



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO

PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO

CENTRO MULTIDISCIPLINAR DE PAU DOS FERROS

CURSO CIÊNCIA E TECNOLOGIA

JOSÉ DEMÉTRIO NERY CAVALCANTE

**OBTENÇÃO DE DIAGRAMAS TERNÁRIOS DE BIODIESEL
MICROEMULSIONADO DE ÓLEO DE GIRASSOL**

MOSSORÓ

2017

JOSÉ DEMÉTRIO NERY CAVALCANTE

**OBTENÇÃO DE DIAGRAMAS TERNÁRIOS DE BIODIESEL
MICROEMULSIONADO DE ÓLEO DE GIRASSOL**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentada à Universidade Federal Rural do
Semi-Árido como requisito para obtenção do
título de Bacharelem Ciência e Tecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Manoel Reginaldo
Fernandes - UFERSA

MOSSORÓ

2017

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

C376o Cavalcante, José Demétrio Nery.

Obtenção de Diagramas Ternários de Biodiesel
Microemulsionado de Óleo de Girassol / José
Demétrio Nery Cavalcante. - 2017.

42 f. : il.

Orientador: Manoel Reginaldo Fernandes.

Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de , 2017.

1. Biodiesel. 2. Gráficos Ternários. 3.
Microemulsão. 4. Tensoativo. I. Fernandes, Manoel
Reginaldo, orient. II. Título.

JOSÉ DEMÉTRIO NERY CAVALCANTE

**OBTENÇÃO DE DIAGRAMAS DE BIODIESEL MICROEMULSIONADO DE
ÓLEO DE GIRASSOL**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Federal Rural do
Semi-Árido como requisito para obtenção do
título de Bacharel em Ciência e Tecnologia.

DATA DE APROVAÇÃO: 17/05/2017

BANCA EXAMINADORA

Manoel Reginaldo Fernandes

Prof.^o. Dr. Manoel Reginaldo Fernandes – UFRSA
Presidente

Geraldine Angélica Silva da Nobrega

Prof.^a/Dr.^a. Geraldine Angélica Silva da Nobrega – UFRSA
Primeiro Membro

Cláudia Alves de Sousa Muniz

Prof.^a. Dr.^a. Cláudia Alves de Sousa Muniz- UFRSA
Segundo Membro

*A minha mãe, **Oneide**, que sempre me apoiou e incentivou a estudar e a buscar um futuro melhor, para mim e para minha família.*

*A minha avó, **Merenciana**, e a minha tia, **Gecilda**, que sempre estiveram presente na minha vida e me ensinaram a ter caráter e honestidade.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me proporcionado coragem de enfrentar os meus desafios e a bênção de ter a família maravilhosa que tenho.

A minha mãe, Oneide, que sempre batalhou para dar a mim e a minha irmã, Thalita, a melhor vida e as melhores oportunidades que podia ter.

A minha avó Merenciana, por sempre me incentivar a buscar o melhor e que me influenciou com toda a sua coragem, bondade e sabedoria e por me corrigir quando foi necessário.

A minha tia Gecilda, que sempre se preocupou e cuidou de mim, independente de qual fosse a situação.

Aos meus tios Carlos, Fábio e Romilton que foram, são e sempre serão os meus verdadeiros pais.

A minha irmã, Thalita, que sempre me deu motivos para sorrir.

As minhas tias Lúcia e Maria de Fátima por terem acreditado em mim e em minhas capacidades, sempre incentivando e aconselhando quando precisei.

A toda minha família agradeço imensamente pelo apoio, pelo amor e carinho, mas principalmente, por me permitirem compartilhar seu nome.

Novamente agradeço ao meu tio Fábio, por sempre estar disponível para me guiar nos caminhos que tive que percorrer.

Aos meus professores da UFERSA que sempre me forçaram a alcançar o meu melhor. Em especial ao meu orientador, Manoel Reginaldo Fernandes, que me ensinou e me ajudou na conclusão deste trabalho.

Aos meus professores do CCE, Augusto (Branco), Jacicleuma, Vандir e Uirobijara (Neguinho) que marcaram a minha vida estudantil.

Aos meus grandes amigos Jacob e Luiz Joseano pelos momentos de lazer e descontração que sempre me proporcionaram.

Aos meus do Ereré Artur, Domingos, Paulinho, Pedro e Cleonice, por me permitirem entrar em suas vidas, e por me aliviar de todas as preocupações que tive dia após dia.

Aos meus amigos de Pau dos Ferros, Alex Armando, Caio Guilherme, Leo Fontes, Talles André, Vinícios Rego e William Vieira pelos momentos compartilhados, de risadas, de ensinamentos, de preocupação e superação.

A todos aqueles que me ajudaram e participaram da minha vida acadêmica.

“Os únicos limites das nossas realizações de amanhã são as nossas dúvidas e hesitações de hoje”

Franklin Delano Roosevelt

RESUMO

A busca por fontes de energia se tornou um dos principais interesses do homem, causando um enorme impacto na sociedade que se formava. Essa busca gerou um crescimento dos conhecimentos, que possibilitou o uso de matéria prima como fonte energética. Dentro das primeiras matérias primas, surgem as fontes de energia não renováveis, que são altamente poluentes. Como forma de buscar uma solução para as fontes de energia, os combustíveis menos poluentes, como o biodiesel, se apresentam como alternativa. A partir dessa problemática, este trabalho tem como objetivo obter diagramas ternários de uma microemulsão, formadas a partir de uma solução de biodiesel, água e tensoativo. A obtenção dos dados em laboratório possibilitou a construção dos diagramas e a sua posterior análise. Com os diagramas construídos, pode-se observar que os tensoativos utilizados geraram razoáveis regiões de microemulsão.

Palavras – Chave: Biodiesel. Diagramas Ternários. Microemulsão. Tensoativo.

ABSTRACT

The quest by energy sources has become one of the main interests of the man, causing a enormous impact on the society. This quest generate a growing on the knowledge, made possible the use of feedstock like energy source. Between of the first feedstock emerge the non-renewable energy sources which are very polluting. As way of searching a solution to the energy sources, the fuels non-polluting, like biodiesel, are presented as an alternative. Starting from this problematic, that work has an objective obtain the ternary diagrams of a microemulsion create starting from a solution of biodiesel, water and a surfactant. The obtaining of the data in laboratory made it possible the construction of the ternary diagrams and your analysis. With the diagrams constructed, we can observe than the surfactants used generate good regions of microemultion.

Key-words: Biodiesel. Ternary Diagrams. Microemultion. Surfactant.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Transesterificação	-----	16
Figura 2 – Representação de um Tensoativo	-----	17
Figura 3 – Classificação dos Tensoativos	-----	17
Figura 4 – Representação de um Tensoativo Aniônico	-----	18
Figura 5 – Representação de um Tensoativo Catiônico	-----	18
Figura 6 – Representação de um Tensoativo Anfótero	-----	19
Figura 7 – Representação de um Tensoativo Não-Iônico	-----	19
Figura 8 – Micelização de Óleo em Água	-----	20
Figura 9 – Formação das Micelas	-----	20
Figura 10 – Escala de Griffin	-----	22
Figura 11 – Ponto de Krafft	-----	22
Figura 12 – Quebra da Emulsão Água – Óleo	-----	24
Figura 13 – Microemulsão	-----	26
Figura 14 – Classificação Winsor	-----	26
Figura 15 – Diagrama Ternário	-----	27
Figura 16 – Diagramas Pseudoternários e Quaternários	-----	28
Figura 17 – Interferência do tipo de Óleo na Microemulsão	-----	29
Figura 18 – Diagrama Fases Ternário do Nonilfenol 6 EO	-----	34
Figura 19 – Diagrama Fases Ternário do Tween 20	-----	35
Figura 20 – Diagrama Fases Ternário do Tween 80	-----	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes Utilizados	-----	30
Tabela 2 – Equipamentos Utilizados	-----	31

SUMÁRIO

SUMÁRIO	12
1. INTRODUÇÃO	13
1.1.INTRODUÇÃO	13
1.2.OBJETIVOS	14
1.2.1. Objetivo Geral	14
1.2.2. Objetivos Específicos	14
2. REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1.COMBUSTÍVEIS	15
2.1.1. Diesel.....	15
2.1.2. Biodiesel.....	15
2.1.2.1. Transesterificação.....	16
2.2.TENSOATIVOS	16
2.2.1. Definição	16
2.2.2. Classificação	17
2.2.2.1. Tensoativos Aniônicos	18
2.2.2.2. Tensoativos Catiônicos.....	18
2.2.2.3. Tensoativos Anfóteros.....	18
2.2.2.4. Tensoativos Não-Iônicos	19
2.2.3. Propriedades dos Tensoativos	19
2.2.3.1. Micelização.....	19
2.2.3.2. Balanço Hidrofílico–Lipofílico (BHL).....	21
2.2.3.3. Ponto de Krafft	22
2.3.EMULSÃO	23
2.3.1. Microemulsão.....	25
2.3.1.1. Classificação Winsor	26
2.3.1.2. Diagramas de Fases	27
2.3.2. Fatores que interferem na Microemulsão	28
2.3.2.1. Temperatura.....	28
2.3.2.2. Salinidade	28
2.3.2.3. Natureza do Óleo.....	29
3. METODOLOGIA	30
3.1.REAGENTES	30
3.2.EQUIPAMENTOS	30
3.3.OBTENÇÃO DOS SISTEMAS TERNÁRIOS	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33

4.1. ESTUDO DOS TENSOATIVOS	33
4.2. ANÁLISE DOS DIAGRAMAS DE FASE	33
4.2.1. Estudo do Nonilfenol 6 EO	33
4.2.2. Estudo do Tween 20	34
4.2.3. Estudo do Tween 80	36
5. CONCLUSÃO	37
6. REFERÊNCIAS	38

1. INTRODUÇÃO

1.1. INTRODUÇÃO

A partir da Primeira Revolução Industrial, ocorrida entre a segunda metade do século XVIII e a primeira metade do século XIX, a busca por fontes de energia se tornou um dos principais interesses do homem, forçando-o a buscá-la por meio de várias maneiras possíveis. Inicialmente com o carvão mineral e posteriormente com o petróleo, com a descoberta dos poços em 1859.

Essa busca por novas fontes energéticas terminou por impulsionar a economia, criando um novo modelo de sociedade, com novos valores e novas expectativas. Todo esse crescimento auxiliou no avanço das tecnologias vigentes, possibilitando o fornecimento de mercadorias de modo mais rápido do que no século anterior. Apoiado nisso o novo modo de produção foi se aproximando ainda mais das fontes de energia não renováveis, que são poluentes.

Essa aproximação se deu pelo fato das fontes não renováveis possuírem um elevado rendimento energético e sua obtenção ser relativamente fácil, de se conseguir, apesar dos altos custos.

Com a invenção dos automóveis movidos à combustão interna, os derivados do petróleo acabaram por se tornar nos combustíveis mais utilizados pelo homem até a atualidade. Dentre os principais temos a gasolina e o óleo diesel.

Mas, apesar de ambos serem excelentes fontes de energia, sua reação de combustão gera uma quantidade consideravelmente grande de substâncias nocivas ao meio ambiente, como o monóxido e dióxido de carbono (CO e CO_2 , respectivamente) e óxidos de enxofre (SO_2 e SO_3), que são os principais responsáveis pelo aquecimento anormal do planeta (Efeito Estufa).

Além das emissões a chance de, principalmente no caso do petróleo, ocorrer um grave desastre ambiental e de acidentes com vítimas, prejudica ainda mais o custo-benefício social da utilização das energias não-renováveis.

O Brasil, entre os anos de 2009 e 2010, liberou cerca de 1.144 megatoneladas de gases poluentes na atmosfera terrestre, se tornando o sexto país no ranking de maiores emissores de gás carbônico. (SPITZCOVSKY, 2011)

Na Cúpula da Organização das Nações Unidas (ONU) sobre o Desenvolvimento Sustentável, em 2015, o Brasil se comprometeu em reduzir suas emissões de gases poluidores em cerca de 37% do valor que era emitido na época, até o ano de 2025. (META... 2015)

Numa tentativa de encontrar a solução para a problemática do excesso de emissão de gases poluentes do meio ambiente, surgiu uma busca por fontes alternativas de energia, surgiu o biodiesel, produto obtido a partir do processamento de óleos vegetais ou gordura animal.

O biodiesel é uma sustância muito parecida com o óleo diesel em muitas de suas características, portanto pode ser utilizado como um substituinte do diesel em motores à combustão interna, sem perda de potência em relação ao diesel, mas com uma emissão muito inferior de poluentes.

Segundo Neto (2007), uma tonelada de biodiesel, utilizado como combustível, evita, comparado ao diesel mineral, uma emissão de cerca de duas toneladas e meia de gás carbônico, além de evitar a poluição por monóxido de carbono, pois sua combustão é completa devido ao alto grau de oxigenação do composto, conseqüentemente não emite *CO*.

No Brasil a produção de biodiesel é extremamente viável, devido à grande extensão territorial e abundância em água, o que viabiliza o cultivo de plantas que forneçam o óleo, como é o caso do pinhão manso, dendê e principalmente a soja. (ARANDA, 2007)

Além da viabilidade de produção, a viabilidade social da fabricação do biodiesel é enorme, gerando uma quantidade significativa de empregos para a população local, diminuindo a pobreza da região da qual o cultivo é realizado, além de reduzir o êxodo rural, impedindo maiores problemas nos grandes centros urbanos. (NETO, 2007)

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. **Objetivo Geral**

O presente estudo possui como objetivo obter e analisar os gráficos de sistemas microemulsionados do biodiesel a partir do óleo de girassol.

1.2.2. **Objetivos Específicos**

- Obtenção de Biodiesel do Óleo de Girassol por meio da Transesterificação;
- Obtenção de Diagramas Ternários de Biodiesel Microemulsionado;
- Análise dos Diagramas Ternários.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. COMBUSTÍVEIS

2.1.1. Diesel

O óleo diesel é um dos principais produtos obtidos a partir do refino do petróleo e é um dos principais responsáveis pela movimentação da economia mundial, por sua utilidade na locomoção dos mais diversos meios de transportes, desde carros a aeronaves, e nos mais variados tipos de indústrias, utilizado como fonte de energia.

O óleo diesel é um composto orgânico formado basicamente por uma cadeia carbônica que pode ser composta entre 8 a 40 átomos de carbono, além de também possuir átomos de hidrogênio e uma pequena composição de outros elementos, como nitrogênio, oxigênio e enxofre. Sua queima libera óxidos de enxofre e nitrogênio, além de monóxido de carbono, todos gases causadores do efeito estufa.

O diesel é um dos subprodutos do petróleo, obtido por meio de um dos estágios da destilação fracionada, sob o qual o petróleo é submetido.

2.1.2. Biodiesel

O biodiesel é um combustível biodegradável obtido a partir do processamento de óleos de origem vegetal por meio da esterificação e/ou transesterificação. Segundo a Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM) o biodiesel é definido como sendo “ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa derivados de lipídeos renováveis, tais como os óleos vegetais ou gorduras animais que são usados em motores diesel”.

O biodiesel apesar de cumprir a mesma função do diesel mineral, não é utilizado puro em motores de combustão, devido ao elevado preço de custo, sendo assim comercialmente ele é encontrado como uma mistura de diesel/biodiesel.

Diferente do diesel obtido do petróleo, o combustível de origem vegetal não possui em sua estrutura molecular átomos de enxofre, que diminui consideravelmente os poluentes emitidos após a sua combustão. Isso se deve pelo fato de que o petróleo é uma fonte de compostos sulfurados, enquanto que os óleos vegetais são formados essencialmente por carbono hidrogênio e oxigênio.

2.1.2.1. Transesterificação

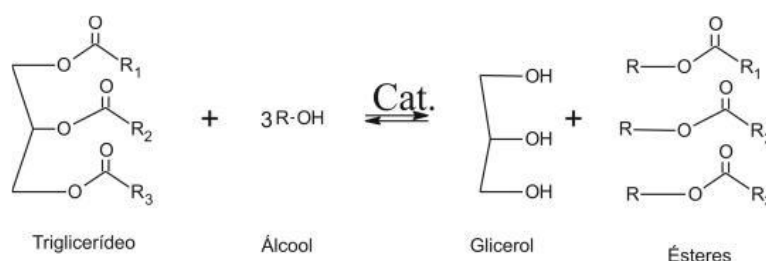
O processo de obtenção do biodiesel é uma reação orgânica, chamada de transesterificação, na qual ácidos graxos com um álcool para formar um novo éster e um novo álcool. (BRUICE, 2006)

A transesterificação é uma reação que irá obter, a partir de triglicerídeos (ácidos graxos), éster, diferentemente da esterificação, que apesar de ser um processo extremamente semelhante, o ponto de partida da reação são ácidos graxos livres.

A reação pode ocorrer principalmente por meio de dois catalisadores diferentes, uma base ou um ácido. Segundo Lora e Venturini (2012) os catalisadores alcalinos proporcionam altos rendimentos na produção de bicomcombustíveis de alta qualidade a partir de óleos vegetais, em contrapartida, se o óleo possuir uma abundância na existência de ácidos graxos livres, uma parte dos ésteres podem ser convertidos em sabão, comprometendo o rendimento. Enquanto que na catálise ácida a velocidade com que a reação ocorre prejudica o procedimento, por ser uma reação lenta, devido a isso o uso de ácido é aconselhado somente em processos de esterificação.

A Figura 1 apresenta uma reação genérica de transesterificação.

Figura 1 - Transesterificação



Fonte: Silva, Santos e Souza, 2017

Na representação temos, estequiometricamente, uma molécula do triglicerídeo (ácido graxo) reagindo com três de um álcool qualquer, como, por exemplo, o metanol (CH_3OH) na presença de um catalisador, como o hidróxido de potássio (KOH), formando a glicerina ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) e três moléculas de ésteres (biodiesel).

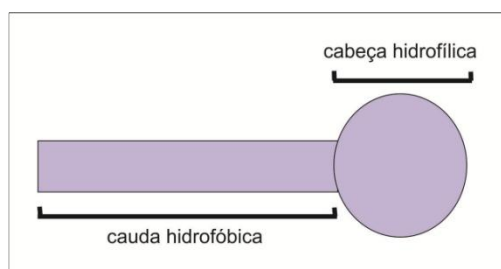
2.2. TENSOATIVOS

2.2.1. Definição

Tensoativos ou surfactantes são compostos químicos, que podem ser naturais ou sintéticos, que apresentam um comportamento de uma molécula polar e apolar, devido à sua

estrutura, normalmente grande, que possibilita a existência de uma extremidade polarizada, chamada de região hidrofílica (cabeça), e a outra despolarizada, chamada de região hidrofóbica (cauda). Devido a este comportamento ambíguo os tensoativos possuem a capacidade de fazer uma substância apolar se dissolver em uma polar e vice-versa. Normalmente o tensoativo é representado de acordo com a Figura 2:

Figura 2 - Representação de um Tensoativo



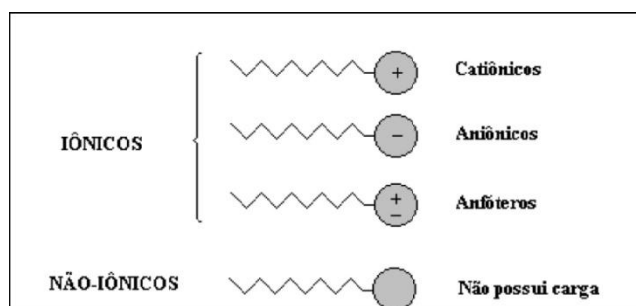
Fonte: 1Entendendo..., 2014

A região apolar do tensoativo normalmente é formada por uma cadeia carbônica, que pode ser linear, ramificada ou cíclica, que possuem apenas átomos de carbono e hidrogênio, que devido à baixa diferença de eletronegatividade torna a região praticamente apolar. A região polar normalmente possui um ou mais átomos que, devido ao fato de ser fortemente ou fracamente eletronegativo, concentra muita carga, podendo ser positiva ou negativa. (DALTIM, 2011)

2.2.2. Classificação

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a natureza do grupo hidrofílico da molécula, que pode ser aniônico, catiônico, anfótero ou não-iônico. Na Figura 3 temos a representação dos quatro tipos de tensoativos.

Figura 3 - Classificação dos Tensoativos

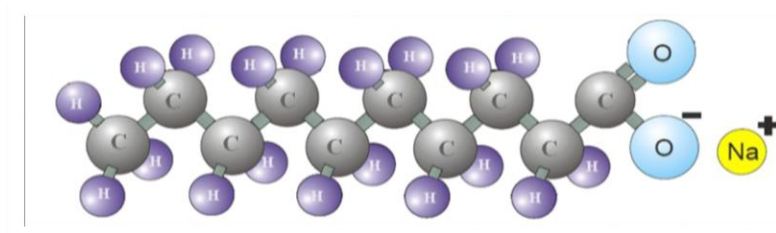


Fonte: Silva (2008)

2.2.2.1. Tensoativos Aniônicos

Os tensoativos aniônicos são aqueles surfactantes que, em solução aquosa, sofrem ionização na sua região polar, formando uma concentração muito alta de cargas negativas, causadas pela alta eletronegatividade dos átomos da região, que pode ser originada de um grupo carboxila, nitrado ou de um grupo sulfonado. A Figura 4 representa um tensoativo aniônico.

Figura 4 - Representação de um Tensoativo Aniônico

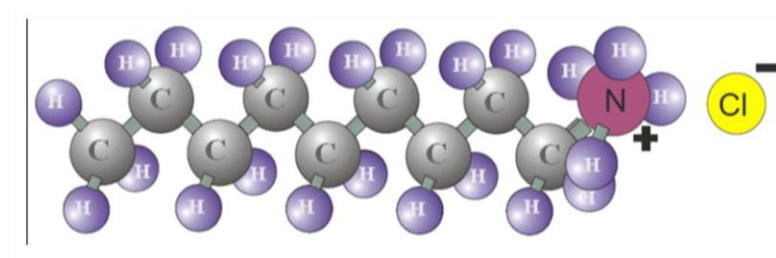


Fonte: Fernandes, 2011

2.2.2.2. Tensoativos Catiônicos

Os tensoativos catiônicos são aqueles surfactantes que, em solução aquosa, sofrem protonação na sua região polar, formando uma concentração muito alta de cargas positivas. Normalmente essas cargas são formadas pela protonação do nitrogênio, resultando em um nitrogênio quaternário. A Figura 5 representa um tensoativo catiônico.

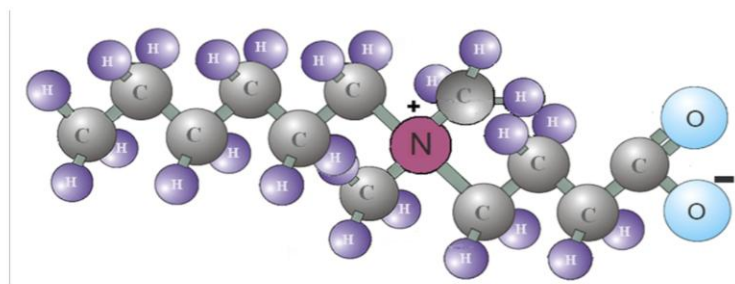
Figura 5 - Representação de um Tensoativo Catiônico



Fonte: Fernandes, 2011

2.2.2.3. Tensoativos Anfóteros

Os tensoativos anfóteros são aqueles surfactantes que possuem comportamento duplo, catiônico e aniônico, isso se deve a existência de dois ou mais átomos que estejam eletricamente carregados. Em meio alcalino o tensoativo irá se comportar como aniônico, pela neutralização da carga positiva com os íons hidroxila (OH^-), enquanto em meio ácido, eles irão se comportar como catiônico, pela neutralização da carga negativa com o íon hidrônio (H_3O^+). A Figura 6 representa um tensoativo anfótero.

Figura 6 - Representação de um Tensoativo Anfótero

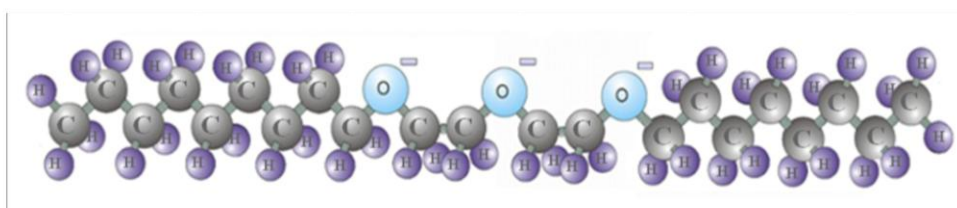
Fonte: Fernandes, 2011

2.2.2.4. Tensoativos Não-Iônicos

Os tensoativos não-iônicos são aqueles surfactantes que não possuem nenhum tipo de carga verdadeira na sua estrutura, isso se deve ao fato de não terem se originados de sais dissociados.

Nesse tipo de composto, a pouca carga que é formada está bem distribuída pela molécula, impedindo com que a sua atração com as moléculas de água seja bem menos eficiente se comparado com os outros tipos de tensoativos. Apesar disso os tensoativos não-iônicos são os mais utilizados industrialmente, devido à sua grande afinidade com os outros tipos de tensoativos. (FERNANDES, 2005)

A Figura 7 representa um tensoativo não-iônico.

Figura 7 - Representação de um Tensoativo Não-Iônico

Fonte: Fernandes, 2011

2.2.3. Propriedades dos Tensoativos

Os tensoativos apresentam algumas propriedades características que devem ser levadas em conta ao se trabalhar com essas substâncias, dentre elas a micelização e o balanço hidrofílico lipofílico conseguem se destacar.

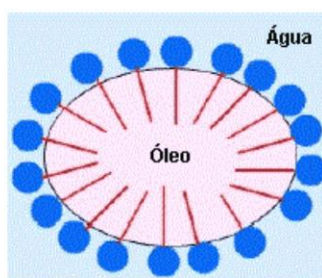
2.2.3.1. Micelização

O processo de micelização é caracterizado pelo encapsulamento de uma molécula por um tensoativo em uma solução aquosa. Nessa situação a concentração de tensoativo é elevada

o suficiente para envolver uma molécula que é imiscível em água, de modo a torná-la miscível.

Numa situação em que temos uma solução de óleo em água, a cauda do tensoativo interage com o óleo, juntamente com outras moléculas do tensoativo, formando uma “barreira”, enquanto a cabeça irá interagir com as moléculas de água. A Figura 8 representa o processo de micelização de uma molécula de óleo em água.

Figura 8 - Micelização de Óleo em Água



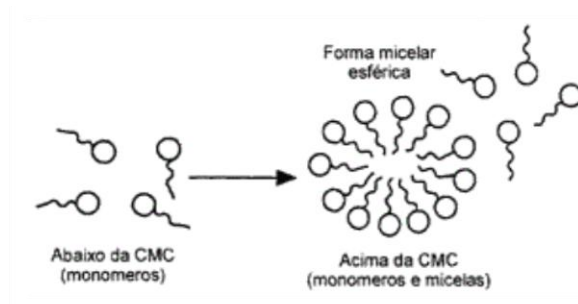
Fonte: Misirli, 2017

Apesar da capacidade de formação de micelas, os tensoativos só conseguem realizar esse tipo de formação a partir de um determinado ponto, que é chamado de Concentração Micelar Crítica (CMC). A CMC é um valor de concentração do tensoativo em solução, que representa a quantidade mínima deste necessário para que a formação de micelas comece a ocorrer. (DALTIM, 2011)

Em uma solução de óleo em água (O/A) um valor de tensoativo abaixo da CMC não proporcionará a formação das micelas e teremos uma solução emulsionada O/A, apesar da presença do tensoativo, ele não foi capaz de aumentar a solubilidade dos compostos. Em uma solução onde o valor da concentração do tensoativo é superior à CMC, as micelas se formarão e aumentarão a solubilidade do óleo. (DALTIM, 2011)

A Figura 9 representa a formação das micelas a partir da CMC.

Figura 9 - Formação das Micelas



Fonte: Maniasso, 1999

2.2.3.2. **Balanço Hidrofílico–Lipofílico (BHL)**

A definição de tensoativo se dirige à dupla afinidade de sua molécula com compostos de diferentes polaridades. Apesar disso a variabilidade do tamanho da cadeia carbônica da cauda do tensoativo interfere diretamente na forma como os surfactantes irão interagir com diferentes compostos.

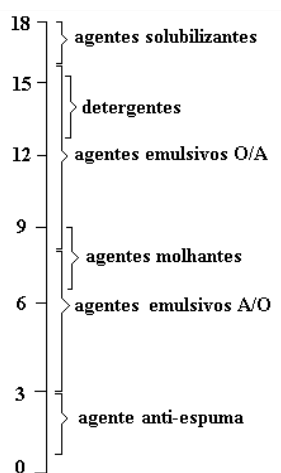
Um tensoativo de cadeia carbônica curta, devido à alta polaridade da região polar, possui uma grande afinidade com a água e outros compostos polares, devido a isso esses tensoativos se tornam mais viáveis para proporcionar emulsões de óleo em água mais estáveis.

Quando a cadeia carbônica é muito longa, a polaridade da cabeça se torna “menos representativa” das características da molécula, tornando o surfactante menos polar, aumentando sua afinidade com o óleo e outros compostos apolares, devido a isso esse tipo de composto é mais indicado para a formação de emulsões de água em óleo (A/O). Essa teoria qualitativa é conhecida como regra de Bancroft. (DALTIM, 2011)

Como uma forma de quantificar a Regra de Bancroft, uma modificação foi feita por Griffin, em 1949, que ficou conhecida como Balanço Hidrofílico-Lipofílico dos tensoativos, que é um balanço de suas características hidrofílicas e lipofílicas em solução. (DALTIM, 2011)

A partir da Escala de Griffin é possível determinar de modo mais simples e rápido que tipo de tensoativo utilizar para cada tipo de emulsão, A/O ou O/A.

A Escala de Griffin é um conjunto de valores, que variam de 1 a 18, que relaciona o valor BHL de um dado composto tensoativo com a sua relativa afinidade, quanto mais próximo à 18 mais hidrofílica o composto será. A Figura 10 demonstra a Escala de Griffin com as faixas de comportamento dos tensoativos.

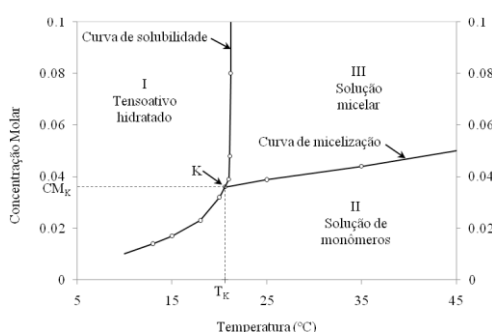
Figura 10 - Escala de Griffin

Fonte: Fernandes, 2011

Os tensoativos que possuírem um BHL entre 3 e 8, são considerados surfactantes emulsivos de A/O. Quando o valor do Balanço superior a 8, o tensoativo começará a se comportar como um surfactante emulsivo O/A.

2.2.3.3. Ponto de Krafft

Os tensoativos iônicos possuem uma característica a parte em relação aos não iônicos, que se refere à sua solubilidade em uma solução aquosa. Como demonstrado na Figura 11a solubilidade dos tensoativos cresce de modo mais significativo a partir de uma determinada temperatura.

Figura 11 - Ponto de Krafft

Fonte: Attwood e Florence, 1985; Viana, 1994

A temperatura na qual ocorre esse crescimento de solubilidade do tensoativo é chamada de Temperatura ou Ponto de Krafft. A partir deste ponto com uma elevação muito pequena da temperatura, observa-se um aumento significativamente grande da solubilidade do surfactante.

Observando a Figura 11, podemos afirmar que o Ponto de Krafft pode interferir na formação de micelas em uma solução. Em temperaturas abaixo da Temperatura de Krafft (Região I), o tensoativo se encontra na forma de tensoativo hidratado, na forma de precipitado em água.(FERNANDES, 2011)

Com o tensoativo em baixas concentrações e temperatura inferior à de Krafft ocorre a formação de monômeros. Enquanto que em altas concentrações e acima do valor do Ponto de Krafft temos a formação de micelas. (FERNANDES, 2011)

Os tensoativos não iônicos não possuem o Ponto de Krafft, pois com o aumento da temperatura uma diminuição de sua solubilidade irá ocorrer, mas de um modo mais suave em relação ao crescimento da solubilidade dos iônicos. (DALTIM, 2011)

2.3. EMULSÃO

Dentro da química existem muitos tipos de misturas que são encontradas e utilizadas. Algumas dessas soluções estão sob a forma de dispersão, definido como sendo “um sistema polifásico no qual se encontra uma fase fragmentada (fase dispersa) dentro de outra (fase contínua)”. (DALTIM, 2011)

As dispersões podem ser encontradas em diferentes condições, na qual cada uma recebe uma denominação específica. Quando temos um gás como fase dispersa em um líquido, na forma de fase contínua, chamamos de espuma. Quando a fase dispersa é um sólido em um líquido, damos o nome de suspensão. Ao termos um líquido, como fase fragmentada, imiscível em outro líquido, temos uma emulsão.

As emulsões, de modo geral, representam uma solução termodinamicamente instável de dois líquidos imiscíveis entre si, devido à falta de afinidade entre os dois compostos, de modo a exemplificar, temos uma solução água-óleo. A água, composto polar, não consegue interagir com o óleo, composto apolar, forçando uma separação (quebra da emulsão) entre os dois constituintes. Mesmo com agitação, os compostos não se misturam, demonstrando uma grande instabilidade da emulsão criada, como demonstrada na Figura 12.

Figura 12—Quebra da Emulsão Água - Óleo



Fonte: ÓLEO..., 2011

Devido à imiscibilidade, as gotículas óleo se reunirão para formar gotículas maiores até poderem formar uma única fase na parte superior do recipiente, como demonstrado na Figura 12. A velocidade de coalescência determina o grau de estabilidade da solução. Segundo Daltin (2011, p. 220), outros fatores que propiciam a separação de fases são: a diferença de densidade entre as fases, a velocidade de ascensão das gotículas da fase dispersa e a tensão interfacial dos líquidos.

A diferença de densidade entre a fase óleo e a fase água é que propicia a força motriz da separação de fases. Para uma emulsão de óleo em água, quanto menor a densidade do óleo, mais ele tende a se direcionar para a fase superior, impulsionando as gotículas de óleo para cima. Quanto maior a densidade da fase aquosa (por exemplo, pela adição de sais solúveis), maior será também a diferença de densidade entre as duas fases.

Devido ao fato da densidade do óleo ser inferior à da água, a fase orgânica será forçada a “subir” no recipiente de forma mais rápida, aumentando consideravelmente o nível de instabilidade da mistura. De modo a aumentar a fragilidade, a viscosidade, segundo Daltin (2011, p. 220), também será um fator decisivo.

A ascensão das gotículas de óleo em uma emulsão, decorrente da diferença de densidade entre as fases, pode ser retardada pela alta viscosidade da fase contínua. Altas viscosidades fazem com que a gota enfrente muito atrito das moléculas da fase contínua para poder subir pela emulsão, retardando o processo. A alta viscosidade da fase interna também pode aumentar o tempo de ascensão, pois reduz a possibilidade de deformação da gotícula.

Como a água, na situação, é a fase contínua e devido ao fato de ter baixa viscosidade, o óleo consegue facilmente sair de um nível inferior para um nível superior em um dado recipiente. Como último fator, Daltin (2011, p.220) diz:

Quanto maior a tensão interfacial dos dois líquidos que formam a emulsão, maior a energia necessária para a formação das superfícies entre as fases dessa

emulsão, já que a formação de gotículas pequenas de óleo em água somente é alcançada com o aumento das superfícies. A fusão de duas gotículas em uma maior (coalescência) reduz esse grande valor de área de superfícies, diminuindo a energia do sistema, e constitui um processo espontâneo. As gotículas pequenas tendem a se reunir em gotículas maiores, o que facilita a ação da diferença de densidade entre as fases, pois a relação entre volume da gotícula e a sua área é aumentada, permitindo assim que essa gota maior vença mais facilmente a resistência da viscosidade da fase contínua.

Como a tensão superficial dos componentes da mistura é alta, existe uma maior facilidade dos compostos em se separarem, aumentando a velocidade de coalescência.

2.3.1. Microemulsão

Nas emulsões a mistura dos líquidos imiscíveis é altamente instável, sendo que qualquer tipo de perturbação pode gerar a quebra da emulsão. Uma adição de tensoativo à este tipo de solução pode gerar uma emulsão um pouco mais estável, mas mesmo assim instável, pois o tensoativo apenas minimiza os efeitos de separação, atuando na cinética de desestabilização, adiando a separação das fases. (DALTIM, 2011)

Quando ocorre a formação de microemulsões os fluidos envolvidos no processo estão espontaneamente dispersos um no outro, com o auxílio de um tensoativo ou um cotensoativo. A emulsão formada existe em nível microscópico, estabilizando a solução.

As microemulsões só são possíveis de serem formados quando a quantidade de tensoativo presente na solução é muito superior à CMC, possibilitando a formação das micelas. Quando se trata de uma solução O/A Daltin (2011, p. 195) diz:

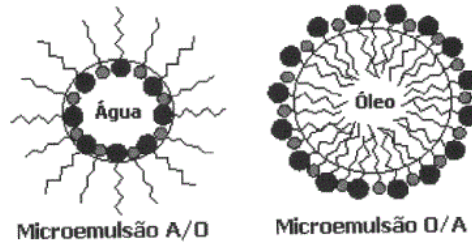
Quando se adiciona o óleo, suas moléculas são pouco estabilizadas na fase água, mas muito mais estáveis entre as moléculas dos tensoativos e cotensoativos que formam as micelas. O processo termodinamicamente espontâneo de migração do óleo da fase água para dentro das micelas é que dá origem às microemulsões. Numa microemulsão, as micelas são formadas antes e as moléculas de óleo penetram nelas por serem mais bem estabilizadas entre as moléculas de tensoativo das micelas.

Devido à formação das micelas, as moléculas de óleo ficam “presas” dentro dessas estruturas impedindo que elas se agrupem e ocorra à eventual distinção das fases, por isso as microemulsões são muito mais estáveis do que as emulsões comuns.

Como demonstrado na Figura 13 as moléculas de água em uma microemulsão A/O, a cabeça do tensoativo se volta para a água enquanto a cauda se volta para o óleo encapsulando a água, impedindo que ela possa se unir às outras. Da mesma forma ocorre em uma emulsão

O/A, mas com a inversão do posicionamento do tensoativo, que a cabeça muda sua posição do interior para o exterior da micela.

Figura 13 - Microemulsão



Fonte: Oliveira et al., 2004

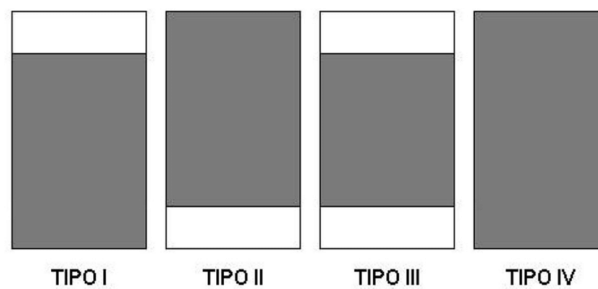
Dependendo-se do objetivo, pode-se utilizar um segundo tensoativo para auxiliar na formação das micelas, aumentando a proporção de óleo ou de água que podem ser misturados, na sua respectiva fase contínua. Esse segundo tensoativo é chamado de cotensoativo.

2.3.1.1. Classificação Winsor

Em sistemas microemulsionados, existe a possibilidade de ocorrer a formação de um equilíbrio entre fases distintas de microemulsão e excesso de água e/ou óleo.

De forma a classificar esses equilíbrios, Winsor (1948) criou um sistema de determinação dos tipos de equilíbrios microemulsionados, representados na Figura 14.

Figura 14 - Classificação Winsor



Fonte: Winsor, 1948

No Equilíbrio Winsor Tipo I (WI), temos um equilíbrio bifásico de uma mistura de microemulsão com óleo, na qual a fase superior representa o excesso de óleo que foi adicionado à mistura.

No Equilíbrio Winsor Tipo II (WII), temos um equilíbrio bifásico de uma mistura de microemulsão com água, na qual a fase inferior representa o excesso de água que foi adicionado à mistura.

No Equilíbrio Winsor Tipo III (WIII), temos um equilíbrio trifásico de uma mistura, na qual a fase superior representa o excesso de óleo, a região inferior representa o excesso de água e a região central representando a microemulsão.

No Equilíbrio Winsor Tipo IV (WIV), temos um equilíbrio monofásico de uma microemulsão em uma escala macroscópica.

Os equilíbrios WI, WII e WIII se formam devido à ausência de tensoativo suficiente para que ocorra a microemulsão total do volume do óleo e/ou água. Enquanto que o excesso significativo de tensoativo obtém-se a formação do equilíbrio WIV.

2.3.1.2. Diagramas de Fases

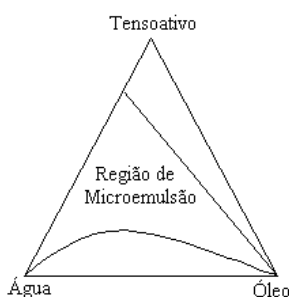
Sistemas microemulsionados podem ser representados por meio de gráficos para melhorar a sua visualização e compreensão. Nos diagramas de fases pode-se definir corretamente o equilíbrio entre fases distintas. (FERNANDES, 2011)

Normalmente utilizam-se Diagramas Ternários na análise de microemulsões de água e óleo, pois como se possui três constituintes cada vértice do diagrama representa um componente puro e os pontos afastados dos vértices demonstram a proporção de uma dada mistura, bem como as regiões formadas de emulsão, microemulsão e formação de gel. (FERNANDES, 2011)

Existem três tipos de diagramas, os ternários, quaternários e os pseudoternários.

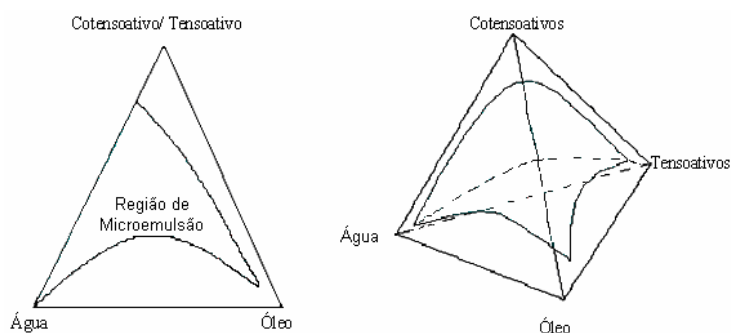
Os diagramas ternários, demonstrados na Figura 15, mostra as regiões formadas pela variação dos três componentes de uma solução, no caso óleo, água e o tensoativo.

Figura 15 - Diagrama Ternário



Fonte: Morgantini, 1984

Os diagramas quaternários, mostrados na Figura 16, mostra em quatro dimensões as regiões e proporções dos quatro componentes da mistura, água, óleo, tensoativo e cotensoativo. Enquanto que o diagrama pseudoternário, também representado na Figura 16, representa as regiões e proporções dos componentes água e óleo, para cada proporção de uma proporção pré-determinada de tensoativo com o cotensoativo.

Figura 16 - Diagramas Pseudoternários e Quaternários

Fonte: Morgantini, 1984

Apesar de o Diagrama Quaternário ser mais útil numa leitura, a dificuldade em se construí-lo dificulta a sua utilização, sendo substituído pelos Diagramas Pseudoternários, onde se irá estabelecer uma dada proporção para a mistura tensoativo/cotenssoativo.

2.3.2. Fatores que interferem na Microemulsão

Algumas modificações físicas e químicas podem interferir no comportamento de uma microemulsão. As principais são a temperatura, salinidade do meio e a natureza do óleo. Uma modificação em qualquer um desses fatores pode “aumentar ou diminuir a região de microemulsão e, também, provocar a transição de uma região para outra”. (FERNANDES, 2011)

2.3.2.1. Temperatura

O aumento da temperatura proporciona uma modificação na forma como o tensoativo se comporta em uma microemulsão, a capacidade hidrofóbica das moléculas se reduz, aumentando a capacidade hidrofílica, forçando com que a interação com a água aumente, “liberando” óleo e “absorvendo” água na fase de microemulsão. O fenômeno força uma aparição da fase óleo e o, conseqüente, desaparecimento da fase água. (BARROS NETO, 1996)

Esse fenômeno força uma modificação do sistema Winsor, partindo de WII para um sistema WI. (FERNANDES, 2011)

2.3.2.2. Salinidade

A quantidade de íons, principalmente os íons divalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}), em solução altera o comportamento da microemulsão, podendo aumentar ou diminuir as fases ou até o aparecimento e o total desaparecimento de uma ou mais fases. (PAULINO, 2007)

O aumento de salinidade em um sistema microemulsionado proporciona uma diminuição da afinidade da cabeça do tensoativo com as moléculas de água, aumentando sua hidrofobicidade. Esse aumento de afinidade pelo óleo faz com que a microemulsão absorva mais óleo e comece a liberar água, transformando, por exemplo, um sistema WI em WII, com o sistema WIII como sistema intermediário. (PAULINO, 2007)

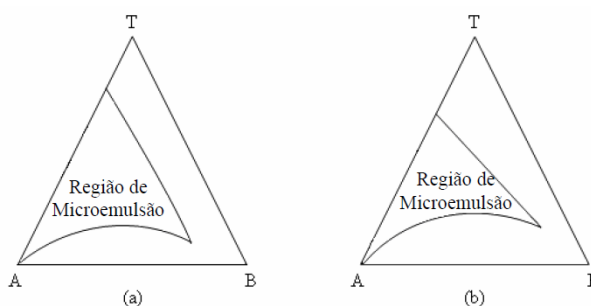
2.3.2.3. Natureza do Óleo

O tamanho da cadeia carbônica do óleo pode interferir na forma de como a fase de microemulsão pode se comportar. Se a cadeia carbônica for muito grande, ou possuir um anel aromático, irá provocar uma diminuição da região de microemulsão.

Esse fenômeno ocorre devido ao impedimento estérico, causado pelo excesso de carbonos ou do anel, impedir que haja a interação entre a região hidrofílica do tensoativo e a região polar do composto orgânico. (FERNANDES, 2011)

A Figura 17 demonstra uma diminuição da região microemulsionada de um biodiesel que possui em abundância benzeno (a) para um biodiesel que possui o tolueno (b) em abundância.

Figura 17 - Interferência do tipo de Óleo na Microemulsão



Fonte: Morgantini, 1984

Como o tolueno, em relação ao benzeno, possui um grupo alquil ($-CH_3$) a mais, esse aumento da cadeia carbônica provocou uma visível diminuição da região microemulsionada.

3. METODOLOGIA

Com o intuito de se obter os diagramas de fases ternários do biodiesel microemulsionado, esta pesquisa foi realizada utilizando os seguintes reagentes e materiais.

3.1. REAGENTES

A Tabela 1 mostra os reagentes utilizados durante o trabalho.

Tabela 1 - Reagentes Utilizados

REAGENTES	FONTE
Óleo de Girassol	Comercial
Metanol	Comercial
Ácido Clorídrico	Comercial
Hidróxido de Potássio	Comercial
Biodiesel de Óleo de Girassol	Sintetizado
Água	Destilada
Nonilfenol 6 EO	Comercial
Tween 20	Comercial
Tween 60	Comercial

Fonte: Autor, 2017

Os tensoativos Tween 20 e o Tween 60, ambos são surfactantes da classe dos polissorbatos e juntamente com o Nonilfenol 6 EO (Ultranex NP60), podem ser classificados como sendo tensoativos não iônicos.

3.2. EQUIPAMENTOS

A Tabela 2 mostra os equipamentos e materiais utilizados.

Tabela 2 - Equipamentos Utilizados

EQUIPAMENTOS	MODELO	MARCA
Balança Analítica Digital	AY 220	Marte
Agitador Magnético com Aquecimento	-	-
Agitados de Tubos	NA3600	Norte Científica
Vidrarias de Laboratório	-	Qualividros
Seringas Descartáveis	-	-

Fonte: Autor, 2017

3.3. OBTENÇÃO DOS SISTEMAS TERNÁRIOS

Inicialmente produziu-se o biodiesel por meio do processo de transesterificação usando o óleo comercial de girassol, obtido em supermercado.

Partindo de uma solução de 1,5 g de KOH dissolvida em 65 mL de CH_3OH , a mistura foi adicionada a um béquer com 165 mL de óleo de girassol pré-aquecido. Para que a reação ocorresse de forma mais rápida, a mistura foi colocada em um agitador magnético ajustando a temperatura para que permanecesse entre 50 e 60 °C pelo período de uma hora.

Após o término do tempo, a solução transformou-se em uma mistura heterogênea de biodiesel e glicerina, que foi separada por meio do funil de decantação. Com a remoção da glicerina o biodiesel sofreu lavagens com uma solução de HCl , a uma concentração de 0,7%, até que seu pH se tornasse neutro.

Após a obtenção do biodiesel, partiu-se para a coleta dos dados, dos pontos necessários para a construção da curva que representasse o comportamento da mistura em microemulsão, que se deu por meio de titulação.

Em um tubo de ensaio adicionou-se uma mistura de óleo (biodiesel) e do tensoativo, inicialmente em uma proporção de 90% de óleo e 10% de tensoativo, ambos os percentuais em massa, homogeneizando-se a solução com o agitador de tubos. Posteriormente titulou-se a solução com água destilada, sempre misturando bem, até se perceber uma modificação visível no sistema, normalmente uma turvação, indicando o limite de formação de uma emulsão, anotando-se todos os valores do ponto de viragem.

As proporções que foram utilizadas, de óleo e água, eram variadas em um intervalo de 10% em massa até se obter uma totalidade de tensoativo no sistema.

O procedimento foi repetido para todos os três tensoativos utilizados o trabalho.

Deve-se levar em consideração a maneira como as emulsão foram realizadas, A/O, não foi pensada aleatoriamente, inicialmente foi realizado um teste para se verificar o melhor tipo de visualização da emulsão para cada tensoativo, A/O ou O/A, mas em todas as três situações, a emulsão de A/O mostrou-se mais viável.

Após a coleta dos dados, colocou-se os dados em software Excell para obtenção dos diagramas ternários. Posteriormente, as análises foram realizadas por meio do conhecimento acumulado no estudo do material bibliográfico.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. ESTUDO DOS TENSOATIVOS

Os tensoativos utilizados para a realização deste trabalho foram escolhidos por meio de suas características em solução.

O estudo observou a variação do comportamento das regiões microemulsionadas, a partir de diferentes tipos de tensoativos não-iônicos, que possuem um diferente valor de BHL.

O tensoativo Nonilfenol 6 EO, possui segundo seu fabricante (Oxiten) tem um valor de BHL de 10,9, indicando que é um tensoativo, segundo a Escala de Griffin, um agente emulsivo de óleo e água.

O tensoativo Tween 20 ($C_{58}H_{114}O_{26}$) possui, segundo seu fabricante (Acofarma), um valor de BHL de 16,7, indicando que é um tensoativo emulsionante de óleo em água, analisando a partir da Escala de Griffin.

O tensoativo Tween 80 ($C_{64}H_{124}O_{26}$) possui, segundo seu fabricante (Acofarma), um valor de BHL de 15, indicando que é um tensoativo emulsionante de óleo em água e um tensoativo detergente, analisando a partir da Escala de Griffin.

Todo o estudo foi realizado sob controle de qualquer tipo de interferência que pudesse alterar o comportamento das microemulsões, como temperatura e salinidade.

4.2. ANÁLISE DOS DIAGRAMAS DE FASE

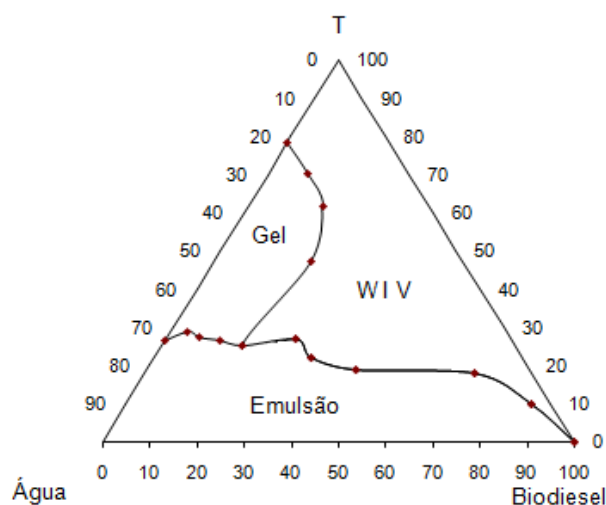
Os sistemas microemulsionados podem ser representados por meio de diagramas de fases ternários, pseudoternários ou quaternários, em que cada vértice da figura geométrica, que forma o diagrama, representa uma solução pura de um dos componentes.

Para a realização deste trabalho foi escolhido a construção de diagramas de fases ternários, com cada vértice representando uma solução pura de biodiesel, tensoativo e água.

4.2.1. Estudo do Nonilfenol 6 EO

Neste estudo o tensoativo utilizado foi o surfactante não-iônico Nonilfenol 6 EO, água e o biodiesel obtido a partir do óleo de girassol como fase oleosa.

A Figura 18 mostra que a mistura dos componentes gerou três regiões bem definidas, uma de emulsão, uma com formação de gel e uma de microemulsão.

Figura 18 – Diagrama de Fases Ternário do Nonilfenol 6 EO

Fonte: Autor, 2017

Como mostra o gráfico, o uso do Ultranex NP60 gerou uma região microemulsionada razoavelmente grande, algo anteriormente previsto, devido ao seu baixo valor do Balanço Hidrofílico-Lipofílico, indicando que o tensoativo é mais solúvel em óleo do que em água, algo que facilita a formação do sistema de microemulsão.

Pode-se observar também que em maiores proporções de tensoativo e água e baixas proporções da fase oleosa ocorre a formação de um gel, que só consegue ser desfeito aumentando consideravelmente a fase aquosa. Para um combustível as proporções que geram esta fase não são interessantes, devido ao fato de gerar entupimento da tubulação dos motores devido à elevada viscosidade do gel.

Pode-se afirmar que uma mistura desses produtos em proporções próximas da linha que determina o início da região de gel, deve ser evitada, pois ocorre uma elevação gradual do nível de viscosidade da solução.

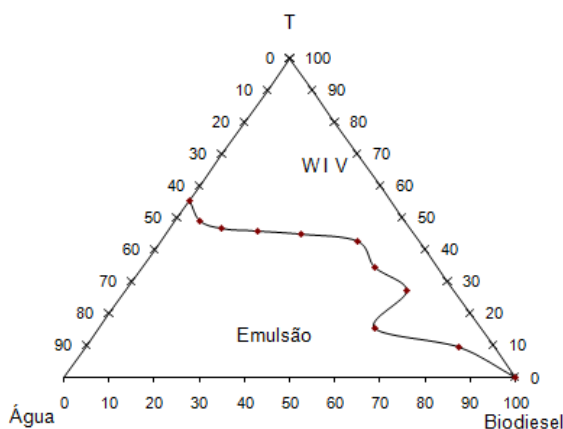
Para a mistura deste tensoativo com o biodiesel, o ideal seria proporções intermediárias de biodiesel e água com baixas proporções de água. Teoricamente, esse tipo de mistura geraria uma microemulsão eficiente, que não afetaria o funcionamento dos motores à combustão dos veículos, nem geraria uma potência baixa suficiente para inviabilizar a utilização desta mistura, devido às adições de água e surfactante.

4.2.2. Estudo do Tween 20

Para a obtenção do sistema abaixo utilizou-se o tensoativo não-iônico Tween 20 o biodiesel do óleo de girassol e água destilada.

De acordo com a Figura 19, o Tween 20 gerou duas regiões bem definidas, uma de emulsão e uma de microemulsão Winsor IV.

Figura 19 – Diagrama de Fases Ternário do Tween 20



Fonte: Autor, 2017

Como demonstrado pelo Diagrama Ternário, a mistura biodiesel, Tween 20 e água gerou uma região muito grande de emulsão, que se foi obtida rapidamente com baixas concentrações de água, numa região de alta concentração do biodiesel, que não torna interessante esta solução para utilização em combustíveis.

Como esperado, numa região de altas proporções de tensoativo com proporções equivalentes de biodiesel e água, gerou uma grande região microemulsionada, algo esperado á que o excesso de surfactante possui uma maior capacidade de formar uma emulsão mais resistente ao acréscimo de um dos dois componentes. Apesar da boa região de microemulsão, devido à proporção de biodiesel ser muito pequena, o rendimento da potência que será gerada pelo motor será muito baixa, inviabilizando o uso.

Devido às análises anteriores, teoricamente podemos afirmar, que para uma microemulsão gerada pelo surfactante Tween 20 com um bom rendimento em motor de combustão interna, baixas proporções de água devem ser utilizadas para uma proporção mais elevada de biodiesel com uma proporção moderada do tensoativo.

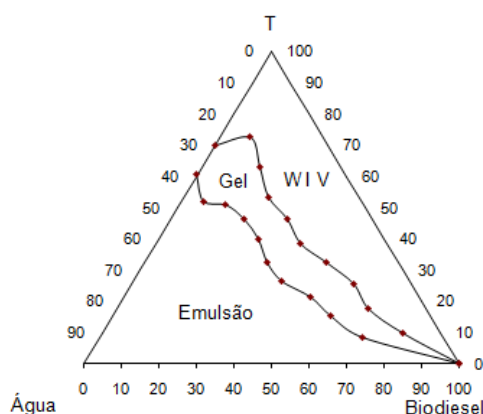
Essa proporção moderada do Tween 20 pode ser utilizada como um “fator de segurança” para evitar a formação de uma emulsão com a elevação da temperatura nos cilindros do motor.

4.2.3. Estudo do Tween 80

Para a realização deste gráfico, o tensoativo não-iônico Tween 80 foi utilizado como um dos componentes para a realização da mistura com a fase oleosa (biodiesel) e com a fase aquosa.

A Figura 20 mostra o comportamento da microemulsão em diferentes proporções dos constituintes, que acabou por gerar três regiões bem definidas. A primeira é uma região de microemulsão, do tipo Winsor IV, a segunda de formação de gel e a terceira de uma solução emulsionada.

Figura 20 – Diagrama de Fases Ternário do Tween 80



Fonte: Autor, 2017

Pode-se afirmar, pela análise do gráfico, que a curva que representa o início da região de formação de gel se apresenta, inicialmente, muito próxima das soluções de baixas proporções de tensoativo e de água, inviabilizando sua utilização como combustível.

Contrariamente ao ocorrido com o surfactante NP 60, devido à formação de gel ficar, a todo o momento, entre as regiões de microemulsão e emulsão, um cuidado extra na determinação das proporções dos componentes deve ocorrer, para impedir que o funcionamento dos motores possa ocorrer com a formação de gel, devido à elevação de temperatura no motor durante o processo de combustão.

Como também ocorreu na utilização dos tensoativos anteriores, uma solução com baixas proporções de água geraram uma boa região de microemulsão, independente das proporções do biodiesel e do surfactante. Demonstrando uma boa região para se obter uma proporção, para posterior análise de eficiência, compatível para ser utilizada como ponto de partida para a obtenção de um combustível microemulsionado.

5. CONCLUSÃO

A realização deste trabalho nos permitiu chegar aos dados necessários para a construção dos diagramas ternários de uma solução de biodiesel obtido a partir do óleo de girassol, água e tensoativo, utilizando-se três tipos de tensoativos.

Inicialmente, pode-se observar que a variação do tensoativo gerou uma significativa do comportamento do sistema microemulsionado, apesar da realização das análises serem feitas em um ambiente controlado.

Os três tensoativos geraram boas regiões de microemulsão, apesar de cada um possuir pontos negativos. O NP 60 gera, em altas proporções de biodiesel com pequena quantidade de água e tensoativo, regiões de emulsão muito rapidamente. O Tween 20 gera maiores regiões de microemulsão em baixas proporções de biodiesel. O Tween 80 começa a formar, em baixas concentrações de água, gel.

Todos os tensoativos geraram boas regiões microemulsionadas, mas a utilização do Nonilfenol 6 EO como surfactante se destacou, gerando uma região muito ampla de microemulsão.

O Tween 20, ao contrário dos restantes, não produziu nenhuma região de gel, indicando ser um bom tensoativo para a formação de microemulsão para formação de biodiesel a ser utilizado como combustível.

A problemática da formação de gel surgiu com a utilização de dois dos tensoativos utilizados, que indicaram regiões de desfavoráveis proporções dos constituintes, mas nesse quesito o Tween 80 teve uma maior região prejudicial, devido a formação deste fluido altamente viscoso em altas proporções de biodiesel.

6. REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Specification for Biodiesel (B100) – ASTM D6751-07b**. 2007.

ARANDA, Donato. **Processos de produção de biodiesel**. 2007. Disponível em: <<http://www.labcat.org/ladebio/semana1/palestras/SemanaBiodiesel-3-Donato.pdf>>. Acesso em: 28 jan. 2017.

ATTWOOD; FLORENSE. **Surfactants systems. Their Chemistry, Pharmacy and Biology**. London: Chapman And Hall Ltd, 1985.

BARROS NETO. **Extracao de cobre utilizando microemulsoes**: Otimizacao e modelagem. 1996. 65 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, DEQ/PPGEQ, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 1996.

BRUICE, Paula Yurkanis. **Química Orgânica**. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. 2 v.

DALTIN, Decio. **Tensoativos**: Química, propriedades e aplicações. São Paulo: Blucher, 2011. 327 p.

ENTENDENDO os surfactantes. 2014. Disponível em: <<https://alemdolab.wordpress.com/tag/tensoativos/>>. Acesso em: 27 abr. 2017.

FERNANDES, Manoel Reginaldo. **Desenvolvimento de um novo combustível Microemulsionado Base-Diesel**. 2005. 70 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, DEQ/PPGEQ, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

FERNANDES, Manoel Reginaldo. **Formulação de novos combustíveis base Diesel: Avaliação de Desempenho e Emissões**. 2011. 138 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, DEQ/PPGEQ, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

LORA, Electo Eduardo Silva; VENTURINI, Osvaldo José. **Biocombustíveis**. Rio de Janeiro: Interciência, 2012. 2 v.

MANIASSO, Nelson. **Ambientes micelares em química analítica**. 1999. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422001000100015>. Acesso em: 28 abr. 2017

META do Brasil é reduzir emissão de gases em 43% até 2030, diz Dilma. 2015. Disponível em: <<http://g1.globo.com/mundo/noticia/2015/09/meta-do-brasil-e-reduzir-emissao-de-gases-em-43-ate-2030-diz-dilma.html>>. Acesso em: 02 maio 2017.

MIRANDA, Juliana. **Qual foi o primeiro poço de petróleo do mundo?**. Disponível em: <<http://www.sitedecuriosidades.com/curiosidade/qual-foi-o-primeiro-poco-de-petroleo-do-mundo.html>>. Acesso em: 28 jan. 2017.

MISIRLI, Gabriel Mustafá. **Formulando Detergente**. Disponível em: <http://www.freedom.inf.br/artigos_tecnicos/20020919/20020919.asp>. Acesso em: 28 abr. 2017.

MORGANTINI, L. Nicolas These de Doctorat de 3eme cycle, Université de Pau, France, 1984.

NETO, Manoel. **Vantagens e desvantagens no uso do Biodiesel**. 2007. Disponível em: <<http://brasilbio.blogspot.com.br/2007/02/vantagens-e-desvantagens-no-uso-do.html>>. Acesso em: 03 maio 2017.

ÓLEO e Água - não há conversa possível... 2011. Disponível em: <<http://umaquimicairresistivel.blogspot.com.br/2011/04/oleo-e-agua-nao-ha-conversa-possivel.html>>. Acesso em: 28 abr. 2017.

OLIVEIRA, Anselmo Gomes de et al. **Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos**. 2004. Disponível em:

<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000100023>.

Acesso em: 30 abr. 2017.

PAULINO, Luísa Cimatti. **Estudo de sistemas Microemulsionados Utilizando Água do Mar na Recuperação Avançada de Petróleo**. 2007. 128 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, DEQ/PPGEQ, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

SILVA, F. C.; SANTOS, I. M.; SOUZA, A. G.. **Análise Comparativa do Biodiesel Derivado do Óleo de Soja obtido com Diferentes Álcoois**. Disponível em:

<http://www.ebah.com.br/content/ABAAABl_gAK/analise-comparativa-biodiesel>. Acesso em: 26 abr. 2017.

SILVA, Paula Katherine Leonez da. **Remoção de Óleo da Água de Produção por Flotação em Coluna Utilizando Tensoativo de Origem Vegetal**. 2008. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Deq/ppgeq, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

SPITZCOVSKY, Débora. **Brasil é sexto maior emissor de gases poluentes do mundo**.

2011. Disponível em: <<http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/desenvolvimento/brasil-sexto-maior-emissor-gases-poluente-setor-energia-cop17-648185.shtml>>. Acesso em: 05 fev. 2017.

WINSOR, P.A. **Hidrotopy, solubilization and related emulsification processes I to VIII**. Transactions Faraday Society, 1948.