



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

**EXTRAÇÃO DE CÁTIOS DAS ÁGUAS DO AÇUDE BOQUEIRÃO CAIS, NAS  
CIDADES DE CUITÉ-PB E NOVA FLORESTA-PB UTILIZANDO  
MICROEMULSÕES.**

CUITÉ – PB

2012

CRISTIANE BEZERRA DA COSTA

**EXTRAÇÃO DE CÁTIOS DAS ÁGUAS DO AÇUDE BOQUEIRÃO CAIS, NAS  
CIDADES DE CUITÉ-PB E NOVA FLORESTA-PB UTILIZANDO  
MICROEMULSÕES.**

Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura Plena em Química da Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Educação e Saúde, como forma de obtenção do Grau de Licenciatura.

Orientador: Prof. Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto

CUITÉ – PB

2012

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

C837e Costa, Cristiane Bezerra da.

Extração de cátions das águas do açude boqueirão do cais, nas cidades de Cuité – PB e Nova Floresta – PB utilizando microemulsões. / Cristiane Bezerra da Costa – Cuité: CES, 2012.

90 fl.

Monografia (Curso de Licenciatura em Química) – Centro de Educação e Saúde / UFCG, 2012.

Orientador: Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto.

1. Microemulsão. 2. Dureza das águas. 3. Extração de cátions. I. Título.

CDU 54

CRISTIANE BEZERRA DA COSTA

EXTRAÇÃO DE CÁTIOS DAS ÁGUAS DO AÇUDE BOQUEIRÃO CAIS, NAS  
CIDADES DE CUITÉ-PB E NOVA FLORESTA-PB UTILIZANDO  
MICROEMULSÕES.

Monografia apresentada ao Curso de Química, para obtenção do grau de Licenciatura  
Plena em Química.

Aprovada em 31 de outubro de 2012.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto (Orientador)

---

Prof. Dr. Paulo Sérgio Gomes da Silva

---

Prof<sup>a</sup>. Ms. Ladjane Pereira da Silva Rufino de Freitas

*Dedico este trabalho a minha mãe  
que em vida sempre me incentivou e  
dentro de suas possibilidades deu-me  
meios para esta conquista.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus,

“Que nos deu o dom da vida, presenteou-nos com a liberdade, abençoou-nos com a inteligência, deu-nos a graça de lutar e conquistar nossas realizações. Por nunca ter nos deixado nos momentos mais difíceis, e por ter nos ajudado a chegar até aqui.”

Aos meus pais José Bezerra e Dalva de quem recebi o dom mais precioso do universo: A vida. Por isso serei infinitamente grata, mas vocês não se contentaram em presentear-me apenas com ela; revestiram minha existência de amor, carinho e dedicação, cultivaram na criança todos os valores que a transformaram num adulto responsável e consciente. Por isso em suas memórias dedico todas as minhas conquistas.

Aos meus irmãos Júnior e Cristina a quem me acolhem como filha e acreditaram na minha capacidade, juntamente como meu cunhado Rossélio. E aos meus sobrinhos José Faustino, Pedro Arthur e Paulinho que tenho um carinho imenso.

As minhas amigas Kátia, Ana Lúcia, Ícara que sempre estiveram ao meu lado nas alegrias e tristezas, assim como seus familiares que tenho como parte da minha família e torcem pelo meu sucesso.

A todos os professores que fazem o Curso de Licenciatura em Química, verdadeiros mestres, que participaram da minha formação. Em especial ao coordenador do Curso, orientador deste trabalho e amigo, Prof. Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto, uma pessoa especial, que tão bem soube transmitir seus ensinamentos.

E aos que começaram como colegas de curso e se tornaram essenciais em minha vida Josileide, Maria do Socorro, Gerlândia, Gerlânea, e Manoel Marcelino que compartilhamos momentos difíceis nos apoiando. E a todos que fazem o Laboratório de Pesquisa Marie Curie pela contribuição significativa nos resultados deste trabalho, em especial a Aline, Kaic, Jadson, Lázaro, Marcos, Moises, Waldir e Douglas.

*“Tudo é loucura ou sonho no começo.  
Nada do que o homem fez no mundo teve início  
de outra maneira, mas já tantos sonhos se realizaram,  
que não temos o direito de duvidar de nenhum”.*

*Monteiro Lobato*

## RESUMO

Os municípios de Cuité e Nova Floresta estão inseridos na unidade geoambiental do Planalto da Borborema. O principal corpo de acumulação é o Açude Boqueirão do Cais que abastece as duas cidades. A qualidade da água para o consumo humano deve ser considerada, como fator essencial no desenvolvimento das ações dos Serviços de Abastecimento de Água, quer públicos ou privados de maneira que a água distribuída ao usuário tenha todas as características determinadas pelas legislações vigentes (portaria 2.914/2011 do M. S.). O objetivo deste trabalho é caracterizar a presença de cátions, nessas águas, com análises físico-químicas e volumétricas para identificarmos os valores de pH, Condutividade, Turbidez, Dureza e aplicar as microemulsões para extração de cátions. Para realização deste trabalho, foram feitas coletas de águas em garrafas de polietileno em triplicatas, de nove pontos. Sendo três pontos do açude (AA<sub>I</sub>, AA<sub>II</sub> e AA<sub>III</sub>) três da cidade de Nova Floresta (AN<sub>I</sub>, AN<sub>II</sub> e AN<sub>III</sub>) e três da cidade de Cuité (AC<sub>I</sub>, AC<sub>II</sub> e AC<sub>III</sub>). A microemulsão é uma alternativa eficaz para a extração de metais, utilizamos sistemas microemulsionados como extratantes a cátions. Como tensoativo foram sistetizado o óleo de coco saponificado (OCS), utilizado o álcool isopropílico como cotensoativo e querosene como fase óleo (FO) em uma razão C/T igual a 4. Dois diagramas pseudoternários representativos dos sistemas microemulsionas foram estabelecidos no sentido de delimitar as regiões de existência dos sistemas de Winsor na água antes e depois do tratamento. A região de 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. Identificamos a extração na FA por volumetria de complexação. Com a fase orgânica reextraímos os cátions com o ácido sulfúrico para reutilizarmos a fase orgânica em outra extração. As análises físico-química (pH, Condutividade e Turbidez) ficaram dentro dos padrões de potabilidade estabelecidos pela legislação tendo alguns pontos que mereceram nossa atenção, pela análise volumétrica de complexação tivemos índices altíssimos de dureza ultrapassando os 500 mg L<sup>-1</sup> em termo de CaCO<sub>3</sub>. A extração mostrou-se eficaz chegando 93,1% de cátions extraídos, devido à presença de ácido na reextração a reutilização da microemulsão pode ser favorável, mesmo os percentuais sendo na faixa de 46,5% a 50,2%.

Palavras chaves: Microemulsão, Dureza das águas, Extração de cátions

## ABSTRACT

The counties of New Forest cuité and are inserted into the drive geoenvironmental Plateau Borborema. The main body of the dam is accumulation Boqueirão Pier which supplies both cities. The quality of water for human consumption should be considered as an essential factor in the development of actions Services Water Supply, whether public or private so that the water delivered to the user has all the characteristics determined by existing laws (Decree 518 / 04 of MS). The objective of this work is to characterize the presence of cations, in these waters, with physical and chemical analyzes to identify and volumetric values of pH, conductivity, turbidity, hardness and apply microemulsões for extraction of cations. For this study, water samples were collected in polyethylene bottles in triplicate nine points. Being three points weir (AA<sub>I</sub>, AA<sub>II</sub> and AA<sub>III</sub>) three in the city of New Forest (AN<sub>I</sub> AN<sub>II</sub> and AN<sub>III</sub>) and three city cuité (AC<sub>I</sub>, AC<sub>II</sub> and AC<sub>III</sub>). A microemulsion is an effective alternative for the extraction of metals, microemulsion systems used as the extractants cations. Sistetizado as surfactant were saponified coconut oil (OCS) used as isopropyl alcohol as a cosurfactant and kerosene phase oil (FO) in a ratio C / T equal to 4. Pseudoternários two diagrams representing microemulsionas systems were established in order to delimit the regions of existence of systems Winsor in water before and after treatment. The region Winsor II is quite effective due to the increased interfacial area, which facilitates the transport of ions from the aqueous phase to the organic phase. Identified in the extraction FA volumetry complexation. The organic phase reextraimos with the cations with sulfuric acid to reusing the organic phase into another extraction. The physico-chemical (pH, conductivity and turbidity) were within the potability standards established by legislation with some points that deserve our attention, the volumetric analysis of complexation had very high rates of hardness exceeding 500 mg L<sup>-1</sup> in terms of CaCO<sub>3</sub> . The extraction was effective reaching 93.1% of cations extracted due to the presence of acid in stripping the reuse of the microemulsion may be favorable, even if the percentage being in the range of 46.5% to 50.2%.

Keywords: Microemulsion, hardness of water, extraction of cations

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Extensão do Açude Boqueirão do Cais .....	22
<b>Figura 2</b> – Extensão do Município de Cuité – PB .....	23
<b>Figura 3</b> – Extensão do Município de Nova Floresta - PB .....	24
<b>Figura 4</b> – Representação das cargas da molécula de água e atração eletrostática formando pontes de hidrogênio .....	25
<b>Figura 5</b> – Estrutura Química do EDTA .....	27
<b>Figura 6</b> – Estrutura de um complexo metal/EDTA .....	28
<b>Figura 7</b> – Molécula de um Tensoativo .....	30
<b>Figura 8</b> – Formação do agregado micelar .....	32
<b>Figura 9</b> – Estrutura micelar direta e inversa .....	33
<b>Figura 10</b> – As microemulsões óleo em água (O/A) .....	36
<b>Figura 11</b> – As microemulsões água em óleo (A/O) .....	37
<b>Figura 12</b> – Representação esquemática de um sistema bicontínuo .....	38
<b>Figura 13</b> – Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados.....	39
<b>Figura 14</b> – Representação de diferentes estruturas de microemulsão .....	41
<b>Figura 15</b> – Diagrama ternário indicando a região de microemulsão em um sistema de três constituintes.....	42
<b>Figura 16</b> – Diagrama de fases quaternário, mostrando a zona de microemulsão .....	43
<b>Figura 17</b> – Diagramas de fases pseudoternários .....	44
<b>Figura 18</b> – Representação das diferentes zonas de um diagrama pseudoternário, com quatro constituintes.....	44

<b>Figura 19</b> – Sistemas de Winsor em função da temperatura, salinidade e concentração de cotensoativo .....	46
<b>Figura 20</b> – 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 .....	48
<b>Figura 21</b> – Pontos de coleta no Açude Boqueirão Cais .....	56
<b>Figura 22</b> – Pontos de coleta no Município de Cuité.....	56
<b>Figura 23</b> – Pontos de coleta no Município de Nova Floresta .....	57
<b>Figura 24</b> – Procedimento para padronização do EDTA .....	61
<b>Figura 25</b> – Processo de saponificação .....	62
<b>Figura 26</b> – Estrutura molecular do álcool isopropílico.....	63
<b>Figura 27</b> – Diagrama com ponto escolhido marcando as porcentagens dos constituintes ....	64
<b>Figura 28</b> – Representação do processo de extração .....	66
<b>Figura 29</b> – Representação do processo de Reextração .....	67
<b>Figura 30</b> – Resultados das análises de pH .....	69
<b>Figura 31</b> – Resultados das análises de condutividade .....	71
<b>Figura 32</b> – Resultados das análises de Turbidez .....	72
<b>Figura 33</b> – Diagrama microemulsionado para o sistema I, marcado em azul pelos pontos onde foram aplicadas as microemulsões .....	74
<b>Figura 34</b> – Diagrama microemulsionado para o sistema II, marcado em azul pelos pontos onde foram aplicadas as microemulsões .....	75
<b>Figura 35</b> – Foto do ponto de extração com duas fases na região de Winsor II .....	76

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Padrão de Dureza da água.....	26
<b>Tabela 2</b> – Pontos da coleta das amostras .....	55
<b>Tabela 3</b> - Resultados das análises de pH.....	69
<b>Tabela 4</b> - Resultados das análises da condutividade .....	70
<b>Tabela 5</b> - Resultados das análises da turbidez.....	72
<b>Tabela 6</b> - Resultados das análises de dureza .....	74
<b>Tabela 7</b> - Porcentagem dos constituintes do sistema microemulsionado para extração de cátions, valores dos volumes de EDTA utilizados na extração e porcentagem de extração no Sistema I.....	77
<b>Tabela 8</b> - Porcentagem dos constituintes do sistema microemulsionado para extração de cátions, valores dos volumes de EDTA utilizados na extração e porcentagem de extração no Sistema II com água dos pontos AC .....	78
<b>Tabela 9</b> - Porcentagem dos constituintes do sistema microemulsionado para extração de cátions, valores dos volumes de EDTA utilizados na extração e porcentagem de extração no Sistema II com água dos pontos AN.....	78
<b>Tabela 10</b> - Resultados da Reutilização da microemulsão extração de cátions na Água do Açude no Sistema I.....	79
<b>Tabela 11</b> - Resultados da Reutilização da microemulsão extração de cátions na Água de Cuité no Sistema II.....	79
<b>Tabela 12</b> - Resultados da Reutilização da microemulsão extração de cátions na Água de Nova Floresta no Sistema II .....	80

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

AA – Água do Açude

AC – Água de Cuité

AESA – Agência Executiva de Gestão das Águas do Estado da Paraíba

Al - Alumínio

A/O – Microemulsão do tipo água em óleo

AN – Água de Nova Floresta

art. - Artigo

C – Cotensoativo

Ca<sup>2+</sup> - íons de Cálcio

CaCO<sub>3</sub> – Carbonato de cálcio

CAGEPA - Companhia de Água e Esgoto da Paraíba

C/T – Razão cotensoativo/tensoativo

CMC – Concentração micelar crítica

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

EDTA - Ácido etilenodiaminotetracético

FA – Fase aquosa

fc – Fator de correção

FO – Fase óleo

FUNASA - Fundação Nacional de Saúde

Ga - Gálio

g – Gramas

H - Hidrogênio

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Ácido sulfúrico

Km - Quilômetro

m<sup>3</sup> – metro cúbico

ME – Microemulsão

meq L<sup>-1</sup> – Miliequivalente por litro

Mg<sup>2+</sup> - Íons de magnésio

mg L<sup>-1</sup> – Miligrama por litro

mL – Mililitros

M. S. – Ministério da Saúde

mS/cm – Milisiemens por centímetro

NaOH – Hidróxido de sódio

NH<sub>4</sub>Cl – Cloreto de amônio

NH<sub>4</sub>OH – Hidróxido de amônio

O/A – Microemulsão do tipo óleo em água

OCS – Óleo de coco saponificado

°C – Graus Celsius

pH – Potencial de hidrogênio

pK – Constante de dissociação

SISNAMA - Sistema Nacional do Meio Ambiente

SME – Sistemas microemulsionados

T – Tensoativo

uT – Unidade de Turbidez

VMP – Valor Máximo Permitido

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

$\mu\text{S}/\text{cm}$  - microsiemens por centímetro

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	18
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	20
2.1 Objetivo Geral .....	20
2.2 Objetivos Específicos .....	20
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E ESTADO DA ARTE</b> .....	21
3.1 Marco Legal .....	21
3.2 Área de estudo .....	22
3.3 Caracterização das águas.....	24
3.4 Dureza das águas.....	25
3.4.1 <i>Método Complexiométrico</i> .....	26
3.5 Tensoativos .....	29
3.6 Micelas .....	31
3.7 Microemulsões.....	33
3.7.1 <i>Diferença entre emulsão e microemulsão</i> .....	35
3.7.2 <i>Estrutura das microemulsões</i> .....	36
3.7.3 <i>Processo de formação e propriedades de microemulsões</i> .....	38
3.7.4 <i>Classificação de Winsor</i> .....	39
3.7.5 <i>Tipos de Estruturas de Sistemas Microemulsionados</i> .....	40

3.7.6 Tipos de diagramas de fases .....	41
3.7.7 Fatores que influenciam a estabilidade das microemulsões .....	44
3.7.8 Inversão das fases .....	47
3.7.9 Aplicações das microemulsões .....	48
3.7.10 Extração por microemulsões .....	50
<b>4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>53</b>
4.1 Equipamentos utilizados.....	53
4.2 Reagentes e Vidrarias.....	53
4.2.1 Reagentes .....	53
4.2.2 Vidrarias.....	53
4.3 Coletas das amostras de água .....	54
4.4 Caracterização da água.....	58
4.4.1 Análise de pH .....	58
4.4.2 Análise Condutométrica.....	58
4.4.3 Análise de Turbidez.....	59
4.4.4 Análise de Dureza.....	60
4.5 Preparação de Microemulsão.....	61
4.6 Obtenção dos Diagramas Microemulsionados .....	63
4.7 Escolha dos Pontos de ME para Extração dos Cátions .....	66
4.8 Método de Reextração.....	67
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>68</b>

5.1 Análise de pH.....	68
5.2 Análise de Condutometria .....	69
5.3 Análise de Turbidez .....	71
5.4 Análise de Dureza .....	72
5.5 Obtenção dos Diagramas e Escolha dos pontos de Extração .....	74
5.6 Resultados de Extração para os Metais .....	78
5.7 Reextração de Metais e Resultados da Reutilização da ME .....	79
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>81</b>
<b>7. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>82</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A água é essencial à vida, tanto em sua dimensão individual, quanto coletiva. E por ser um recurso escasso, finito e constituir-se num bem de primeira necessidade que vem sendo agravado pelo uso indiscriminado e desigual, é de fundamental importância que as atuais gerações desenvolvam a necessidade urgente de encontrar mecanismos para a sua gestão e conservação (PONTES E SCHRAMM, 2004).

A população, de modo geral, tem utilizado a água em quantidades superiores ao volume disponível, gerando sua escassez para seu uso mais simples como abastecimento doméstico e irrigação. Sua problemática está tanto na sua quantidade como na qualidade, o Brasil apresenta grandes bacias hidrográficas e detém em seu território 13,7% da água potável do planeta, mas a maioria dos mananciais está comprometida por ficarem próximos a centros urbanos.

No semi-árido do Nordeste brasileiro as necessidades que marcam o ambiente estão relacionadas principalmente à carência hídrica. A maioria dos açudes é de pequeno a médio porte, com fins de abastecimentos públicos. Fatores naturais como alta evaporação, alta irradiação e solos tendentes à salinização tornam esta região frágil em relação a este recurso (ASSIS, 2002).

Nesse sentido, preservar a sua qualidade é uma ação indispensável para o consumo, uma vez que a sua ingestão afetará diretamente o bem estar de uma população.

As águas superficiais e subterrâneas no Nordeste semi-árido do Brasil são classificadas como águas de alta força iônica. Estas águas apresentam excesso de concentrações de sal, de alta dureza e estão supersaturadas com Carbonatos de cálcio (CALVACANTI; AGOSTINHO; NASCIMENTO, 2010).

A qualidade da água para o consumo humano deve ser considerada, como essencial no desenvolvimento das ações dos Serviços de Abastecimento de Água, quer públicos ou privados de maneira que a água distribuída ao usuário tenha todas as características

determinadas pelas legislações vigentes. Sendo assim, Braga et. al. (2003) explicita que é fundamental que os recursos hídricos apresentem condições físico-químicas adequadas para a utilização dos seres vivos, devendo conter substâncias essenciais à vida e estar isentos de outras substâncias que possam produzir efeitos prejudiciais aos organismos.

Alguns metais naturais ou inseridos no sistema de distribuição de água podem causar variabilidades na qualidade dessa água. Duas origens podem ser indicadas: a primeira diz respeito ao próprio sistema que fornece o metal, principalmente por meio de corrosão química ou microbiológica; a segunda fonte diz respeito à origem da água que entra na estação de tratamento, onde principalmente alumínio e ferro formam compostos, os mesmos são utilizados no processo de coagulação cujo objetivo é a remoção de partículas em suspensão na água que flui para a estação de tratamento (SILVA, 2010).

Oliveira (et. al., 2010), mostrou que os sistemas microemulsionados podem ser usados para a extração de cálcio de soluções aquosas de diferentes concentrações. Onde o fato mais importante na extração é o teor de matéria ativa na microemulsão.

Os municípios de Cuité e Nova Floresta estão inseridos na unidade geoambiental do Planalto da Borborema, formada por maciços e outeiros altos, com altitude variando entre 650 a 1.000 metros. Seus relevos são geralmente movimentados, com vales profundos e estreitos dissecados. Com respeito à fertilidade dos solos é bastante variada, com certa predominância de média para alta. O clima é do tipo *Tropical Chuvoso*, com verão seco. Encontram-se inserido nos domínios da bacia hidrográfica do Rio Jacu. O principal corpo de acumulação é o Açude Boqueirão do Cais (12.367.300 m<sup>3</sup>) que abastece as duas cidades (CPRM, 2005).

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Utilizar microemulsões para extração de cátions da água do Açude Boqueirão Cais, e em suas cidades de abastecimento Cuité e Nova Floresta.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- ✓ Determinar o teor de cátions na água antes e depois do tratamento convencional nas cidades de abastecimento e compará-los com os padrões de potabilidade estabelecidos pela legislação vigente no país.
- ✓ Verificar a eficiência do tratamento convencional da água através da comparação entre as concentrações de cátions antes e depois do tratamento.
- ✓ Utilizar uma metodologia de remoção de cátions por microemulsões.
- ✓ Caracterizar a água através dos índices de pH, condutividade, turbidez e dureza por meio de métodos complexométricos e físico-químicos das amostras coletadas.

### **3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E ESTADO DA ARTE**

#### **3.1. Marco Legal**

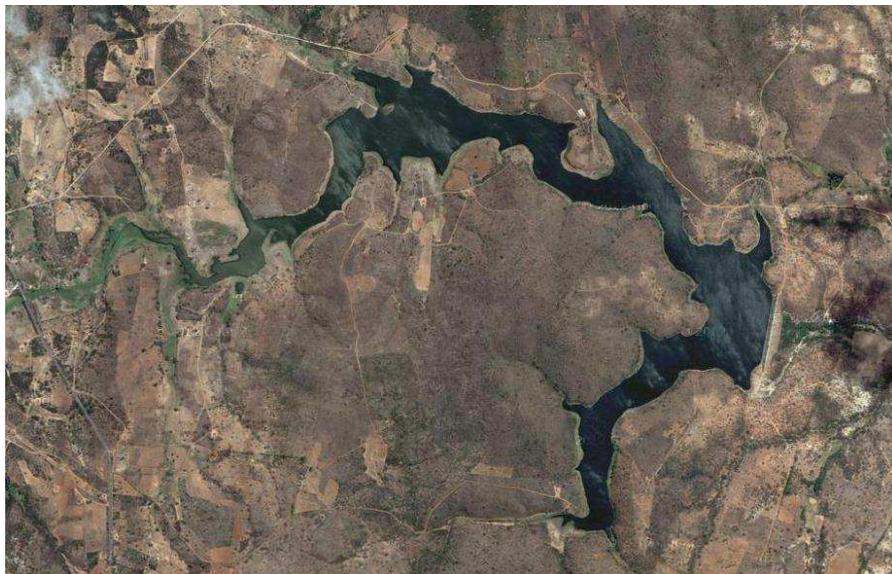
O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente - SISNAMA foi instituído pela Lei 6.938/81, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, regulamentada pelo Decreto 99.274/90. Estabelecem normas, critérios e padrões relativos ao controle e à manutenção da qualidade do meio ambiente, com vistas ao uso racional dos recursos ambientais, principalmente os hídricos.

A Portaria do Ministério da Saúde n.º 2.914/2011 estabelece, em seus capítulos e artigos, as responsabilidades por parte de quem produz a água, no caso, os sistemas de abastecimento de água e de soluções alternativas, a quem cabe o exercício de “controle de qualidade da água” e das autoridades sanitárias das diversas instâncias de governo, a quem cabe à missão de “vigilância da qualidade da água para consumo humano”. Também ressalta a responsabilidade dos órgãos de controle ambiental no que se refere ao monitoramento e ao controle das águas brutas de acordo com os mais diversos usos, incluindo o de fonte de abastecimento de água destinada ao consumo humano.

De acordo com o decreto presidencial nº 5.440, de 4 de maio de 2005, em seu art. 4º a água potável tem que atender padrões físicos, químicos, microbiológicos e radioativos que não ofereça risco a saúde, ações rotineiramente para verificar se a água consumida atende aos parâmetros estabelecidos pelo Ministério da Saúde tem que ser realizado pela autoridade de saúde pública responsável. Na prestação de serviços de fornecimento de água é assegurado ao consumidor orientação sobre os cuidados necessários em situações de riscos à saúde, resumo mensal dos resultados das análises referentes aos parâmetros básicos de qualidade da água, características e problemas do manancial que causem riscos à saúde e alerta sobre os possíveis danos a que estão sujeitos os consumidores estão presentes no art. 5º.

### 3.2. Área de estudo

O Estado da Paraíba está dividido em 11 bacias hidrográficas e 123 açudes monitorados pela Agência Executiva de Gestão das Águas do Estado da Paraíba (AESAs - PB). Neste contexto, destaca-se o Açude Boqueirão Cais (Figura 1), com as seguintes coordenadas geográficas: Latitude 6°31'31.53"S e Longitude 36°6'38.16"O. Inserido, hidrograficamente, na Bacia Hidrográfica do Rio Jacú, no município de Cuité – PB (BELMINO, 2010).



**Figura 1** – Extensão do Açude Boqueirão do Cais

**Fonte** – Google Earth 2012.

De acordo com os dados coletados do monitoramento realizado pela Agência Executiva de Gestão das Águas do Estado da Paraíba (AESAs - PB) em 2012, o açude Boqueirão Cais apresenta uma capacidade máxima de 12.367.300 m<sup>3</sup> e atualmente está com um volume de 3.543.157 m<sup>3</sup>, o que representa 28,6 % de sua capacidade total. Sendo assim, os índices pluviométricos da bacia hidrográfica poderá ter significado quanto à dureza do abastecimento dos municípios que é feito pela Companhia de Água e Esgoto da Paraíba (CAGEPA), e de propriedade do Governo do Estado da Paraíba.

Os municípios de Cuité (Figura 2) e Nova Floresta (Figura 3) na Paraíba, de acordo com o censo de 2010 comportam 19.978 e 10.533 habitantes em uma área da unidade territorial de 741.835 e 47. 3379 m<sup>3</sup> respectivamente são interligadas por 6 km pela rodovia federais BR-104. Como seus climas são do tipo *Tropical Chuvoso*, com verão seco. A estação chuvosa se inicia em janeiro/fevereiro com término em setembro, podendo se estender até outubro. A maioria de suas populações domiciliares é abastecida pela água de rede geral, e sua minoria por poços e cisternas.



**Figura 2** – Extensão do Município de Cuité - PB

**Fonte** – Google Earth 2012.

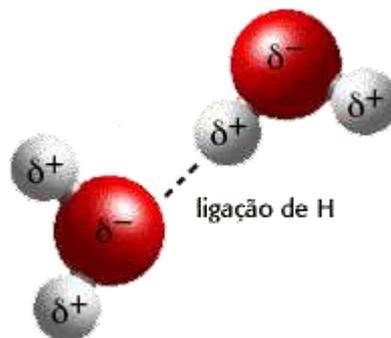


**Figura 3** – Extensão do Município de Nova Floresta - PB

**Fonte** – Google Earth 2012.

### **3.3. Caracterização da água**

A água tem uma estrutura molecular simples. Ela é composta de um átomo de oxigênio e dois átomos de hidrogênio. Cada átomo de hidrogênio liga-se covalentemente ao átomo de oxigênio, compartilhando com ele um par de elétrons. É uma molécula "polar", o que quer dizer que ela tem uma distribuição desigual da densidade de elétrons. Tem uma carga negativa parcial ( $\alpha^-$ ) junto ao átomo de oxigênio por causa dos pares de elétrons não compartilhados, e tem cargas positivas parciais ( $\alpha^+$ ) junto aos átomos de hidrogênio. A atração eletrostática entre as cargas positivas parciais dos átomos de hidrogênio e a carga negativa parcial do átomo de oxigênio resulta na formação de uma ligação de hidrogênio. Tais ligações permitem a união entre as moléculas de água como mostra a Figura 4 (GOMES e CLAVICO, 2005).



**Figura 4** - Representação das cargas da molécula de água e atração eletrostática formando ligações de hidrogênio. **Fonte** – GOMES e CLAVICO, 2005.

A interação entre as moléculas do solvente (água) e as do soluto são responsáveis pelo processo de solubilização, a tensão superficial é uma propriedade dos líquidos e ocorre devido às forças de atração que as moléculas internas do líquido exercem junto às da superfície. As moléculas situadas no interior de um líquido são atraídas em todas as direções pelas moléculas vizinhas e, por isso, a resultante das forças que atuam sobre cada molécula é praticamente nula. As moléculas da superfície do líquido, entretanto, sofrem apenas atração lateral e inferior.

Em função da natureza química de sua molécula, as propriedades físicas e químicas diferem muito das de qualquer outra substância, o que a caracteriza como constituinte fundamental da matéria viva e do meio que a condiciona. Também é devido às ligações de hidrogênio o elevado calor de vaporização, a forte tensão superficial, o alto calor específico e as propriedades solventes quase universais.

### 3.4. Dureza das águas

Refere-se à concentração total de íons alcalino-terrosos na água, particularmente de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), cujas concentrações são muito superiores às dos demais íons alcalino-terrosos encontrados em águas naturais. A dureza é normalmente expressa como

número de equivalente de miligramas por litro ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Tal característica imprime à água a dificuldade em dissolver (fazer espuma) sabão pelo efeito do cálcio, magnésio e outros elementos como ferro, manganês, cobre, bário, etc.

Pode ser classificada em: 1) Temporária: chamada de dureza de carbonatos é causada pela presença de bicarbonatos de cálcio e magnésio, esta resiste aos sabões e provoca incrustações. A designação temporária é porque os bicarbonatos, pela ação do calor, se decompõem em gás carbônico, água e carbonatos insolúveis, os quais precipitam; 2) Permanente: chamada de dureza de não carbonatos é devida à presença de sulfatos, cloretos e nitratos de cálcio e magnésio. Esta também resiste à ação dos sabões, mas não produz incrustações por serem seus sais muito solúveis na água, não se decompondo sob ação do calor.

Assim, dureza total é a soma da dureza temporária e permanente, sendo expressa em miligrama por litro ( $\text{mg L}^{-1}$ ) ou miliequivalente por litro ( $\text{meq L}^{-1}$ ) de  $\text{CaCO}_3$  (carbonato de cálcio). **A portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde estabelece para dureza o teor de 500  $\text{mg L}^{-1}$  em termo de  $\text{CaCO}_3$  como valor máximo permitido para água potável.** Na Tabela 1 são apresentados os limites padrões da dureza na água.

**Tabela 1** - Padrão de Dureza da água

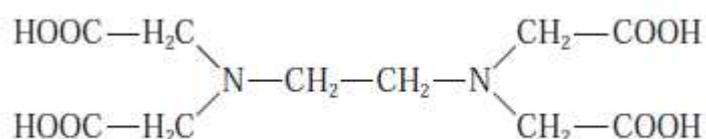
<b>DUREZA</b>	<b>CONCENTRAÇÃO DE <math>\text{CaCO}_3</math> (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>
Água mole	até 50 $\text{mg L}^{-1}$
Água moderadamente dura	entre 50 a 150 $\text{mg L}^{-1}$
Água dura	entre 150 a 300 $\text{mg L}^{-1}$
Água muito dura	acima de 300 $\text{mg L}^{-1}$

**Fonte** - (MACÊDO, 2001).

### **3.4.1. – Método Complexiométrico**

A volumetria de formação de complexo ou complexiometria baseia-se em reações entre íons metálicos e um ligante com formação de um composto suficientemente estável, esses íons reage com doadores de pares de elétrons para formar compostos de coordenação ou complexos. As espécies doadoras, ou ligantes, devem ter pelo menos um par de elétrons desemparelhados disponível para formar a ligação.

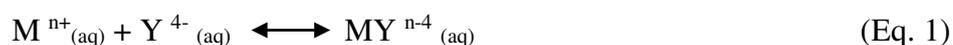
O agente quelante utilizado nas titulações complexométricas é o EDTA (ácido etilenodiaminotetracético), sua fórmula estrutural apresenta seis sítios potenciais para a ligação de íons metálicos: quatro grupos carboxílicos e dois grupos amino, cada um dos últimos com par de elétrons desemparelhados. Assim, o EDTA é um ligante hexadentado, conforme ilustra a Figura 5 (SKOOG, et. al., 2008).



**Figura 5** – Estrutura Química do EDTA

Fonte – SKOOG, 2008.

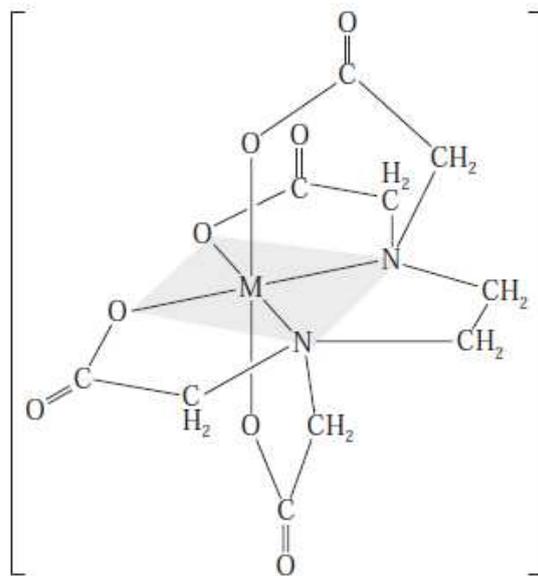
O EDTA possui quatro hidrogênios ionizáveis, sendo simplifcadamente representado por  $\text{H}_4\text{Y}$ . A reação com íon metálico pode ser genericamente representada por:



A solução aquosa apresenta ainda as espécies  $\text{H}_4\text{Y}$ ,  $\text{H}_3\text{Y}^-$ ,  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ ,  $\text{HY}^{3-}$  e  $\text{Y}^{4-}$ , sendo que a forma predominante depende do pH. Por ser um ácido fraco o EDTA apresenta  $\text{pK}_1 = 2,0$ ;  $\text{pK}_2 = 2,7$ ;  $\text{pK}_3 = 6,2$ ;  $\text{pK}_4 = 10,3$ . Estes valores demonstram claramente que os dois primeiros prótons são mais facilmente ionizáveis do que os outros dois restantes.

Possuindo uma grande versatilidade que provém da sua potência como agente complexante e da disponibilidade de numerosos indicadores íon-metal, cada um efetivo em um intervalo limitado de pH.

O EDTA é um reagente notável não somente porque forma quelato com todos os cátions, exceto os dos metais alcalinos, mas também porque a maioria desses quelatos é suficientemente estável para ser empregada em titulações. Essa alta estabilidade indubitavelmente resulta dos vários sítios complexantes da molécula que dão origem a uma estrutura semelhante a uma gaiola (Figura 6), pela qual o cátion é efetivamente envolvido e isolado das moléculas do solvente (SKOOG, 2008).



**Figura 6** – Estrutura de um complexo metal/EDTA

Fonte – SKOOG, 2008

Em virtude de sua habilidade em remover íons metálicos, o EDTA tem uso em detergentes e xampus, pois se combina com Cálcio e Magnésio, evitando que se precipitem com o produto.

Para a realização desses métodos volumétricos com EDTA é necessário o uso de indicadores adequados, que geralmente são compostos orgânicos coloridos que formam quelatos com íons metálicos. O quelato tem uma cor diferente daquela do indicador livre.

Para se conseguir uma boa detecção do ponto final da titulação, deve-se evitar a adição de grandes quantidades do indicador. No processo, o indicador libera o íon metálico, que será complexado pelo EDTA num valor de pH mais próximo do ponto de equivalência. O comportamento de tais indicadores é um tanto complicado pelo fato de que a cor depende do pH da solução. Eles podem agir com íons H<sup>+</sup>, assim como fazem como cátion, apresentando um comportamento análogo ao de um indicador ácido-base.

No entanto, existem muitos indicadores de compostos orgânicos recomendados para diferentes elementos ao serem titulados com EDTA ou complexantes similares, dentre eles o ériocromo T, Calcon e a Merexida (purpurato de amônio).

Dessa forma, os métodos volumétricos apresentam praticidade e baixo custo para efetuar a análise, sendo utilizadas apenas vidrarias básicas de laboratório, o que permite a detecção das espécies Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, associando ao uso do EDTA como principal complexante.

A dureza das águas podendo ser calculado pela equação abaixo:

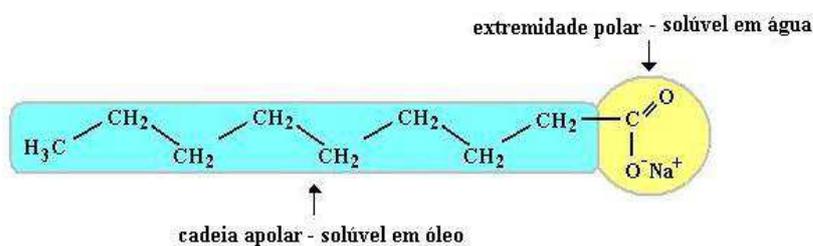
$$D = \frac{(C_{EDTA} \times V_{EDTA} \times MM_{CaCO_3})}{V_{\text{água}}} \times 1000 \quad (\text{Eq. 1})$$

### 3.5. Tensoativos

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, sua utilização será fundamental na eficiência e qualidade da extração.

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 (Figura 7). 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.



**Figura 7-** Molécula de um Tensoativo (LUCENA NETO, 2005).

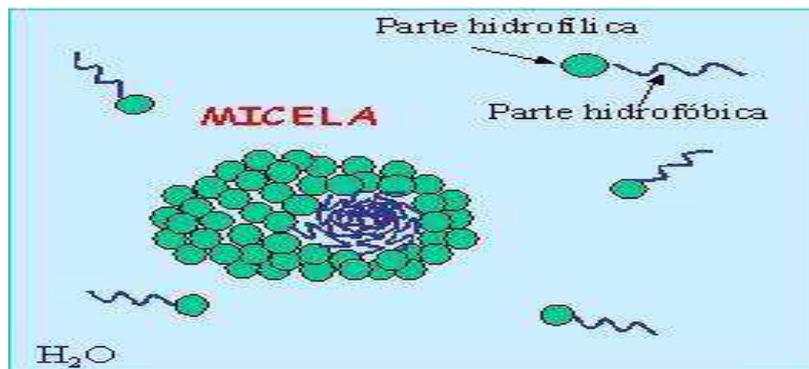
- **Tensoativos Aniônicos** - São compostos orgânicos que durante a sua dissociação em água formam um ânion com um radical de hidrocarbonetos de cadeia longa. Os tensoativos mais importantes deste grupo são os sabões, compostos sulfonados e os sulfatados (MOURA, 1997).
- **Tensoativos Catiônicos** - 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.
- **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.

### 3.6 Micelas

As principais características do uso de tensoativos estão relacionadas à formação de estruturas organizadas, também conhecidas como estruturas micelares. 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 8).

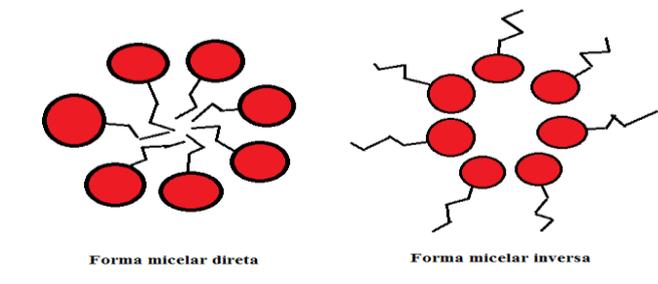


**Figura 8** - Formação do agregado micelar (LUCENA NETO, 2005).

As micelas são termodinamicamente estáveis e facilmente reproduzíveis, são destruídas pela diluição com água quando a concentração do tensoativo ficar abaixo da CMC. 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 et al, 2004).

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, 1996).



**Figura 9** - Estrutura micelar direta e inversa (BARROS NETO, 1996).

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.

### **3.7 Microemulsões**

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, cotensoativo, que são responsáveis pela redução adicional da tensão interfacial formada pelo tensoativo gerando um sistema termodinamicamente estável. 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.

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 fases oleosas podem ser utilizados hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, como por exemplo: n-alcanos ( $C_nH_{2n+2}$ ), 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 da interface líquido-líquido, reduzindo a tensão superficial e aumentando a área de contato.

Cotensoativo: geralmente álcoois de cadeias lineares, que podem ser mais curtas ou mais longas, normalmente variando de n-butanol a n-octanol. Durante certo tempo, pensava-se que era indispensável a adição de cotensoativo 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 cotensoativo se justifica pelo expressivo aumento da extensão da região isotrópica da solução, especialmente naquelas em que se têm surfactantes iônicos de cadeia única. Uma possível explicação para isso é que o cotensoativo 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 cotensoativo têm influência significativa na estrutura da microemulsão.

### **3.7.1 Diferença entre emulsão e microemulsão**

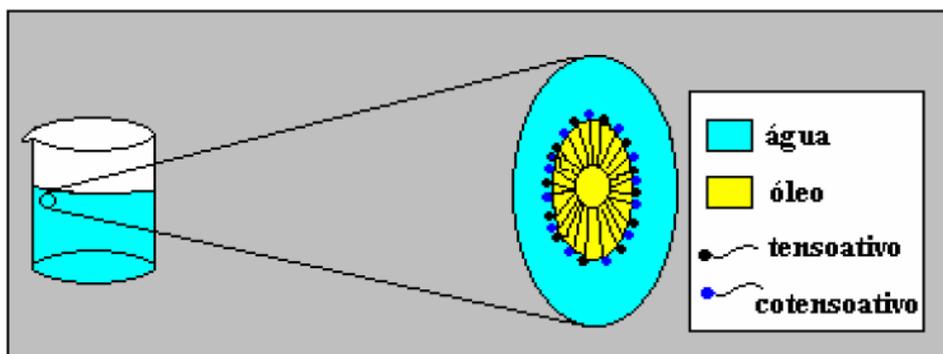
Microemulsões não são emulsões pequenas. Nas emulsões, a fase interna está na forma de gotículas envoltas por uma camada de tensoativo e essa fase, por sua vez, está mergulhada na fase contínua. Nas emulsões, existe uma interface bem definida entre o óleo e a água, em que está concentrado o tensoativo. Em uma emulsão há uma área grande de superfície água-óleo. Quanto menores forem essas gotículas, maior será a área dessas superfícies. Como a criação de superfícies demanda energia, já que é contrária a tensão superficial, quanto maior a área, maior a energia necessária. Portanto, quando se reduz o tamanho das gotículas de uma emulsão, é necessária a utilização de grande quantidade de energia, o que não é espontâneo.

Já a formação de uma microemulsão é espontânea. Isso indica que não há aumento de área de interface entre as fases internas e externas. Para que a formação da microemulsão seja espontânea, o que ocorre é exatamente o contrário, deve haver a redução de interfaces (DALVIN, 2011).

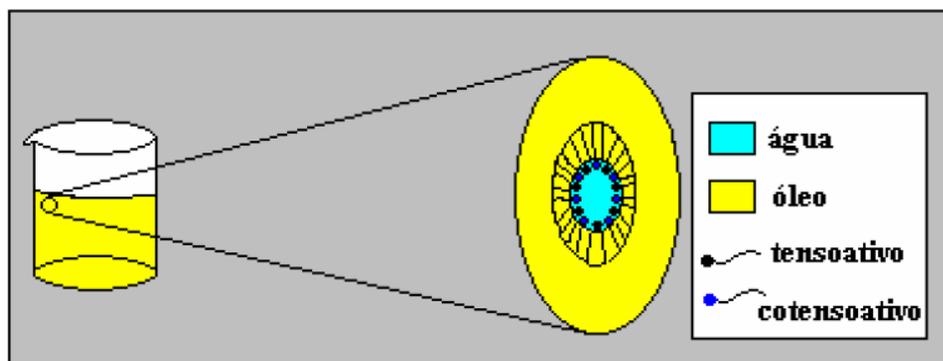
### 3.7.2 Estrutura das microemulsões

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. Do ponto de vista microestrutural, as microemulsões podem ser encaradas como agregados de surfactantes 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 10); e as microemulsões água em óleo (A/O) ou microemulsão reversa que consiste de domínios aquoso (denominado micela inversa) dispersos em uma fase óleo contínuo (Figura 11) (OLIVEIRA *et al.*, 2004).



**Figura 10** - As microemulsões óleo em água (O/A). (LUCENA NETO, 2005)

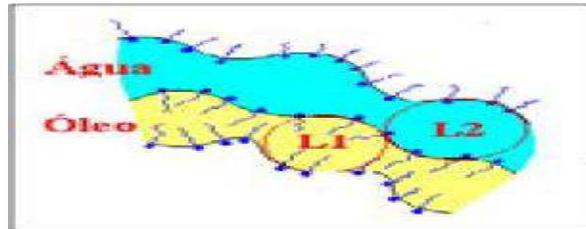


**Figura 11** - As microemulsões água em óleo (A/O). (LUCENA NETO, 2005).

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 separadas.

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 12).



**Figura 12** - Representação esquemática de um sistema bicontínuo. (LUCENA NETO, 2005).

### **3.7.3 Processo de formação e propriedades das microemulsões**

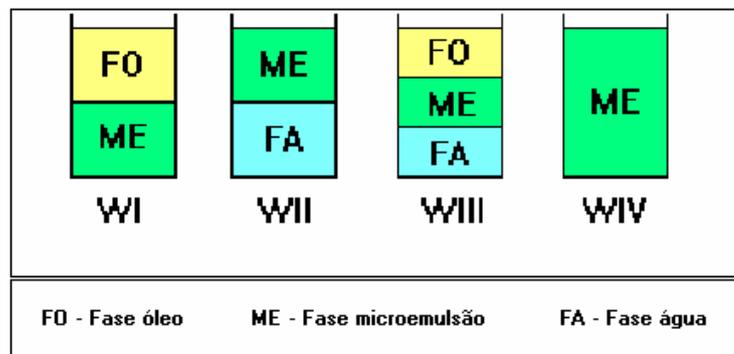
Muitas teorias foram propostas para explicar o processo de formação das microemulsões, segundo Schulman e Roberts (1982) as microemulsões se formam quando o tensoativo e o cotensoativo, combinados em uma determinada proporção exata, produzem um filme misto adsorvido que reduz a tensão superficial a valores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

Rosano, Cavalo e Lyons (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.

### 3.7.4 Classificação de Winsor

Um sistema de classificação que define os vários equilíbrios existentes entre a microemulsão e as fases aquosa e oleosa foi proposto por 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 (Figura 13):



**Figura 13** - Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados. (LIMA, 2004).

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;

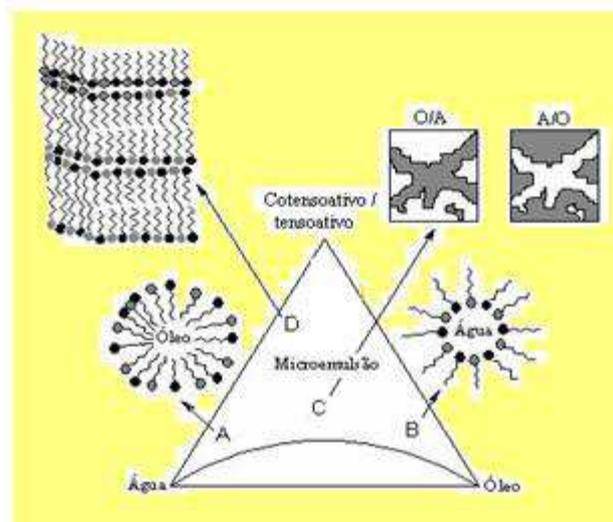
Winsor IV - É um sistema em que apenas existe a fase microemulsão, isto é, um sistema visualmente monofásico.

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

### 3.7.5 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 14 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 14** - Representação de diferentes estruturas de microemulsão (SCHULMAN e ROBERTS, 1982).

- ✓ **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.

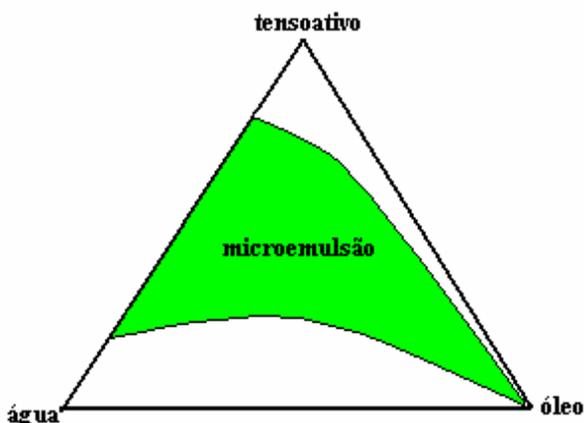
### 3.7.6 Tipos de diagramas de fases

O diagrama de fases é utilizado para determinar as regiões de microemulsão para um dado sistema, composto de um tensoativo (T), um cotenssoativo (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.

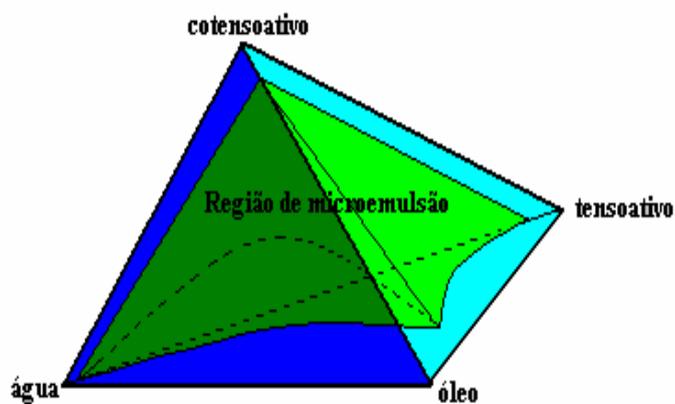
Os diagramas pseudoternários podem ser obtidos a partir de dados de titulação ou pela preparação de amplo número de amostras com diferentes proporções dos componentes. A vantagem do primeiro método é que este pode ser usado para estudar amplo número de amostras de diferentes composições de maneira rápida (BHARGAVA et al., 1987; LAWRENCE, 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 et al, 2005).

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 15).



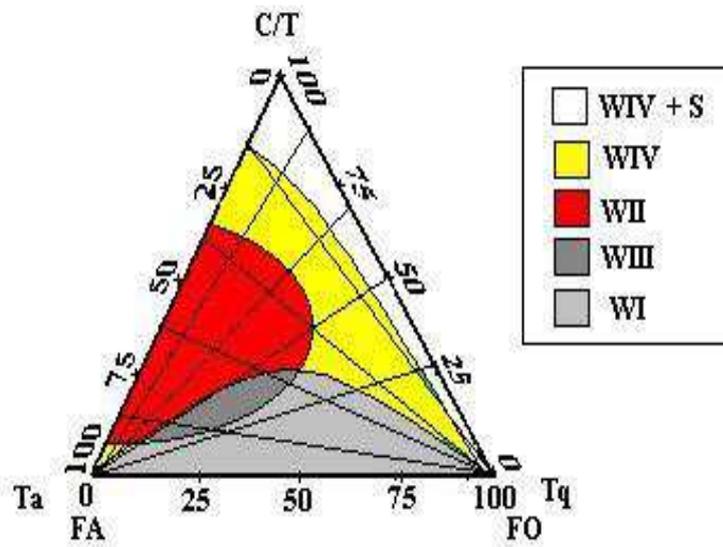
**Figura 15** – Diagrama ternário indicando a região de microemulsão em um sistema de três constituintes (LIMA, 2004).

**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 (Figura 16). Esta representação é pouco prática, pois estes diagramas são de difícil construção, interpretação e visualização. Como alternativa geralmente estabelece-se como constante uma relação entre as variáveis de composição, obtendo-se os diagramas pseudoternários, que são de fácil manuseio.

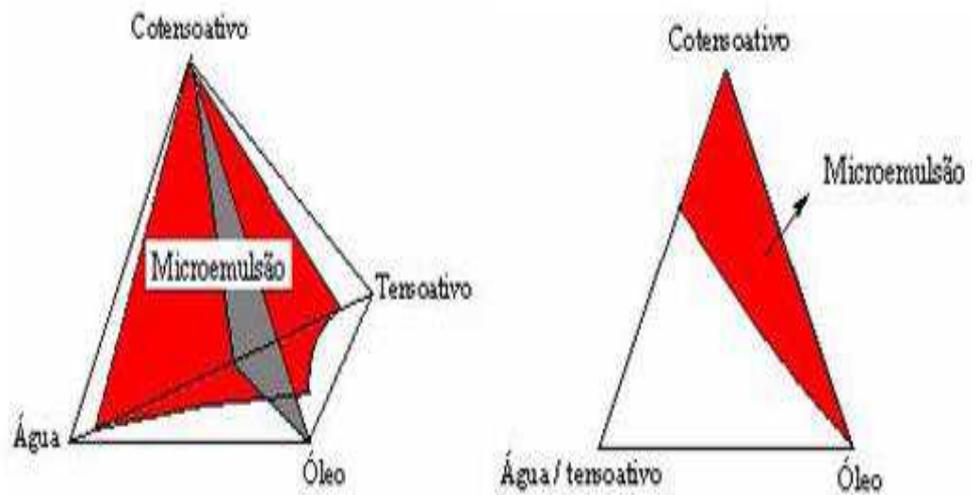


**Figura 16** - Diagrama de fases quaternário, mostrando a zona de microemulsão (MELO, 2008).

**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 (Figuras 17 e 18). Este sistema é caracteristicamente 2D, já que há ocorrência de agrupamentos (água/tensoativo ou cotensoativo/tensoativo). Rico (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.



**Figura17** - Diagramas de fases pseudoternários. (LUCENA NETO, 2005).



**Figura 18** - Representação das diferentes zonas de um diagrama pseudoternário, com quatro constituintes (Lucena Neto, 2005).

### 3.7.7 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, cotensoativo 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.

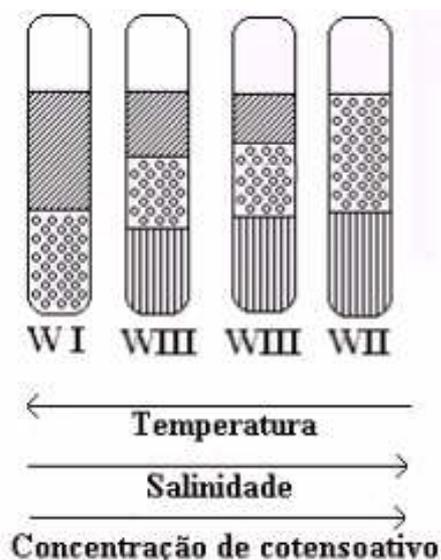
### **2) Influência da temperatura**

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 19 pode-se verificar a influência da salinidade, temperatura e concentração do cotensoativo.



**Figura 19** - Sistemas de Winsor em função da temperatura, salinidade e concentração de cotensoativo (BARROS NETO, 1996).

#### **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 à 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**

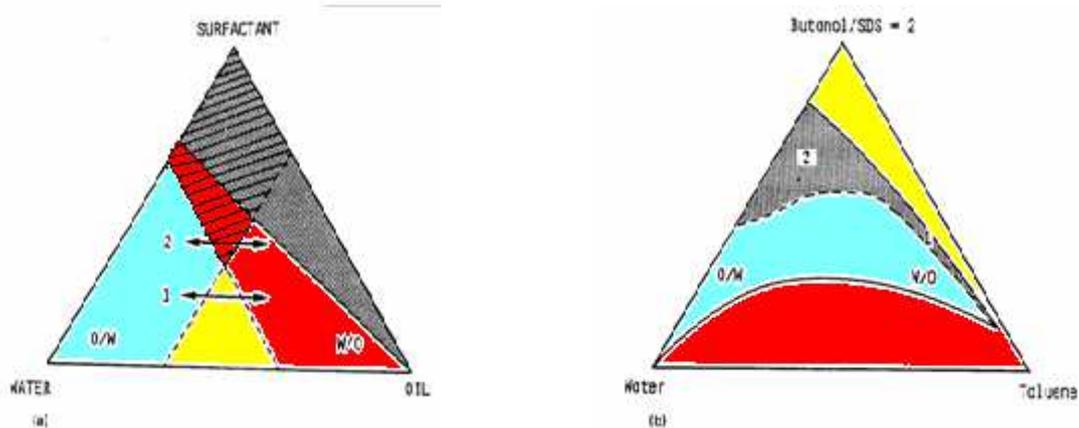
A estrutura da fase óleo pode influenciar as propriedades da interface, seja através do decréscimo ou do aumento de átomos de carbono do hidrocarboneto. As moléculas de óleo com pequeno volume molecular (hidrocarboneto de cadeia curta) ou alta polaridade (aumento da aromaticidade) promovem fortes efeitos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

## **3.7.8 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/cotensoativo (FRIBERG, BOTHOREL, 1988). Vários exemplos demonstram o efeito da salinidade sobre os diagramas de fases e a estrutura das microemulsões (Figura 20). O aumento da salinidade de um sistema constituído de água, sal, cotensoativo, tensoativo e óleo determinam uma mudança no comportamento de fases na sequência Winsor I → Winsor III → Winsor II.



**Figura 20** - 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).

### 3.7.9 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 sistemas 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 et al. 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 ultra baixa. 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.

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 et al., 2004).

### **3.7.10 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; 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; 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.

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 contrário 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.

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 clorídrico 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 obtiveram-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 á 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.

## **4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

### **4.1 Equipamentos utilizados**

- ✓ Potenciômetro (pHmetro)
- ✓ Condutivímetro (mCA 150, Modelo TECNOPON)
- ✓ Turbidímetro (versão 3.9, Modelo TECNOPON)
- ✓ Centrifuga (Modelo 80-2B, CENTRIBIO)
- ✓ Agitador magnético (SOLAB)
- ✓ Balança analítica (BEL – Engineering)
- ✓ Manta aquecedora (Modelo TMA 1000 – THELGA)

### **4.2 Reagentes e Vidrarias**

#### **4.2.1 Reagentes**

- ✓ Solução de EDTA 0,01 M
- ✓ Álcool isopropílico
- ✓ Álcool etílico
- ✓ Hidróxido de sódio (NaOH)
- ✓ Querosene comercial
- ✓ Óleo de coco saponificado (OCS)
- ✓ Cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl)
- ✓ Hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH)
- ✓ Carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>)
- ✓ Indicador negro de ériocromo T
- ✓ Ácido Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a 30%

#### **4.2.2 Vidrarias**

- ✓ Tubos de ensaios

- ✓ Béqueres
- ✓ Espátulas
- ✓ Erlenmeyer de 250 mL
- ✓ Buretas
- ✓ Pipetas Volumétricas de 1 e 25 mL
- ✓ Balão Volumétrico de 50,100 e 1000 mL
- ✓ Suporte Universal
- ✓ Erlenmeyer de 125 ou 200mL
- ✓ Garras
- ✓ Peixinho magnético
- ✓ Condensador
- ✓ Funil de decantação
- ✓ Balão volumétrico de fundo redondo

### **4.3 Coletas das amostras de água**

As amostras de água foram coletadas observando o conjunto de análises a que foram submetidas, físico-química e volumétricas, no mês de junho onde neste ano houve um período de baixo índice pluviométrico.

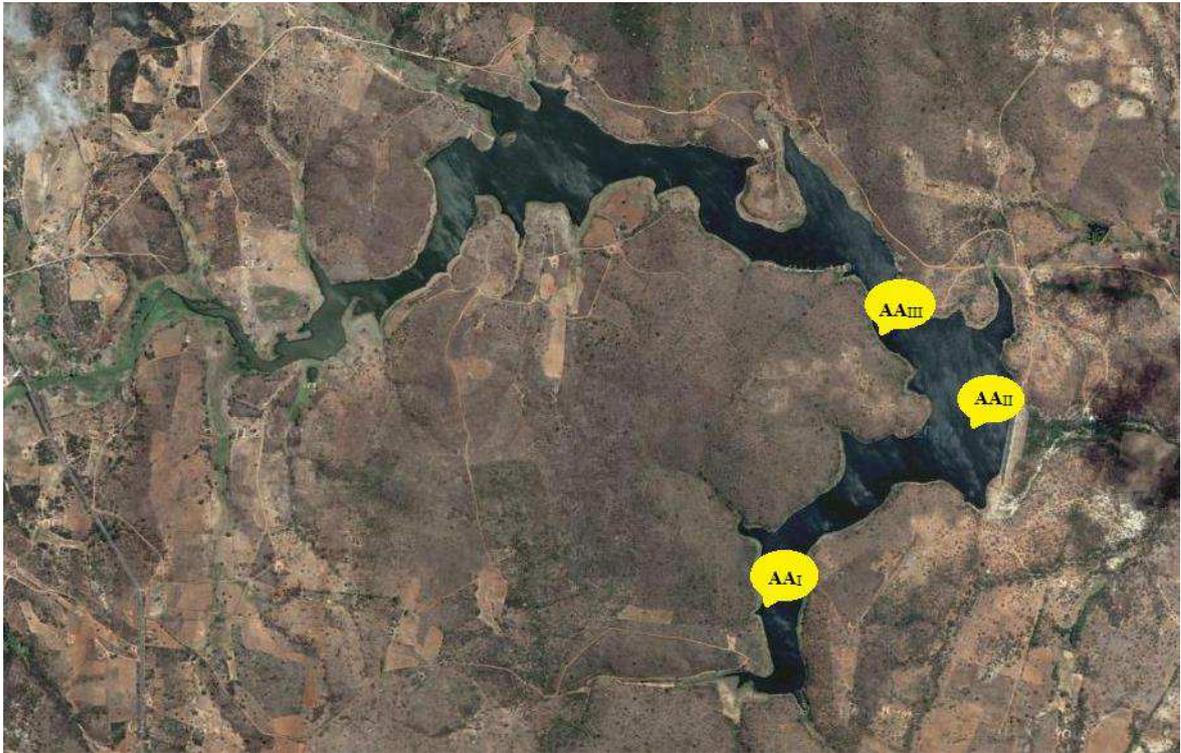
O trabalho realizado foi de caráter, qualitativo e quantitativo, analisando amostras de água de 09 (nove) pontos distintos: 03 (três) amostras do Açude Boqueirão do Cais, 03 (três) amostras do município de Cuité e mais 03 (três) do município de Nova Floresta. Distribuídos da seguinte maneira, como mostra a Tabela 2.

**Tabela 2** – Pontos da coleta das amostras

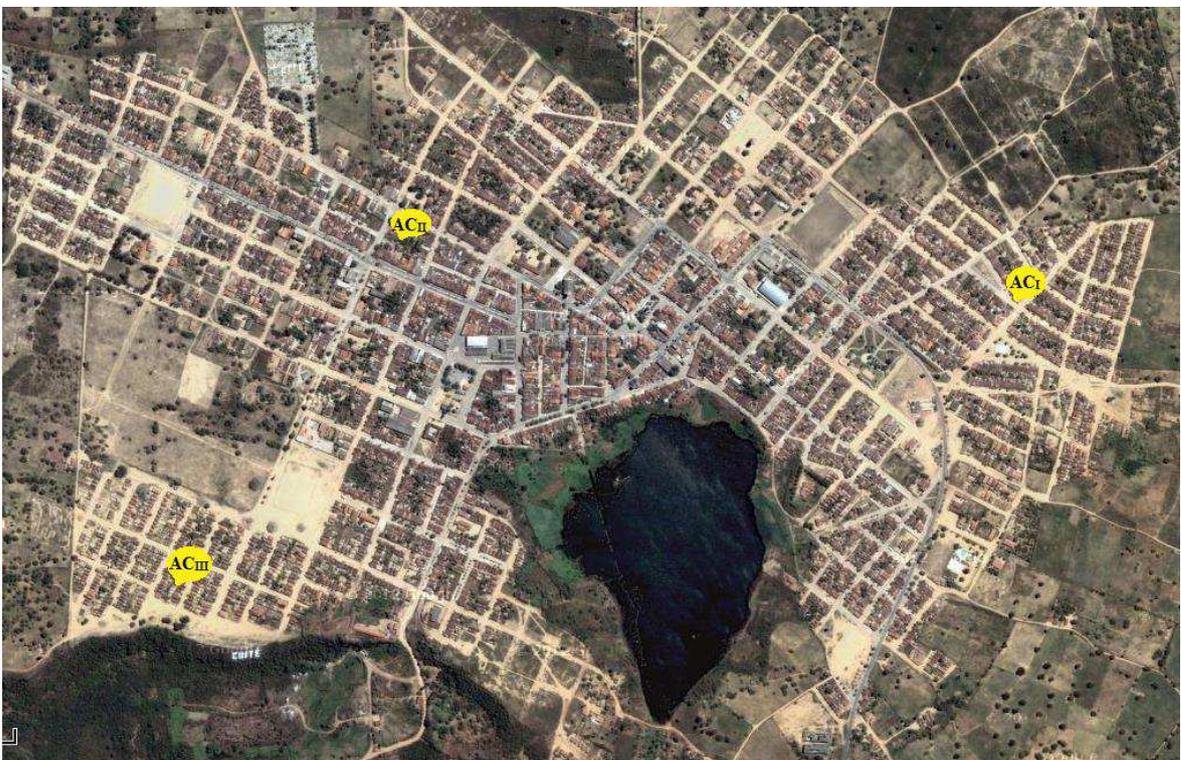
<b>AMOSTRAS COLETADAS</b>	
<b>PONTOS</b>	<b>LOCAL DA COLETA</b>
<b>AA<sub>I</sub></b>	Margens do açude, início
<b>AA<sub>II</sub></b>	No meio do açude, próximo ao criatório de Tilápias
<b>AA<sub>III</sub></b>	Margens do açude, depois do criatório de Tilápias
<b>AC<sub>I</sub></b>	Rua Giucele Gomes, nº 85, Bairro Jardim Planalto, Cuité
<b>AC<sub>II</sub></b>	Caixa d'água da CAGEPA, Cuité
<b>AC<sub>III</sub></b>	Residência Universitária, Rua Azevedo Buriti s/n, Bairro do Tambor Cuité
<b>AN<sub>I</sub></b>	Rua Pedro Gondim, s/n, início da cidade de Nova Floresta
<b>AN<sub>II</sub></b>	Caixa d'água da CAGEPA, Nova Floresta
<b>AN<sub>III</sub></b>	Creche Adália Bezerra, Rua Epídio Sabino s/n, Nova Floresta

**Fonte** – Dados pessoais da pesquisa

Os pontos de coleta AA<sub>I</sub>, AA<sub>II</sub> e AA<sub>III</sub> correspondem às águas do açude antes do tratamento (Figura 21), depois do tratamento na CAGEPA são os pontos AC<sub>I</sub>, AC<sub>II</sub> e AC<sub>III</sub> do município de Cuité (Figura 22) e AN<sub>I</sub>, AN<sub>II</sub> e AN<sub>III</sub> os pontos de Nova Floresta (Figura 23).



**Figura 21** – Pontos de coleta no Açude Boqueirão Cais  
**Fonte** – Google Earth, 2012



**Figura 22** – Pontos de coleta no Município de Cuité  
**Fonte** – Google Earth, 2012.



**Figura 23** – Pontos de coleta no Município de Nova Floresta  
**Fonte** – Google Earth, 2012.

Alguns cuidados na coleta e armazenamento das amostras devem ser tomados, em especial na limpeza dos frascos, os quais devem ser lavados com uso de detergentes neutro e enxaguados com água destilada, a fim de eliminar possíveis interferentes na amostra.

A Fundação Nacional de Saúde – FUNASA (BRASIL, 2006) destaca alguns procedimentos para coleta de água, como:

- ✓ Lavar bem as mãos com água e sabão;
- ✓ Coletar a amostra de água (no açude) mergulhando o recipiente no leito do rio com mínimo de 20 cm de profundidade, para que nenhuma partícula em suspensão na superfície do açude interfira na análise;
- ✓ Abrir a torneira e deixar escorrer a água por alguns minutos (em residências);
- ✓ Encher pelo menos  $\frac{3}{4}$  de seu volume;
- ✓ Tampar o frasco e identificá-lo, anotando o local, a data da coleta e o nome do coletor;
- ✓ Colocar o frasco da amostra em caixa térmica com gelo;

- ✓ Lacrar, identificar e enviar para o laboratório. Análise de pH não deve exceder 6 horas após a coleta;

#### **4.4 Caracterização da água**

##### **4.4.1 Análise de pH**

O termo pH representa a concentração de íons hidrogênio em solução. Na água este fator é de excepcional importância, principalmente nos processos de tratamento (BRASIL, 2006). O valor do pH varia de 0 a 14,0. Abaixo de 7,0 a água é considerada ácida e acima de 7,0 alcalina. Água com pH 7,0 é neutra (BROWN, 2005).

A Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde recomenda que, no sistema de distribuição, **o pH da água seja mantido de 6,0 a 9,5.**

A análise do pH das amostras de água foram realizadas através do método potenciométrico, utilizando um potenciômetro (pHmetro).

O aparelho foi ligado por um período de 30 minutos, para a estabilização da corrente elétrica. Lavou-se o eletrodo várias vezes com água destilada e enxugou-o com papel absorvente, e em seguida realizou-se a calibração do equipamento com soluções tampões de pH 5,0 e 8,0. Após a calibração, lavou-se novamente o eletrodo para a realização das análises.

O eletrodo limpo e seco foi inserido dentro de um tubo de ensaio contendo a amostra de água. Através do dial colocou-se a amostra em contato com o sistema eletrônico do aparelho, estabelecendo o pH da água em estudo. Repetiu-se o mesmo procedimento 3 vezes para cada amostra dos diferentes pontos de águas coletadas.

##### **4.4.2 Análise Condutométrica**

A medida da condutividade é um procedimento muito sensível para a medição de concentrações iônicas, mas deve ser usada com cautela, pois qualquer espécie com carga elétrica presente numa solução, contribuirá para o resultado total final.

Deve-se ressaltar que a condutividade de uma solução eletrolítica em qualquer temperatura depende somente dos íons presentes e das respectivas concentrações.

Na Portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde não especifica um valor máximo permitido. Mas relacionamos seus valores com a presença de sólidos, pois os mesmos aumentam a condutividade da água.

A condutividade elétrica pode ser expressa por diferentes unidades e, principalmente, por seus múltiplos. No Sistema Internacional de Unidades (S.I.), é reportada como Siemens por metro (S/m). Entretanto, em medições realizadas em amostras de água, utiliza-se preferencialmente microSiemens ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) ou miliSiemens por centímetro (mS/cm). Para reportar dados de condutividade elétrica em unidades S.I., segue-se a relação  $1\text{mS}/\text{cm} = 10\ \mu\text{S}/\text{cm}$ .

Para se medir a condutividade de uma solução, esta é posta numa célula cuja constante tenha sido determinada por calibração com uma solução padrão de condutividade conhecida ( $146,9\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ) e de temperatura de aproximadamente  $25^\circ\text{C}$ . Após a realização do processo de calibração foram inseridos a célula e o sensor na amostra de água até a estabilização da leitura. Esse procedimento foi realizado para as demais amostras que foram submetidas à análise.

#### **4.4.3 Análise de Turbidez**

A turbidez da água é devida á presença de materiais sólidos em suspensão, que reduzem a sua transparência. Pode ser provocada também pela presença de algas, plâncton, matéria orgânica e muitas outras substâncias como o zinco, ferro, manganês e areia, resultantes do processo natural de erosão ou de despejos domésticos e industriais (BRASIL, 2006).

O Método é baseado na comparação da intensidade da luz espalhada pela amostra em condições definidas, com a intensidade da luz espalhada por uma suspensão considerada padrão. Quanto maior a intensidade da luz espalhada, maior será a turbidez da amostra analisada. O turbidímetro é o aparelho utilizado para a leitura (MACEDO, 2011).

A portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde estabelece que o Valor Máximo Permitido seja de 1,0 uT – Unidade de Turbidez, para água subterrânea desinfetada e água

filtrada após tratamento completo ou filtração direta, e **5,0 uT como padrão de aceitação para consumo humano**. Para água resultante de filtração lenta o Valor Máximo Permitido é 2,0 uT (BRASIL, 2006).

A turbidez das amostras será observada por uso de um turbidímetro digital versão 3.9. As amostras de água podem ser coletadas em recipientes de plástico ou de vidro e acondicionadas ao abrigo da luz e calor. A referida análise deve ser realizada em um período máximo de vinte e quatro horas.

#### **4.4.4 Análise de Dureza**

A volumetria de complexação será o método adotado para determinação da dureza total nas amostras de água estudadas. Para tanto, serão realizadas titulações das diferentes amostras com uma solução de sal sódico de EDTA com uma concentração conhecida, tendo como indicador Negro de Eriocromo T e uma solução tampão de pH=10.

##### **✓ Preparo da solução tampão de pH=10**

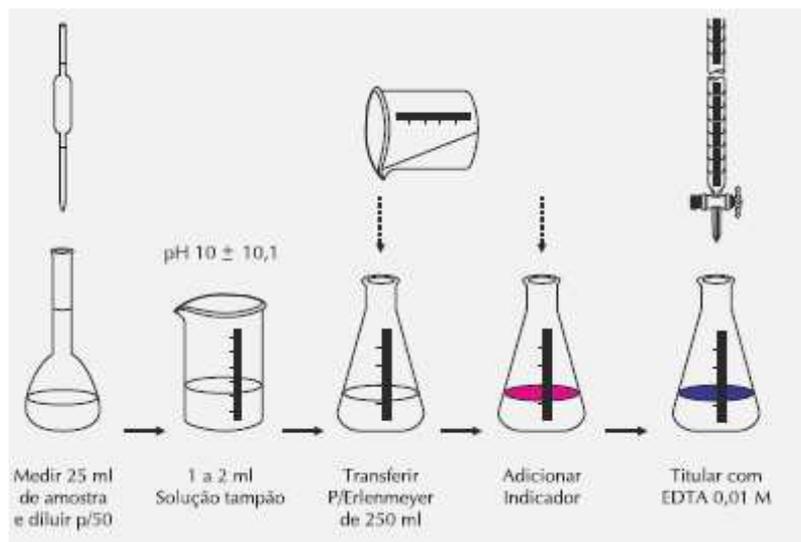
Pesou-se 4,3767g de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) em um béquer e adicionou-se com ajuda de uma pipeta 35,5 mL de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) pós diluição transferimos para uma balão volumétrico de 50 mL e adicionamos água destilada até completar o volume.

##### **✓ Preparo e padronização da solução de EDTA 0,01M**

Pesou-se em um béquer 3,7260 do sal de EDTA suficientemente para preparar 1 L de solução 0,01 mol/L. Dissolveu-se a massa de EDTA em água destilada e transferiu-se para um balão volumétrico de 1000 mL.

Para padronização mediu-se 25 mL da solução de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) 0,01 mol/L em uma bureta, transferiu-se para um erlenmeyer de 250 mL com acréscimo de 50 mL de água destilada, adicionou-se 1 mL da solução tampão de pH=10 e alguns cristais do

indicador negro de eriocromo T. Titulou-se com EDTA até a mudança de cor vermelha para azul, como mostra a Figura 24. Esse procedimento foi realizado em triplicatas para a confirmação dos resultados. Anotou-se os valores dos volumes gastos de EDTA em cada uma das alíquotas de solução de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e calculou-se o fator de correção (fc) do EDTA.



**Figura 24** – Procedimento para padronização do EDTA  
Fonte – BRASIL, 2006

#### 4.5 Preparação da Microemulsão

Para preparar os sistemas microemulsionados faz-se necessário a escolha de seus constituintes. A escolha vai depender do tipo de aplicação das microemulsões, para este trabalho os constituintes são os seguintes:

##### ✓ **Tensoativo**

O tensoativo utilizado neste trabalho foi o óleo de coco saponificado. Escolhido por se tratar de um substancia de baixo custo e de abundancia em nossa região, e principalmente por se tratar de tensoativo aniônico. O mesmo foi obtido utilizando uma técnica de saponificação.

### *Técnica de Saponificação*

Pesou-se 100,1792 g de óleo de coco em um béquer e transferimos para um balão volumétrico de 500 mL, pesou-se também 17,1127 g de hidróxido de sódio (NaOH) e diluímos em água destilada, juntamente com o hidróxido de sódio (NaOH) acrescentamos ao balão 300 mL de álcool etílico. O balão foi adaptado a um condensador de refluxo e aquecido em uma manta elétrica por 1 hora, como mostra a Figura 25. Após o término deste tempo retiramos o sabão, e o esperamos secar.



**Figura 25** – Processo de saponificação

**Fonte** – Dados da pesquisa

### ✓ **Fase Aquosa**

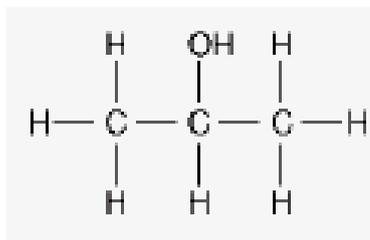
A fase aquosa são as amostras de águas coletadas do Açude Boqueirão do Cais, e das cidades de Cuité e Nova Floresta ricas em metais devido sua dureza, para que a microemulsão captura-se esses metais da fase aquosa.

### ✓ 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.

### ✓ Cotensoativo

O cotensoativo escolhido foi o álcool de cadeia curta como o álcool isopropílico (Figura 26) aumenta ligeiramente a hidrofiliidade. E principalmente por reduzir a valores próximos de zero a tensão interfacial e/ou superficial.



**Figura 26** – Estrutura molecular do álcool isopropílico

**Fonte** – site Química Nova Intermolecular

## 4.6 Obtenção dos Diagramas Microemulsionados

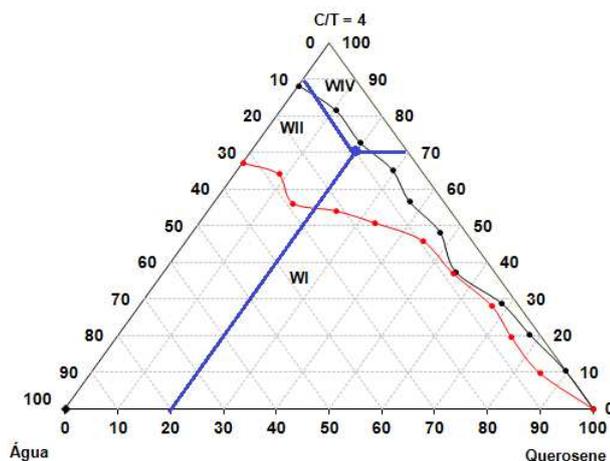
Nos estudos relacionados a microemulsão, o diagrama de fases sempre está presente, visto que ele representa um recurso utilizado nas preparações de microemulsão com o objetivo de se obter uma combinação crítica entre os componentes, isto é, a solubilização

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 (vide Figura 17). 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). 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. As escolhas dos pontos e porcentagens dos constituintes para aumento das proporções são escolhidos como mostra a Figura 27, abaixo:



**Figura 27** – Diagrama com ponto escolhido marcando as porcentagens dos constituintes

**Fonte** – Dados da pesquisa.

Neste trabalho foi analisada a influência da fase aquosa nas regiões de Winsor nos diagramas pseudoternários. Para a fase aquosa (FA) são constituídas pelas amostras de água do açude (AA) tidas como antes do tratamento estabelecido pela companhia de água e esgoto (CAGEPA) e depois do tratamento nas águas dos municípios contemplados com o abastecimento (AC) 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 02 diagramas para o estudo da influência da fase aquosa nas regiões de Winsor. Os diagramas apresentavam os seguintes constituintes:

### **Diagrama com a fase aquosa AA**

#### Sistema I

- Tensoativo: OCS
- Cotensoativo: álcool isopropílico
- Fase óleo: querosene
- Razão Cotensoativo/Tensoativo: 4
- Fase aquosa: Água do Açude (AA)

### **Diagrama com a fase aquosa AC**

#### Sistema II

- Tensoativo: OCS
- Cotensoativo: álcool isopropílico
- Fase óleo: querosene
- Razão Cotensoativo/Tensoativo: 4
- Fase aquosa: Água de Cuité (AC)

#### 4.7 Escolha dos Pontos de ME para Extração dos Cátions

Obtido os diagramas pseudoternário, estudamos as melhores regiões de Winsor no diagrama para aplicarmos as microemulsões em maiores proporções, já que o mesmo sofre influências de diversos fatores, dentre eles podemos citar: a natureza do cotensoativo, a razão C/T, salinidade, temperatura, entre outros.

O método de extração consiste na mistura de um tensoativo OCS (sabão de coco saponificado), um cotensoativo (álcool isopropílico), a fase óleo (querosene) e a fase aquosa (amostras de águas), em proporções previamente definidas, favorecendo a região de Winsor II (Região de duas fases). A mistura desses constituintes foi favorecida por agitação magnética, por 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 volumetria de complexação e a fase orgânica utilizada no processo de reextração (Figura 28).

Para o cálculo dos índices de dureza da fase aquosa comparamos com os valores dos volumes de EDTA (Ácido etilenodiaminatetraacético) utilizados para identificação dos cátions das amostras de água, como sendo valores utilizados para extração de 100% de cátions, e através de regras de três simples obtivemos valores percentuais de extração de cátions nas fases aquosas.

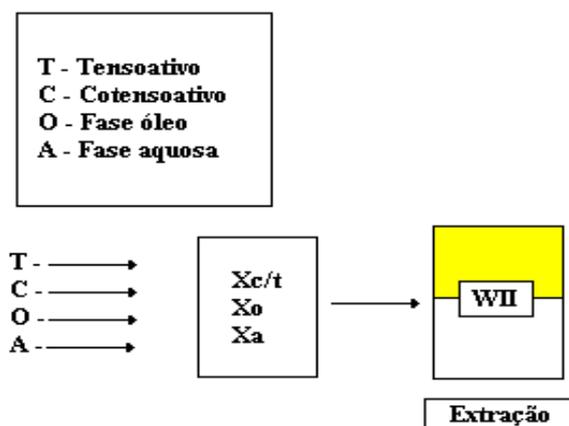


Figura 28 - Representação do processo de extração. (LUCENA NETO, 2005).

#### 4.8 Método de Reextração

O processo de reextração foi efetuado empregando uma solução de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) a 30% na microemulsão. O ácido é colocado em contato com a fase orgânica rica em cátions, 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 29 mostra o esquema de reextração.

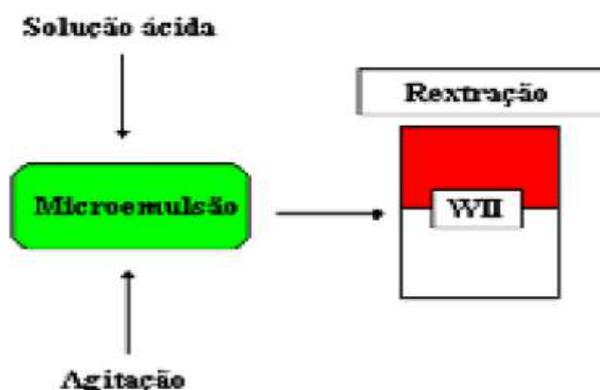


Figura 29 - Representação do processo de Reextração. (LUCENA NETO, 2005).

Após, a separação das fases, reutilizamos a fase orgânica (sem cátions) para uma nova extração em uma segunda amostra de água, afim que pudéssemos calcular a reutilização desta fase em outros processos de extração de cátions, a quantidade de cátions foi verificada pelo método de volumetria de complexação.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

As coletas foram feitas em recipientes de polietileno e todas as análises físico-químicas e volumetrias foram realizadas em triplicatas.

### **5.1 Análise de pH**

O pH é um valor característico em soluções aquosas, que convencionalmente apresenta a sua acidez e alcalinidade. O controle da qualidade dessas substâncias pode ser realizados através de determinação de pH que indica a quantidade de íons de hidrogênio existente em um solução. No campo do abastecimento de água o pH intervém na coagulação química, controle de corrosão, abrandamento e desinfecção.

Os valores de pH apresentam em conformidade, dentro dos padrões de potabilidade estabelecido pela portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde (Tabela 3). Com os valores em mãos, caso apresente  $\text{pH} < 7,0$ , determina-se sua acidez,  $\text{pH} > 7,0$  determina-se sua basicidade. A legislação recomenda que a faixa de pH na água de distribuição esteja entre 6,0 à 9,0 (BRASIL, 2006).

Na Figura 30 podemos comparar os resultados dos valores de pH, onde o maior índice foi no ponto AA<sub>III</sub> com  $\text{pH} = 7,07$  ao qual é uma amostra de água bruta coletada a margem do açude, tendo influência de reações físicas, químicas e biológicas que ocorrem na massa da água. De acordo com Branco (1993), o equilíbrio do pH próximo ao neutro é importante do ponto de vista ecológico, visto que os organismos são sensíveis a grandes amplitudes nesta variável.

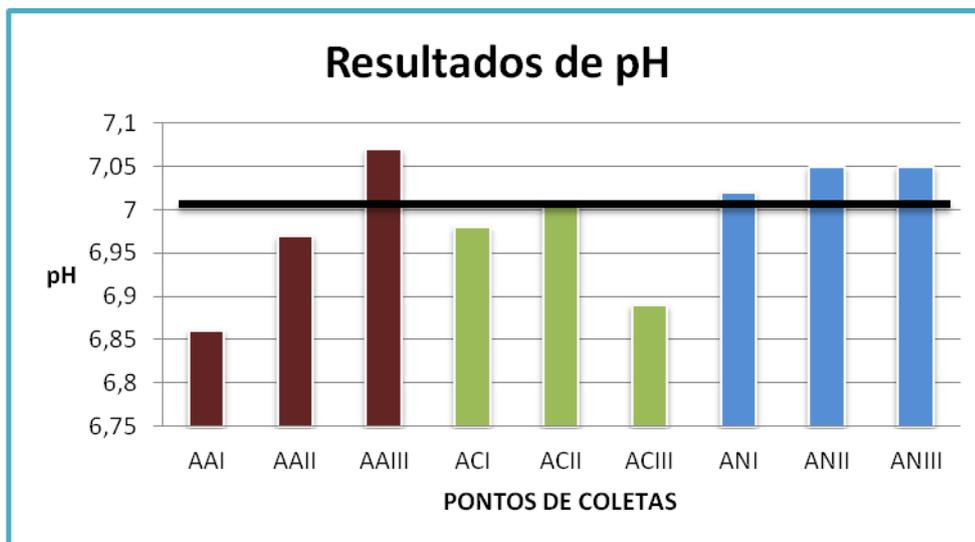
**Tabela 3** – Resultados das análises de pH

<b>PONTOS DE COLETAS</b>	<b>MEDIDAS DE pH</b>	<b>VMP* 518/04 M.S.**</b>
AAI	6,86	<b>Entre 6,0 à 9,0</b>
AAII	6,97	
AAIII	7,07	
ACI	6,98	
ACII	7,01	
ACIII	6,89	
ANI	7,02	
ANII	7,05	
ANIII	7,05	

\*VMP = Valor Máximo Permitido; \*\*Portaria do Ministério da Saúde.

Fonte – Dados da pesquisa.

**Figura 30** – Resultados das análises de pH



Fonte – Dados da pesquisa.

## 5.2 Análise Condutométrica

A condutividade elétrica é a capacidade que a água possui de conduzir corrente elétrica. Este parâmetro está relacionado com a presença de íons dissolvidos na água, que são

partículas carregadas eletricamente. Quanto maior for a quantidade de íons dissolvidos, maior será a condutividade elétrica na água, a qual também apresenta relação com a temperatura.

Os resultados obtidos na Tabela 4 apresentam uma linearidade, indicando uma pequena concentração de sais precipitados. Como as coletas das amostras foram feitas no período considerado de estiagem (seco), a diminuição do volume de água dos açudes está relacionado com as baixas precipitações e alta evaporação. Este evento provoca o aumento da concentração de sais na água, aumentando assim, os valores da condutividade elétrica. Para Ceballos e Araújo (1991), flutuações acentuadas de condutividade elétrica da água são bastante frequentes nos ecossistemas aquáticos no Nordeste.

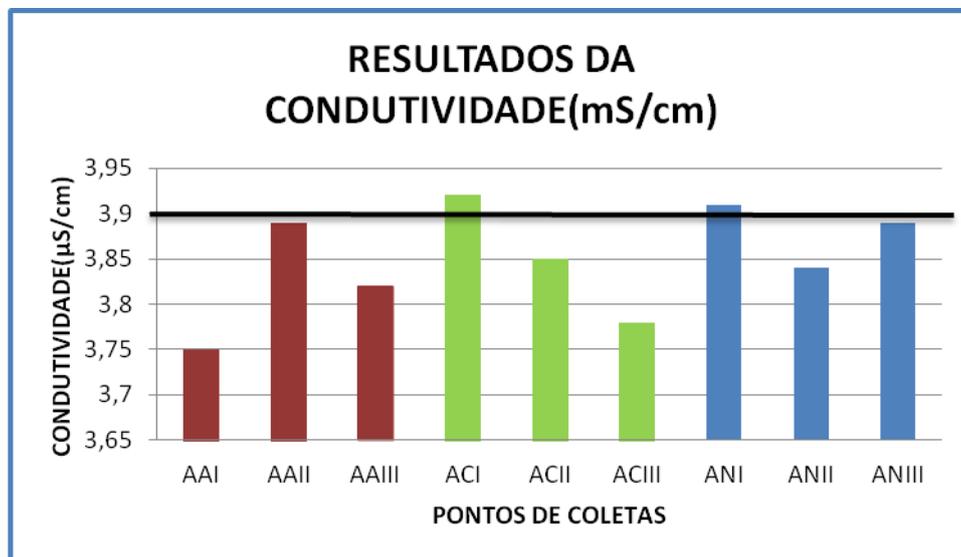
Pela Figura 31, verificamos que os maiores índices de condutividade nas amostras da água do açude (AA) está no ponto AA<sub>II</sub> localizado no meio do açude, próximo ao criatório de Tilápias, a matéria orgânica liberada pelos peixes podem ter influência nesse valor. Nas amostras de água das cidades de Cuité (AC) e Nova Floresta (AN) os valores que precederam o valor de 4 mS/cm estão nos pontos AC<sub>I</sub>, AN<sub>I</sub> e AN<sub>III</sub> onde as tubulações são muito antigas tendo assim uma grande quantidade de sais.

**Tabela 4** – Resultados das análises da condutividade

<b>PONTOS DE COLETAS</b>	<b>RESULTADOS (mS/cm)</b>	<b>VMP* 518/04 M.S.**</b>
AAI	3,75	<b>Não Especificado</b>
AAII	3,89	
AAIII	3,82	
ACI	3,92	
ACII	3,85	
ACIII	3,78	
ANI	3,91	
ANII	3,84	
ANIII	3,89	

\*VMP = Valor Máximo Permitido; \*\*Portaria do Ministério da Saúde. **Fonte** – Dados da pesquisa.

**Figura 31** – Resultados das análises de condutividade



**Fonte** – Dados da pesquisa.

### 5.3 Análise de Turbidez

Água com turbidez elevada pode formar flocos pesados que decantem mais rapidamente. As amostras de água coletadas apresentam valores dentro dos padrões de potabilidade determinados pela portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde (Tabela 5). Logo, as intensidades da luz espalhada pelas amostras apresentam poucos materiais sólidos em suspensão.

Na Figura 32, podemos observar um valor mais acentuado no ponto AA<sub>I</sub>, margens d'água do açude, por ser um local de passagem de pescadores a fonte desses sólidos em suspensão podem ser de origem natural, não representando risco como, partículas de rocha, areia, além de algas e outros minerais. No ponto AN<sub>II</sub> na caixa d'água da CAGEPA na cidade de Nova Floresta esse valor pode representar matéria em suspensão como lodo, já que a água fica armazenada antes de ser distribuída a população.

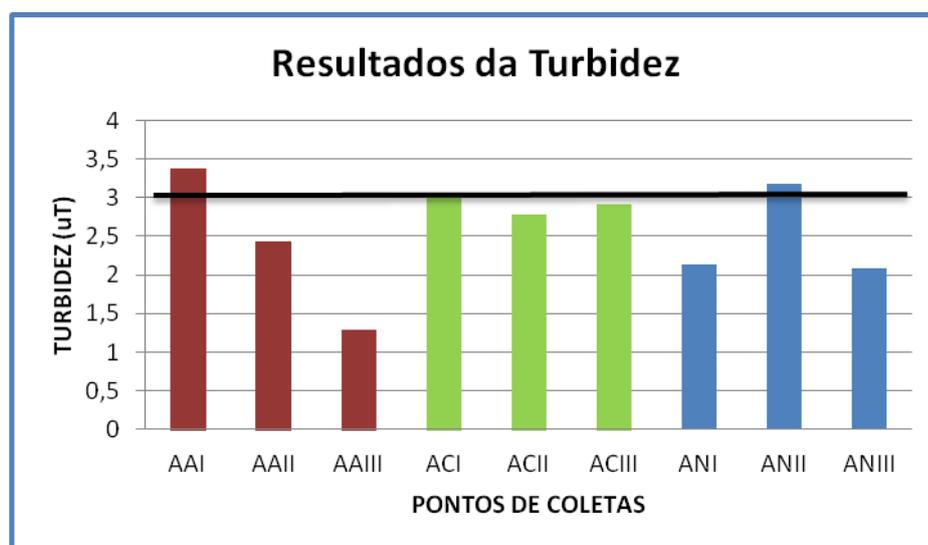
**Tabela 5** – Resultados das análises da turbidez

<b>PONTOS DE COLETAS</b>	<b>RESULTADOS (UT*)</b>	<b>VMP** 518/04 M.S.**</b>
AAI	3,38	<b>5,0 uT</b>
AAII	2,44	
AAIII	1,29	
ACI	3,02	
ACII	2,78	
ACIII	2,92	
ANI	2,14	
ANII	3,18	
ANIII	2,09	

\*uT = Unidade de Turbidez; \*\*VMP = Valor Máximo Permitido; \*\*\*Portaria do Ministério da Saúde.

**Fonte** – Dados da pesquisa.

**Figura 32** – Resultados das análises de Turbidez

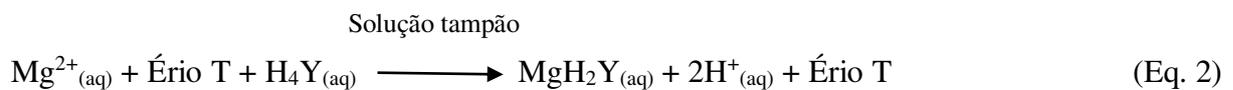


**Fonte** – Dados da pesquisa.

#### 5.4 Análise de Dureza

Titulações complexométricas são particularmente úteis para a determinação de íons metálicos em solução ( $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ). Para sinalizar o ponto final da titulação foi utilizado o

indicador metalocrômico negro de eriocromo T (Ério T) que muda de um ambiente vermelho (resultado das ligações entre o indicador e o metal), passando por uma faixa intermediária de violeta, a azul (coloração resultante do indicador na forma livre). Isso ocorre porque, com a adição de EDTA, as ligações do metal com o indicador são substituídas por ligações com o EDTA, conforme abaixo:



Para fins práticos (cálculos), a Tabela 6 mostra os valores de dureza calculados para cada ponto de coleta. Verificamos que os índices de dureza nas águas coletas excedem os limites estipulados pela portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde.

Os fatores fundamentais que influenciam a dureza da água são as características dos solos, aliadas a lixiviação do terreno carreando os sais para os corpos aquáticos e a evaporação da água, entre outros (ESTEVEZ, 1998).

Na dureza da água, os íons de cálcio e magnésio estão combinados com carbonato ou bicarbonato e podem estar combinados com os sulfatos e cloretos (MOLLE e CADIER, 1992).

Os valores estabelecidos para as amostras de água das cidades AC e AN se destacou com valores acima dos padrões estabelecidos chegando no ponto AN<sub>III</sub> a 764,6 mg/L, sendo considerada uma água dura (muito pesada). Em elevadas concentrações podem causar sabor desagradável e ter efeitos laxativos, reduzir a formação de espuma, implicando num maior consumo de sabão e pode causar incrustações nos encanamentos.

**Tabela 6** – Resultados das análises de dureza

<b>PONTOS DE COLETAS</b>	<b>VOLUMES DE EDTA (mL)</b>	<b>RESULTADOS (mg/L)</b>	<b>VMP* 518/04 M.S.**</b>
<b>AAI</b>	<b>66,6</b>	<b>666,5</b>	<b>500 mg/L</b>
<b>AAII</b>	<b>68,9</b>	<b>689,6</b>	
<b>AAIII</b>	<b>67,5</b>	<b>675,6</b>	
<b>ACI</b>	<b>74,4</b>	<b>744,6</b>	
<b>ACII</b>	<b>75</b>	<b>750,6</b>	
<b>ACIII</b>	<b>74,6</b>	<b>746,6</b>	
<b>ANI</b>	<b>76,2</b>	<b>762,6</b>	
<b>ANII</b>	<b>75,5</b>	<b>755,6</b>	
<b>ANIII</b>	<b>76,4</b>	<b>764,6</b>	

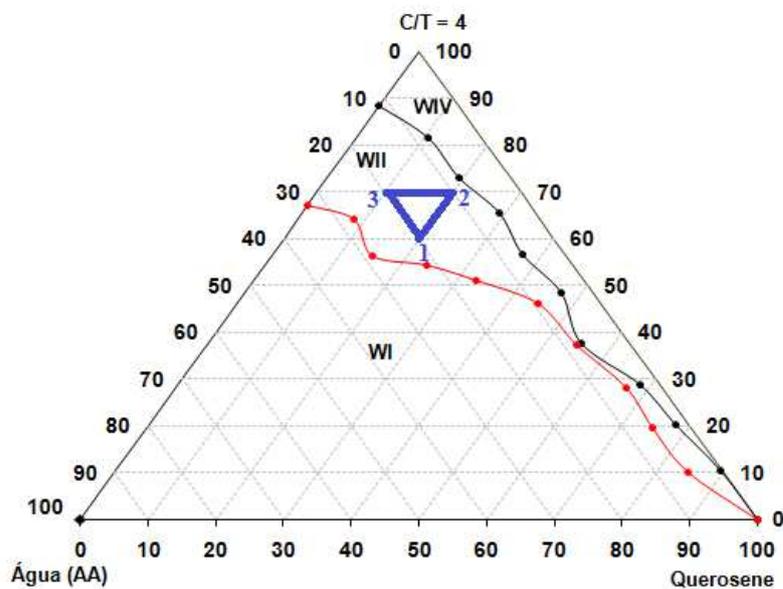
\*VMP = Valor Máximo Permitido; \*\*Portaria do Ministério da Saúde. **Fonte** – Dados da pesquisa.

## 5.5 Obtenção dos Diagramas e Escolha dos Pontos de Extração

### Diagrama com a fase aquosa AA

#### Sistema I

- Tensoativo: OCS
- Cotensoativo: álcool isopropílico
- Fase óleo: querosene
- Razão Cotensoativo/Tensoativo: 4
- Fase aquosa: Água do Açude (AA)

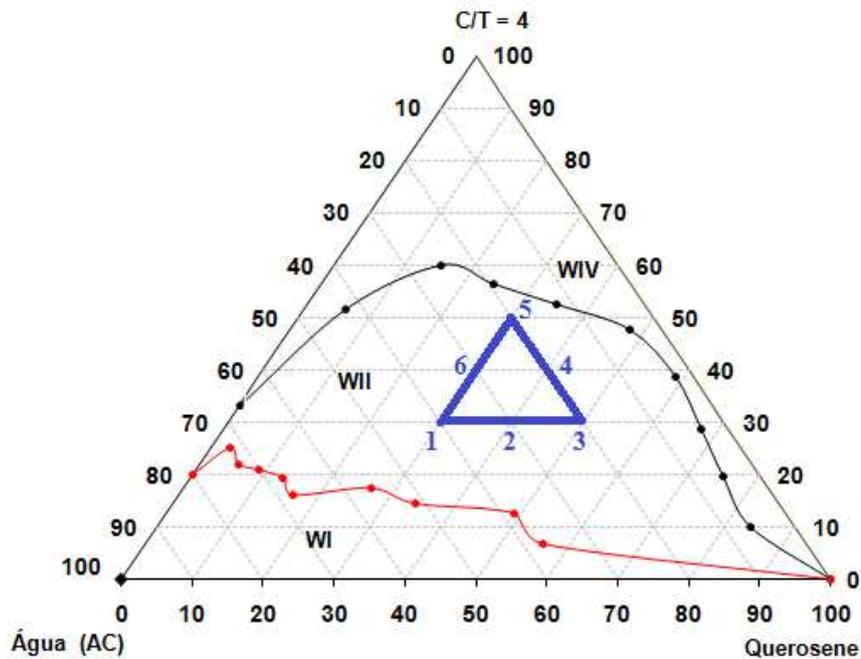


**Figura 33** – Diagrama microemulsionado para o sistema I, marcado em azul pelos pontos onde foram aplicadas as microemulsões. **Fonte** – Dados da pesquisa.

### Diagrama com a fase aquosa AC

#### Sistema II

- Tensoativo: OCS
- Cotensoativo: álcool isopropílico
- Fase óleo: querosene
- Razão Cotensoativo/Tensoativo: 4
- Fase aquosa: Água de Cuité (AC)



**Figura 34** – Diagrama microemulsionado para o sistema II, marcado em azul pelos pontos onde foram aplicadas as microemulsões. **Fonte** – Dados da pesquisa.

Como a água depois do tratamento das cidades de Cuité e Nova Floresta apresentam características semelhantes o diagrama feito com a água da cidade de Cuité (Figura 34) será utilizado nas amostras de água na cidade de Nova Floresta.

De acordo com as Figuras 33 e 34 os resultados apresentados nos diagramas de microemulsões foram bastante satisfatórios, com regiões bem definidas. As regiões de Winsor II serão propícias para a realização da extração. O motivo dessa escolha é por ser uma região que apresenta duas fases (Figura 35).



**Figura 35** - Foto do ponto de extração com duas fases na região de Winsor II

Fonte – Dados da pesquisa

Esse aumento na região de interesse deve-se a salinidade provocada pela utilização dos metais em fase aquosa nos dois sistemas em estudo. Para realização da extração foram escolhidos pontos na região de Winsor II, em destaque na cor azul nas Figuras 33 e 34. As Tabelas 7, 8 e 9 apresentam as quantidades em porcentagem de C/T, FO e FA dos seguintes constituintes nos pontos:

**Tabela 7** – Porcentagem dos constituintes do sistema microemulsionado para extração de cátions, valores dos volumes de EDTA utilizados na extração e porcentagem de extração no Sistema I.

<b>PONTOS</b>	<b>CONSTITUINTES %</b>			<b>VOLUMES DE EDTA (mL)</b>	<b>EXTRAÇÃO %</b>
	<b>C/T</b>	<b>FO</b>	<b>FA</b>		
<b>1</b>	<b>60</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>10,3</b>	<b>84,5</b>
<b>2</b>	<b>70</b>	<b>20</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>83,4</b>
<b>3</b>	<b>70</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>10,8</b>	<b>83,7</b>

Fonte – Dados da pesquisa

**Tabela 8** - Porcentagem dos constituintes do sistema microemulsionado para extração de cátions, valores dos volumes de EDTA utilizados na extração e porcentagem de extração no Sistema II com água dos pontos AC.

<b>PONTOS</b>	<b>CONSTITUENTES %</b>			<b>VOLUMES DE EDTA (mL)</b>	<b>EXTRAÇÃO %</b>
	<b>C/T</b>	<b>FO</b>	<b>FA</b>		
<b>1</b>	<b>30</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>5,1</b>	<b>93,1</b>
<b>2</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>30</b>	<b>6,2</b>	<b>91,6</b>
<b>3</b>	<b>30</b>	<b>50</b>	<b>20</b>	<b>5,6</b>	<b>92,4</b>
<b>4</b>	<b>40</b>	<b>40</b>	<b>20</b>	<b>5,4</b>	<b>92,7</b>
<b>5</b>	<b>50</b>	<b>30</b>	<b>20</b>	<b>6,3</b>	<b>91,5</b>
<b>6</b>	<b>40</b>	<b>30</b>	<b>30</b>	<b>6,5</b>	<b>91,2</b>

Fonte – Dados da pesquisa.

**Tabela 9** - Porcentagem dos constituintes do sistema microemulsionado para extração de cátions, valores dos volumes de EDTA utilizados na extração e porcentagem de extração no Sistema II com água dos pontos AN.

<b>PONTOS</b>	<b>CONSTITUENTES %</b>			<b>VOLUMES DE EDTA (mL)</b>	<b>EXTRAÇÃO %</b>
	<b>C/T</b>	<b>FO</b>	<b>FA</b>		
<b>1</b>	<b>30</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>6,4</b>	<b>91,6</b>
<b>2</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>30</b>	<b>6,9</b>	<b>90,9</b>
<b>3</b>	<b>30</b>	<b>50</b>	<b>20</b>	<b>6,5</b>	<b>91,4</b>
<b>4</b>	<b>40</b>	<b>40</b>	<b>20</b>	<b>6,8</b>	<b>91,0</b>
<b>5</b>	<b>50</b>	<b>30</b>	<b>20</b>	<b>6,1</b>	<b>91,9</b>
<b>6</b>	<b>40</b>	<b>30</b>	<b>30</b>	<b>6,5</b>	<b>91,4</b>

Fonte – Dados da pesquisa

## 5.6 Resultados de Extração para os Metais

Também nas tabelas 7, 8 e 9 apresentam os resultados dos percentuais de extração obtidos por volumetria de complexação para os dois sistemas envolvendo microemulsões nos três pontos de coleta de água (AA, AC e AN). De acordo com a literatura o OCS é um tensoativo bastante eficiente utilizado na extração de cátions 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 e II nos três pontos de coletas extraíram na faixa de 83,7 % a 93,1% dos cátions presentes na água diminuindo de forma favorável a dureza.

### 5.7 Reextração de Metais e Resultados da Reutilização da ME

Nas Tabelas 10, 11 e 12 mostra os resultados dos percentuais de reutilização da microemulsão pós reextração dos cátions com utilização do ácido. Os resultados obtidos são na faixa de 50% de extração de cátions nos dois sistemas para os três pontos de coleta de água. A análise foi obtida também por volumetria de complexação. Esses resultados mostram que os cátions recuperados no processo podem ser reutilizados aos mais diversos tipos de aplicações, e que a reutilização da microemulsão pode ser favorável, mesmo os percentuais sendo na faixa de 46,5% a 50,2%. Essa baixa na extração reutilizando a microemulsão se dar a acidez presente no sistema depois da extração dos cátions, uma vez que a volumetria de complexação é favorecida em um pH = 10.

**Tabela 10** – Resultados da Reutilização da microemulsão extração de cátions na Água do Açude no Sistema I

<b>PONTOS</b>	<b>VOLUMES DE EDTA UTILIZADOS (mL)</b>	<b>EXTRAÇÃO EM %</b>
<b>1</b>	<b>33,5</b>	<b>49,6</b>
<b>2</b>	<b>34,6</b>	<b>48</b>
<b>3</b>	<b>34,1</b>	<b>48,7</b>

Fonte – Dados da pesquisa

**Tabela 11** – Resultados da Reutilização da microemulsão extração de cátions na Água de Cuité no Sistema II

<b>PONTOS</b>	<b>VOLUMES DE EDTA UTILIZADOS (mL)</b>	<b>EXTRAÇÃO EM %</b>
<b>1</b>	<b>39,8</b>	<b>46,5</b>
<b>2</b>	<b>37,2</b>	<b>50</b>
<b>3</b>	<b>38,6</b>	<b>48,1</b>
<b>4</b>	<b>37,4</b>	<b>49,7</b>
<b>5</b>	<b>38,2</b>	<b>48,6</b>
<b>6</b>	<b>39,3</b>	<b>47,1</b>

Fonte – Dados da pesquisa

**Tabela 12** – Resultados da Reutilização da microemulsão extração de cátions na Água de Nova Floresta no Sistema II.

<b>PONTOS</b>	<b>VOLUMES DE EDTA UTILIZADOS (mL)</b>	<b>EXTRAÇÃO EM %</b>
<b>1</b>	<b>39,2</b>	<b>48,5</b>
<b>2</b>	<b>38,3</b>	<b>50,2</b>
<b>3</b>	<b>38,8</b>	<b>49</b>
<b>4</b>	<b>38,9</b>	<b>48,9</b>
<b>5</b>	<b>39,1</b>	<b>48,6</b>
<b>6</b>	<b>39,5</b>	<b>48,1</b>

Fonte – Dados da pesquisa

## 6. CONCLUSÕES

As amostras analisadas apresentaram conformidade com os padrões estabelecidos pela legislação do Ministério da Saúde, exceto para os de dureza que ultrapassam os 500 mg/L em termos de  $\text{CaCO}_3$  como valor máximo permitido.

Os resultados obtidos neste trabalho também nos permitiram estabelecer um conjunto de conclusões em relação à extração de cátions 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 e II. Até o processo de extração, reextração e reutilização.

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 de 93,1% e reutilização de 50% de cátions.

A volumetria de complexação nos permitiu identificar a quantidade de cátions na água de forma prática e a baixo custo.

## 7. REFERÊNCIAS

ASSIS, E. G.. **A Salinidade das Águas Superficiais e sua Interferência nas condições sócio-econômicas na Sub-bacia do Rio Caraiibeiras - Curimataú Paraibano.** Universidade Federal da Paraíba, Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente, João Pessoa, 2002.

ATWOOD, D.; FLORENCE, A. T.. **Surfactants Systems.** 1ª.edição, London: Chapman and Hall, 1983.

BARROS NETO, E.L. **Extração de cobre utilizando microemulsões: otimização e modelagem,** Natal. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 1996.

BELMINO, F. B. B.. **Caracterização do Processo de Implantação do Projeto de Cultivo de Tilápia oreochromis niloticus (linhagem chitralada), em tanques- rede no açude Boqueirão do Cais, Cuité – PB.** (Trabalho de Conclusão de Curso de Licenciatura em Biologia) – Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, 2010.

BHARGAVA, H.N.; NARURKAR, A.; LIEB, L.M. Using microemulsions for drug delivery. **Pharmaceutical Technology**, v.11, n.3, p.46- 54, 1987.

BRANCO, S. M. **Água: origem, uso e preservação.** São Paulo: Moderna, 1993. 69 p. (Coleção Polêmica).

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA (2005). Resolução nº 357 - 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

BRASIL, Fundação Nacional de Saúde. **Manual Prático de Análise de Água**. Brasília: Funasa, 2006.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.914/2011, de outubro de 2012**. Dispõe sobre e padrões de potabilidade de água para consumo humano. Brasília, 2012.

BRAGA, B.et al. **Introdução à engenharia ambiental**. 2 ed. São Paulo: Prentice Hall, 2003. 305p.

BROWN, T. L.; LEMAY, H. E. J.; BURSTEN, B. E.. **Química: a ciência central**. São Paulo: Person Prentice Hall, 2005.

CASTRO, 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.

CAVALCANTI, B. F.; AGOSTINHO, L. C. L.; NASCIMENTO, L. **Determination of Alkalinity and dissociation constants of high salinity waters: use of F5BC titration function**. Disponível em <http://www.scielo.br/pdf/eq/v35n2/v35n2a09.pdf>, acessado em 25/05/2012.

CEBALLOS, B.S. O; ARAÚJO, A. M.; KONING, A. **Indicadores microbiológicos na avaliação de poluição orgânica em um lago antrópico**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENG. SANITÁRIA E AMBIENTAL, 16, Goiânia, 1991. Anais... Goiânia, 1991, v.2, n.2, p.35-47.

CPRM - Serviço Geológico do Brasil Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea. Diagnóstico do município de Cuité, estado da Paraíba/ Organizado [por] João de Castro Mascarenhas, Breno Augusto Beltrão, Luiz Carlos de Souza Junior, Franklin de Moraes, Vanildo Almeida Mendes, Jorge Luiz Fortunato de Miranda. Recife: CPRM/PRODEEM, 2005.

CPRM - Serviço Geológico do Brasil Projeto cadastro de fontes de abastecimento por água subterrânea. Diagnóstico do município de Nova Floresta, estado da Paraíba/ Organizado [por] João de Castro Mascarenhas, Breno Augusto Beltrão, Luiz Carlos de Souza Junior, Franklin de Moraes, Vanildo Almeida Mendes, Jorge Luiz Fortunato de Miranda. Recife: CPRM/PRODEEM, 2005.

DALTIN, Decio. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**, São Paulo – SP: Blucher, 2011.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. Rio de Janeiro. Interciência/FINEP; 1998. 575 p.

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.

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.

FRIBERG, S.E.; BOTHOREL, P. **Microemulsions: structure and dynamics**. Boca Raton: CRC Press, 1988.

GOMES, A. S.; CLAVICO, E.. **Propriedades Físico-Químicas da Água**. Universidade Federal Fluminense, Departamento de Biologia Marinha, Rio de Janeiro – RJ, 2005.

KHAN, A. Phase science of surfactants. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v.1, p.614-623, 1996.

LAWRENCE, M.J.; REES, G.D. Microemulsion-based media as novel drug delivery systems. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v.45, n.1, p.89-121, 2000.

LEITE, R. H. L.. **Extração de Cromo de Efluentes de Curtumes Utilizando Microemulsões**, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DEQ-PPGEQ, 1995.

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.

LIMA, W. L. N.. **Novos Sistemas Microemulsionados Aplicados na Recuperação de Óleos Usados**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Departamento de Engenharia Química. Bacharel em Engenharia Química, Natal - RN, 2004.

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.

MACEDO, JAB. **Águas & Águas, Métodos Laboratoriais**. 2º ed., Belo Horizonte – BH, Ortofarma, 2011.

MENDONÇA, C. R. B.. **Desenvolvimento de metodologias para análise direta de óleos vegetais empregando microemulsões de água em óleos e meios não aquosos**. Tese de doutorado, UFRGS. Porto alegre, 2005.

MOLLE, F; CADIER, E. **Manual do Pequeno Açude: construir, conservar e aproveitar pequenos açudes**, Recife, SUDENE/ORTON/TAP; 1992.

MOULIK, S. P.; PAUL, B. K..**Structure Dynamics and Transport Properties of Microemulsions**. Advances in Colloid and Interface Science, p. 78, 99-195, 1998.

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.

OLIVEIRA, A.G.; SCARPA, 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, n.1, p.131-138, 2004.

OLIVEIRA, I. A. (UFERSA); OLIVEIRA NETO, J. T. (UFERSA); LEITE, R. H. L. (UFERSA); LUCENA NETO, M. H. (UFCEG); SOUSA, J. A. (SEDIS/UFRN). **Remoção de Cálcio Utilizando Microemulsões a base de querosene, butanol e carboxilatos de óleo de coco**. 50º Congresso Brasileiro de Química - CBQ, Cuiabá- MT, 2010.

PAUL, B.K.; MOULIK, S.P. Uses and applications of microemulsions. **Current science**, v.80, n.8, p.990-1001, 2001.

PONTES, Carlos Antonio Alves. SCHRAMM, Fermin Roland. **Bioética da proteção e papel do Estado: problemas morais no acesso desigual à água potável**. Cadernos de Saúde Pública. Rio de Janeiro, 2004, v. 20, n. 5, p. 1319-1327.

RAMOS, A. C.. **Extração de Tungstênio Utilizando Microemulsões**, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DEQ-PPGEQ, Natal, 1996.

RICO, I. . **Les Microemulsions: Definition et Application Pratique**. J. Chem. Phys., Vol. 80, 150-370p, 1983.

ROBB, I. D. **Microemulsions**. 1ª edição, New York: Plenum Press, 1982.

ROSANO, H. L.; CAVALLO, J. L.; LYONS, G. B.. **Mechanism of formation of six microemulsion systems**, In: ROSANO, H. L.; CLAUSE, M. L.. Microemulsion systems, New York: Marcel Dekker; Inc., 1987.

SHULMAN, J. H.; ROBERTS, T. S. Trans. Faraday Soc., nº 42B, p. 165, 1976. In: Roob. I. D. Microemulsions. New York: Pelenun Press, 1982.

SCHULMAN, J.H.; STOECKENIUS, W.; PRINCE, L.M. Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy. **The Journal of Physical Chemistry**, v.63, n.10, p.1677-1680, 1959.

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.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8º ed. São Paulo - SP: Cengage Learning, 2008.

SZYMANOWSKI, J.. **Kinetics of Extration in Typical and Micellar Systems**, ISEC, 1996.

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

WINSOR, P.A. Hydrotrophy, solubilization, and related emulsification processes. VIII. Effect of constitution on amphiphilic properties. **Transactions of the Faraday Society**, v.44, p.463-471, 1948.