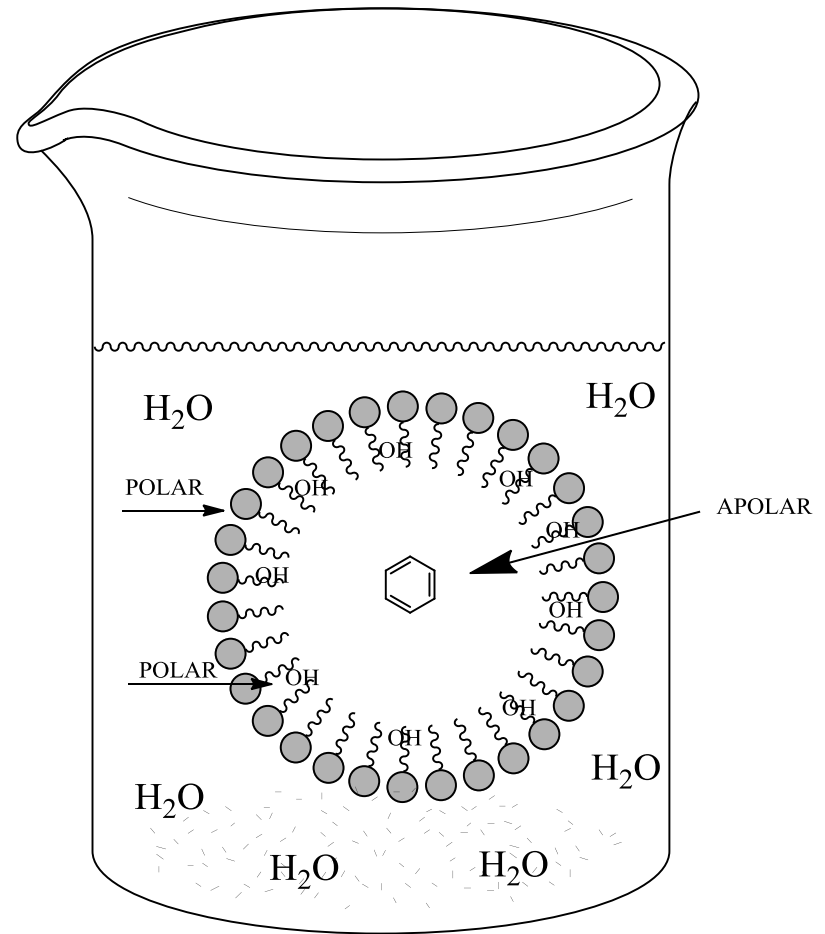


Figura 20: solubilização da fase óleo no interior da micela.



Obs: O xileno é uma mistura de isômeros, orto, meta e para. Na estrutura do xileno, existe a presença de grupos metil.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO DE MICROEMULSÃO E EMULSÃO NO DIAGRAMA PSEUDO-TERNÁRIO

A obtenção da microemulsão e da emulsão foi feita através, primeiramente, da escolha dos pontos na região de microemulsão e emulsão, são eles: $C/T = 47,19\%$, $F_o = 1,71\%$ e $F_a = 51,1\%$, para a microemulsão (Figura 18) e $CT = 60\%$, $F_o = 19\%$ e $F_a = 21\%$ para emulsão (Figura 21). Em seguida, através dos dados coletados do diagrama pseudoternário (obtido no trabalho), pôde-se obter uma microemulsão e uma emulsão. O processo foi realizado afim de demonstrar e verificar as regiões obtidas. A região de micro é caracterizada por ser transparente e a região de emulsão é caracterizada pela turvação. Tal turvamento deve-se a dispersão dos monômeros ou fraca estabilidade micelar, logo se houver tal ocorrido afirma-se que a região obtida é emulsão. Já com relação ao não “turvamento” do sistema, isso deve-se a alta estabilidade micelar, ou seja, os monômeros estão com menor dispersão (FRIBERG, 1988).

O primeiro ensaio foi realizado para determinar a região de emulsão. Após o procedimento, descrito no item 3.5, pode-se observar o turvamento caracterizando uma região emulsionada como mostra a Figura 22.

Figura 21: Ponto do gráfico que foi submetido ao 1º ensaio (região de emulsão).

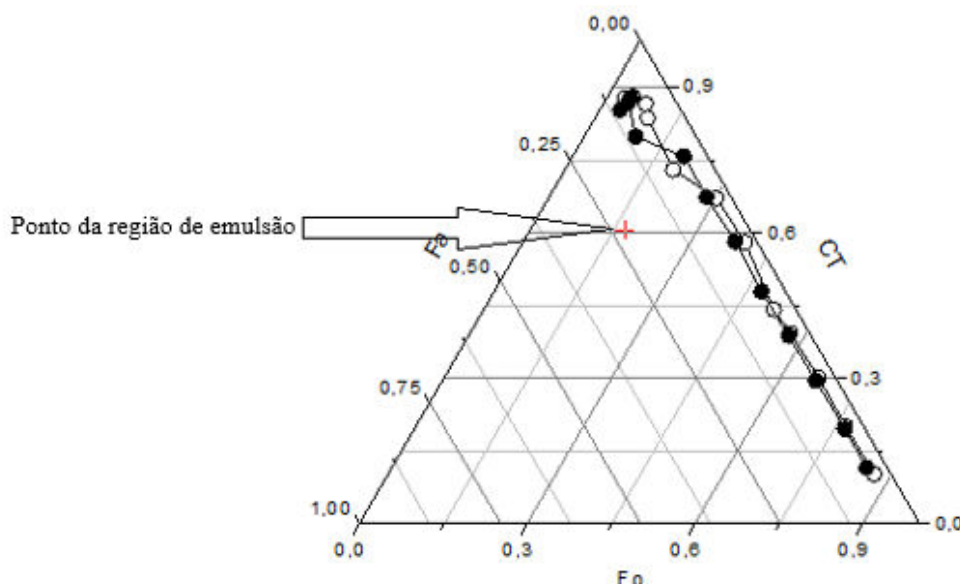
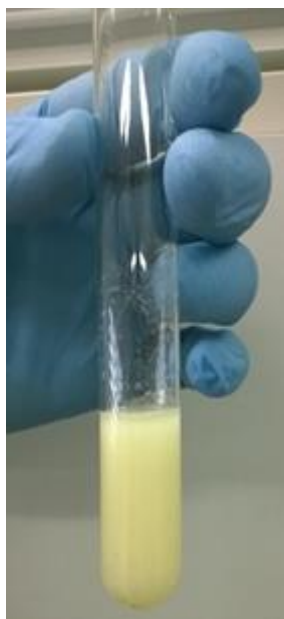
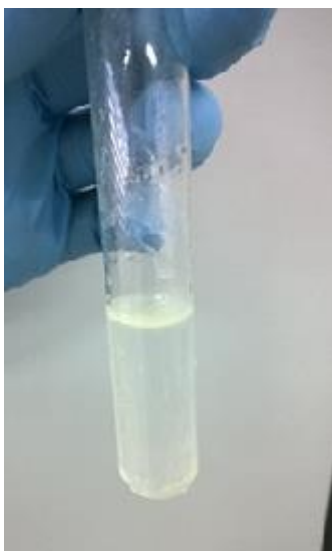


Figura 22: Resultado do 1º ensaio, caracterizando-se emulsão.



O segundo ensaio foi realizado para determinar a região de microemulsão. Após o procedimento, descrito no item 3.5, pode-se observar o não-turvamento caracterizando uma região microemulsionada como mostra a Figura 23.

Figura 23: Resultado do 2º ensaio, caracterizando-se microemulsão.



O turvamento e não-turvamento deve-se não somente ao tamanho da micela, que é menos para a microemulsão, mas também a diferença de estabilidade termodinâmica, que é bem maior para a microemulsão.

5. CONCLUSÕES

Após a análise dos resultados pode-se afirmar que:

- A partir de um óleo de origem vegetal (mamona), é possível extrair o ácido graxo (tensoativo), Com um certo percentual de ácido ricinoléico;
- Com a utilização do tensoativo obtido através do óleo da mamona, o cotensoativo (álcool butílico), a fase óleo (xileno) e a fase aquosa, pôde-se obter o gráfico pseudoternário, determinado suas regiões de emulsão e microemulsão que variaram entre 87,82% e 12,18% respectivamente
- A região obtida de microemulsão foi pequena, mas levando-se em conta que o tensoativo utilizado é de origem vegetal, os impactos gerados pelo mesmo ao meio ambiente são mínimos, podendo-se assim aplica-los na remoção de corantes em efluentes de indústrias têxteis, indústria de petróleo, indústria farmacêutica, dentre outras;
- Foi possível obter uma microemulsão com um pequeno grau de turvamento, pelo fato do ponto a ser analisado estar próximo da região de emulsão, porém tendo grandes propriedades microemulsionais no que se diz respeito a finalidade deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(OECD) Organization for Economic Co - operation and Development, **Pollution by Detergents**, Paris, 1971.

Advances in Colloid and Interface Science, 2006. v. 123-126(0): p. 231-239. Castro Dantas, T.N., et al., **The use of microemulsions to remove chromium from industrial sludge**. Water Research, 2009. 43(5): p. 1464-1470

AHMAD, A.L.P., S. W.; ZULKALI, M. M. D., **Micellar-enhanced ultrafiltration for removal of reactive dyes from an aqueous solution**. Desalination, 2006. 191: p. 153-161.

ALI, M.S., T., **Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review**. Adv. Environ. Res., 2001. 5: p. 175-196.

ALVES, F., **E se a Água Vier a Faltar?** 2000. 64: p. 3.

ATTIA, A.A.R., W. E.; KHEDR, S. A., **Capacity of activated carbon in the removal acid dyes subsequent to its thermal treatment**. Dyes Pigments, 2006. 69: p. 128-136.

BELLO, L., **Água: a Mais Importante Commodity do Século XXI**. Banas Ambiental, 2000. 8: p. 34-42.

Bhargava, H. N.; Narurkar, A.; Lieb, L. M.; Pharm. Technol. 1987, 11, 46.

BRAILE, P. M., CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: Cetesb, 1993.

BRESAOLA Jr., R. **Tratamento físico - químico de despejos líquidos de uma indústria têxtil**. São Carlos: EESC, USP, 1983. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1983.

CETESB. **Tratamento de águas residuárias de indústrias têxteis**. São Paulo: CETESB, 1991.

CONCHON, J. A. (a) **Indústria têxtil e o meio ambiente**. Química têxtil, São Paulo: ABQCT, (40), 13-16, 1995.

CRINI, G., **Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment**. Prog. Polym. Sci, 2005. 30: p. 38-70.

da COSTA, H.M; RAMOS, V.D.; ABRANTES, T.A.S.; et al.; Efeito do óleo da mamona em composições de borracha natural contendo sílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2004, 14 (1): 46-50.

DALTIN, Decio. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 2012.

DELNUNZLO, M.J. **Tensoativo e suas aplicações básicas**. *Aerosol e cosméticos*, P. 14-22, 1990.

DEMIREL, B.Y., O.; ONAY, T. T., **Anaerobic treatment of dairy wastewaters: a review**. *Process Biochem*, 2005. 40: p. 2583-2595.

EPA. **Guidelines for water reuse**. Boston: Environmental Protection Agency, 1992.

FARIA, P.P.Ó., J. J. M.; PEREIRA, M. F. R., **Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surfaces chemistries**. *Water Res.*, 2004. **38**: p. 2043-2052.

FARIAS, K. V. A.; FERREIRA, H. C.; PEREIRA, E. **Study of rheology and filtercake thickness of drilling fluids: influence of anionic dispersants and surfactant**. *Cerâmica*, v. 52, p. 307-314, 2006.

Fazenda, M. R. Jorge, **Tintas e Vernizes** - Ciência e Tecnologia, 1ª edição, 1993, Texto novo Editora e Serviços Editoriais - Publicação ABRAFATI.

FORMARIZ, T. P. U. et al. **Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos**. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 41, p. 301-313, 2005.

FORMARIZ, T.P.; WANCZINSKI, B.J.; JÚNIOR-SILVA, A.A.; SCARPA, M.V.; OLIVEIRA, A.G. **Biotecnologia de sistemas coloidais aplicável na otimização do efeito terapêutico de fármacos usados no tratamento do câncer**. *Infarma*, Brasília, v.16, n.1, p.44-57, 2004.

FREITAS, K.R., **Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil**. 2002. p. 172.

Friberg, S. E.; Bothorel, P.; **Microemulsions: Structure and dynamics**, CRC: Boca Raton, 1988.

GOGATE, P.R.P., A. B., **A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient condition.** Adv. Environ. Res., 2004. 8: p. 501-551.

HEBERER, T., **Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data.** Toxicol. Letters, 2002. 131: p. 5-17.

KHEHRA, M.S.e.a., **Biodegradation of azo dye C.I. acid red 88 by an anoxic-aerobic sequential bioreactor.** Dyes Pigments, 2006. 70: p. 1-7.

KUNZ, A., ZAMORA, P. P., **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** Quim. Nova, 2002. 25: p. 78-82.

LEOALC. Deputado Léo Alcântara. **Mapa do Biodiesel.** Disponível em: <<http://leoalc.blogspot.com/2007/09/mapa-do-biodiesel.html>> acesso em 30 jul. 2014.

LIF, A.; HOLMBERG, K. **Water-in-diesel emulsions and related systems.** Advances in Colloid and Interface Science, v. 123-126, p. 231-239, 2006.

LUCENA NETO, M. H. et al. **Estudo da influência do biodiesel em sistemas de microemulsões.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 48., 2008, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2008/trabalhos/9/9-470-1356.htm>. Acesso em: 30 jul. 2014.

MODIRSHAHLA, N.B., M., **Photooxidative degradation of malachite green (mg) by UV/H₂O₂: Influence of operational parameters and kinetic modeling.** Dyes Pigments, 2006. 70.

MORAIS, W.A., **Estudos de adsorção de um corante aniônico modelo em partículas de quitosana reticulada,** in Departamento de química. 2007, Universidade Federal do Rio Grande do Norte: Natal. p. 107.

MOSHKIN, V.A. **Castor.** New Delhi: Amerind, 1986. p. 65-92.

NASCENTES, C.C.A., M. A. Z., **Experimentos Didáticos em química analítica envolvendo separação de fases e pré-concentração.** Quim. Nova, 2002. 25: p. 483-489

NIETO, R. **A atividade têxtil e a poluição dos rios.** Textília, São Paulo: Editora Brasil Têxtil Ltda., (10), 51-55, 1993.

NITSCHKE, M.P., G. M., **Biosurfactantes: propriedades e aplicações.** Quim. Nova, 2002. 25: p. 772-776.

Oliveira, A. G.; Scarpa, M. V.; Chaimovich, H.; J. Pharm. Sci. 1997, 86, 616.

OLIVEIRA, A.G.D.S., M. V; CORREA, M. A; CERA, L. F. R; FORMARIZ, T. P. **Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos.** Química nova, v. 27, p. 131-138, 2004.

PITOLI, M., **Iso 14.001 no Setor Têxtil.** Revista Textília, 2000. 37.

ROBERTO, E. C. **Caracterização e aplicação de sistema micelares e microemulsionados como inibidores de corrosão.** 2010. 150f. Dissertação (Mestrado em 113 Química) Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, 2010.

Rosoff, M. **Em Pharmaceutical dosage forms: Disperse systems;** Lieberman, H. A.; Martin, M. R.; Banker, G. S., eds.; Marcel Dekker: New York, 1998, vol. 3.

ROSSI, C. G. F. T. **Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial.** Revista Universidade Rural Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR, v. 25, n.1-2, p. 73-85, 2006.

ROSSI, C. G. F. T. **Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial Rural.** Rev. Univ. Rural. Sér. Ci. Exatas e da Terra, v. 25, n. 1-2, p. 59-71, 2006.

ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. de C.; NETO, A. A.D.; MACIEL, M. A. M. **Microemulsões: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial.** Revista Universidade Rural: Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR, v. 26, n. 1-2, p. 45-66, jan-dez., 2007

SCHULMAN, J.H.; ROBERTS, T.S. **Microemulsion.** New York: [s. n.], 1982.

Shah, D. O., ed.; **Micelles, microemulsions, and monolayers: Science and technology;** Marcel Dekker: New York, 1998.

SHAH, J. C. et al. **Cubic phase gels as drug delivery systems**. Advanced Drug Delivery Reviews, v. 47, n. 2-3, p. 229-250, 2001.

SHEN, Z.M.e.a., **Methods to improve electrochemical treatment effect of dye wastewater**. J. Hazard. Mater, 2006.131: p. 90-97.

SILVA, G.C., **Sistema microemulsionado: caracterização e aplicação na indústria de petróleo, in Departamento de química**. 2011, Universidade Federal do Rio Grande do Norte: Natal. p. 157.

SILVESTRE, W.K.G., **Água: Elemento Precioso e Ameaçado**. Textília, 1995. 18: p. 69.

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

Soto-Blanco B, Sinhorini IL, Gorniak SL, Schumacher-Henrique B. 2002. **Ricinus communis cake poisoning in a dog**. Vet Hum Toxicol. Jun 44(3):155-6.

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.

STORTI, S., S. Relatório Interno Mariso. 2001.

Swaraj, Paul, **Surface Coatings - Science & Technology**, 2º edição, 1996, Editora John Wiley & Sons.

TENJARA, S. **Microemulsions: overview and pharmaceutical applications**. Critical Reviews Therapeutic Drug Carrier Systems, v. 16, n. 5, p. 461-521, 1999.

TEREZA, N. Castro Dantas, A.A.D.N., Cátia G. F. T. Rossi Pedro T. P. Aum Cláudio R. dos S. Lucas, **Influência da Fase Óleo em Equilíbrios de Fases de Sistemas contendo Unitol L-90, Butan-2-ol, Água e Mistura Xileno/Querosene**. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

TIBURTINO, Gabrielly de Lucena. **OBTENÇÃO DE UM DIAGRAMA PSEUDOTERNÁRIO UTILIZANDO TWEEN 80 COMO TENSOATIVO**. 2014.

42 f. TCC (Graduação) - Curso de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Caraúbas, 2014.

VIANA, F.A., **Obtenção de Novos Tensoativos à Partir de Óleos Vegetais: Processo Caracterização e Avaliação Econômica**, in Departamento de engenharia química. 1992, Universidade Federal do Rio Grande do Norte: Natal.

WESENBERG, D.K., I.; AGATHOS, S. N., **White-rot fungi and their enzymes for the treatment of industrial dye effluents**. Biotechnol. Adv, 2003. 22: p. 161-187.

Winsor, P.A. (1948). **Hydrotropy, solubilization, and related emulsification processes I**. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 44, 376-382. ISSN 0956-5000.

Winsor, P.A., *Solvent properties of amphiphilic compounds* London: Butterworth em 1954.