



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
**CENTRO DE EDUCAÇÃO E SAÚDE**  
**CAMPUS DE CUITÉ**

**GERLÂNEA SILVA DE OLIVEIRA**

**EXTRAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ )**  
**POR MICROEMULSÃO**

**CUITÉ – PB**

**2011**

**GERLÂNEA SILVA DE OLIVEIRA**

**EXTRAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ )  
POR MICROEMULSÃO**

Monografia apresentada ao Curso de Química da Universidade Federal de Campina Grande, como forma de obtenção do Grau de licenciado.

Orientador: Prof.<sup>o</sup>. Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto

CUITÉ – PB

2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA NA FONTE  
Responsabilidade Jesiel Ferreira Gomes – CRB 15 – 256

O48e Oliveira, Gerlânea Silva de.

Extração de íons metálicos ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ ) por microemulsão. / Gerlânea Silva de Oliveira. – Cuité: CES, 2011.

59 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2011.

Orientador: Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto.

1. Metais - microemulsão. 2. Metais - extração. 3. Metais reextração. I. Título.

Biblioteca do CES - UFCG

CDU 546.40

**GERLÂNEA SILVA DE OLIVEIRA**

**EXTRAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ )  
POR MICROEMULSÃO**

Monografia apresentada ao Curso de Química da Universidade Federal de Campina Grande, como forma de obtenção do Grau de licenciado.

Aprovada em \_\_\_ / \_\_\_ / \_\_\_\_\_

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof.<sup>o</sup> Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto (Orientador)

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Joana Maria de Farias Barros (Avaliadora)

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Ana Regina Nascimento Campos (Avaliadora)

*“Se as coisas são inatingíveis”... Ora! Não é motivo para não querê-las...Que  
tristes os caminhos, se não fora. A presença distante das estrelas!”.*

*Mário Quintana.*

## AGRADECIMENTOS

*Meu agradecimento inicial é para ti Senhor, que me ampara, me conduz, me ilumina e me fortalece todos os dias. Obrigado Deus! Obrigado Mãe Maria, pela sua constante intercessão junto a Jesus para que Deus me conceda todas as bênçãos que tenho na vida.*

*Agradeço à minha mãe Maria do Socorro da Silva (in memoria) e meu pai Ginaldo França de Oliveira por terem me dado à oportunidade de vi ao mundo.*

*A meu amor Isaac pelo companheirismo, amor e apoio incondicional, pela paciência e incentivo, não só nessa caminhada mais em todos os momentos.*

*A toda minha família, tios e tias, principalmente a tia Maria e tia Cassia, aos meus avós que amo e sou grata por terem cuidado de mim e dos meus irmãos, agradeço em especial a minha irmã Geovânia que na minha ausência diária em função do meu curso e trabalho cuidou da minha casa e principalmente por ter trazido alegria para minha vida com a presença das minhas sobrinhas, todas são a luz da minha vida, Ana Carolina, Ana Júlia, a Suzane minha irmã e suas filhas Ana Leticia e Ingrid Sofhia. Também a Gilmar irmão querido.*

*Todos somos ilhas, mas fazemos parte de um grande arquipélago, onde interagimos uns nos outros, indistintamente. Por isso agradeço aos colegas e amigos que fiz durante a graduação, em especial a Gerlândia, Maria do Socorro, Josileide, Jaqueline, Alex Messias, Cristiane, Manoel Marcelino, Franklin, Edna Karla, Aline, Gracilene, Clarissa, enfim a todos que conheci na graduação e principalmente pela agradável convivência do dia a dia, pela amizade, carinho, apoio e incentivo. Eu poderia suportar, embora não sem dor, que tivessem morrido todos os meus amores, mas enlouqueceria se morressem todos os meus amigos!*

*AJadson, Erik e em especial a Israel Lazaro que participou em todos os momentos do desenvolvimento desse trabalho e com certeza teve um papel importantíssimo para mim, agradeço infinitamente pela paciência, disponibilidade e boa vontade, além da simpatia, incentivo e bom humor durante os dias de laboratório.*

*Aos professores e professoras da Química da UFCG, pelo agradável convívio. Àqueles que quando deveriam ser simplesmente professores, foram mestres, nos transmitindo seus conhecimentos e experiências; que quando deveriam ser mestres foram amigos e em sua amizade nos compreenderam e nos incentivaram a seguir nosso caminho, expresso meu agradecimento e profundo respeito, que sempre serão pouco diante do muito que me foi oferecido."Obrigado por fazerem do aprendizado não um trabalho, mas um contentamento. Por fazerem com que nos sentíssemos pessoas de valor; por nos ajudarem a descobrir o que fazer de melhor e, assim, fazê-lo cada vez melhor. Obrigado por afastarem o medo das coisas que pudéssemos não compreender; levando-nos, por fim, a compreendê-las...Por resolverem o que achávamos complicados... Por serem pessoas dignas de nossa total confiança e a quem podemos recorrer quando a vida se mostrar difícil...Obrigado por nos convencerem de que éramos melhores do que suspeitávamos.*

*Ao querido coordenador do curso de Química, orientador deste trabalho e amigo, **Prof. Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto**, uma pessoa especial, exemplo de sabedoria, que tão bem soube transmitir seus ensinamentos, confiança, dedicação e amizade, o meu mais sincero agradecimento.*

*Agradeço a todos aqueles que de alguma forma passaram pela minha vida e deixaram algo que pode contribuir para as minhas realizações.*

*Agradeço todas as dificuldades que enfrentei, não fosse por elas, eu não teria saído do lugar, pois as facilidades nos impedem de caminhar.*

*“Deus nos dá as tintas. Mas nós que pintamos a tela, o quadro da vida. Que bom seria se conseguíssemos colorir e recriar o mundo, trazendo o eterno para dentro do tempo, repintando de azul celeste e verde-esperança as paisagens áridas do cotidiano sem horizontes, neste século desumanizado, agressivo e opressor. Definitivamente, o amor e a esperança são os dois melhores pincéis do mundo. Sem eles a aquarela da vida se transforma num imenso borrão de machucar os olhos e doer no coração.”*

*Maria Therezinha FormarizPelizzari*

## RESUMO

Atualmente os meios microemulsionados têm despertado grande interesse de estudos. Isto se deve, em parte, as suas amplas potencialidades e aplicações industriais. As microemulsões são sistemas organizados que permitem a solubilização entre líquidos de polaridades diferentes. Essa solubilização nos permite uma diversidade de aplicações. Neste contexto destacam-se aplicações como a recuperação avançada de petróleo, solubilização de ceras, lubrificantes de motores, cosméticos e enzimas, a purificação utilizando a superfície interfacial para a extração de metais e de proteínas e a liberação controlada de medicamentos. Estudos foram realizados sobre o processo de remoção do cromo, cobre, ferro, manganês, níquel e chumbo utilizando o sistema microemulsionado composto por: óleo de coco saponificado (tensoativo), butanol (cotensoativo), querosene (fase óleo) e fase aquosa constituída de água salina (2% NaCl) contendo o metal em estudo. A extração foi realizada na região de Winsor II no diagrama pseudoternário e forneceu percentuais de extração superiores a 98% para todos os metais. A reextração foi realizada utilizando HCl (8M) como agente de reextração. Para realização deste trabalho foram feitos diagramas de microemulsões com intuito de avaliar as regiões de microemulsão. Os constituintes utilizados na construção dos diagramas foram os seguintes: Sistema 01: formado pelo tensoativo – OCS, cotensoativo – álcool isopropílico, fase oleosa – querosene e fase aquosa –  $\text{NiCl}_2$  0,1g/L. Sistema 02: formado pelo tensoativo – OCS, cotensoativo – álcool isopropílico, fase oleosa – querosene e fase aquosa –  $\text{FeCl}_3$  0,1g/L. Sistema 03: formado pelo tensoativo – OCS, cotensoativo – álcool isopropílico, fase oleosa – querosene e fase aquosa –  $\text{CrCl}_3$  0,1g/L. Esses sistemas foram denominados com intuito de determinar as regiões de Winsor e escolher pontos de extração e reextração na região de Winsor II. Os resultados mostram que os percentuais de extração foram satisfatórios, chegando a valores próximos de 100% para todos os sistemas trabalhados. Os percentuais de extração por microemulsão foram avaliados pelo método de absorção atômica da fase aquosa. Uma reextração foi feita com intuito de reutilização dos metais em outras aplicações.

Palavras chave: Microemulsão, Metais, extração, reextração.

## ABSTRACT

Currently microemulsion media have attracted great interest in studies. This is due in part to its great potential and industrial applications. The microemulsions are systems in place that allow the solubilization between liquids of different polarities. This allows us to solubilize a variety of applications. In this context stand out applications such as enhanced oil recovery, solubilization of waxes, motor lubricants, cosmetics and enzymes, the purification using the interfacial surface for extraction of metals and controlled release of proteins and drugs. Studies were conducted on the removal of Chromium, Copper, Iron, Manganese, Nickel and lead using the microemulsion systems composed of: saponified coconut oil (surfactant), butanol (cotensoativo), kerosene (oil phase) and aqueous phase consisting of saline water (2% NaCl) containing the metal under study. The extraction was carried out in the Winsor II region in the diagram and provided pseudoternário extraction percentage higher than 98% for all metals. The reextraction was performed using HCl (8M) as agent reextraction. For this study were made diagrams of microemulsions in order to evaluate the regions of microemulsion. The components used to construct the diagrams are as follows: System 01: formed by surfactant - OCS, cotensoativo - isopropyl alcohol, the oil phase - kerosene and the aqueous phase -  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 1g/L. Sistema 02: formed by surfactant - OCS, cotensoativo - isopropyl alcohol, the oil phase - kerosene and the aqueous phase -  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 1g/L. Sistema 03: formed by surfactant - OCS, cotensoativo - isopropyl alcohol, the oil phase - kerosene and the aqueous phase -  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.1 g / L. These systems were called to order to determine the regions of Winsor and choose points of extraction and reextraction Winsor II region. The results show that the percentage extraction was satisfactory, reaching values close to 100% for all systems worked. The percentage of extraction by microemulsion method were analyzed by atomic absorption of the aqueous phase. Reextraction was made with a view to re-use of metals in other applications.

Keywords: microemulsion, metals, extraction, reextraction.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Molécula de um tensoativo.....	18
Figura 2: Formação do agregado micelar. ....	19
Figura 3: Estrutura micelar direta e inversa.....	20
Figura 4: Estrutura de uma microgotícula direta de uma microemulsão .....	23
Figura 5: Estrutura de uma microgotícula inversa de uma microemulsão .....	23
Figura 6 : Representação esquemática de um sistema bicontínuo ....	24
Figura 7: Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados.....	26
Figura 8: Representação de diferentes estruturas de microemulsão.....	27
Figura 9: Representação de um diagrama ternário.....	28
Figura 10: Representação de um diagrama quaternário.....	29
Figura 11: Diagramas pseudoternários com relação água/tensoativo constante. ....	29
Figura 12: Representação as diferentes zonas de um diagrama pseudoternário, com quatro constituintes.....	30
Figura 13: Possíveis mecanismos para inversão de fase de um sistema ternário genérico..	31
Figura 14: Sistemas de Winsor em função da temperatura, salinidade e concentração de cotensoativo .....	33
Figura 15: Método de determinação das regiões de microemulsões.....	41
Figura 16: Representação do processo de extração.....	43
Figura 17: Foto dos sistemas I,II e III em agitação.....	44
Figura 18: Representação do processo de reextração.....	44
Figura 19: Diagrama de microemulsão para o sistema I.....	46
Figura 20: Diagrama de microemulsão para o sistema II.....	47
Figura 21: Diagrama de microemulsão para o sistema III.....	48
Figura 22: Foto do ponto de extração do sistema I.....	50
Figura 23: Diagrama do Cloreto de Níquel mostrando a escolha do Ponto de extração.....	50
Figura 24: Foto do ponto de extração do sistema II.....	51
Figura 25: Diagrama do Cloreto de Ferro mostrando a escolha do Ponto de extração.....	51
Figura 26: Foto do ponto de extração do sistema III.....	52
Figura 27: Diagrama do Cloreto de Cromo mostrando a escolha do Ponto de extração.....	52

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Composição média do óleo de coco.....	39
TABELA 2: Técnicas utilizadas para caracterização do cotensoativo.....	40
TABELA 3: Constituição do sistema microemulsionado para extração (Fa= NiCl <sub>2</sub> ).....	50
TABELA 4: Constituição do sistema microemulsionado para extração (Fa= FeCl <sub>3</sub> ).....	51
TABELA 5: Constituição do sistema microemulsionado para extração (Fa= CrCl <sub>3</sub> ).....	52
TABELA 6: Resultados de extração dos sistemas I,II e III.....	53
TABELA 7: Resultados de extração dos sistemas I,II e III.....	53

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

% - Porcentagem

Al - Alumínio

A/O – Microemulsão do tipo água em óleo

C – Cotensoativo

CrCl – Cloreto de cromo

C/T – Razão cotensoativo/tensoativo

CMC – Concentração micelar crítica

Fa – Fase aquosa

FeCl – Cloreto de ferro

Fo – Fase óleo

Ga - Gálio

g – Gramas

g/L – Grama por Litro

HCl – Ácido clorídrico

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

Kelex –100 – 4 etil – 1 – metil – 7 – octil – 8 - hidroxiquinoléina

m<sup>2</sup>/g - Metro quadrado por gramas

MEs - Microemulsões

mL – Mililitros

NaCl – Cloreto de sódio

NiCl – Cloreto de níquel

Nm – Nanômetro

O/A – Microemulsão do tipo óleo em água

OCS – Óleo de coco saponificado

°C – Graus Celsius

pH – Potencial de hidrogênio

SME – Sistemas microemulsionados

T – Tensoativo

Winsor I – Microemulsão em equilíbrio com a fase orgânica em excesso

Winsor II – Microemulsão em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso

Winsor III – Microemulsão em equilíbrio com uma fase aquosa e orgânica em excesso

Winsor IV – Microemulsão em equilíbrio

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
<b>2. REFERENCIAL TEORICO.....</b>	<b>17</b>
<b>2.1. Tensoativos .....</b>	<b>17</b>
<b>2.2. Micelas.....</b>	<b>18</b>
<b>2.3. Microemulsões.....</b>	<b>20</b>
<b>2.3.1.Estrutura das Microemulsões.....</b>	<b>22</b>
<b>2.3.2. Processo de formação e propriedades das microemulsões.....</b>	<b>24</b>
<b>2.3.3. Classificação de Winsor.....</b>	<b>25</b>
<b>2.3.4.Tipos de Estruturas de Sistemas Microemulsionados .....</b>	<b>26</b>
<b>2.3.5. Tipos de diagramas de fases .....</b>	<b>27</b>
<b>2.3.6. Inversão de fases.....</b>	<b>30</b>
<b>2.3.7. Fatores que influenciam a estabilidade das microemulsões .....</b>	<b>31</b>
<b>1 Influencia do tensoativo.....</b>	<b>32</b>
<b>2 Influencia da temperatura.....</b>	<b>32</b>
<b>3 Influencia da salinidade .....</b>	<b>32</b>
<b>4 Influencia da razão cotensoativo/tensoativo.....</b>	<b>33</b>
<b>5 Influencia do cotensoativo .....</b>	<b>33</b>
<b>6Influencia da fase óleo .....</b>	<b>34</b>
<b>2.3.8. Aplicações das microemulsões .....</b>	<b>34</b>
<b>2.3.9. Extração por microemulsão .....</b>	<b>35</b>
<b>3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>39</b>
<b>3.1. Escolha do tensoativo .....</b>	<b>39</b>
<b>3.2. Escolha da fase aquosa .....</b>	<b>39</b>
<b>3.3. Escolha da fase orgânica.....</b>	<b>39</b>
<b>3.4. Escolha do cotensoativo .....</b>	<b>40</b>
<b>3.5. Obtenção dos diagramas .....</b>	<b>40</b>
<b>3.6. Extração por microemulsão dos metais .....</b>	<b>43</b>
<b>3.7. Reextração por microemulsão.....</b>	<b>44</b>
<b>3.8.Método de determinação de metais, Cr, Fe e Ni por absorção atômica.....</b>	<b>44</b>

<b>4. RESULTADO E DISCUSSÃO.....</b>	<b>45</b>
<b>4.1. Obtenção e caracterização dos constituintes de microemulsão.....</b>	<b>45</b>
<b>4.2. Obtenção dos diagramas.....</b>	<b>45</b>
<b>4.3. Resultados de extração para os metais .....</b>	<b>51</b>
<b>4.4. Resultados de reextração dos metais.....</b>	<b>51</b>
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>52</b>
<b>6. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>53</b>

## 1. INTRODUÇÃO

As microemulsões são sistemas de alta estabilidade, baixa viscosidade, de formação espontânea de dois líquidos, límpidas, com grande poder de solubilização. Estas propriedades dentre outras tornam as microemulsões sistemas altamente versáteis e de interesse em diferentes domínios de aplicação. São conhecidas como excelentes solventes para contaminantes polares e apolares. Os sistemas microemulsionados surgem como uma excelente alternativa para a extração de metais tanto de efluentes quanto rejeitos em processos industriais. Estes sistemas apresentam características que os tornam vantajosos em relação aos processos convencionais. Dentre os quais as aplicações na recuperação avançada de petróleo, lubrificantes, cosméticos, enzimas, extração de metais e de proteínas. Os sistemas microemulsionados também vêm sendo amplamente utilizados como sistemas de liberação de fármacos devido a inúmeras vantagens, podendo-se destacar: o aumento da capacidade de solubilização de fármacos e a diminuição de efeitos adversos. Como exemplos, a veiculação da camptotecina (com comprovado efeito toxicológico) e do metotrexato que vêm sendo encapsulados em sistemas microemulsionados e são administrados para o tratamento de câncer (FORMARIZ et al., 2004).

Dantas, et al. (2001) usaram diatomita impregnada com microemulsão para remoção de cromo de soluções aquosas. O sistema microemulsionado foi proposto por querosene (fase oleosa), n-butanol (cotensoativo), água (fase aquosa) e óleo de coco saponificado (tensoativo). A diatomita impregnada com microemulsão mostrou-se um adsorvente seletivo e barato para a remoção de cromo.

A extração de íons metálicos de soluções aquosas utilizando um sistema microemulsionado em Winsor II é bastante eficaz devido ao aumento da área interfacial, o que facilita o transporte dos íons da fase aquosa para a fase orgânica. A extração por microemulsão pode ser feita de modo que o sistema entre em contato com uma fase orgânica, que contem a mistura de matéria ativa e óleo, através de uma solução de alimentação (solução aquosa do íon que se deseja extrair). Há, então, uma transição para um equilíbrio do tipo Winsor II (fase micremulsão/fase aquosa), onde ocorre uma atração do íon, que se encontrava dissolvido na fase aquosa, para a interface água/óleo da fase microemulsionada. (OLIVEIRA, 2008).

Com base no exposto e considerando que as microemulsões apresentam um grande potencial na extração de metais, neste trabalho foram feitos diagramas de microemulsões com intuito de avaliar as regiões de Winsor. O conhecimento das regiões de Winsor é fundamental para escolha dos pontos de extração de íons metálicos por microemulsão. As características dos sistemas em estudo, bem como as propriedades das microemulsão foram os seguintes: Sistema 01: formado pelo tensoativo – OCS, cotensoativo – álcool isopropílico, fase oleosa – querosene e fase aquosa –  $\text{NiCl}_2$  0,1g/L. Sistema 02: formado pelo tensoativo – OCS, cotensoativo – álcool isopropílico, fase oleosa – querosene e fase aquosa –  $\text{FeCl}_3$  0,1g/L. Sistema 03: formado pelo tensoativo – OCS, cotensoativo – álcool isopropílico, fase oleosa – querosene e fase aquosa –  $\text{CrCl}_3$  0,1g/L. Para realização da extração analisou-se as regiões de Winsor e escolheram-se pontos na região de Winsor II (região de duas fases), aumentando a base de cálculo dos pontos obtidos, para uma análise posterior de metais por Absorção Atômica. Os resultados mostram que os percentuais de extração chegaram a valores próximos de 100% para todos os sistemas trabalhados. Uma reextração foi feita com intuito de reutilização dos metais em outras aplicações.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1. Tensoativos

Os surfactantes ou agentes tensoativos são moléculas anfifílicas as quais tem a característica de possuírem solubilidade diferente quando presente em meio aquoso. Formada por um grupo estrutural com afinidade por componente apolar, chamado de grupo hidrofóbico, ligado a outro que tem grande afinidade por componente polar chamado de grupo hidrofílico. Estes grupos se comportam de maneira distinta e são usados para modificar o meio reacional permitindo solubilizar espécies de baixa solubilidade ou promover um novo meio que pode modificar a velocidade reacional, a posição de equilíbrio das reações químicas e em alguns casos a estereoquímica destas, dependendo da natureza da reação. Os tensoativos são classificados de acordo com a carga do grupo polar da molécula e, por isso, são divididos em quatro classes: aniônicos, catiônicos, anfóteros e não iônicos.

- **Tensoativos Aniônicos** - São compostos orgânicos que durante a sua dissociação em água formam um ânion com um radical de hidrocarbonetos de cadeia longa. Os tensoativos mais importantes deste grupo são os sabões, compostos sulfonados e os sulfatados (MOURA, 1997).
- **Tensoativos Catiônicos** - São classificados compostos orgânicos que formam cátions aqueles tensoativos que possuem um ou mais grupamentos funcionais que, ao se ionizarem em solução aquosa, fornecem íons carregados positivamente na superfície ativa (parte polar). Os tensoativos mais importantes são formados por nitrogênio quaternário. Haletos de alquilamônio e haletos de tetra-alquilamônio são os mais numerosos nesta classe. São excelentes doadores para formar ligações de hidrogênio e podem interagir fortemente com a água. (GOMES, 2009).
- **Tensoativos Anfóteros** - São substâncias que contém em sua estrutura tanto um radical ácido como básico, dependendo do pH da solução e da sua estrutura, podem se comportar tanto como tensoativos aniônicos (altos valores de pH), catiônicos (baixos valores de pH) ou espécies neutras. A combinação de qualquer grupo aniônico e

catiônico agrupados em uma única molécula anfifílica confere-lhes um caráter anfótero.

- **Tensoativos não-Iônicos** - São substâncias que não formam íons em solução aquosa, ou seja, são incapazes de se dissociarem. Caracterizam-se pela ausência de interações eletrostáticas. Em soluções diluídas as moléculas dos tensoativos apresentam-se dispersas, enquanto que em soluções mais concentradas organizam-se em agregados moleculares, que geralmente contêm de 50 a 100 moléculas, denominados micelas.

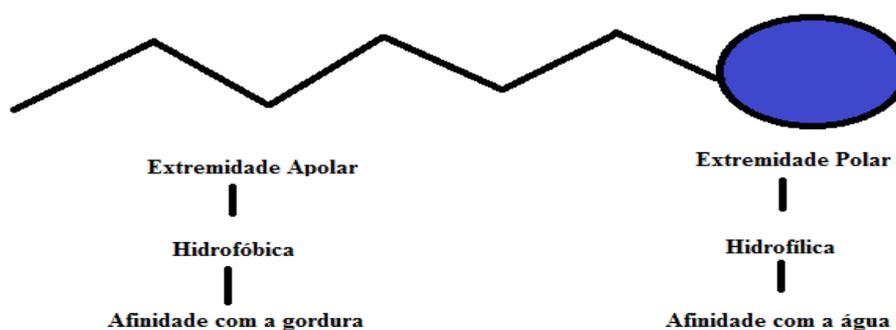


Figura 01: Representação de uma molécula de um tensoativo.

## 2.2. Micelas

As principais características do uso de tensoativos estão relacionadas à formação de estruturas organizadas, também conhecidas como estruturas micelares (WEEST e HARWELL, 1992). As micelas são agregados moleculares, possuindo ambas as regiões estruturais hidrofílica e hidrofóbica que, dinamicamente, se associam espontaneamente em solução aquosa a partir de certa concentração denominada concentração micelar crítica (CMC), formando grandes agregados moleculares de dimensões coloidais, chamados micelas. Abaixo da CMC (concentração micelar crítica) o tensoativo está, predominantemente, na forma de monômeros, quando a concentração está abaixo, porém próxima da CMC, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas (Figura 2).

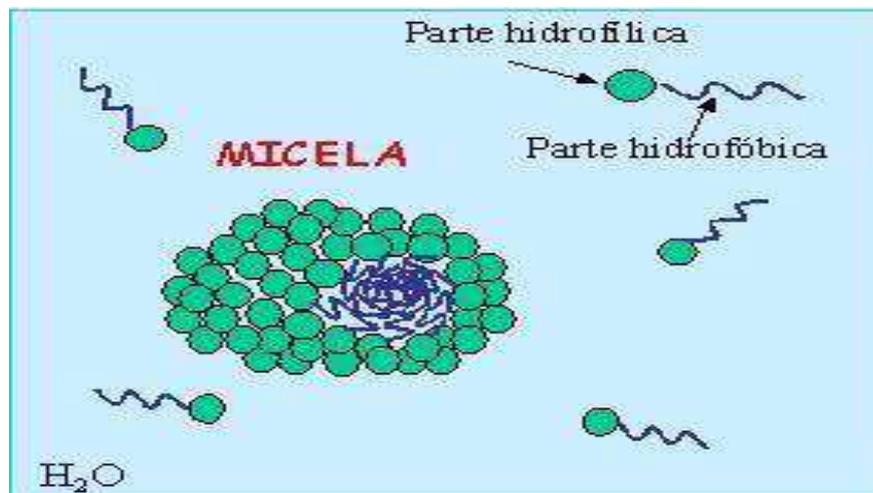


Figura 02: Formação do agregado micelar.

As micelas são termodinamicamente estáveis e facilmente reproduzíveis, são destruídas pela diluição com água quando a concentração do tensoativo ficar abaixo da CMC (PELIZZETTI e PRAMAURO, 1985). O processo de formação dos agregados ocorre num intervalo pequeno de concentrações, e pode ser detectado pela variação brusca produzida em determinadas propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do tensoativo, como a tensão superficial, tensão interfacial, pressão osmótica, condutividade (só para tensoativos iônicos) e detergência.

Três fatores influenciam a CMC: natureza do tensoativo, temperatura e força iônica. Um aumento da parte hidrofóbica da molécula diminui fortemente este valor, enquanto a natureza da parte hidrofílica tem uma menor influência, quer para os tensoativos iônicos ou para os não iônicos (CASTRO DANTAS et al., 2001).

Esses sistemas organizados podem formar dois tipos de estruturas que são as micelas diretas e inversas. As micelas diretas são arranjadas de modo que os grupos polares se direcionam para o solvente e a cadeia apolar fique isolada no agregado. Isto explica a capacidade das soluções micelares de solubilizar diversas substâncias insolúveis na água. As micelas inversas se formam quando os tensoativos são dissolvidos dentro de líquidos não polares; as partes hidrofílicas constituem agora o interior das micelas e as partes hidrofóbicas a parte exterior, em contato com o solvente (BARROS NETO, 1999).

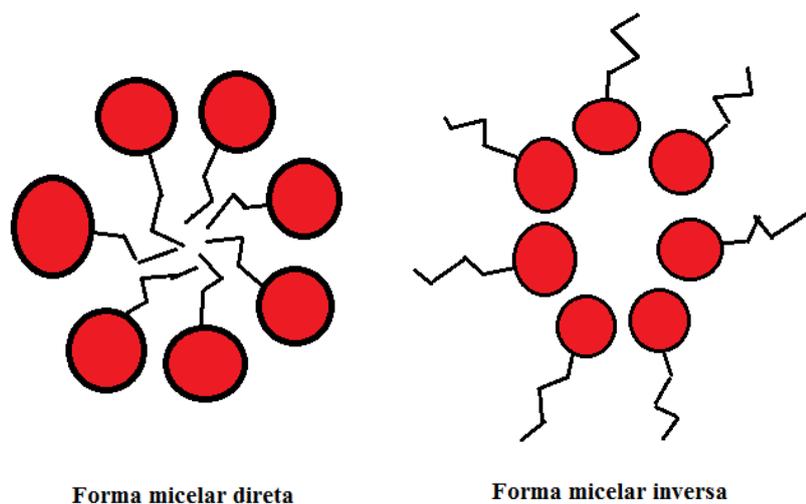


Figura 03: Estrutura micelar direta e inversa.

Pode-se destacar o emprego de sistemas micelares, principalmente, sob dois aspectos. O primeiro se refere à exploração das características do sistema micelar, formado no meio reacional para a melhoria da sensibilidade e/ou seletividade, com ênfase nas reações catalíticas, e o segundo se relaciona a processos de concentração e/ou separação, empregando tensoativos em substituição às metodologias tradicionais (extração líquido-líquido, gás líquido, troca iônica) pela separação em duas fases isotrópicas, fenômeno denominado cloudpoint (QUINA e HINZE, 1999).

### 2.3. Microemulsões

Os sistemas microemulsionados (SME) foram originalmente descritos por Hoar e Schulman (1943). No entanto, o termo microemulsão (ME) só foi utilizado por Schulman et al. (1959), no final da década de 1950. As microemulsões foram introduzidas para descrever os sistemas constituídos por meio da combinação de uma fase aquosa, uma fase oleosa, um tensoativo e, quando necessário, co-tensoativo, que são responsáveis pela redução adicional da tensão interfacial formada pelo tensoativo gerando um sistema termodinamicamente estável (ANSEL et al., 2000). Desta forma, o antigo conceito de que água e óleo não se misturam sofreu modificações significativas, tendo sido comprovado que a adição de um

terceiro componente em um sistema composto por dois líquidos que sejam entre si, parcialmente ou totalmente imiscíveis (como é o caso de óleo e água) pode resultar na diminuição (ou aumento) da solubilidade destes líquidos. Se o terceiro componente for um tensoativo, haverá redução da tensão interfacial entre os líquidos imiscíveis, tornando-os capazes de se dispersarem um no outro (GOMES, 2009).

As microemulsões (MEs), podem ser definidas, como sistemas termodinamicamente estáveis, isotrópicos, opticamente transparentes, de baixa viscosidade e que contêm uma pseudo-fase, ou seja, uma fase dispersa constituída por gotículas de tamanho nanométrico em uma fase contínua, formando um sistema micro-heterogêneo (MENDONÇA, 2005), apesar de visualmente homogêneo que vem sendo utilizado para designar sistemas que podem apresentar de três a cinco constituintes, tais como:

- a) Tensoativo, água e fase óleo;
- b) Tensoativo, cotensoativo, água e fase óleo;
- c) Mistura de dois tensoativos, cotensoativo, água e fase óleo.

Água: em casos de microemulsões formadas por tensoativos iônicos, a salinidade do meio é um fator importante que, por influenciar a estrutura da microemulsão, deve ser controlada. O controle da salinidade do meio pode ser feito pela concentração de eletrólitos na fase aquosa (constituindo o que se denomina “brine” – do inglês), por exemplo, de cloreto de sódio.

Óleo: como fase oleosa podem ser utilizados hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, como por exemplo: n-alcenos ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ), ciclohexano, isooctano, aromáticos: tolueno, benzeno, clorobenzeno.

Tensoativos: são compostos anfifílicos e, portanto, apresentam uma porção hidrofílica ou polar (cabeça) e uma porção hidrofóbica ou apolar (cauda). Como resultado de sua estrutura dual, os compostos anfifílicos são capazes de alterar as propriedades de uma interface líquido-líquido, reduzindo a tensão superficial e aumentando a área de contato, sendo denominados tensoativos.

Co-tensoativo : geralmente álcoois de cadeias lineares, que podem ser mais curtas ou mais longas, normalmente variando de n-butanol a n-octanol. Durante um certo tempo,

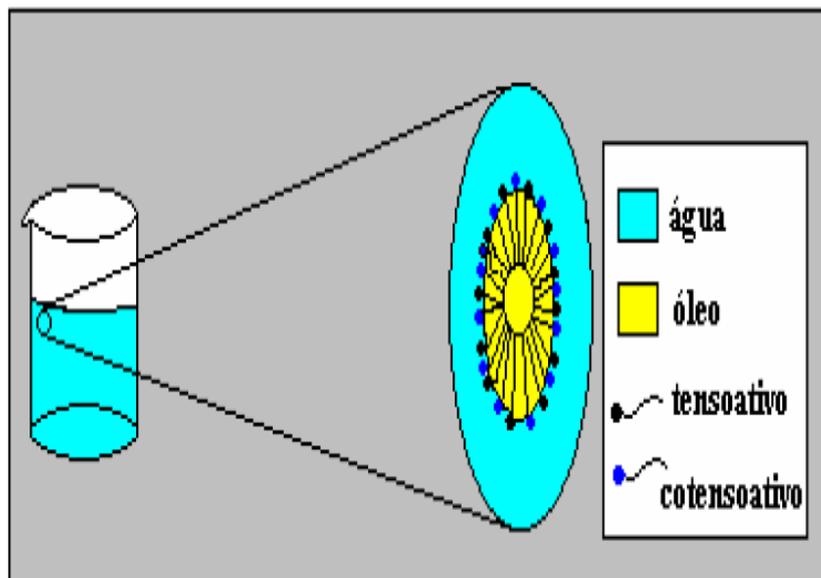
pensava-se que era indispensável a adição de co-tensoativo para se manter a flexibilidade da interface óleo / água o que, por sua vez, acreditava-se ser necessário para estabilizar microemulsões, particularmente as bicontínuas.

Atualmente, a incorporação de co-tensoativo se justifica pelo expressivo aumento da extensão da região isotrópica da solução, especialmente naquelas em que se tem surfactantes iônicos de cadeia única. Uma possível explicação para isso é que o co-tensoativo interage com a cauda apolar do surfactante, possibilitando a formação de uma curvatura adequada da interface que separa a fase oleosa da fase aquosa. Conseqüentemente, além de aumentar a extensão da região de microemulsão, a quantidade e tamanho do co-tensoativo tem influência significativa na estrutura da microemulsão.

### 2.3.1. Estrutura das microemulsões

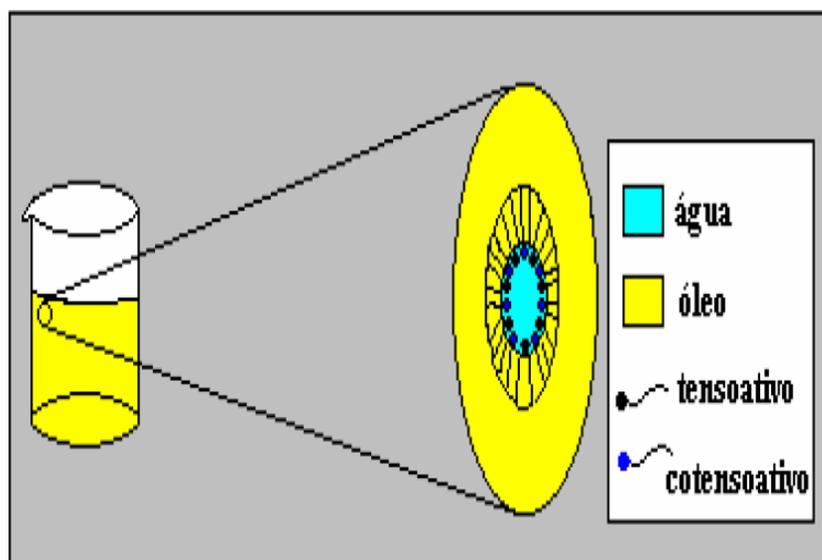
As microemulsões se formam a partir de uma aparente solubilização espontânea de dois líquidos imiscíveis (água, óleo) na presença de um tensoativo e, se necessário, um cotensoativo; sendo caracteristicamente sistemas dispersos (microgotículas dispersas), monofásicos, com baixíssima tensão interfacial e com capacidade de combinar grandes quantidades de dois líquidos imiscíveis em uma única fase homogênea (GOMES, 2009). Do ponto de vista microestrutural, as microemulsões podem ser encaradas como agregados desurfactantes ou tensoativos (micelas) de água dispersos em óleo (a/o) ou de óleo dispersos em água (o/a). Mais precisamente, poderiam ser interpretadas como micelas inchadas (pela incorporação de óleo ou água). 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.

Os sistemas microemulsionados (SME) em função da sua composição química, compreendem uma grande riqueza de estruturas entre a fase contínua e dispersa. Dentre estas podem se destacar dois tipos: as microemulsões óleo em água (O/A), também conhecidas como microemulsão regular, formada por micelas cercadas por moléculas anfifílicas, estabilizadas em uma fase aquosa contínua (Figura (a)); e as microemulsões água em óleo (A/O) ou microemulsão reversa que consiste de domínios aquosos (denominado micela inversa) dispersos em uma fase óleo contínuo (Figura (b)) (OLIVEIRA et al., 2004).



a) Microemulsão O/A (direta)

Figura 04: Tipo (a) As microemulsões óleo em água (O/A). (LUCENA NETO,2005)



b) Microemulsão A/O (inversa)

Figura 05: Tipo (b) As microemulsões água em óleo (A/O) .(LUCENA NETO,2005)

Em cada caso, as moléculas dos tensoativos se comportam de forma que as cabeças polares estejam voltadas para a fase aquosa, e suas caudas apolares para a fase óleo. Sabe-se que as transformações das microestruturas são guiadas por mudanças nas variáveis intensivas do sistema (temperatura, fração volumétrica da fase dispersa ou potencial químico), também conhecidas como variáveis de campo. Portanto, o tipo de estrutura que se forma em um determinado SME depende da natureza dos componentes (tensoativo, cotensoativo, água e fase óleo) e das condições termodinâmicas (temperatura, pressão e a presença de um campo de forças).

O modelo descrito por Schulman e Roberts (1982) não se aplica as microemulsões que contém quantidades proporcionais de óleo e água. Nestes casos, estruturas bicontínuas, ou seja, contínuas em água e óleo são esperadas (Rosano e Clause, 1987).

As formas bicontínuas são constituídas por camadas de óleo e água intercaladas. A função do tensoativo é separar as partes contínuas em óleo e água a fim de obter um meio termodinamicamente estável.

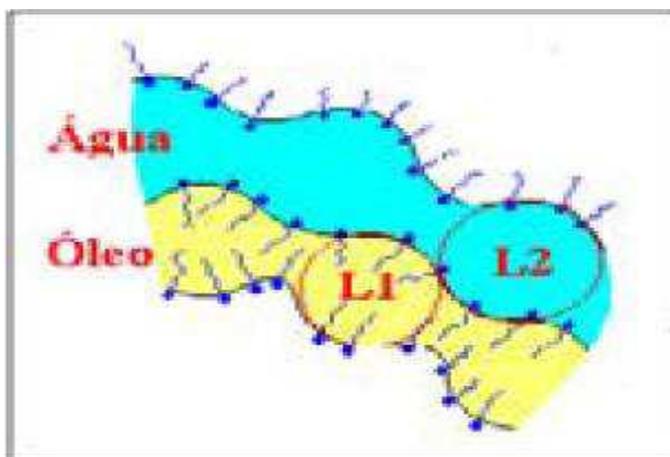


Figura 06: Representação esquemática de um sistema bicontínuo. (LUCENA NETO, 2005).

### 2.3.2. Processo de formação e propriedades das microemulsões

Muitas teorias foram propostas para explicar o processo de formação das microemulsões, segundo Schulman e Roberts (1982) as microemulsões se formam quando o tensoativo e o cotensoativo, combinados em uma determinada proporção exata, produzem um filme misto adsorvido que reduz a tensão superficial a valores mínimos.

Rosano et al. ,1987 consideram o papel dinâmico do cotensoativo, que durante a titulação de uma emulsão (O/A ou A/O) a uma concentração definida, provoca a transição de uma emulsão turva a uma dispersão transparente. O excesso de cotensoativo acumulado na interface óleo-água, durante a difusão, reduz a tensão interfacial no equilíbrio para valores infinitesimais.

Somente combinações específicas podem produzir sistemas translúcidos. A adição dos vários componentes deve ser em conjunto, na ordem exata, para produzir as microemulsões. A correta ordem de preparação provavelmente baixa a barreira de energia de ativação e inicia a formação da microemulsão.

### 2.3.3. Classificação de Winsor

Um sistema de classificação que define os vários equilíbrios existentes entre a microemulsão e as fases aquosa e oleosa foi proposto Winsor(1948). O pesquisador descreveu sistemas multifásicos contendo microemulsões que em equilíbrio apresentam três configurações dependendo da composição, temperatura e salinidade. Foram estabelecidos quatro tipos de sistemas:

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;

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;

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;

Winsor IV- É um sistema em que apenas existe a fase microemulsão, isto é, um sistema visualmente monofásico.

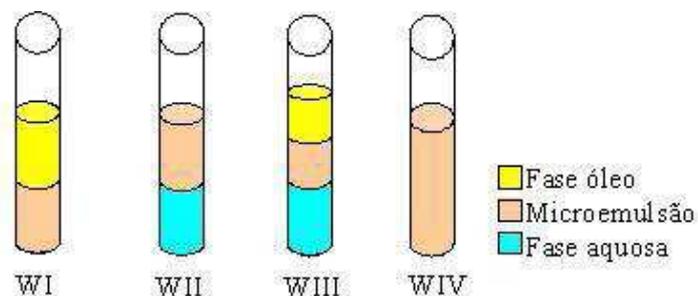


Figura 07: Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados(LUCENA NETO, 2005).

As microemulsões podem permanecer em equilíbrio com a fase aquosa e/ou oleosa e, em excesso, formando compostos multifásicos.

Os sistemas bifásicos, chamados Winsor I e Winsor II correspondem, respectivamente, a uma microemulsão O/A coexistindo com uma fase óleo em excesso e a uma microemulsão A/O em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso. O sistema Winsor III é formado quando o tensoativo concentra-se em uma fase intermediária, a qual coexiste com uma fase aquosa e uma fase oleosa. Os sistemas Winsor III e Winsor II têm sido empregados como meio de extração por solventes de íons metálicos e substâncias biológicas (GOMES, 2009).

#### 2.3.4. Tipos de Estruturas de Sistemas Microemulsionados

Dependendo das concentrações relativas dos constituintes de uma determinada microemulsão, pode-se identificar uma grande diversidade de estruturas entre a fase contínua e a fase dispersa (TENJARLA, 1999; KHAN, 1996). A Figura 08 representa aleatoriamente os diferentes tipos de estruturas encontradas em um sistema microemulsionado; onde a Região A corresponde a uma microemulsão que é rica em água com micelas do tipo óleo em água (O/A); Região B: microemulsão rica em óleo com micelas do tipo água em óleo (A/O); Região C: microemulsão apresentando estrutura bicontínua (O/A e A/O); Região D: microemulsão rica em tensoativo, possivelmente apresentando estruturas lamelares (SCHULMAN e ROBERTS, 1982).

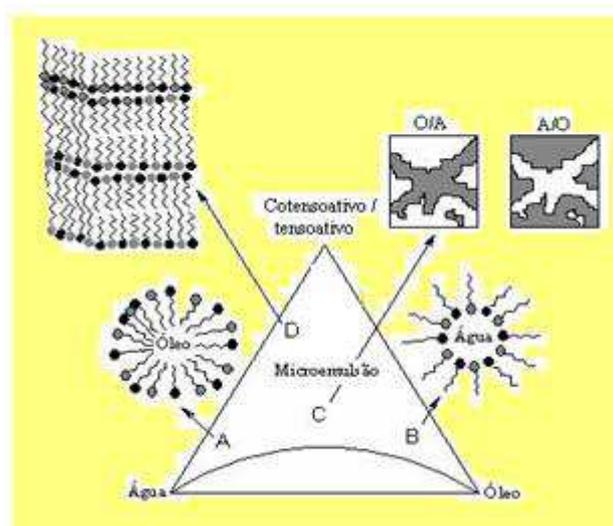


Figura 08: Representação de diferentes estruturas de microemulsão.

- ✓ Zona A: Microemulsão contínua em água com micelas óleo-em-água.
- ✓ Zona B: Microemulsão contínua em óleo com micelas água-em-óleo.
- ✓ Zona C: Microemulsão apresentando estrutura bicontínua.
- ✓ Zona D: Microemulsão rica em tensoativo, possivelmente apresentando estruturas lamelares.

### 2.3.5. Tipos de diagramas de fases

O diagrama de fases é utilizado para determinar as regiões de microemulsão para um dado sistema, composto de um tensoativo (T), um cotensioativo (C) (a uma razão C/T constante), uma fase aquosa e uma fase oleosa, representada pelo diagrama. Os sistemas microemulsinados formados por três ou mais constituintes podem ser representados em diagramas de fases onde, de acordo com as proporções de cada um, pode-se delimitar a região de microemulsão. Estes diagramas classificam-se em ternários, quaternários e pseudoternários, e variam de acordo com a natureza química e com a quantidade de constituintes de cada sistema de microemulsão.

Os diagramas pseudoternários podem ser obtidos a partir de dados de titulação ou pela preparação de amplo número de amostras com diferentes proporções dos componentes. A vantagem do primeiro método é que este pode ser usado para estudar amplo número de amostras de diferentes composições de maneira rápida (BHARGAVA et al., 1987;

LAWRENCE e REES, 2000). Normalmente, os sistemas microemulsionados podem ser diferenciados visualmente dos outros sistemas, uma vez que os demais sistemas apresentam como emulsões líquidas opacas, emulsões géis opacos, representadas por sistemas de viscosidade elevada, ou com separação de fases. Os sistemas microemulsionados líquidos são caracterizados como sistemas translúcidos ou opticamente transparentes (FORMARIZ, 2004).

Sistemas ternários → o diagrama ternário (constituído de tensoativo, fases oleosa e aquosa) é representado por um diagrama triangular, onde a região de microemulsão pode variar em função do tipo de tensoativo e do óleo.

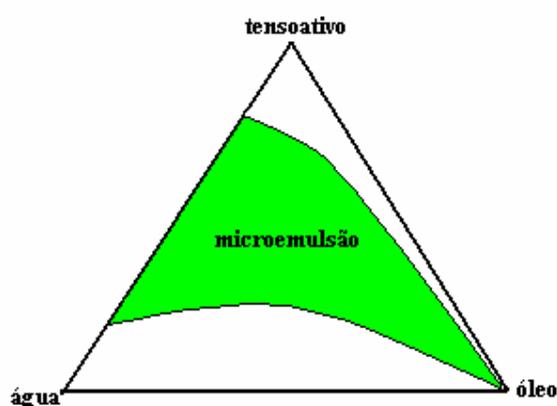


Figura 09– Diagrama ternário indicando a região de microemulsão em um sistema de três constituintes (MELO2008).

Sistemas quaternários → descrevem sistemas onde cada vértice do tetraedro corresponde a um dos quatro constituintes de uma microemulsão: água ou solução salina, óleo, tensoativo e cotensoativo. Esta representação é pouco prática, pois estes diagramas são difíceis de construir, interpretar e visualizar. Como alternativa geralmente estabelece-se como constante uma relação entre as variáveis de composição, obtendo-se os diagramas pseudoternários, que são de fácil manuseio.

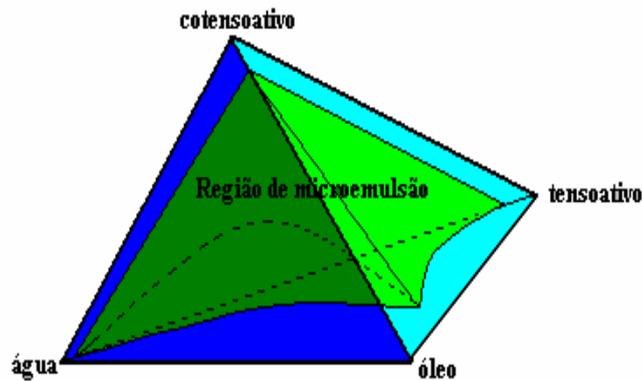


Figura 10 - Diagrama de fases quaternário, mostrando a zona de microemulsão (MELO, 2008)

Sistemas pseudoternários → nos diagramas pseudoternários dois constituintes são agrupados e supõe-se que formam pseudoconstituintes puros. Normalmente utilizam-se dois tipos de relações constantes: relação água/tensoativo ou a relação cotensoativo/tensoativo sejam constantes. Este sistema é caracteristicamente 2D, já que há ocorrência de agrupamentos (água/tensoativo ou cotensoativo/tensoativo). Ricco (1983) comenta que a primeira relação é utilizada em estudos de difusão de luz e a segunda no estudo do comportamento de fases da microemulsão.

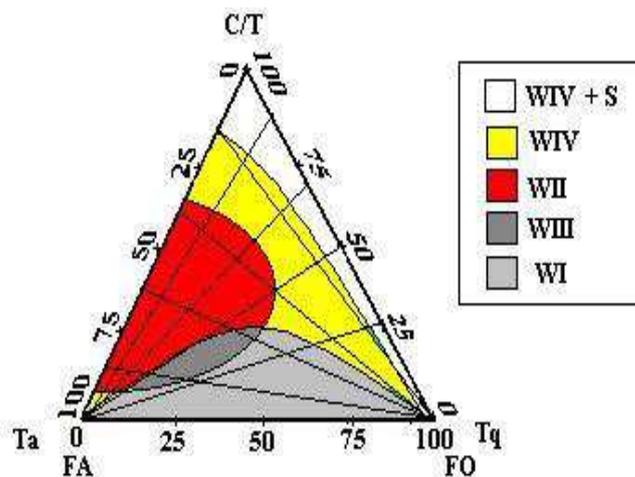


Figura 11: Diagramas de fases pseudoternários (LUCENA NETO, 2005)

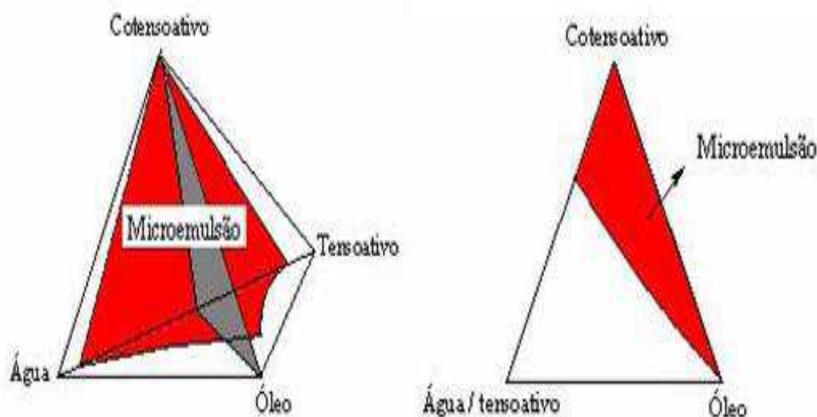


Figura 12: Representação das diferentes zonas de um diagrama pseudoternário, com quatro constituintes (Lucena Neto, 2005).

### 2.3.6. Inversão das fases

A passagem da microemulsão de um tipo para outro, ou seja, a inversão de fases pode ser obtida por meio de uma modificação da temperatura dos sistemas com tensoativos não iônicos ou pelo aumento da salinidade em sistemas iônicos ou ainda pela modificação da relação tensoativo/cotensoaivo (FRIBERG, BOTHOREL, 1998). Vários exemplos demonstram o efeito da salinidade sobre os diagramas de fases e a estrutura das microemulsões. Guéring e Lindmam (1985) mostraram que o aumento da salinidade de um sistema constituído de água, sal, cotensoaivo, tensoativo e óleo determinam uma mudança no comportamento de fases na sequência Winsor I  $\rightarrow$  Winsor III  $\rightarrow$  Winsor II.

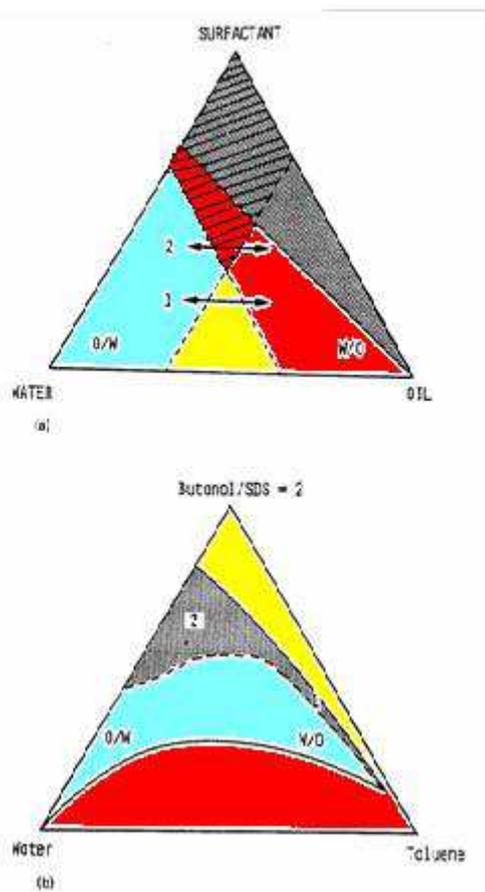


Figura 13: a) possíveis mecanismos para inversão de fase de um sistema ternário genérico. b) sistema água / tolueno / SDS, onde são vistas as regiões de microemulsão o / a e a / o. (SILVA, 2006)

### 2.3.7. Fatores que influenciam a estabilidade das microemulsões

As microemulsões sofrem interferência pelos seguintes fatores: influência do tensoativo, temperatura, salinidade, razão cotensoativo/tensoativo (C/T), natureza do composto apolar, natureza e concentração do cotensoativo.

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 microemulsões (ME) existem e em que proporções dos componentes outras estruturas podem estar presentes. A partir desses dados, pode-se selecionar a região do diagrama de fases que mais convenientemente represente a condição mais apropriada.

### 1) Influência do tensoativo

A escolha do tensoativo para obtenção de um sistema microemulsionado do tipo água em óleo (A/O), pode ser feita pelas características hidrofóbicas do tensoativo ao passo que para a obtenção de uma microemulsão do tipo óleo em água (O/A) deve utiliza-se um tensoativo mais hidrofílico (DUARTE, 2001).

### 2) Influência da temperatura

O aumento da temperatura favorece o aparecimento da fase óleo no sistema ao mesmo tempo em que diminui a fase aquosa. Isto pode ser explicado pelo fato do tensoativo contido no meio ter sua capacidade hidrofóbica reduzida com o aumento da temperatura, e a hidrofílica aumentada. Isto faz com que o tensoativo solubilize mais facilmente a água, dissolvendo-a cada vez mais na microemulsão (BARROS NETO, 1996).

### 3) Influência da salinidade

A região de microemulsão sofre influência da salinidade, pois seu aumento faz com que as forças Coulombianas entre a parte polar das moléculas de tensoativo, e reduzam a afinidade destas pela água, ao mesmo tempo em que a afinidade pelo óleo aumenta (BARROS NETO, 1996). É possível introduzir a salinidade no sistema microemulsionado por meio de solução aquosa. Assim, com o aumento da salinidade do meio ocorre uma diminuição da região de microemulsão e um aumento na região de WII. Na Figura 14 pode-se verificar a influência da salinidade, temperatura e concentração do cotensoativo.

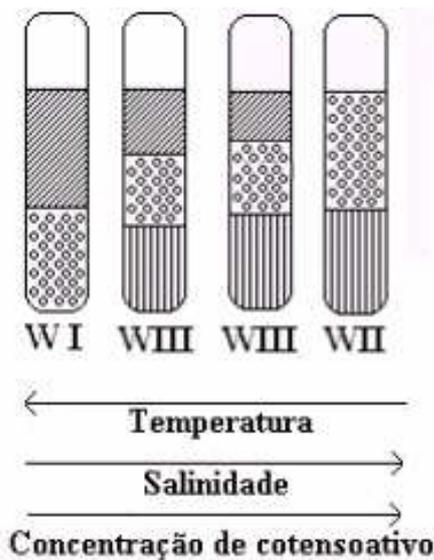


Figura 14. Sistemas de Winsor em função da temperatura, salinidade e concentração de cotensoativo. (LEITE, 1995).

#### 4) Influência da razão cotensoativo/tensoativo (C/T)

A razão cotensoativo/tensoativo (C/T) é um parâmetro muito importante na determinação da solubilidade do sistema, de modo que o aumento desta razão amplia a região de microemulsão, ao passo que o decréscimo implica na diminuição da mesma (LEITE, 1995).

Isto se deve ao fato de que o cotensoativo se adsorve na interface óleo-água provocando uma pequena mudança na área efetiva do grupo polar de um tensoativo iônico, por minimizar as interações destes grupos. Em tensoativo não iônico não há fortes interações entre as cabeças e o cotensoativo é utilizado com intuito de facilitar a solubilização do tensoativo nas fases aquosas e orgânicas. Nestes dois casos há um acréscimo da solubilização do tensoativo e conseqüente aumento da região de microemulsão.

#### 5) Influência do cotensoativo

O cotensoativo é uma molécula não iônica. Na maior parte dos sistemas utiliza-se um álcool, porem pode-se utilizar uma amina ou um ácido carboxílico com a mesma finalidade. O

cotensoativo deve ser solúvel no óleo, muito pouco solúvel na água e dissolver apenas pequenas quantidades de tensoativo.

A penetração do filme interfacial pelas moléculas do óleo mostra que a maior zona de microemulsão é conseguida quando o comprimento da cadeia do tensoativo é igual a soma dos comprimentos das cadeias do cotensoativo do óleo. O efeito do comprimento da cadeia carbônica de alcoóis alifáticos nas regiões de microemulsão é bastante forte. Quando maior a cadeia do álcool, menor a região de microemulsão (LEITE, 1995; BARROS NETO, 1996).

## **6) Influência da fase óleo**

A estrutura da fase óleo pode influenciar as propriedades da interface, seja através do decréscimo ou do aumento de átomos de carbono do hidrocarboneto. As moléculas de óleo com pequeno volume molecular (hidrocarboneto de cadeia curta) ou alta polaridade (aumento da aromaticidade) promovem fortes efeitos de solvatação tensoativo-óleo sobre a interface (LEUNG e SHAH, 1987).

Em contraste, o aumento do comprimento da cadeia do óleo conduz a uma redução das interações entre as microgotículas, diminuindo a solubilização da microemulsão.

### **2.3.8. Aplicações das microemulsões**

Desde a sua descoberta, as microemulsões vêm se destacando em pesquisas, devido à sua importância científica e tecnológica. As indústrias, bem como pesquisas, vêm estudando o seu uso e a sua aplicação de inúmeras formas, pois estas apresentam características muito importantes como: tensão superficial muito baixa, grande área superficial estabilidade termodinâmica e capacidade de solubilizar substâncias inicialmente imiscíveis (PAUL e MOULIK, 2001). Neste contexto destacam-se aplicações como a recuperação avançada de petróleo, a solubilização de ceras, lubrificantes de motores, cosméticos e enzimas, a purificação utilizando a superfície interfacial, para a extração de metais e proteínas e a liberação controlada de medicamentos. Como veículo de medicamentos, as microemulsões têm a vantagem de serem estáveis e de fácil preparação, possuindo tamanho manométrico melhoram a difusividade do medicamento pela pele em aplicações cutâneas. Também têm atraído a atenção pela sua capacidade para extração seletiva de biomoléculas e íons metálicos em sistema líquido-líquido e condensações de DNA.

As microemulsões podem ser bastante utilizadas em extração devido a sua capacidade de solubilizar dois líquidos de polaridades diferentes, reduzir a tensão superficial e produzir

uma grande área interfacial entre a fase contínua e a fase dispersa (RAMOS, 1996). Com as microemulsões, o processo de separação de fases é espontâneo, e em muitos casos, não é necessária agitação mecânica do sistema. A velocidade de complexão do metal diminui quando a hidrofobicidade do agente complexante aumenta. Os tensoativos aniônicos aceleram este processo de transferência, enquanto os não iônicos e catiônicos o retardam fortemente. (SZYMANOWSKI, 1996)

Oliveira, em 2004, avaliou o desempenho de microemulsão como processo alternativo para a remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos, especialmente as frações pesadas de petróleo. Foram estudadas microemulsões do tipo óleo em água formadas, por tensoativos não iônicos, cotensoativos e fase óleo, que se apresentam límpidas e como fase única e se destacam por sua tensão interfacial ultrabaixa. A avaliação dos fatores que influenciam na formação das microemulsões e a seleção das composições das microemulsões empregadas na remoção do contaminante foram realizadas com base nos diagramas de fases. Devido à elevada estabilidade e a capacidade de solubilização, as microemulsões avaliadas foram capazes de remover mais que 95% do contaminante pesado retido na fase sólida. Os ensaios em coluna revelaram que a formação de microemulsão ocorre espontaneamente pelo contato do precursor de microemulsão com o contaminante leve (mistura de hidrocarbonetos) e que é importante a presença da fase óleo da microemulsão na remoção do contaminante pesado. (GOMES, 2009).

Oliveira et. al. (2004), estudaram a estrutura das microemulsões e suas aplicações como sistemas de liberação de fármacos, nos quais as microemulsões podem ser usadas como veículo para a administração da droga. Neste trabalho, os principais parâmetros usados no desenvolvimento das microemulsões (ME) farmacêuticas foram analisados. A descrição conceitual do sistema, os parâmetros teóricos relacionados à formação de fases internas e alguns aspectos da estabilidade de ME foram descritos. O diagrama de fase pseudoternário foi usado para caracterizar limites e descrever estruturas diferentes em diversas regiões do diagrama. Conclusivamente, os autores afirmaram que a vantagem do uso de sistema ME é o favorecimento da absorção da droga, podendo ou em alguns casos mais eficientes que outros métodos, utilizando a mesma quantidade da droga. (CASTRO DANTAS, 2007)

### **2.3.9. Extração por microemulsões**

Nas últimas décadas, o uso de microemulsões em vários campos tem sido o foco de pesquisadores devido sua variedade de aplicações tecnológicas, por exemplo: como extração

de metais, recuperação de poços petrolíferos, combustão, reações orgânicas, purificação de proteínas, solubilização de compostos polares, entre outras (MOULIK e PAUL, 1998). A microemulsão é um fluido isotrópico termodinamicamente estável, constituído da mistura de fase aquosa, fase oleosa, tensoativo e, em muitos casos também de um cotensoativo (ATWOOD e FLORENCE, 1983 e ROBB, 1982). As microemulsões vêm sendo utilizadas como uma técnica de boa eficiência para estudos de extração. Tem a função de capturar os metais presentes em efluentes industriais de soluções aquosas, representam um estado intermediário entre as soluções micelares e as emulsões verdadeiras, de forma que tais sistemas são diferenciados das emulsões por sua transparência e, fundamentalmente, pelo fato de representarem soluções simples com fases termodinamicamente estáveis que tem sido interessante por poderem ser usadas em muitos campos como separação de reações químicas e preparação de materiais (ATWOOD e FLORENCE, 1983).

A extração de íons metálicos de soluções aquosas utilizando um sistema microemulsionado em Winsor II é bastante eficaz devido ao aumento da área interfacial, o que facilita o transporte dos íons da fase aquosa para a fase orgânica. A extração por microemulsão pode ser feita de modo que o sistema entre em contato com uma fase orgânica, que contem a mistura de matéria ativa e óleo, através de uma solução de alimentação (solução aquosa do íon que se deseja extrair). Há, então, uma transição para um equilíbrio do tipo Winsor II (fase micremulsão/fase aquosa), onde ocorre uma atração do íon, que se encontrava dissolvido na fase aquosa, para a interface água/óleo da fase microemulsionada. (OLIVEIRA MELO, 2008)

A extração com solventes é um processo que oferece condições boas de recuperação e purificação de metais diluídos em soluções aquosas. A extração líquido-líquido vem sendo aplicada como uma vantajosa técnica de separação. Sua aplicação teve grande desenvolvimento na indústria, abrangendo os mais diversos setores, tais como: extração de metais, manufatura de antibióticos, combate à poluição, etc. É um processo de separação que envolve duas fases líquidas imiscíveis ou parcialmente miscíveis. Ao contrario dos métodos diretos, é necessária a introdução de um solvente para que possa ocorrer a transferência de massa do soluto entre os componentes. Um fator importante para a qualidade da extração é a natureza da fase orgânica, a qual frequentemente é constituída de: diluente que pode determinar a qualidade de separação das fases por efeitos físico-químicos, e de extratante, que é um composto que possui um grupo funcional capaz de interagir quimicamente com espécies a extrair da fase aquosa. Os metais pesados presentes em efluentes industriais, sob forma de

complexos aniônicos, podem ser extraídos utilizando uma microemulsão, segundo um mecanismo de troca de íons. O uso de microemulsão em substituição aos sistemas convencionais de extração líquido-líquido tem sido desenvolvido em muitos campos da química (OLIVEIRA, 2008)

Barros Neto (1996), estudou a extração de cobre por microemulsão utilizando tensoativos a base de óleo vegetal. O rendimento do processo proposto foi superior a 99% e após a reextração o metal foi concentrado em uma fase aquosa com concentração até 10 vezes superior a inicial.

Ramos (1996) estudou a extração por microemulsão utilizando o cloreto de dodecilamina para recuperação do tungstênio do rejeito da sheelita. O processo de extração apresentou um percentual de 90%. No processo de reextração o percentual foi de 100%.

Moura (1997) realizou um estudo para otimizar o processo de recuperação do cromo de efluentes de curtumes por microemulsão utilizando o extrator Morris. O processo de extração – reextração do cromo em escala semipiloto apresentou valores de extração superiores a 99%. Na reextração foram utilizados os ácidos clorídricos e sulfúrico, com percentuais de reextração de 100% em diferentes temperaturas.

Lucena Neto (2005) comparou dois tensoativos sintetizados em laboratório (Aminado e OCS) com um tensoativo comercial para estudos de extração de gálio e alumínio por microemulsão. Conseguiu atingir valores de até 100% para o Ga e 99,99% para Al com o tensoativo comercial. Já para os tensoativos sintetizados em laboratório obteve-se percentuais de extração, também satisfatórios, de até 98%. Após a otimização da extração o sistema foi colocado em um extrator de pratos perfurados recíprocos (coluna em grande escala) que permitiu a extração com uma taxa de recuperação de 95% para o gálio e 97% para o alumínio.

Lucena Neto (2005) estudou a extração de gálio obtido pelo processo Bayer por microemulsão. Foram estudados dois sistemas: Sistemas I e II com OCS e Kelex – 100 como extratantes. A extração por microemulsão foi utilizada aplicando um planejamento experimental em que os pontos de microemulsão foram preparados no domínio experimental favorável à extração. As porcentagens (%) de extração de Ga e Al em cada um dos pontos, foram avaliados via tratamento estatístico de dados, com o uso de análise de variância e modelos matemáticos. No sistema I, utilizando como extratante o OCS, obteve-se 85,55% de extração de Gálio e 35,4% de Alumínio; já no sistema II (Kelex), os resultados foram 100% do Gálio e 99% do Alumínio extraídos.

Castro Dantas et al. , 2008 estudaram a extração de metais pesados por microemulsão, usando tensoativos derivados de óleos vegetais. Parâmetros que influenciaram a região de microemulsão, como: natureza do cotensoativo influencia da razão C/T e salinidade, foram estudados com o objetivo de obter o melhor sistema de extração. O processo de extração / reextração por microemulsão consiste em dois estágios ou etapas. Na primeira etapa, o metal pesado presente em íon da fase aquosa é extraído por microemulsão. Na segunda etapa, o processo de reextração ocorre com a fase de microemulsão rica em metal que é acidificada e o metal recuperado para a nova fase aquosa, em melhor volume e com altas concentrações do metal. Os percentuais de extração foram de até 98% para cada metal. Na reextração HCl 8,0 M foi usado como agente de reextração e a influencia do pH e tempo foi verificada. (OLIVEIRA,2008)

### 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 3.1. Escolha do Tensoativo

O tensoativo é o constituinte mais importante no processo de extração, pois sua presença diminui a tensão interfacial e, juntamente com a fase polar e apolar forma a microemulsão. Ele é responsável pela neutralização da carga do metal a ser extraído e determina o tipo de complexo-metal a ser formado. Portanto, o tensoativo utilizado será fundamental na eficiência e qualidade da extração.

O tensoativo utilizado neste estudo foi o Sabão de coco em pó Urca encontrado comercialmente. O sabão de coco foi escolhido por apresentar melhores resultados de acordo com pesquisas já realizadas por Lucena Neto, Castro Dantas, Dantas Neto entre outros.

Sua composição é: óleo de coco de babaçu, coadjuvantes, alcalinizante, sulfato de sódio, solvente, oxidante, sequestrante, branqueador óptico, fragrâncias e água. Princípio ativo: ácidos graxos de óleo de coco (tabela 01).

TABELA 01 – Composição média do óleo de coco

Ácido graxo	Nº Carbonos	Teor do óleo de coco (%)
Láurico	12C	44-52
Mirístico	14C	13-19
Palmítico	16C	8-11
Cáprico	10C	6-10
Caprílico	8C	5-9
Oléico	18:1C	5-8

Fonte: Composição média do óleo de coco (LUCENA NETO, 2005)

#### 3.2. Escolha da fase aquosa

A fase aquosa que constitui os sistemas microemulsionados foram as soluções de  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{CrCl}_3$  nas concentrações de 0,1g/L, para que a microemulsão capture esses metais da fase aquosa. A concentração de 0,1g/L foi escolhida por ser geralmente encontrados os metais nas amostras coletadas para análise e utilizado experimentalmente quando feitos testes.

### 3.3. Escolha da fase orgânica

O querosene foi escolhido para utilização no processo de extração por microemulsão por ser largamente empregado na extração líquido-líquido convencional, apresentando resultados satisfatórios. Trata-se de uma mistura de hidrocarbonetos insolúvel em fase aquosa que pode ser adquirida a baixo custo.

### 3.4. Escolha do cotensoativo

A presença do cotensoativo influencia principalmente a solubilidade e estabilidade dos sistemas microemulsionados. Assim, foi utilizado o álcool isopropílico.

Tabela 02: Técnicas utilizadas para caracterização do cotensoativo.

Técnicas	Álcool Isopropílico	
	Valor experimental / Valor Teórico	
Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	0,7866	0,7855
Ponto de Ebulição ( $^{\circ}\text{C}$ )	82,8	82,4

Fonte: Técnicas utilizadas para caracterização do cotensoativo (ARAÚJO, 2011)

### 3.5. Obtenção dos Diagramas

Nos estudos relacionados à microemulsão, o diagrama de fases sempre está presente, visto que ele representa um recurso utilizado nas preparações de microemulsão com o objetivo de se obter uma combinação crítica entre os componentes, isto é, a solubilização máxima da fase dispersa. O diagrama de fases é utilizado para determinar as regiões de microemulsão para um dado sistema, composto de um tensoativo (T), um cotensoativo (C) (a uma razão C/T constante), uma fase aquosa e uma fase oleosa, representada por um diagrama pseudoternário.

O procedimento usado para a obtenção da região de microemulsão baseia-se na titulação da mistura cotensoativo/tensoativo e fase oleosa com fase aquosa, ou na titulação de um ponto de microemulsão com a fase aquosa ou com a fase oleosa. As regiões são

caracterizadas por meio da mudança no aspecto físico do sistema, de acordo com a classificação de Winsor.

O método para construção dos diagramas de microemulsão baseia-se na titulação volumétrica com pesagem analítica das proporções volumétricas, a fim de se obter as proporções mássicas respectivas (RAMOS, 1996). Antes disso, os diagramas foram obtidos a partir de uma mistura de tensoativos, co-tensoativos, fase aquosa e fase orgânica. O método experimental para obtenção dos diagramas de microemulsão consiste em duas etapas:

1º) Preparo da solução titulante: titula-se com uma solução aquosa uma mistura de cotensoativo (C) + tensoativo (T), a uma razão C/T constante, até o ponto de solubilidade. A partir deste ponto adiciona-se a solução aquosa obtendo então a solução titulante, que é constituída apenas de uma fase.

2º) Determinação da região de microemulsão: titula-se com a solução titulante misturas de água ou cotensoativo/tensoativo com óleo em proporções variadas, até os pontos de formação ou desaparecimento das fases.

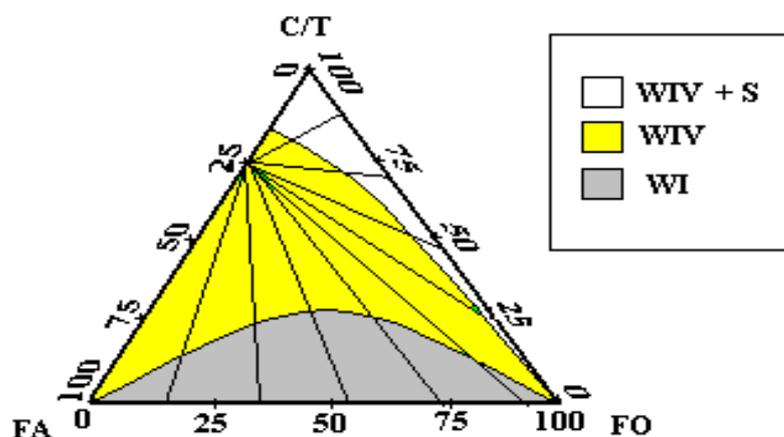


Figura 15: Método de determinação das regiões de microemulsão.

Neste trabalho foi analisada a influência da fase aquosa nas regiões de Winsor nos diagramas pseudoternários. Para a fase aquosa (Fa) foi escolhido soluções de  $\text{NiCl}_2$  0,1 g/L, de  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{CrCl}_3$  também na mesma concentração da solução de cloreto de níquel para estudar a influência da fase aquosa nas regiões de Winsor. O cotensoativo foi o álcool isopropílico, por apresentar regiões de Winsor bem definidas. O tensoativo utilizado foi o OCS (óleo de coco

saponificado). A fase oleosa utilizada foi o querosene e a razão C/T (cotensoativo/tensoativo) = 4.

Foram obtidos 03 diagramas para o estudo da influência da fase aquosa nas regiões de Winsor. Os diagramas apresentavam os seguintes constituintes:

### **Diagrama com a fase aquosa solução de $\text{NiCl}_2$**

Sistema 01

- Tensoativo: OCS
- Cotensoativo: álcool isopropílico
- Fase óleo: querosene
- Razão Cotensoativo/Tensoativo: 4
- Fase aquosa: solução de  $\text{NiCl}_2$  0,1 g/L

### **Diagrama com a fase aquosa solução de $\text{FeCl}_3$**

Sistema 02

- Tensoativo: OCS
- Cotensoativo: álcool isopropílico
- Fase óleo: querosene
- Razão Cotensoativo/Tensoativo: 4
- Fase aquosa: solução de  $\text{FeCl}_3$  0,1 g/L

### Diagrama com a fase aquosa solução de $\text{CrCl}_3$

Sistema 03

- Tensoativo: OCS
- Cotensoativo: álcool isopropílico
- Fase óleo: querosene
- Razão Cotensoativo/Tensoativo: 4
- Fase aquosa: solução de  $\text{CrCl}_3$  0,1 g/L

### 3.6.Extração dos metais por microemulsão

O método de extração consiste na mistura de um tensoativo OCS(sabão de coco em pó), um cotensoativo (álcool isopropílico), a fase óleo (querosene) e a fase aquosa (solução contendo os metais – solução de  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{CrCl}_3$ g/L), em proporções previamente definidas, favorecendo a região de Winsor II (Região de duas fases). A mistura desses constituintes foi favorecida por agitação magnética, em um tempo de 30 minutos. Após agitação a mistura foi colocada em funil, para separação das duas fases (fase orgânica e fase aquosa). As frações foram coletadas, a fase aquosa analisada por absorção atômica e a fase orgânica utilizada no processo de reextração(Figura 16).

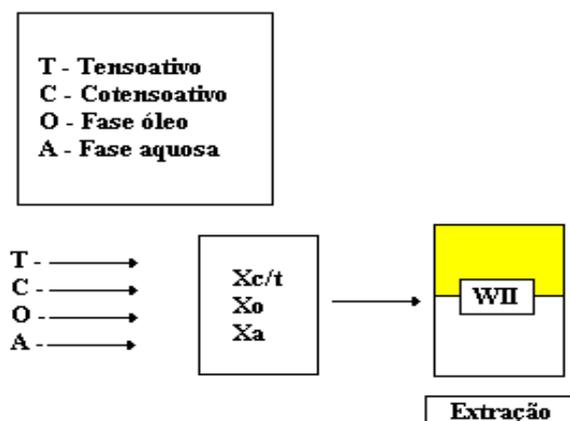


Figura 16: Representação do processo de extração.



Figura 17: Foto dos sistemas I, II e III em agitação.

### 3.7.Reextração da Microemulsão

O processo de reextração foi efetuado empregando uma solução de ácido clorídrico (HCl) na microemulsão. O ácido é colocado em contato com uma fase microemulsionada Winsor II rica em metais sobre agitação durante aproximadamente trinta segundos, tempo necessário para o ácido interagir com o tensoativo liberando o metal para uma nova fase aquosa. A figura 18 mostra o esquema de reextração.

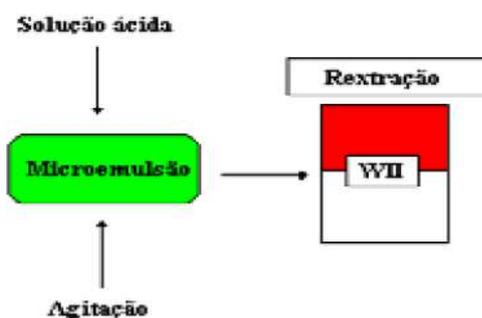


Figura 18 : Representação do processo de reextração.

Após a separação de fases, analisou-se o metal contido na nova fase aquosa reextraída e calculou-se o valor da concentração dos metais.

Os resultados de extração foram calculados utilizando as seguintes equações:

$$M^{+n} \text{ adicionado} = V_{SS} \times C_{SS}$$

$$M^{+n} \text{ FA} = V_{FA} \times C_{FA}$$

$$\%E = \frac{M^{+n} \text{ adicionado} - M^{+n} \text{ FA}}{M^{+n} \text{ adicionado}} \times 100$$

Onde,

$M^{+n}$  adicionado – quantidade total de metal adicionado ao sistema em g/L;

$M^{+n}$  FA – quantidade de metal contida na fase aquosa após a extração em g;

$V_{SS}$  – volume de solução sintética utilizada na elaboração do sistema em L;

$C_{SS}$  – concentração da solução sintética do metal em estudo em g/L;

$C_{FA}$  – concentração da fase aquosa extraída em g/L;

$\%E$  – percentual em  $M^{+n}$  extraído;

$V_{FA}$  – volume da fase aquosa

### 3.8. Método de determinação de metais Cr, Fe, Ni por absorção atômica.

Os metais obtidos no processo de extração e reextração foram analisados utilizando um Espectrômetro de Absorção Atômica, com uma lâmpada na faixa de trabalho entre 175 e 900 nm com ajuste de fenda variando entre 0.2 e 2 nm de marca SensAA. Para cada metal em estudo foi feita uma curva de calibração.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Obtenção e Caracterização dos constituintes de microemulsões

Os constituintes utilizados bem como a caracterização de seus constituintes foram descritos na seção 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4 deste trabalho.

### 4.2. Obtenção dos Diagramas

O Sistema 01 apresenta as seguintes constituições:

- Tensoativo: OCS
- Cotensoativo: álcool isopropílico
- Fase óleo: querosene
- Razão Cotensoativo/Tensoativo: 4
- Fase aquosa: solução de  $\text{NiCl}_2$  0,1 g/L.

A figura 19 mostra o diagrama de microemulsão obtido para o sistema I.

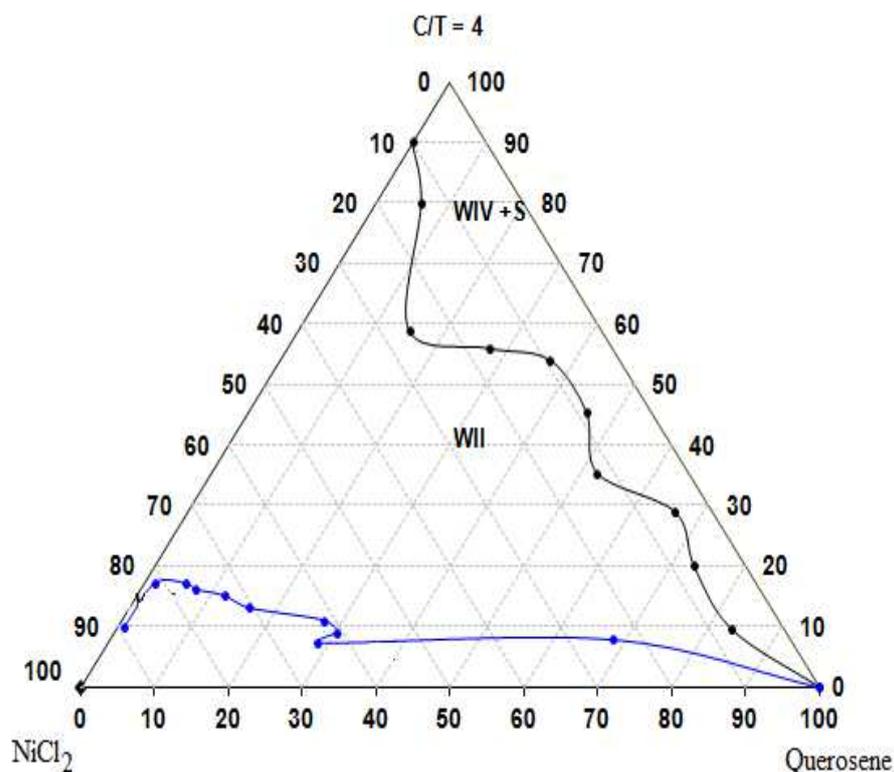


Figura 19 – Diagrama de microemulsão para o sistema I.

O Sistema 02 apresenta os seguintes constituintes:

Sistema 02

- Tensoativo: OCS
- Cotensoativo: álcool isopropílico
- Fase óleo: querosene
- Razão Cotensoativo/Tensoativo: 4
- Fase aquosa: solução de  $\text{FeCl}_3$  0,1 g/L

A figura 20 mostra o diagrama de microemulsão obtido para o sistema II.

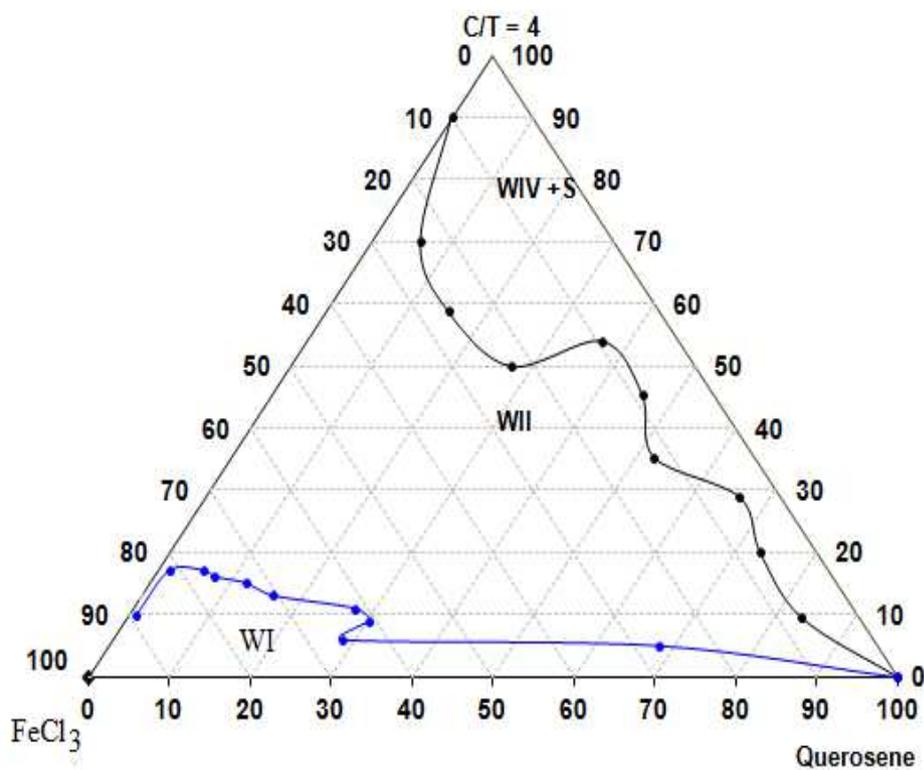


Figura 20 – Diagrama de microemulsão para o sistema II.

O Sistema 03 apresenta os seguintes constituintes:

Sistema 03

- Tensoativo: OCS
- Cotensoativo: álcool isopropílico
- Fase óleo: querosene
- Razão Cotensoativo/Tensoativo: 4
- Fase aquosa: solução de  $\text{CrCl}_3$  0,1 g/L

A figura 21 mostra o diagrama de microemulsão obtido para o sistema III.

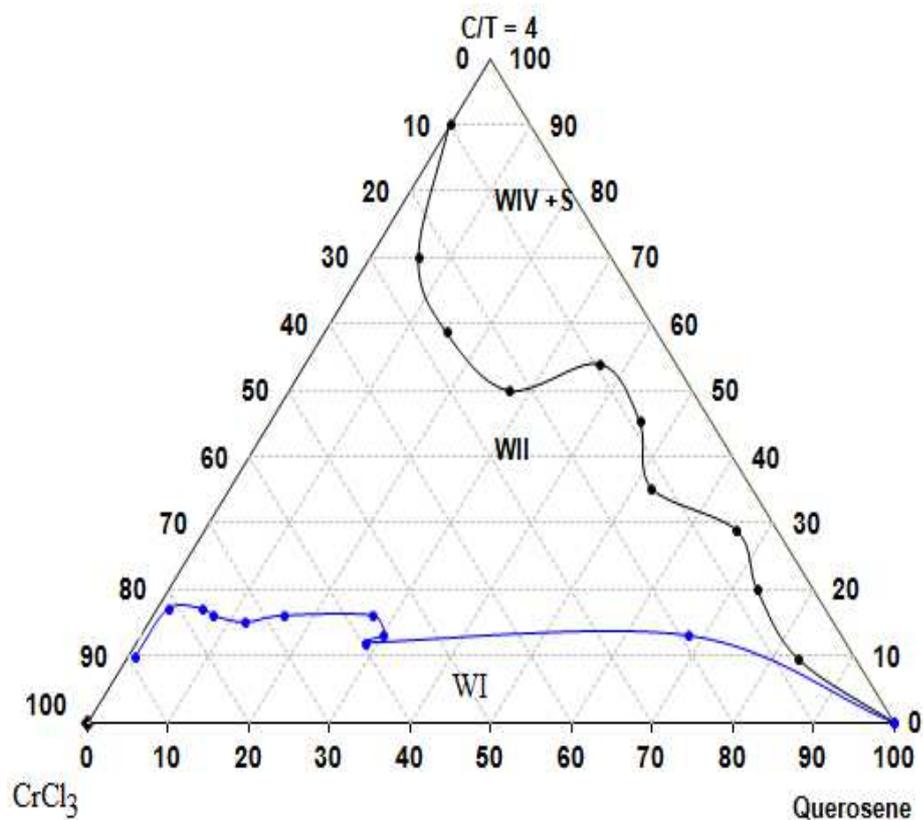


Figura 21 – Diagrama de microemulsão para o sistema III.

De acordo com as figuras 19, 20 e 21 os resultados apresentados nos diagramas de microemulsões foram bastante satisfatórios, com regiões bem definidas. Como o objetivo da construção dos diagramas é a escolha de pontos nas regiões de Winsor II, para realização da extração. O motivo dessa escolha é por ser uma região que apresenta duas fases. Esse aumento na região de interesse deve-se a salinidade provocada pela utilização dos metais em fase aquosa nos três sistemas em estudo. Para realização da extração foram escolhidos pontos na região de Winsor II. As tabelas 03, 04, e 05 apresentam os seguintes constituintes:

Tabela 03: Constituição do sistemamicroemulsionado para extração (Fa=  $\text{NiCl}_2$ ), Sistema I.

Constituintes	Valores Percentuais (%)	Valores em (g)
C/T	20%	Cotensoativo= 16,15g Tensoativo=4,03g
Fo	60%	60,01g
Fa	20%	20,13



Figura 22: Foto do ponto de extração do sistema I.

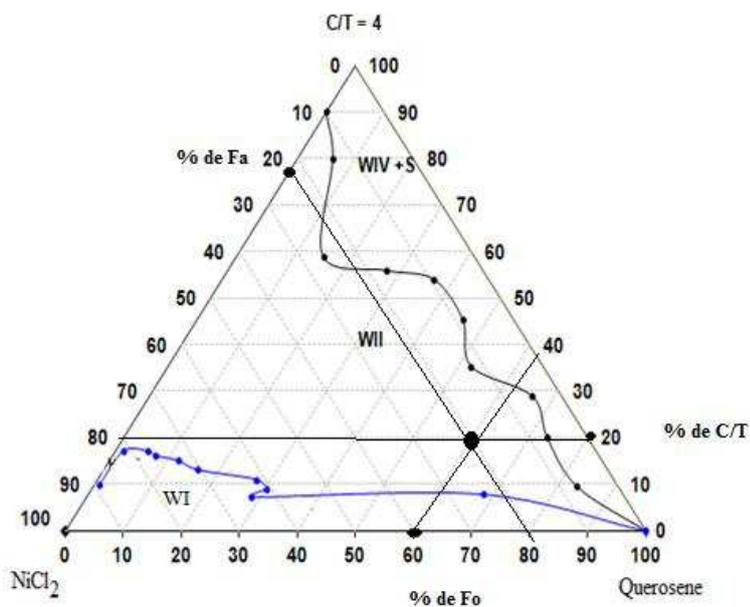


Figura 23: Diagrama do Clorete de Níquel mostrando a escolha do Ponto de extração.

Tabela 04: Constituição do sistema microemulsionado para extração (Fa=  $\text{FeCl}_3$ ), Sistema II.

Constituintes	Valores Percentuais (%)	Valores em (g)
C/T	40%	Cotensoiativo= 32,00g / Tensoativo=8,00g
Fo	30%	30,21g
Fa	30%	30,06



Figura 24: Foto do ponto de extração do sistema II.

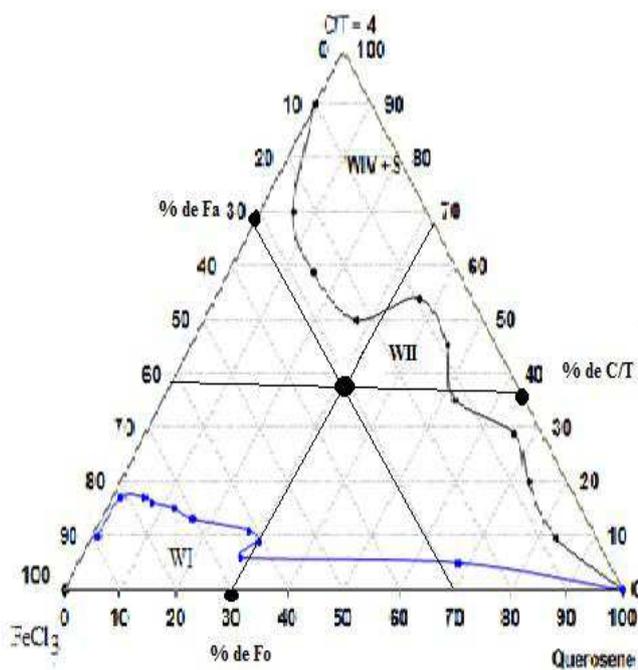


Figura 25: Diagrama do Cloreto de Ferro mostrando a escolha do Ponto de extração.

Tabela 05: Constituição do sistema microemulsionado para extração (Fa=  $\text{CrCl}_3$ ), Sistema III.

Constituintes	Valores Percentuais (%)	Valores em (g)
C/T	20%	Cotensoaivo= 16,00g / Tensoaivo=4,00g
Fo	60%	70,06g
Fa	20%	10,01



Figura 26: Foto do ponto de extração do sistema III.

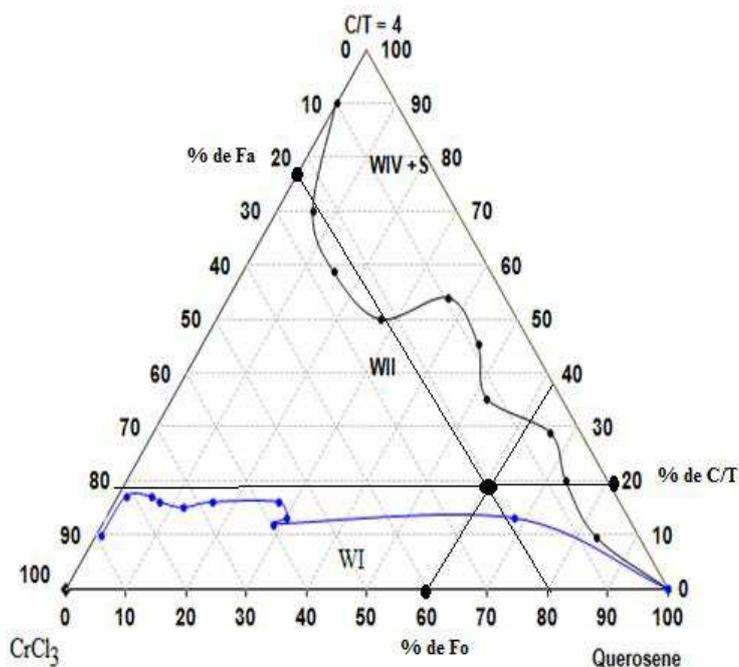


Figura 27: Diagrama do Cloreto de Cromo mostrando a escolha do Ponto de extração.

#### 4.3. Resultados de extração para os metais

Os resultados de extração podem ser observados na tabela 06.

Tabela 06: Resultados de extração dos sistemas I, II e III

SISTEMAS DE EXTRAÇÃO	(%) EXTRAÇÃO
SISTEMA I	100
SISTEMA II	100
SISTEMA II	100

A tabela 06 apresenta os resultados dos percentuais de extração obtidos por absorção atômica para os três sistemas envolvendo microemulsões. De acordo com a literatura o OCS é um tensoativo bastante eficiente utilizado na extração de metais e quando colocado em um sistema organizado, denominado microemulsão, a eficiência na extração favorecendo ainda mais ao processo de interação entre o metal e o tensoativo. Os valores apresentados para os sistemas I, II e III foram de 100% de extração para todos os metais envolvidos.

#### 4.4. Resultados de reextração do Níquel, Ferro e Cromo.

Após a etapa de extração, O resultado de reextração pode ser observados na tabela 07.

Tabela 07: Resultados de reextração dos sistemas I,II e III.

SISTEMAS DE EXTRAÇÃO	(%) REEXTRAÇÃO
SISTEMA I	100
SISTEMA II	100
SISTEMA II	100

Na tabela 07 os resultados dos percentuais de reextração mostram que os metais foram recuperados com 100% de eficiência para os três sistemas. A análise foi obtida também por absorção atômica. Esses resultados mostram que os metais recuperados no processo podem ser reutilizados aos mais diversos tipos de aplicações.

## 5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho nos permitiram estabelecer um conjunto de conclusões em relação à extração dos metais por microemulsão. Estas conclusões se estendem desde a etapa de escolha do tensoativo a ser utilizado, passando pelo estudo das regiões de microemulsão de Winsor obtidas nos sistemas I, II e III. Até o processo de extração e reextração.

O óleo de coco saponificado (OCS) apresenta-se como um excelente extratante quando aplicado em sistemas microemulsionados, favorecendo a regiões de Winsor bem definidas, podendo ser utilizado nesses sistemas em outras aplicações industriais, como por exemplo, na recuperação avançada de petróleo. Trata-se de um tensoativo obtido a baixo custo e principalmente ser facilmente obtido, através de uma técnica simples de saponificação, e principalmente ser encontrado com abundância em nossa região.

O querosene, também foi uma excelente escolha, por ser encontrado em qualquer ponto comercial de qualquer cidade, com características bem definidas de solvente apolar.

O cotensoativo utilizado foi uma escolha importante, pois ele auxiliou o tensoativo na obtenção das regiões bem definidas de Winsor. Todo esse conjunto de constituintes nos permitiu a atingir percentuais de extração e reextração de 100% de Níquel, Ferro e Cromo.

## 6. REFERÊNCIAS

1. ATWOOD, D.; FLORENCE, A. T.. Surfactants Systems. 1ª.edição, London: Chapman and Hall, 1983.
2. BARROS, NETO, E. L. Extração de Cobre utilizando Microemulsões: Otimização e Modelagem, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, DEC-PPGEQ, 1996.
3. CASTRO, Dantas, T. N.; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. A. Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion. *Water Research*, 35 (9), 2219-2224, 2004.
4. CLAUSE, M.; NICOLAS-MORGANTINE, L.; ZARDRA, A. Microemulsion Systems: Influence of certain Constitution and Composition Parameters Upon the Realms of-Existence and Transport Properties of Microemulsion Type Media. New York: Marcel Dekker, Inc., 1987.
5. CORMA, A.; Inorganic Solid Acids And their use in hydrocarbon reactions, *Chem. Rev.*, 95, 559-624, 1995.
6. DANTAS NETO, A.A.; DANTAS, T.N.C.; MOURA, M.C.P.A.; BARROS NETO, E.L.; DUARTE, L.J.N. Study of Microemulsions Systems Applied to Mineral Flotation. *Industrial & Engineering Chemical Research*, v.42, n.9, p.1994-1997, 2003.
7. DANTAS, T.N.C.; DANTAS NETO, A.A.; MOURA, M.C.P.A.; BARROS NETO, E.L.; FORTE, K.R. LEITE, R.H.L. Heavy metal extraction by microemulsions. *Water Research*, v.37, p.2709-2717, 2003.
8. FORMARIZ, T.P.; URBAN, M.C.C.; SILVA JR., A.A.; GREMIÃO, M.P.D.; OLIVEIRA, A.G. Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v.41, n.3, p.301-313, 2005.
9. FORTE, K.R. Extração de metais pesados utilizando microemulsão. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química/PPGEQ, Natal, 1992.
10. GASCO MR. Microemulsions in the pharmaceutical field: perspectives and applications. In: Solans C, Kunieda H. *Industrial applications of microemulsions*. New York: Marcel Dekker; 1997. v.66.

11. GURGEL, A. Characterisation of Novel Self – Assembled Systems and applications in Chemical Reactions. 233f. PhD Thesis, University of East. Anglia. Norwich. School of Chemical Sciences and Pharmacy, 2004.
12. LEITE, R. H. L. Extração de Cromo de Efluentes Decurtumes utilizando microemulsões, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DEQ-PPGEQ, 1995.
13. LEUNG, R.; SHAH, D. O. Solubilization and Phase Equilibrium of water-in-oil (microemulsion. J. Colloid and interface. Sci. Vol. 120, n. 2, 321-329p, 1987.
14. LUCENA NETO, M. H. Estudo da Influência de Tensioativos em Sistemas Microemulsionados na Extração de Gálio e Alumínio, Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal, RN, 2005.
15. MANIASSO, N.; QuímicaNova2001, 24, 87.
16. MENDONÇA, C. R. B., Desenvolvimento de metodologias para análise direta de óleos vegetais empregando microemulsões de água em óleos e meios não aquosos. 2005. 224f .Tese de doutorado, UFRGS. Porto alegre.
17. MOULIK, S. P.; PAUL, B. K..Structure Dynamics and Transport Properties of Microemulsions. Advances in Colloid and Interface Science, p. 78, 99-195, 1998.
18. MOURA, M.C.P.A. Otimização do Processo de Recuperação de Cromo de Efluentes de Curtumes por Microemulsões no Extrator Morris”. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DQ/ PPGQ, 1997.
19. OLIVEIRA, A. G.; SCARPA, M. V.; CERA, L. F. R. Microemulsões II: Aplicações de liberação de fármacos. Infarma, v.14, n.7-8, p.76-80, 2002.
20. RAMOS, A. C.. Extração de Tungstênio Utilizando Microemulsões, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DEQ-PPGEQ, Natal, 1996.
21. RIZZATTI, I. M.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2003.
22. ROBB, I. D. Microemulsions. 1ª edição, New York: Plenum Press, 1982.
23. RUSSEL, J. B.; Química Geral, 2ª ed., Makron Books: São Paulo, 1994, vol. 2.
24. SILVA, A.C.M. Microemulsões Aplicadas ao Tratamento de Óleo Isolantes. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal, RN, 2006.

25. SHULMAN, J. H.; ROBERTS, T. S. Trans. Faraday Soc., nº 42B, p. 165, 1976. In: Roob. I. D. Microemulsions. New York: Pelenun Press, 1982
26. WINSOR, P. A. Hidrotropy, solubilization and related emulsification. Processes IX. Trans. Faraday. Soc., 1950.
27. WINSOR, P. A. Solvent Properties of Amphiphilic Compounds. 1ª ed., London: butterworths, 1954.