Universidade Federal do Rio de Janeiro

Escola de Química

Programa de Pós-graduação em

Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

TESE DE MESTRADO

ESTEPHAN CORRÊA ESTEPHAN

MICROEMULSÃO DO SISTEMA ÁGUA – ETANOL – ISOCTANO

Rio de Janeiro

2012

ESTEPHAN CORRÊA ESTEPHAN

MICROEMULSÃO DO SISTEMA ÁGUA – ETANOL – ISOCTANO

Tese de Mestrado submetida ao Corpo Docente da Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos equivalente ao curso de Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

ORIENTADORES:

Prof. Dr. Frederico Wanderley Tavares

Prof. Dr. Marcio Nele de Souza

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Escola de Química

Rio de Janeiro

2012

ESTEPHAN CORRÊA ESTEPHAN

MICROEMULSÃO DO SISTEMA ÁGUA – ETANOL – ISOCTANO

Tese Final de Curso apresentada como pré-requisito para obtenção do título de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos - Engenharia Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, submetida à aprovação da banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Professor Orientador: Frederico Wanderley Tavares – EQ/UFRJ

Professor Orientador: Márcio Nele de Souza – EQ/UFRJ

Professora Priscilla Filomena F. Amaral – EQ/UFRJ

Professora Helen Conceição Ferraz – COPPE/UFRJ

Dr. Edimilson Jesus de Oliveira – PETROBRAS

Rio de Janeiro, Dezembro de 2012

Agradeço aos professores do Curso de Engenharia Química da Escola de Química da UFRJ pelo incentivo constante no decorrer de todo esse tempo de estudo e a todos que ajudaram em algum momento da realização da mesma.

Dedico esta obra aos meus pais e irmãos, primeiramente, pelo apoio. Em especial, aos orientadores, professores Fred e Márcio, por nos abrir o campo de visão para novos horizontes e ajudar em todas as conquistas. Também a aluna de graduação Carolina Alves pelo apoio na parte experimental como parte do programa de Iniciação Científica e toda equipe dos laboratórios: LMSCP e ATOMS.

"O ser humano vivência a si mesmo, seus pensamentos como algo separado do resto do universo - em uma espécie de ilusão de ótica de sua consciência. E essa ilusão é uma espécie de prisão que nos restringe a nossos desejos pessoais, conceitos e ao afeto por pessoas mais próximas.

Nossa principal tarefa é a de nos livrarmos dessa prisão, ampliando o nosso círculo de compaixão, para que ele abranja todos os seres vivos e toda a natureza em sua beleza.

Ninguém conseguirá alcançar completamente esse objetivo, mas lutar pela sua realização já é por si só parte de nossa liberação e o alicerce de nossa segurança interior."

Albert Einstein

SUMÁRIO

Capítulo I – Introdução, 15

Capítulo II – Objetivos e Justificativa, 18

2.1. Objetivos, 18

2.2. Justificativa, 18

Capítulo III – Revisão Bibliográfica, 19

3.1. Fundamentos Termodinâmicos em Equilíbrio de Fases, 19

3.2. Surfactantes, 20

3.2.1. Introdução aos surfactantes, 20

3.2.2. Classificação geral de surfactantes, 20

3.2.2.1. Surfactantes Aniônicos, 21

3.2.2.2. Surfactantes catiônicos, 21

3.2.2.3. Surfactantes Anfóteros ou Zwitteriônicos, 22

3.2.2.4. Surfactantes Não iônicos, 22

3.2.3. Razões para Utilização de Misturas de Surfactantes ou Cossurfactantes, 23

3.3. Microemulsões, 23

3.3.1 Introdução a microemulsões, 23

3.3.2 Usos e Aplicações, 25

3.3.3. Classificação, 26

3.3.4. Termodinâmica de microemulsões, 28

3.3.5. Fatores que determinam o tipo de microemulsão, 29

3.3.6. Formulação da Microemulsão, 30

3.3.6.1. Aspectos da formulação, 30

3.3.6.2. Principais modelos de formulação, 30

3.3.6.3. O HLD (Hidrophilic – Lipophilic Deviation), 34

3.4. Referências de Formulação de Biocombustíveis, 38

Capítulo IV – Metodologia Experimental, 40

4.1. Verificação do equilíbrio de fases líquido – líquido de mistura ternária, 42

4.2. Metodologia utilizada para estudo do equilíbrio líquido – líquido de sistemas ternários, 42

4.2.1. Equilíbrio binário (Sistema com os componentes X – Y), 45

4.2.2. Equilíbrio ternário (Sistema com os componentes X – Y – Z), 45

4.3. Determinação da condição de saturação a partir de duas fases líquidas, 46

4.4. Determinação da condição de saturação a partir de uma fase líquida (contendo os três componentes), 46

4.5. Determinação das linhas de amarração do sistema, 46

4.6. Resultados e Conclusões da Validação do Diagrama Ternário, 48

4.7. Método Experimental Resumido, 48

Capítulo V – Determinação do Equilíbrio no Sistema Ternário Água – Etanol – Isoctano, 49

5.1. Introdução ao Sistema Alvo, 49

5.2. Propriedades Físicas de Substâncias Puras, 49

5.3. Dados Experimentais Existentes na Literatura, 50

5.4. Efeito da temperatura, 52

5.5. Materiais e Métodos Experimentais, 52

5.5.1. Materiais, 53

5.5.2. Metodologia Experimental, 53

5.6 Preparo da Microemulsão, 54

5.6.1 Escolha do surfactante, 54

5.6.2. Preparo das Microemulsões, 55
Capítulo VI – Resultados Experimentais, 56
6.1. Equilíbrio termodinâmico, 56
6.1.1. Diagrama de Equilíbrio a 10°C, 56
6.1.2. Diagrama de Equilíbrio a 40°C, 57
6.1.3. Determinação das linhas de amarração, 59
6.2. Observações Experimentais das Microemulsões, 64
6.2.1. Estabilidade das Microemulsões, 65
6.2.2. Estabilidade com a Temperatura, 72
6.2.3. Caracterização das microemulsões estudadas, 76
Capítulo VII – Considerações Finais, 78
7.1. Conclusões, 78
7.2. Sugestões, 78
Capítulo VIII – Bibliografia, 80
APÊNDICE A – VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA EXPERMENTAL ATRAVÉS DO ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES DO SISTEMA ÁGUA/ETANOL/ACETATO DE ETILA, 83
A.1. Introdução, 83
A.1.1. Equilíbrio binário (Etanol – Acetato de etila), 84
A.1.2. Equilíbrio ternário (Água – Etanol - Acetato de etila), 84
A.2. Resultados experimentais do método proposto, 84
A.2.1. Estudo do equilíbrio de fases, 84
A.2.2. Determinação das linhas de amarração, 86
A.3. Conclusões sobre o método proposto, 89
APÊNDICE B – DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS NOS SISTEMAS MICROEMULSIONADOS, 90

B.1. Resultados para os experimentos realizados no Ponto A, 91
B.2. Resultados para os experimentos realizados no Ponto B, 94

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama ternário (T, wi) a pressão constante. 21
Figura 2: Principais estruturas das emulsões. 27
Figura 3: Sistemas de Winsor.....29
Figura 4: Ilustração da representação esquemática de Winsor. A) Microemulsão de Tipo I B) Microemulsão de Tipo III C) Microemulsão de Tipo II D) Emulsão Homogênea E) Microemulsão de Tipo IV. 29
Figura 5: Representação ilustrativa do processo de formação de microemulsões. 30
Figura 6: Molécula de AOT. 31
Figura 7: Varredura na formulação variando a salinidade do sistema feito por Winsor. 33
Figura 8: Representação ilustrativa dos principais termos na equação HLD. Cada um com sua contribuição principal. 38
Figura 9: Diagrama ternário de equilíbrio líquido-líquido.....43
Figura 10: Resumo do esquema experimental proposto.....46
Figura 11: Ilustração da aparelhagem experimental utilizada na determinação do equilíbrio de fases para o sistema ternário água – etanol – isoctano e para o sistema água – etanol – acetato de etila. 47
Figura 12: Diagrama de equilíbrio ternário do sistema Água/Etanol/Isoctano da base de dados DECHEMA a 0°C. 54
Figura 13: Diagrama ternário de equilíbrio líquido-líquido para o sistema a 0°C (DECHEMA) e 10°C. 59
Figura 14: Diagrama ternário de equilíbrio líquido-líquido para o sistema Água – Etanol – Isoctano a 40°. 61

Figura 15: Curva padrão de determinação das linhas de amarração para valores de fração molar de isoctano maiores que a composição de ponto crítico.....62
Figura 16: Curva padrão de determinação das linhas de amarração para valores de fração molar de isoctano menores que a composição de ponto crítico.....62
Figura 17: Curva padrão geral, com todas as medições de composição Vs. índice de refração.....63
Figura 18: Célula de equilíbrio com vista para as entradas dos coletores e do banho termostático. 64
Figura 19: Diagrama de equilíbrio a 40°C para o sistema Água – Etanol – Isoctano.....66
Figura 20: Diagrama de equilíbrio para o sistema sem surfactantes e para as microemulsões formadas.....69
Figura 21: Número de mols de água, no equilíbrio, necessário para saturar a mistura, para um número de mols de etanol e isoctano constante. 72
Figura 22: Incremento percentual na quantidade de água no equilíbrio (miscibilidade da água) para um mesmo ponto de concentração de etanol e isoctano.....73
Figura 23: Esquema ilustrativo do experimento para verificação da estabilidade térmica.....75
Figura 24: Estabilidade térmica das microemulsões contendo altos teores de água. 77
Figura 25: Diagrama ternário do sistema Etanol/Água/Ac. de etila. Legenda: ▪ são os dados da literatura a 25◦C e ∆ são os resultados experimentais entre 17 e 21◦C. 87

Figura 26: Gráficos de composição Vs. Índice de refração para água em um sistema ternário composto por Etanol/Água/Acetato de etila. 89
Figura 27: Gráficos de composição Vs. Índice de refração para Acetato de etila em um sistema ternário composto por Etanol/Água/Acetato de etila.. 90
Figura 28: Transmissão de luz no sistema em função da posição no tubo para o ponto A. 93
Figura 29: Distribuição do tamanho de partículas no início do tubo. 94
Figura 30: Distribuição média (em todo tubo) do tamanho de partículas. .. 95
Figura 31: Transmissão de luz em função da posição no tubo de ensaio para o Ponto B. 96
Figura 32: Dstribuição média das partículas. 97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Utilização do etanol na gasolina comercial em diferentes países. 19
Tabela 2: Propriedades físico-químicas do etanol anidro, da água e do isoctano. 52
Tabela 3: Dados experimentais de fração mássica da Base de dados DECHEMA do equilíbrio ternário do sistema Água/Etanol/Isoctano. (NOWAKOWSKA J., KRETSCHMER C.B., WIEBE R. – DECHEMA, 1956) 53
Tabela 4: Dados experimentais de fração mássica para composição do equilíbrio ternário do sistema Água/Etanol/Isoctano a 10°C. 58
Tabela 5: Média dos dados experimentais para composição do equilíbrio ternário do sistema Água/Etanol/Isoctano a 40°. 60
Tabela 6: Volume dos componentes e composição inicial dos pontos experimentais, mistura inicial antes da separação das 2 fases.....65
Tabela 7: Resultados para a composição de cada uma das fases na mistura ternária. 65
Tabela 8: Dados do equilíbrio de fases do sistema a 40°C e 5% (+/- 0,6%) de surfactantes. 67
Tabela 9: Dados do equilíbrio de fases do sistema a 40°C e 9% (+/- 1%) de surfactantes. 68
Tabela 10: Composição em termos da fração mássica dos pontos experimentais referentes aos valores sem a adição de surfactantescomo apresentados nas Figuras 21 e 22. 70

Tabela 11: Composição em termos da fração mássica dos pontos experimentais referentes aos valores com a adição de 5% (+/- 0,6%) de surfactantes como apresentados nas Figuras 21 e 22.....70
Tabela 12: Composição em termos da fração mássica dos pontos experimentais referentes aos valores com a adição de 9% (+/- 1%) de surfactantes como apresentados nas Figuras 21 e 22.....71
Tabela 13: Composição dos pontos experimentais para análise da temperatura em termos da fração mássica dos componentes.....76
Tabela 14: Pontos experimentais da análise da estabilidade térmica do sistema com maior concentração de água. 77
Tabela 15: Propriedades físico-químicas do etanol anidro, da água e do acetato de etila. 85
Tabela 16: Pontos experimentais da análise de caracterização da microemulsão pela determinação do tamanho de partícula.....93

RESUMO

A crescente demanda mundial por fontes renováveis e sustentáveis de energia causa uma pressão da sociedade para utilização de biocombustíveis, tais como o etanol. Este uso pode inclusive diminuir a emissão de gases do efeito estufa como CO, CO_2, NO_x e SO_x. O etanol já é utilizado em larga escala como combustível automotor, principalmente em países como Brasil e EUA, mas ainda pode ter seu uso ampliado tanto de maneira pura (etanol anidro) como em conjunto com a gasolina, como previsto na legislação brasileira. A presente dissertação mais especificamente, estuda o equilíbrio termodinâmico da mistura ternária água/etanol/isoctano, utilizando o isoctano como componente modelo da gasolina. A estabilidade da mistura foi alcançada via formação de microemulsão. Para direcionar a formulação, a teoria do Desvio Hidrofílico – Lipofílico (HLD) dos sistemas água/óleo/surfactantes foi utilizada com sucesso. A presente dissertação tem por objetivo estudar e propor uma formulação de combustível que seja estável em diferentes composições e temperaturas. A formulação de combustível proposta é utilizada em substituição à mistura etanol/gasolina que, quando contaminada com água pode apresentar duas fases (miscibilidade parcial). A existência de duas fases é altamente indesejável em combustíveis, tanto do ponto de vista comercial quanto pelo ponto de vista técnico, pois acarretariam problemas de dispersão do combustível no motor, bombeamento, entre outros. Para tentar solucionar tais problemas foi utilizado um surfactante e um cossurfactante, onde escolheu-se surfactante não iônico Polioxietileno 10 Tridecil Éter (C13E10) e o octanol foi utilizado como cossurfactante. A partir das formulações propostas, foi possível aumentar a porcentagem de água presente na mistura em equilíbrio em uma quantidade de mais de 140%, usando 9% (+/- 1%) de surfactantes. Para menores quantidades de surfactantes, 5% (+/- 0,6%), o aumento na quantidade de água pode chegar até 75%. A formulação proposta, em termos de microemulsão, permite um combustível estável em uma maior faixa de temperatura e em maior teor de água.

Palavras-chave: Microemulsão, combustíveis, HLD, Etanol

ABSTRACT

Worldwide demand for fuel and energy grows each day, and this growing demand for renewable and sustainable fuels results in a society pressure for utilization of biofuels, such as ethanol. The use of renewable and sustainable fuels can also decrease green house effect gases, such as CO, CO_2, NO_x e $SO_{x,}$ emissions. Ethanol is largely used as an automotive fuel, mainly in Brazil and USA, but it´s use can be increased both as pure fuel (anhydrous ethanol) and in a blend with gasoline, as predicted by Brazilian law. The object of the thesis is to study and propose a fuel formulation stable at different compositions and temperatures. The formulation is a simulation fuel to the ethanol/gasoline blend that when contaminated with water shows two phases (partial miscibility). The presence of two phases is very undesirable in fuels, both commercially and technically as dispersion problems, pumping and other problems can occur. The present thesis studies the ternary system equilibrium for the thermodynamic system containing water/ethanol/iso-octane using iso-octane as model component to gasoline. The system stability is reached via formation of a microemulsion. To help in the formulation the theory of the Hydrophilic – Lipophilic Deviation (HLD) was successively used. To address this problems a surfactant and a co-surfactant were used, where the surfactant was Polioxietylene 10 Tridecyl ether (C13E10) and the co-surfactant was octanol. Using the proposed formulations, one can increase the water percentage in a blend in an amount of almost 140% when a composition with 9% (+/- 1%) of surfactants being used. Using less surfactants, 5% (+/- 0,6%), such increase can reach up to 75%. The proposed formulation, via microemulsion, allows a stable fuel in a larger range of temperature and larger amount of water.

Keywords: Microemulsion, fuels, HLD, Ethanol

Capítulo I – Introdução

Grande parte dos combustíveis mundiais provém de fontes fósseis, não renováveis, incluindo os combustíveis automotores. Alguns países como o Brasil se colocam na vanguarda da utilização de fontes renováveis para os motores de veículos automotores e de biocombustíveis, como o etanol. Dados retirados do site da PETROBRAS DISTRIBUIDORA SA indicam que, no ano de 2010, o consumo em carros de passeio e motocicletas (isto é, excetuando-se caminhões e veículos de transporte coletivo) chegou a 51% de etanol contra 49% de gasolina. Esta conta está feita apenas para estes 2 combustíveis, pois veículos de menor porte são proibidos por lei de utilizar diesel em seus motores. Desta forma, pode-se notar a grande participação do etanol no mercado brasileiro que, inclusive, possui a maior frota *flex* (carros que podem utilizar gasolina ou etanol em diferentes proporções) do mundo. Além disso, é de se esperar um aumento na utilização da mistura gasolina/etanol como combustível automotor em países que consomem apenas combustíveis de fontes fósseis. Como essa mistura contém água, devido a conveniência de se utilizar álcool hidratado em sua formulação e devido a problemas de contaminação por água em etapas de transporte e armazenagem, o combustível resultante pode apresentar imiscibilidade parcial em condições mais baixas de temperatura.

Existe uma grande discussão mundial sobre a utilização de biocombustíveis, e entre estes o uso de etanol, por exemplo, em concentrações maiores do que 10%, apenas ocorre no mercado brasileiro de maneira obrigatória. Na maior parte do mundo, o etanol é apenas misturado em pequenas quantidades à gasolina comum e, desta forma, é vendido como uma mistura gasolina/etanol. Nos países escandinavos, se utiliza o E5 (5% de etanol), porém de maneira opcional, sendo obrigatório apenas na Suécia. No restante da Europa, Canadá, nos Estados unidos da América, Austrália, Nova Zelândia e grande parte da China, o mais comum é a utilização do E10. Porém nem sempre de forma obrigatória, podendo ser opcional o uso do etanol misturado a gasolina. Na Suécia e nos Estados Unidos também existe a utilização opcional do E85, mas ainda em pequena escala. A Tabela 1 mostra a utilização de etanol em diferentes

partes do mundo. (http://pt.wikipedia.org/wiki/Misturas_comuns_do_álcool_combustível acessado em 01 de dezembro de 2012.).

A presente dissertação de mestrado visa estudar o equilíbrio termodinâmico de uma mistura modelo considerando variações na temperatura e, assim, promover uma maior estabilidade da mesma através da formulação de uma microemulsão.

A gasolina automotiva é uma mistura complexa de diversos compostos químicos, principalmente hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, olefínicos e aromáticos, de forma que a descrição completa das interações entre o etanol e a gasolina tem muitos graus de liberdade. Assim, normalmente é necessário lançar mão de simplificações e modelos empíricos ajustados a dados experimentais para descrever misturas contendo tantos componentes.

O presente trabalho propõe a utilização do etanol combinado a gasolina num sistema estável termodinamicamente, a diferentes faixas de temperatura. Desta forma, a mistura gasolina-etanol que em alguns casos, devido à contaminação de água, pode apresentar a formação de uma segunda fase tornando o combustível indesejável ao público. Além disso, as propriedades para a distribuição e bombeamento do mesmo no motor, como viscosidade, densidade e outras sejam alteradas devido a não solubilização da água. Além disso, a manutenção das características do combustível evita um problema que poderia haver com quaisquer carros não preparados para uma mistura de características diferentes, como seria etanol puro por exemplo.

Tabela 1: Utilização do etanol na gasolina comercial em diferentes países.

País	Teor de etanol	Obrigatoriedade
Europa		
Alemanha	E5/E10 [1]	Opcional
Áustria	E10	Opcional
Dinamarca	E5	Opcional
Finlândia	E5	Opcional
França	E10	Opcional
Inglaterra	E3/E10	Opcional
Suécia	E5	Obrigatória
América do Norte		
Canadá	E5/E10	Opcional
EUA	E10	Alguns estados [2]
BRIC's		
Brasil	E20 a E25	Obrigatória
Rússia	-	-
Índia	E5	Obrigatória
China	E10	Algumas províncias [3]
América Latina		
Argentina	E5	Obrigatório
Colômbia	E10	Obrigatória
Costa Rica	E7	Obrigatória
Jamaica	E10	Obrigatória
Paraguai	E12	Obrigatória
Peru	E10	Obrigatória
Outros		
África do Sul	E5 a E10	Obrigatória
Austrália	E10	Opcional
Nova Zelândia	E10	Opcional
Tailândia	E10/E20	Obrigatória

Observações:

[1] Depende do modelo de carro, pois alguns modelos alemães têm motores construídos apenas para gasolina pura.

[2] Florida, Havaí, Iowa, Kansas, Louisiana, Minnesota, Missouri, Montana, Oregon, Washington.

[3] 4 províncias são obrigatórias e 4 opcionais.

Capítulo II – Objetivos e Justificativa

2.1. Objetivos

O objetivo deste trabalho é estudar o equilíbrio ternário do sistema água – etanol – isoctano e formular uma mistura microemulsionada que possui etanol e hidrocarbonetos que seja uma microemulsão combustível.

A formulação será proposta via teoria HLD e validada com dados experimentais, visando manter a estabilidade da mistura em diferentes condições de temperatura.

2.2. Justificativa

Grande parte dos trabalhos divulgados sobre a mistura de gasolina com etanol baseia-se no desempenho do combustível no motor, deixando-se de lado o enfoque no equilíbrio termodinâmico da mistura.

Comercialmente, é interessante possuir um combustível considerado renovável que seja homogêneo, apresentando apenas uma fase, nas temperaturas comuns em países altamente desenvolvidos que são grandes mercados consumidores.

Entre as principais motivações para uma abordagem termodinâmica do equilíbrio de fases em misturas entre etanol e gasolina estão a necessidade de desenvolvimento de processos mais eficientes para a estabilização de misturas entre etanol e hidrocarbonetos a diferentes faixas de temperatura, para que as mesmas se mantenham com apenas uma fase independentemente das condições de temperatura encontradas por exemplo, em países com invernos rigorosos de temperaturas abaixo de zero. Um combustível com alto teor de etanol utilizado com sucesso no Brasil, por exemplo, em motores *flex* precisaria ser adequado já que a baixas temperaturas podem ocasionar problemas de miscibilidade.

Capítulo III – Revisão Bibliográfica

3.1. Fundamentos Termodinâmicos em Equilíbrio de Fases

A introdução aos sistemas em equilíbrio termodinâmico é muito bem conhecida e seus principais parâmetros e suas principais propriedades, tais como as variáveis de estado e outras variáveis como pressão, temperatura, fugacidade, e etc, por isso esta discussão será omitida da presente dissertação.

Os diagramas de equilíbrio líquido-líquido são mostrados como triângulos (equiláteros ou retângulos), como os planos de temperatura T_1, T_2, T_3 representados na Figura 1. Os vértices do triângulo correspondem aos componentes puros. Qualquer ponto sobre um dos lados do triângulo representa uma mistura binária, já que a composição do outro componente nesta reta é zero. Enquanto os pontos no interior do triângulo representam misturas contendo os três componentes. Existem vários tipos de sistemas ternários, na presente dissertação foram utilizados na metodologia dos experimentos os diagramas conhecidos como Diagrama do Tipo I, onde dois componentes são parcialmente miscíveis.

Um diagrama de equilíbrio completo que contempla diferentes fases em função da temperatura também pode ser visto observando toda a Figura 1. Neste caso ilustrado, a região de imiscibilidade diminui com o aumento da temperatura.

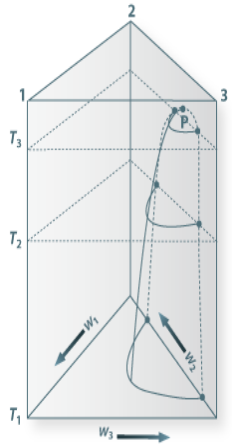

Figura 1: Diagrama ternário (T, wi) a pressão constante.

(LOBO, L. Q.; FERREIRA, A. G. M., 2006)

3.2. Surfactantes

3.2.1. Introdução aos surfactantes

O nome surfactantes se origina do inglês, onde, **SURF**ace **ACT**ive **A**ge**NTS**, ou seja, agentes ativos nas superfícies ou interfaces (tensoativos). Os surfactantes são moléculas anfipáticas, contendo regiões hidrofóbicas e regiões hidrofílicas. A porção hidrofílica pode ter características iônicas, não iônicas ou zwiteriônicas. (SALAGER ET AL, 2005)

A força motriz para a adsorção do surfactante é a diminuição da energia livre na região da interface. Essa energia livre de interface é relacionada com a tensão interfacial. O grau de adsorção do surfactante na interface depende da estrutura do surfactante e da natureza das duas fases presentes que formam a interface. (NAGARAJAN, 2000)

Agentes ativos nas interfaces, também se agregam formando micelas, que são agregados de moléculas que possuem características polares e apolares. A força motriz para a micelização é a redução do contato entre a cadeia hidrofóbica e a água. (TADROS, 2005)

Os surfactantes são aplicados em praticamente todos os segmentos químicos industriais, dentre eles em detergentes, tintas, cosméticos, farmacêuticos, fibras, plásticos e muitos outros. E ainda tem uma aplicação fundamental na indústria do petróleo, como por exemplo, na recuperação de óleo. Assim, se pode ver que é necessário o entendimento dos surfactantes e suas ações na maioria dos segmentos industriais.

3.2.2. Classificação geral de surfactantes

Uma classificação básica, baseada na característica do grupamento cabeça (grupamento hidrofílico) é comumente usada. Algumas classes principais são

observadas, como aniônicas, catiônicas, anfóteras ou não iônicas. Outra classe de surfactantes são os surfactantes poliméricos. (TADROS, 2005)

3.2.2.1. Surfactantes Aniônicos

Surfactantes aniônicos são utilizados principalmente em detergentes e produtos de limpeza, que representam um mercado mundial de mais de 60 bilhões de dólares. Os surfactantes aniônicos são utilizados em formulações farmacêuticas, produtos de higiene pessoal e em diferentes áreas industriais devido ao seu baixo custo e suas características detergentes. Na maioria destas aplicações, os surfactantes aniônicos são misturados com outros surfactantes, sejam eles aniônicos ou não iônicos, para se conseguir as propriedades desejadas como tensão superficial, solubilização de agentes, etc. Estas misturas de surfactantes tendem a ter alta sinergia e obter melhores resultados do que os surfactantes puros. Cadeias lineares são preferíveis, pois são mais efetivas e mais degradáveis do que as ramificadas. Os grupamentos hidrofílicos mais comuns são carboxilatos, sulfatos, sulfonatos e fosfatos. Fórmulas gerais para surfactantes aniônicos podem ser descrita como (TADROS, 2005):

- Carboxilatos: $C_nH_{2n+1}COO^-N^+$
- Sulfatos: $C_nH_{2n+1}OSO_3{}^-N^+$
- Sulfonatos: $C_nH_{2n+1}SO_3{}^-N^+$
- Fosfatos: $C_nH_{2n+1}OPO(OH)^-N^+$

Onde n, geralmente, tem entre 8 e 16 átomos e o íon N^+ é usualmente o Na^+.

3.2.2.2. Surfactantes catiônicos

Os surfactantes catiônicos mais comuns são os compostos de amônio quaternário com fórmula geral $R'R''R'''R''''N^+X^-$, onde o íon X^- geralmente é o íon cloreto (Cl^-), o íon N^+ é usualmente o Na^+ e os radicais R são grupamentos alquil.

Surfactantes catiônicos são, geralmente, solúveis em água quando possuem apenas um grupamento alquil longo. Eles são compatíveis com a maioria dos íons inorgânicos e água com alta dureza, mas são incompatíveis com metassilicatos e fosfatos altamente condensados. E a utilização principal destes surfactantes ocorre pela sua tendência de se adsorver em superfícies carregadas negativamente como, por exemplo, em agentes corrosivos no tratamento de aço, dispersantes de pigmentos inorgânicos, agentes antiestáticos, condicionadores de cabelos, entre outros. (TADROS, 2005)

3.2.2.3. Surfactantes Anfóteros ou Zwitteriônicos

Os surfactantes anfóteros (ou zwitteriônicos), dependendo do pH do meio, possuem tanto os grupamentos catiônicos como os aniônicos, e os mais comuns são os N-alquil betaínas. A principal característica de surfactantes anfóteros é a sua dependência com o pH da solução. Em pH ácido, as moléculas adquirem carga positiva e se comportam como surfactantes catiônicos. Em meios alcalinos, elas possuem carga negativa e se comportam como surfactantes aniônicos. Também é possível trabalhar no ponto isoelétrico. (TADROS, 2005)

3.2.2.4. Surfactantes Não iônicos

Surfactantes não iônicos são tipicamente mais hidrofóbicos do que surfactantes iônicos, são menos sensíveis a precipitação na presença de altas concentrações de eletrólitos ou na presença de cátions polivalentes, por isso são considerados superiores aos surfactantes iônicos. Surfactantes não iônicos tendem a produzir emulsões estáveis, com menos espuma, e são menos tóxicos do que a maioria dos surfactantes. (TADROS, 2005)

Geralmente são surfactantes mais específicos, podendo ser usados em conjunto com outros surfactantes ou sem cossurfactantes. Os mais conhecidos são os Spans e Tweens, e geralmente os surfactantes não iônicos são etoxilatos com diferentes grupos orgânicos dando a estrutura final da molécula e as propriedades do surfactante.

3.2.3. Razões para Utilização de Misturas de Surfactantes ou Cossurfactantes

Os surfactantes diminuem a tensão interfacial entre as fases até a concentração micelar crítica (CMC), ou seja, a adição de um surfactante a um sistema vai aumentando a sua concentração no mesmo até o momento em que se atinge uma concentração mínima (CMC) onde se inicia a formação de micelas. Em alguns casos, por causa deste fenômeno pequenas concentrações de surfactante já são suficientes para formar uma emulsão, e desta forma não se atinge uma tensão interfacial pequena o suficiente para se formar uma microemulsão, como será discutido. Então, a adição de um cossurfactante de natureza completamente diferente, como um álcool, por exemplo, diminui a tensão interfacial a valores muito baixos, possibilitando então as condições termodinâmicas para a formação de uma microemulsão. A adição de mais de um surfactante também pode ser desejada para combinar efeitos de surfactantes que tenham propriedades diferentes quanto a afinidade por água ou óleo.

3.3. Microemulsões

3.3.1 Introdução a microemulsões

O termo microemulsão foi introduzido por Hoar e Schulman para definir um sistema fluido e translúcido obtido pela titulação, até o ponto de clarificação onde a mistura se mostrava homogênea, de uma emulsão simples com álcool de cadeia média como hexanol ou, pentanol (HOAR e SCHULMAN, 1943). Neste ponto de clarificação, não foi necessária agitação, a dispersão foi formada espontaneamente. Observou-se, através de microscopias eletrônicas, que as dispersões transparentes formadas eram

constituídas de microglóbulos de óleo em água (O/A) ou água em óleo (A/O), cercadas por um filme interfacial misto de surfactante e cossurfactante. O tamanho das gotas variava de 100 a 600 nm, significativamente menores que os da emulsão simples inicial, justificando seu aspecto transparente.

Macroscopicamente, a microemulsão se apresenta com aspecto homogêneo, transparente e isotrópico. No entanto, microscopicamente, são milhares de gotículas estabilizadas pela adsorção de surfactantes na interface entre os dois líquidos.

O termo microemulsão é inadequado. A exceção de casos raros, microemulsões não podem ser consideradas como um caso especial de uma emulsão comum. Na realidade, microemulsões e emulsões são fundamentalmente diferentes, mas a terminologia “macroemulsão” e “microemulsão” sugere que são similares. A principal diferença entre elas é que as microemulsões são termodinamicamente estáveis, ou seja, estão em equilíbrio. Enquanto as macroemulsões são metaestáveis. As macroemulsões são apenas cineticamente estáveis, significando que a cinética de coalescência é diminuída pela presença de um filme de agentes ativos nas interfaces óleo/água. Apesar dessas diferenças fundamentais, isso não significa que micro e macroemulsões não tenham propriedades relacionadas. Na realidade, existe uma correlação direta entre o tipo de microemulsão e a macroemulsão correspondente que é formada pela agitação mecânica de uma microemulsão e as fases óleo/água excedentes. Como observado por Bourrel e Schechter, quando uma microemulsão e suas fases de excesso são misturadas, a microemulsão se transforma na macroemulsão. (SALAGER et al., 2005)

Uma maneira conveniente de descrever as microemulsões é compará-las com micelas. Normalmente, consideram-se dois tipos de micelas: (1) micelas normais, com a cauda hidrofóbica formando o “núcleo” da micela e as cabeças polares em contato com a fase aquosa no seio do líquido, formando uma microemulsão de óleo em água (o/w, ou O/A na Figura 2), e (2) micelas reversas, onde o núcleo da micela é formado pelos grupos polares e as caudas hidrofóbicas ficam em contato com o óleo, formando uma microemulsão água em óleo (w/o, ou A/O na Figura 2). Em microemulsões comuns, isto é, sistemas o/w, se pode dizer que gotículas de óleo são “aprisionadas” em moléculas anfifílicas aglutinadas, onde as cabeças polares das moléculas anfifílicas são repelidas

de um núcleo lipofílico, composto basicamente de uma fase óleo. Já no caso de uma microemulsão w/o, as cabeças polares são atraídas pelo núcleo polar aquoso. Existem várias estruturas complexas para a condição de alta concentração de surfactante. No entanto, essa condição não é de interesse da presente dissertação. No caso em que o sistema está próximo da inversão de fases (chamada de formulação ótima), estruturas bicontínuas podem ser formadas. Estas estruturas podem ser vistas na Figura 2.

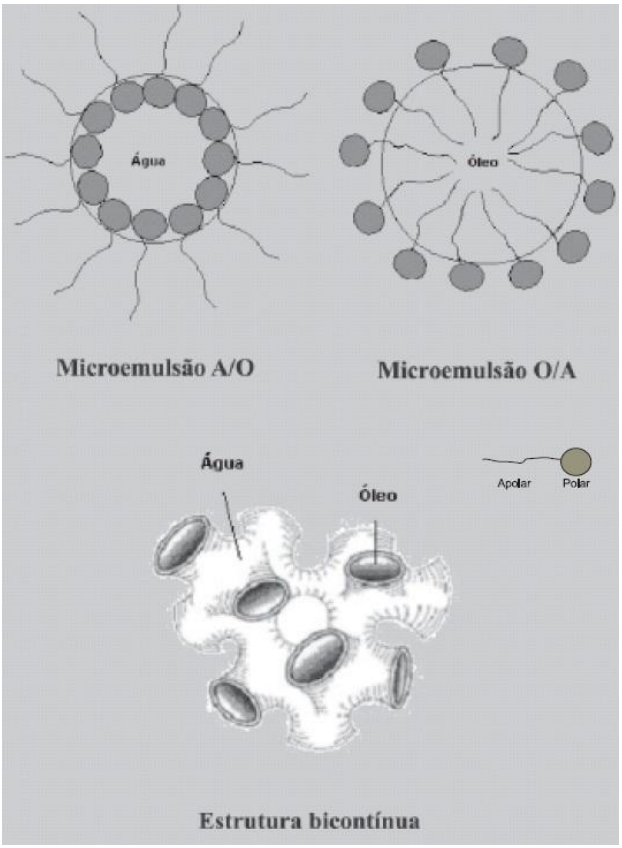

Figura 2: Principais estruturas das emulsões.

(CASTILLO, 2002)

3.3.2 Usos e Aplicações

Nas últimas duas décadas têm ocorrido uma grande aplicação das microemulsões em processos químicos e industriais. Dentre elas destacam-se a área de recuperação de óleo cru, indústria alimentícia, indústria de sabão e farmacêutica

(cosméticos em geral), indústria têxtil (principalmente no tratamento de tecidos e colorações), agentes químicos agrícolas, remediação ambiental e desintoxicação, inibidores de corrosão, membranas líquidas, biotecnologia, lubrificantes e combustíveis.

3.3.3. Classificação

De acordo com Winsor (1948), microemulsões são classificadas em 4 categorias principais, que ficaram conhecidas como sistemas de tipo Winsor. Microemulsões Winsor do Tipo I consistem de micelas de óleo num meio contínuo de água (óleo em água), as de Tipo II consistem em micelas de água em um meio contínuo de óleo (água em óleo) e as de Tipo III que podem apresentar estruturas bicontínuas. Estas estruturas possuem alto grau de “desordem”, flexibilidade e viscosidade relativamente baixa, propriedades características de microemulsões. Estes sistemas são tipicamente encontrados no centro de um diagrama ternário de microemulsões Winsor Tipo III, que correspondem a uma formulação físico-química na qual a afinidade do surfactante com as fases óleo e água é praticamente a mesma. As microemulsão do Tipo IV onde se tem um sistema monofásico.

Assim, pode-se dizer que a classificação de Winsor é baseada na natureza das fases envolvidas e estabelece quatro tipos de sistemas ilustrados na Figura 3. A Figura 4 mostra uma foto contendo tais sistemas, Tipos I, II, III e IV obtidos experimentalmente em laboratório.

• WINSOR I (Tipo I):

Quando a fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase orgânica (fase óleo) em excesso.

• WINSOR II (Tipo II):

Quando a fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso.

• WINSOR III (Tipo III):

É caracterizado por um sistema trifásico, onde a microemulsão está em equilíbrio com uma fase aquosa e outra orgânica ao mesmo tempo.

• WINSOR IV (Tipo IV):

É um sistema monofásico, constituído por uma fase microemulsionada única.

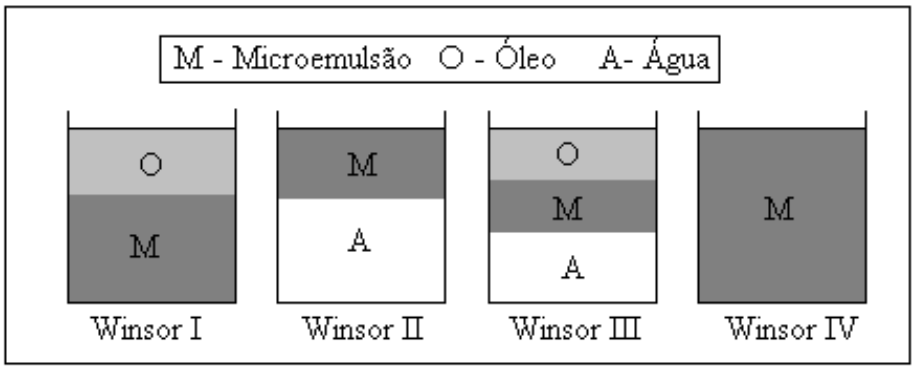

Figura 3: Sistemas de Winsor.

(WINSOR, 1948)

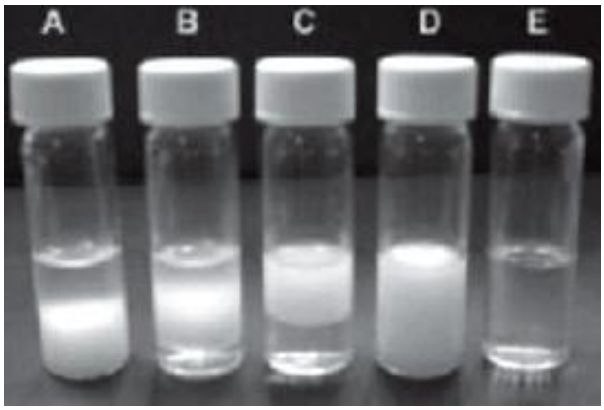

Figura 4: Ilustração da representação esquemática de Winsor. A) Microemulsão de Tipo I B) Microemulsão de Tipo III C) Microemulsão de Tipo II D) Emulsão Homogênea E) Microemulsão de Tipo IV.

(FORMARIZ et al., 2005)

Em termos de tamanho, pode-se dizer que micelas que têm raios menores do que 15 nm, espalham pouca luz e são transparentes. Na literatura, as microemulsões tem um raio entre aproximadamente 15 e 200 nm (sendo transparentes ou

translucidas). Em alguns casos, encontram-se trabalhos com distribuições de tamanhos de até 600 nm, e tais sistemas ainda são considerados microemulsões. As macroemulsões tem raios maiores e, por isso, tem o aspecto leitoso. (TADROS, 2005)

3.3.4. Termodinâmica de microemulsões

As características termodinâmicas de microemulsões podem ser encontradas por analise da energia livre do sistema (consideração de energia e entropia para formação de microemulsões). A formação ou não de uma microemulsão pode ser ilustrada pela Figura 5.

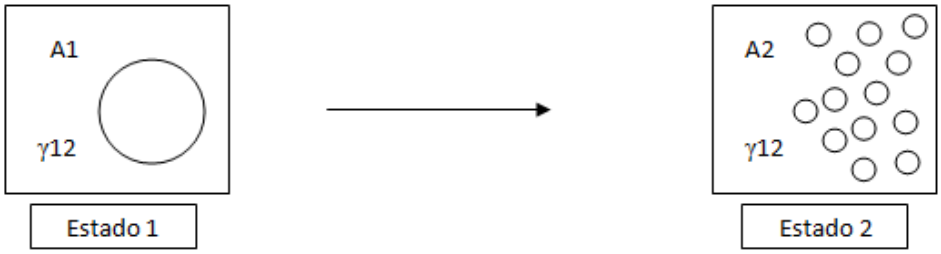

Figura 5: Representação ilustrativa do processo de formação de microemulsões.

Na Figura 5, A1 é a área superficial interfacial de uma macrogota de óleo e A2 é a área interfacial total, contando todas as gotas da microemulsão. A tensão interfacial o/w é simbolizada por γ_{12}.

O aumento de área superficial indo do Estado 1 para o Estado 2 é ΔA (ΔA = A2-A1) e o aumento de energia interfacial é $\Delta A * \gamma_{12}$. O aumento da entropia do Estado 1 para o Estado 2 é $T.\Delta S$. Então, temos a Equação 3.1 que pode representar, termodinamicamente, a formação de microemulsões:

$$\Delta G = \Delta A.\gamma_{12} - T.\Delta S \tag{3.1}$$

Diferentemente das macroemulsões, microemulsões são caracterizadas por $T.\Delta S > \Delta A.\gamma_{12}$, devido às baixas tensões interfaciais, então temos $\Delta G < 0$, ou seja, o sistema é produzido espontaneamente e se mantém estável.

Pode-se concluir que as microemulsões se formam espontaneamente se a tensão interfacial resultante é baixa o suficiente para que a energia livre resultante seja compensada pelo aumento da entropia na dispersão das partículas da microemulsão.

3.3.5. Fatores que determinam o tipo de microemulsão

A teoria do filme duplo prevê que a natureza da microemulsão formada depende do empacotamento das porções hidrofóbicas e hidrofílicas da molécula surfactante, que determina a curvatura da interface. Por exemplo, uma molécula de AOT (Di-2-etil-hexilsulfoccinato de sódio), cuja fórmula estrutural pode ser vista na Figura 6, favorece a formação de microemulsões de água em óleo (w/o), sem necessidade de cossurfactante. Devido a presença do grupo polar e uma grande razão entre volume e comprimento (V/L) do grupo apolar, a interface tende a se curvar formando uma microemulsão w/o.

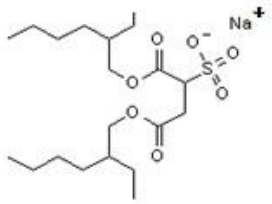

Figura 6: Molécula de AOT.

A molécula de AOT tem uma razão V/L > 0.7 (onde V é o volume molar e L é o comprimento da cadeia hidrofóbica), que é considerada necessária para formação da microemulsão w/o. Para surfactantes iônicos como o SDS, no qual a razão V/L < 0.7, a formação da microemulsão depende da adição de um cossurfactante, esta ação tem o efeito de aumentar o volume sem alterar o comprimento da cadeia hidrofóbica.

A importância do empacotamento geométrico foi detalhada através da introdução do conceito de razão de empacotamento, $P = \frac{V}{a_0.l_c}$, onde a_0 equivale a área do grupamento hidrofílico (cabeça) e l_c é o comprimento da cadeia. O parâmetro P da uma ideia do balanço hidrofílico – lipofílico. Para $P < 1$, se formam micelas normais. Para $P > 1$, formam-se micelas reversas. E como ainda será dito, P é influenciado por

diversos fatores, como temperatura, estrutura dos surfactantes, pH do meio, força iônica do meio e etc. (MITCHELL e NINHAM, 1976)

3.3.6. Formulação da Microemulsão

3.3.6.1. Aspectos da formulação

Existem, nos últimos 50 anos, inúmeras tentativas de quantificar a formulação físico-química em sistemas surfactante/óleo/água (SOA). Apesar da importância tecnológica existe pouco sucesso informação sobre a formulação quantitativa de tais sistemas. Para descrever e qualitativamente prever o comportamento de tais sistemas, as propriedades mais comuns usadas na formulação são a concentração micelar crítica (CMC), o balanço hidrofílico – lipofílico (HLB), a temperatura Kraft, o fator de empacotamento e a razão (R) de energia de interação, introduzida por Winsor. (SALAGER et al., 2005)

3.3.6.2. Principais modelos de formulação

Quando surfactantes estão em solução, após certa concentração, eles tendem a se autoassociar em estruturas ordenadas e aglomeradas chamadas micelas. A menor concentração para formar essas estruturas é chamada de Concentração Micelar Crítica (CMC). Usualmente, a CMC dos surfactantes é determinada pela medida dos parâmetros físico-químicos de soluções aquosas em função da concentração de surfactantes. Entre estas propriedades estão especialmente: a condutividade, a tensão interfacial, o espectro de RMN, entre outras. Porém, a CMC não é um bom método para se propor a formulação pois não prevê como ficará um sistema, na realidade é um parâmetro de sistemas com todos os componentes já conhecidos. O mesmo pode ser dito da temperatura Kraft, já que é a temperatura a partir da qual se formam as micelas.

O HLB é um balanço entre as porções hidrofílicas e hidrofóbicas da molécula do surfactante, dependendo apenas de sua formação estrutural. Apesar de pioneira para formulação de sistemas SOA, o HLB não contabiliza propriedades importantes para a

estabilização das emulsões como temperatura, concentração, salinidade, pH, cossurfactante, etc e pode acarretar muitos erros de formulação.

A razão de interação de Winsor é dada por $R^* = \frac{A_{CO}}{A_{CW}}$, onde A_{CO} indica a interação entre o surfactante adsorvido na interface e a fase óleo por unidade de área de interface, e A_{CW} indica a interação entre o surfactante adsorvido na interface e a fase aquosa. Este balanço é definido pelo grau de solvatação do surfactante com o óleo (A_{CO}) em relação à interação deste com a água (A_{CW}). Nesta forma simplificada, a razão R interpreta as mudanças no comportamento das fases. Por definição, $R^* = 1$, quando uma fase média da microemulsão contém volumes próximos de óleo e água. Quando a formulação muda, seja a natureza de um dos 3 componentes, seja uma propriedade como a salinidade por exemplo, a interação A_{CW} também muda, resultando em uma mudança na razão R e também no diagrama. Uma mudança então para $R^* < 1$ (Tipo I) ou $R^* > 1$ (Tipo II) pode ser facilmente detectada, pois há uma mudança no comportamento da fase, que é visível a olho nu. (SALAGER et al., 2005)

Como pode ser visto na Figura 7, a varredura de algum parâmetro, como a salinidade, por exemplo, pode mostrar a formulação ótima do sistema que, por definição, ocorre quando $R^* = 1$. Neste ponto a tensão interfacial é mínima e a estabilidade da microemulsão é máxima.

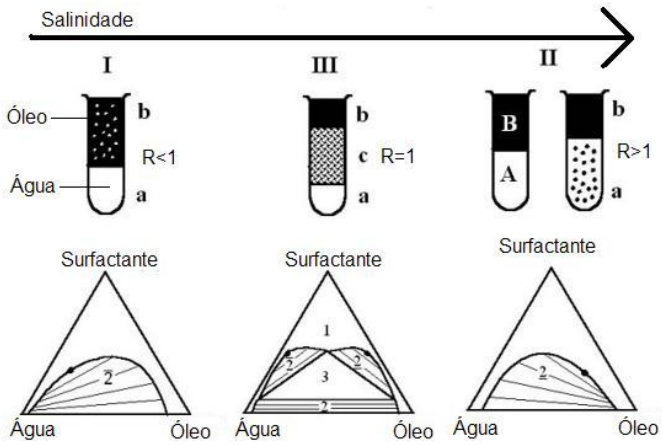

Figura 7: Varredura na formulação variando a salinidade do sistema feito por Winsor.

A maneira usual de se obter o comportamento de fase de um sistema surfactante/óleo/água é gerar experimentalmente um mapa de fases onde os diferentes tipos de microemulsões são representados em função da concentração de surfactantes e de uma variável independente como a temperatura, concentração do eletrólito, etc. Também é conveniente representar o comportamento na forma de diagramas de fases, onde o surfactante, ou mistura deles, óleo e água (geralmente solução de eletrólitos) representam os vértices do diagrama.

O trabalho pioneiro de Shinoda e Kunieda (SHINODA E KUNIEDA, 1983) introduziu o uso de surfactantes de alcoóis etoxilados em microemulsões e o conceito de temperatura de inversão de fases (em inglês, PIT). A temperatura PIT de um surfactante é a temperatura (geralmente um intervalo de temperatura) na qual ocorre inversão de fases. Surfactantes não iônicos, solúveis em água, produzem micelas capazes de solubilizar óleo no seu núcleo hidrofóbico, correspondentes ao Tipo I (óleo/água). Surfactantes solúveis em óleo produzem micelas reversas que solubilizam água em seu núcleo hidrofílico, apresentando microemulsões do Tipo II (água/óleo). Sistemas bicontínuos podem ser obtidos quando as interações entre os surfactantes e o óleo e os surfactantes e a água são balanceadas (semelhantes). Sistemas bicontínuos contêm uma rede de canais de água e óleo, e são obtidos dentro do intervalo de PIT. Além do aumento da temperatura, a transição dos sistemas entre os Tipos I – III – II pode ser observada aumentando a concentração de eletrólitos, hidrofobicidade do surfactante, ou reduzindo a hidrofobicidade do óleo. Microemulsões não iônicas são utilizadas em alimentos, cosméticos, farmacêuticos, produtos de limpeza e etc. (ACOSTA, 2008).

O equilíbrio entre monômero e micela pode ser previsto usando a CMC de cada surfactante. A solubilidade do surfactante em soluções aquosas pode ser descrita pela temperatura Kraft para surfactantes individuais.

Como foi dito, a estabilidade do sistema surfactante/óleo/água (SOA) pode ser prevista qualitativamente com o uso do modelo HLB, que trata das interações moleculares entre óleo e água. Nagarajan e Ruckenstein (NAGARAJAN E RUCKENSTEIN, 2000) introduziram um modelo molecular termodinâmico que leva em

conta a energia livre de transferência de uma molécula do surfactante do seio da mistura para a interface. Em seu modelo, o comportamento das fases é dependente do fator de empacotamento do surfactante na microemulsão.

Mas, vale ressaltar que, tanto o fator de empacotamento quanto o HLB são muito limitados na predição do equilíbrio de sistemas SOA. Na verdade, o uso destes modelos pode levar a erros. Por exemplo, para determinados fatores de empacotamento somente um tipo de estrutura de surfactante é possível. No intervalo de 0,33 a 0,5, têm-se apenas micelas cilíndricas, mas na realidade podem ocorrer neste intervalo micelas comuns, sistemas bicontínuos e até micelas reversas, dependendo apenas das condições de formulação, ou seja, da manipulação dos parâmetros relevantes ao sistema (salinidade, concentração, temperatura, etc). Similarmente, o uso apenas do HLB não leva em conta as condições de formulação que afetam os sistemas SOA. (ACOSTA ET AL, 2008)

Na maioria dos casos, a formulação do sistema SOA é guiada pelo tipo de óleo que se deseja “solubilizar” e as restrições de temperatura, concentração de eletrólitos, concentração do surfactante, etc. O problema é determinar o surfactante ideal que deve ser usado.

O modelo da curvatura média de rede (sigla em inglês, NAC), foi introduzido para descrever o comportamento das fases (capacidade de solubilização, tensão interfacial, transição de fase, volumes das fases) de microemulsões de surfactantes aniônicos (e posteriormente, não iônicos). O modelo escalona a curvatura de micelas (ou micelas reversas) com relação a um ponto crítico de curvatura zero, ou seja, um dado ponto da interface é tomado como um ponto sem curvatura e a partir deste a interface é escalonada em intervalos, dando valores relativos a cada faixa no intervalo. Este ponto de curvatura zero é a referência. Neste ponto crítico, propriedades como composição, densidade, condutividade e coeficientes de difusão estão entre os das fases de excesso (água pura e óleo puro). Essa diferença com relação a um ponto crítico escalonada pelo modelo pode ser entendida como o gasto de energia livre para mudar a curvatura da interface de um dado valor para a curvatura zero. Tal mudança na energia livre expressa na diferença de potencial químico do surfactante é aproximada ao HLD. Logo, como extensão, os modelos HLD e NAC já vem sendo utilizados juntos para prever não

só aspectos de formulação mas também características físico-químicas de microemulsões formadas. (ACOSTA, 2008).

3.3.6.3. O HLD (Hidrophilic – Lipophilic Deviation)

Então foi introduzido um modelo chamado de curvatura média de rede, no qual escalona a curvatura da interface SOA e define o parâmetro HLD. O HLD é uma expressão semiempírica para a mudança que ocorre no potencial químico quando uma molécula de surfactante é transferida da fase óleo para fase água. Essas expressões levam em conta o efeito da temperatura, concentração de eletrólitos, tipo de óleo, tipo de surfactante e o tipo e concentração do cossurfactante na tentativa de descrever o comportamento de fases da microemulsão. (ACOSTA ET AL, 2008)

Para sistemas relativamente simples, correlações lineares entre as variáveis na formulação de sistemas de surfactantes aniônicos, catiônicos e não iônicos foram propostas. A diferença de energias livres ($\mu^*{}_w$ e $\mu^*{}_o$) devido à transferência de uma molécula de surfactante da fase aquosa para fase óleo ($\Delta G_{w\to o}$), também chamada de diferença de afinidade do surfactante (sigla em inglês, SAD), é mostrada na Equação 3.2:

$$SAD = -\mu^*{}_o - \left(-\mu^*{}_w\right) = \mu^*{}_w - \mu^*{}_o = \Delta G_{w\to o} = RT \ln \frac{Co}{Cw} \qquad (3.2)$$

Onde Co e Cw correspondem às concentrações de surfactantes na fase óleo e água, respectivamente.

A Equação 3.2 já considera uma aproximação, uma vez que o valor de SAD já está aproximado para uma diferença de concentrações na fase óleo e na fase água. O valor adimensional, SAD/RT, chamado de Desvio Hidrofílico – Lipofílico (sigla em inglês, HLD), é um tipo de HLB que leva em conta parâmetros como a temperatura, concentração salina, etc. Por definição, $R^* = 1$ (onde R^* é a razão de interação descrita anteriormente) quando $HLD = 0$. Nestes valores, por ambos os conceitos, se define como formulação ótima para a microemulsão.

A Equação 3.2 é muito importante para o entendimento do método HLD. Pois conforme será visto, a equação que descreve o HLD como função da salinidade, temperatura, tipo de óleo, de surfactante e de cossurfactante.

Sabatini el al, descrevem a equação do HLD (SABATINI ET AL, 2008), a formulação geral pode ser dada para surfactantes iônicos e não iônicos, pelas Equações 3.3 e 3.4, respectivamente:

- Sistemas contendo surfactantes iônicos

$$HLD = \frac{SAD}{RT} = \ln S - K.ACN - f(A) + \sigma - a_T \Delta T \qquad (3.3)$$

- Sistemas contendo surfactantes não iônicos

$$HLD = \frac{SAD}{RT} = \mathrm{b}\, S - K.ACN - \varphi(A) + \alpha - \mathrm{EON} + c_T(\Delta T) \qquad (3.4)$$

Onde S é a salinidade em porcentagem p/p de NaCl (caso seja utilizado um sal diferente pode ser feita a correção usando as massas moleculares dos sais), ACN é o numero de carbono alcano equivalente, $f(A)$ e $\varphi(A)$ são funções do tipo de álcool e concentração de álcool (geralmente considerado o cossurfactante), σ e α são parâmetros característicos da estrutura do surfactante, EON é o numero médio de grupos de etileno oxidados por molécula para surfactantes não iônicos.

Pode-se dizer que a equação geral do HLD, para sistemas iônicos ou não iônicos, é dada pela seguinte representação ilustrativa:

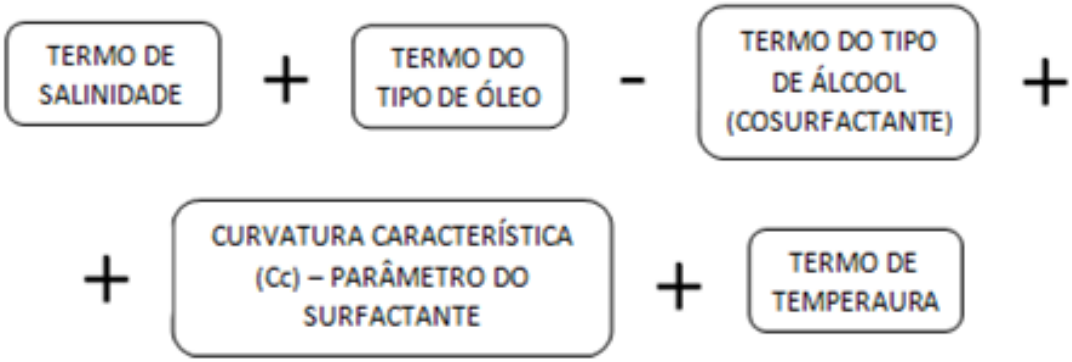

Figura 8: Representação ilustrativa dos principais termos na equação HLD. Cada um com sua contribuição principal.

Na Figura 8, pode-se ver claramente a contribuição, em termos de energia livre, de cada um dos parâmetros na Equação do HLD. No caso da escolha do surfactante, o parâmetro mais importante é a curvatura característica, que é tabelada para muitos surfactantes por diversos autores. Este valor é chamado de Cc e tem diferentes conotações para o caso de surfactantes iônicos e não iônicos:

- Surfactantes Iônicos: $Cc = \sigma$
- Surfactantes Não iônicos: $Cc = \alpha - EON$

Desta forma, o formulador tem as seguintes variáveis para planejar um sistema microemulsionado: salinidade, óleo do sistema, álcool (ou cossurfactante), tipo de surfactante, temperatura (tem influencia menor), e salinidade.

O HLD tem o mesmo conceito do índice R de Winsor. A vantagem é que utiliza uma única variável geral para formulação e de uma forma mais quantificável, com uma equivalência, $R = 1 \rightarrow HLD = 0$, $R > 1 \rightarrow HLD > 0$ e $R < 1 \rightarrow HLD < 0$. Desta forma, a formulação ótima procura o HLD para um valor igual a zero.

Valores negativos de HLD indicam que o surfactante é mais solúvel em água e tende a formar sistemas do Tipo I. Valores positivos de HLD indicam sistemas do Tipo II. Estas expressões do HLD sozinhas não podem ser usadas para prever propriedades de microemulsões como composição, tensão interfacial, transições de fase e volumes de fase. Mas isto pode ser feito acoplando outro modelo aos cálculos.

A diferença de temperatura é dada com relação a temperatura de referência de 25°C, k, c_T e a_T são constantes empíricas. Os parâmetros c_T e a_T estão relacionadas à temperatura e k relacionado ao comprimento da cadeia no surfactante etoxilado. Estas constantes são definidas utilizando sistemas modelo de fácil manipulação como, por exemplo:

- Exemplo para ilustrar o cálculo das constantes empíricas do modelo HLD para um dado sistema de trabalho:

Um sistema iônico com salinidade conhecida a 25°C sem a presença de cossurfactantes. Como a formulação é feita pelo manipulador, também são conhecidos o tipo de surfactante e o óleo (ou hidrocarboneto) usado.

Assim, são conhecidos os seguintes termos da equação HLD Iônica:

- $\ln S$
- ACN
- σ
- ΔT=0 (T=25°C)
- $f(A)$=0 (sem cossurfactantes)

Logo, na condição de formulação ideal, pode-se determinar o valor da constante K do sistema. De maneira análoga, podem ser determinadas as outras constantes para cada sistema que se deseje trabalhar. Com as constantes determinadas, utilizando-se de sistemas mais simples (sem surfactantes e a temperaturas padrão), pode-se realizar a formulação desejada de fato que, na maioria das vezes, é bem mais complexa.

3.4. Referências de Formulação de Biocombustíveis

Conforme dito anteriormente, na literatura existem, na sua maioria, publicações referentes a sistemas combustíveis microemulsionados de diesel. Não foram encontrados estudos de sistemas baseados em gasolina com o enfoque do presente trabalho.

Kesling et al (1993), propuseram microemulsões de diesel com oxigenados de uso comum em várias aplicações e tiveram sucesso na formulação de uma microemulsão de diesel com características semelhantes ao combustível original e inclusive uma composição indicada como modelo para novos trabalhos com misturas emulsionadas de diesel.

Gillberg e Friberg (1978), estudaram microemulsões de diesel com água em grande quantidade com baixas emissões de NOx e fumaça (particulados). Porém, muitas das composições microemulsionadas propostas apresentaram problemas no desempenho do motor.

Griffith e Compere, (1989), prepararam um relatório para o governo dos Estados Unidos sobre métodos para aumentar uso de bioprodutos, incluindo etanol, em diesel. Podendo alcançar uma substituição de até metade do combustível fóssil por substituintes renováveis e utilizando uma microemulsão combustível. A publicação tem por objetivo definir mudanças na composição do combustível para formular uma microemulsão combustível que seja utilizável em uma vasta gama de motores automotivos já existentes, com o objetivo de ter propriedades de emissões e de compressão no motor aceitáveis à utilização.

Estudos envolvendo microemulsões de gasolina como o óleo principal e etanol são escassos. A publicação de patente US 4046519, “Novel microemulsions” de Piotrowski reivindica uma composição de microemulsão combustível envolvendo água, gasolina e metanol formulada utilizando o modelo HLB. Porém a utilização do metanol atualmente é inviável, devido aos problemas ambientais e de segurança.

Ding et al (2007), estudaram a miscibilidade de água em gasolina utilizando ésteres de ácidos graxos e oleato de sódio para solubilização da água. Porém mesmo

com a utilização de outros cossurfactantes, não se verificou o efeito do etanol, uma vez que foi utilizada gasolina pura nas diferentes formulações.

Em outras publicações é possível encontrar a utilização de microemulsões em sistemas de limpeza (por exemplo, limpeza de motores, ou até mesmo de solo infectado com gasolina) e recuperação, sendo que o enfoque é completamente diferente, uma vez que tais composições não são formuladas com o objetivo de ser um combustível.

Não foi encontrado na literatura até o momento trabalho que descreva uma microemulsão de gasolina e água contendo altos teores de etanol, para que estas fossem comparadas com os valores apresentados para o sistema da presente dissertação.

Capítulo IV – Metodologia Experimental

Este capítulo apresenta a metodologia geral de maneira generica utilizada nos experimentos, a descrição de cada caso será abordada posteriormente.

A abordagem experimental para o equilíbrio de fases de sistemas ternários em fase líquida pode ser feita de diferentes formas. Mas, geralmente, consiste na titulação de uma mistura binária ou ternária utilizando-se de um dos componentes. Desta forma, pode-se obter a composição global do sistema no momento em que o mesmo atinge o ponto de saturação desejado, aparecimento de uma nova fase ou desaparecimento de uma das fases.

Apesar da Figura 1 apresentar um diagrama típico de equilíbrio, para uma explicação mais clara da metodologia experimental utilizada neste trabalho construiu-se a Figura 9, seguida pela análise dos pontos apresentados, que representa um sistema ternário típico e similar ao sistema de estudo. A partir desta figura será explicado o método experimental proposto.

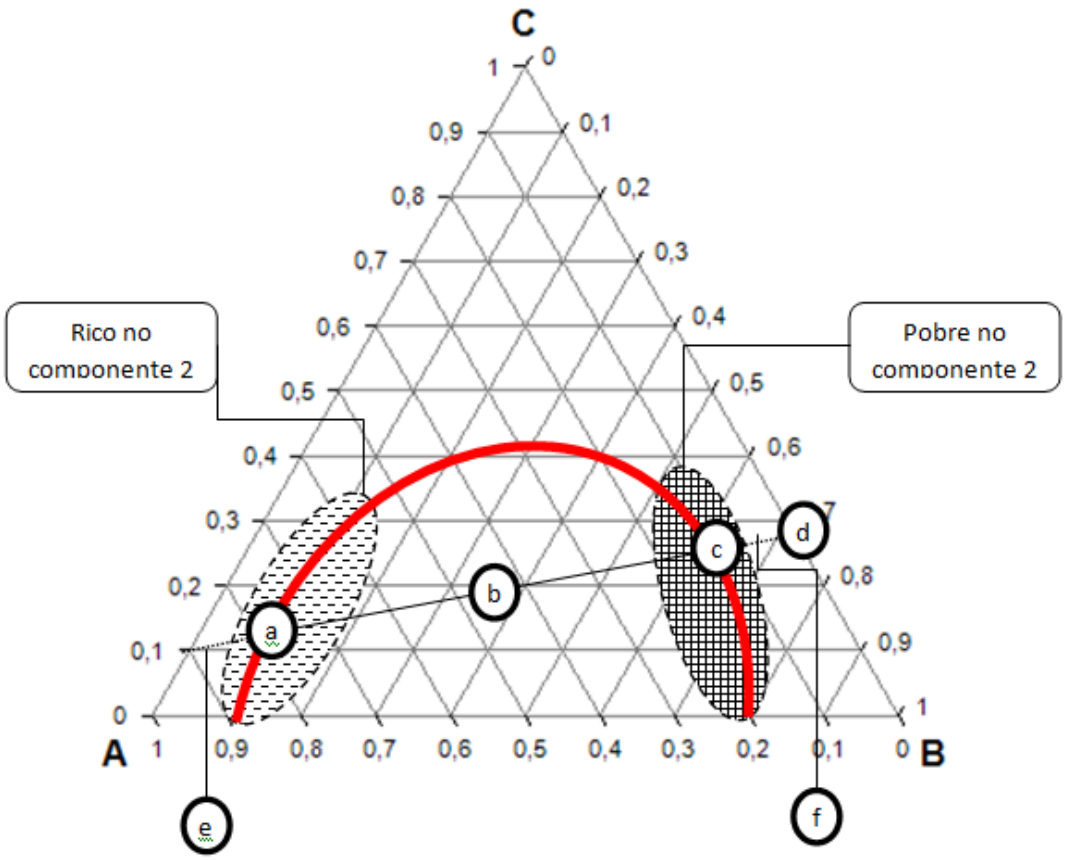

Figura 9: Diagrama ternário de equilíbrio líquido-líquido.

Análise dos pontos (a), (b), (c), (d), (e) e (f), ilustrados na Figura 9:

(a) Encontra-se sobre a curva de equilíbrio, na região rica no componente A.

(b) Encontra-se dentro do envelope de fases.

(c) Encontra-se sobre a curva de equilíbrio, na região pobre no componente A.

(d) Encontra-se sobre o eixo BC, não há presença de A. Ocorrência de apenas uma fase contendo os componentes B e C.

(e) Ponto fora do envelope de fases, neste caso ocorre apenas uma fase líquida contendo os três componentes.

(f) Ponto fora do envelope de fases, neste caso ocorre apenas uma fase líquida contendo os três componentes.

- A linha entre os pontos ac é uma linha de amarração.

4.1. Verificação do equilíbrio de fases líquido – líquido de mistura ternária

Para a determinação do diagrama de equilíbrio ternário formado por água, etanol e isoctano, foi realizado um procedimento de validação experimental.

Desta forma, para a validação do método experimental, foram obtidos dados de equilíbrio líquido – líquido do sistema contendo Água, Etanol e Acetato de Etila, e estes valores foram comparados com dados da literatura. As seguintes etapas foram seguidas:

- Utilizar o método sugerido (a seguir) para obter dados de equilíbrio
- Construir as curvas de equilíbrio e solubilidade
- Comparar com os dados da literatura

Os dados experimentais obtidos para validação experimental são reportados no Apêndice A.

4.2. Metodologia utilizada para estudo do equilíbrio líquido – líquido de sistemas ternários

A partir de um banho de temperatura adicionar a amostra na célula de equilíbrio e começar os procedimentos, conforme descritos nos Itens 4.2.1 e 4.2.2. Nas Figuras 10 e 11, seguem, respectivamente, esquemas ilustrativos da metodologia experimental e da aparelhagem experimental.

O método de determinação do envelope de fases no estado de equilíbrio termodinâmico consiste de preparar a aparelhagem experimental conforme ilustrada na Figura 11 e adicionar uma mistura com composição fora do envelope de fases à célula de equilíbrio e colocar esta composição adicionada sob agitação mecânica constante. Nesta etapa, se inicia o ajuste de temperatura utilizando o banho termostático que envolve a célula de equilíbrio, neste momento se observa o aspecto da mistura e é feita

a verificação da temperatura do mesmo utilizando um termômetro interno, para garantir que a temperatura do banho termostático é a mesma dentro da célula na mistura. Após a verificação de que a temperatura está no valor correto, iniciar a titulação do sistema utilizando um componente puro que leva o sistema para a região dentro do envelope de fases no diagrama de equilíbrio, este componente deve ser adicionado lentamente e sob constante agitação enquanto se observa o aparecimento de uma nova fase dentro da célula de equilíbrio. Quando uma nova fase aparece na mistura, a titulação é terminada e utilizando correlações de massa é possível obter a composição global da mistura e da mesma maneira o ponto da curva de miscibilidade do sistema. Neste momento é retirada uma alíquota da mistura para a medição do índice de refração que será utilizado para construção de curvas padrão para posterior determinação das linhas de amarração.

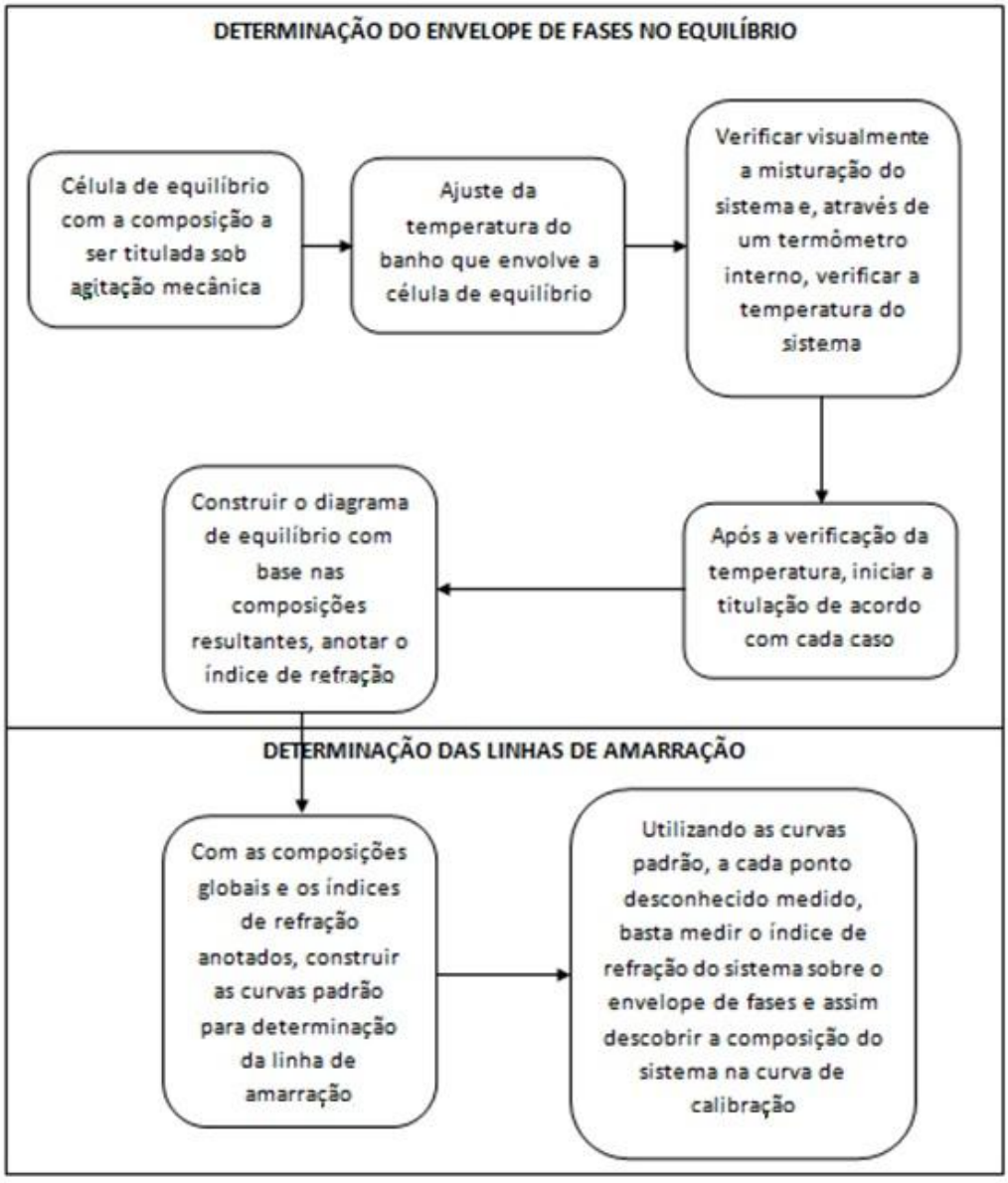

Figura 10: Resumo do esquema experimental proposto.

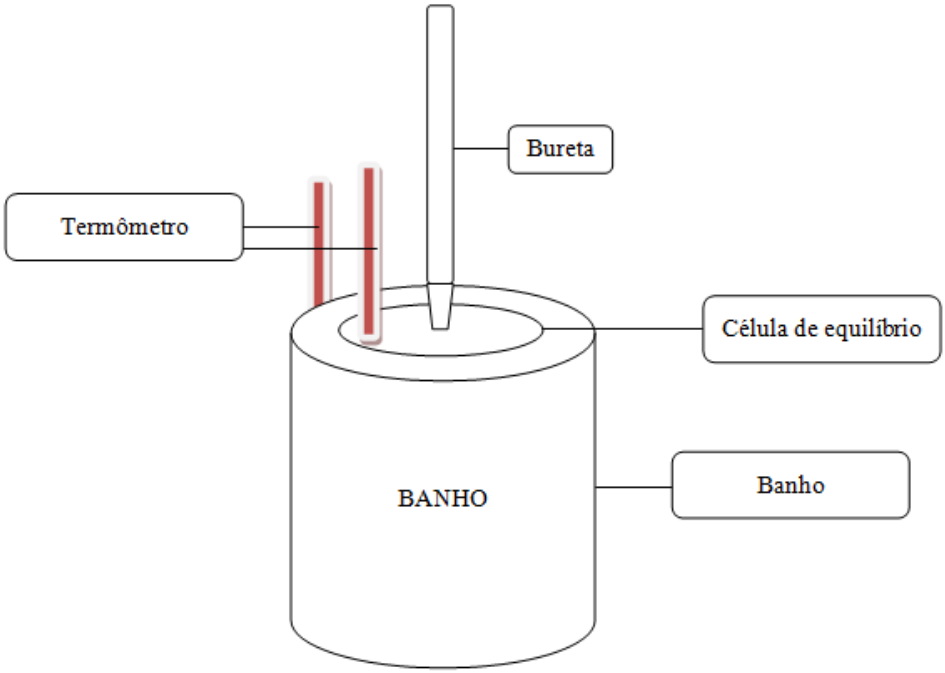

Figura 11: Ilustração da aparelhagem experimental utilizada na determinação do equilíbrio de fases para o sistema ternário água – etanol – isoctano e para o sistema água – etanol – acetato de etila.

O sistema Água – Etanol - Acetato de etila foi o escolhido para a validação da metodologia que será posteriormente usada para o sistema de estudo (água/etanol/isoctano). O procedimento pode ser usado tanto para sistemas binários como ternários, com apenas a diferenciação na ordem de adição dos elementos.

4.2.1. Equilíbrio binário (Sistema com os componentes X – Y)

Preparar uma solução com X e adicionar Y, previamente colocado em uma bureta, lentamente até formação das duas fases. Anotar o volume de Y. Desta forma constrói-se o envelope de fases utilizando os valores das frações molares dos dados componentes.

4.2.2. Equilíbrio ternário (Sistema com os componentes X – Y – Z)

Preparar uma solução com X e Z e adicionar Y, previamente colocado em uma bureta, lentamente até a formação das duas fases. Anotar o volume de Y adicionado. Desta forma constrói-se o envelope de fases utilizando os valores das frações molares dos dados componentes.

4.3. Determinação da condição de saturação a partir de duas fases líquidas

Utilizando a Figura 9 como ilustração, prepara-se uma mistura dos componentes A, B e C com composição global do ponto (b), ou seja, uma composição dentro do envelope de fases, que será colocada na célula de equilíbrio.

Uma vez definido o ponto que se deseja encontrar na curva de equilíbrio, define-se a composição do titulante, colocado na bureta. Desejando-se encontrar o ponto (c), por exemplo, coloca-se uma mistura com composição do ponto (d) na bureta e faz-se a titulação. O sistema “correrá” na direção do ponto (d), à medida que é adicionada uma mistura com aquela composição. Ao atingir o ponto (c), o sistema se tornará totalmente miscível e, assim, límpido, com ocorrência de apenas uma fase.

4.4. Determinação da condição de saturação a partir de uma fase líquida (contendo os três componentes)

Novamente, com base na Figura 9, porém nesse caso visando à determinação do ponto (a), prepara-se um sistema com composição do ponto (e). E usando um titulante com composição do ponto (d), o sistema tenderá em direção a este ponto. Assim, quando o sistema estiver com composição do ponto (a), uma nova fase surgirá no sistema.

4.5. Determinação das linhas de amarração do sistema

Para determinação das linhas de amarração no diagrama ternário, é necessário, em virtude dos equipamentos disponíveis, utilizar um método de determinação das concentrações em equilíbrio.

O método proposto para determinação das linhas de amarração utiliza o índice de refração. Para tanto, é necessário o levantamento de curvas de calibração para o sistema, feitas concomitantemente com as medições de equilíbrio de fases descrita anteriormente. Pois, em cada medição nos pontos para determinação do envelope de fases, mede-se também o índice de refração.

Na Figura 9 é possível observar as fases ricas e pobres nos componentes A e B. então durante a construção da curva de envelope de equilíbrio de fases, mede-se também o índice de refração nas regiões marcadas como rica no componente B (2) e pobre no componente B (2) e a partir destes dados são traçadas 6 curvas de índice de refração contra fração molar (ou mássica) dos componentes. Sendo estas 6 curvas, uma para cada componente em cada uma das regiões (pobre e rica em um dado componente), logo, para misturas ternárias são três curvas para a região pobre no componente B e três curvas para a região rica no componente B.

Apesar de ser possível construir tais 6 curvas, sobre a curva de miscibilidade do envelope de fases, sabendo a concentração de apenas um componente (com dados de T e P) é possível saber a concentração dos outros dois componentes. Então somente são necessárias duas dessas 6 curvas no momento da análise dos dados.

São necessárias apenas uma curva para fase rica e uma curva para fase pobre no componente específico. As curvas, separadas pelo ponto crítico de equilíbrio líquido – líquido, são chamadas de curvas “antes” e “depois” do ponto crítico, são suficientes para encontrar as linhas de amarração do sistema proposto. Logo, quando houver uma medida de λ (índice de refração) em determinada fase desconhecida, pode-se encontrar o dado valor de xi (ou wi) para cada componente na respectiva curva padrão.

Então, experimentalmente, para a determinação da linha de amarração de um sistema, prepara-se uma mistura com composição do ponto b na Figura 9. Que é colocada sob agitação durante um tempo suficientemente longo, para garantir a misturação completa do sistema. Após esta etapa, o sistema é colocado em repouso pelo tempo necessário para haver separação completa entre as 2 fases (ambas estarão

límpidas). Daí retira-se uma alíquota de cada fase para medir o índice de refração e, consequentemente, utilizando-se a curva padrão, e determinar a composição de cada uma das fases.

4.6. Resultados e Conclusões da Validação do Diagrama Ternário

Utilizando-se da metodologia descrita anteriormente nos Itens 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, definiu-se um experimento padrão, a fim de fazer a validação do método proposto. Para tal experimento, foi escolhido o sistema Água – Etanol - Acetato de etila. Os resultados obtidos para o sistema água – etanol – acetato de etila estão reportados no Apêndice A.

Após a validação experimental da metodologia proposta, a metodologia é utilizada para o sistema de equilíbrio Água/Etanol/Isoctano. O isoctano foi o escolhido para representar a gasolina comercial, pois representa a octanagem 100 na escala de IO (Índice de Octanagem), que é uma medida importante de desempenho de combustíveis em motores automotivos. Além disso, a gasolina Premium é composta basicamente por isoctano puro. O etanol foi escolhido devido a sua utilização em conjunto com a gasolina, e a água, pois é um dos maiores empecilhos a miscibilidade da mistura.

4.7. Método Experimental Resumido

A metodologia experimental pode ser resumida da seguinte forma:

- Determinação do sistema modelo
- Determinação do equilíbrio de fases do sistema
- Construção das curvas padrão para determinação das linhas de amarração
- Determinação das linhas de amarração
- Verificação do efeito da temperatura (estudar o sistema em diferentes temperaturas)

Capítulo V – Determinação do Equilíbrio no Sistema Ternário Água – Etanol – Isoctano

De acordo com a metodologia experimental proposta, dados de equilíbrio líquido – líquido do sistema Água/Etanol/Isoctano foram obtidos.

5.1. Introdução ao Sistema Alvo

A mistura binária etanol/isoctano é miscível em toda a faixa de composição em uma grande faixa de temperatura. O problema de imiscibilidade aparece com a presença de água, que acarreta no aparecimento de uma segunda fase, indesejável para um combustível automotor.

Pode-se dizer que, a presença da água, apesar de em pouca quantidade, pode gerar regiões de imiscibilidade no sistema etanol – isoctano. Apesar de ser incomum estudar um combustível contendo água, a água é de vital importância ao estudo do sistema, uma vez que ela está presente nos combustíveis, seja em pequenas quantidades no etanol misturado à gasolina (no caso do etanol anidro), seja na mistura de etanol hidratado, seja proveniente da própria gasolina ou até de contaminações durante o transporte ou a estocagem.

5.2. Propriedades Físicas de Substâncias Puras

A Tabela 2 apresenta as principais propriedades físico-químicas que são relevantes ao estudo.

O etanol anidro foi analisado utilizando um Titulador Karl-Fischer para determinar a concentração de água. A concentração de água no etanol anidro utilizado foi de 0,08%. Ou seja, o etanol tem 99,92% de pureza. A água presente no etanol é levada em conta para determinar a concentração do diagrama de fases.

Tabela 2: Propriedades físico-químicas do etanol anidro, da água e do isoctano.

	Massa Molecular (g/gmol)	Massa Específica (g/cm^3)	Volume Molar (cm^3/mol)	Índice de Refração
Etanol anidro (pureza de 99,92%)	46	0,81	56,79	1,3630
Água deionizada	18	1,00	18,00	1,3325
Isoctano	114	0,69	165,22	1,3905

Os valores de massa específica e índice de refração foram medidos experimentalmente. Já o volume molar foi utilizado conforme tabelado.

5.3. Dados Experimentais Existentes na Literatura

O diagrama de equilíbrio líquido – líquido do sistema ternário água – etanol – isoctano é bastante incomum e, na literatura, encontrou-se apenas o diagrama a 0°C, na base de dados DECHEMA.

A Tabela 3 mostra os pontos experimentais nessa temperatura, seguida pelo diagrama de equilíbrio.

Com esses valores tabelados e em posse das linhas de amarração descritas, pode-se construir o diagrama de equilíbrio para o sistema na temperatura de 0°C conforme visto na Figura 12, onde os eixos x e y são relativos a fração mássica de isoctano e a fração mássica de etanol, respectivamente. O diagrama de equilíbrio representado na Figura 12 está descrito na base de dados DECHEMA.

Tabela 3: Dados experimentais de fração mássica da Base de dados DECHEMA do equilíbrio ternário do sistema Água/Etanol/Isoctano. (NOWAKOWSKA J., KRETSCHMER C.B., WIEBE R. – DECHEMA, 1956)

T = 0ºC (DECHEMA)		
Fração mássica de Água	**Fração mássica de Etanol**	**Fração mássica de Isoctano**
0,5622	0,4368	0,0010
0,3892	0,6038	0,0070
0,2952	0,6859	0,0190
0,1961	0,7559	0,0480
0,1021	0,7570	0,1409
0,0741	0,7370	0,1889
0,0400	0,6291	0,3309
0,0000	0,0030	0,9970
0,0000	0,0090	0,9910
0,0000	0,0120	0,9880
0,0010	0,0240	0,9750
0,0010	0,0490	0,9500
0,0020	0,0670	0,9310
0,0030	0,1050	0,8919

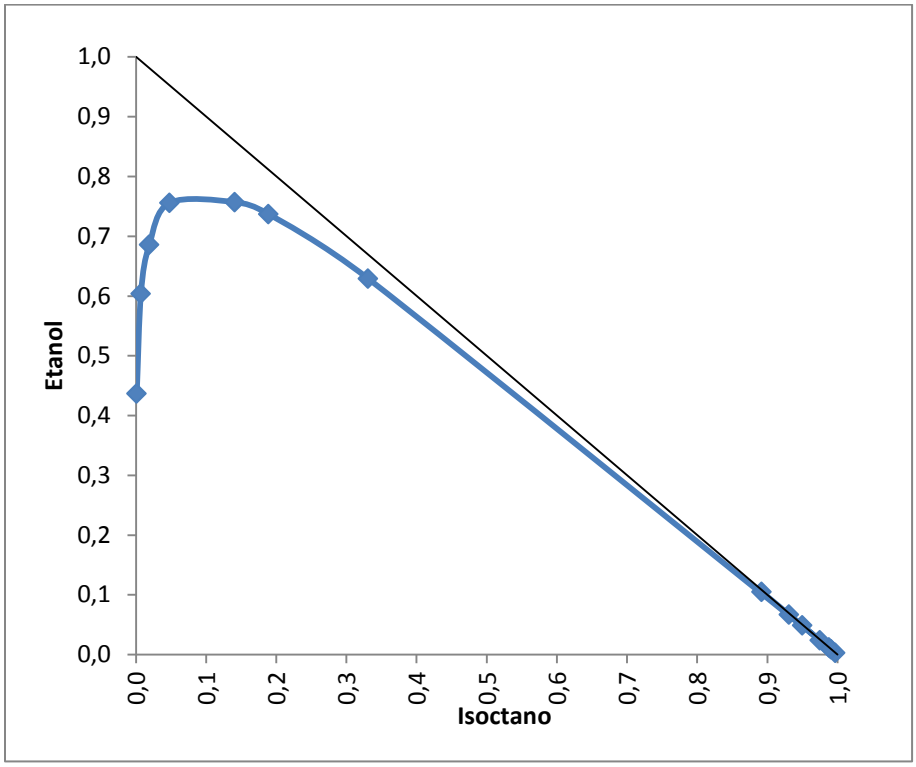

Figura 12: Diagrama de equilíbrio ternário do sistema Água/Etanol/Isoctano da base de dados DECHEMA a 0°C.

(NOWAKOWSKA J., KRETSCHMER C.B., WIEBE R. – DECHEMA, 1956)

5.4. Efeito da temperatura

A miscibilidade é afetada pela temperatura e, na maioria dos sistemas, quanto maior a temperatura maior a solubilidade de um soluto num dado solvente. Por este motivo, é interessante observar o comportamento destes sistemas em temperaturas mais altas do que 0°C, que são temperaturas compatíveis com o clima em diferentes locais, principalmente os mais quentes. Foi realizado o estudo do efeito da temperatura para 10°C e 40°C e, através destes resultados, e dos valores a 0°C da literatura, será possível observar a sensibilidade do sistema à variação de temperatura.

5.5. Materiais e Métodos Experimentais

5.5.1. Materiais

Nos experimentos foram utilizadas as substâncias envolvidas no equilíbrio ternário, descritas no Item 5.2. Além destas, utilizou-se da seguinte lista de materiais de bancada e equipamentos:

- Bureta (10 mL e 25 mL)
- Pipetas (Micrométricas, 1 mL, 5 mL, 10 mL, 25 mL, 50 mL)
- Béchers
- Seringas (utilizadas nas coletas de alíquotas para medições)
- Termômetro
- Célula de equilíbrio (como ilustrada na Figura 18)
- Placa de agitação com utilização de um agitador magnético
- Banho termostático (utilizando uma mistura Água – Etilenoglicol)
- Refratômetro

5.5.2. Metodologia Experimental

A metodologia experimental para a verificação do equilíbrio termodinâmico foi descrita no Capítulo 4. Porém isto foi feito para um sistema modelo. Desta forma, para o sistema Água – Etanol – Isoctano é necessária uma melhor descrição da metodologia praticada no laboratório.

De maneira geral, a verificação do envelope de fases do sistema foi realizado da seguinte maneira. A célula de equilíbrio foi colocada num banho com circulação de uma mistura incolor de água e etilenoglicol, em uma temperatura escolhida previamente. Então eram adicionados à célula o etanol e o isoctano em quantidades conhecidas, de maneira que se obtenha um sistema final homogêneo, isto é, com apenas uma fase. Um termômetro interno ao sistema faz a verificação da temperatura na parte de dentro da célula de equilíbrio, desta forma garante-se que a temperatura do sistema se encontra no valor correto pré-

definido. Na bureta é adicionada a água e assim inicia-se a titulação que deve ser feita bem lentamente e sob forte agitação e misturação do sistema. Este sistema pode ser observado na ilustração da Figura 11. Quando o sistema atinge o equilíbrio, isto é, o ponto de composição chega a curva de equilíbrio no envelope de fases representada no diagrama, uma segunda fase aparece no sistema, primeiramente na forma de turvação ou com “microgotas” que caracterizam o aparecimento de outra fase. Uma vez atingido o equilíbrio, o sistema fica em agitação por alguns minutos para garantir que o valor atingido não foi apenas local, que se daria devido a uma misturação insuficiente, mas global, onde o sistema de fato esteja com a presença de duas fases. Neste ponto, anota-se a quantidade de água usada e obtém-se a composição global do sistema. Para determinação da linha de amarração, alíquotas de cada um dos pontos experimentais encontrados no equilíbrio foram medidas no refratômetro e com os valores do índice de refração para cada um dos pontos no sobre a curva do envelope de fases foram obtidas as curvas de calibração, conforme descritas no Item 5.5. A partir das curvas de calibração, pode-se determinar a composição de um ponto desconhecido apenas medindo o índice de refração deste e utilizando os padrões feitos anteriormente.

Nos próximos Itens, seguem os diagramas de equilíbrio a 10°C e 40°C, ambos seguindo a metodologia descrita.

5.6 Preparo da Microemulsão

5.6.1 Escolha do surfactante

Com os resultados apresentados, especialmente a Figura 19, pode-se discorrer sobre a solubilidade do sistema escolhido e melhorar essa estabilidade com o uso de surfactantes e cossurfactantes.

No Capítulo 3 foram apresentados os principais modelos utilizados para formulação de microemulsão e escolha de surfactantes. Pode-se concluir dos

métodos que as principais variáveis na formulação são a estrutura e o tipo do surfactante. A salinidade é uma variável na qual a presente dissertação não pretende manipular, pelos óbvios problemas de um sal num combustível.

Outro fator importante é a concentração das espécies, uma vez que o sistema alvo é um sistema que se equipare à gasolina. Como a gasolina no Brasil tem teor de etanol entre 20 e 25%, essa grande quantidade de álcool estará presente na formulação.

Desta forma, foi utilizado o modelo HLD de maneira simplificada para encontrar um surfactante que forme uma microemulsão no sistema Água – Etanol – Isoctano.

Cinco surfactantes foram pré-selecionados para os testes experimentais utilizando o modelo. Destes, foi escolhido um surfactante disponível comercialmente com características semelhantes com as dos surfactantes pré-selecionados. Características como a presença de grupos de oxietilenos e também a necessidade de surfactantes não iônicos que no dado sistema tendem a formar uma microemulsão mais facilmente. O surfactante comercial escolhido foi o surfactante não iônico Polioxietileno 10 Tridecil Éter da Sigma-Aldrich, também conhecido como C13E10. Que possui densidade relativa igual a 0,98.

5.6.2. Preparo das Microemulsões

O preparo da microemulsão foi feito da seguinte forma: o sistema Água – Etanol – Isoctano foi preparado com a devida concentração a temperatura de 40°C, temperatura na qual foi construído o diagrama da Figura 19. Nesta temperatura e com um termômetro dentro da célula para garantir o controle da temperatura, adiciona-se ao sistema o surfactante, (e o cossurfactante). O sistema é então colocado sob agitação e forte tensão cisalhante no Turrax com uma rotação de 12400 rpm por um tempo de cerca de 10 minutos. Esta agitação garante que as gotículas formadas possam se cisalhar em tamanhos muito pequenos, aumentando a estabilidade da microemulsão.

Capítulo VI – Resultados Experimentais

6.1. Equilíbrio termodinâmico

6.1.1. Diagrama de Equilíbrio a 10°C

Foram realizados experimentos na de temperatura de 10°C e os pontos são mostrados na Tabela 4 a seguir:

Tabela 4: Dados experimentais de fração mássica para composição do equilíbrio ternário do sistema Água/Etanol/Isoctano a 10°C.

T = 10ºC		
Fração mássica de Água	**Fração mássica de Etanol**	**Fração mássica de Isoctano**
0,0820	0,7309	0,1871
0,0779	0,7343	0,1878
0,0326	0,5752	0,3922
0,0360	0,5731	0,3909
0,1131	0,7578	0,1291
0,1089	0,7612	0,1299
0,2763	0,6971	0,0266
0,2763	0,6971	0,0266
0,1998	0,7551	0,0452
0,1995	0,7544	0,0461

Para estes valores, temos o diagrama de equilíbrio. Observou-se que para 10°C a variação foi muito pequena, e os valores são comparáveis com os dados do DECHEMA a 0°C.

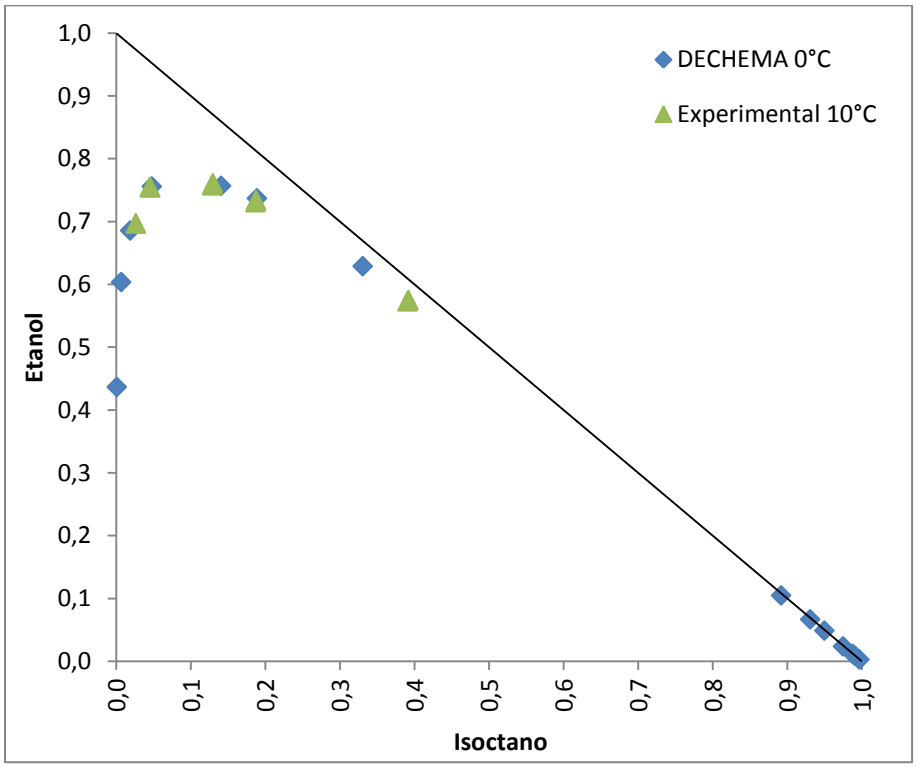

Figura 13: Diagrama ternário de equilíbrio líquido-líquido para o sistema a 0°C (DECHEMA) e 10°C.

Como se pode observar na Figura 13 os pontos encontrados praticamente sobrepõem os valores anteriores da literatura, assim conclui-se que o efeito da temperatura sobre o equilíbrio nesta pequena faixa de variação (apenas 10 graus) pouco interfere na miscibilidade do sistema. E necessário então verificar o efeito da temperatura no equilíbrio em uma faixa de variação maior.

6.1.2. Diagrama de Equilíbrio a 40°C

Utilizando os métodos propostos e avaliados anteriormente, foram realizados experimentos na de temperatura a 40°C.

Foram feitas as titulações, anotados os volumes gastos de todos componentes e feita a medição do índice de refração ao fim da titulação e sob

agitação do sistema. Foram obtidos os resultados e os pontos experimentais estão mostrados na Tabela 5 a seguir:

Tabela 5: Média dos dados experimentais para composição do equilíbrio ternário do sistema Água/Etanol/Isoctano a 40°.

Fração mássica de Água	Fração mássica de Etanol	Fração mássica de Isoctano	Índice de Refração
0,1160	0,7040	0,1800	1,366
0,0582	0,5599	0,3819	1,368
0,1470	0,7288	0,1242	1,365
0,2703	0,6821	0,0476	1,363
0,1918	0,7249	0,0833	1,365
0,0054	0,0853	0,9093	1,364
0,0284	0,3591	0,6124	1,369
0,0113	0,2242	0,7645	1,368
0,0070	0,1343	0,8587	1,367
0,0196	0,2756	0,7049	1,370
0,0361	0,4230	0,5409	1,369

A Tabela 5 mostra os valores médios das medições, feitas em triplicata, e o desvio padrão máximo calculado em qualquer um dos pontos das medições foi de 0,0085. Já nas titulações, o máximo de volume variado entre uma análise e outra foi de 0,05 mL. O diagrama é apresentado na Figura 14 a seguir.

Ainda, em posse dos valores do índice de refração que estão na Tabela 5, podem-se construir as curvas padrão para determinação das linhas de amarração do sistema, de acordo com a metodologia descrita no Item 5.5. Conforma descrito no Item 6.8.

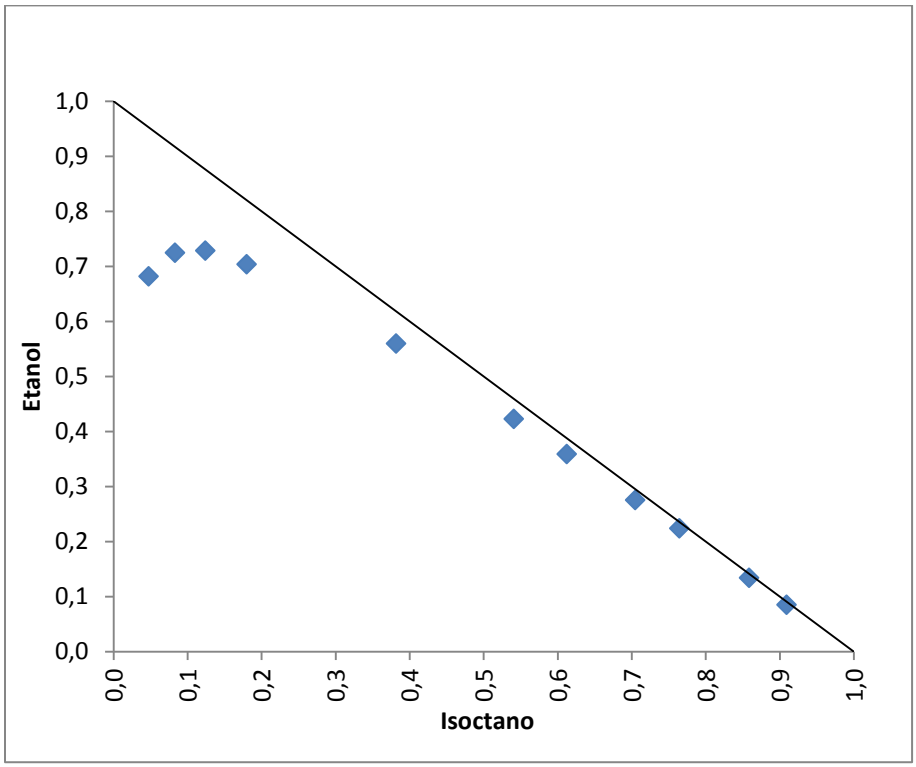

Figura 14: Diagrama ternário de equilíbrio líquido-líquido para o sistema Água – Etanol – Isoctano a 40°.

6.1.3. Determinação das linhas de amarração

Como foi explicado no Item 4.5, para determinação das linhas de amarração, foram medidos os índices de refração da mistura nos pontos sobre a curva do envelope de fases no equilíbrio e, com isso, construiu-se uma curva padrão.

A Tabela 5 apresenta os valores do índice de refração medidos, assim, podem-se observar as curvas padrão nas Figuras 15, 16 e 17, a seguir.

Como explicado no Apêndice A, pode-se construir as curvas padrão em função da composição de isoctano.

Como pode ser visto em detalhe no Item A.3.2, do Apêndice A, deve-se utilizar as duas curvas ao invés de apenas uma. Separadas pelo ponto crítico que, no caso do dado sistema, encontra-se em torno da fração molar 0,4 para o

isoctano. Isto pode ser visto nas Figuras 15, 16 e 17, com a fração variando entre 0 e 1. As Figuras 15 e 16 representam o sistema dividido em dois, em torno da fração molar de isoctano do ponto crítico de aproximadamente 0,4.

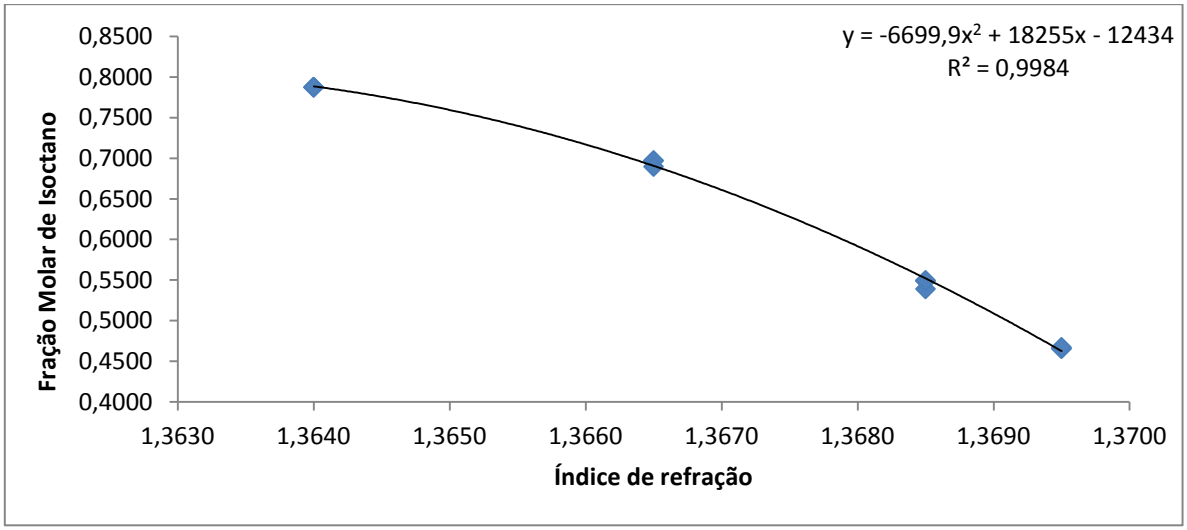

Figura 15: Curva padrão de determinação das linhas de amarração para valores de fração molar de isoctano maiores que a composição de ponto crítico.

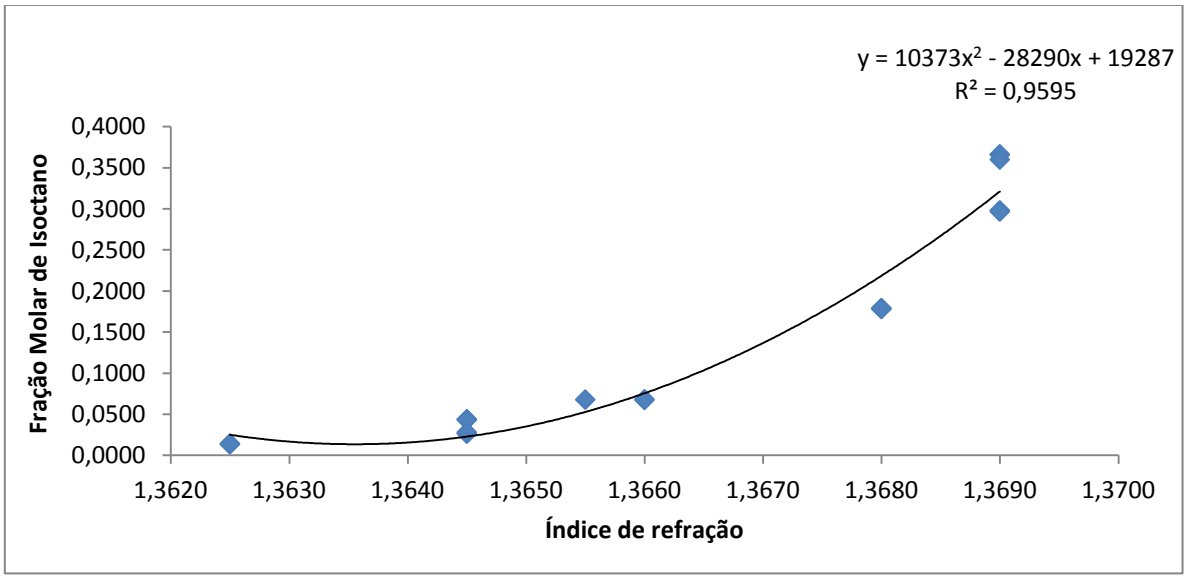

Figura 16: Curva padrão de determinação das linhas de amarração para valores de fração molar de isoctano menores que a composição de ponto crítico.

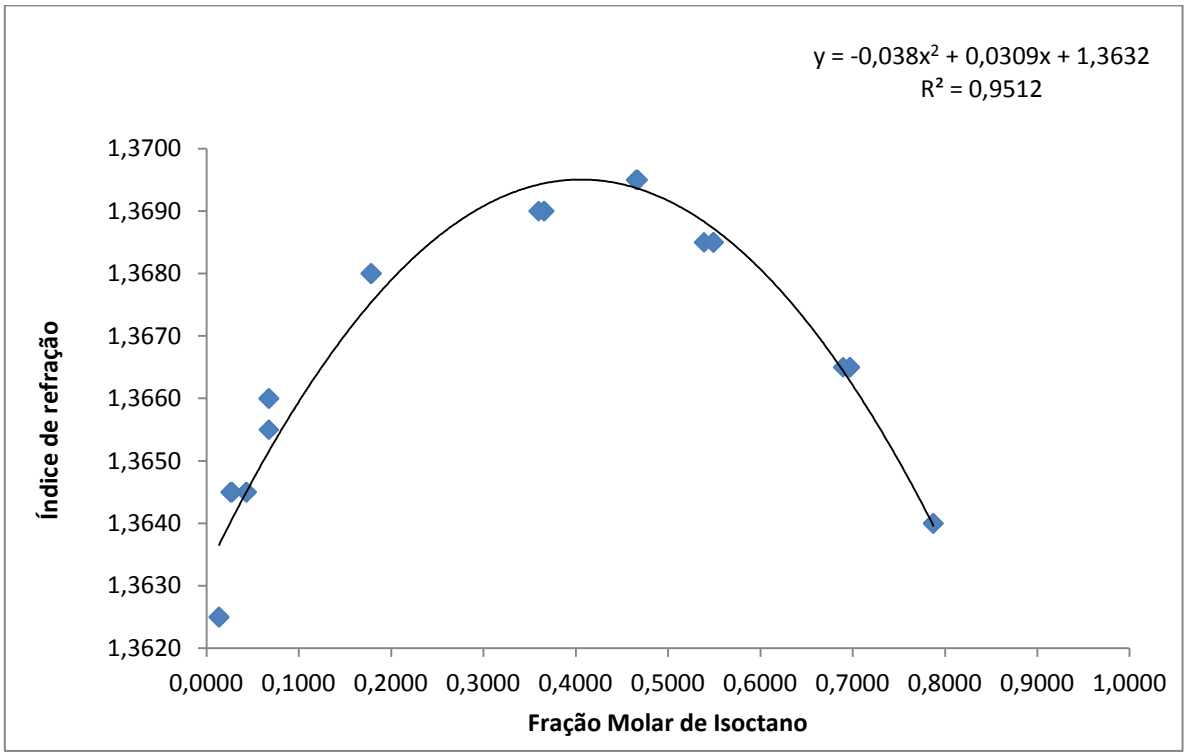

Figura 17: Curva padrão geral, com todas as medições de composição Vs. índice de refração.

Foi planejado um experimento para encontrar algumas curvas de amarração. Este experimento consistiu em colocar uma mistura ternária de água – etanol – isoctano na célula de equilíbrio em uma composição global conhecida, dentro do envelope de fases, ou seja, com duas fases líquidas coexistindo e elevar esta mistura a 40°C. Agitar vigorosamente para garantir misturação completa. O sistema é colocado em repouso em um tempo suficientemente longo para que houvesse separação completa das duas fases, geralmente entre 30 minutos e uma hora. Para uma melhor ilustração do esquema descrito, sugere-se observar a Figura 9.

Foram selecionados 4 composições globais que ficassem aproximadamente no meio das linhas de amarração. Assim o volume das duas fases para retirada de alíquotas seria praticamente igual. A etapa da coleta da alíquota é a maior fonte de possíveis erros experimentais, pois pode acarretar em retirada de alíquotas que não representem de fato o sistema. Ao retirar uma alíquota, o sistema pode evoluir

para outra condição de equilíbrio. Assim, a proposta é realizar as coletas das duas fases simultaneamente. A Figura 18 ilustra a célula de equilíbrio evidenciando os pontos de coleta de alíquotas.

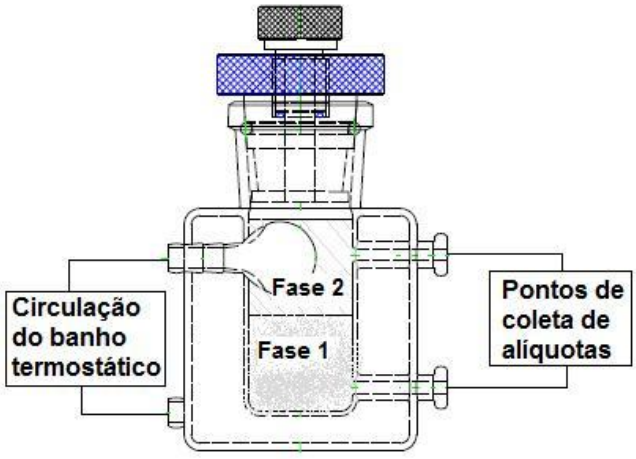

Figura 18: Célula de equilíbrio com vista para as entradas dos coletores e do banho termostático.

Desta maneira, foram preparados 4 composições conhecidas a 40°C e mediu-se o índice de refração de cada uma das fases, obtendo-se então 8 medições de índice de refração. Pelos problemas ditos anteriormente na medição destas propriedades e coletas de alíquotas, foram realizadas duplicatas de todos os pontos até os valores serem reproduzidos com fidelidade. Com cada medição do índice de refração, pode-se, usando as curvas padrão, medir as composições do isoctano em equilíbrio. Com a composição do isoctano, obtém-se, do diagrama de equilíbrio, o valor da composição para cada um dos outros 2 componentes. Assim, determinam-se os valores das composições de cada uma das fases e então se constrói o diagrama de equilíbrio completo.

Os resultados estão resumidos nas Tabelas 6 e 7 a seguir:

Tabela 6: Volume dos componentes e composição inicial dos pontos experimentais, mistura inicial antes da separação das 2 fases.

	Volume adicionado (mL)			Frações molares da mistura		
Ponto	Etanol	Água	Isoctano	Fração molar de Etanol	Fração molar de Água	Fração molar de Isoctano
1	10	3	50	0,1587	0,0476	0,7937
2	10	5	50	0,1538	0,0769	0,7692
3	12	8	50	0,1714	0,1143	0,7143
4	5	5	50	0,0833	0,0833	0,8333

Tabela 7: Resultados para a composição de cada uma das fases na mistura ternária.

	FASE RICA EM ISOCTANO				FASE POBRE EM ISOCTANO			
Ponto	λ	Fração molar de Água	Fração molar de Etanol	Fração molar de Isoctano	λ	Fração molar de Água	Fração molar de Etanol	Fração molar de Isoctano
1	1,3600	0,0201	0,0741	0,9058	1,3642	0,3786	0,5881	0,0333
2	1,3619	0,0220	0,1259	0,8521	1,3661	0,2250	0,6667	0,1083
3	1,3585	0,0158	0,0407	0,9435	1,3636	0,5077	0,4778	0,0145
4	1,3606	0,0177	0,0926	0,8897	1,3648	0,3089	0,6370	0,0541

Com as linhas de amarração encontradas e com o envelope de fases já mostrado anteriormente, obtemos a o diagrama completo de equilíbrio para o sistema Água – Etanol – Isoctano, Figura 19.

Na Figura 19, os pontos em vermelho representam a composição inicial mostrada na Tabela 6. Os pontos pretos nas extremidades das linhas de amarração são os pontos ilustrados na Tabela 7. E os pontos azuis são os pontos do envelope de fases encontrados anteriormente. A representação das linhas de

amarração foi ilustrada em função da fração molar devido a escala de ampliação que seria necessária para o caso da fração mássica.

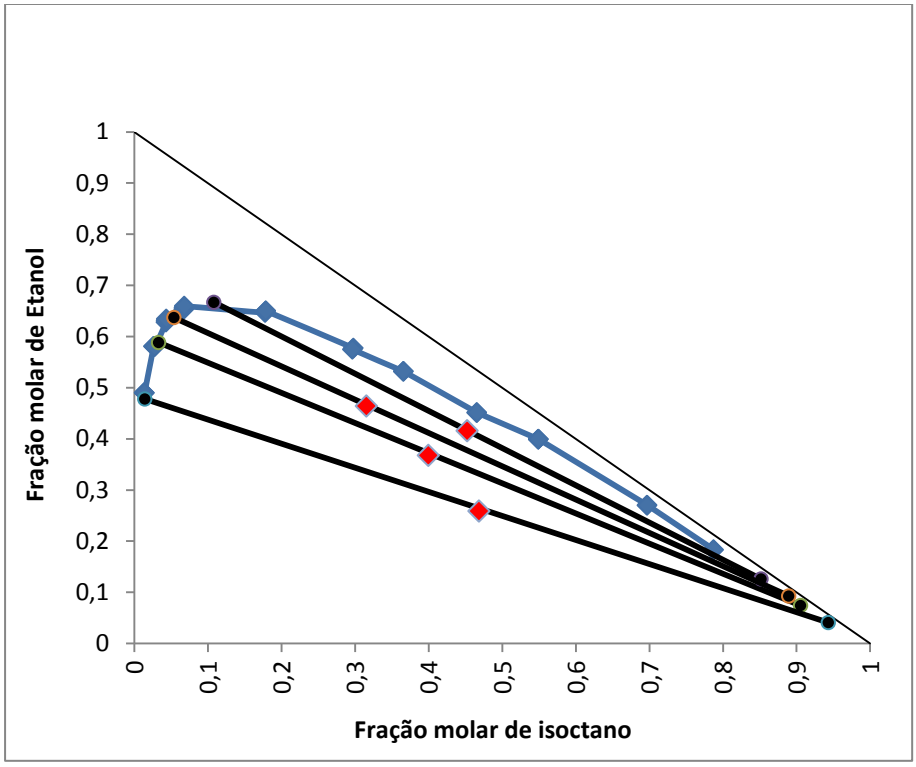

Figura 19: Diagrama de equilíbrio a 40°C para o sistema Água – Etanol – Isoctano.

Com a construção do diagrama de equilíbrio a 40˚C é possível escolher um ponto para formulação e estudo da microemulsão. O diagrama da Figura 19 pode ser comparado aos diagramas da Figura 13, nas temperaturas de 0˚C e 10˚C, já que a variação da miscibilidade nesta pequena variação de temperatura foi observada como sendo muito pequena, por isso foi utilizado o sistema a 40˚C para os estudos da microemulsão pois é muito mais simples trabalhar no laboratório com esta temperatura mais elevada, os testes foram então feitos neste diagrama construído e foram também observados equivalentes do sistema neste caso.

6.2. Observações Experimentais das Microemulsões

6.2.1. Estabilidade das Microemulsões

Da mesma forma que no Capítulo 5, verificou-se o equilíbrio do sistema ternário, porém agora com a adição de surfactantes. Com a adição apenas do surfactante mencionado, apesar de ocorrer a formação de microemulsões, o sistema não apresentava boas propriedades, uma vez que é desejável um meio uniforme translúcido. Com a adição apenas do Polioxietileno 10 Tridecil Éter a mistura apresentava duas fases. Na realidade o que ocorre é uma fase microemulsionada coexistindo com uma fase de óleo em excesso, devido ao excesso de isoctano em solução.

A sugestão é adicionar um cossurfactante, octanol, que tem um comprimento de cadeia adequado para ser usado em conjunto ao isoctano. O octanol será referido no presente trabalho como o cossurfactante e o Polioxietileno 10 Tridecil Éter como o surfactante.

Então seguindo a metodologia descrita no Item 6.3, foram feitos os experimentos de equilíbrio. Os experimentos foram realizados em duplicata com excelente reprodutibilidade dos resultados.

A Tabela 8 apresenta o envelope de fases do sistema contendo 5% (+/- 0,6%) de surfactantes totais (surfactantes + cossurfactantes).

Tabela 8: Dados do equilíbrio de fases do sistema a 40°C e 5% (+/- 0,6%) de surfactantes.

Fração mássica de Etanol	Fração mássica de Água	Fração mássica de Isoctano	Fração mássica de Surfactante	Fração mássica de Cossurfactante	Total de surfactantes
0,6515	0,1898	0,1111	0,0090	0,0386	4,8%
0,6516	0,1898	0,1111	0,0088	0,0386	4,7%

0,6398	0,1469	0,1636	0,0090	0,0407	5,0%
0,6398	0,1469	0,1636	0,0091	0,0407	5,0%
0,5203	0,0712	0,3549	0,0093	0,0443	5,4%
0,5205	0,0713	0,3550	0,0090	0,0443	5,3%
0,3361	0,0356	0,5731	0,0092	0,0459	5,5%
0,3368	0,0336	0,5742	0,0094	0,0460	5,5%
0,2098	0,0184	0,7154	0,0097	0,0468	5,6%
0,2099	0,0184	0,7157	0,0094	0,0468	5,6%
0,0800	0,0110	0,8527	0,0092	0,0471	5,6%
0,0800	0,0110	0,8527	0,0092	0,0471	5,6%

A Tabela 9 mostra os valores encontrados para o sistema contendo 9% (+/- 1%) de surfactantes totais.

Tabela 9: Dados do equilíbrio de fases do sistema a 40°C e 9% (+/- 1%) de surfactantes.

Fração mássica de Etanol	Fração mássica de Água	Fração mássica de Isoctano	Fração mássica de Surfactante	Fração mássica de Cossurfactante	Total de surfactantes
0,6006	0,2177	0,1024	0,0081	0,0712	7,9%
0,5995	0,2191	0,1022	0,0081	0,0710	7,9%
0,6011	0,1603	0,1537	0,0085	0,0764	8,5%
0,5953	0,1679	0,1523	0,0088	0,0757	8,5%
0,4863	0,0906	0,3317	0,0087	0,0827	9,1%
0,4878	0,0879	0,3327	0,0087	0,0830	9,2%
0,3161	0,0491	0,5389	0,0095	0,0865	9,6%
0,3168	0,0473	0,5402	0,0091	0,0866	9,6%
0,1986	0,0247	0,6773	0,0107	0,0887	9,9%

0,1985	0,0247	0,6769	0,0113	0,0887	10,0%

Com estes dados podem-se construir os diagramas de equilíbrio. A Figura 20, mostra os diagramas com e sem surfactantes.

Na Figura 20, o diagrama está representado como pseudo mistura ternária, fixando-se as concentrações dos surfactantes. Isto foi feito apenas para caráter de observação do diagrama e ilustração dos resultados.

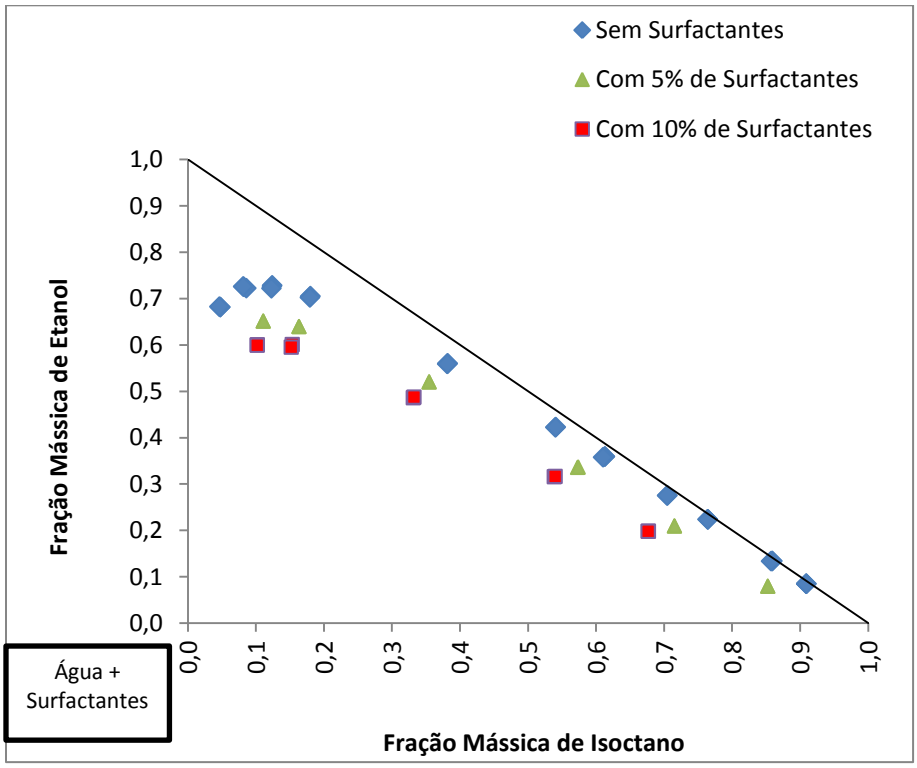

Figura 20: Diagrama de equilíbrio para o sistema sem surfactantes e para as microemulsões formadas.

Os resultados foram apresentados em termos do número de mols de água necessários para saturar a mistura, dado um número de mols fixo de etanol e de isoctano. Como dito anteriormente, a água é a causadora da formação da segunda fase líquida.

As Tabelas 10, 11 e 12 mostram a composição de cada um dos 6 pontos experimentais apresentados nas Figuras 21 e 22.

Tabela 10: Composição em termos da fração mássica dos pontos experimentais referentes aos valores sem a adição de surfactantescomo apresentados nas Figuras 21 e 22.

	Fração mássica de Etanol	Fração mássica de Água	Fração mássica de Isoctano
1	0,7271	0,1489	0,1240
	0,7304	0,1451	0,1245
2	0,7040	0,1159	0,1801
	0,7025	0,1179	0,1797
3	0,5593	0,0593	0,3814
	0,5602	0,0577	0,3821
4	0,3597	0,0270	0,6133
	0,3597	0,0270	0,6133
5	0,2242	0,0113	0,7645
	0,2242	0,0113	0,7645
6	0,0853	0,0054	0,9093
	0,0853	0,0054	0,9093

Tabela 11: Composição em termos da fração mássica dos pontos experimentais referentes aos valores com a adição de 5% (+/- 0,6%) de surfactantes como apresentados nas Figuras 21 e 22.

	W_{Etanol}	$W_{Água}$	$W_{Isoctano}$	$W_{Surfactante}$	$W_{Cossurfactante}$
1	0,6515	0,1898	0,1111	0,0090	0,0386

	0,6516	0,1898	0,1111	0,0088	0,0386
2	0,6398	0,1469	0,1636	0,0090	0,0407
	0,6398	0,1469	0,1636	0,0091	0,0407
3	0,5203	0,0712	0,3549	0,0093	0,0443
	0,5205	0,0713	0,3550	0,0090	0,0443
4	0,3361	0,0356	0,5731	0,0092	0,0459
	0,3368	0,0336	0,5742	0,0094	0,0460
5	0,2098	0,0184	0,7154	0,0097	0,0468
	0,2099	0,0184	0,7157	0,0094	0,0468
6	0,0800	0,0110	0,8527	0,0092	0,0471
	0,0800	0,0110	0,8527	0,0092	0,0471

A Figura 21, mostra a quantidade de mols de água presentes no equilíbrio para cada um dos pontos experimentais analisados e listados nas Tabelas 10, 11 e 12. Ou seja, para uma dada quantidade constante de etanol e isoctano sobre a curva do envelope de fases era anotado o novo valor para a quantidade de água que o sistema permitia no equilíbrio mantendo apenas uma fase, este incremento de água ocorria após a adição dos surfactantes.

Tabela 12: Composição em termos da fração mássica dos pontos experimentais referentes aos valores com a adição de 9% (+/- 1%) de surfactantes como apresentados nas Figuras 21 e 22.

	Fração mássica de Etanol	Fração mássica de Água	Fração mássica de Isoctano	Fração mássica de Surfactante	Fração mássica de Cossurfactante
1	0,6006	0,2177	0,1024	0,0081	0,0712
	0,5995	0,2191	0,1022	0,0081	0,0710

2	0,6011	0,1603	0,1537	0,0085	0,0764
	0,5953	0,1679	0,1523	0,0088	0,0757
3	0,4863	0,0906	0,3317	0,0087	0,0827
	0,4878	0,0879	0,3327	0,0087	0,0830
4	0,3161	0,0491	0,5389	0,0095	0,0865
	0,3168	0,0473	0,5402	0,0091	0,0866
5	0,1986	0,0247	0,6773	0,0107	0,0887
	0,1985	0,0247	0,6769	0,0113	0,0887

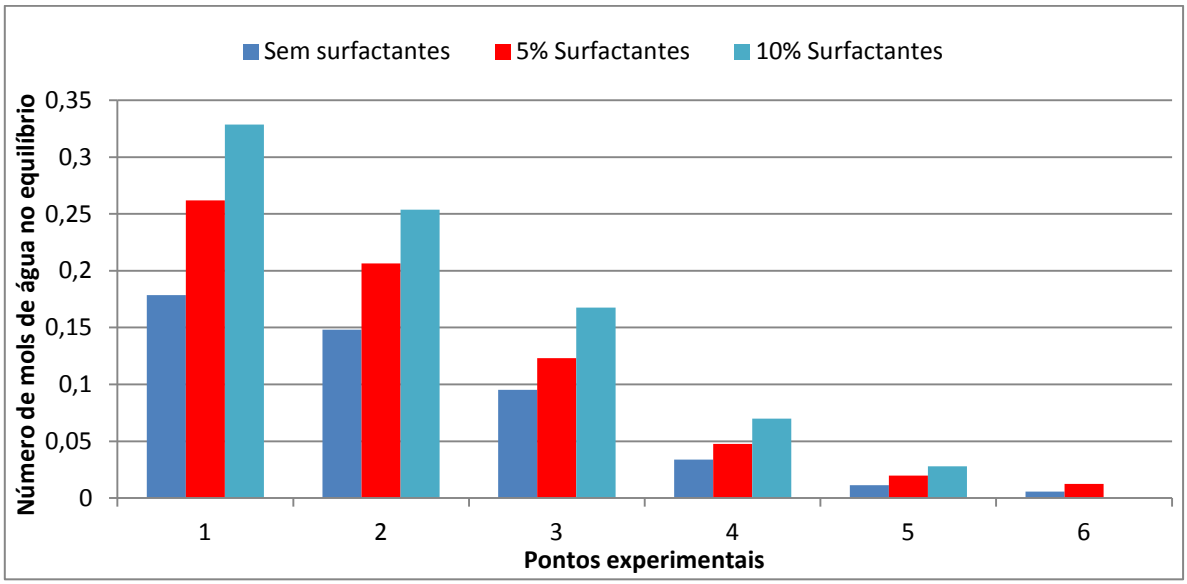

Figura 21: Número de mols de água, no equilíbrio, necessário para saturar a mistura, para um número de mols de etanol e isoctano constante.

A Figura 22 mostra o incremento, em termos percentuais, de água no equilíbrio após a adição dos surfactantes. Pode-se observar melhor por esse gráfico o efeito dos surfactantes (surfactante + cossurfactante) no incremento da quantidade de água necessária para saturar a mistura. Em alguns pontos, principalmente quando a concentração de isoctano é mais alta, existe um grande incremento na capacidade de água que a microemulsão formada pode acomodar.

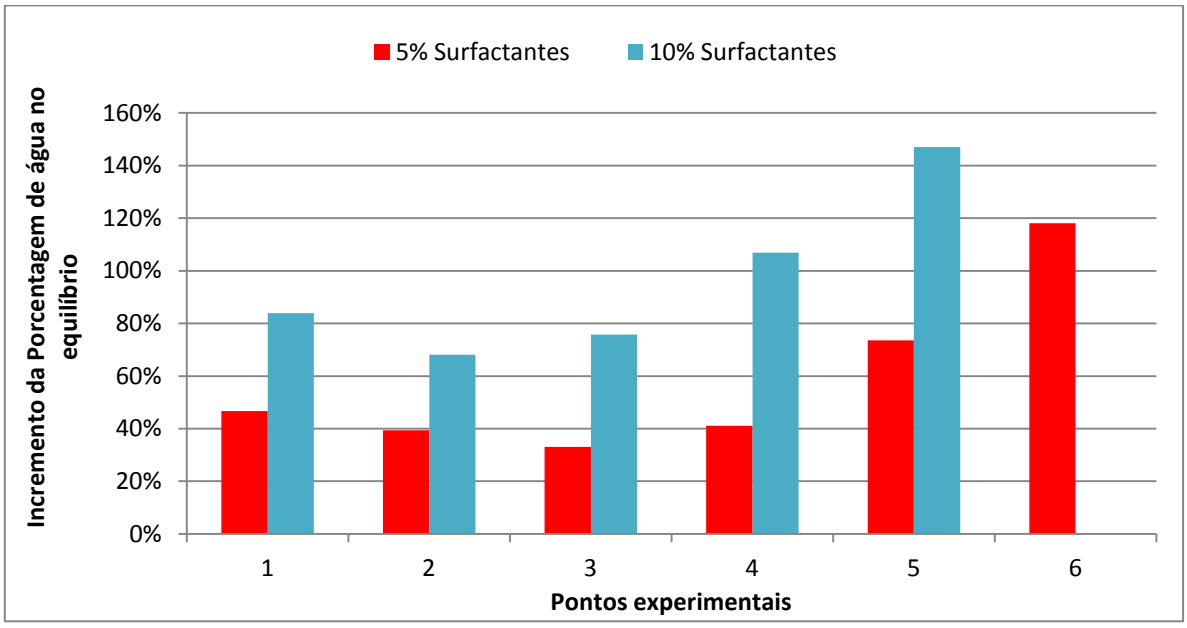

Figura 22: Incremento percentual na quantidade de água no equilíbrio (miscibilidade da água) para um mesmo ponto de concentração de etanol e isoctano.

Em alguns pontos, pode-se adicionar o dobro de água a mistura com relação a um sistema sem surfactantes e, mesmo assim o sistema aparenta apenas uma fase. Isso é de grande valia para combustíveis onde a água está presente na forma de contaminações. Desta forma, garante-se que o combustível permaneça dentro das especificações, onde não tem diferentes fases líquidas.

Outro ponto importante a ser abordado é que, no ponto experimental 6, visto na Tabela 11, não foi reportada a mistura com uma maior quantidade de surfactantes, vista na Tabela 12. Para esse caso, maior quantidade de surfactantes, embora a quantidade de água que o sistema comporta seja grande, a estrutura da microemulsão é alterada, ou seja, a emulsão é instável. A maior quantidade de água acarreta, a formação de uma fase de excesso de água o que seria indesejado para o dado problema.

6.2.2. Estabilidade com a Temperatura

Após a verificação do equilíbrio e após a adição dos surfactantes e formação da microemulsão, foram realizados testes para verificar a estabilidade da microemulsão em função da temperatura.

Desta forma, escolheu-se uma composição que inicialmente represente o que seria um combustível automotor. Assim, a fração de etanol deve ficar em torno de 20%, já que a legislação brasileira estipula entre 20 e 25% de etanol. A composição escolhida foi a do ponto 5 na Tabela 12.

A metodologia experimental para análise da estabilidade foi a seguinte. Em posse do diagrama de equilíbrio da Figura 20 é possível observar o comportamento do equilíbrio a 40°C em termos de fração mássica. Assim foi repetido o experimento para determinação de um dos pontos, onde foram adicionados a célula de equilíbrio o etanol e o isoctano em quantidades pré-estabelecidas e estes foram titulados com água até o aparecimento da segunda fase. Conforme dito, nessa etapa escolheu-se a composição do ponto 5 na Tabela 12.

A mistura deve ser instável em temperaturas menores do que 40°C. Então, prepara-se a microemulsão da mesma forma descrita anteriormente, com a adição dos surfactantes e agitação. A partir de 40˚C, a temperatura é diminuída de 5 em 5 graus até o aparecimento da segunda fase. A temperatura limite de estabilidade é então anotada. Os experimentos foram repetidos duas vezes, mas com pequenas variações de temperatura na região próxima a condição de aparecimento da segunda fase líquida. A Figura 23 a seguir ilustra o esquema representativo do experimento.

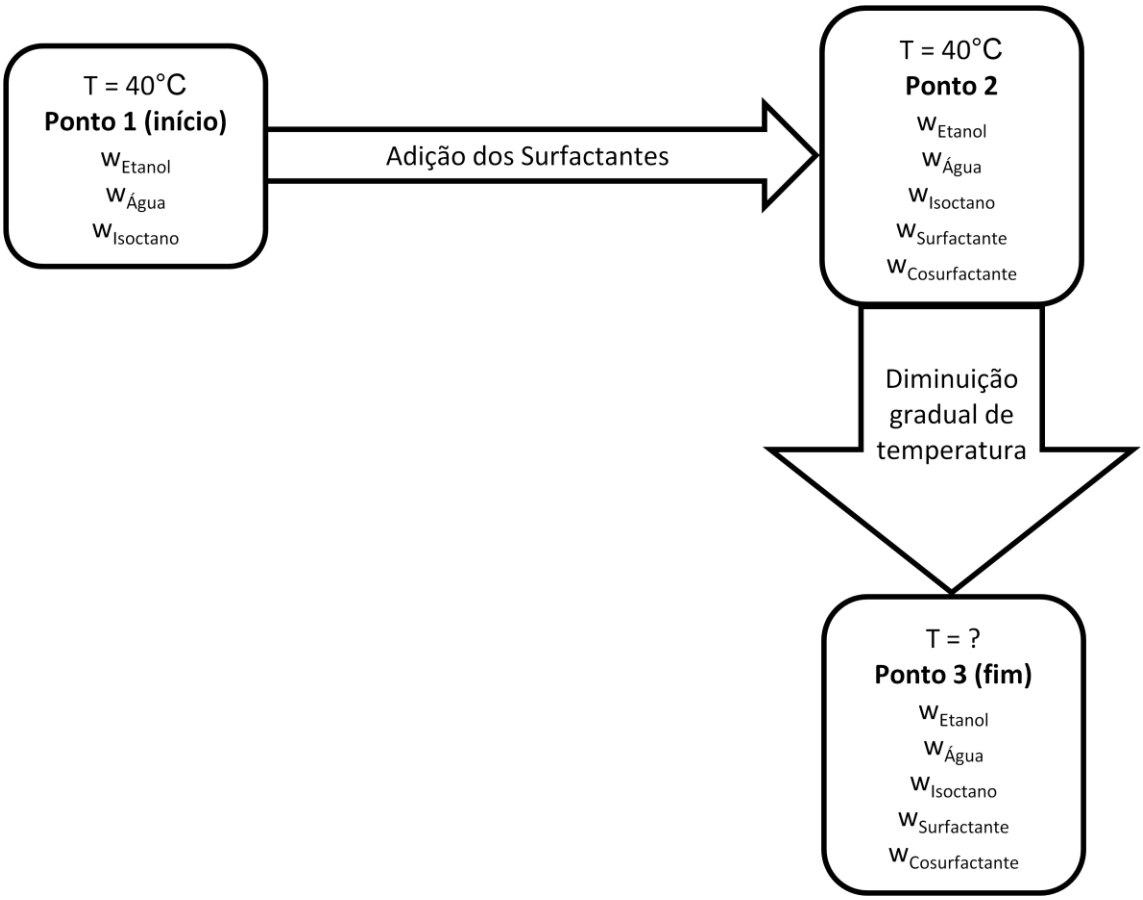

Figura 23: Esquema ilustrativo do experimento para verificação da estabilidade térmica.

Estes experimentos foram realizados para duas composições de surfactantes diferentes. Assim como no caso anterior, as composições foram de 5% (+/- 0,6%) e 9% (+/- 1%) de surfactantes.

A Tabela 13 mostra a composição dos pontos experimentais analisados.

Tabela 13: Composição dos pontos experimentais para análise da temperatura em termos da fração mássica dos componentes.

	Fração mássica de Etanol	Fração mássica de Água	Fração mássica de Isoctano	Fração mássica de Surfactante	Fração mássica de Cossurfactante
5% (+/- 0,6%) Surfactantes	0,2126	0,0055	0,7250	0,0098	0,0472
9% (+/- 1%) Surfactantes	0,2029	0,0052	0,6920	0,0094	0,0905

Para misturas contendo pequenas quantidades de água, as microemulsões formadas são estáveis até pelo menos 2°C. Porém, não foi possível investigar o comportamento do sistema em valores negativos de temperatura, pois o banho termostático usado não tem a capacidade de atingir temperaturas negativas, desta forma só foi possível diminuir a temperatura até 2°C.

A fim de investigar o efeito da temperatura, foram estudadas misturas com a concentração de água três vezes maior. Ou seja, no sistema ternário Água – Etanol – Isoctano, o sistema com esta composição está dentro do envelope de fases, apresentando duas fases.

A Tabela 14 mostra as misturas estudadas:

Tabela 14: Pontos experimentais da análise da estabilidade térmica do sistema com maior concentração de água.

	Fração mássica de Etanol	Fração mássica de Água	Fração mássica de Isoctano	Fração mássica de Surfactante	Fração mássica de Cossurfactante
5% (+/- 0,6%) Surfactantes	0,2104	0,0158	0,7174	0,0097	0,0467
9% (+/- 1%) Surfactantes	0,2010	0,0151	0,6853	0,0091	0,0896

A Figura 24 mostra a evolução da estabilidade em função da concentração de octanol utilizando as composições de surfactante mostradas na Tabela 14 e a metodologia experimental ilustrada na Figura 23.

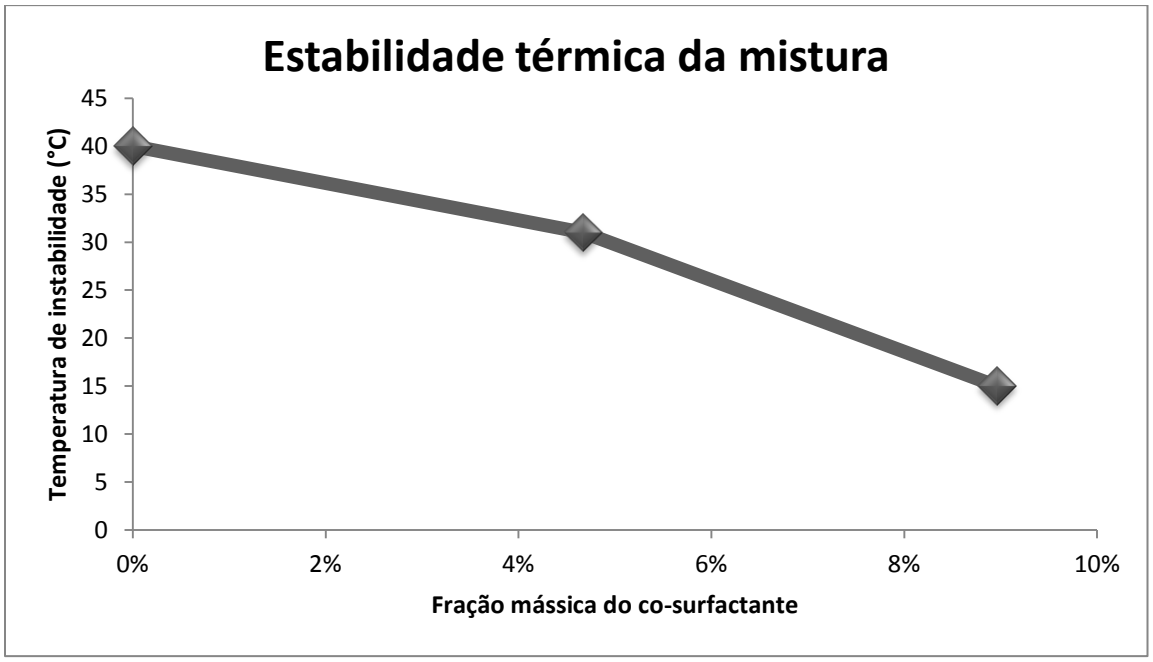

Figura 24: Estabilidade térmica das microemulsões contendo altos teores de água.

Pode-se afirmar que a estabilidade não é linear com a temperatura, uma vez que esta depende de muitos fatores, mas a curva da Figura 24 é representada praticamente linear. Observa-se claramente como a microemulsão melhora a estabilidade do sistema, mantendo estável a temperaturas consideravelmente mais baixas, mesmo em composições em que, sem a presença dos surfactantes, teriam composições dentro do envelope de fases.

6.2.3. Caracterização das microemulsões estudadas

As microemulsões formadas com as composições mostradas na Tabela 13 foram analisadas para a determinação da distribuição do tamanho de partículas.

A olho nu, as misturas se mostraram transparentes, indicativo de formação de microemulsão.

Para a caracterização da microemulsão, foi feita a análise da distribuição do tamanho de partículas, que está reportada mais detalhadamente no Apêndice B, utilizando-se as composições dos pontos A e B definidos na Tabela 16. Para os sistemas com 5% (+/- 0,6%) e 9% (+/- 1%) de surfactantes, respectivamente, obteve-se um tamanho de partículas médio de 222 nm e 278 nm. Logo, ambos se encontram na faixa de tamanhos que podem ser considerados microemulsões. Com esses valores de distribuição de tamanho de partículas, aliados a presença dos agentes de interface no sistema e das propriedades macroscópicas observadas no sistema demonstra que o mesmo de fato foi microemulsionado, de acordo com a preparação prevista no Item 5.3.

A massa específica e a viscosidade para a microemulsão com a composição do ponto A, na Tabela 16, também foram determinadas. A massa específica encontrada foi de 0,705 g/mL, ou seja, um valor característico de um óleo. A viscosidade foi determinada com a taxa de cisalhamento e, apesar da reologia não newtoniana, com a taxa de cisalhamento a variação foi de cerca de 1 cP até cerca de 1,5 cP. A gasolina comercial (misturada com etanol) possui uma

viscosidade que varia geralmente entre 0,4 e 0,8 cP. Logo, a viscosidade da microemulsão testada está um pouco acima da gasolina.

Existem várias vantagens em se ter um combustível na forma de microemulsão, o fato de a água estar microemulsionada e “aprisionada” em uma microemulsão estável reduz consideravelmente a fuligem produzida na queima realizada no motor, com a vaporização da água apenas na hora da queima no motor, a temperatura de combustão será menor e isso deve acarretar em uma menor liberação de óxidos de nitrogênio (NO_x) e Monóxido de carbono (CO).

Existem estudos também que dizem que a presença da água microemulsionada, ou seja, como gotículas distribuídas nas interfaces da microemulsão, melhora a atomização do combustível na hora da distribuição do mesmo no cilindro do motor. Microemulsões, dependendo do tipo e da composição, podem também ter uma maior tolerância a agentes que melhoram a octanagem, sendo assim utilizados agentes em conjunto para melhorar a octanagem da gasolina ou, no caso do diesel, o índice de cetanos.

Capítulo VII – Considerações Finais

7.1. Conclusões

Dos resultados experimentais é possível concluir que a utilização de uma microemulsão melhora a estabilidade de uma mistura de isoctano/água/etanol, aumentando a quantidade de água miscível na mistura.

A mistura foi escolhida como mistura modelo para representar um combustível automotor (gasolina + etanol). Para estabilizar uma certa quantidade de água, foi proposta a formulação de uma microemulsão com o surfactante não iônico Polioxietileno 10 Tridecil Éter e o octanol como cossurfactante. Desta forma, uma quantidade de água de até 140% maior do que a quantidade permitida em um sistema sem surfactantes foi possível mantendo o sistema estável na dada temperatura do estudo.

Termicamente, a mistura também apresentou excelente estabilidade, uma vez que, para a composição contendo, em porcentagem 20,1% de etanol, 1,51% de água, 68,5% de isoctano e 8,96% de surfactantes (mostrada na Tabela 14), o sistema apresentou-se estável até cerca de 2˚C (limite do equipamento utilizado). Num teste posterior, nestas mesmas composição e temperatura, a quantidade de água foi triplicada e o sistema se manteve com uma única fase.

Os resultados da caracterização da microemulsão através da distribuição do tamanho de partículas, apresentados no Apêndice B, mostraram que, de fato, a distribuição de tamanho se encontra na ordem de grandeza de 200 nm, que é característica de microemulsões.

7.2. Sugestões

Como recomendações para trabalhos futuros, seria importante realizar estudos com misturas de substâncias que melhor representem a gasolina e, assim, obter resultados de sistemas contendo água, etanol e outros

hidrocarbonetos da faixa da gasolina, como alguns aromáticos (7-9 carbonos) e parafinas (5-7 carbonos), que representam cerca de 70% em massa da composição da gasolina. Testes com a gasolina comercial microemulsionada, em termos de estabilidade e de queima em motores de combustão interna poderiam então completar o estudo da formulação ideal.

Capítulo VIII – Bibliografia

- ACOSTA, EDGAR J.; YUAN, JESSICA SH.; BHAKTA, ARTY SH., The Characteristic Curvature of Ionic Surfactants, 2008
- ACOSTA, EDGAR J., The HLD–NAC equation of state for microemulsions formulated with nonionic alcohol ethoxylate and alkylphenol ethoxylate surfactants, 2008
- CASTELLINO, VICTOR; CHENG, YU-LING; ACOSTA, EDGAR, The hydrophobicity of silicone-based oils and surfactants and their use in reactive microemulsions, 2011
- CASTILLO, R. Surfactants and Microemulsions, *2002*
- DeGENNES, P.G.; TAUPIN C., Microemulsions and the Flexibility of Oil/Water Interfaces, 1982
- DING, Z., HAO A. E WANG Z., Water-in-gasoline microemulsions stabilized by polyglycerol esters, 2007
- FORMARIZ, T.P.; URBAN, M.C.C.; SILVA JR., A.A.; GREMIÃO, M.P.D.; OLIVEIRA, A.G. Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, v.41, n.3, p.301-313, 2005.
- GILLBERG, G.; FRIBERG S., Microemulsions as Diesel Fuels, 1978
- GRIFFITH, W.L., COMPERE, A.L., Correlating Microemulsion Fuel Composition, Structure, and Combustion Properties, 1989
- HANSEN, ALAN C.; ZHANG, QIN; LYNE, PETER W.L., Ethanol – Diesel fuel blends – a review, 2004
- HANSEN, CHARLES M., 50 Years with Solubility Parameters – Past and Future, 2004

- KATRITZKY, A. R.; PACUREANU, L. M.; SLAVOV, SVETOSLAV H.; DOBCHEV, D. M.; KARELSON, M., QSPR Study of Critical Micelle Concentrations of Nonionic Surfactants, 2007
- KESLING H.S., LIOTTA, F.J. E MCFARLAND, J., Oxygenated microemulsion diesel fuels, 1993
- LOBO, L. Q.; FERREIRA, A. G. M. Termodinâmica e Propriedades Termofísicas, Volume I, Termodinâmica das Fases; Imprensa da Universidade de Coimbra, 2006.
- MAKAREVICIENE, VIOLETA; SENDZIKIENE, EGLE; JANULIS, PRUTENIS, Solubility of multi-component biodiesel fuel systems, 2004
- MITCHELL, D.J.; NINHAM B.W., J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1981
- MURTA VALLE, MARIA LETÍCIA; Produtos do Setor de Combustíveis e Lubrificantes, 2007
- NAGARAJAN, R.; RUCKENSTEIN, E., Molecular Theory of Microemulsions, 2000
- NOWAKOWSKA J., KRETSCHMER C.B., WIEBE R. – DECHEMA, 1956
- PAUL, BIDYUK K.; MOULIK, P. SATYA, Uses and Applications of Microemulsions, 2001
- PRAUSNITZ J. M.; LICHTENTHALER R. N.; AZEVEDO E. G., Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, 1999
- RESA, JOSÉ M.; GOENAGA, JOSÉ M., Liquid-Liquid Equilibrium Diagrams of Ethanol + Water + (Ethyl Acetate or 1-Pentanol) at Several Temperatures, Journal of Chemical and Engineering Data - J CHEM ENG DATA , vol. 51, no. 4, pp. 1300-1305, 2006
- SALAGER, JEAN-LOUIS; ANTÓN, RAQUEL E.; SABATINI, DAVID A.; HARWELL, JEFFREY H.; ACOSTA, EDGAR J.; TOLOSA, LAURA I., Enhancing Solubilization in Microemulsions – State of the art and current trends, 2005
- SHINODA, K., KUNIEDA, H. Encyclopedia of Emulsion Technology, Vol 1, basic theory pags 337 – 367, 1983

- SMITH, J.M.; VAN NESS, H. C., Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química. 3ª edição, 1980
- STREY, R., Microemulsion microstructure and interfacial curvature, 1994
- TADROS, T. F., Applied Surfactants, Principles and Applications, 2005
- WALAS, S., M. Phase Equilibria in Chemical Engineering, 1985
- WINSOR, P.A., Hydrotropy, solubilization, and related emulsification processes I. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 44, 376-382. ISSN 0956-5000, 1948
- WITTHAYPANYANON, A.; HARWELL, J.H.; SABATINI, D.A., Hydrophilic–lipophilic deviation (HLD) method for characterizing conventional and extended surfactants, 2008
- YAMASAKI, H.; KADOTA T., Recent advances in the combustion of water fuel emulsion, 2002

APÊNDICE A – VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA EXPERMENTAL ATRAVÉS DO ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES DO SISTEMA ÁGUA/ETANOL/ACETATO DE ETILA

A.1. Introdução

O sistema Água – Etanol – Acetato de etila foi o escolhido para a validação da metodologia experimental, pois é um sistema bem descrito na literatura, com inúmeras publicações de diferentes autores, além de ser um sistema de fácil manipulação e com uma segurança ao manuseio bastante alta.

A Tabela 15 abaixo apresenta as principais propriedades relevantes ao estudo do equilíbrio dos 3 componentes do sistema.

Tabela 15: Propriedades físico-químicas do etanol anidro, da água e do acetato de etila.

	Peso Molecular (g/gmol)	Massa Específica (g/cm^3)	Volume Molar (cm^3/mol)	Índice de Refração
Etanol Anidro	46	0,81	56,79	1,3630
Água	18	1,00	18,00	1,3325
Acetato de Etila	88	0,902	97,56	1,3720

Conforme o Item 5.7, a metodologia experimental seguirá os seguintes passos:

- Determinação do sistema de trabalho
- Determinação do equilíbrio de fases do sistema
- Construção das curvas padrão para determinação das linhas de amarração
- Determinação das linhas de amarração

- Verificação do efeito da temperatura

A mesma metodologia poderá ser usada tanto para o estudo de sistemas binários como ternários, com apenas a diferenciação na ordem de adição dos elementos no momento da determinação do equilíbrio termodinâmico, conforme:

A.1.1. Equilíbrio binário (Etanol – Acetato de etila)

Preparar uma solução com etanol anidro e adicionar acetato, previamente colocado em uma bureta, lentamente até formação das duas fases. Anotar o volume de acetato.

A.1.2. Equilíbrio ternário (Água – Etanol - Acetato de etila)

Preparar uma solução com etanol e água e adicionar acetato, previamente colocado em uma bureta, lentamente até formação das duas fases. Anotar o volume de acetato adicionado.

A.2. Resultados experimentais do método proposto

A.2.1. Estudo do equilíbrio de fases

Utilizando a metodologia expressa no Item A.1, foi possível construir o diagrama de fases ternário para o sistema Água – Etanol – Acetato de etila.

Os experimentos foram realizados na temperatura de 20°C e foram comparados a valores na literatura que estão na temperatura de 25°C. Desta forma pode-se observar se o comportamento do sistema se mantém com esta pequena variação de temperatura.

A Figura 25 apresenta o diagrama de equilíbrio para ambos os casos na forma do diagrama do triângulo equilátero. Onde os quadrados representam os

pontos da literatura e os pequenos triângulos representam os valores experimentais encontrados utilizando a metodologia proposta.

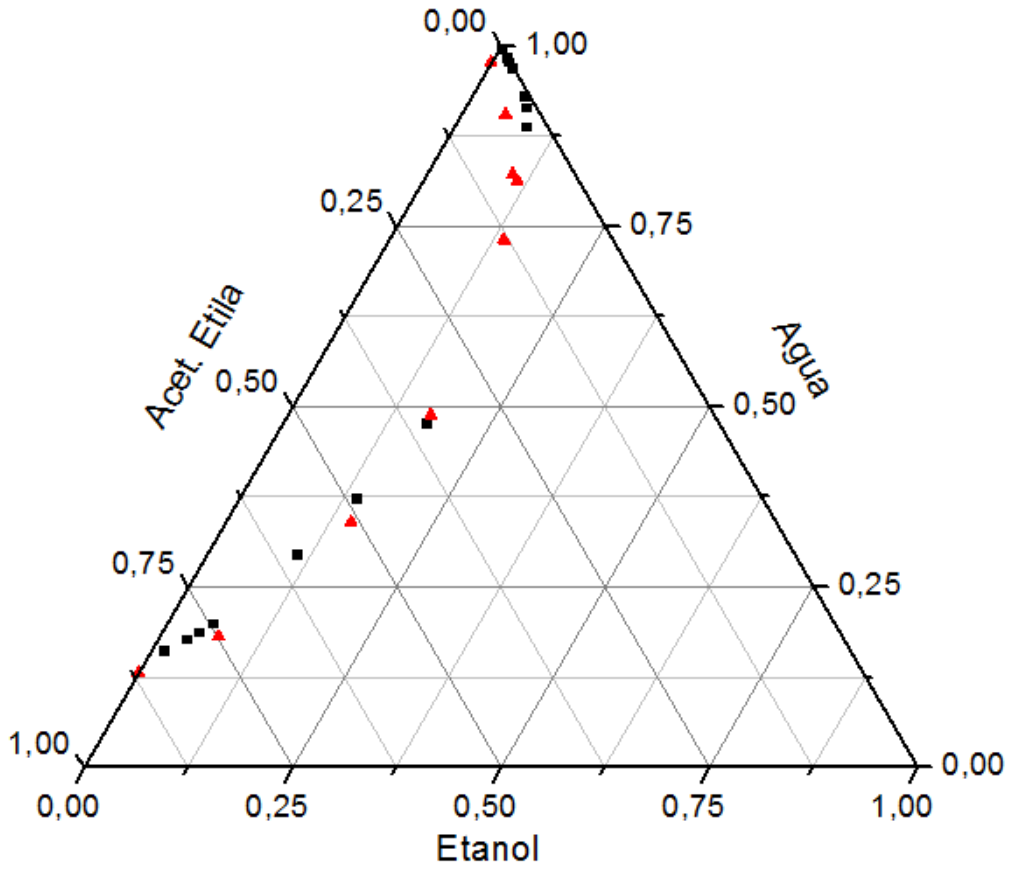

Figura 25: Diagrama ternário do sistema Etanol/Água/Ac. de etila. Legenda: ▪ são os dados da literatura a 25◦C e ∆ são os resultados experimentais entre 17 e 21◦C.

Pela legenda da Figura 25, pode-se notar que o controle de temperatura não foi perfeito, pois esta variou entre 17 e 21ºC. Porém como este experimento era para validação do método, isto nada interfere nos resultados, pois são apenas variações muito pequenas, até desprezíveis, na solubilidade do sistema. Pode-se notar que os dados experimentais, representados pelos triângulos, se aproximam muito dos valores da literatura que são representados pelos quadrados na Figura 25.

Pode-se notar que a solubilidade varia muito pouco com uma variação de apenas 5 graus no sistema, mas principalmente, é possível afirmar que de fato o método da titulação proposto no Capítulo 5 pode ser utilizado experimentalmente para determinação do equilíbrio de fases em sistemas de fase líquida como era esperado.

A.2.2. Determinação das linhas de amarração

Então, conforme o método proposto no Item 5.5 foram realizados experimentos para determinação das linhas de amarração do sistema.

Durante os experimentos realizados no Item A.3.1 para a verificação do equilíbrio foram feitas medições de índice de refração, a cada ponto experimental medido mediu-se também o índice de refração do sistema. Assim foram construídas as curvas de calibração. Seguem as Figuras 26 e 27, onde estão representadas estas curvas para 2 dos componentes, a água e o acetato de etila, conforme foi explicado anteriormente, pode-se escolher qualquer um dos componentes para representar na curva, uma vez que esta é construída sobre a curva de equilíbrio termodinâmico, sendo assim para cada coordenada de x_A possui seu x_B e x_C equivalente, logo posso escolher qualquer componente e representar apenas 1 curva de calibração. Abaixo seguem 2 curvas apenas para efeito de demonstração da validade do método.

Em posse de uma destas curvas, pode-se determinar a composição de uma das fases apenas medindo o índice de refração e olhando na curva de calibração a composição. Na realidade, utilizam-se duas curvas, pois a curva, para um dos componentes, utilizada pode ser dividida em duas, com as composições do componente sendo divididas em “antes” e “depois” do ponto crítico, desta forma obtém-se valores ainda mais corretos de composição.

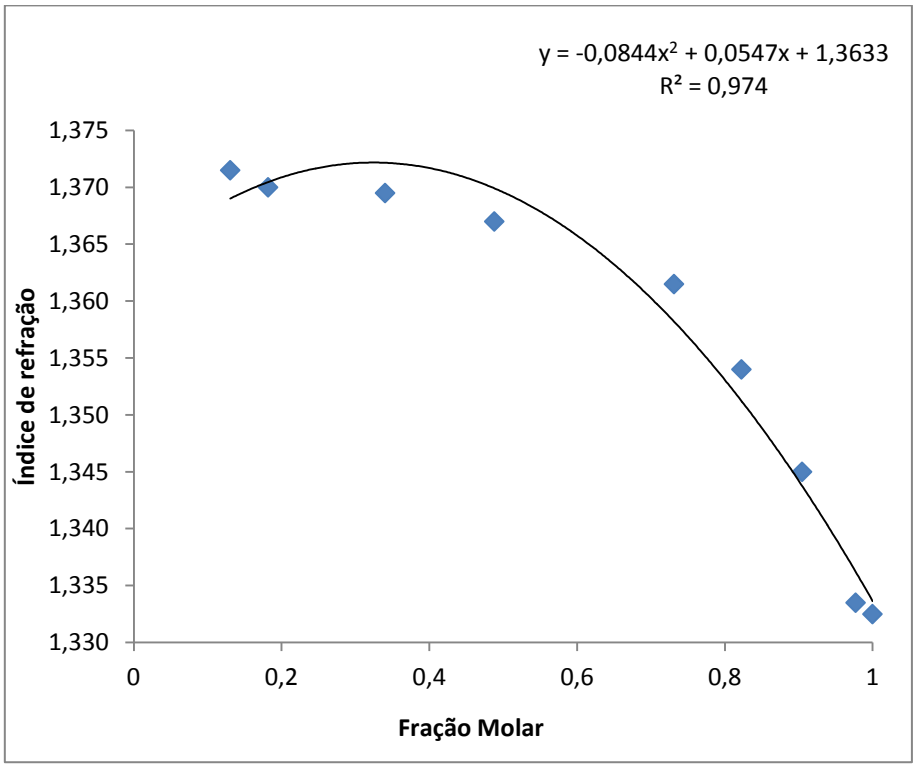

Figura 26: Gráficos de composição Vs. Índice de refração para água em um sistema ternário composto por Etanol/Água/Acetato de etila.

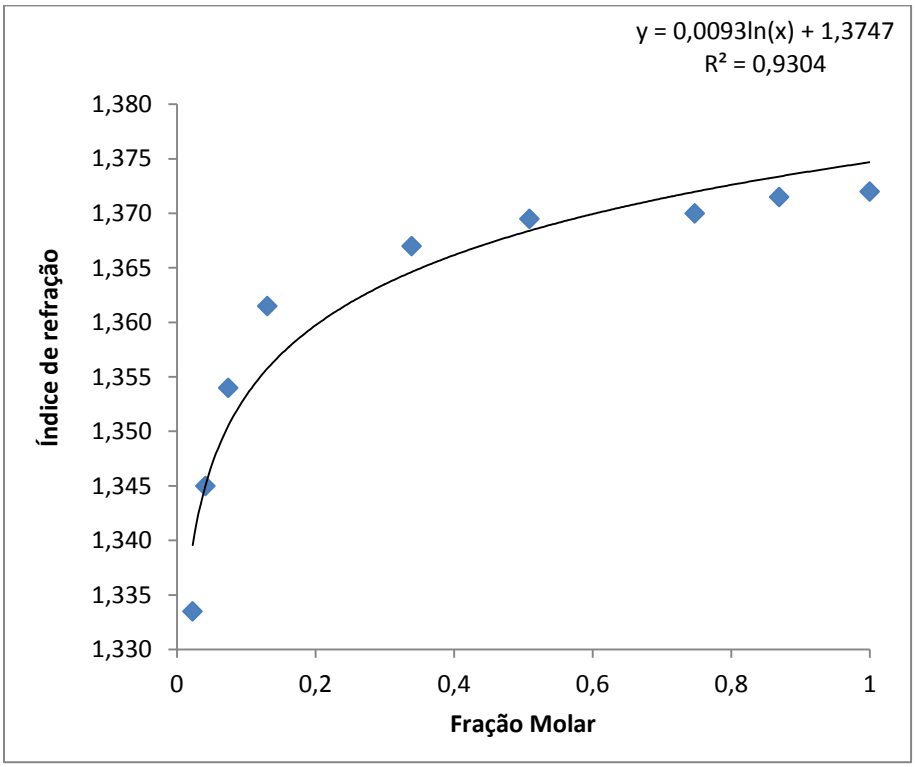

Figura 27: Gráficos de composição Vs. Índice de refração para Acetato de etila em um sistema ternário composto por Etanol/Água/Acetato de etila.

Primeiramente, vale ressaltar que estes modelos no gráfico foram escolhidos simplesmente por causa do coeficiente de correlação (R^2), sem maiores escolhas teóricas.

Vale repetir que foram colocados gráficos para diferentes componentes apenas para ilustrar o bom comportamento das medidas, pois o método baseia a curva de calibração na condição de equilíbrio termodinâmico, nesta condição o sistema termodinâmico tem apenas 1 grau de liberdade, logo apenas uma das curvas já é suficiente para determinar a composição em função do índice de refração, pois para uma dada composição de acetato, por exemplo, teremos apenas 1 valor para composição de água e 1 valor para composição de etanol, logo, 1 curva apenas de composição Vs. Índice de refração será útil a determinação da composição do sistema.

A.3. Conclusões sobre o método proposto

Observando as Figuras 26 e 27, pode-se ver claramente que para um sistema etanol – água – acetato de etila, apenas fazendo a medida do índice de refração de uma das fases pode-se encontrar o valor da composição de água e acetato de etila, por exemplo.

Logo, o presente método estudado de fato apresenta resultados significativos, principalmente em concentrações mais altas das substâncias nas misturas. Como no caso a ser estudado, que é o foco do método, do equilíbrio entre hidrocarbonetos, água e etanol os valores das composições de pelo menos 2 componentes sempre será maior que 20% (pois o teor de água em combustíveis é muito baixo), pode-se garantir que o método é de fato eficaz para tal estudo. Restando apenas um melhor controle para os novos testes. Uma vez que nos testes de validação apenas o controle de temperatura não foi bem feito, apesar de a variação ser em uma pequena faixa (entre 17 e 21 °C)*.

Feitos tais experimentos seguiu-se para os experimentos com o sistema Água – Etanol – Isoctano, uma vez que ficou comprovado que a metodologia experimental proposta é válida.

*Observação: Os problemas do controle de temperatura se deram devido a um atraso na entrega de materiais pelo fabricante da célula de equilíbrio. Assim os experimentos de validação foram feitos com um controle de temperatura menos eficiente. Por isso as medidas variaram dentro dessa faixa de 4 graus, entre 17 e 21 °C.

APÊNDICE B – DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS NOS SISTEMAS MICROEMULSIONADOS

O sistema microemulsionado formado no Item 6.3 e analisado nos itens posteriores do Capítulo 9 foi analisado no Lumisizer, equipamento utilizado na desestabilização de emulsões através da agitação num campo centrífugo. Esse equipamento também determina a distribuição do tamanho de partículas.

Neste equipamento o sistema é adicionado a um tubo de ensaio e este encaixado no aparelho que gira aplicando um campo centrífugo que desestabiliza as emulsões formadas. Como foi explicado anteriormente, microemulsões são estáveis termodinamicamente e desta forma não serão desestabilizadas mantendo sua transmissão de luz nos mesmos patamares durante todo o experimento, isso pode ser verificado nas Figuras 28 e B.6, porém o interesse nas microemulsões analisadas é a determinação da distribuição do tamanho das partículas que pode ser usado como caracterização do sistema.

Outro ponto importante é analisar o tubo de ensaio como um todo, uma vez que o campo centrífugo faz com que as partículas mais pesadas e as maiores micelas se afastem do centro devido a maior massa, assim a distribuição de partículas é encontrada pela utilização do software anexo ao equipamento.

Foram feitas diversas análises nas várias microemulsões formadas e abaixo serão retratadas as análises feitas nos pontos experimentais retratados na Tabela 16, com concentração de surfactantes de 5% (+/- 0,6%) e 9% (+/- 1%), respectivamente chamados de Ponto A e Ponto B, estes são os mesmos pontos retratados na Tabela 13.

Tabela 16: Pontos experimentais da análise de caracterização da microemulsão pela determinação do tamanho de partícula.

		Fração mássica de Etanol	Fração mássica de Água	Fração mássica de Isoctano	Fração mássica de Surfactante	Fração mássica de Cossurfactante
Ponto A	5% (+/- 0,6%) Surfactantes	0,2126	0,0055	0,7250	0,0098	0,0472
Ponto B	9% (+/- 1%) Surfactantes	0,2029	0,0052	0,6920	0,0094	0,0905

B.1. Resultados para os experimentos realizados no Ponto A

A Figura 28 representa a transmissão de luz no sistema em função da posição no tubo de ensaio usado no equipamento.

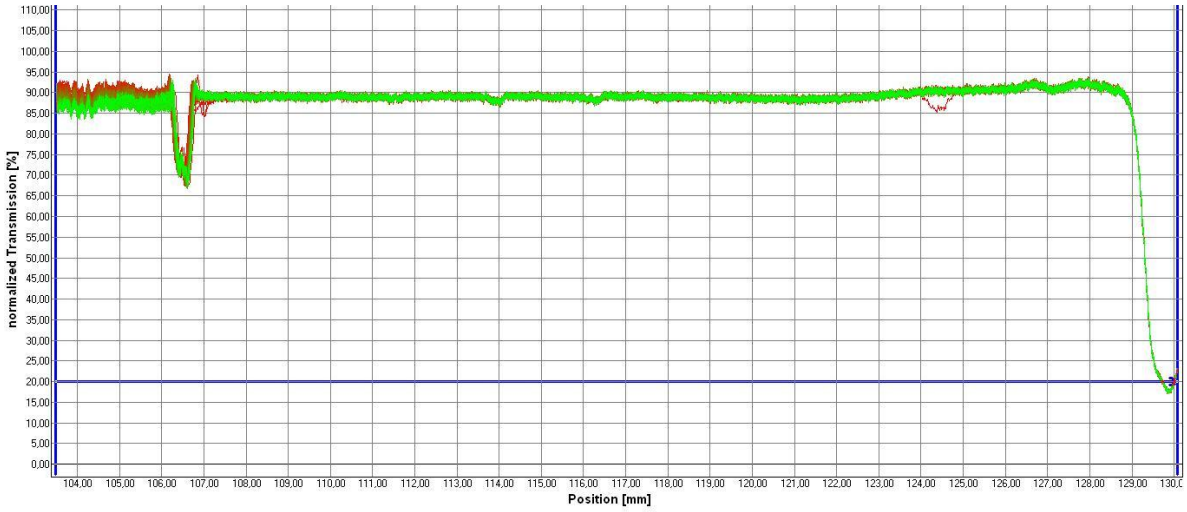

Figura 28: Transmissão de luz no sistema em função da posição no tubo para o ponto A.

Após o tratamento dos dados no software anexo AP equipamento, pode ser encontrada a distribuição de partículas, conforme demonstrado nas Figuras 29 e 30. Nessas Figuras está apresentada a própria janela gerada no software e como ela é disposta ao operador.

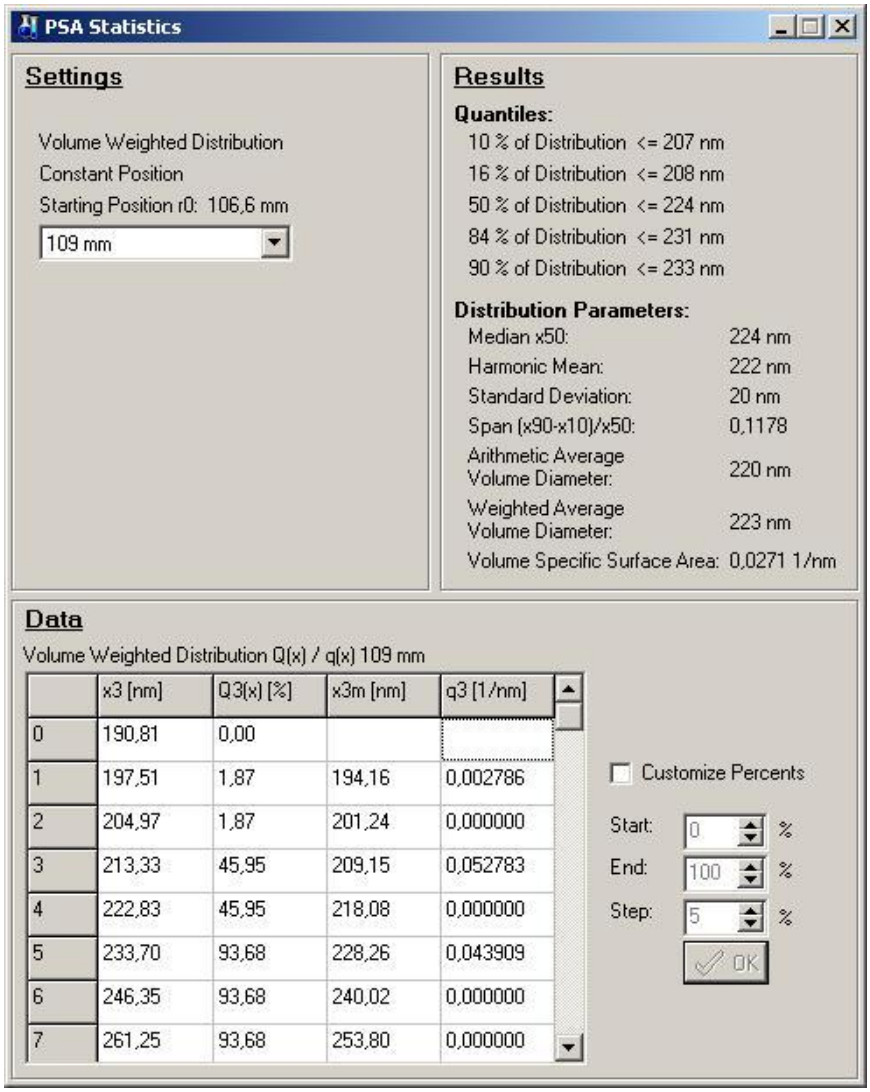

Figura 29: Distribuição do tamanho de partículas no início do tubo.

Pela Figura 29, pode-se observar que no início do tubo a distribuição média do tamanho de partículas é de 222 nm. Que conforme mostrado no presente trabalho está na faixa de tamanho das microemulsões.

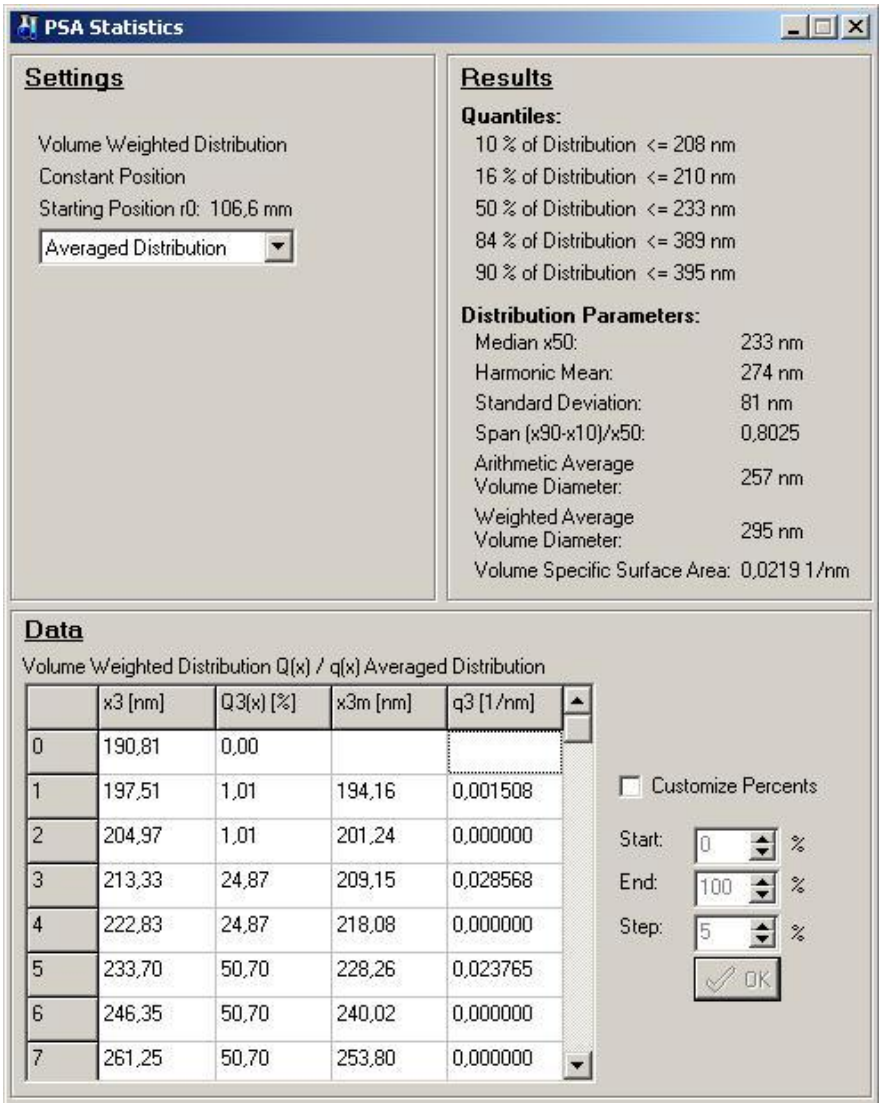

Figura 30: Distribuição média (em todo tubo) do tamanho de partículas.

Já na Figura 30, pode-se observar que a distribuição média do tamanho de partículas em todo tubo, ou seja, em todo sistema, é de 274 nm. Que conforme mostrado no presente trabalho está na faixa de tamanho das microemulsões e principalmente, que o caráter de gráfico apresentado mostra que o sistema não é uma emulsão, pois não desestabiliza em campos centrífugos e possui um tamanho muito inferior ao das emulsões.

O software disponibiliza também imagens mostrando as distribuições estatísticas dos pontos experimentais analisados. Serão apresentados 2 gráficos apenas a fim de ilustrar as possibilidades no equipamento utilizado.

B.2. Resultados para os experimentos realizados no Ponto B

Da mesma forma que foram realizados experimentos para a concentração de 5% (+/- 0,6%) de surfactantes (Ponto A), os mesmos experimentos foram realizados para o Ponto B.

A Figura 31 representa a transmissão de luz em função do tubo de ensaio.

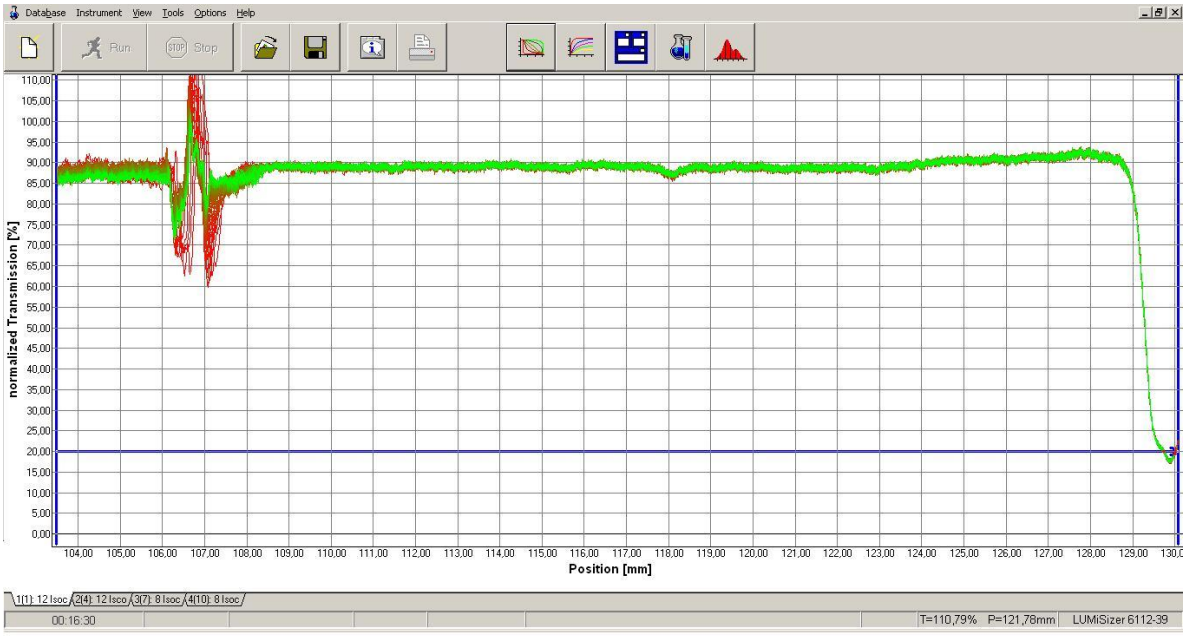

Figura 31: Transmissão de luz em função da posição no tubo de ensaio para o Ponto B.

A Figura 32 mostra os resultados da distribuição media de partículas no tubo.

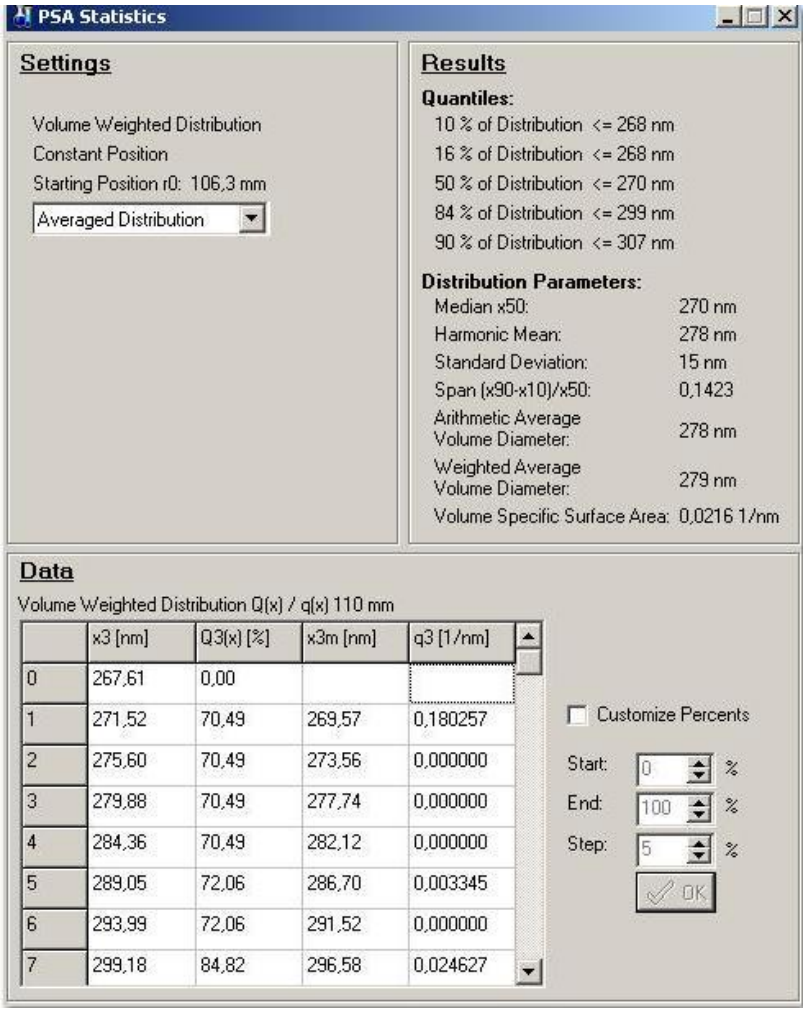

Figura 32: Dstribuição média das partículas.

Como pode ser visto o tamanho médio das partículas é de 278 nm, da mesma forma que no caso anterior, esse tamanho é menor no início e maior no fim do tubo, como explicado anteriormente.

Como no Item B.1, pode-se afirmar que o sistema encontra-se na faixa de tamanhos das microemulsões.