

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

**UTILIZAÇÃO DE MICROEMULSÕES PARA A IMPREGNAÇÃO DOS METAIS  
 $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  EM SUPERFÍCIES MESOPOROSAS (MCM-41)**

CUITÉ – PB  
JUNHO / 2011

LAYS LILIANE DA SILVA ARAÚJO

**UTILIZAÇÃO DE MICROEMULSÕES PARA A IMPREGNAÇÃO DE METAIS  
Ni<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> EM SUPERFÍCIES MESOPOROSAS (MCM-41)**

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  
JUNHO / 2011



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

A663u Araújo, Lays Liliane da Silva.

Utilização de microemulsões para a impregnação dos metais  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em superfícies mesoporosas (MCM – 41). / Lays Liliane da Silva Araújo – Cuité: CES, 2011.

61 fl.

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

Orientador: Prof. Dr. Marciano Henrique de Lucena Neto.

1. Metais. 2. Sistemas microemulsionados. 3. MCM - 41. I.  
Título.

CDU 669.018

LAYS LILIANE DA SILVA ARAÚJO

**UTILIZAÇÃO DE MICROEMULSÕES PARA A IMPREGNAÇÃO DE METAIS  
Ni<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> EM SUPERFÍCIES MESOPOROSAS (MCM-41)**

Monografia apresentada ao Curso de Química, para obtenção do grau de licenciatura plena  
em Química.

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

BANCA EXAMINADORA

Marciano Henrique de L. Neto

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

Joana Barros

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Joana Maria de Farias Barros

Jacqueline do Carmo Barreto

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Jacqueline do Carmo Barreto

*Dedico este trabalho a Deus que sempre me deu força e coragem  
para caminhar e aos meus pais Damião Ivo e Gilda Lilian.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, minha fortaleza, por sua infinita misericórdia e iluminação, e por me mostrar a importância da perseverança nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais Damião Ivo de Araújo e Gilda Lilian da Silva Araújo que sem eles não conseguiria chegar até aqui, por todo o amor, carinho e compreensão.

À minha irmã Taíse e a todos os meus familiares que acreditaram sempre em mim, especialmente ao meu tio Janiedson e sua esposa Adenilda.

Aos meus amigos, pelos contratempos passados juntos em busca de um ideal comum, especialmente, Ádila e Emília, com quem dividi esta jornada. Toda a minha gratidão!

Aos meus professores, pela paciência, colaboração e incentivo. Se hoje enxergo longe, é porque fui colocado em ombros de gigantes!

Ao professor Marciano Henrique, pela sua orientação, amizade e as diversas oportunidades de crescimento profissional e individual que me proporcionou.

À professora Joana pela ajuda nas análises.

À Jadson e Lázaro que muito me ajudaram nas atividades experimentais pertinentes a este trabalho.

À UFCG, e especificamente ao CES.

Enfim, sou grata a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para realização deste trabalho.

*“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”*

*José de Alencar.*

## RESUMO

A MCM-41 é classificada como uma peneira molecular mesoporosa, que possui condições favoráveis à aplicação na indústria petroquímica, devido ao tamanho dos poros e área superficial. Porém o grande problema desse material é a falta de acidez necessária para ser utilizada como catalisador. Para que isso ocorra faz-se necessário a impregnação de metais para atingir uma acidez desejável. Estudos com esse material vêm sendo desenvolvido nas mais diversas áreas. Para o desenvolvimento deste trabalho foi utilizado como agentes capturadores de metais os sistemas microemulsionados, que aparecem como excelente alternativa, por reduzir a tensão superficial entre líquido-líquido, sólido-líquido e líquido-gás. O estudo foi desenvolvido em etapas, que foram desde a obtenção de tensoativos, desenvolvimento de sistemas microemulsionados, extração de metais por microemulsão até a impregnação na MCM-41. O processo de impregnação nas superfícies mesoporosas da MCM-41 foi caracterizado por EDX (Energia dispersiva de raios X).

Palavras Chaves: Metais, sistemas microemulsionados, MCM-41.



## ABSTRACT

MCM-41 is classified as a mesoporous molecular sieve, which has favorable conditions for the application in petrochemical industry, due to pore size and surface area. But the big problem of this material is the lack of acidity needed to be used as catalyst. For this to occur it is necessary to the impregnation of metals to achieve a desirable acidity. Studies with this material have been developed in several areas. To the develop this work was used as agents capturing of metals the microemulsion systems, appearing as an excellent alternative for reducing the surface tension between liquid-liquid, solid-liquid and liquid-gas. The study was conducted in stages that were provided obtaining from the surfactant, the development of microemulsion systems, metal extraction by microemulsion until impregnation on MCM-41. The impregnation process in mesoporous surfaces MCM-41 was characterized by technique EDX (Energy dispersive X-ray).

**Keywords:** Metals, microemulsion systems, MCM-41.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Molécula de tensoativo.....	18
Figura 2: Estrutura de uma microgotícula direta de uma microemulsão (Lucena Neto, 2005). .....	19
Figura 3: Estrutura de uma microgotícula inversa de uma microemulsão (Lucena Neto,2005).....	19
Figura 4: Representação esquemática de um sistema bicontínuo (Lucena Neto, 2005).....	20
Figura 5: Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados. ....	20
Figura 6: Representação de um diagrama ternário. ....	22
Figura 7: Representação de um diagrama quaternário.....	22
Figura 8: Diagramas pseudoternários com relação água/tensoativo constante. ....	22
Figura 9: Representação as diferentes zonas de um diagrama pseudoternário, com quatro constituintes (Lucena Neto, 2005).....	23
Figura 10: Pedra-pomes, uma rocha vulcânica porosa que é leve e cheia de cavidades devido à expansão de gases que foram libertados da solução na lava enquanto solidificava (Novais, 1999). ....	27
Figura 11: Estrutura de alguns zeólitos. a) estrutura da faujasita natural; b) estrutura sintética e c) estrutura da sodalita (Caderno Temático – Química Nova na Escola).....	28
Figura 12: Representação esquemática das estruturas, (A) MCM-41, (B) MCM-48 e (C) MCM-50 (Schwanke, et. al., 2010).....	29
Figura 13: Micrografia eletrônica de transmissão do Material MCM-41 apresentando arranjo hexagonal com poros medindo 4nm (Ciesla, 1999).....	30
Figura 14: Representação esquemática de um mecanismo LCT – Caminho-1 (Sousa, 2006). ....	32
Figura 15: Representação esquemática do caminho 2 (Sousa, 2006).....	33
Figura 16: Representação esquemática das estruturas de agregação. A) micelas esféricas e B) micelas cilíndricas em um arranjo hexagonal (Loh, 2002). ....	33
Figura 17: Formação do agregado micelar (Maniasso, 2001).....	34
Figura 18: Representação esquemática de uma reação de saponificação. ....	38
Figura 19: Método de determinação das regiões de microemulsão.....	41
Figura 20: Representação da composição do ponto P para o sistema FeCl <sub>3</sub> 1,5 g/L.....	44



Figura 21: Representação da composição do ponto P para o sistema NiCl <sub>2</sub> 1,5 g/L.....	45
Figura 22: Representação do processo de extração. ....	46
Figura 23: Diagrama esquemático do sistema utilizado para a calcinação das amostras. Onde: 1 e 2 - cilindros de N <sub>2</sub> e ar sintético respectivamente, 3 - válvula de seleção de gases, 4 - adsorvente para retenção de umidade, 5 - válvula de ajuste de vazão, 6 - forno e 7 - amostra. ....	47
Figura 24: Influência da fase aquosa nas regiões de Winsor, variando a concentração das soluções de NiCl <sub>2</sub> em 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 g/L. ....	52
Figura 25: Influência da fase aquosa nas regiões de Winsor variando a concentração das soluções de FeCl <sub>3</sub> em 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 g/L. ....	53
Figura 26: Região de Winsor II, microemulsão (acima) e fase aquosa (abaixo), a qual a microemulsão rica em Fe <sup>3+</sup> foi depositada na MCM-41. ....	54

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Classificação dos poros segundo a IUPAC. ....	27
TABELA 2: Classificação quanto à razão tensoativo/sílica. ....	36
TABELA 3: Constituição do sistema microemulsionado para extração (Fa= NiCl <sub>2</sub> ). ....	45
TABELA 5: Valores dos I.S. e I.I. para os tensoativos derivados do óleo de soja ....	49
TABELA 6: Técnicas utilizadas para caracterização do cotensoativo. ....	50

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Principais fatores que afetam a síntese a dos materiais mesoporosos do tipo M41S.....	35
---	----



## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

% - Porcentagem

Å – Ångström: Unidade de comprimento que se relaciona com o metro  $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ .

A/O – Microemulsão do tipo água em óleo

C – Cotensoativo

C/T – Razão cotensoativo/tensoativo

CMC – Concentração micelar crítica

CTMABr – Brometo cetiltrimetilamônio

EDX – Energia dispersiva de espectroscopia de raios-x

Fa – Fase aquosa

FeCl<sub>3</sub> – Cloreto de ferro III ou cloreto férrico

Fo – Fase óleo

g – Gramas

HCl – Ácido clorídrico

I.I. – Índice de Iodo

I.S. – Índice de saponificação

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

LCT – Modelo de cristal líquido

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

MCM – Peneira molecular mesoporosa

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

mL – Mililitros

N<sub>2</sub> – Gás nitrogênio

NiCl<sub>2</sub> – Cloreto de níquel

Nm – Nanômetro

O/A – Microemulsão do tipo óleo em água

O<sub>2</sub> – Gás oxigênio

°C – Graus Celsius

OSS – Óleo de soja saponificado

pH – Potencial de hidrogeniônico



T – Tensoativo

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

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

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

Winsor IV – Microemulsão em equilíbrio

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução .....</b>	<b>16</b>
<b>2. Referencial Teórico .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1. Tensoativos.....</b>	<b>17</b>
<b>2.2. Microemulsões .....</b>	<b>18</b>
<b>2.2.1. Estrutura das microemulsões.....</b>	<b>18</b>
<b>2.2.2. Classificação de Winsor .....</b>	<b>20</b>
<b>2.2.3. Diagramas de fases .....</b>	<b>21</b>
<b>2.2.4. Inversão das fases .....</b>	<b>23</b>
<b>2.2.5. Fatores que influenciam o comportamento das microemulsões .....</b>	<b>24</b>
<b>1) Influência do tensoativo.....</b>	<b>24</b>
<b>2) Influência do cotensoativo .....</b>	<b>24</b>
<b>3) Influência da fase óleo .....</b>	<b>24</b>
<b>4) Influência da razão cotensoativo/tensoativo .....</b>	<b>25</b>
<b>5) Influência da salinidade.....</b>	<b>25</b>
<b>6) Influência da temperatura.....</b>	<b>25</b>
<b>2.2.6. Aplicações das microemulsões .....</b>	<b>25</b>
<b>2.3. Materiais Porosos .....</b>	<b>26</b>
<b>2.4. Materiais Mesoporosos .....</b>	<b>28</b>
<b>2.4.1. Caracterização.....</b>	<b>30</b>
<b>2.4.2. Mecanismos de formação .....</b>	<b>31</b>
<b>2.4.3. Fatores que influenciam a síntese dos materiais mesoporosos .....</b>	<b>35</b>
<b>2.4.4. Aplicações .....</b>	<b>36</b>
<b>3. Metodologia Experimental.....</b>	<b>38</b>
<b>3.1. Obtenção dos Tensoativos .....</b>	<b>38</b>
<b>3.2. Caracterização dos tensoativos .....</b>	<b>38</b>
<b>3.3. Determinação dos sistemas de microemulsionados .....</b>	<b>40</b>
<b>3.4. Extração de metais por microemulsão.....</b>	<b>44</b>
<b>3.5. Síntese da peneira molecular MCM-41.....</b>	<b>46</b>
<b>3.6. Calcinação dos catalisadores .....</b>	<b>47</b>
<b>3.7. Deposição do metal por microemulsão sobre a superfície do catalisador.....</b>	<b>47</b>

3.8. Caracterização da MCM-41 pós-impregnação EDX.....	48
4. Resultados e Discussão .....	49
4.1. Caracterização dos Constituintes Presentes nos Sistemas Microemulsionados. .....	49
4.1.1. Obtenção e Caracterização do Tensoativo .....	49
4.1.1.2. Resultados dos índices oleoquímicos.....	49
4.1.2. Caracterização do Cotensoativo .....	50
4.1.3. Fase óleo.....	50
4.1.4. Fase aquosa.....	50
4.2. Determinação das regiões de Winsor .....	51
4.3. Escolha dos pontos de extração e deposição do metal por microemulsão sobre a superfície do catalisador.....	54
4.4. Caracterização da MCM-41 pós-impregnação por EDX.....	54
5. Conclusões .....	56
6. Referências .....	57



## 1. Introdução

O conceito de peneira molecular foi criado em 1932, (Flanigen, 1991) com o objetivo de definir sólidos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada dentro dos canais. Esses materiais são classificados de acordo com o tamanho de seus poros e podem ser divididos em três classes: microporosos (<2 nm), mesoporosos (2-50 nm) e macroporosos (>50 nm). As zeólitas são classificadas como microporosas com excelentes propriedades catalíticas, seja para o refino de óleo, petroquímica ou síntese orgânica. Entretanto, pelo tamanho de seus poros elas apresentam algumas limitações.

Em 1992 foi criado a MCM-41 (Mobil Composition of Mater), (Beck, *et. al.*, 1992), peneira molecular mesoporosa, que possui um sistema de poros ordenados de tamanho ajustável entre 15 e 100 Å e área superficial muito alta ( $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). A descoberta dessa peneira molecular gerou muita expectativa com relação a suas aplicações na indústria petroquímica, principalmente no processamento de resíduos pesados.

O grande problema dessa peneira é que ela não possui acidez suficiente para atuar como catalisador, mas em função de sua grande área superficial e do tamanho de seus poros ela pode ser utilizada como excelente material catalítico, sendo necessário apenas conferir ao material uma acidez de Brønsted, Lewis ou propriedades redox. Para que isso ocorra podemos utilizar íons metálicos, como o titânio, platina, ferro, cobalto, boro, vanádio e nióbio, impregnado na estrutura da MCM-41. Estudos atuais mostram a viabilidade desse processo.

Os sistemas microemulsionados surgem como excelente alternativa na impregnação de metais em superfícies mesoporosas para a MCM-41. Por apresentar a capacidade de reduzir a tensão superficial e interfacial entre líquido-líquido, sólido-líquido, líquido-gás. E serem bastante utilizados como agentes extratantes, seja por interação eletrostática ou como agente de complexação.

Para o desenvolvimento desse trabalho fez-se necessário o estudo prévio dos diagramas de microemulsões. Diagramas esses, que permitem a escolha de um sistema de extração, para capturar o metal de uma fase aquosa a uma fase orgânica. Onde a fase orgânica foi depositada sobre a superfície porosa da MCM-41.

## 2. Referencial Teórico

### 2.1. Tensoativos

Tensoativos são moléculas anfifílicas capazes de modificar as propriedades físico-químicas da superfície ou interface dos sistemas dos quais participam. Por serem compostos anfifílicos, apresentam uma porção hidrofílica ou polar e outra porção hidrofóbica ou apolar como mostra a Figura 1. Como resultado dessa estrutura dual os compostos anfifílicos são responsáveis pela adsorção de moléculas nas interfaces, líquido-líquido, líquido-gás, sólido-gás ou sólido-líquido. Principalmente nos sistemas líquido-líquido o efeito da adsorção de tensoativo é reduzir a tensão interfacial e aumentar a área de contato entre as fases (Gurgel, 2004).

Dependendo da carga existente na cabeça polar os tensoativos podem ser classificados em:

- *Tensoativos Aniônicos*: os tensoativos aniônicos possuem como grupo hidrófilo um radical com carga negativa. Dentre os tensoativos aniônicos encontramos os sabões e os compostos sulfonados e sulfatados (Castro Dantas, Dantas Neto, Moura, 2001).
- *Tensoativos Catiônicos*: são tensoativos que quando em solução aquosa se ionizam produzindo uma carga positiva. Um dos exemplos mais comuns são os quaternários de amônio.
- *Tensoativos Não-Iônicos*: são tensoativos que quando em solução aquosa não formam íons, a solubilização é promovida devido à presença de grupos funcionais de grande afinidade por água em sua estrutura, tal como uma cadeia de grupos de óxidos de etileno. Um dos exemplos mais comuns são as espécies polietoxiladas, os ésteres de carboidratos, as amidas de alcoóis graxos e os óxidos de amidas graxas.
- *Tensoativos Anfóteros*: são tensoativos que quando em solução aquosa apresentam cargas positivas e negativas, dependendo do pH da solução. Em pH ácidos atuam como tensoativos catiônicos, enquanto em pH alcalino atuam como tensoativos aniônicos. Um dos exemplos mais comuns são as betaínas e os fosfolipídios.

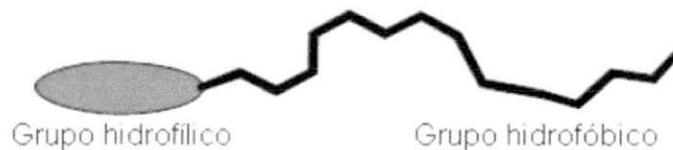


Figura 1: Molécula de tensoativo.

## 2.2. Microemulsões

Segundo Roob (1982) microemulsões são sistemas dispersos termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidos, monofásicos, formados a partir de uma aparente solubilização espontânea de dois líquidos imiscíveis na presença de tensoativo.

O termo microemulsão foi introduzido para descrever os sistemas identificados por Hoar e Schulman (1943). Misturando-se adequadamente água, um hidrocarboneto hidrofóbico (base óleo) e componentes anfifílicos apropriados, fluidos macroscopicamente homogêneos podem ser formados sem que seja necessário adicionar qualquer trabalho (Schulman e Roberts, 1982). Estes meios são líquidos multicomponentes que possuem grande estabilidade, baixa viscosidade e geralmente são transparentes e isotópicos (Clause, et. al., 1987; Scriven, 1982; Prince, 1977).

Atwood e Florence (1983) comentam que as microemulsões 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.

### 2.2.1. Estrutura das microemulsões

As microemulsões permitem uma grande diversidade estrutural, em função da sua composição. Schulman e Roberts (1982) propuseram um modelo estrutural que se mostra adequado as formações contínuas em óleo ou água. Segundo este modelo, as microemulsões se apresentam como microgotículas dispersas, dinâmicas com diâmetro variando entre 10 e 200 nm. Semelhantemente às emulsões, as microemulsões podem ser: microemulsões do tipo óleo em água (O/A), onde as microgotículas são ditas do tipo

diretas como mostra a (Figura 2) e do tipo água em óleo (A/O) onde as microgotículas são ditas inversas (Figura 3). 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.

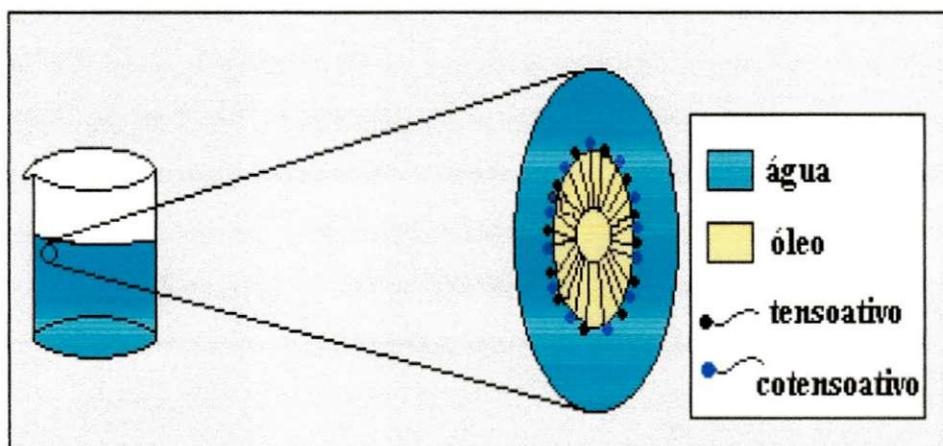


Figura 2: Estrutura de uma microgotícula direta de uma microemulsão (Lucena Neto, 2005).

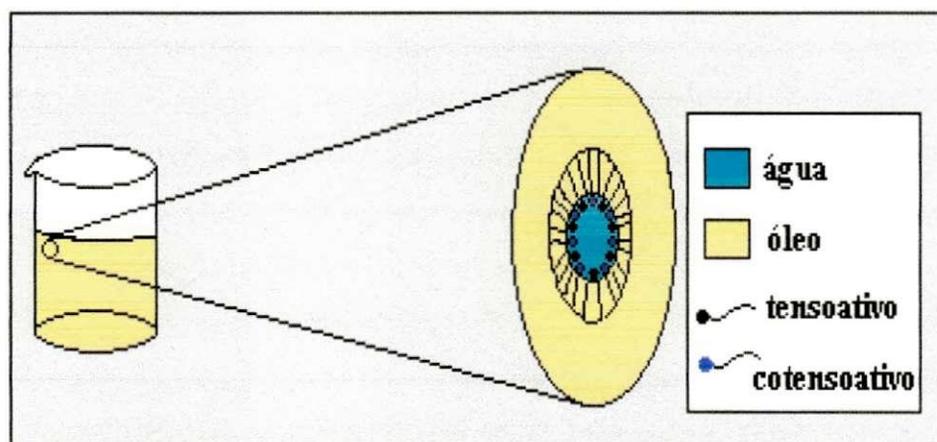


Figura 3: Estrutura de uma microgotícula inversa de uma microemulsão (Lucena Neto, 2005).

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

As formas bicontínuas são constituídas por camadas de óleo e água intercaladas (Figura 4). A função do tensoativo é separar as partes contínuas em óleo e água a fim de obter um meio termodinamicamente estável.

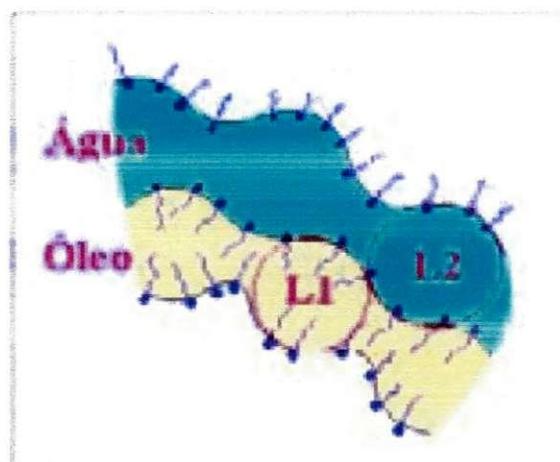


Figura 4: Representação esquemática de um sistema bicontínuo (Lucena Neto, 2005).

### 2.2.2. Classificação de Winsor

As microemulsões podem existir em equilíbrio com outras fases, aquosas ou orgânicas, formando sistemas multifásicos. Em 1950, Winsor propôs uma classificação baseada na natureza das fases envolvidas. A Figura 5 mostra os quatro tipos de sistemas.

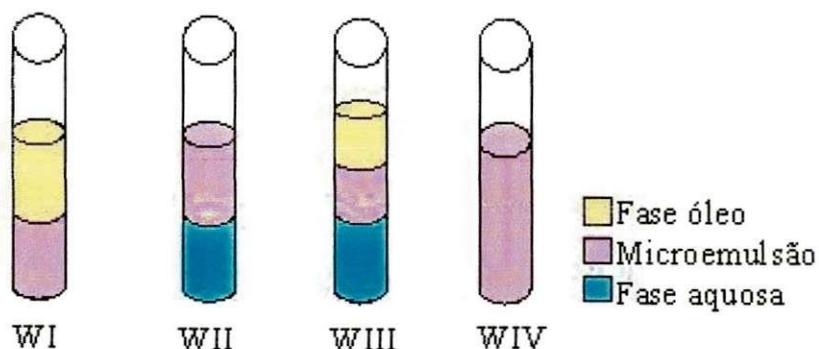


Figura 5: Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados.

- Winsor I → quando a fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase orgânica em excesso.
- Winsor II → quando a fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso.
- Winsor III – se caracteriza por ser um sistema trifásico, onde a microemulsão está em equilíbrio com as fases aquosa e orgânica ao mesmo tempo.
- Winsor IV – constitui um sistema monofásico em escala macroscópica.

### 2.2.3. Diagramas de fases

Os sistemas microemulsionados formados por três ou mais constituintes podem ser representados em três diagramas 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.

- *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.
- *Sistemas quaternários* → descrevem sistemas onde cada vértice do tetraedro corresponde a um dos quatro constituintes de uma microemulsão: água ou solução salina, óleo, tensoativo e cotensoativo. Esta representação é pouco prática, pois estes diagramas são 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.
- *Sistemas pseudoternários* → nos diagramas pseudoternários dois constituintes são agrupados e supõe-se que formam pseudoconstituintes puros. Normalmente utiliza-se dois tipos de relações constantes: relação água/tensoativo ou a relação cotensoativo/tensoativo sejam constantes. Este sistema é caracteristicamente 2D, já que há ocorrência de agrupamentos (água/tensoativo ou cotensoativo/tensoativo).

Ricco (1983) comenta que a primeira relação é utilizada em estudos de difusão de luz e a segunda no estudo do comportamento de fases da microemulsão.



Figura 6: Representação de um diagrama ternário.

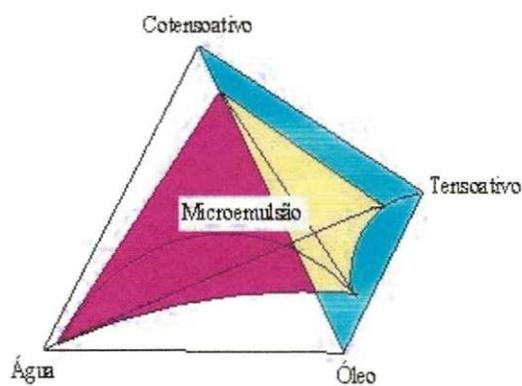


Figura 7: Representação de um diagrama quaternário.

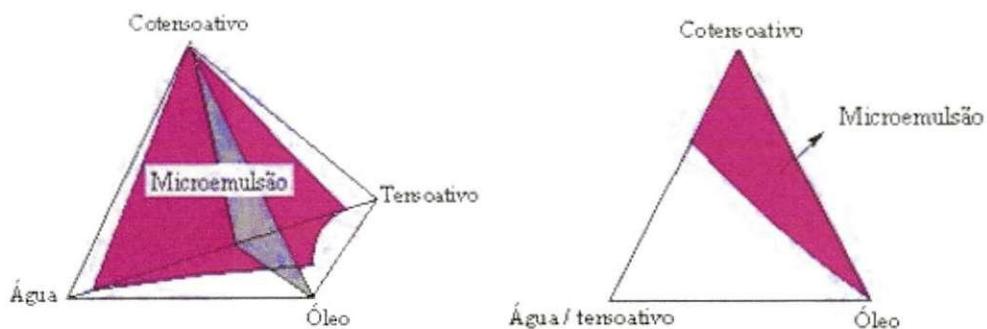


Figura 8: Diagramas pseudoternários com relação água/tensoaivo constante.

No interior do domínio monofásico de um diagrama pseudoternário, pode-se delimitar várias zonas microemulsionadas. A Figura 9 representa as diferentes zonas.

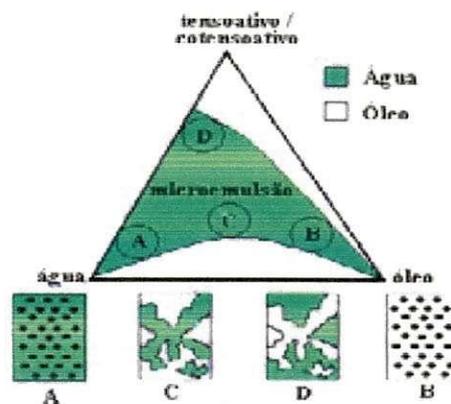


Figura 9: Representação as diferentes zonas de um diagrama pseudoternário, com quatro constituintes (Lucena Neto, 2005).

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

#### 2.2.4. 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, 1998).

Vários exemplos demonstram o efeito da salinidade sobre os diagramas de fases e a estrutura das microemulsões. Guéring e Lindmam (1985), mostraram que o aumento da salinidade de um sistema constituído de água, sal, cotensoativo, tensoativo e óleo determina uma mudança no comportamento de fases na sequência Winsor I → Winsor III → Winsor II.

## **2.2.5. Fatores que influenciam o comportamento das microemulsões**

### **1) Influência do tensoativo**

Segundo Prince (1977) a escolha do tensoativo adequado a um sistema microemulsionado pode ser feita através das características de hidrofiliicidade deste tensoativo. Quando se deseja uma microemulsão A/O, deve-se utilizar um tensoativo mais hidrofóbico, e, nos casos das microemulsões O/A, deve-se usar um tensoativo mais hidrofílico.

### **2) Influência do cotensoativo**

O cotensoativo é uma molécula não-iônica. Na maior parte dos sistemas utiliza-se um álcool, porém pode-se utilizar uma amina ou um ácido carboxílico com a mesma finalidade. O cotensoativo deve ser solúvel no óleo, muito pouco solúvel na água e dissolver apenas pequenas quantidades de tensoativo.

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

### **3) 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.

#### **4) Influência da razão cotensoativo/tensoativo**

A razão cotensoativo/tensoativo é um fator fundamental para o aumento da solubilização do sistema. Segundo Escudero (1987) o domínio de existência das microemulsões aumenta com a razão cotensoativo/tensoativo.

#### **5) Influência da salinidade**

A salinidade em sistemas microemulsionados pode ser afetada pela afinidade do tensoativo, pelo óleo ou pela água. O aumento da salinidade faz com que as forças Coulombianas entre as cabeças polares dos tensoativos iônicos reduzam a afinidade destas pela água, ao mesmo tempo em que a afinidade pelo óleo aumenta.

#### **6) Influência da temperatura**

A elevação da temperatura aumenta o volume da fase óleo, ao mesmo tempo em que diminui o volume da fase água. Este comportamento pode ser explicado levando-se em consideração que o aumento da temperatura aumenta a hidrofília do tensoativo levando a solubilizar cada vez mais a água e menos o óleo. A transição provocada pelo aumento da temperatura é do tipo  $WII \rightarrow WIII \rightarrow WI$  ou  $WIV \rightarrow WI$  (Escudero, 1987).

### **2.2.6. Aplicações das microemulsões**

As aplicações tecnológicas das microemulsões podem ser agrupadas distintamente através da sua propriedade principal no processo, ou seja, solubilizar dois líquidos de polaridades diferentes, pela sua capacidade de reduzir a tensão interfacial ou pela grande área interfacial gerada entre a fase contínua e a fase dispersa, acelerando reações químicas e a transferência de massa.

Neste contexto destacam 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 (Moulik e Paul, 1998).

Moulik e Paul (1998) relatam que, apesar de já se ter estudado bastante o equilíbrio de extração e as possibilidades de separação, o mecanismo detalhado de solubilização em um sistema líquido-líquido ainda não foi totalmente equacionado. Sobre o ponto de vista desses autores, os aminoácidos por sua estrutura e propriedades, são solubilizantes promissores para investigar o mecanismo de partição dos diferentes substratos em um sistema Winsor II.

Gupta e Singh (1993) mostraram que é possível produzir materiais porosos pela polimerização do estireno com uma microemulsão inversa de água em óleo. A natureza do polímero pode ser controlada pela cuidadosa seleção da composição da microemulsão antes da polimerização. Duan, et. al., (2006) utilizaram uma microemulsão água em óleo composta por água/span, 80/triton, X100/hexanol/octano para preparar zircônia pura, esférica e ultrafina, demonstrando a potencialidade das microemulsões inversas na área da nanotecnologia.

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).

Os metais pesados presentes em efluentes industriais, sob a forma de complexos aniônicos, podem ser extraídos utilizando uma microemulsão, segundo um mecanismo de troca de ânions. O uso de microemulsões em sistemas convencionais de extração líquido-líquido tem sido desenvolvido em muitos campos da Química (Dantas, Dantas Neto, Dantas Leite, 1997). Como exemplo de aplicação cita-se a extração de metais em soluções aquosas.

### **2.3. Materiais Porosos**

A partir de 1990, o estudo das características dos materiais porosos apresentou um explosivo crescimento possibilitado pelo desenvolvimento acelerado das ciências das superfícies.

A porosidade em materiais sólidos é abundante na natureza. O que parece ao olho humano como compacto e denso, como uma superfície lisa e contínua, pode ser na realidade uma superfície constituída de poros extremamente pequenos, perceptíveis somente com o auxílio de equipamentos especiais.

O reino mineral é abundante em exemplos de materiais porosos. A pedra-pomes, que pode ser utilizada como abrasivo e no polimento de determinados materiais, é um ótimo exemplar de material poroso, pois sua porosidade é evidente, mesmo sem o auxílio de nenhum equipamento (Figura 10).



Figura 10: Pedra-pomes, uma rocha vulcânica porosa que é leve e cheia de cavidades devido à expansão de gases que foram libertados da solução na lava enquanto solidificava (Novais, 1999).

Diversas aplicações são propiciadas pelos materiais porosos como potes de barro para armazenar água, cerâmicas, vidros, metais, plásticos e atualmente filmes finos, sensores químicos, catalisadores, compósitos de fibras de carbono e zeólitas para a separação de substâncias, evidenciando a sua importância tecnológica.

No estudo de materiais porosos é importante classificar os poros quanto ao tamanho e tipo. Num mesmo sólido podem existir poros com grande variedade de formas e tamanhos. Na TABELA 1 estão relacionados os tipos de poros existentes e seus respectivos diâmetros, de acordo com a classificação da IUPAC (Ciesla, 1999).

TABELA 1: Classificação dos poros segundo a IUPAC.

<b>Tipo de poro</b>	<b>Diâmetro</b>
Macroporo	Maior que 50 nm
Mesoporo	De 2 – 50 nm
Microporo	Menor que 2 nm
Ultramicroporos	Menor que 0,6 nm

Fonte: Ciesla, 1999.

As peneiras moleculares são um exemplo de materiais porosos capazes de selecionar as moléculas pelo tamanho das mesmas. Dentre as peneiras moleculares, os materiais mais estudados são sem dúvida, os chamados zeólitos. Esses são sólidos microporosos, cristalinos, compostos principalmente por uma rede tridimensional de tetraedros de silício e/ou alumínio que apresentam vértices compartilhados.

A Figura 11 mostra a estrutura do zeólito natural faujasita e de zeólitos sintéticos (que podem ser preparados em laboratório). Pode-se observar a formação de uma supercavidade com 13 Å de diâmetro e uma janela de acesso de 8 Å na Figura 11.a.

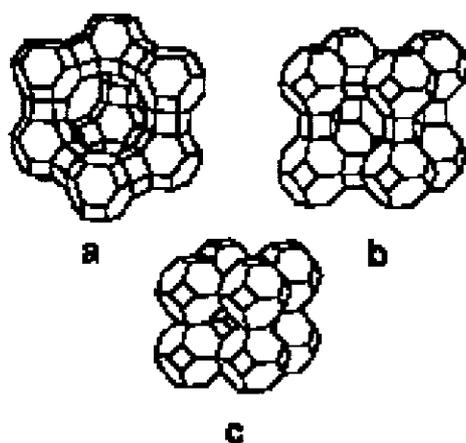


Figura 11: Estrutura de alguns zeólitos. a) estrutura da faujasita natural; b) estrutura sintética e c) estrutura da sodalita (Caderno Temático – Química Nova na Escola).

Os zeólitos são capazes de discriminar moléculas que apresentam diferentes dimensões e dependendo de certas condições podem transformá-las em outras moléculas. Temos como exemplos a conversão de metanol em gasolina e o craqueamento (transformação de moléculas hidrocarbonadas maiores em menores) do petróleo, que dá início ao ciclo da petroquímica.

#### 2.4. Materiais Mesoporosos

As peneiras moleculares microporosas, em geral, as zeólitas, eram importantes catalisadores e adsorventes. Mesmo ainda sendo um material utilizado em larga escala, sua utilização, no entanto, estava restrita a processos em que moléculas pequenas estavam

envolvidas devido ao tamanho de seus poros, de até cerca de  $16\text{\AA}$  (Gerces, 1996). Esse tamanho de poros era suficiente para acomodar um grande número de moléculas pequenas de grande interesse tecnológico. Contudo, a necessidade de materiais que pudessem suportar moléculas grandes, como os hidrocarbonetos de alto peso molecular ou os polímeros, ainda era grande. Essa barreira foi quebrada em 1992 com a descoberta por um grupo de pesquisadores da Mobil Oil Co., (Kresg, et. al., 1992), de uma família de materiais que possuíam propriedades peculiares em relação à peneiras moleculares sintetizadas até ali. Essa família ficou conhecida como M41S e possui três membros, como descrito na Figura 12: a MCM-41, que apresenta um arranjo hexagonal de mesoporos; a MCM-48, que possuía um sistema cúbico com seus canais interconectados; e a MCM-50, que possuía característica laminar (Biz e Ocelli, 1998). Dentre as suas características, a área superficial específica acima de  $700\text{ m}^2/\text{g}$  e os tamanhos de poros de 20 a  $100\text{\AA}$ , foram os principais elementos inovadores, abrindo, assim, uma nova classe de materiais, as peneiras moleculares mesoporosas.

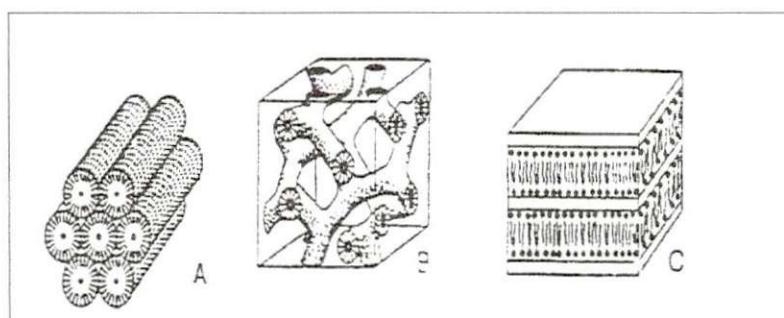


Figura 12: Representação esquemática das estruturas, (A) MCM-41, (B) MCM-48 e (C) MCM-50 (Schwanke, et. al., 2010).

Dentre esses membros da família M41S, a MCM-41 é a mais estudada devido à sua estabilidade térmica e à sua facilidade de síntese. A SiMCM-41 possui uma acidez limitada, sendo muito utilizada para imobilização enzimática na produção de biodiesel (Right, et. al., 2001). A AlMCM-41, devido à sua deficiência de carga, o que faz com que sua acidez seja controlável pela relação Si/Al, é amplamente utilizada como catalisador para craqueamento e seletividade de C16 em olefinas mais leves, tipo C4 (Roos, et. al., 1994). Na preparação da MCM-41 utilizam-se basicamente três ingredientes principais: um solvente, geralmente uma base, uma fonte de sílica, onde também podem ser utilizadas

fontes alternativas de silício (Schwanke, 2010) e o agente direcionador da estrutura, o surfactante, que é peça chave para a formação desse material (Fasolo, 2006).

Após o surgimento do MCM-41 as pesquisas se intensificaram nos seguintes aspectos: caracterização, mecanismos de formação e fatores que influenciam a síntese de materiais mesoporosos. A Figura 13 mostra uma imagem de MET de um arranjo hexagonal de poros uniformes.

#### 2.4.1. Caracterização

A caracterização real da estrutura hexagonal mesoporosa requer o uso de três técnicas independentes: difração de raio-X, microscopia eletrônica de transmissão e análise de adsorção.

A difração de raios X se baseia no efeito de difração da radiação X pelos planos do retículo cristalino das amostras. Cada material possui padrões de difração de raios X característicos, os quais podem ser utilizados para identificar a existência de outras formas cristalinas e também para determinar os parâmetros da célula hexagonal unitária.

Para explicar a estrutura dos poros do MCM-41, a microscopia eletrônica de transmissão (MET) é utilizada. A Figura 13 mostra uma imagem de MET de um arranjo hexagonal de poros uniformes medindo 4nm em uma amostra de MCM-41.

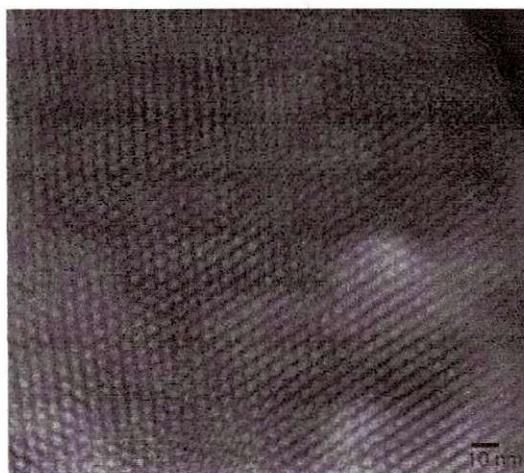


Figura 13: Micrografia eletrônica de transmissão do Material MCM-41 apresentando arranjo hexagonal com poros medindo 4nm (Ciesla, 1999).

A análise exata do tamanho de poros e da espessura da parede de poros não é possível sem simulações adicionais por causa de dificuldades de focalização. Estas características (espessura de parede e tamanho de poros) dependem fortemente das condições de foco e que um cuidadoso modelamento é necessário para uma análise precisa (Chen, et. al., 1995).

A técnica de adsorção de gases é amplamente utilizada para determinar a área superficial e caracterizar a distribuição de tamanho de poros de sólidos catalisadores. A fisissorção de gases tais como  $N_2$ ,  $O_2$  e Ar têm sido utilizada para caracterizar a porosidade do MCM-41 após sua preparação. A isoterma de adsorção de nitrogênio para o MCM-41, com poros de cerca de 4,0 nm, pertence ao tipo IV, conforme classificação da IUPAC (Ciela, 1999).

#### **2.4.2. Mecanismos de formação**

A síntese original foi realizada em água e em meio alcalino, utilizando surfactantes iônicos que funcionam como moldes ou agentes direcionadores da estrutura formando um material orgânico-inorgânico ordenado (Kresg, et. al., 1992). Ao contrário do que ocorre com as zeólitas, o tensoativo (surfactante) não é apenas um molde e sim uma estrutura organizada de um cristal líquido, onde a organização molecular é dirigida por interações eletrostáticas entre os tensoativos carregados positivamente e as espécies de silicato carregadas negativamente em solução. Através da calcinação, o tensoativo é removido, conduzindo a uma rede de sílica porosa.

Existem duas rotas específicas das quais originam as várias mesofases (estruturas das fases líquido-cristalinas) dos materiais mesoporosos: a rota básica e a rota ácida. Sintetizado em meio básico, os materiais pertencentes à família M41S apresentam três mesoestruturas definidas conforme visto na figura 12: MCM-41, MCM-48 e MCM-50. Através da rota ácida, materiais denominados SBAn podem ser sintetizados. SBA-1 apresenta arranjo cúbico, mas não bicontínuo como o MCM-48; SBA-15 e SBA-3 possuem uma estrutura semelhante à do MCM-41. Diversos estudos têm investigado o mecanismo de origem do MCM-41. O mecanismo LCT (Liquid Crystal Templating), sugere dois caminhos principais nos quais a fase líquido-cristalina está intacta antes da

adição das espécies de sílica ou a adição das espécies de sílica produz o ordenamento das micelas de surfactantes diluídas ( $10^{-2}$  a  $10^{-3}$  mol. L<sup>-1</sup>). A Figura 14 mostra de forma esquemática a formação de um material mesoporoso por um mecanismo LCT de acordo com o primeiro caminho.

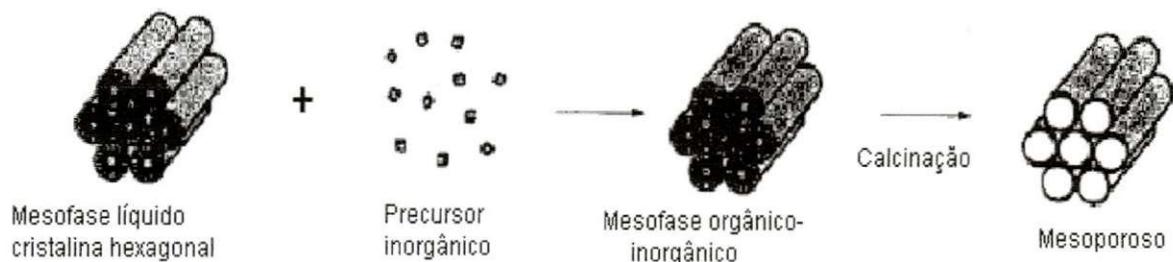


Figura 14: Representação esquemática de um mecanismo LCT – Caminho-1 (Andreza de Sousa, 2006).

No primeiro caminho os monômeros de tensoativos se agrupam em um arranjo hexagonal (fase líquido-cristalina). As espécies de silicato sofrem polimerização na superfície dos agregados de tensoativos, criando então as paredes inorgânicas do material. Após a remoção do agente direcionador (tensoativo), o material mesoporoso é obtido. No segundo caminho, a interação dos ânions silicato com a micela de tensoativo induz à formação dos cilindros e ao arranjo silicato/micela para formar a fase hexagonal. Antes da adição dos precursores inorgânicos, moléculas do tensoativo estão em equilíbrio dinâmico com seus agregados micelares esféricos e/ou cilíndricos. Quando da adição da fonte de sílica, ânions silicato deslocam os contra-íons originais do tensoativo, como uma consequência direta da diminuição da área ocupada pelas cabeças polares catiônicas do tensoativo, devido à diminuição da repulsão entre as mesmas. Dessa forma, estruturas orgânico-inorgânicas são geradas e se organizam numa mesofase, a qual antecede a polimerização e formação da sílica mesoporosa. Uma representação esquemática é apresentada na Figura 15.

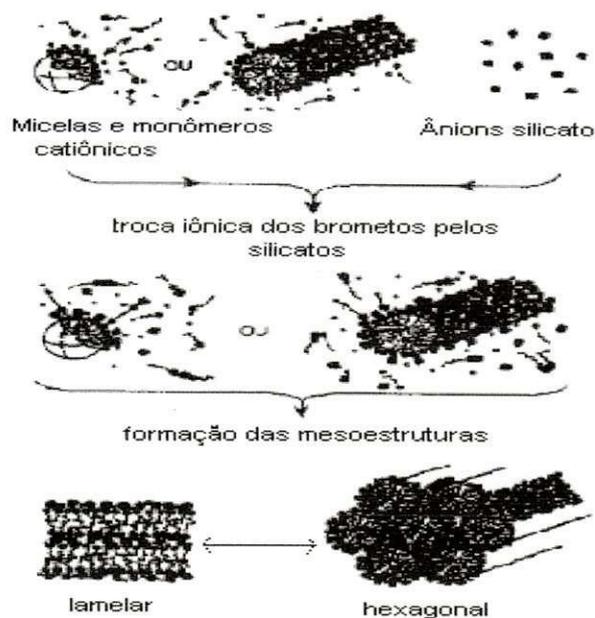


Figura 15: Representação esquemática do caminho 2 (Andreza de Sousa, 2006).

Este mecanismo está baseado na habilidade das moléculas de tensoativos em formar micelas.

Em solução aquosa, estas espécies tendem a se auto-organizar e podem formar micelas esféricas ou cilíndricas, dependendo das condições da solução.

Quando a concentração de um tensoativo excede um valor limite atinge-se um nível crítico denominado CMC1 (First Critical Micelle Concentration), formando micelas esféricas, onde do lado externo da micela fica o grupo hidrofílico das moléculas de tensoativos, enquanto a cauda destas moléculas é direcionada para o centro da micela. Logo após a formação das micelas existe outra fase denominada CMC2 (Second Critical Micelle Concentration), que corresponde a uma agregação adicional da micelas esféricas formando barras cilíndricas (Sayari, 1996). A Figura 16 mostra uma representação esquemática de micelas esféricas e cilíndricas em um arranjo hexagonal, respectivamente.

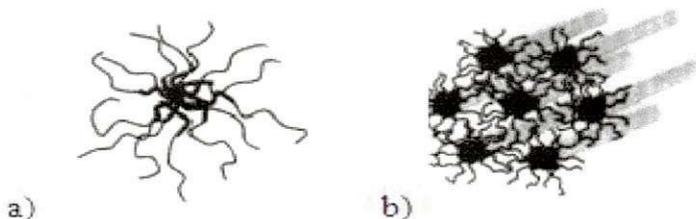


Figura 16: Representação esquemática das estruturas de agregação. A) micelas esféricas e B) micelas cilíndricas em um arranjo hexagonal (Loh, 2002).

As micelas não são estáticas, elas existem dentro de uma dinâmica de equilíbrio, simplesmente como um agregado dinâmico. Cada micela é composta por certo número de moléculas do tensoativo, denominado como número de agregação, que rege geralmente o tamanho e a geometria do sistema micelar.

A ocorrência da CMC (Concentração Micelar Crítica) é o resultado de dois fatores competitivos: a transferência das cadeias de hidrocarboneto para longe da fase aquosa, para dentro da micela, levando à micelização e, por outro lado, a repulsão entre as cadeias que a ela se opõe (Maniasso, 2001).

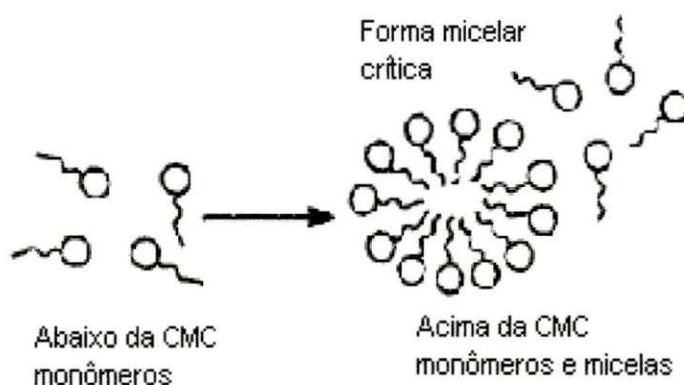


Figura 17: Formação do agregado micelar (Maniasso, 2001).

O MCM-41 pode ser sintetizado com uma concentração de tensoativo tão baixa quanto a CMC até a concentração onde a fase cristal-líquida é formada.

Três etapas estão envolvidas na formação do composto sílica-tensoativo. Primeiro a oligomerização do silicato polianiónico atua como ligantes multidentados para os grupos de cabeça do tensoativo catiónico, resultando em uma forte interação na interface sílica-tensoativo com fase lamelar. Na segunda etapa ocorre a polimerização da sílica, preferencialmente na região da interface, resultando na região da carga negativa. A mudança da densidade formada entre o tensoativo e a sílica resulta numa transformação de fase, formando o composto tensoativo-silicato hexagonal (Monnier, *et. al.*, 1997).

### 2.4.3. Fatores que influenciam a síntese dos materiais mesoporosos

O quadro abaixo apresenta os principais fatores que afetam a síntese dos materiais mesoporosos do tipo M41S.

Quadro 1: Principais fatores que afetam a síntese a dos materiais mesoporosos do tipo M41S.

❖ Fonte de silício
❖ Temperatura de cristalização
❖ pH
❖ Utilização de cosolventes
❖ Tipos de surfactantes
❖ Razão tensoativo/SiO <sub>2</sub>

Normalmente utiliza-se o silicato de sódio como fonte de silício, TEOS (tetraetilortosilicato), TMA-silicate (tetrametilamônio silicato), sílica amorfa (Watersil, Ludox).

Dependendo das diferentes condições de sílica (fonte de sílica, pH, comprimento da cadeia do tensoativo, entre outras) a cristalização pode acontecer a temperatura ambiente. Entretanto, na maioria dos casos, a temperatura de cristalização fica em torno de 80°C-120°C. A temperaturas baixas, a condensação dos grupos silanóis também é baixa e a agregação das moléculas é então dirigida por interações iônicas. A altas temperaturas (>50°C), a cinética da condensação dos grupos inorgânicos domina e ambos, a termodinâmica e a cinética, favorecem para a diminuição, inicializado pelo agrupamento dos silicatos (Sayari, 1996).

Quanto às condições de pH, estas podem variar bastante, desde extremamente ácidos, para neutros, ou muito básicos. A alcalinidade da mistura reacional controla o tipo de espécies de silicatos presentes na solução. Com ajuste do pH torna-se possível a formação de uma determinada mesofase, variando-se a densidade de cargas e a geometria das espécies de silicatos que interagem com grupos hidrofílicos do tensoativo. Pesquisas realizadas mostraram que modificações no tratamento hidrotérmico e o ajuste do pH utilizando ácido acético (pH=11) levam a produção do MCM-41 com uma melhor cristalização e um alto rendimento devido um deslocamento do equilíbrio (Ryoo, *et. al.*, 1998).

Dependendo da sua natureza, cosolventes podem ser utilizados provocando diferentes efeitos, o mais conhecido é o TBM (trimetilbenzeno), que se dissolve dentro da parte hidrofóbica da micela, agindo como um promotor de aumento, para obter materiais com células unitárias mais largas (Biz e Ocelli, 1998).

Muitos tipos de tensoativos são utilizados para a síntese dos materiais mesoestruturados. Os mais utilizados são os hidróxidos ou haletos de alquiltrimetilamônio. Dependendo das condições de síntese, estruturas hexagonais, cúbicas ou lamelares são formadas (Sayari, 1996).

Um dos aspectos mais importantes durante o mecanismo LCT para a obtenção dos materiais mesoporosos está na capacidade de ajustar o tamanho do poro entre 2 e 10 nm. Isto pode ser atingido utilizando tensoativos com diferentes tamanhos de cadeia. A estrutura dos materiais mesoporosos preparados pelo método sol-gel pode ser também alterada variando a razão tensoativo/SiO<sub>2</sub>. Quando a razão molar for aumentada, os produtos obtidos podem ser agrupados dentro de quatro categorias (Biz e Ocelli, 1998; Vartuli, *et. al.*, 1994), como mostra a TABELA 2.

TABELA 2: Classificação quanto à razão tensoativo/sílica.

Tensoativo/SiO <sub>2</sub>	Estrutura
<1,0	Fase hexagonal (MCM-41)
1,0 – 1,5	Fase cúbica (MCM-48)
1,2 – 2,0	Materiais termicamente instáveis
2,0	Octamêtro cúbico [(CTMA)SiO <sub>2,5</sub> ] <sub>8</sub>

Fonte: Biz e Ocelli.

#### 2.4.4. Aplicações

A maioria das aplicações catalíticas para craqueamento e hidrocraqueamento de hidrocarbonetos sobre materiais nanoestruturados está relacionada com MCM-41. Os sítios ácidos em silicatos mesoporosos podem ser gerados tanto por substituição isomórfica de cátions trivalentes (Al ou B por Si), ou pela adição de um componente ácido, como por exemplo, a zeólita HY estabilizada (USY) e H-ZSM-5. Assim MCM-41 ácido tem sido testado em vários processos de refino de petróleo (Chen, *et. al.*, 1997). Em termos de

craqueamento gasóleo Al-MCM-41 produz uma quantidade elevada de combustíveis líquidos e poucos gases e coque, em relação à sílica/alumina amorfa. Entretanto comparado com a zeólita USY, o Al-MCM-41 mostrou uma maior seletividade à formação de diesel (Chen, *et. al.*, 1997). Para craqueamento de C16, este catalisador nanoporoso exibe alta atividade catalítica e uma boa seletividade para produção de olefinas leves (Roos, *et. al.*, 1994). Este fato é devido a baixa atividade para reações de transferência de hidrogênio, devido a acidez baixa. Ni<sub>2</sub>Mo/MCM-41 tem sido usados como catalisadores de hidrocrackeamento, e mostrou ser mais eficiente em hidrodessulfurização (HDS) e hidrogenitrogenação (HDN) do que Ni<sub>2</sub>Mo/USY ou sílica amorfa.

### 3. Metodologia Experimental

#### 3.1. Obtenção do Tensoativo

O tensoativo foi obtido por uma técnica de saponificação/hidrólise do óleo de soja, por ser um óleo vegetal abundante na região e encontrado comercialmente. A Figura 18 mostra o esquema da reação de saponificação.

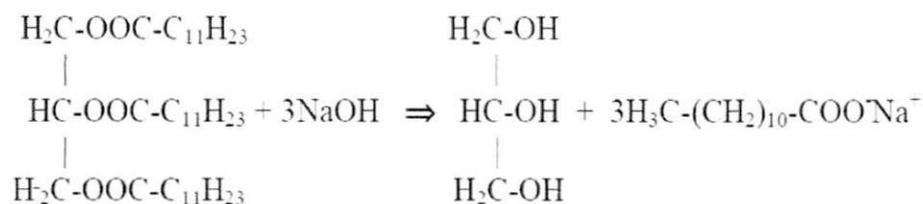


Figura 18: Representação esquemática de uma reação de saponificação.

Pesaram-se 100g de óleo de soja em um balão de 500 mL, adicionaram-se 16,20 g de NaOH, 80 mL de água e 300mL de álcool etílico. O balão foi adaptado a um condensador de refluxo e aquecido a 80°C. A mistura reacional foi refluxada por 2h. O processo de retirado do álcool foi realizado em evaporador rotatório e seco em estufa a 100°C. Depois de seco o sabão foi colocado em dessecador para evitar a possível hidratação do mesmo.

#### 3.2. Caracterizações do tensoativo

As caracterizações do tensoativo foram feita por índices oleoquímicos (índice de saponificação, iodo).

Os índices oleoquímicos estão intimamente relacionados à massa molar e à presença de grupos funcionais específicos na estrutura da molécula graxa analisada. Esses índices são usados na indústria de processamento de óleos, no sentido de identificar determinadas substâncias e/ou prever propriedades físicas (Morón-Villareyes, 1993).

Os principais índices determinados neste trabalho estão descritos a seguir.

- *Índice de Saponificação (I.S):* O índice de saponificação ou equivalente de neutralização é a medida da quantidade de álcali, expresso em mg de KOH, necessária para neutralizar um grama de ácido graxo.

Pesou-se 2 g da amostra, em um erlenmeyer, e adicionou-se 20 mL de uma solução alcoólica de hidróxido de potássio 4%. O erlenmeyer foi adaptado a um condensador de refluxo, e a mistura foi aquecida à ebulição branda durante 1h. Após o refluxo, a solução foi resfriada e titulada com HCl 0,5 N, na presença de fenolftaleína.

Cálculo do I.S:

$$I.S. = V_{HCl} \times N_{HCl} \times E_{KOH} / P$$

P é a massa da amostra em gramas,  $V_{HCl}$  é a diferença em mL de HCl gastos nas titulações com a amostra e com o branco e  $E_{KOH}$  é o equivalente-grama do KOH.

- *Índice de Iodo (I.I):* O índice de iodo (I.I) é a medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes nos óleos. O princípio baseia-se na absorção de um halogênio, destacando-se o iodo, de forma estequiométrica, sendo os resultados expressos em termos de gramas por de iodo por 100 gramas da amostra, independente do halogênio ou combinações de halogênios empregados.

As reações envolvidas no método podem ser compreendidas a partir das seguintes equações:



Pesou-se 0,25 g da amostra em um vidro de relógio, a qual foi transferida para um erlenmeyer de 500 mL, contendo 10 mL de tetracloreto de carbono e 25 mL de solução de Wuijs (monocloreto de iodo). A mistura foi agitada cuidadosamente, e colocada, em repouso por 30 minutos ao abrigo de luz, à temperatura ambiente (27°C). Adicionou-se 10 mL da solução de iodeto de potássio a 15% e 100 mL de água destilada. A solução foi titulada com tiosulfato de sódio 0,1 N até o ponto de uma fraca coloração amarela, quando

foram adicionados 2 mL de solução de amido, e a titulação continuou até o ponto final (desaparecimento da coloração azul).

Cálculo do I.I.

$$I.I. = (V_A - V_B) \times N_{Na_2S_2O_6} \times 1,296 / P \quad (03)$$

$(V_A - V_B)$  é a diferença entre os volumes da solução de  $Na_2S_2O_6$  N gastos na determinação do branco e da amostra, respectivamente, e P é a massa da amostra em gramas.

### 3.3. Determinação dos sistemas de microemulsionados

Um das fases mais importantes deste trabalho é a determinação dos sistemas microemulsionados. Antes disso, os diagramas foram obtidos a partir de uma mistura de tensoativos, co-tensoativos, fase aquosa e fase orgânica. Todos os constituintes previamente caracterizados.

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 10% de 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. A Figura 19 mostra as linhas de uma titulação genérica.

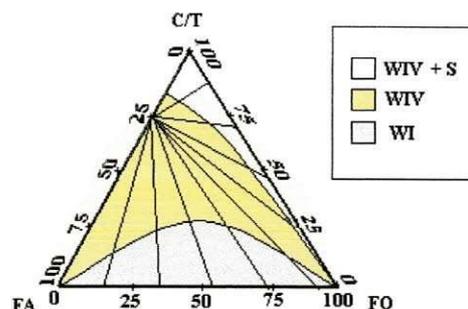


Figura 19: Método de determinação das regiões de microemulsão.

As regiões de microemulsão são afetadas por diversos fatores tais como: natureza do tensoativo e do cotenssoativo, razão C/T, fase óleo e fase aquosa.

Neste trabalho foi analisada a influência da fase aquosa (aumento da salinidade) nas regiões de Winsor nos diagramas pseudoternários. Para a fase aquosa (Fo) foi escolhido soluções de cloreto de níquel ( $\text{NiCl}_2$ ) variando as concentrações em 0,5 g/L, 1,0 g/L, 1,5 g/L e 2,0 g/L e de cloreto de ferro III ( $\text{FeCl}_3$ ) também nas mesmas concentrações das soluções de cloreto de níquel para estudar a influência da salinidade nas regiões de Winsor. O cotenssoativo foi o álcool isopropílico, por apresentar regiões de Winsor bem definidas. O tensoativo utilizado foi o OSS (óleo de soja saponificado). A fase oleosa utilizada foi o querosene e a razão C/T (cotenssoativo/tensoativo) = 4.

Para este estudo foram obtidos 08 diagramas variando a concentração das soluções envolvidas. As constituições estão descritas a seguir:

#### Solução de $\text{NiCl}_2$

##### *Diagrama 01*

- Tensoativo: OSS
- Cotenssoativo: álcool isopropílico
- Fase óleo: querosene
- Razão Cotenssoativo/Tensoativo: 4
- Fase aquosa: solução de  $\text{NiCl}_2$  0,5 g/L
- Temperatura: 27°C

*Diagrama 02*

- Tensoativo: OSS
- Cotensoativo: álcool isopropílico
- Fase óleo: querosene
- Razão Cotensoativo/Tensoativo: 4
- Fase aquosa: solução de **NiCl<sub>2</sub> 1,0 g/L**
- Temperatura: 27°C

*Diagrama 03*

- Tensoativo: OSS
- Cotensoativo: álcool isopropílico
- Fase óleo: querosene
- Razão Cotensoativo/Tensoativo: 4
- Fase aquosa: solução de **NiCl<sub>2</sub> 1,5 g/L**
- Temperatura: 27°C

*Diagrama 04*

- Tensoativo: OSS
- Cotensoativo: álcool isopropílico
- Fase óleo: querosene
- Razão Cotensoativo/Tensoativo: 4
- Fase aquosa: solução de **NiCl<sub>2</sub> 2,0 g/L**
- Temperatura: 27°C

Solução de FeCl<sub>3</sub>*Diagrama 05*

- Tensoativo: OSS
- Cotensoativo: álcool isopropílico
- Fase óleo: querosene
- Razão Cotensoativo/Tensoativo: 4
- Fase aquosa: solução de **FeCl<sub>3</sub> 0,5 g/L**
- Temperatura: 27°C

*Diagrama 06*

- Tensoativo: OSS
- Cotensoativo: álcool isopropílico
- Fase óleo: querosene
- Razão Cotensoativo/Tensoativo: 4
- Fase aquosa: solução de **FeCl<sub>3</sub> 1,0 g/L**
- Temperatura: 27°C

*Diagrama 07*

- Tensoativo: OSS
- Cotensoativo: álcool isopropílico
- Fase óleo: querosene
- Razão Cotensoativo/Tensoativo: 4
- Fase aquosa: solução de **FeCl<sub>3</sub> 1,5 g/L**
- Temperatura: 27°C

*Diagrama 08*

- Tensoativo: OSS
- Cotensoativo: álcool isopropílico
- Fase óleo: querosene

- Razão Cotensoativo/Tensoativo: 4
- Fase aquosa: solução de  $\text{FeCl}_3$  2,0 g/L
- Temperatura: 27°C

### 3.4. Extração de metais por microemulsão.

Determinados os diagramas e os sistemas de microemulsão, o segundo passo foi a escolha dos sistemas de extração.

O método de extração consiste na mistura de tensoativo (OSS), cotensoativo (álcool isopropílico), fase óleo (querosene) e fase aquosa (solução contendo os metais – solução de  $\text{NiCl}_2$  e  $\text{FeCl}_3$  g/L), em proporções previamente definidas, favorecendo a região de Winsor II. Portanto foi escolhido um ponto nos diagramas de  $\text{NiCl}_2$  e  $\text{FeCl}_3$  1,5 g/L (podendo chamar de sistema I e sistema II, respectivamente) dentro da região de Winsor II a qual ficou bem definida e a maior região. As Figuras 20 e 21 mostram os pontos:

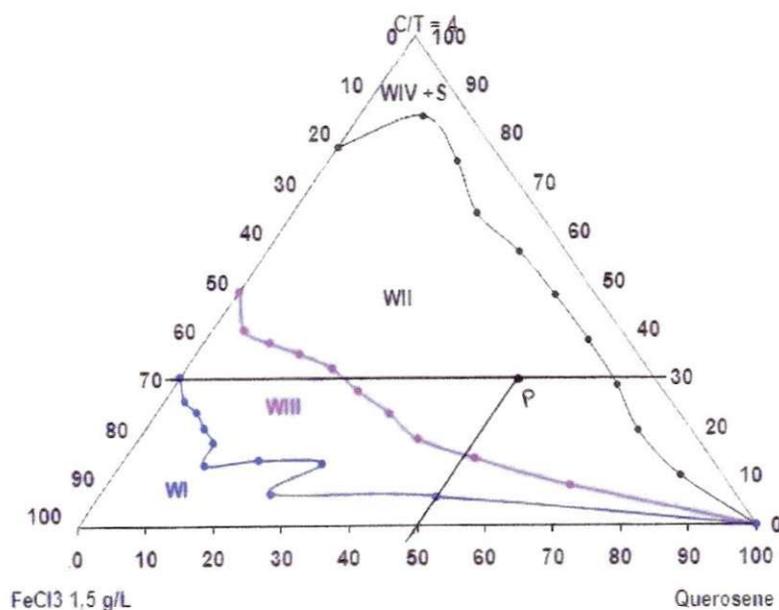


Figura 20: Representação da composição do ponto P para o sistema  $\text{FeCl}_3$  1,5 g/L.

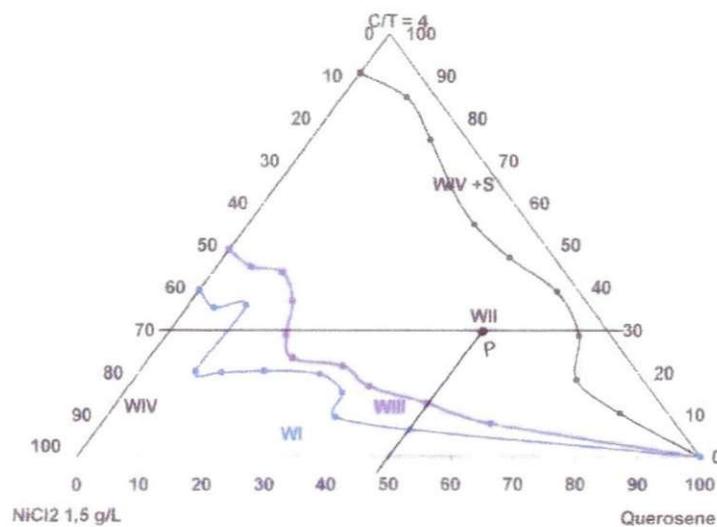


Figura 21: Representação da composição do ponto P para o sistema  $\text{NiCl}_2$  1,5 g/L.

A composição dos pontos foi:  $C/T = 30\%$ ,  $F_o = 50\%$  e  $F_a = 20\%$ . As TABELAS 3 e 4 apresentam as quantidades em gramas de cada constituinte para o sistema de  $\text{NiCl}_2$  e  $\text{FeCl}_3$  1,5 g/L.

Tabela 3: Constituição do sistema microemulsionado para extração ( $F_a = \text{NiCl}_2$ ).

Constituintes	Valores Percentuais (%)	Valores em (g)
C/T	30%	Cotenssoativo= 24,10g / Tenssoativo=6,14g
Fo	50%	50,35g
Fa	20%	20,11

Tabela 4: Constituição do sistema microemulsionado para extração ( $F_a = \text{FeCl}_3$ ).

Constituintes	Valores Percentuais (%)	Valores em (g)
C/T	30%	Cotenssoativo= 24,06g / Tenssoativo=6,06g
Fo	50%	50,53g
Fa	20%	20,24

Os sistemas I e II foram colocados em contato, com agitação mecânica, por 30 minutos, em seguida foi transferido para um funil de separação e mantido em repouso para que a separação das fases (microemulsão e fase aquosa) ocorra. A Figura 22 mostra esquematicamente o processo de extração.

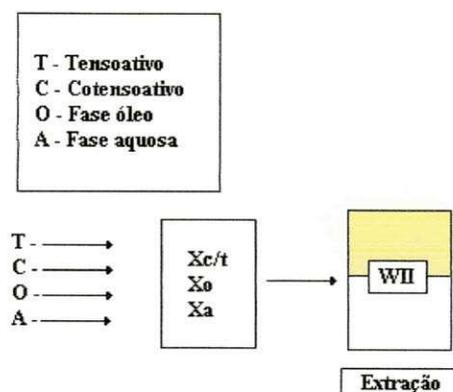


Figura 22: Representação do processo de extração.

### 3.5. Síntese da peneira molecular MCM-41

O material MCM-41 foi sintetizado através do método hidrotérmico usando sílica gel, silicato de sódio, direcionador estrutural e água. Estes reagentes foram adicionados em proporções estequiométricas de modo a se obter um gel com composição molar: 1,00 CTMABr: 4,00 SiO<sub>2</sub>: 1,00 Na<sub>2</sub>O: 200,00 H<sub>2</sub>O. Para a obtenção do gel, a fonte de sílica foi adicionada ao silicato de sódio e à metade da água requerida para a síntese. O sistema foi submetido à agitação por 2 horas a 60°C, em seguida uma solução aquosa do direcionador (CTMABr) mais a outra metade da água foi adicionada à mistura que permaneceu sob agitação por mais 1 hora em temperatura ambiente. Após o preparo do gel, este foi transferido para um vaso de teflon, posto em uma autoclave de aço inoxidável e aquecido em estufa a 100°C por 120 horas (5 dias). A cada 24 horas foi feita a correção do pH do gel para a faixa entre 9,5 a 10,0 com uma solução 30% de ácido acético. Após 96 horas com o pH já estável foi adicionado acetato de sódio numa proporção molar direcionador/sal igual a 3 para a completa estabilização da sílica. Em seguida o sistema permaneceu por mais 24 horas na estufa a 100°C. Após a cristalização a autoclave foi retirada da estufa e resfriada até a temperatura ambiente. O seu conteúdo foi lavado com água destilada e em seguida com uma solução 2% de ácido clorídrico em etanol para a remoção de parte do surfactante,

também chamado de tensoativo. Finalmente, o sólido resultante do processo de cristalização foi submetido à estufa a 100°C por 12 horas.

### 3.6. Calcinação dos catalisadores

O sistema utilizado para este processo está representado na Figura 23. A etapa de calcinação dos catalisadores ocorreu em duas etapas onde inicialmente a amostra foi submetida a uma rampa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup> da temperatura ambiente até 500°C em atmosfera inerte de nitrogênio a uma vazão de 100 mL min<sup>-1</sup>. Após ter atingido a temperatura de 500°C, o sistema permaneceu nesta condição por 1 hora. Em seguida, o fluxo de nitrogênio foi trocado por ar sintético na vazão de 100 mL min<sup>-1</sup> por tempo adicional de 1 hora. Este processo de calcinação visa à remoção do direcionador estrutural dos poros dos catalisadores.

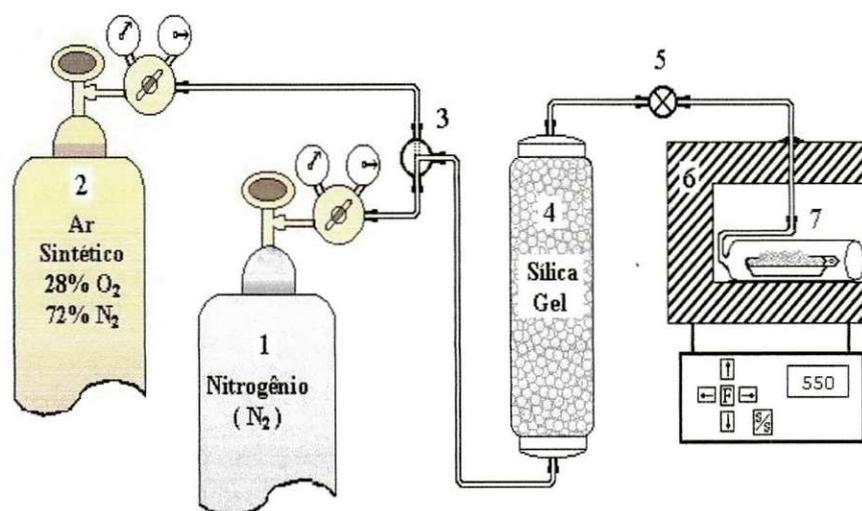


Figura 23: Diagrama esquemático do sistema utilizado para a calcinação das amostras. Onde: 1 e 2 - cilindros de N<sub>2</sub> e ar sintético respectivamente, 3 - válvula de seleção de gases, 4 - adsorvente para retenção de umidade, 5 - válvula de ajuste de vazão, 6 - forno e 7 - amostra. (Joana Barros, 2005).

### **3.7. Deposição do metal por microemulsão sobre a superfície do catalisador**

As microemulsões com constituição previamente definidas (descritas nos sistemas I e II na seção 3.4) e coletadas na extração foram adicionadas a uma massa de MCM-41, sob agitação mecânica de 2 horas, tempo escolhido aleatoriamente. Após este tempo, as misturas micro-metal, foram levadas a estufa por 4 horas para a secagem do material. Depois de secas, as amostras foram levadas a mufla para a calcinação da matéria orgânica, contida na superfície da MCM-41.

### **3.8. Caracterização da MCM-41 pós-impregnação EDX**

As amostras foram caracterizadas por EDX-720 (Energia dispersiva de raios x).

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Caracterização dos Constituintes Presentes nos Sistemas Microemulsionados.

#### 4.1.1. Obtenção e Caracterização do Tensoativo

O tensoativo é o componente mais importante do sistema de extração. Ele é responsável pela neutralização da carga do metal a ser extraído e determina o tipo de complexo-metal a ser formado. Portanto, o tensoativo utilizado será fundamental na eficiência e qualidade da extração.

O tensoativo utilizado neste estudo foi o óleo de soja saponificado (OSS). O mesmo pode ser obtido por uma técnica simples de saponificação/hidrólise com rendimento de 85%.

O óleo de soja possui uma excelente fonte de ácidos graxos essenciais, linoléico e linolênico, além de oléico (24%), possui em sua estrutura, aproximadamente, cerca de 40 a 60% de ácidos graxos tri-insaturados, 30 a 35% de di-insaturados e 5% de mono-insaturados. Sua composição é centrada em cinco ácidos graxos principais: palmítico ( $C_{16}H_{32}O_2$  - 10%), esteárico ( $C_{18}H_{36}O_2$  - 4,5%), oléico ( $C_{18}H_{34}O_2$  - 24%), linoléico ( $C_{18}H_{32}O_2$  - 50%), linolênico ( $C_{18}H_{32}O_2$  - 7%) e ainda tocoferol (Vitamina E).

#### 4.1.1.2. Resultados dos índices oleoquímicos

O valor do índice de saponificação e do índice de iodo, calculados e determinados experimentalmente, estão listados na TABELA 5. As diferenças observadas entre os valores são atribuídas à presença de impurezas ou a erros experimentais.

TABELA 5: Valores dos I.S. e I.I. para os tensoativos derivados do óleo de soja

Tensoativo	I.S. Experimental	I.S. Teórico	I.I. Experimental	I.I. Teórico
OSS	178,9	180 - 200	119,2	120 - 141

Os índices determinados forneceram resultados compatíveis com o esperado.

#### 4.1.2. Caracterização do Cotensoativo

A presença do cotensoativo influencia principalmente a solubilidade e estabilidade dos sistemas microemulsionados. Assim, foi utilizado o álcool isopropílico. As caracterizações estão presentes na TABELA 6.

TABELA 6: Técnicas utilizadas para caracterização do cotensoativo.

Técnicas	Álcool Isopropílico	
	Valor experimental / Valor Teórico	
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,7866	0,7855
Ponto de Ebulição (°C)	82,8	82,4

#### 4.1.3. Fase óleo

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.

#### 4.1.4. Fase aquosa

A fase aquosa que constitui os sistemas microemulsionados foram as soluções de NiCl<sub>2</sub> e FeCl<sub>3</sub> ricas em metais de Ni<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, para que a microemulsão captura-se esse metal da fase aquosa, a qual depois foi depositada no MCM-41.

#### **4.2. Determinação das regiões de Winsor**

O conhecimento das regiões de Winsor requer um estudo prévio dos diagramas pseudoternários, pois estes representam o comportamento e os domínios de existência dos equilíbrios de Winsor.

As regiões de microemulsão sofrem influência de diversos fatores, dentre eles pode-se destacar: a natureza do cotensoativo, razão  $C/T$ , salinidade, temperatura, entre outros.

Neste trabalho foram construídos diagramas de fase pseudoternários e observou-se a influência nas zonas de microemulsão pelo fator: salinidade.

Foram utilizadas diferentes concentrações de metais para obtenção destes diagramas, cuja composição está descrita na seção 3.3.

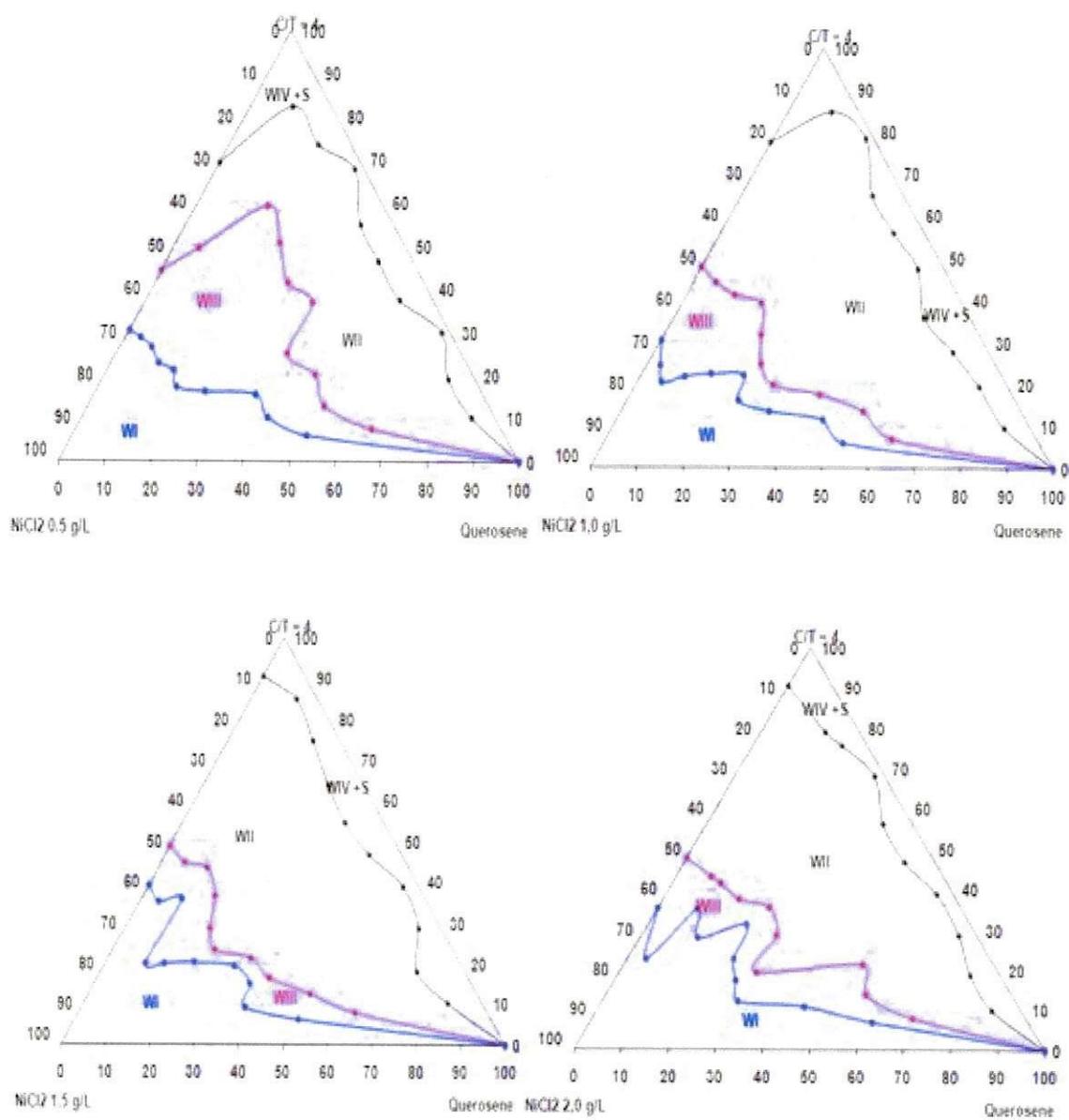


Figura 24: Influência da fase aquosa nas regiões de Winsor, variando a concentração das soluções de  $\text{NiCl}_2$  em 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 g/L.

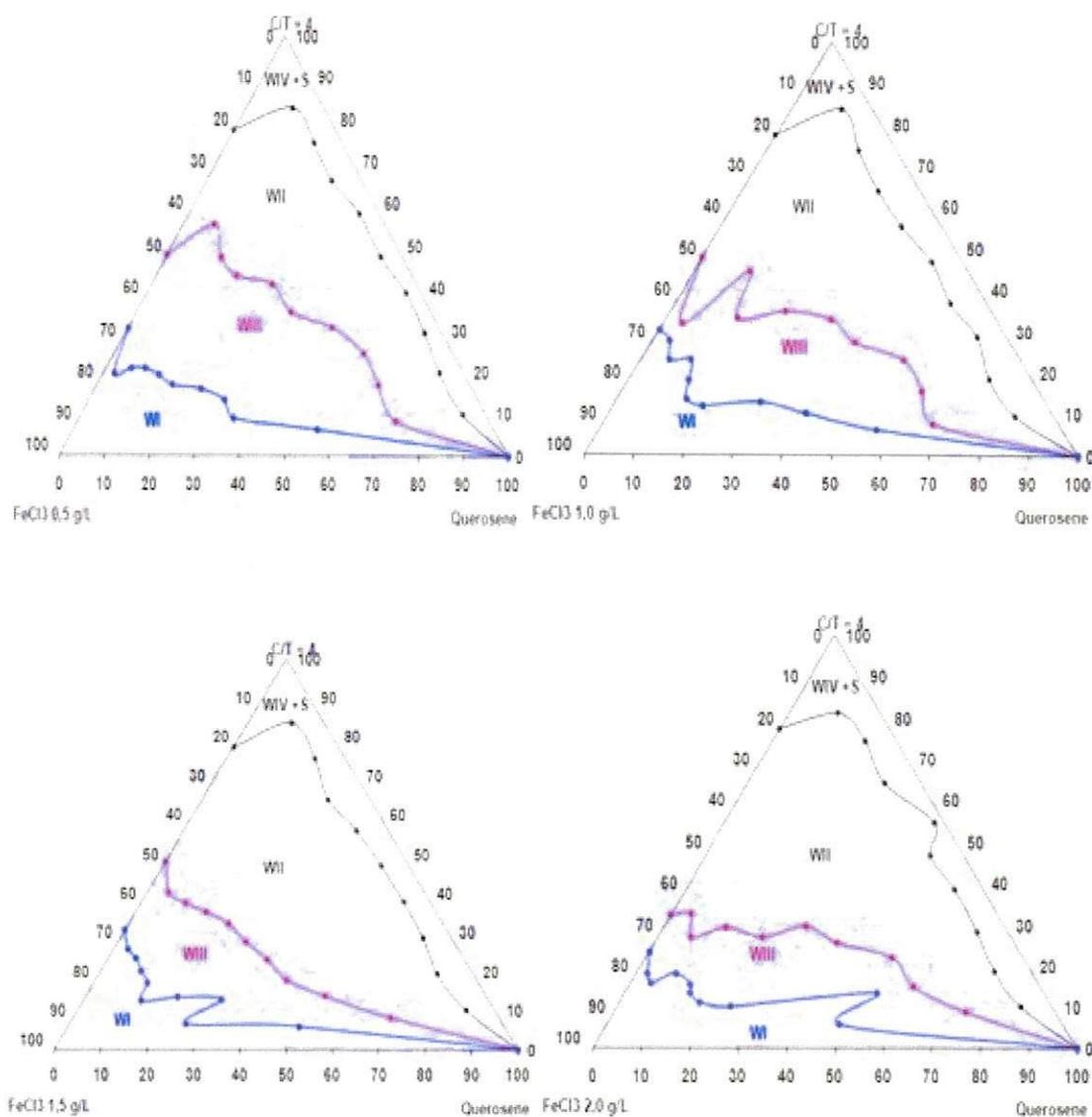


Figura 25: Influência da fase aquosa nas regiões de Winsor variando a concentração das soluções de  $\text{FeCl}_3$  em 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 g/L.

A Figura 24 mostra o comportamento das regiões de Winsor quando se utiliza uma solução de  $\text{NiCl}_2$ . Percebe-se que ocorre um aumento considerável da região de Winsor II com o aumento da concentração do metal, fator explicado na literatura. O aumento da salinidade da fase aquosa favorece a uma transição de  $\text{WIV} \rightarrow \text{WIII} \rightarrow \text{WII}$ .

A Figura 25 também mostra o comportamento das regiões de Winsor sob a influência da salinidade, dessa vez aumentando a concentração das soluções de  $\text{FeCl}_3$ . A

Figura mostra uma variação nas regiões de Winsor principalmente na região de Winsor II. Percebe-se também uma considerável diminuição das regiões de Winsor I, III e IV.

O aumento da região de Winsor II é importante, pois permite realizar o estudo da extração dos metais utilizando microemulsões e escolher os pontos dentro desta região.

#### **4.3. Escolha dos pontos de extração e deposição do metal por microemulsão sobre a superfície do catalisador**

Os pontos foram escolhidos dentro das regiões de Winsor II, com composição descrita na seção 3.4. e mostrada na Figura 26. A microemulsão foi separada e depositada na MCM-41. A Figura 26 mostra a região descrita por Winsor como Winsor II, onde a microemulsão (menos densa) rica em metais fica na parte superior e abaixo (parte inferior) fica a fase aquosa (líquido mais denso).



Figura 26: Região de Winsor II, microemulsão (acima) e fase aquosa (abaixo), a qual a microemulsão rica em  $\text{Fe}^{3+}$  foi depositada na MCM-41.

#### **4.4. Caracterização da MCM-41 pós-impregnação por EDX**

Após a deposição da microemulsão na MCM-41, a amostra foi secada em estufa, calcinada para uma completa secagem e analisada por EDX (Energia dispersiva de raios x)

técnica analítica usada para caracterização química de uma amostra. Essa técnica baseia-se na investigação da amostra através de interações entre radiação eletromagnética e matéria, analisando raios X emitidos pela matéria em resposta a ser atingida por partículas carregadas. Sua capacidade de caracterização é devida em grande parte ao princípio fundamental que cada elemento tem uma estrutura atômica única permitindo que os raios X que são característicos da estrutura atômica de um elemento sejam identificados individualmente uns dos outros.

Apesar do baixo percentual de impregnação, os resultados de EDX foram satisfatórios, mostrando que ocorre impregnação por microemulsão.

## 5. Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho nos permitiram estabelecer um conjunto de conclusões em relação à impregnação do metal na superfície do MCM-41. Estas conclusões se estendem desde a etapa de síntese dos tensoativos a serem utilizados, passando pelo estudo da influência da salinidade da fase aquosa até a etapa de impregnação do metal.

O tensoativo utilizado foi obtido a partir da saponificação do óleo de soja com rendimento significativo de 85%. Os índices oleoquímicos confirmaram o esperado.

Para a obtenção dos diagramas de microemulsão, foi necessária a escolha de um cotensoativo, uma fase oleosa e uma fase aquosa. A fase óleo escolhida foi o querosene com base em sua solubilidade desprezível na fase aquosa e seu baixo custo. A escolha da fase aquosa neste estudo baseou-se na sua influência nas regiões de Winsor e, portanto, no aumento da região de Winsor II o que pôde ser detectado nos diagramas pseudoternários. A escolha do cotensoativo baseou-se na sua capacidade em formar sistemas microemulsionados, com regiões de Winsor bem definidas.

As regiões de Winsor II favoreceram a escolha dos pontos para extração do metal da fase aquosa à microemulsão, onde a fase microemulsionada foi separada e depositada sobre a MCM-41.

Apesar do baixo percentual de impregnação concluímos que os sistemas microemulsionados podem ser utilizados na impregnação dos metais na MCM-41, mostrando que é necessária uma maior investigação em trabalhos futuros.

Podemos citar algumas sugestões, como perspectivas para trabalhos futuros, nascidas de alguns questionamentos:

- Variação de tensoativos a serem utilizados nos sistemas microemulsionados (SME).
- Variar a concentração da fase aquosa a ser utilizada nos SME.
- Escolher os pontos de impregnação baseados em uma metodologia experimental (Rede Scheffé).
- Estudo cinético de impregnação.

## 6. Referências

1. ATWOOD, D.; FLORENCE, A. T. **Surfactantes Systems**. 1ª Edição, London: Chapman and Hall, 1983.
2. BARROS, J. M. F. **Síntese e Caracterização do Material Nanoestruturado MCM-41 Contendo Terras Raras**, Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. Natal, RN, 2005.
3. BARROS, NETO, E. L. **Extração de Cobre utilizando Microemulsões: Otimização e Modelagem**, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, DEC-PPGEQ, 1996.
4. BECK, J.S.; VARTULI, J.C.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M.E.; KRESGE, C.T.; SCHMITT, K.D.; CHU, C.T.; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W.; McCULLEN, S.B.; HIGGINS, J.B.; SCHLENKER, J.L, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10834.
5. BIZ, Sophie., OCELLI, Mario, L. *Catal. Rev. Eng.* 40(3), 1998. 329, 399.
6. CASTILHO, A. C.. **Soja - Histórico e Composição**. 2005.
7. CASTRO, Dantas, T. N.; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. A. **Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion**. *Water Research*, 35 (9), 2219-2224, 2004.
8. CHEN, C. Y., XIAO, S.-Q. DAVIS, M. E. **Studies on ordered mesoporous materials III.comparison of MCM-41 to mesoporous materials derived from kanemite**. *Microporous Materials*, v. 4, p. 1-20, 1995.
9. CHEN, X.Y.; HUANG, L.M.; DING, G.Z.; Li, Q. Z., *Catal. Lett.*, 44(1997) 123.
10. CIESLA, U.; SCHÜTH, F., **Microporous and Mesoporous Materials**, 27 (1999) 131.
11. CLAUSE, M.; NICOLAS-MORGANTINE, L.; ZARDRA, A. **Microemulsion Systems: Influence of certain Constitution and Composition Parameters Upon the Realms of-Existence and Transport Properties of Microemulsion Type Media**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1987.
12. DUAN, G. R.; YANG, X. J.; HUANG, G. H.; LU, L. D.; WANG, X. **Water/Span 80/Triton X-100/n-hexyl Alcohol/n-octane Microemulsion System and the Study of its Application for Preparing Nanosezed Zirconia**. *Materials Letters*, p. 60, 1582-1587, 2006.

13. ESCUDERO, F. J.O. **Extraction de cations métalliques avec des microémulsions: diagramas de phases, modelation des equilibres** – Simulation Du procedé. Thèse (docteur Ingenieur), INP, Toulouse: França, 1987.
14. FASOLO, W. V. **Peneiras moleculares MCM-41 apresentando propriedades ácidas obtidas por várias técnicas**. 2006. 54f ( Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) UFRRJ – RJ.
15. FLANIGEN, E. M., **Stud. Surf. Sci. Catal.**, 58 (1991) 13.
16. FRIBERG, S. E.; BOTHOREL, P. **Microemulsions: Structure and Dynamics**, CRC Press, 1998.
17. GERGES, J. M.; **On void fraction and the nature of porous solids. Advanced materials**, v. 8, p. 434-437, 1996.
18. GUERING, P.; LINDMAN, B.. **Droplet and Bicontinuous Structures in Microemulsions from Multi-component Self-Diffusion Measurements**. Langmuir, p. 1-464, 1985.
19. GUPTA, B.; SINGH, H.. **Porous Materials Polymerization of Styrene as W/O Microemulsion**. Indian Journal of Technology. 31 (11), p. 777-780, 1993.
20. GURGEL, A. **Characterisation of Novel Self – Assembled Systems and applications in Chemical Reactions**. 233f. PhD Thesis, University of East. Anglia. Norwich. School of Chemical Sciences and Pharmacy, 2004.
21. HOAR, T. P.; SCHULMAN, J. H. **Nature**, London, 152, p. 102, 1943.
22. KRESG, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J., VARTULI, J. C. & BECK, J. S. **Nature**. 359, 1992. p. 710 - 712.
23. LEITE, R. H. L. **Extração de Cromo de Efluentes Decurtumes utilizando microemulsões**, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DEQ-PPGEQ, 1995.
24. 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.
25. LOH, W. Block copolymers micelles. **Encyclopedia of Surface and Colloid Science**, A.Hubbard, (ed.), Marcel Dekker, p. 802-813. 2002.
26. LUCENA NETO, M. H. **Estudo da Influência de Tensoativos 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.

27. MANIASSO, N. Ambientes Micelares em Química Analítica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 87-93, 2001.
28. MONNIER, A.; SCHU" TH, F.; HUO, Q.; KUMAR, D., J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 5294.
29. MORROM-VILLAREYES, J. A.. In: **Congresso Brasileiro de Química, XXXIII**, Fortaleza: Anais ABQ, p.136, 1993.
30. MOULIK, S. P.; PAUL, B. K.. **Structure Dynamics and Transport Properties of Microemulsions**. Advances in Colloid and Interface Science, p. 78, 99-195, 1998.
31. NOVAIS, Vera Lúcia Duarte de., **Química - Volume 2 - 1999**, Atual Editora – São Paulo.
32. PRINCE, L. M. **Microemulsion: Theory and Practice**. New York: Academic Press, 1977.
33. RAMOS, A. C.. **Extração de Tungstênio Utilizando Microemulsões**, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DEQ-PPGEQ, Natal, 1996.
34. RICCO, I. **Les Microemulsions: definition et applications pratiques**. J. Chem. Phys.,p. 5, 80, 1983.
35. RIGHT, Paul A., HUMPHREY H.P. Yiu, BOTTING, Nigel P. **Microporous and Mesoporous Materials**. 44-45. Elsevier, 2001, p. 763-768.
36. ROBB, I. D. **Microemulsions**. 1ª edição. New York: Plenum Press, 1982.
37. ROOS, K.; LIEPOLD, A.; ROSCHETILOWSKI, W.; SCHMIDT, R.; KARLSSON A.; STOCKER, M., **Stud. Surf. Sci. Catal.**, 84, p. 389, 1994.
38. ROSANO, H. L.; CLAUSE, M. C. **Microemulsion Systems**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1987. Chap. 16, 259, 276.
39. RYOO, R.; KIM, J. M.; KO,C. H., **Stud.Surf. Sci. Catal.**, 117 (1998) 151158.
40. SAYARI, A., **Stud. Surf. Sci. Catal.**, 102 (1996) 1.
41. SCHWANKE, A. J.; WITTEE, C.; BERTELLA, F.; BERGHER, S.. **Preparação e Caracterização de Materiais Mesoporosos Tipo Si-MCM-41 e Al-MCM-41**. Vol. 34, n. 127, p.99-104, 2010.
42. SCHWANKE, Anderson Joel. **Síntese de materiais mesoporosos do tipo MCM-41 utilizando fontes alternativas de silício e alumínio**. 2010. 38f. (Trabalho de Graduação em Química Industrial) – URI Campus de Erechim.

43. SCRIVEN, L. E. Nature. Nº 263, p. 123, 1976. Sn: ROOB, I. D. **Microemulsions**. New York: Plenum Press, 1982.
44. SHULMAN, J. H.; ROBERTS, T. S. **Trans. Faraday Soc.**, nº 42B, p. 165, 1976. In: Roob. I. D. **Microemulsions**. New York: Plenum Press, 1982.
45. SOUSA, A. **Materiais Mesoporosos Ordenados Aplicados como Sistemas para Liberação de Controlada de Drogas**, Dissertação (Mestrado), Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Radiação, Minerais e Materiais, Belo Horizonte, 2006.
46. VARTULI, J. C.; SCHMITT, K. D.; KRESGE, C. T.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; McCULLEN, S. B.; HELLRING, S. D.; BECK, J. S.; SCHLENKER, J. L. ; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W., **STUD. Surf. Sci. Catal.**, 84 (1994) 2317.
47. WINSOR, P. A. **Hidrotropy, solubilization and related emulsification**. Processes IX. **Trans. Faraday. Soc.**, 1950.
48. WINSOR, P. A. **Solvent Properties of Amphiphilic Compounds**. 1ª ed., London: Butterworths, 1954.