



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
CURSO CIÊNCIA E TECNOLOGIA

MAIRLA GOMES DA SILVA

**OBTENÇÃO DE DIAGRAMAS MICROEMULSIONADOS BASE MISTURAS
DIESEL-BIODIESEL**

MOSSORÓ

2016

MAIRLA GOMES DA SILVA

**OBTENÇÃO DE DIAGRAMAS MICROEMULSIONADOS BASE MISTURAS
DIESEL-BIODIESEL**

Monografia apresentada a
Universidade Federal Rural do Semi-Árido
como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Ciência e Tecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Manoel
Reginaldo Fernandes - UFERSA

MOSSORÓ

2016

©Todos os direitos estão reservados à 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 tornar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata, exceto as pesquisas que estejam vinculadas ao processo de patenteamento. Esta investigação será base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) seja devidamente citado e mencionado os seus créditos bibliográficos.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca Central Orlando Teixeira (BCOT)
Setor de Informação e Referência (SIR)

So Silva, Mairla Gomes. OBTENÇÃO DE DIAGRAMAS MICROEMULSIONADOS BASE MISTURAS DIESEL-BIODIESEL / Mairla Gomes Silva. - 2016. 51 f. : il. Orientador: Manoel Reginaldo Fernandes. Monografia (graduação) - Universidade Federal Rural do Semi-árido, Curso de Ciência e Tecnologia, 2016. 1. Combustíveis . 2. Diagramas. 3. Microemulsão. 4. Sistemas microemulsionados. 5. Tensoativo. I. Fernandes, Manoel Reginaldo, orient. II. Título.

Bibliotecário-Documentalista
Nome do profissional, Bib. Me. (CRB-15/10.000)

MAIRLA GOMES DA SILVA

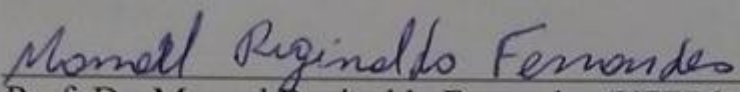
**OBTENÇÃO DE DIAGRAMAS MICROEMULSIONADOS BASE MISTURAS
DIESEL-BIODIESEL**

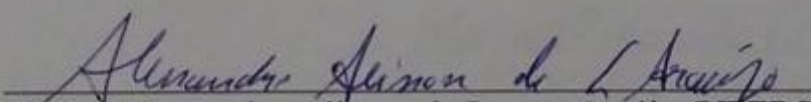
Monografia apresentada a
Universidade Federal Rural do Semi-Árido
como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Ciência e Tecnologia.

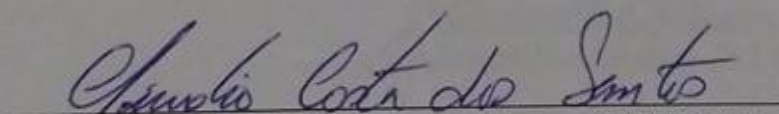
Defendida em:

27 / 10 / 2016.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Manoel Reginaldo Fernandes (UFERSA)
Presidente


Prof. Dr. Alessandro Alisson de Lemos Araújo (UFERSA)
1º Membro


Prof.^ª Dr. Cláudio Costa dos Santos (UFERSA)
2º Membro

A **Lenilce Rabelo Gomes**, minha mãe, que sempre me despertou para a realidade da vida, me fazendo sempre acreditar no verdadeiro significado das palavras com determinação, respeito e amor. Por ser a pessoa que mais me ouviu todos esses anos me ajudando a tomar as decisões mais difíceis.

A **Joilson Nobre da Silva**, meu pai, que nunca mediu esforços para ajudar com a concretização dos meus objetivos, sempre fortalecendo com a sua serenidade o que há de mais belo dentro de mim. Um exemplo de pessoa a ser seguido.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter proporcionado e me encaminhado para essa fase importante da minha vida, sempre me dando sabedoria e dedicação, estando ao meu lado em todos os momentos.

Aos meus pais, Lenilce Rabelo Gomes e Joilson Nobre da Silva que sempre me deram força e incentivo para que eu alcançasse meus objetivos, que sempre me inspiraram e me fizeram sentir tanta admiração e vontade de viver, dando amor, carinho e educação.

Aos meus irmãos, Ana Beatriz Gomes da Silva e Mardem Nilson Gomes da Silva, que sempre me apoiaram, fornecendo toda assistência, amor, carinho e compreensão que precisei.

A minha família: tios, primos, padrinhos e avós que sempre me apoiaram e acreditaram em mim, fornecendo toda a assistência necessária para que eu pudesse superar as minhas dificuldades e sempre me ajudando de todas as formas possíveis.

Aos professores que passaram pela minha vida e deram toda a base para que eu pudesse obter os resultados desejados. Em especial ao meu orientador Manoel Reginaldo Fernandes pela paciência, por me acolher e sempre estar disponível, orientando e transmitindo o conhecimento necessário da melhor forma sem medir esforços para que eu pudesse concluir esse trabalho e evoluir academicamente.

A UFERSA por me conceder a oportunidade de realizar meu sonho e fornecer um ensino de qualidade. Além de proporcionar novas amizades.

Aos meus colegas de curso e amigos que torceram por mim. Em especial Bianca Fernandes de Freitas e Lucas Nogueira de Andrade, por estarem sempre ao meu lado, nos momentos em que mais precisei.

A todos aqueles que me ajudaram direta ou indiretamente na minha vida acadêmica.

“Os que se encantam com a prática sem a ciência são como os timoneiros que entram no navio sem timão nem bússola, nunca tendo certeza do seu destino.”

Leonardo da Vinci

RESUMO

O avanço tecnológico começou a partir do momento em que o ser humano passou a dominar a energia, ou seja, a produzi-la e aproveitá-la de alguma forma. As fontes de energia são recursos da natureza ou artificiais utilizados pela sociedade para a produção de algum tipo de energia. Esta, por sua vez, é utilizada com o objetivo de propiciar o deslocamento de veículos, gerar calor ou produzir eletricidade para os mais diversos fins. A indústria, ao longo dos anos, vem trabalhando no sentido de melhorar a eficiência dos motores e reduzir as emissões de poluentes. Isto tem despertado o interesse de desenvolver pesquisas para a substituição dos combustíveis derivados do petróleo por combustíveis menos poluentes, como combustíveis microemulsionados. Este trabalho tem como objetivo a obtenção e análise dos diagramas de microemulsões, com misturas diesel-biodiesel/água/tensioativo. Em uma primeira fase, visando ter uma fundamentação no assunto abordado, foram feitas pesquisas bibliográficas, depois visando selecionar os sistemas microemulsionados, foram obtidos diagramas ternários das misturas, sendo os sistemas compostos por: tensioativos não-iônicos, água e óleo diesel e/ou misturas diesel/biodiesel. Os resultados mostraram os diagramas ternários dos sistemas microemulsionados com os tensioativos não iônicos, sendo que o tensioativo nonilfenol etoxilado 6 EO (NFE 6), apresentou uma melhor região de microemulsão água em óleo.

Palavras-chave: Combustíveis. Diagramas. Microemulsões. Sistemas microemulsionados. Tensioativos.

ABSTRACT

Technological advances began from the moment that the human being has come to dominate the energy, that is, to produce it and enjoy it somehow. energy sources are resources of nature or artificial used by the company for the production of some kind of energy. This, in turn, is used in order to provide the displacement of vehicles, generate heat or produce electricity for various purposes. The industry, over the years, has been working to improve engine efficiency and reduce emissions. This has aroused the interest of developing research for the replacement of petroleum-based fuels by less polluting fuels such as microemulsion fuels. This study aims to obtain and analyze the microemulsion diagrams with diesel-biodiesel blends / water / surfactant. In the first phase, aiming to have a foundation in the subject matter, literature searches were made, then in order to select the microemulsion systems, ternary diagrams of the mixtures were obtained, and the systems composed by: non-ionic surfactants, water and diesel oil and / or mixtures diesel / biodiesel. The results showed the ternary diagrams of microemulsion systems with non-ionic surfactants, sense that nonylphenol ethoxylate surfactant 6 EO (NFE 6) showed a better region microemulsion oil in water

Keywords: Fuels. Diagrams. Microemulsion. microemulsion systems. Surfactants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática de uma molécula de tensoativo com suas partes apolar e polar	21
Figura 2: Representação esquemática de um tensoativo catiônico Erro! Indicador não definido.	
Figura 3: Representação esquemática de um tensoativo aniônico	23
Figura 4: Representação esquemática de um tensoativo anfótero	24
Figura 5: Representação esquemática de um tensoativo não iônico	24
Figura 6: Processo de formação de micela	26
Figura 7: Representação gráfica das propriedades físicas de um tensoativo para cálculo da CMC	26
Figura 8: Diagrama de fases de um tensoativo iônico próximo do ponto de Krafft	28
Figura 9: Escala de Griffin	29
Figura 10: Classificação de Winsor	31
Figura 11: Representação de diagrama ternário mostrando a zona de microemulsão em um sistema formado por três constituintes.	32
Figura 12: Representação de diagrama de fases mostrando a zona de microemulsão em um sistema com quatro componentes: (a) diagrama pseudoternário e (b) diagrama quaternário ..	33
Figura 13: Influência da razão C/T na microemulsão, para o sistema butanol/sabão base/aguarrás/água.....	35
Figura 14: Evolução dos sistemas de Winsor em função da temperatura para tensoativos iônicos.....	36
Figura 15: Influência da natureza do hidrocarboneto (a) benzeno, (b) tolueno, para o sistema SDS (dodecilsulfato de sódio) /água/hidrocarboneto	37
Figura 16: Fluxograma das etapas de estudo seguidas	39
Figura 17: (a) Diagrama ternário do sistema água /nonilfenol etoxilado 4 EO/ diesel puro, (b) Diagrama ternário do sistema água /nonilfenol etoxilado 4 EO/ biodiesel	43
Figura 18: (a) Diagrama ternário do sistema água /nonilfenol etoxilado 4 EO/ mistura diesel-biodiesel 5%, (b) Diagrama ternário do sistema água /nonilfenol etoxilado 4 EO/ mistura diesel-biodiesel 10%, (c) Diagrama ternário do sistema água /nonilfenol etoxilado 4 EO/ mistura diesel-biodiesel 20%.....	44
Figura 19: (a) Diagrama ternário do sistema água /nonilfenol etoxilado 6 EO/ diesel puro, (b) Diagrama ternário do sistema água /nonilfenol etoxilado 6 EO/ biodiesel	45

Figura 20: (a) Diagrama ternário do sistema água /nonilfenol etoxilado 6 EO/ mistura diesel-biodiesel 5%, (b) Diagrama ternário do sistema água /nonilfenol etoxilado 6 EO/ mistura diesel-biodiesel 10%, (c) Diagrama ternário do sistema água /nonilfenol etoxilado 6 EO/ mistura diesel-biodiesel 20%.....46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados durante o trabalho	39
Tabela 2: Equipamentos utilizados durante o trabalho	40

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 OBJETIVO.....	17
1.1.1 Objetivos Específicos.....	18
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
2.1 ASPECTOS GERAIS SOBRE COMBUSTÍVEIS	19
2.1.1 Óleo diesel	19
2.2 TENSOATIVOS	20
2.2.1 Classificação.....	21
2.2.1.1 Tensoativos catiônicos.....	21
2.2.1.2 Tensoativos aniônicos.....	22
2.2.1.3 Tensoativos anfóteros.....	23
2.2.1.4 Tensoativos não iônicos.....	24
2.2.2 Propriedades dos tensoativos.....	25
2.2.2.1 Micelização.....	25
2.2.2.2 Adsorção às interfaces.....	27
2.2.2.3 Ponto de Krafft	27
2.2.2.4 Balanço Hidrófilo-Lipófilo (HBL).....	28
2.3 MICROEMULSÃO.....	29
2.3.1 Classificação de Winsor	30
2.3.2 Diagramas de fases	31
2.3.3 Fatores que influenciam no comportamento das regiões de microemulsão	33
2.3.3.1 Influência do tensoativo	33
2.3.3.2 Influência do cotensoativo	34
2.3.3.3 Influência da razão C/T	34
2.3.3.4 Influência da temperatura	35
2.3.3.5 Influência da salinidade	36
2.3.3.6 Influência da natureza do óleo	36
3 METODOLOGIA.....	38
3.1 DESCRIÇÕES DAS ETAPAS DE ESTUDO	38
3.2 REAGENTES.....	39
3.3 EQUIPAMENTOS.....	40
3.4 OBTENÇÕES DOS DIAGRAMAS DE FASES	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1 ESTUDOS DOS TENSOATIVOS.....	42
4.2 ESTUDOS DOS DIAGRAMAS DE FASES.....	42

4.2.1 Estudo do tensoativo não iônico nonilfenol etoxilado 4 EO (NFE 4)	43
4.2.2 Estudo do tensoativo não iônico nonilfenol etoxilado 6 EO (NFE 6)	45
4.2.3 Estudo de diagramas de fases variando o grau de etoxilação do tensoativo	47
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	48
REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

O ser humano vem buscando novas de tecnologia que tornem a sua vida mais fácil. Com o desenvolvimento tecnológico, temos acesso a instrumentos que realmente nos ajudam em várias situações. É possível imaginarmos, hoje, sem os meios de transporte, sem os meios de comunicação, ou ainda, sem fogão e geladeira para o preparo e conservação dos alimentos. Todos esses recursos dependem de energia para funcionar e produzir. Logo, a produção de energia deve crescer de forma rápida de modo a acompanhar o avanço tecnológico e consumo dos bens por eles gerados.

O avanço tecnológico começou a partir do momento em que o ser humano passou a dominar a energia, ou seja, a produzi-la e aproveitá-la de alguma forma. As fontes de energia são recursos da natureza ou artificiais utilizados pela sociedade para a produção de algum tipo de energia. Esta, por sua vez, é utilizada com o objetivo de propiciar o deslocamento de veículos, gerar calor ou produzir eletricidade para os mais diversos fins.

Os combustíveis fósseis são aqueles que vieram da decomposição de seres vivos, animais e vegetais, através de milhares de anos. Entre eles, os principais são o petróleo, o gás natural e o carvão. Essa fonte de energia tem um grande potencial poluidor, visto que liberam para a atmosfera grandes quantidades de poluentes, pela queima direta ou pelo uso em motores de combustão interna.

Conforme Taylor (1976), os motores de combustão interna operam pela transformação de energia calorífica, resultante da reação de combustão da mistura ar/combustível, em energia mecânica e baseiam-se na expansão dos gases quando aquecidos. A pressão gerada, quando controlada, pode ser utilizada para movimentar os sistemas mecânicos da máquina, tendo-se, desta maneira, a transformação da energia calorífica do combustível em energia mecânica.

As características do combustível usado podem ter considerável influência sobre o projeto do motor, pois, estas podem alterar a potência, a eficiência, o consumo e, em muitos casos, reduzir a confiabilidade e durabilidade do mesmo. Assim, a decisão por uma fonte energética leva em conta fatores técnicos, econômicos, sociais, políticos e ambientais.

Os biocombustíveis são combustíveis produzidos a partir de material de origem biológica, não fóssil, que se transforma através de reações químicas. Quando queimados, liberam energia que pode ser aproveitada para realizar trabalho. Eles são renováveis, isto é, são provenientes de fontes que podem ser repostas em quantidade e velocidade proporcional a

sua utilização, sem o risco de se esgotar. Soma-se a isto o fato de serem biodegradáveis, diminuindo o impacto ambiental decorrente de sua utilização, do seu descarte ou em relação a possíveis acidentes como os derramamentos. Eles não contribuem para o acúmulo de CO₂, um dos chamados “gases do efeito estufa”, uma vez que os gases gerados na sua queima são reabsorvidos na biomassa da safra seguinte, mantendo o equilíbrio entre absorção e emissão.

Atualmente, estudos com diversos tipos de combustíveis como o biodiesel, misturas binárias de óleo diesel e óleos vegetais, diesel e álcool, misturas ternárias de diesel, óleos vegetais e álcool, emulsões e microemulsões estão se intensificando no sentido de obter um diesel que reduza os níveis de emissões e melhore a eficiência dos motores.

As misturas estudadas tem o intuito de minimizar emissões e melhorar a eficiência dos motores; podemos citar como exemplo a adição de água no diesel formando as microemulsões, e as emulsões de água em óleo como combustível para uso em motores diesel. Estudos mostram que a adição de água no diesel na forma de microemulsão e emulsão reduz emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono, hidrocarbonetos, fuligem, devido a melhor eficiência da queima do combustível microemulsionado, e também devido à redução na temperatura dos gases de exaustão que é um fator importante na redução de poluentes, principalmente o monóxido de nitrogênio térmico (NO) que tem sua maior produção em altas temperaturas (Peckham, 2001; Abu-Zaid, 2004; Carvalho e Lacava, 2003; Pinheiro e Valle, 1995; Gallego et al., 2000).

Os motores diesel que funcionam com emulsão água/diesel apresentaram menor desgaste em relação aos que utilizam diesel puro devido à redução da temperatura nas partes metálicas, logo, com base nestes fatos, será abordado neste trabalho a obtenção e análise de diagramas microemulsionados de base misturas diesel-biodiesel.

1.1 OBJETIVO

Obtenção e análise dos diagramas de microemulsões, com misturas diesel-biodiesel/água/tensoativo.

1.1.1 Objetivos Específicos

- Desenvolver sistemas microemulsionados a partir de tensoativos/misturas diesel-biodiesel/água;
- Análise dos diagramas com misturas diesel/biodiesel e diesel puro;
- Avaliação de misturas diesel-biodiesel, nas proporções 5, 10 e 20% para obtenção de diagramas ternários.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ASPECTOS GERAIS SOBRE COMBUSTÍVEIS

Os combustíveis utilizados em motor diesel são o óleo diesel, biodiesel e álcool. Contudo o óleo diesel é ainda o combustível mais utilizado em motores diesel. O óleo diesel é um derivado da destilação do petróleo bruto constituído basicamente por hidrocarbonetos. O óleo diesel é um composto formado principalmente por átomos de carbono, hidrogênio e em baixas concentrações por enxofre, nitrogênio e oxigênio. É um produto pouco inflamável, medianamente tóxico, pouco volátil, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte e característico. Recebeu este nome em homenagem ao engenheiro alemão Rudolf Diesel.

2.1.1 Óleo diesel

Combustível derivado do petróleo, constituído basicamente por hidrocarbonetos, o óleo diesel é um composto formado principalmente por átomos de carbono, hidrogênio e em baixas concentrações por enxofre, nitrogênio e oxigênio e selecionados de acordo com as características de ignição e de escoamento adequadas ao funcionamento dos motores diesel. É um produto inflamável, medianamente tóxico, volátil, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte e característico.

O óleo diesel é utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressão (motores do ciclo diesel) empregados nas mais diversas aplicações, tais como: automóveis, furgões, ônibus, caminhões, pequenas embarcações marítimas, máquinas de grande porte, locomotivas, navios e aplicações estacionárias (geradores elétricos, por exemplo).

O óleo diesel é uma mistura de hidrocarbonetos com ponto de ebulição entre 200 e 360°C, oriundo da destilação do petróleo, através de processos de síntese ou craqueamento catalítico a baixas temperaturas. Normalmente este combustível é obtido por destilação atmosférica e a vácuo. Tem poder calorífico médio (ou calor de combustão) de 10.688 kcal/kg (Cardoso et al., 2006).

2.2 TENSOATIVOS

Os tensoativos são moléculas com estruturas químicas distintas, ou seja, contém grupos com afinidades diferentes e interligados, sendo uma parte polar hidrofílica ligada à outra parte apolar hidrofóbica. Esta capacidade do tensoativo de possuir dupla afinidade colabora para promover a solubilidade entre compostos sem afinidades ou quase nenhuma afinidade, pelo abaixamento da tensão superficial ou interfacial.

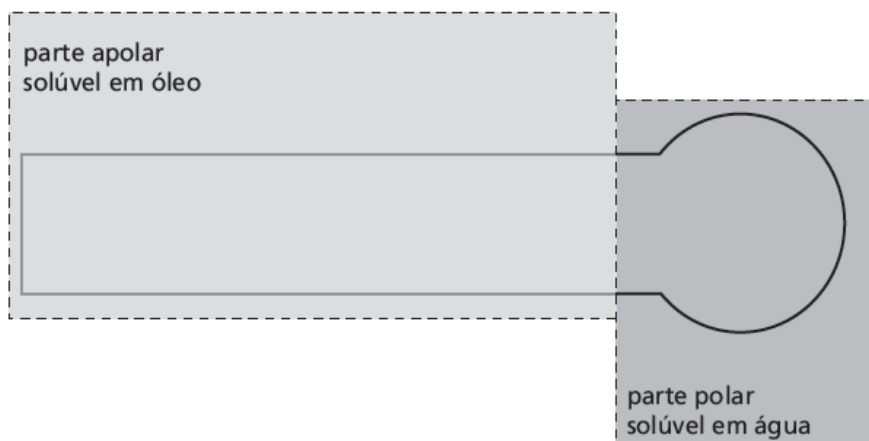
A presença na mesma molécula de duas regiões com afinidades diferentes caracteriza o termo anfifílico (Mittal, 1979). Os tensoativos possuem diversas propriedades, dentre as quais se destacam capacidade de formar bolhas e espumas na superfície de um líquido e a de se adsorverem nas interfaces líquido-líquido e sólido-líquido, reduzindo a tensão interfacial, e líquido-gás, diminuindo a tensão superficial.

Tensoativo é um tipo de molécula que apresenta uma parte com característica apolar ligada a uma outra parte com característica polar. Dessa forma, esse tipo de molécula é polar e apolar ao mesmo tempo (Daltin, 2011).

A parte apolar de um tensoativo normalmente tem origem em uma cadeia carbônica (linear, ramificada ou com partes cíclicas), pois os carbonos dessa cadeia, apesar de serem mais eletronegativos que os átomos de hidrogênio, não formam polos de concentração de carga eletrostática. A parte polar deve ser formada por alguns átomos que apresentem concentração de carga, com formação de um polo negativo ou positivo. Essa parte polar é responsável pela solubilidade da molécula em água, pois as cargas (negativas ou positivas) apresentam atração eletrostática pelas moléculas de água vizinhas, já que estas apresentam cargas negativa e positiva na mesma molécula. Portanto, para ser solúvel em água, um tensoativo deve apresentar cargas, sejam elas negativas ou positivas (Daltin, 2011).

Para representar esse tipo de molécula, usa-se tradicionalmente a figura de uma barra (que representa a parte apolar da molécula – portanto solúvel em hidrocarbonetos, óleos e gorduras) e um círculo (que representa a sua parte polar, solúvel em água), como representado na Figura 1.

Figura 1: Representação esquemática de uma molécula de tensoativo com suas partes apolar e polar



Fonte: adaptado do Daltin, 2011.

2.2.1 Classificação

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a natureza do grupo hidrofílico, pois podem possuir cargas elétricas ou não em suas cabeças polares. Estas cargas são responsáveis por diversas afinidades químicas entre os íons, provocando repulsões entre as cabeças e, com isso, aumentando ou diminuindo a solubilização nos solventes polares. Os tensoativos estão divididos em quatro classes, de acordo com a sua parte polar, em: catiônicos, aniônicos, anfóteros e não-iônicos. Os tensoativos catiônicos e aniônicos estão no grupo dos tensoativos iônicos.

2.2.1.1 Tensoativos catiônicos

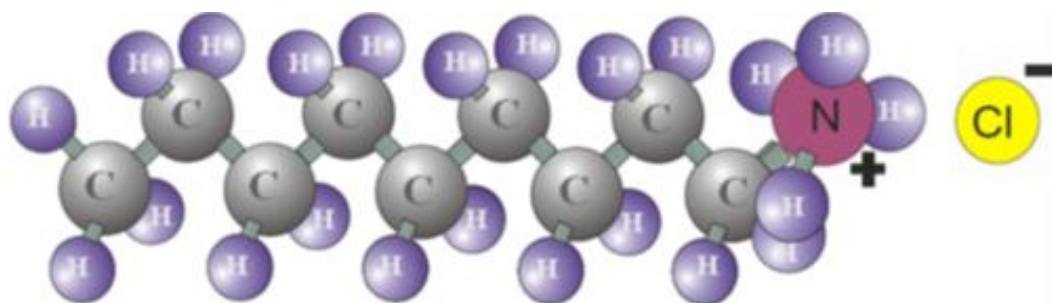
Os tensoativos catiônicos são aqueles que, em solução aquosa, apresentam um ou vários grupos ionizáveis fornecendo íons carregados positivamente na superfície ativa. Os mais importantes desta classe são os formados por sais de amônio quaternários. Estes tensoativos são normalmente utilizados para tratamento de água, formulação de desinfetantes, cosméticos e amaciantes devido a sua efetiva ação microbiológica. Como exemplo deste tipo de tensoativo podem-se citar os sais quaternários de amônio de cadeia longa (Florêncio, 1995).

Os tensoativos catiônicos apresentam as mais altas toxicidades aquáticas quando comparados com as outras classes de tensoativos. As características físico-químicas deles são

fortemente influenciadas pela presença de eletrólitos em solução (sais solubilizados ou extremos de pH). São os tensoativos que apresentam mais alta capacidade de aderirem às superfícies sólidas, mesmo após a retirada da solução do tensoativo, sendo utilizados como aditivos de lubrificantes, amaciantes e anticorrosivos (Daltin, 2011).

Com fórmula geral $R_nX^+Y^-$, onde R representa uma ou mais cadeias apolares, podendo ser, alifáticas, linear ou ramificada, X é o elemento capaz de formar estrutura catiônica e Y é um contra íon (Attwood et al., 1971).

Figura 2: Representação esquemática de um tensoativo catiônico



Fonte: Fernandes, 2011.

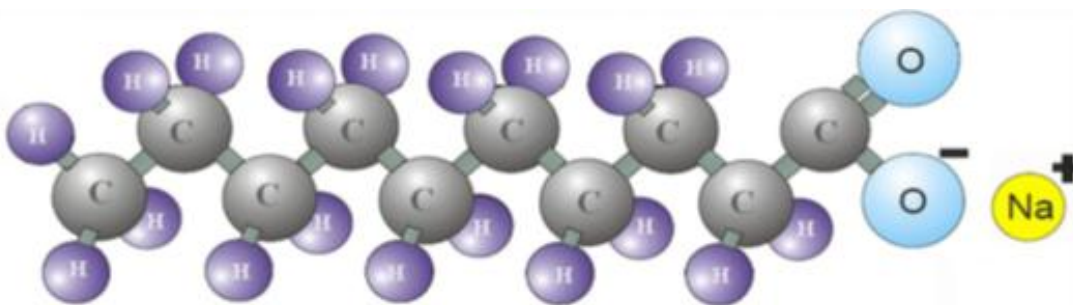
2.2.1.2 Tensoativos aniônicos

Os tensoativos aniônicos são aqueles que, em solução aquosa, apresentam um ou vários grupos ionizáveis que produzem íons carregados negativamente na superfície ativa.

Constituem a maior classe de tensoativos e a mais utilizada pela indústria em geral pois nessa classe se encontram os tensoativos principais dos sabões, sabonetes, xampus e detergentes. Geralmente não são compatíveis com tensoativos catiônicos em virtude da neutralização de cargas. Normalmente são sensíveis à água dura. A água dura apresenta alto teor de sais de cálcio e magnésio que podem neutralizar e precipitar o tensoativo. Asensibilidade à água dura é menor nos tensoativos sulfatados ou sulfonados (Daltin, 2011).

As características físico-químicas dos tensoativos aniônicos são fortemente influenciadas pela presença de eletrólitos em solução (sais solubilizados ou extremos de pH). A inserção de uma pequena cadeia de óxido de eteno (1 a 3 mols) entre o grupo apolar e o grupo aniônico aumenta a tolerância à água dura ou à presença de eletrólitos e aumenta também o poder espumante e o tempo de residência da espuma. Os tensoativos sulfatados são pouco estáveis em meio ácido, pois pode haver reversão da reação de sulfatação. Os outros tipos de tensoativos aniônicos são estáveis às variações de pH, contanto que não sejam extremas (Daltin, 2011).

Figura 3: Representação esquemática de um tensoativo aniônico



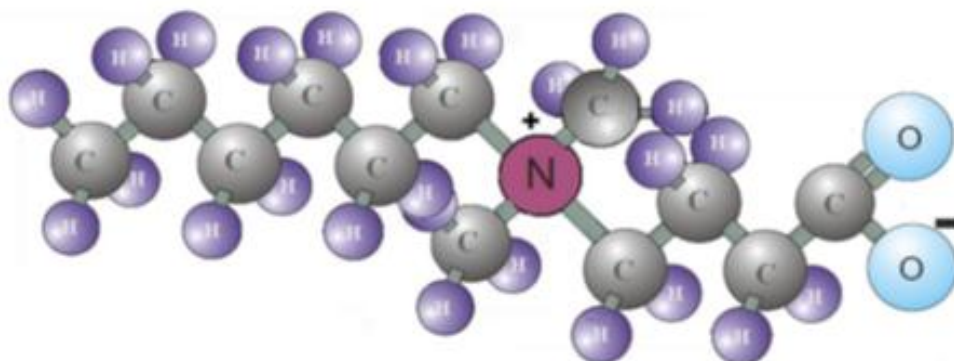
Fonte: Fernandes, 2011.

2.2.1.3 Tensoativos anfóteros

Os tensoativos anfóteros apresentam, em sua estrutura molecular, grupamentos positivo e negativo. O grupamento positivo normalmente é representado por um grupo de nitrogênio quaternário e o negativo por um grupo carboxilato ou sulfonato. Estes compostos, quando em solução aquosa, exibem características catiônicas, aniônicas ou não iônicas, que estão condicionadas, principalmente, ao pH do meio e ao tamanho da cadeia. Em pH inferior a quatro atuam como tensoativo catiônico, quando o pH encontra-se entre quatro e nove o tensoativo atua como não iônico, e se o pH ficar entre nove e dez o comportamento do tensoativo é aniônico. Os tensoativos aniônicos são aqueles que, em solução aquosa, apresentam um ou vários grupos ionizáveis que produzem íons carregados negativamente na superfície ativa.

Constituem a classe de tensoativos menos utilizada no mercado por causa do alto custo. São normalmente compatíveis com todas as outras classes de tensoativos. Por terem as duas cargas – negativa e positiva – na molécula, apresentam propriedades de organização com as moléculas de tensoativo aniônico e catiônico que modificam suas propriedades, permitindo a redução, por exemplo, de sua irritabilidade ocular (Daltin, 2011).

Figura 4: Representação esquemática de um tensoativo anfótero



Fonte: Fernandes, 2011

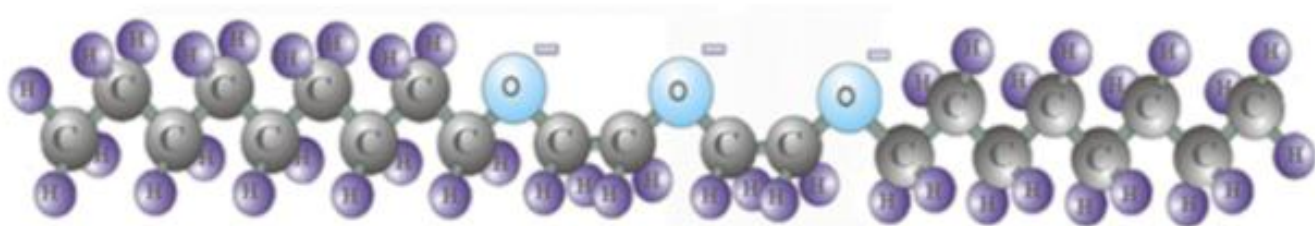
2.2.1.4 Tensoativos não iônicos

Os tensoativos não-iônicos apresentam características bem particulares, pois são compatíveis quimicamente com a grande maioria dos demais tensoativos e suas propriedades são pouco afetadas pela variação de pH. Estes aspectos combinados aumentam consideravelmente as suas possibilidades de aplicação, tornando-os bastante atrativos industrialmente, podendo ser aplicados na formulação de cosméticos, detergentes, produtos farmacêuticos, flotação de minérios e extração (De La Salles, 2000).

Constituem a segunda classe de tensoativos mais utilizada no mercado. São normalmente compatíveis com todas as outras classes de tensoativos. Os tensoativos não iônicos são pouco sensíveis à água dura. Contrariamente aos tensoativos aniônicos e catiônicos, as propriedades físico-químicas dos tensoativos não iônicos não são fortemente influenciadas pela presença eletrólitos.

As propriedades físico-químicas dos tensoativos etoxilados são fortemente dependentes da temperatura. De forma diferente dos tensoativos aniônicos ou catiônicos, na maioria dos tensoativos não iônicos a solubilidade decresce com o aumento da temperatura (Daltin, 2011).

Figura 5: Representação esquemática de um tensoativo não iônico



Fonte: Fernandes, 2011

2.2.2 Propriedades dos tensoativos

São conferidas características importantes aos tensoativos por suas propriedades. A seguir será feita uma breve descrição de algumas destas propriedades.

2.2.2.1 Micelização

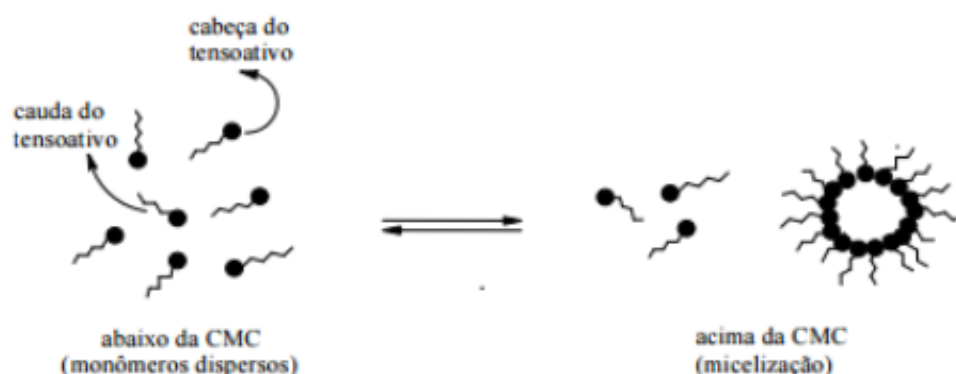
Micela é uma estrutura globular formada por um agregado de moléculas anfipáticas, ou seja, compostos que possuem características polares e apolares simultaneamente, dispersos em um líquido constituindo uma das fases de um coloide.

Micelas são agregados moleculares, de tamanho coloidal, em equilíbrio com as moléculas de monômeros das quais são formadas (DelNunzio, 1990).

As micelas não são agregados estáticos, elas existem dentro de uma dinâmica de equilíbrio, formando agregados dinâmicos (Rosen, 1978).

Uma das propriedades fundamentais dos tensoativos é a propriedade de adsorção nas interfaces (limite entre duas fases imiscíveis) ou superfícies de um dado sistema. As propriedades físico-químicas de tensoativos, na sua grande maioria, não variam significativamente, mesmo em baixas concentrações. No entanto, para uma dada concentração específica de tensoativo, conhecida como Concentração Micelar Crítica (CMC), ocorre uma mudança brusca nestas propriedades. Abaixo da CMC, as moléculas de tensoativo estão presentes na forma de monômeros dispersos e acima, estão presentes na forma de agregados (micelas). Este processo de formação é conhecido como micelização (SWARUP e SCHOFF, 1993; ATWOOD e FLORENCE, 1985; NOME et al., 1982).

Figura 6: Processo de formação de micela

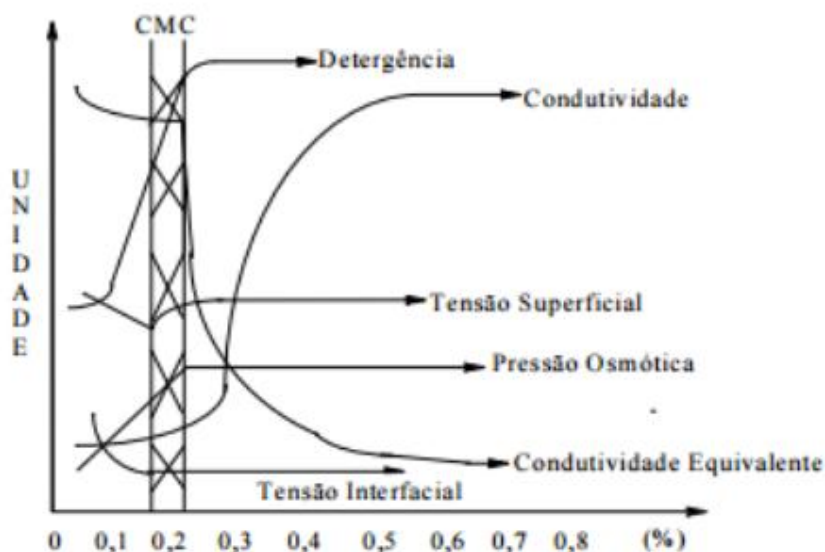


Fonte: SWARUP e SCHOFF, 1993; ATWOOD e FLORENCE, 1985; NOME et al., 1982

Em soluções diluídas, as moléculas tensoativas atuam como eletrólitos típicos na forma de monômeros, orientando-se, preferencialmente, nas interfaces, de forma a reduzir a tensão interfacial. A água atrai os grupos polares, por forças eletrostáticas, enquanto a parte hidrofóbica é repelida pela fase aquosa (NOME et al., 1982). Experimentalmente, a CMC é determinada através de algumas propriedades físicas em solução, tais como: tensão superficial, condutância, pressão osmótica, índice de refração, dentre outras (YSAMBERTT et al., 1998; MA et al., 1998; AKHTER, 1997; SWARUP e SCHOFF, 1993; SHINODA et al., 1963).

A Figura 7 mostra a representação gráfica das propriedades físicas de um tensoativo (no caso, dodecil sulfato de sódio) (BENITO et al., 1997).

Figura 7: Representação gráfica das propriedades físicas de um tensoativo para cálculo da CMC



Fonte: BENITO et al., 1997

2.2.2.2 Adsorção às interfaces

Os tensoativos, devido à sua natureza anfifílica, se adsorvem nas interfaces ou superfícies, na forma de monômeros de moléculas orientadas, reduzindo a tensão interfacial. Este fenômeno é responsável pela maioria das propriedades dos tensoativos e características estruturais das micelas (ATWOOD e FLORENCE, 1985).

O estudo de adsorção de tensoativos em interfaces fluidas está baseado na equação de adsorção de Gibbs que mostra a extensão da adsorção em uma superfície líquida, estimada a partir de dados de tensão superficial (PROSSER e FRANCES, 2001; SHAW, 1992; ATWOOD e FLORENCE, 1985). O tratamento qualitativo deste fenômeno envolve uma importante incerteza, relativa ao filme interfacial e sua espessura, que é representada por um plano matemático, permitindo, desta forma, estimar a adsorção por unidade de área em termos do excesso de concentração superficial.

A equação de adsorção de Gibbs é bastante utilizada e permite determinar o grau de adsorção que ocorre numa superfície líquida a partir de dados de tensão superficial (Florêncio, 1995).

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC}$$

onde:

$\Gamma \rightarrow$ representa a quantidade de moles dissolvidos por unidade de superfície;

$C \rightarrow$ concentração de tensoativos;

$\gamma \rightarrow$ tensão interfacial ou superficial;

$R \rightarrow$ constante universal dos gases;

$T \rightarrow$ temperatura.

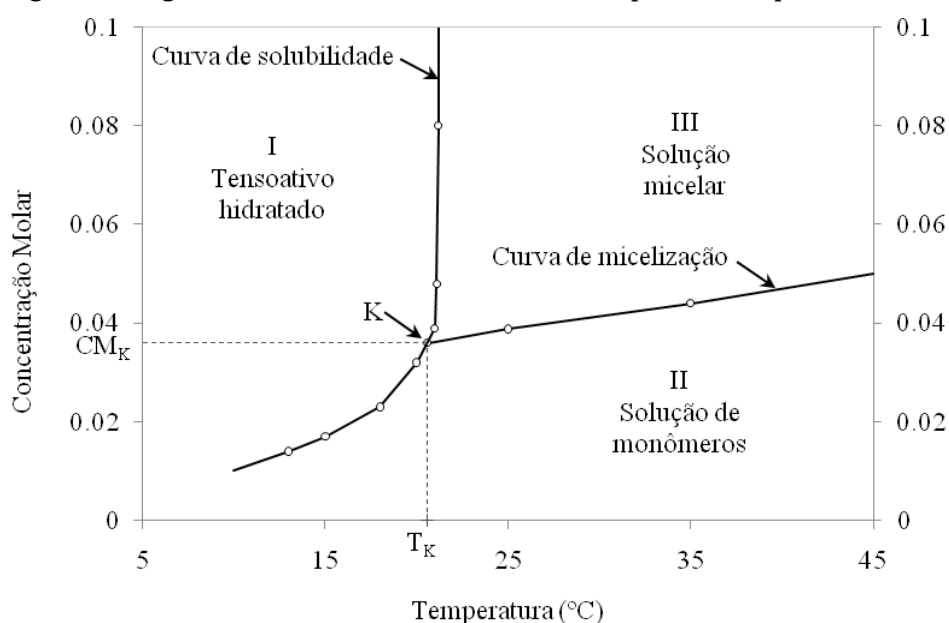
2.2.2.3 Ponto de Krafft

O ponto de Krafft é observado somente nos tensoativos iônicos, de modo que a partir de certa temperatura, chamada temperatura de Krafft, se observa que a solubilidade do tensoativo aumenta muito rapidamente, para qualquer composição, com o incremento de poucos graus (Rouviere e Foucompre, 1983). Segundo Shinoda e colaboradores (1963), este seria o ponto de fusão do tensoativo.

O ponto de Krafft é uma característica particular dos tensoativos iônicos, estando essa ligada diretamente a solubilidade do tensoativo em água. O ponto de Krafft é a temperatura na qual o tensoativo passa a ser solúvel o suficiente para que suas moléculas livres estejam em concentração adequada para a formação de agregados micelares.

De acordo com a Figura 8, verifica-se que em baixas concentrações e acima da temperatura de Krafft tem-se uma solução de monômeros (Zona II). A baixas concentrações, entretanto, abaixo da temperatura de Krafft, tem-se o tensoativo hidratado sob a forma de precipitado (Zona I) e para concentrações mais elevadas e acima da temperatura de Krafft verifica-se a formação de soluções micelares (Zona III).

Figura 8: Diagrama de fases de um tensoativo iônico próximo do ponto de Krafft



Fonte: Attwood e Florence, 1985; Viana, 1994

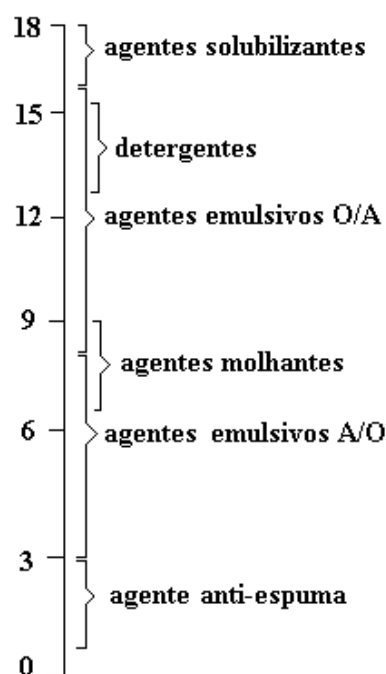
Barros Neto (1999) explica que, a temperatura de krafft pode ser medida através de métodos alternativos, sendo eles: método espectrofotométrico ou turbidimétrico. Entretanto devido a rapidez de determinação, o método visual vem sendo muito difundido.

2.2.2.4 Balanço Hidrófilo-Lipófilo (HBL)

Os tensoativos podem ser adsorvidos à superfície de duas fases. Entretanto, a hidrofília e a lipofília dos tensoativos terá que ser equilibrada, pois, de outro modo, eles serão totalmente adsorvidos no interior de uma das fases. Na prática, porém, nunca se obtém tensoativos em que a parte hidrófila e lipófila se contrabalançaia perfeitamente, motivo pelo

qual uma substância será sempre mais solúvel na fase aquosa ou na fase óleos. Daí, Griffin (1948) determinou um sistema, denominado de escala de Griffin, para classificar, numericamente, um composto segundo as suas características de hidrofilia e lipofilia. Nesse sistema, são atribuídos às substâncias tensoativas valores de HBL que variam de 1 a 18, aumentando estes à medida que a substância se torna mais hidrófila. De acordo com a Figura 14, as substâncias de HBL muito baixo, portanto acentuadamente lipófilas, são agentes antiespuma. Aquelas cujo valor de HBL encontra-se entre 3 e 9, possuindo características de lipofilia, constituem os agentes emulsivos A/O, mas a partir de 8 os tensoativos começam a apresentar propriedades hidrófilas, as quais se acentuam com a subida do respectivo valor de HBL.

Figura 9: Escala de Griffin



Fonte: Griffin, 1948.

2.3 MICROEMULSÃO

Microemulsão é definida como um sistema termodinamicamente estável e isotropicamente translúcido de dois líquidos imiscíveis, usualmente água e óleo, estabilizados por um filme interfacial de tensoativos localizados na interface óleo/ água (Aboofazeli et al., 1993; Constantinides et al., 1994; Constantinides et al., 1995; Ho et al., 1996). A formulação de MEs geralmente envolve a combinação de três a cinco componentes: óleo, água,

tensoativo, cotensoativo e eletrólito (Aboofazeli et al., 1993; Constantinides et al., 1994; Ho et al., 1996; Rosano, 1974).

As microemulsões são misturas interdispersas de dois líquidos imiscíveis, água e óleo, estabilizados por um terceiro componente, o tensoativo, localizado na interface óleo/água, e às vezes um cotensoativo, quando o tensoativo usado for iônico.

O termo microemulsão foi introduzido por Hoar e Schulmann, em 1943, como sendo dispersões transparentes, fluidas, opticamente isotrópicas e termodinamicamente estáveis de dois líquidos imiscíveis, contendo quantidades apropriadas de tensoativos e, algumas vezes, também um cotensoativo. São opticamente transparentes em decorrência do diminuto tamanho dos micros domínios de água e óleo (10-100 nm) que não espalham a luz visível (Holt, 1980).

O termo microemulsão foi introduzido por Hoar e Schulman, em 1943, os quais descreveram esses sistemas como transparentes ou translúcidos obtidos por titulação a partir de uma emulsão comum, a qual apresenta aspecto leitoso e, quando adicionado um álcool de cadeia média, este sistema clarifica (Garti, Aserin, 1996).

A estrutura assumida por uma microemulsão depende da curvatura espontânea do filme de tensoativo que recobre as interfaces óleo/água. É possível transformar uma microemulsão do tipo óleo/água em uma do tipo água/óleo através de variações nas frações de volume das fases aquosa e oleosa, por meio de mudanças na temperatura, em sistemas com tensoativos não iônicos, ou a salinidade, em sistemas com tensoativos iônicos (Barros Neto, 1996).

As microemulsões apresentam características especiais, tais como: alta estabilidade termodinâmica, grande área interfacial, tensão interfacial muito baixa, diversificação de estruturas e transparência óptica.

2.3.1 Classificação de Winsor

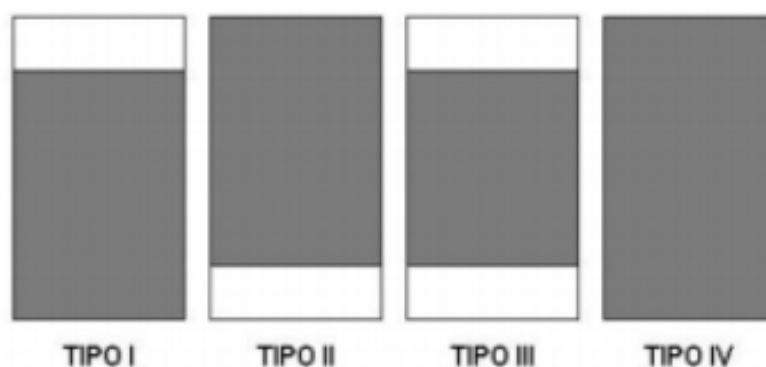
Winsor (1948) criou um método semiquantitativo de mensurar o equilíbrio entre as características hidrofílicas e lipofílicas do tensoativo em um sistema particular que é um tanto similar ao expresso pelo valor do EHL. Esse método, denominado Razão de Winsor (RW), pode ser modificado pela mudança na estrutura do tensoativo por ajustes na temperatura do sistema ou pela adição de cotensoativos. Desse modo, os sistemas podem ser classificados em

quatro tipos: Winsor I, II, III e IV. Esses tipos são baseados na quantidade de fases formadas em virtude da quantidade de óleo e/ou água em excesso.

Um sistema tipo Winsor I ocorre quando apenas uma pequena porção da fase oleosa está em equilíbrio com o sistema microemulsionado, apresentando um excesso de óleo na porção superior do sistema, formando um sistema bifásico. No tipo Winsor II, também bifásico, uma pequena porção da fase aquosa está em equilíbrio com o sistema microemulsionado, apresentando um excesso de água na porção inferior do sistema. No tipo Winsor III, o sistema homogêneo está em equilíbrio com excesso tanto de óleo quanto de água, formando um sistema trifásico. E, finalmente, o tipo Winsor IV ocorre quando não há excesso de fase aquosa ou oleosa, formando um sistema homogêneo e monofásico (Winsor, 1948).

O sistema tipo Winsor IV é o foco principal durante a preparação de um sistema microemulsionado, pois a adição de cotensoativos não apenas diminui o valor do EHL (ou aumenta a RW) dos tensoativos empregados, mas também ajusta a conformação geométrica do tensoativo na interface para facilitar a formação da ME (Ho et al., 1996; Langevin, 1988).

Figura 10: Classificação de Winsor



Fonte: Winsor, 1948

2.3.2 Diagramas de fases

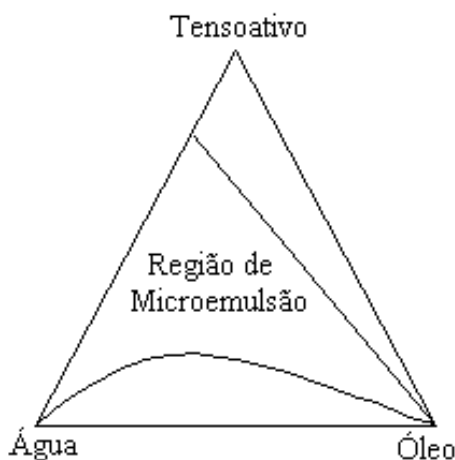
A construção de diagrama de fases é uma ferramenta ideal para caracterizar o domínio das regiões de Microemulsão (ME), cuja interpretação descreve as estruturas presentes contidas neles, podendo-se escolher a região cuja viscosidade é mais apropriada para o fármaco ser incorporado (Silva et al., 2009a). Em 1946, Dahl, em seu estudo sobre cristalização, foi um dos primeiros pesquisadores a estudar e interpretar o diagrama de fases (Macedo, 2008).

Os diagramas de fases ternários e pseudoternários são geralmente construídos em duas dimensões a partir de dados obtidos por titulação ou pela preparação de um amplo número de amostras de diferentes composições. A vantagem do primeiro método é que este pode ser usado para estudar um amplo número de amostras de diferentes composições de uma maneira mais rápida, indicando as proporções nas quais os componentes devem ser misturados (Lawrence et al., 2000). Além disso, as várias formas encontradas no sistema podem ser identificadas qualitativamente pela comparação com estudos prévios na literatura (Baker et al., 1984).

Os sistemas microemulsionados formados por três ou mais constituintes podem ser representados em diagramas onde, de acordo com as proporções de cada um, pode-se delimitar a região de microemulsão e as demais, como: regiões de emulsão e gel.

Os diagramas ternários representam diretamente sistemas microemulsionados formados por três componentes, ou seja: água, óleo e tensoativo. Sua representação é feita em um diagrama triangular, onde cada constituinte puro ocupa um vértice do triângulo.

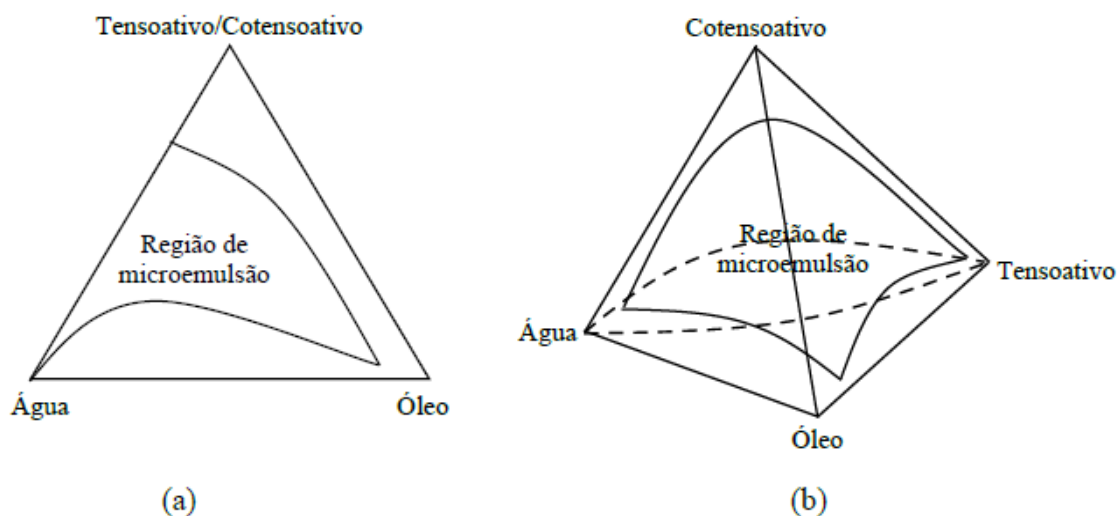
Figura 11: Representação de diagrama ternário mostrando a zona de microemulsão em um sistema formado por três constituintes.



Fonte: Nicolas Morgantini, 1984.

Os diagramas de fase quaternários, ou seja, fase aquosa (salina ou não), fase orgânica, tensoativo e cotensoativo, necessitam de uma representação tetraédrica, onde cada vértice representa um componente puro. Estas representações tridimensionais são de difícil construção, visualização e interpretação e, como alternativa, são usados diagramas de fase pseudoternários (Barros Neto, 1996).

Figura 12: Representação de diagrama de fases mostrando a zona de microemulsão em um sistema com quatro componentes: (a) diagrama pseudoternário e (b) diagrama quaternário



Fonte: Nicolas Morgantini, 1984.

Os diagramas pseudoternários são de fácil uso. Os componentes são agrupados e supõe-se que formam pseudoconstituintes puros. Empregam-se normalmente as seguintes relações: relação água-tensoativo constante ou relação tensoativo-cotensoativo constante. A primeira relação é mais utilizada em estudos de difusão de luz e a segunda quando se deseja estudar o comportamento das fases da microemulsão (Barros Neto, 1996).

2.3.3 Fatores que influenciam no comportamento das regiões de microemulsão

As microemulsões sofrem influências tanto de fatores físicos quanto químicos. Dentre estes, pode-se destacar: a temperatura, a salinidade, a natureza do óleo, a razão cotensoativo/tensoativo, a concentração do cotensoativo, etc. Variações nestes fatores podem aumentar ou diminuir a região de microemulsão e, também, provocar a transição de uma região para outra.

2.3.3.1 Influência do tensoativo

O Tensoativo (surfactante), para que seja suficientemente efetivo, deve induzir formação da microemulsão estando presente, quase que exclusivamente, na superfície interna entre os domínios de água e óleo, formando filmes monomoleculares. Esta localização das

moléculas do surfactante em superfícies internas é geralmente também verificada em sistemas com concentrações consideravelmente altas de surfactante. Assim, a quantidade disponível de surfactante controla a área de contato entre as regiões de água e óleo e, conseqüentemente, a escala da estrutura da microemulsão.

Dependendo do tipo de microemulsão que se deseja obter, escolhe-se um tensoativo mais hicrofílico ou mais hidrofóbico. Para obtenção de sistemas microemulsionados do tipo água em óleo (A/O), utiliza-se um tensoativo com características mais hidrofóbicas ao passo que para a obtenção de uma microemulsão do tipo óleo em água (O/A), utiliza-se um tensoativo mais hidrofílico.

2.3.3.2 Influência do cotensoativo

O contensoativo é uma molécula não iônica utilizada em presença de tesoativos iônicos com a função de estabilizar o sistema. Estas moléculas são geralmente álcoois e se adsorvem paralelamente aos tensoativos reduzindo as tensões interfaciais a níveis muitos baixos e melhorando a fluidez do filme.

O contensoativo deve ser pouco solúvel no óleo, muito pouco solúvel na água e dissolver apenas pequenas quantidades de tesoativo. Os álcoois do butanol ao octanol preenchem estas concisões.

O álcool, assim como o tensoativo, apresenta um grupamento polar hidrofílico e um apolar hidrofóbico. Estudos mostram que a estrutura do álcool tanto interfere na forma quanto no tamanho da região de microemulsão. Ou seja, quanto maior for à cadeia do álcool menor a região de microemulsão (Barros Neto, 1996).

2.3.3.3 Influência da razão C/T

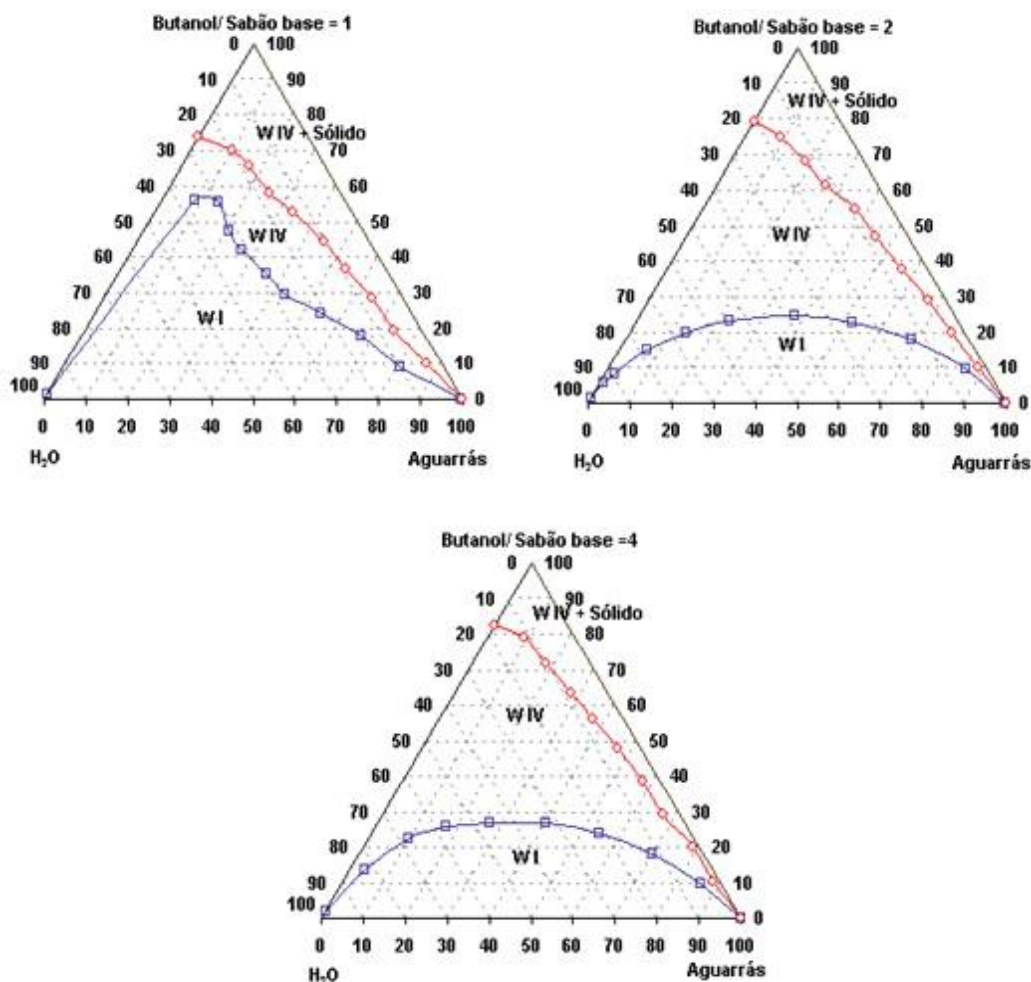
A razão Cotensoativo / Tensoativo (C/T) é um parâmetro muito importante na determinação da solubilidade do sistema. Isto é observando no caso de tensoativos sólidos ou altamente viscosos que , para baixos valeres da razão C/T, não são capazes de se solubilizar totalmente.

A razão cotensoativo/tensoativo é um fator fundamental para o aumento da solubilização do sistema. A região de microemulsão, em sistemas pseudoternários, geralmente aumenta com a razão C/T, mas quando esta tende a valores muito elevados pode haver

diminuição devido a quantidade de cotensoativo no sistema ser muito grande em relação à de tensoativo e, como consequência, a região de microemulsão é reduzida (Barros Neto, 1996).

A Figura 13 exemplifica, em diagramas pseudoternários, a diferença entre as regiões de microemulsão para três diferentes razões de C/T (1, 2 e 4).

Figura 13: Influência da razão C/T na microemulsão, para o sistema butanol/sabão base/aguarrás/água.



Fonte: Gomes, 2009

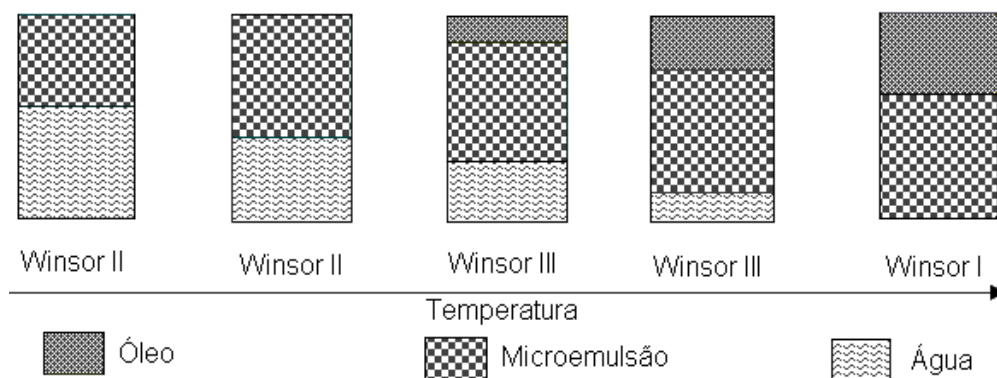
2.3.3.4 Influencia da temperatura

A temperatura modifica as propriedades dos tensoativos. Para os tensoativos iônicos, com o aumento da temperatura o tensoativo tem sua capacidade hidrofóbica reduzida enquanto que a hidrofílica torna-se elevada. Devido a esse aumento da capacidade hicrofilica, os tensoativos irão solubilizar mais facilmente a água.

O acréscimo da temperatura faz aparecer à fase óleo no sistema e aumentar o seu volume relativo, ao mesmo tempo em que se tem a redução e um consequente desaparecimento da fase aquosa. Isto pode ser explicado pelo fato do tensoativo contido no

meio, com o aumento da temperatura, ter sua capacidade hidrofóbica reduzida e a hidrofílica elevada. Desta forma, o tensoativo solubiliza mais facilmente a água, dissolvendo-a cada vez mais na microemulsão. Então, pode-se dizer que o aumento da temperatura provoca a transição de WII $\square$ WIII $\square$ WI, conforme a Figura 14 (Barros Neto, 1996).

Figura 14: Evolução dos sistemas de Winsor em função da temperatura para tensoativos iônicos



Fonte: Barros Neto, 1996.

2.3.3.5 Influência da salinidade

No caso dos tensoativos iônicos, o aumento da salinidade no sistema evidencia uma redução da afinidade das cabeças polares dos tensoativos por água. Com isso, observa-se que aumentando a salinidade do meio ocorre uma maior solubilização da fase óleo.

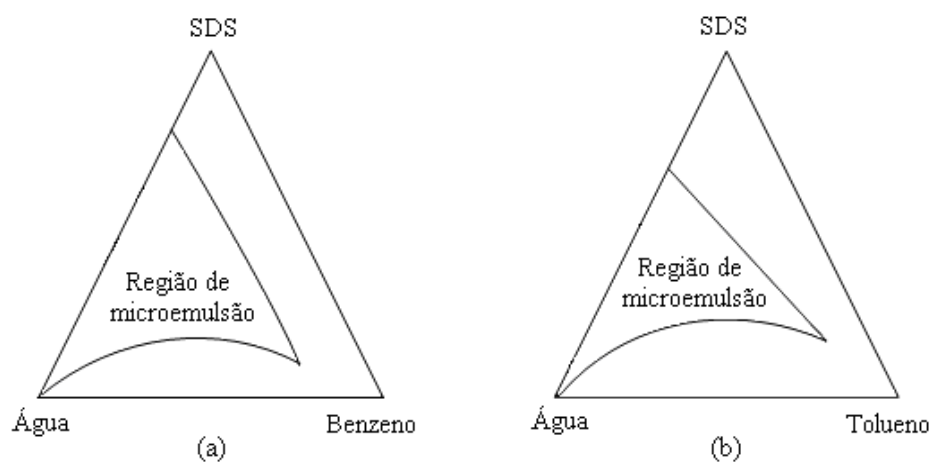
A salinidade pode afetar a afinidade do tensoativo pelo óleo ou pela água, assim como a temperatura e a natureza dos componentes. O aumento da salinidade faz com que as forças coulombianas, entre as cabeças polares das moléculas de tensoativo, reduzam a afinidade destas pela água, ao mesmo tempo em que a afinidade pelo óleo aumenta, passando de Winsor I para Winsor II (Barros Neto, 1996).

2.3.3.6 Influência da natureza do óleo

De forma geral, o aumento da cadeia do hidrocarboneto, ou a substituição por um grupo aromático, provoca uma diminuição da região de microemulsão. Estas modificações estão diretamente relacionadas às interações entre a molécula do óleo e o tensoativo no filme interfacial (De La Salles, 2000).

A Figura 15 mostra a diferença entre as regiões de microemulsão para dois hidrocarbonetos diferentes, tolueno e benzeno, em diagramas ternários.

Figura 15: Influência da natureza do hidrocarboneto (a) benzeno, (b) tolueno, para o sistema SDS (dodecilsulfato de sódio) /água/hidrocarboneto.



Fonte: Nicolas Morgantini, 1984

3 METODOLOGIA

3.1 DESCRIÇÕES DAS ETAPAS DE ESTUDO

Para a concretização do estudo sugerido, utilizou-se de técnicas com o objetivo de abranger toda a área de estudo, envolvendo primeiramente atividades de embasamento teórico, estudando a literatura. As atividades de embasamento teórico foram baseadas no método dedutivo, no que se diz respeito ao referencial teórico, revisão bibliográfica, interpretação, análise dos dados e informações e elaboração de textos.

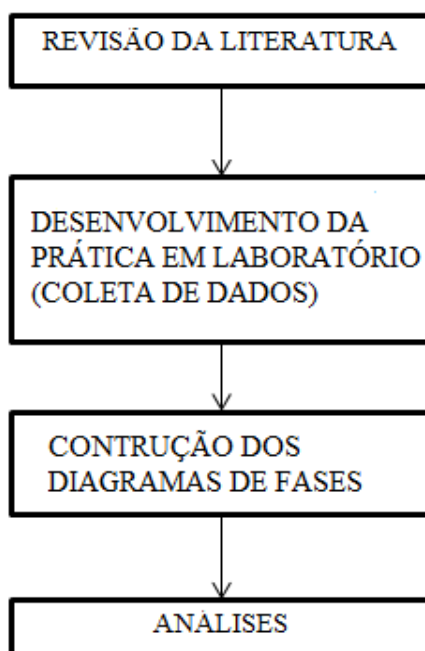
O texto foi baseado em publicações e pesquisas já existentes na literatura dentre elas: livros, artigos, dissertações e teses, as quais fundamentaram a pesquisa realizada.

Conforme a Figura 16, depois de fundamentado o trabalho, iniciou-se o desenvolvimento da prática em laboratório, onde primeiro apresentou-se os materiais que seriam usados. Em seguida deu-se início ao desenvolvimento da coleta de dados para obtenção dos diagramas.

Após os estudos realizados no laboratório, obteremos os diagramas de fases, pois os sistemas microemulsionados podem ser representados em diagramas ternários, para sistemas contendo três constituintes (água, tensoativo e óleo), e pseudoternários, quando existem quatro componentes (água, tensoativo + cotensoativo e óleo), onde é fixada a relação cotensoativo/tensoativo.

O próximo passo se deu por plotar os diagramas com os dados obtidos no laboratório. Fez-se a construção dos diagramas de fases através do programa excel da Microsoft. A última etapa caracteriza-se pela realização das análises dos diagramas obtidos.

Figura 16: Fluxograma das etapas de estudo seguidas



Fonte: Autor, 2016.

3.2 REAGENTES

Os reagentes utilizados para a realização do trabalho não sofreram nenhum processo de purificação, sendo que tomaram-se apenas precauções no sentido de evitar contaminação e possíveis acidentes. A Tabela 1 apresenta os reagentes.

Tabela 1: Reagentes utilizados durante o trabalho

Reagentes	Fontes
Óleo diesel	Petrobrás BR
Biodiesel do óleo de coco	Sintetizado
Água	Destilada
Nonilfenol etoxilado 4 EO (NFE 4)	Comercial
Nonilfenol etoxilado 6 EO (NFE 6)	Comercial

Fonte: Autor, 2016.

O óleo diesel utilizado no trabalho foi o de uso comercial, o biodiesel utilizado foi o do óleo de coco, sintetizado em laboratório em outro momento e usado para a construção

deste trabalho. Já dentre os tensoativos do grupo nonilfenol, foram utilizados para análise o R40 e o R60.

3.3 EQUIPAMENTOS

Os principais equipamentos utilizados para a realização deste trabalho estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Equipamentos utilizados durante o trabalho

Equipamentos	Modelo	Marca
Agitador	NA 3600	Nortecientífica
Balança analítica digital	AY220	Marte
Vidrarias	-	-

Fonte: Autor, 2016.

3.4 OBTENÇÕES DOS DIAGRAMAS DE FASES

Os sistemas microemulsionados podem ser representados em diagramas ternários contendo três constituintes: água (A), tensoativo (T) e óleo diesel (O).

Para determinar as regiões de emulsão no diagrama ternário, determinou-se inicialmente o ponto de solubilidade máxima (P) do tensoativo na fase aquosa. Em um recipiente, pesou-se uma quantidade de tensoativo e titula-se esta mistura com água, até o ponto de viragem, que o sistema passa de límpido a turvo. Em seguida, pesou-se o recipiente para determinar a massa de água adicionada ao sistema.

Após a determinação do ponto P, preparou-se pontos no binário Tensoativo/Óleo e titulou-se com água (A), com o objetivo de determinar o ponto em que o sistema entrava na região de emulsão, ou seja, o ponto em que o sistema muda de fase.

Depois preparou-se mistura diesel-biodiesel nas proporções 5%, 10% e 20% de biodiesel no diesel. Em seguida, foram feitas pesagens da mistura diesel-biodiesel e tensoativo variando-se as porcentagens 100% diesel-biodiesel e 0% tensoativo; 90% diesel-biodiesel e 10% tensoativo seguindo-se até 0% diesel-biodiesel e 100% tensoativo. Cada mistura diesel-biodiesel e tensoativo foram tituladas com água até que ocorresse uma mudança perceptível na mistura (diesel-biodiesel/tensoativo/água), ou seja, sucedesse uma mudança de fase.

Com a coleta de dados no laboratório os percentuais de tensoativo, água e óleo foram determinados através de balanços de massa. Assim podendo fazer a construção dos diagramas de fases.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESTUDOS DOS TENSOATIVOS

Os tensoativos apresentaram em sua estrutura uma parte polar e outra apolar, que têm a capacidade de se adsorver entre as interfaces de dois líquidos imiscíveis proporcionando a mistura entre eles. Conforme mostrado na literatura, cada tensoativo, ou misturas de tensoativos, apresenta um balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) característico, que indica o quanto este é mais solúvel em água ou em óleo.

Com a tensão interfacial entre as fases água e óleo reduzida significativamente na presença dos tensoativos, as soluções micelares dos tensoativos não iônicos e com a redução do BHL, reduz a tensão interfacial. Esse fato está relacionado à proporção entre as partes hidrófila e lipófila da molécula, assim como suas interações com os fluidos. Os tensoativos iônicos apresentam tensões interfaciais bem inferiores aos tensoativos não iônicos.

Nesse trabalho foram feito estudos com tensoativos não iônicos com diferentes balanços hidrofílicos-lipofílicos, com a finalidade de avaliar a mudança nos sistemas microemulsionados.

Os tensoativos não iônicos utilizados para a obtenção dos sistemas microemulsionados foram do grupo nonilfenol, sendo o etoxilado 4 EO (NFE 4), com o índice de acidez de no máximo 1 (mg KOH/g), com o índice de hidroxila variando de 134 – 149 (mg KOH/g) e com o balanços hidrofílicos-lipofílicos (BHL) igual a 8,9. E o etoxilado 6 EO (NFE 6), com o índice de acidez de no máximo 1 (mg KOH/g), com o índice de hidroxila variando de 110 – 122 (mg KOH/g) e com o balanços hidrofílicos-lipofílicos (BHL) igual a 10,9.

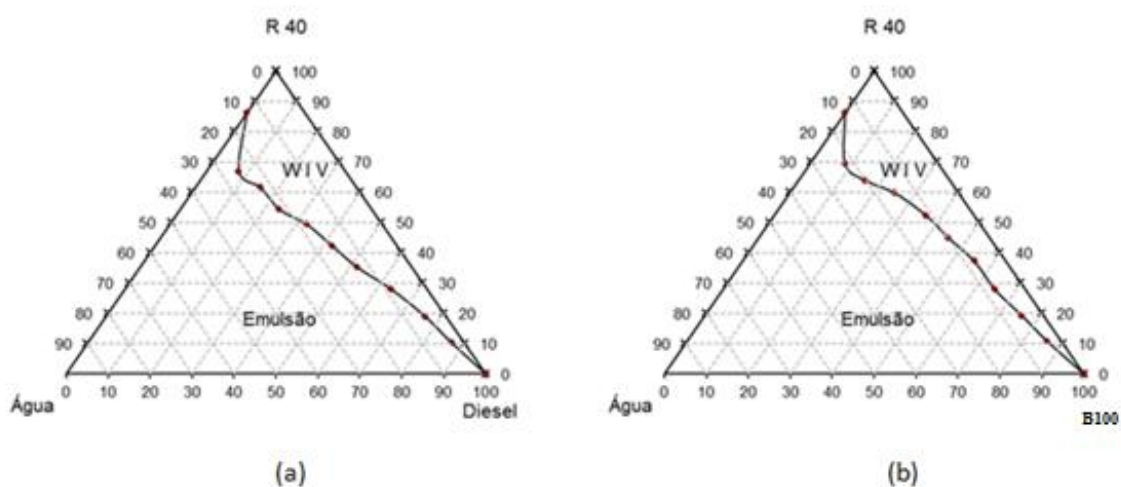
4.2 ESTUDOS DOS DIAGRAMAS DE FASES

Os diagramas de fases em sistemas microemulsionados podem ser ternários ou pseudoternários. Os diagramas ternários são usados normalmente quando o tensoativo presente no sistema água/óleo é não iônico. Os diagramas pseudoternários são obtidos quando há necessidade de outro componente no sistema, o cotensoativo, que é representado através de uma razão cotensoativo/tensoativo, constante.

4.2.1 Estudo do tensoativo não iônico nonilfenol etoxilado 4 EO (NFE 4)

Neste estudo foram obtidos diagramas com água, tensoativos não iônicos nonilfenol etoxilado 4 EO (NFE 4) e misturas diesel-biodiesel. Os diagramas ternários obtidos para os sistemas estudados estarão representados na figura 17 e na figura 18.

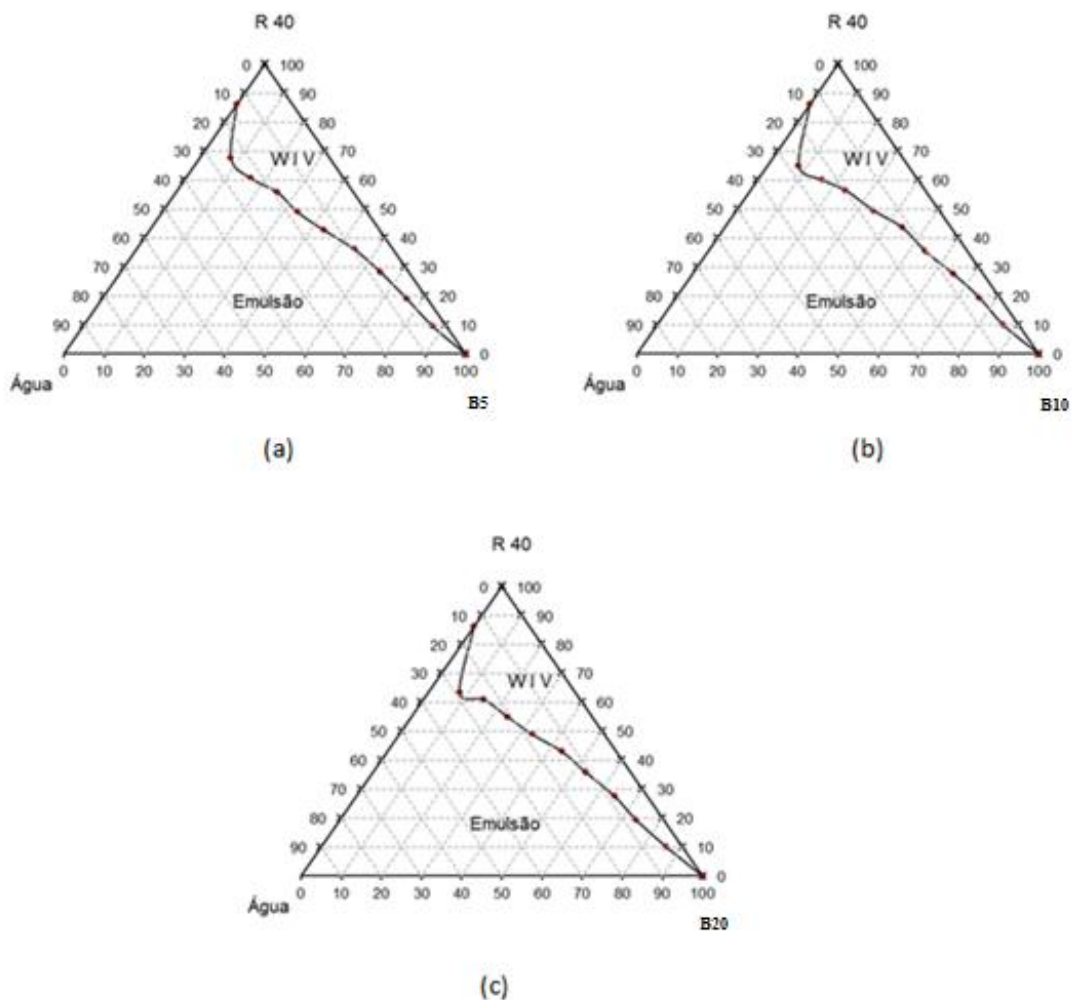
Figura 17: (a) Diagrama ternário do sistema água /nonilfenol etoxilado 4 EO/ diesel puro, (b) Diagrama ternário do sistema água /nonilfenol etoxilado 4 EO/ biodiesel



Fonte: Autor, 2016.

Analisando a figura 17 pode-se observar que houve uma pequena diminuição na região de microemulsão (W IV), isso pode ser explicado pelo fato do tensoativo nonilfenol etoxilado 4 EO ser bastante solúvel no diesel, e como o sistema demonstrado na figura 17 (a) é do diesel puro, logo a região da ME foi maior quando comparada com o sistema demonstrado na figura 17 (b), que é usado o biodiesel do óleo de coco.

Figura 18: (a) Diagrama ternário do sistema água /nonilfenol etoxilado 4 EO/ mistura diesel-biodiesel 5%, (b) Diagrama ternário do sistema água /nonilfenol etoxilado 4 EO/ mistura diesel-biodiesel 10%, (c) Diagrama ternário do sistema água /nonilfenol etoxilado 4 EO/ mistura diesel-biodiesel 20%



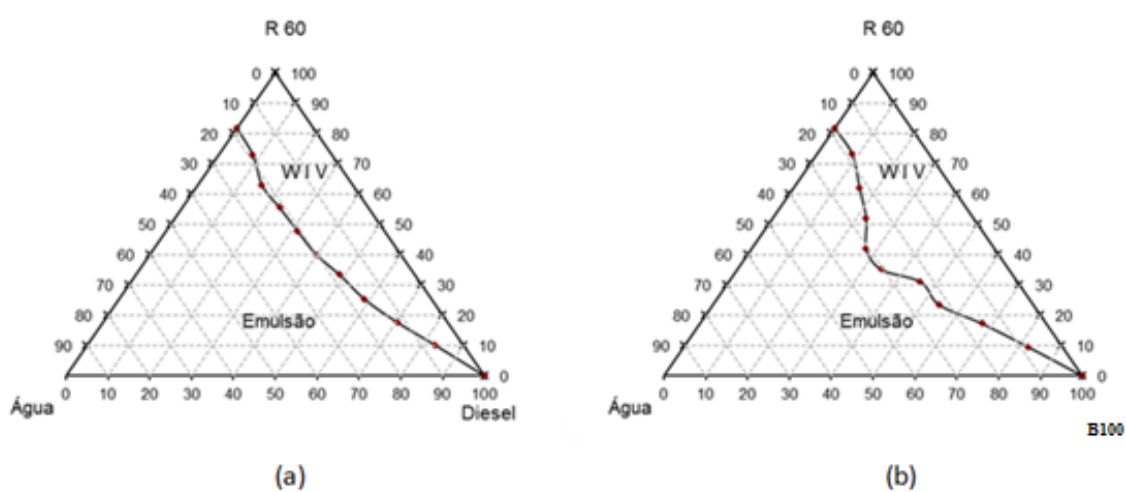
Fonte: Autor, 2016.

Analisando a figura 18, que mostra os diagramas ternários da fase oleosa das misturas diesel/biodiesel com as seguintes proporções: 95%/5%, 90%/10% e 80%/20%, pode-se observar que os sistemas formados apresentaram regiões com comportamentos semelhantes aos da figura 17. No entanto, observou-se que quase não houve redução na região de microemulsão quando o percentual de biodiesel foi crescendo na fase oleosa. Era de se esperar pelo fato do éster possuir em sua estrutura o oxigênio, que dificulta a solubilidade da fase oleosa no tensoativo e devido aos efeitos do impedimento estérico entre o oxigênio do éster com a parte polar do tensoativo.

4.2.2 Estudo do tensoativo não iônico nonilfenol etoxilado 6 EO (NFE 6)

Neste estudo foram obtidos diagramas com água, tensoativos não iônicos nonilfenol etoxilado 6 EO (NFE 6) e misturas diesel-biodiesel. Os diagramas ternários obtidos para os sistemas estudados estarão representados na figura 19 e na figura 20.

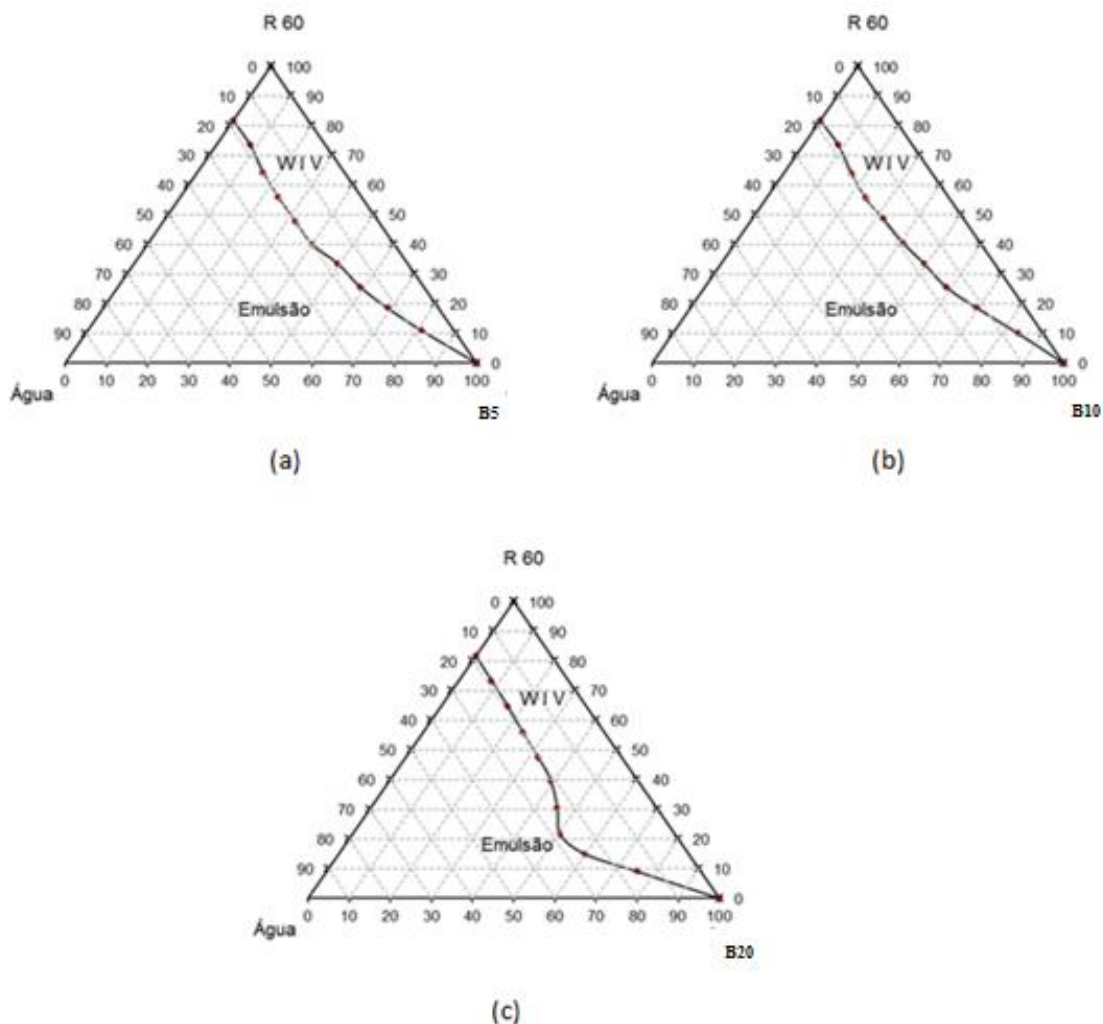
Figura 19: (a) Diagrama ternário do sistema água /nonilfenol etoxilado 6 EO/ diesel puro, (b) Diagrama ternário do sistema água /nonilfenol etoxilado 6 EO/ biodiesel



Fonte: Autor, 2016.

Analisando a figura 19 pode-se observar que houve um pequeno aumento na região de microemulsão (W IV), quando comparado o sistema de diesel puro com o sistema biodiesel.

Figura 20: (a) Diagrama ternário do sistema água /nonilfenol etoxilado 6 EO/ mistura diesel-biodiesel 5%, (b) Diagrama ternário do sistema água /nonilfenol etoxilado 6 EO/ mistura diesel-biodiesel 10%, (c) Diagrama ternário do sistema água /nonilfenol etoxilado 6 EO/ mistura diesel-biodiesel 20%



Autor, 2016

Analisando a figura 20, que mostra os diagramas ternários da fase oleosa das misturas diesel/biodiesel com as seguintes proporções: 95%/5%, 90%/10% e 80%/20%, pode-se observar que os sistemas formados apresentaram regiões com comportamentos semelhantes aos da figura 19. No entanto, observou-se que quase não houve aumento na região de microemulsão quando o percentual de biodiesel foi crescendo na fase oleosa. Era de se esperar pelo fato do éster possuir em sua estrutura o oxigênio, que dificulta a solubilidade da fase oleosa no tensoativo devido aos efeitos do impedimento estérico entre o oxigênio do éster com a parte polar do tensoativo.

4.2.3 Estudo de diagramas de fases variando o grau de etoxilação do tensoativo

Neste trabalho foram obtidos diagramas com água, tensoativos não iônicos nonilfenol etoxilado 4 EO (NFE 4) e o nonilfenol etoxilado 6 EO (NFE 6), com misturas diesel-biodiesel.

Analisando a figura 17 (a), onde o sistema demonstrado é o do óleo diesel puro com o tensoativo nonilfenol etoxilado 4 EO (NFE 4) e água, pode-se observar que houve um aumento na região de microemulsão (W IV) quando o número de grupos etoxilados do tensoativo aumenta de 4 para 6, como pode ser visto na figura 19 (a), que demonstra o sistema do óleo diesel puro com o tensoativo nonilfenol etoxilado 6 EO (NFE 6) e água. Isso pode ser explicado pelo fato de o tensoativo nonilfenol etoxilado 4 EO (NFE 4) ser bastante solúvel no diesel, pelo seu menor balanço hidrofílico-lipofílico (BHL=8,9) e pouco solúvel em água, o que gera uma dificuldade na formação dos sistemas microemulsionados.

No caso do tensoativo nonilfenol etoxilado 6 EO (NFE 6), a quantidade de óxido de eteno aumentou, melhorando a solubilidade da água no tensoativo e, como consequência, a região de microemulsão cresceu.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento desse trabalho permitiu-se chegar à obtenção dos diagramas de fases com misturas diesel-biodiesel/tensoativo/água, formulando os sistemas microemulsionados.

Notou-se que com o aumento no grau de etoxilação do tensoativo utilizado promove uma diminuição na tensão interfacial do mesmo. Ao se comparar os dois tipos de tensoativos, observam-se uma diferença do tamanho da região de microemulsão.

Já ao compara-se as misturas diesel-biodiesel nas proporções 5, 10 e 20% nos sistemas microemulsionados dos tensoativos nonilfenol etoxilado 4 EO (NFE 4) e nonilfenol etoxilado 6 EO (NFE 6), observou-se pouca diferença em relação ao aumento ou diminuição da região microemulsionada quando o percentual de biodiesel foi crescendo na fase oleosa.

Contudo podemos concluir que através das análises dos diagramas ternários dos sistemas microemulsionados de óleo diesel puro, com o tensoativo nonilfenol etoxilado 6 EO (NFE 6), apresentou uma melhor região de microemulsão água em óleo.

REFERÊNCIAS

Aboofazeli; Lawrence. **Investigations into the Formation and Characterization of Phospholipid Microemulsions .1. Pseudo-Ternary Phase-Diagrams of Systems Containing Water-Lecithin-Alcohol-Isopropyl Myristate.** Int J Pharm, 1993.

Abu-zaid. Performance of single cylinder, direct injection Diesel engine using water fuel emulsions. **Energy Conversion And Management**, Al-karak (jordan), v. 45, 01 mar. 2004.

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

BARROS NETO, Eduardo Lins de. **Extração de Cobre Utilizando Microemulsões: Otimização e Modelagem.** 1996. 148 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 1996.

CARDOSO, J.J.F.; COSTA, A.A.; ALMEIDA, M.A.P.; MELO, C. K.; CARDIAS, H.T.C. **Caracterização do biodiesel metílico produzido a partir de óleo babaçu e suas misturas com o diesel de petróleo.:** In: I CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL. Brasília, 2006.

CARVALHO JUNIOR, João Andrade de; LACAVA, Pedro Teixeira. **Emissões em processos de combustão.** São Paulo: Editora Unesp, 2003.

CONSTANTINIDES, P.P.; SCALART, J.P.; LANCASTER, C.; MARCELLO, J.; MARKS, G.; ELLENS, H.; SMITH, P.L. **Formulation and Intestinal-Absorption Enhancement Evaluation of Water-in-Oil Microemulsions Incorporating Medium-Chain Glycerides.** Pharm Res, 1994.

COSTA NETO, Pedro R et al. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, Curitiba, v. 23, jan. 2000.

DALTIN, Daecio. **Tensoativos química, propriedades e aplicações.** São Paulo: Blucher, 2011.

DE LA SALLES, W.F. **Sistemas microemulsionados para a solubilização de depósitos parafínicos.** 2000. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Ufrn, Natal, 2000.

DELNUNZLO, M.J. **Tensoativos e suas aplicações básicas.** Aerossol & Cosméticos, 1990.

DIESEL, Rudolf. **O Surgimento das Máquinas Diesel.** Manual de Biodiesel, 2007.

FERNANDES, M.R. **Desenvolvimento de um Novo Combustível Microemulsionado Base- Diesel.** 2005. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, UFRN, Natal, 2005.

FERNANDES, M.R. **Formulação de novos combustíveis base-diesel: avaliação de desempenho e emissões.** 2011. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, UFRN, Natal, 2011.

FLORENCIO, T.C.R.M. **Desenvolvimento de processos para obtenção de novos tensoativos a partir de óleos vegetais.** 1995. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, UFRN, Natal, 1995.

GALLEGO, A.G.; MARTINS, G.; GALLO, W.L.R. **Emissões de NOx em turbinas a gás: mecanismos de formação e algumas tecnologias de redução.** Revista de Ciência & Tecnologia. Nº15, 2000.

GARTI, N.; ASERIN, A. **Pharmaceutical emulsions, double emulsion and microemulsion.:** Drug and the pharmaceutical science. New York: Marcel Dekker, 1996.

GIACOSA, Dante. **Motores endotermicos**. Barcelona, Es: Cientifico-medica, 1964. 722 p.

GRIFFIN, W.C. **Journal Society Cosmdic Chemistry**. 1948.

B.HEYWOOD, John. **Internal combustion engine fundamentals**. New York: Mcgraw-hill, 1988.

KNOTHE, G. **Propriedades do combustível: Número de cetano, calor de combustão e a viscosidade**. São Paulo: e Blücher, 2006.

LAWRENCE, M.J; REES, G.D. **Microemulsion-based media as novel drug delivery systems**. Dv Drug Delivery Rev, 2000.

LUCIANO, B. **Avaliação do comportamento de um motor diesel refrigerado a ar, funcionando como motor dual diesel-GNC**. 1991. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, UFRN, Natal, 1991

MACEDO, J.P.F. **Uso de diagramas ternários e HLB como ferramenta de previsão da estabilidade de sistemas emulsionados**. 2008. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, UFRN, Natal, 2008.

NASCIMENTO, G.F. **Avaliacao do desempenho de um motor diesel funcionando com combustiveis alternativos**. 1999. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, UFRN, Natal, 1999.

NOME, F.; NEVES, A.; IONESCU, L.G. **Solution Behavior of Surfactants: Theoretical and applied aspects.** New York: Plenum Press, 1982.

PERALTA, G.E. **Avaliação do desempenho de um motor diesel funcionando com uma mistura de diesel-álcool-óleo de rícino.** 2000. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, UFRN, Natal, 2000.

PINHEIRO, P.C.C; VALLE, R.M. **Controle de Combustão: Otimização do Excesso de ar.** Belo Horizonte, 1995.

ROSEN, M.J. **Surfactants and Interfacial Phenomena.** New York: Interscience Publication, 1978.

SWARUP, S.; SCHOFF, C.K. **Survey of surfactants in coatings technology.** Progress In Organic Coatings, 1993.

TAYLOR, C.F. **Análise dos motores de combustão interna.** São Paulo: Edgard Blücher e Edusp, 1976.

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

WYLEN, G.V.; SONNTAG, R.; CLAUS BORGNAKKE. **Fundamentos da Termodinâmica Clássica.** 4. ed. Rio de Janeiro: Edigard Blucher, 1998.