

DESENVOLVIMENTO DE MICROEMULSÕES FORMULADAS COM TENSOATIVOS VERDES: ANÁLISE POR DIAGRAMAS PSEUDOTERNÁRIOS

Vanieli do N. Silva¹; Janiele A. E. R. Galvão²; Wildson A. de Moraes³; Dennys C. da Silva⁴; Paulo H. A. de Azevedo⁵; Alcides de O. W. Neto⁶.

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte - vanieli.silva.709@ufrn.edu.br

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte - janiele.ribeiro.093@ufrn.edu.br

³ Universidade Federal do Rio Grande do Norte - wildsonamorais@gmail.com

⁴ Universidade Federal do Rio Grande do Norte - dennys.silva19@gmail.com

⁵ Universidade Federal do Rio Grande do Norte - azevedo5998@gmail.com

⁶ Universidade Federal do Rio Grande do Norte - alcides.wanderley@ufrn.br

Palavras-Chave: Microemulsão, tensoativo verde, diagrama pseudoternário.

Introdução

As microemulsões são sistemas coloidais isotrópicos, transparentes e termodinamicamente estáveis, constituídos por fase oleosa, fase aquosa, tensoativo e, em muitos casos, um co-tensoativo. Diferenciam-se das emulsões convencionais pelo reduzido tamanho das gotículas (10–100 nm), baixa tensão interfacial e elevada estabilidade físico-química. Essas características lhes conferem versatilidade tecnológica e ampla aplicabilidade (SOUZA; FORGIARINI; FERREIRA, 2015). Esses sistemas apresentam vantagens adicionais, incluindo fácil preparação, a capacidade de solubilizar compostos hidrofílicos e lipofílicos, bem como a possibilidade de encapsulação e liberação controlada de moléculas bioativas (KAWAKAMI et al., 2019).

Na área de alimentos, as microemulsões mostram-se promissoras para melhorar a biodisponibilidade de nutrientes, proteger substâncias sensíveis à oxidação e desenvolver veículos funcionais para aromas, vitaminas e antioxidantes (SOUZA; FORGIARINI; FERREIRA, 2015; FENG et al., 2023). Em fármacos e cosméticos, destacam-se pela capacidade de aumentar a solubilidade de princípios ativos pouco hidrossolúveis e pela elevada estabilidade físico-química, fatores essenciais para formulações mais seguras e eficazes (LAWRENCE; REES, 2012).

As microemulsões são classificadas de acordo com o equilíbrio de fases que apresentam: Winsor I (óleo em água, O/A), Winsor II (água em óleo, A/O), Winsor III (sistema bifásico com microemulsão coexistindo com fases separadas de óleo e água) e Winsor IV (fase única, homogênea e isotrópica, que pode apresentar organização micelar ou bicontínua, na qual água, óleo e tensoativo encontram-se completamente solubilizados) (Huang et al., 2021).

O uso de tensoativos verdes, obtidos de fontes renováveis e biodegradáveis, tem despontado como alternativa sustentável aos tensoativos sintéticos, conciliando desempenho

interfacial e menor impacto ambiental (ZHANG et al., 2020). Esses agentes, geralmente derivados de óleos vegetais ou açúcares, apresentam maior biodegradabilidade e menor toxicidade, dependendo de sua estrutura química e concentração, além de alinharem-se aos princípios da química verde, tornando-se estratégicos em setores que buscam inovação e sustentabilidade. A aplicação de tensoativos verdes em sistemas de microemulsão representa, portanto, uma convergência entre eficiência tecnológica e responsabilidade ambiental.

Para compreender a estabilidade desses sistemas, os diagramas pseudoternários constituem uma ferramenta fundamental. A partir deles, é possível delimitar regiões monofásicas (Winsor IV) e bifásicas, correlacionando-as às proporções entre fase aquosa, fase oleosa e tensoativo/co-tensoativo. Essa abordagem experimental permite avaliar as condições de formação de microemulsões estáveis, além de fornecer subsídios para a seleção de formulações mais adequadas para aplicações específicas (SOUZA; FORGIARINI; FERREIRA, 2015; AHMAD et al., 2022).

Dessa forma, este estudo tem como objetivo investigar a estabilidade de microemulsões formuladas com tensoativos verdes derivados de óleos vegetais saponificados, utilizando diagramas pseudoternários como ferramenta de caracterização. A proposta não apenas contribui para o avanço científico na área de sistemas coloidais sustentáveis, como também oferece subsídios para potenciais aplicações práticas em alimentos, cosméticos, fármacos e agroquímicos, embora desafios relacionados à escalabilidade e viabilidade econômica ainda necessitem de investigação.

Material e Métodos

Com o objetivo de formular microemulsões estáveis a partir de matérias-primas renováveis, foram inicialmente preparados tensoativos verdes, por meio da reação de saponificação, utilizando óleos vegetais de coco e mamona adquiridos comercialmente como fontes lipídicas. A reação corresponde à hidrólise básica de triglicerídeos, resultando na formação de sais de ácidos graxos (sabões) e glicerina. O mecanismo ocorre pelo ataque nucleofílico do íon hidróxido (OH^-), proveniente do hidróxido de sódio (NaOH), à ligação éster, resultando na formação de sabão e glicerol.

O procedimento experimental foi conduzido conforme Da Silva et al. (2020), empregando etanol (Synth, 99,5%) como co-solvente catalítico, NaOH (Synth, 97–99%) como base forte, água destilada e óleo vegetal. A reação foi realizada em sistema de refluxo, a 100 °C, por 2 h após o início da ebulição da mistura. Em seguida, a solução foi transferida para um bêquer e submetida à agitação magnética (IONlab) a 80 °C, com o objetivo de promover a evaporação do etanol. O sabão obtido foi macerado em gral com pistilo de porcelana, peneirado para padronização granulométrica e armazenado em frasco de vidro âmbar, sob temperatura ambiente.

Para a elaboração dos diagramas pseudoternários, foram definidos os componentes que constituem os sistemas avaliados: os tensoativos desenvolvidos a partir de óleos saponificados de coco (OCS) e mamona (OMS), e butanol, que desempenha um papel duplo na formulação, atuando tanto como fase oleosa - em virtude da sua cadeia carbônica

hidrofóbica, que favorece a solubilização de componentes apolares - quanto mais co-tensoativo, ao contribuir para a redução adicional da tensão interfacial devido ao seu grupo hidroxila (-OH), promovendo maior estabilidade da microemulsão, e, por fim, a água de torneira foi utilizada como fase aquosa, de modo a simular condições reais de aplicação e reduzir custo.

Foi adotada uma massa total de 2 gramas para a soma das substâncias em cada ensaio. Essa massa foi fracionada de acordo com os pontos experimentais, variando a proporção dos componentes. No ponto inicial, foram utilizados 10% (0,2 g) de tensoativo e 90% (1,8 g) de água de torneira, considerando o butanol como titulante. Em paralelo, ensaios foram conduzidos, considerando a fase aquosa como titulante. O procedimento foi repetido sucessivamente, aumentando-se a fração de tensoativo até atingir 70% da massa total.

Após a pesagem das substâncias em tubos de centrifugação (Falcon), os sistemas tensoativo-co-tensoativo e tensoativo-água de torneira foram submetidos à titulação volumétrica. A cada titulação, os tubos foram centrifugados (Novatecnica) por 3 minutos a 2000 rpm, com o objetivo de observar a separação de fases. Quando o sistema apresentava aspecto bifásico, as amostras eram pesadas em balança analítica (Tecnal), permitindo a obtenção de dados experimentais consistentes para a elaboração dos diagramas pseudoternários.

Resultados e Discussão

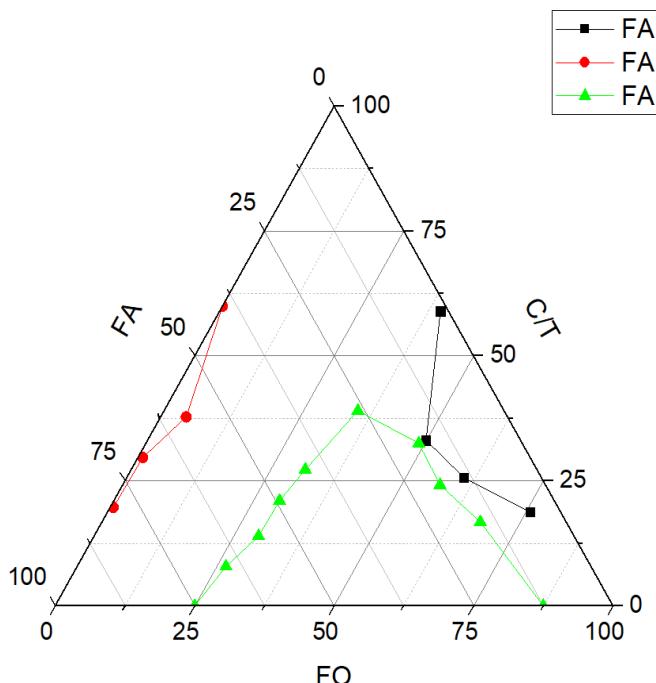
Os dados experimentais foram organizados em diagramas pseudoternários triangulares, construídos com o auxílio do software *OriginLab*. Esses diagramas representam as formulações contendo óleo de coco saponificado (OCS), óleo de mamona saponificado (OMS) e o blend de ambos como agentes tensoativos, permitindo a visualização das regiões de estabilidade das microemulsões em função das proporções entre fase aquosa, co-tensoativo e tensoativo.

Em todos os sistemas analisados, foi possível identificar a presença de uma região monofásica bem delimitada, compatível com o comportamento típico das microemulsões classificadas como Winsor IV, caracterizadas pela ausência de separação de fases em 30 dias, embora a confirmação definitiva exija técnicas adicionais, como espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) ou birrefringência. Essa classe de microemulsão é definida por sua homogeneidade, isotropia e pela coexistência de todos os componentes em uma única fase contínua, sem separação de fases visível, além de apresentar vantagens operacionais significativas, como não necessitar de agitação contínua para manter os componentes miscíveis em uma única fase, podendo apresentar baixo custo de formulação, desde que os tensoativos utilizados sejam de origem acessível e não demandem purificação complexa. Um outro argumento válido é que esses sistemas não exigem quantidades excessivas de tensoativo para sua formação.

Para o sistema contendo óleo de coco saponificado (OCS), os diagramas pseudoternários mostraram a formação de uma região monofásica relativamente ampla, com estabilidade observada em diferentes proporções entre fase aquosa, tensoativo e co-tensoativo (Figura 1). Esse comportamento pode ser atribuído à predominância de ácidos graxos de

cadeia média no OCS, que conferem um balanço hidrofílico-lipofílico favorável, facilitando a redução da tensão interfacial e promovendo maior flexibilidade do filme interfacial. Assim, as microemulsões formuladas com OCS apresentaram capacidade de formar sistemas homogêneos e isotrópicos, indicando potencial de aplicação.

Figura 1 - Diagrama pseudoternário do tensoativo óleo de coco saponificado (OCS).

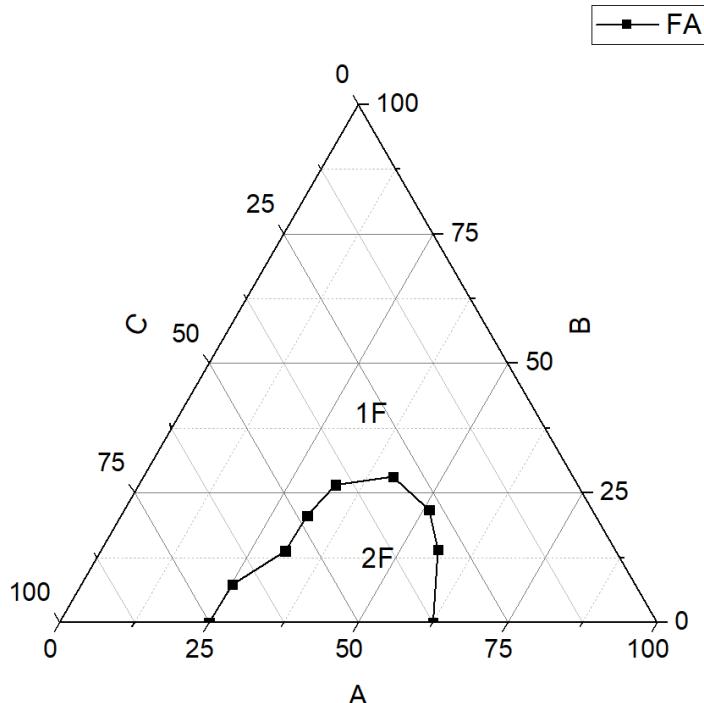


Fonte - Autores, 2025.

Para o sistema contendo óleo de mamona saponificado (OMS), onde FA representa a água de torneira, FO o butanol e C/T o tensoativo, os diagramas pseudoternários evidenciaram uma região monofásica delimitada por uma área relativamente pequena de proporções específicas entre fase aquosa, fase oleosa e co-tensoativo. Essa limitação pode estar associada não apenas à maior viscosidade do OMS, mas também à presença de ácido ricinoleico, cujo grupo hidroxila promove ligações de hidrogênio adicionais. Isso tende a aumentar a rigidez do filme interfacial e reduzir sua flexibilidade. Consequentemente, as microemulsões formadas com OMS apresentaram menor robustez e estabilidade, tornando-se mais suscetíveis à separação de fases em determinadas composições.

Para o sistema contendo óleo de mamona saponificado (OMS), os diagramas pseudoternários exibiram uma região monofásica considerável, Figura 2, indicando que este óleo saponificado tem boa capacidade de estabilizar microemulsões. Entretanto, a natureza química distinta do OMS, composto majoritariamente por ácido ricinoleico (cadeia longa com grupo hidroxila), confere propriedades particulares ao filme interfacial.. A maior viscosidade e a possibilidade de interações por ligações de hidrogênio tornam o sistema estável, mas com comportamento diferenciado em relação ao OCS, podendo demandar proporções específicas de componentes para manter a homogeneidade. Assim, o OMS demonstrou potencial significativo para a formação de microemulsões, embora a sua performance seja influenciada por características estruturais distintas das observadas no OCS.

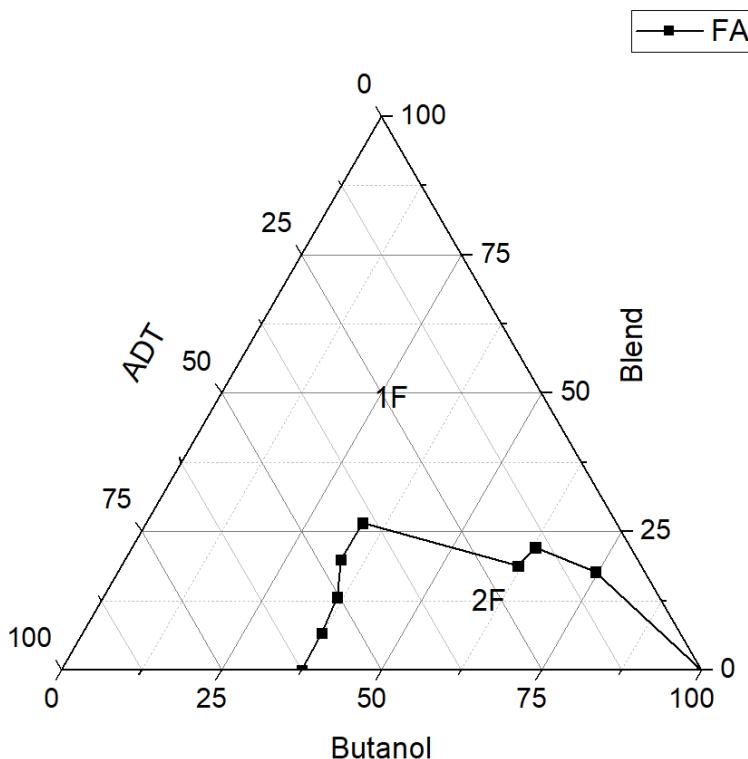
Figura 2 - Diagrama pseudoternário do tensoativo óleo de mamona saponificado (OMS).



Fonte - Autores, 2025.

De modo semelhante, o blend de OCS e OMS, em que A está representando o co-tensoativo, B o tensoativo e C a fase aquosa, resultou em uma área monofásica também extensa, Figura 3, demonstrando que a combinação dos dois tensoativos preserva a capacidade de formação de sistemas homogêneos e estáveis. Nesse caso, observa-se um efeito de complementaridade, em que os ácidos graxos de cadeia média do OCS conferem flexibilidade, enquanto os ácidos graxos hidroxilados do OMS proporcionam resistência e viscosidade. Assim, o blend se mostra uma alternativa viável, conciliando a flexibilidade do OCS e a rigidez do OMS. No entanto, sua performance depende da proporção específica entre os dois óleos saponificados, o que deve ser otimizado experimentalmente.

Figura 3 - Diagrama pseudoternário do tensoativo Blend (OCS + OMS).



Fonte - Autores, 2025.

A caracterização do sistema incluiu a análise da tensão superficial com tensiômetro (Krüss), sendo os tensoativos avaliados óleo de coco saponificado (OCS), óleo de mamona saponificado (OMS) e o blend, que apresentaram valores baixos: $26,16 \pm 0,100$ mN/m, $33,94 \pm 0,012$ mN/m e $32,56 \pm 0,010$ mN/m, respectivamente, muito inferiores à da água pura (~ 71 mN/m a 25°C). Essa redução evidencia a eficiência dos tensoativos aniónicos em diminuir a tensão interfacial, favorecendo a formação de microemulsões do tipo Winsor IV. Esses resultados indicam que os tensoativos avaliados possuem alta eficiência interfacial, o que explica a formação de regiões monofásicas extensas nos diagramas pseudoternários e a estabilidade observada nos sistemas, em concordância com estudos prévios que apontam valores de tensão interfacial inferiores a 40 mN/m como condição favorável para estabilização de microemulsões (LAWRENCE; REES, 2012; AHMAD et al., 2022).

Conclusões

A análise comparativa dos três sistemas evidencia que, apesar das diferenças estruturais entre os ácidos graxos presentes no OCS e no OMS, ambos foram capazes de originar microemulsões estáveis e o blend preservou essa capacidade, demonstrando que a utilização de tensoativos de origem vegetal é uma estratégia eficaz para o desenvolvimento de sistemas estáveis e isotrópicos. A presença de regiões monofásicas extensas em todos os diagramas sugere que as formulações elaboradas apresentam robustez suficiente para aplicações práticas, uma vez que permaneceram estáveis por pelo menos 30 dias de armazenamento à temperatura ambiente (25°C), sem apresentar separação de fases visíveis e sem necessidade de agitação contínua. Além disso, a natureza biodegradável (ZHANG et al., 2020; SILVA et al., 2018) e de baixo custo associados às matérias-primas vegetais utilizadas

na saponificação (MOURA et al., 2017) ampliam o interesse por essas microemulsões, em áreas como cosméticos, fármacos, agroquímicos e alimentos, onde a associação entre eficiência interfacial, refletida principalmente na redução de tensão interfacial e na capacidade de estabilizar sistemas coloidais homogêneos, e sustentabilidade constitui um diferencial competitivo. Assim, os resultados reforçam que a escolha de tensoativos verdes não apenas proporciona estabilidade de fases prolongadas, manutenção de regiões monofásicas extensas e redução efetiva da tensão interfacial, parâmetros que se mostram comparáveis aos obtidos com tensoativos convencionais, mas também representa uma alternativa promissora que atende à crescente demanda por formulações ambientalmente responsáveis e economicamente viáveis.

Agradecimentos

Agradecemos ao Laboratório de Tecnologia de Tensoativos e Processos de Separação (LTT/IQ) da UFRN pelo apoio estrutural e logístico.

Referências

- AHMAD, N. et al. Ternary phase diagrams and their significance in designing nano- and microemulsions for delivery applications. *Journal of Molecular Liquids*, v. 360, p. 119–214, 2022.
- BÖCK, F. C.; HELFER, G. A.; COSTA, A. B.; DESSUY, M. B.; FERRÃO, M. F. Rapid Determination of Ethanol in Sugarcane Spirit Using Partial Least Squares Regression Embedded in Smartphone. *Food Analytical Methods*, 11(4), 1951–1957, 2018.
- DA SILVA, D. C. et al. Estudo da produção de tensoativos aniónicos a partir de óleos vegetais para aplicação em microemulsões. *Revista Brasileira de Engenharia Química*, v. 37, n. 4, p. 112–119, 2020.
- FENG, T. et al. Recent advances in microemulsions for food applications. *Trends in Food Science & Technology*, v. 138, p. 19–31, 2023.
- HUANG, W. et al. Characterization and application of Winsor-type microemulsions for hydrocarbon removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 610, p. 125–135, 2021.
- LAWRENCE, M. J.; REES, G. D. Microemulsion-based media as novel drug delivery systems. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 64, p. 175–193, 2012.
- MOURA, A. F. et al. Avaliação de custo e viabilidade de tensoativos obtidos por saponificação de óleos vegetais. *Química Nova*, v. 40, n. 2, p. 156–163, 2017.
- SILVA, R. C. F. S. et al. Biodegradabilidade e propriedades de surfactantes derivados de óleos vegetais. *Journal of Surfactants and Detergents*, v. 21, p. 783–795, 2018.
- SOUZA, Andréa L. R. de; FORGIARINI, Ana M.; FERREIRA, Sônia R. S. Microemulsões: componentes, características, potencialidades em química de alimentos e outras aplicações. *Química Nova*, v. 38, n. 9, p. 1191–1200, 2015.
- VIVAS-REYES, R.; NAVARRO, D.; CORTES, L. E. Exploring Emergent Properties in Chemistry Education: A Philosophical Perspective on the Molecular Revolution. *Journal of Chemical Education*, 101(10), 4173–4181, 2024.
- ZHANG, Y. et al. Green surfactants and their applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 48, p. 1–13, 2020.