



ACADEMIA ROMÂNĂ
ȘCOALA DE STUDII AVANSATE A ACADEMIEI ROMÂNE
DEPARTAMENTUL DE ȘTIINȚE EXACTE

INSTITUTUL DE CHIMIE – FIZICĂ „ILIE MURGULESCU”

REZUMAT TEZĂ de DOCTORAT

**MICROEMULSII PE BAZĂ DE MOTORINĂ ȘI MOTORINĂ-ULEI
VEGETAL DREPT COMBUSTIBILI ALTERNATIVI PENTRU
MOTOARELE CU ARDERE INTERNĂ**

COORDONATOR ȘTIINȚIFIC,

Dr. Dan-Florin ANGHEL

DOCTORAND,

URICANU (MIHĂILESCU)

Florentina-Cristina

București

2019

CUPRINS

Notă: În acest CUPRINS, numerotarea paginilor este cea din teză.

Listă de abrevieri	8
---------------------------	---

Partea I

Considerații teoretice

1. Introducere	10
1.1. Energie din combustibili fosili	11
1.2. Combustibili alternativi	14
1.3. Microemulsii	15
1.4. Microemulsii combustibile pe bază de motorină sau motorină-uleiuri vegetale	17
1.5. Aplicațiile microemulsiilor	17
1.6. Scopul și obiectivele tezei	21
2. Materiale și metode	22
2.1. Materiale	22
2.2. Metode de preparare a microemulsiilor	25
2.3. Tranziții de fază în sistemele ulei/apă/amfifil	26
2.4. Metode de caracterizare a microemulsiilor	27
2.4.1. Tensiune interfacială	27
2.4.2. Parametrii de solubilizare ai uleiului și ai apei	27
2.4.3. Dimensiunea picăturilor fazei dispersate	28
2.4.4. Viscosimetrie	28
2.4.5. Punct de tulburare (PT) și punct de curgere (PC)	29
2.4.6. Căldură de combustie	29

Partea a II-a

Contribuții originale

3. Combustibili alternativi: Microemulsii pe bază de motorină și ulei de rapiță (UDR) cu AOT și Brij 30	30
3.1. Scurtă prezentare a subiectului	30
3.2. Scopul studiului	31
3.3. Rezultate și discuții	32
3.3.1. Studii de echilibre de fază în microemulsii	32
3.3.1.1. Efectul surfactantului	32

3.3.1.2. Efectul electrolitului și al uleiului	34
3.3.2. Comportarea de fază a sistemelor bazate pe motorină și/sau motorină - ulei de rapiță	36
3.3.2.1. Tranziția de fază în sistemele pseudo-ternare ulei/apă/amfifil (UASC)	36
3.3.2.1.1. Efectul amfifilului	36
3.3.2.1.2. Efectul electrolitului	38
3.3.2.2. Tensiunea interfacială (γ_{ua})	40
3.3.2.3. Dimensiunea picăturilor fazei dispersate	41
3.3.2.4. Tranziții de fază și parametri de solubilizare	42
3.4. Concluzii parțiale	44
4. Microemulsii combustibile din produse regenerabile: diagrame de fază, tensiuni interfaciale, parametri de solubilizare și investigații structurale	46
4.1. Scurt istoric	46
4.2. Scopul studiului	48
4.3. Rezultate și discuții	49
4.3.1. Comportarea surfactantului la interfața apă/ulei	49
4.3.2. Diagrame de fază ternare	50
4.3.2.1. Microemulsii cu SA9C	50
4.3.2.2. Microemulsii monofazice cu surfactanți neionici	50
4.3.2.3. Efectul amestecurilor de surfactanți	52
4.3.2.4. Rolul cosurfactantului	54
4.3.2.5. Influența uleiului	54
4.3.2.6. Efectul electrolitului	55
4.3.3. Comportarea sistemelor UASC	56
4.3.3.1. Tranziții de fază	56
4.3.3.2. Tensiunea interfacială ulei/apă	58
4.3.3.3. Parametrii de solubilizare ai uleiului și ai apei	60
4.3.3.4. Caracteristicile microemulsiilor optime	61
4.4. Concluzii parțiale	63
5. Caracterizarea microemulsiilor combustibile: structură, stabilitate, viscozitate, punct de tulburare și de curgere, căldură de combustie	65

5.1. Introducere în subiect	65
5.2. Scopul studiului	67
5.3. Rezultate și discuții	67
5.3.1. Aria monofazică a microemulsiilor combustibile din diagramele pseudo-ternare	67
5.3.2. Structura și stabilitatea MEC în timp	68
5.3.2.1. Relația compoziție-structură în microemulsiile a/u	68
5.3.2.2. Stabilitatea în timp a microemulsiilor combustibile	72
5.3.3. Comportarea reologică a microemulsiilor combustibile	75
5.3.3.1. Efectul temperaturii asupra viscozității dinamice	75
5.3.3.2. Efectul compoziției asupra viscozității microemulsiilor	77
5.3.4. Efectul temperaturii asupra microemulsiilor combustibile	79
5.3.4.1. Influența temperaturii asupra stabilității microemulsiilor	79
5.3.4.2. Efectul structurii microemulsiei asupra comportării reologice	81
5.3.5. Punctul de tulburare (PT) și punctul de curgere (PC)	84
5.3.6. Puterea calorică	85
5.4. Concluzii parțiale	86
6. Concluzii finale	88
7. Contribuții originale	91
8. Perspective de viitor	92
9. Diseminarea rezultatelor	93
10. Bibliografie	99

Cuvinte cheie: microemulsie, combustibil alternativ, energie din combustibili fosili, microemulsie combustibilă, amfifil*), surfactant anionic, surfactant extins, surfactant neionic, cosurfactant, tranziție de fază, tensiune interfacială, parametru de solubilizare, echilibru de fază, ulei de rapiță, diagramă ternară și pseudoternară

Notă: Amfifil*) – Orice compus organic format din părți hidrofile și hidrofobe (<https://www.dictionary.com/browse/amphiphile>).

1. Introducere

Una din problemele cele mai dificile cu care se confruntă omenirea în prezent pare să fie aceea a energiei. Cea mai mare parte a energiei provine din resurse naturale, cum sunt gazele naturale, țițeiul, cărbunele etc. Țițeiul brut este cea mai importantă sursă de energie de care dispunem astăzi, din el obținându-se: benzină, motorină, kerosen, petrol lampant și alte produse utilizate pentru locomoție și încălzire [1]. Cererea crescândă de combustibil și exploatarea irațională a zăcămintelor au condus la epuizarea rezervelor de țiței, generând goluri în aprovizionare și prețuri fluctuante pe piață [2].

Datorită epuizării resurselor de țiței și a noxelor din gazele de eșapament ale motoarelor cu adere internă și în special ale motorului diesel, interesul pentru combustibilii alternativi este astăzi tot mai mare. Epuizarea zăcămintelor și degradarea mediului ambiant reprezintă realități care pun o presiune puternică asupra companiilor și guvernelor pentru a îmbunătăți situația. Din această perspectivă, trecerea de la combustibilii fosili la cei alternativi este o mare provocare a epocii noastre, iar realizarea ei se poate face numai cu o temeinică cercetare științifică la care să participe cercetătorii din toate domeniile implicate.

Printre combustibilii alternativi, uleiurile vegetale sunt o opțiune bună deoarece sunt regenerabile și au proprietăți similare cu cele ale motorinei. Uleiurile vegetale cum sunt cele de floarea-soarelui, din semințe de rapiță, de bumbac etc. conțin trigliceride (circa 98%), cantități mici de mono- și digliceride și acizi grași liberi. Ele au o cantitate mare de oxigen, dar sunt lipsite de sulf și hidrocarburi aromatice, ceea ce reprezintă principalele avantaje față de combustibilii fosili. Alte avantaje sunt regenerabilitatea, biodegradabilitatea și faptul că gazele de eșapament au puține noxe [3]. Dintre uleiurile vegetale, uleiul de rapiță este important deoarece poate fi transformat în biodiesel [4], amestecat cu motorină [5] sau injectat ca atare în motor [6].

Cu toate acestea, volatilitatea mică și viscozitatea mare a uleiurilor vegetale sunt dezavantaje care le limitează utilizarea ca înlocuitori ai motorinei. Viscozitatea uleiurilor vegetale poate fi redusă prin: transesterificare (alcoolizarea cu alcooli cu catenă scurtă), piroliză (cracare termică), diluare cu combustibili lichizi mai puțin viscoși (motorină sau etanol) și emulsionare (microemulsionare) cu surfactanți [7]. Dintre metodele enumerate, cea mai avantajoasă este microemulsionarea pentru că:

- Înlocuiește parțial sau total motorina cu uleiuri vegetale [8],
- Introduce apă în combustibil [9],
- Îmbunătățește atomizarea combustibilului și arderea [9],
- Reduce emisiile de NO_x , de particule în suspensie și de funingine din gazele de eșapament [9].

Microemulsiile sunt sisteme omogene macroscopic formate din ulei, apă și surfactant, care la nivel microscopic constau din domenii individuale de ulei și apă separate printr-un monostrat de surfactant [10]. Microemulsiile se formează spontan, prin simplă agitare și sunt foarte stabile. Pe lângă stabilitate termodinamică, ele au o serie de proprietăți unice, cum sunt tensiunea interfacială extrem de mică ($\gamma_{ua} < 0,1 \text{ mN/m}$), capacitate mare de solubilizare a uleiului și a apei și dimensiuni nanometrice ale fazei dispersate ($< 100 \text{ nm}$). Dimensiunea și distribuția picăturilor poate prezice stabilitatea unor astfel de sisteme. Aceasta depinde de cantitatea și de tipurile de surfactanți utilizați, de natura stratului interfacial format și de solubilitățile reciproce ale celor două faze ulei și apă [11].

Datorită structurii complexe a trigliceridelor [12], microemulsiile combustibile cu uleiuri vegetale se obțin mai greu decât cele pe bază de produse petroliere. Faptul se datorează solubilizării slabe a trigliceridelor de către surfactanții convenționali, care nu sunt capabili să dezvolte o tensiune interfacială scăzută fără adăugarea de co-uleiuri, cosurfactanți, surfactanți extinși sau agenți de legătură [13].

Scopul acestui studiu făcut în cadrul tezei de doctorat este acela de a obține microemulsii a/u cu motorină și amestec motorină-ulei de rapiță ca fază uleioasă, utilizând surfactanți neionici, anionici și un cosurfactant. Pentru stabilirea capacității de solubilizare a apei în microemulsiile preparate s-au utilizat diagramele de fază. Pentru un sistem ternar ulei/apă/surfactant (UAS) sau pseudo-ternar ulei/apă/amfifil (UASC), diagrama de fază este o prismă verticală cu triunghiul Gibbs drept bază și temperatura ca ordonată [14].

Solubilitatea reciprocă a acestor compuși a fost estimată prin intermediul zonei monofazice pe diagramele pseudo-ternare și prin comportarea de fază a sistemelor ulei/apă/surfactant-cosurfactant (UASC) în aria multifazică. Pentru a lămurii co-solubilizarea uleiului și apei în microemulsie, s-a investigat comportarea fazelor în funcție de concentrația surfactantului și a electrolitului. Rezultatele tranzițiilor de fază au fost corelate cu cele de tensiune interfacială ulei/apă (γ_{ua}), de dimensiune a picăturilor fazei dispersate și de solubilizare a apei și a uleiului în microemulsie.

Obiectivul principal al tezei de doctorat și anume obținerea de „Microemulsii pe bază de motorină și motorină-ulei vegetal drept combustibili alternativi pentru motoarele cu ardere internă” a fost realizat prin intermediul următoarelor obiective specifice:

- Obținerea de microemulsii cu motorină și amestec motorină-ulei de rapiță ca fază uleioasă;
- Utilizarea în acest scop a amestecului de surfactanți convenționali și cosurfactant (AOT, Brij 30 și *i*-butanol);
- Folosirea de surfactanți extinși biodegradabili (Synperonic A9C);
- Lărgirea gamei de surfactanți neionici (Brij 30, Igepal 520, Tween 65 și Tween 85);
- Utilizarea de electroliți anorganici (NaCl) și organici (CH₃COONa);
- Determinarea zonei monofazice și a celor polifazice în diagramele pseudo-ternare;
- Estimarea co-solubilizării uleiului și a apei în microemulsie, în funcție de natura și concentrația surfactantului precum și a electrolitului;
- Corelarea tensiunii interfaciale ulei/apă (γ_{ua}) cu dimensiunea particulelor fazei dispersate și cu solubilizarea uleiului și a apei în microemulsie;
- Investigarea caracteristicilor relevante ale combustibililor de tip microemulsii pe bază de motorină și ulei de rapiță.

Prezenta teza de doctorat este constituită din **două părți** și însumează zece capitole.

Prima parte cuprinde două capitole. În **capitolul 1** sunt prezentate considerații teoretice cu privire la necesitatea obținerii și utilizării combustibililor alternativi de tip microemulsii pe bază de motorină și amestec motorină-ulei vegetal, ca fază de ulei. Microemulsiile sunt sisteme disperse stabile de tip ulei/apă sau apă/ulei, izotrope, optic transparente, stabilizate de surfactanți sau amestecuri amfifile de surfactanți și cosurfactanți. Obținerea spontană și stabilitatea termodinamică a microemulsiilor se datorează faptului că variația energiei libere de formare Gibbs (ΔG_f) este negativă [15]. În primul capitol sunt enunțate de asemenea scopul și obiectivele specifice ale tezei. În **capitolul 2** sunt menționate materialele folosite, proveniența lor și sunt descrise metodele experimentale utilizate.

Partea a doua conține contribuțiile originale ale tezei și cuprinde patru capitole. Astfel, **capitolul 3** conține contribuții originale privind prepararea și caracterizarea microemulsiilor obținute cu motorină și/sau motorină-ulei de rapiță ca fază de ulei, AOT și Brij 30 drept surfactanți și *i*-butanol cosurfactant. Datele de solubilizare obținute din diagramele de fază sunt în bun acord cu cele ale comportării de fază și recomandă utilizarea amestecului de surfactanți anionic și neionic și a celui din motorină și ulei vegetal pentru obținerea microemulsiilor combustibile. Pentru un sistem UASC dat, creșterea concentrației de electrolit produce tranziția de faze WI→WIII→WII, iar creșterea concentrației de amfifil permite obținerea sistemului monofazic WIV. Sistemele WIII în cadrul tranziției de faze au

valorile cele mai mici pentru γ_{ua} , cele mai mari cantități de apă și ulei solubilizate și dimensiunile cele mai mari pentru particulele dispersate.

Capitolul 4 conține rezultatele exinderii cercetării pentru microemulsii combustibile obținute cu surfactanți mai puțin agresivi față de mediul înconjurător. Surfactantul ionic utilizat a fost unul extins și anume SA9C, iar drept surfactanți neionici, în afară de Brij 30, s-au folosit: ICO 520, Tween 65 și Tween 85. Astfel de microemulsii apă/ulei se formează în mod spontan, iar capacitatea de solubilizare a apei depinde în principal de proprietățile structurale și hidrofil-lipofile ale surfactanților. Capacitatea de solubilizare crește prin utilizarea amestecurilor surfactant anionic-neionic-cosurfactant, dar scade în prezența electroliților. Mărimea particulelor dispersate atât pentru microemulsiile de tip ulei/apă (u/a) (WI) sau apă/ulei (a/u) (WII), cât și pentru cele din secvența WI→WIII→WII și, respectiv, a sistemelor de tip WIV a fost în domeniul microemulsiilor și anume, sub 70 nm. Aceste rezultate sunt deosebit de valoroase contribuind la progresul și dezvoltarea cunoștințelor în domeniul dispersiilor lichid-lichid deoarece sunt un mijloc de a obține microemulsii combustibile eficiente și ecologice.

Capitolul 5 continuă cercetările asupra microemulsiilor descrise în capitolul anterior al tezei de doctorat cu investigarea altor caracteristici relevante ale combustibililor, cum sunt: stabilitatea în timp și sub influența temperaturii, curgerea într-un domeniu mare de temperatură, punctul de tulburare, punctul de curgere și puterea calorică. Stabilitatea bună a acestor microemulsii, comportamentul reologic pe un interval mare de temperatură, caracteristicile de curgere și cele calorice, precum și impactul lor inofensiv asupra mediului înconjurător le recomandă drept combustibili alternativi pentru motorul diesel.

Concluziile finale desprinse din studiile efectuate în cadrul prezentei teze de doctorat sunt conținute în **capitolul 6**.

Capitolul 7 conține **contribuțiile originale** realizate în cadrul acestor studii, în **Capitolul 8** sunt menționate **perspectivele de viitor**, **Capitolul 9** cuprinde **Diseminarea rezultatelor** studiilor efectuate, iar în **Capitolul 10** este prezentată **Bibliografia selectiva** referitoare la conținutul Rezumatului prezentei teze de doctorat.

Partea a II a

Contribuții originale

3. Combustibili alternativi: Microemulsii pe bază de motorină și ulei de rapiță cu AOT și Brij 30

Rezultatele acestui capitol au fost publicate în Fuel 117 (2014) 251-258.

Motorina și amestecul motorină-ulei de rapiță pot solubiliza apa în prezența surfactanților formând microemulsii a/u. **Fig. 1** prezintă diagrama de fază pseudo-ternară a sistemelor ulei/apă/surfactant-cosurfactant (UASC) conținând motorină, surfactant ionic (AOT) și/sau neionic (Brij 30) și *i*-butanol drept cosurfactant. Solubilitatea reciprocă a acestor compuși a fost estimată prin intermediul zonei monofazice pe diagramele pseudo-ternare.

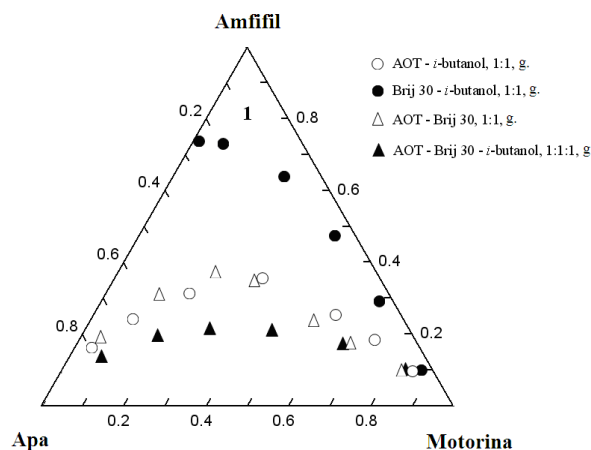


Fig. 1. Diagrame de fază pseudo-ternare ale sistemelor motorină, apă și surfactanți. Microemulsia monofazică este notată cu 1.

Atunci când AOT este amestecat cu surfactant neionic Brij 30 sau cu *i*-butanol, zonele de microemulsie monofazică sunt bine delimitate pe diagrama de faze, spre deosebire de Brij 30 singur care produce microemulsii doar în zona concentrațiilor mari de surfactant. Este evident că aria microemulsiei a/u pentru amestecul AOT-Brij 30-*i*-butanol este cea mai mare, comparativ cu celelalte sisteme utilizate. Aria microemulsiei crește în cazul amestecului de surfactanți și în prezența co-surfactantului dar, scade cu hidrofobicitatea surfactantului sau în prezența unui electrolit (0.5% NaCl). Aria nu variază semnificativ dacă jumătate din cantitatea de motorină este înlocuită cu ulei de rapiță. Rezultatele obținute arată că, printr-o selecție atentă a amestecului de surfactanți, a fazei uleioase și a concentrației de electrolit, se poate optimiza stabilitatea filmului interfacial obținându-se solubilizarea unei cantități mari de apă în microemulsiile inverse.

Pentru a lămurii co-solubilizarea uleiului și apei în microemulsie, s-a investigat comportarea fazelor în funcție de concentrația surfactantului și a electrolitului.

Comportarea de fază a sistemului motorină/apă/AOT-Brij30-*i*-butanol (1:1:1) în funcție de concentrația amfifilului este prezentată în **Fig. 4**. Considerând doar surfactantul neionic Brij 30, comportarea de fază a sistemului în funcție de concentrația surfactantului, este în bună concordanță cu modificarea proprietăților hidrofil-lipofile ale oligomerilor separați în fazele uleioasă și apoasă ale sistemului. Datorită proprietăților lor hidrofil-lipofile diferite, etoximerii se separă selectiv în funcție de afinitatea pe care o are fiecare față de cele două faze nemiscibile. Prin utilizarea amestecului surfactant anionic-neionic, tranziția de fază este mult mai complexă decât cea cu Brij 30.

Când conținutul de amfifil în sistem este mai mic de 10% (flacoanele 1-5), apar sisteme bifazice în care faza continuă este turbidă indiferent dacă aceasta este apă (flacoanele 1-3, WI) sau ulei (flacoanele 4 și 5, WII) (vezi **Fig. 4**). La 10% amfifil (flaconul 6, WIII), apar trei faze cu un volum mic de fază mijlocie. La concentrație de 15% amfifil, se formează două faze cu microemulsie u/a ca fază inferioară (WI) (flaconul 7).

Volumul de fază inferioară crește cu concentrația de amfifil și la concentrație mai mare de 18% amfifil (flacoanele 8 și 9), sistemul devine monofazic (WIV). Această secvență este asemănătoare celei din secțiunea izotermă la 30 °C din diagrama sistemului pseudo-ternar apă/*n*-decan/AOT-C₄E₁ [16]. În acel studiu, sistemul WI a devenit WIV la o concentrație de amfifil de aproximativ 35%.



Fig. 4. Comportarea de fază a sistemului motorină/apă/amfifil [AOT-Brij 30-*i*-butanol (1:1:1)] în funcție de concentrația amfifilului. Concentrația de amfifil în flacoanele 1-9 a fost de: 2%, 4%, 5%, 6%, 7%, 10%, 15%, 18% și 20%.



Fig. 5. Comportarea de fază a sistemelor motorină-ulei de rapiță/apă (NaCl)/AOT-Brij 30 în funcție de concentrația de electrolit din apă. În flacoanele 1-6 concentrația de NaCl a fost: 0,25%, 0,4%, 0,5%, 0,6%, 0,7% și 0,8%.

Fig. 5 ilustrează efectul NaCl asupra comportării de fază a sistemului motorină-ulei de rapiță/apă (NaCl)/AOT-Brij 30 (1:1). Secvența de tranziție de fază WI → WIII → WII este evidentă. Se observa că prin creșterea concentrației de NaCl în fază apoasă, se formează o microemulsie cu fază de mijloc care conține volume aproximativ egale de ulei și apă (vezi flaconul 3). Ea apare la 0,5% NaCl, iar acest lucru corespunde salinității optime (S^*). Tranziții de fază similare s-au obținut și pentru sistemele motorină/apă (NaCl)/AOT-Brij 30 (1:1), motorină/apă (NaCl)/AOT-Brij 30-*i*-butanol (1:1:1) și motorină-ulei de rapiță/apă (NaCl)/AOT-Brij 30-*i*-butanol (1:1:1).

Rezultatele tranzițiilor de fază au fost corelate cu cele de tensiune interfacială ulei/apă (γ_{ua}), de dimensiune a picăturilor fazei dispersate și de solubilizare a apei și a uleiului în microemulsie.

Variația tensiunii interfaciale ulei/apă, γ_{ua} , în funcție de concentrația electrolitului pentru sistemele UAS cu motorină ca fază de ulei și amestec AOT-Brij30 (1:1) drept amfifil, în absență și în prezență de *i*-butanol, este ilustrată în **Fig. 6**.

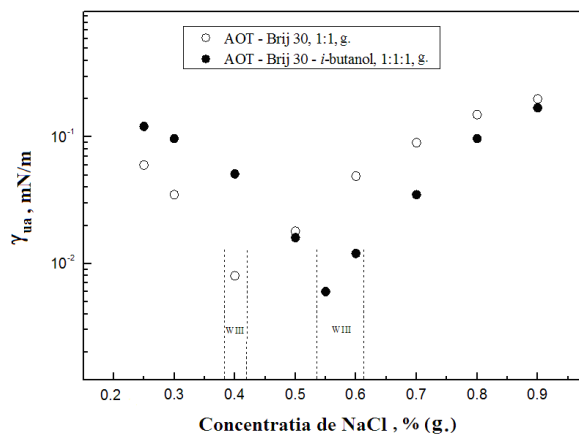


Fig. 6. Variația tensiunii interfaciale ulei/apă, γ_{ua} , a sistemului motorină/apă/AOT-Brij 30 în funcție de concentrația de NaCl, în absența (○) și în prezența (●) *i*-butanolului.

Valoarea γ_{ua} dintre motorină și apă în absența surfactantului este de 16 mN/m. În **Fig. 6**, se observa că atunci când amestecul AOT-Brij 30 este prezent în sistem, la o concentrație mică de NaCl, γ_{ua} dintre cele două faze macroscopice și anume, microemulsia u/a și o fază în exces de ulei (WI), scade cu două ordine de mărime. Prin creșterea concentrației de

electroliți, apar trei faze (WIII) și γ_{ua} dintre fazele de ulei și apă atinge cea mai mică valoare (8×10^{-3} mN/m) la 0,4% NaCl. Pentru sistemele WII care apar la o concentrație mare de NaCl, γ_{ua} crește și are tendința de a atinge valoarea de aproximativ 2×10^{-1} mN/m pentru un conținut de NaCl de 0,9%.

În prezența *i*-butanolului, γ_{ua} are un minim distinct de 6×10^{-3} mN/m și corespunde unei concentrații de 0,55% NaCl. Aceeași tendință a γ_{ua} a fost înregistrată în toate celelalte sisteme studiate în această teză de doctorat. Acestea sunt similare cu sistemele descrise în literatură, unde γ_{ua} se modifică indiferent de parametrul care guvernează sistemul [17]. Trebuie reținut faptul că valoarea minimă a γ_{ua} în acest caz este cu puțin mai mică decât cea obținută fără *i*-butanol. Când *i*-butanolul este prezent în sistem, el are o mare afinitate pentru interfața ulei/apă unde se co-adsoarbe împreună cu surfactantul și asigură o mai mare spațiere între moleculele de surfactant, descrescând coeziunea și rigiditatea filmului. În același timp, moleculele co-surfactantului care intră în filmul interfacial micșorează curbura filmului ceea ce permite apariția microemulsiei ca fază de mijloc care înglobează mai mult ulei și apă.

Datele de tensiune interfacială ulei/apă sunt strâns legate de cele privind structura microemulsiilor. Mărirea microdomeniului fazei dispersate în microemulsii este asociată cu scăderea tensiunii interfaciale u/a. Astfel, dimensiunea particulelor din faza de mijloc a microemulsiei este mai mare decât în cazul microemulsiilor u/a sau a/u pentru toate sistemele investigate. În cazul sistemului WIII [motorină/apă (NaCl)/AOT-Brij 30], la salinitatea optimă [(0,4% NaCl) unde γ_{ua} este minim [8×10^{-3} mN/m)], raza particulelor dispersate corespunzătoare este de 67 nm (deviația standard = 0,2192). În prezența *i*-butanolului în sistemul trifazic, minimul γ_{ua} este de 6×10^{-3} mN/m, la o concentrație de 0,55% NaCl, iar particulele dispersate au o rază de 61 nm (deviația standard = 0,2370).

Corelația dintre γ_{ua} și structura microemulsiei este valabilă și pentru sistemul motorină/apă (NaCl)/AOT-*i*-butanol. Dimensiunea particulelor în microemulsia fază de mijloc, obținută la 0,5% NaCl a fost de 21 nm (deviația standard = 0,1980) și valoarea minimă a γ_{ua} de 2×10^{-2} mN/m. Valoarea γ_{ua} mult mai mică pentru sistemele cu amestecuri surfactant anionic-neionic, precum și dimensiunea mai mare a particulelor de microemulsie ale acestor sisteme în comparație cu cele fără surfactant neionic, indică faptul că surfactantul etoxilat favorizează scăderea γ_{ua} și îmbunătățește solubilizarea.

În sistemele UASC investigate, microemulsiile au dimensiunile particulelor dispersate în domeniul zecilor de nanometri. Ele se formulează foarte ușor, fără consum mare de energie și sunt stabile în timp.

Solubilizarea uleiului și a apei în faza de mijloc definește calitatea unei microemulsii. Rezultatele obținute în această teză de doctorat arată că pentru microemulsiile cu amestecuri de surfactanți anionici și neionici fără co-surfactant și cu amestecuri motorină-UDR se obține cea mai mare solubilizare a uleiului și a apei. În cazul de mai sus, rezultatele arată că 1 gram de surfactant este capabil să solubilizeze 8,0 grame de apă și ulei. Folosind motorina ca fază uleioasă, pentru același sistem, valorile parametrilor de solubilizare PS_u și PS_a sunt puțin mai mici, și anume 7,3 grame. În sistemul care conține motorină și *i*-butanol drept cosurfactant, PS_u și PS_a pentru microemulsia WIII sunt și mai mici (6 grame). Aceste rezultate indică o scădere a solubilizării uleiului și a apei în sistem când o parte din surfactant este substituită cu cosurfactant. Cu toate acestea, valorile parametrilor de solubilizare optimi, PS^* , pentru sistemul investigat sunt mari și acest lucru explică faptul că unele dintre microemulsiile obținute au o anumită turbiditate [18]. Comparând datele de solubilizare cu cele de tensiune interfacială și de mărime a particulelor, rezultă că solubilizarea maximă a uleiului și a apei în microemulsia fază de mijloc corespunde celei mai mari dimensiuni a particulelor dispersate și celei mai mici tensiuni interfaciale ulei/apă.

4. Microemulsiile combustibile din produse regenerabile: diagrame de fază, tensiuni interfaciale, parametri de solubilizare și investigații structurale

Rezultatele cercetărilor din acest capitol al tezei de doctorat fac obiectul lucrării cu titlul: „Combustible microemulsions with diesel and diesel admixed with rapeseed oil”, autori: F.C. Mihăilescu, M. Balcan, M.E. Maxim, D.F. Anghel. Lucrarea este acceptată și va fi publicată în REVISTA DE CHIMIE (București), vol. 70 nr. 9/2019, conform adeverinței nr. 51/5/06.2019.

În acest capitol, au fost obținute microemulsiile combustibile pe baza de motorină și/sau motorină-UDR în care, AOT a fost înlocuit cu un surfactant extins și anume, Synperonic A9CNa (SA9C). Numărul surfactanților neionici a fost mărit, folosind Brij 30, Igepal CO520 (ICO520), Tween 65 (T65) și Tween 85 (T85), iar NaCl a fost înlocuit cu acetat de sodiu (NaAc). Înlocuirile s-au făcut pentru că AOT și NaCl sunt dăunători mediului și motorului.

Încercările de a obține microemulsiile monofazice doar cu SA9C, nu au dat rezultatele dorite. În schimb, zonele monofazice obținute pentru surfactanții neionici singuri sunt bine delimitate pe diagramele ternare de faze, așa cum se vede în Fig. 8. În microemulsia monofazică, pe linia punctată corespunzătoare raportului unitar în greutate surfactant/ulei, volumul de apă înglobat în microemulsie, W_m , este 43,2% pentru B30, 37,1% pentru ICO520, 17,8% pentru T65 și 20,4% pentru T85. Aceste date indică o afinitate diferită a filmului interfacial pentru apă. Ea este cea mai mare pentru B30 și cea mai mică pentru surfactanții Tween, cu o mică diferență între T65 și T85.

Prin amestecarea SA9C cu surfactanți neionici sau cu *i*-butanol, astfel de microemulsiile se pot obține cu multă ușurință. Fig. 9 prezintă diagramele de fază obținute prin amestecarea SA9C cu surfactanți neionici, în absența și prezența *i*-butanolului. Rezultatele arată că amestecul SA9C-B30 formează microemulsiile inverse, dar zona monofazică este mult mai mică decât cea a B30 din Fig. 8. Valoarea W_m obținută este de 18,9% și este de 2,3 ori mai mică decât în cazul sistemului cu B30. Rezultate similare s-au obținut și pentru ceilalți surfactanți neionici în amestec cu SA9C. Ele pot fi explicate admitând că lanțurile POE ale B30 pătrund la interfața u/a printre capetele carboxilat ale SA9C, scăzând repulsia electrostatică dintre ele. Acest fenomen scade tensiunea interfacială u/a la valori extrem de mici.

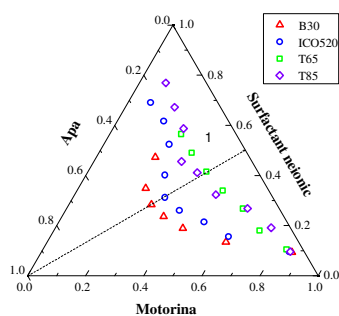


Fig. 8. Diagrama de fază ternară a sistemelor care conțin motorină, apă distilată, Brij 30 (B30), Igepal CO-520 (ICO520), Tween 65 (T65) și Tween 85 (T85). Microemulsia monofazică este notată cu 1.

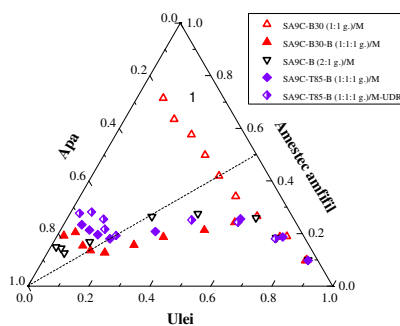


Fig. 9. Diagrama pseudo-ternară ulei/amfifil/apă. Uleiul este motorină (M) sau amestec motorină-UDR. Amestecurile amfifile sunt: SA9C-B30, SA9C-B30-B, SA9C-B și SA9C-T85-B. În cazul ultimului amestec, jumătate din cantitatea de motorină a fost înlocuită cu UDR. Microemulsia monofazică este notată cu 1.

Adăugarea de *i*-butanol în amestecul SA9C-B30 mărește mult zona monofazică a sistemelor ceea ce indică o capacitate mare de solubilizare a apei în microemulsii. Cantitatea maximă de apă solubilizată, W_m , este de 72,7%, fiind mult mai mare decât cea pentru sistemul fără *i*-butanol (18,9%). **Fig. 9** arată și că microemulsiile monofazice a/u pot fi obținute prin adăugarea *i*-butanolului la SA9C dar, W_m este egal cu numai 46,1%. Rezultatul se datorează cosurfactantului care modifică în mod semnificativ interacțiunile în filmul interfacial dintre surfactant, ulei și apă [19]. În prezența uleiului vegetal, W_m este de 61,0%, fiind practic egal cu W_m pentru motorină (61,2%). În ambele cazuri, ariile microemulsiilor monofazice sunt foarte mari, dovedind faptul că uleiul vegetal modifică foarte puțin diagrama de fază în zona de interes. **Fig. 9** arată că oricare din amestecurile amfifile folosite poate solubiliza mai mult de 10% apă pe linia de diluție 3:7 amfifil/ulei, fără nicio separare de fază.

Prezența unui electrolit, ca de exemplu NaAc, într-un astfel de sistem, conduce la modificări ale interacțiunilor amfifilului la interfața ulei-apă și în consecință, la modificări ale comportării de fază a sistemului. Tranzițiile de fază ale sistemului motorină/apă (NaAc)/SA9C-ICO520-B, în funcție de concentrația electrolitului, sunt date în **Fig. 11**.

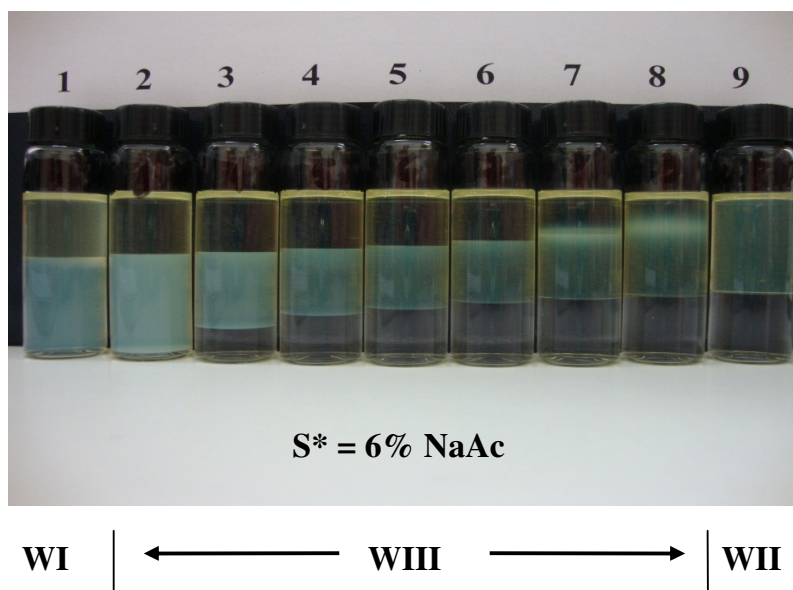


Fig. 11. Diagrama Winsor a sistemului: motorină/apă + NaAc/(ICO520-SA9C-B) în funcție de concentrația de acetat de sodiu (NaAc) din apă. Concentrația NaAc în flacoane, variază de la 2 la 10%, în pași de 1%. Salinitatea optimă (S^*) este la 6% NaAc, în flaconul # 5.

În tranzițiile de fază $WI \rightarrow WIII \rightarrow WII$, la concentrații mici de electrolit, interacțiunea amfifilului cu apa este mai puternică decât cea cu uleiul. Sistemul format este de tip WI, adică o microemulsie u/a bogată în amfifil, în echilibru cu o fază superioară de ulei. Prin creșterea concentrației de NaAc, ionii sării intră în competiție cu gruparea carboxilat a surfactantului pentru apa de hidratare și se formează treptat o fază de mijloc bogată în surfactant care încorporează ulei și apă. La o anumită concentrație de NaAc (6%), microemulsia solubilizează volume aproape egale de ulei și apă. Aceasta este considerată salinitatea optimă, notată cu S^* . Într-un astfel de sistem, interacțiunile surfactantului la interfața ulei/apă sunt echilibrate, iar uleiul și apa sunt solubilizate ca domenii alungite, separate prin film amfifilic, formând o microemulsie bicontinuuă [13]. La salinități mai mari, interacțiunile surfactantului cu uleiul sunt mai puternice decât cele cu apa și microemulsia este în echilibru cu excesul de apă, fiind un sistem WII.

Pentru toate sistemele investigate în această teză de doctorat, tranzițiile de fază obținute au fost asemănătoare cu tranziția de fază $WI \rightarrow WIII \rightarrow WII$ prezentată mai sus.

Tabelul 5 prezintă cinci microemulsii trifazice cu proprietățile lor caracteristice: domeniul de salinitate, γ_{ua}^* , PS^* și r^* . Toate microemulsiile conțin în amestecul amfifil diferiți surfactanți neionici, surfactant anionic extins, cosurfactant și motorină. Una dintre microemulsiile (# 3) are drept fază uleioasă amestecul motorină-UDR. Prin utilizarea aceluiași amestec amfifil (SA9C-ICO520-*i*-butanol), dar cu motorină-UDR ca fază uleioasă, apar trei faze în același interval de salinitate dar, S^* crește la 7% NaAc.

Tabelul 5. Domeniul de salinitate al microemulsiilor trifazice (WIII), tensiunea interfacială ulei/apă (γ_{ua}^*), parametrul optim de solubilizare (PS^*) și raza particulelor fazei dispersate (r^*)

Proba Nr.	Componentele sistemului	Domeniul de salinitate al fazei WIII (% NaAc)	γ_{ua}^* (mN/m)	PS^* (mL/g amfifil)	r^* (nm)
#1	B30-SA9C-B/M	6 - 10	9×10^{-2}	2.67	32
#2	ICO520-SA9C-B/M	3 - 9	11×10^{-2}	2.65	36
#3	ICO520-SA9C-B/(M-UDR)	3 - 9	7×10^{-2}	3.10	73
#4	T65-SA9C-B/M	7 - 11	9×10^{-2}	2.68	43
#5	T85-SA9C-B/M	6 - 10	8×10^{-2}	3.31	63

* arată valori optime ale parametrilor respectivi.

Astfel de caracteristici ale microemulsiilor sunt criteriile importante utile pentru alegerea microemulsiei optime. Referitor la efectul surfactantului neionic se poate afirma că microemulsiile care conțin același surfactant anionic, cosurfactant și motorină, dar diferiți surfactanți neionici (de exemplu, B30 și, respectiv, T85, pentru microemulsiile # 1 și # 5), au același interval de salinitate al fazei WIII (6% - 10% NaAc). Cu toate acestea, ceilalți parametri sunt diferiți. Pentru microemulsia # 1, γ_{ua}^* este egală cu 9×10^{-2} mN/m, $PS^* = 2,67$ mL/g și $r^* = 32$ nm (deviație standard = 0,245 nm), în timp ce pentru microemulsia # 5, γ_{ua}^* este egală cu 8×10^{-2} mN/m, $SP^* = 3,31$ mL/g și $r^* = 63$ nm (deviație standard = 0,406 nm). După cum reiese din aceste date, γ_{ua}^* cu valori mai mici și PS^* cu valori mai mari produc microemulsiile cu particule dispersate mai mari. Astfel, se observă că dintre cele două sisteme investigate, microemulsia # 5 are particulele cele mai mari.

De asemenea, comparând microemulsia # 4 cu microemulsia # 5 constatăm că salinitatea fazei WIII se întinde pe domenii practic egale (7% - 11% NaAc) și, respectiv, (6% - 10% NaAc). Pentru prima microemulsie, PS^* este egal cu 2,68 mL/g, iar pentru a doua el este egal cu 3,31 mL/g. Datele de solubilizare sunt, de asemenea, în acord cu r^* care este de 43 nm (deviația standard = 0,294 nm) pentru T65 și respectiv de 63 nm (deviație standard = 0,406 nm) pentru T85. Aceste date pot fi explicate prin faptul că, deși cei doi surfactanți neionici au structuri similare, T85 are o dublă legătură în moleculă, ceea ce conduce la valori mai mici ale tensiunii interfaciale, la parametri de solubilizare mai mari și, implicit, la particule mai mari ale fazei dispersate în microemulsie.

În ceea ce privește influența naturii uleiului, microemulsiile # 2 și # 3 conțin amândouă ICO520 în amestecul amfifil, însă în proba # 3, jumătate din motorină este înlocuită cu UDR. Probele au cel mai mare interval de salinitate al fazei WIII (3 - 9% NaAc), însă ceilalți parametri sunt diferiți. Astfel, microemulsia # 2 are γ_{ua}^* egală cu 11×10^{-2} mN/m, iar microemulsia # 3 are γ_{ua}^* egală cu 7×10^{-2} mN/m, care este cea mai mică valoare γ_{ua} pentru cele 5 microemulsiile. Pe de altă parte, PS^* este 2,65 mL/g pentru microemulsia # 2 și 3,10 mL/g pentru microemulsia # 3. Aceste valori sunt în concordanță cu raza particulelor dispersate (r^*) în microemulsie, care este de 36 nm (deviație standard = 0,385 nm) pentru motorină și de 73 nm (deviație standard = 0,428 nm) pentru amestecul motorină-UDR. Rezultatele obținute arată că înlocuirea a jumătate din cantitatea de motorină cu ulei de rapiță (microemulsia # 3) are efecte benefice asupra procesului de formulare a microemulsiilor combustibile. Această afirmație este susținută de domeniul de salinitate cel mai larg în care

există microemulsia trifazică, de tensiunea interfacială u/a cea mai mică, de valorile mari ale parametrului de solubilizare și de cele mai mari picături ale fazei dispersate.

5. Structura microemulsii combustibile: structură, stabilitate, viscozitate, punct de tulburare și de curgere, căldură de combustie

În acest capitol al tezei de doctorat am investigat caracteristicile relevante ale combustibililor de tipul microemulsiilor pe bază de motorină și ulei de rapiță. Astfel, s-au studiat următoarele: modificările structurale, stabilitatea și comportamentul viscozității în funcție de temperatură și timp, curgerea la temperatură scăzută (punct de tulburare PT și de curgere PC) și căldura de combustie. Proprietățile microemulsiilor au fost comparate cu cele ale motorinei sau ale uleiului de rapiță.

Rezultatele privind evoluția în timp de un an a structurii microemulsiilor preparate cu motorina sau motorina-UDR și sistemul amfifil T65-SA9C-B, la temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$, sunt prezentate în **Fig. 15**. Pentru microemulsiile cu fază uleioasă motorina, dimensiunea particulelor fazei dispersate crește de la 16,4 nm la 17,6 nm în primele 22 de zile, după care se stabilizează în jurul unei valori medii de 17,7 nm. În ceea ce privește microemulsiile cu motorină-UDR, datele din aceeași figură arată că dimensiunile picăturilor de apă variază aleatoriu în primele două săptămâni, însă tendința este crescătoare de la ~ 17 nm la ~ 18 nm. După aceea mărimea particulelor dispersate scade la ~ 16,5 nm, valoare care se menține cu mici fluctuații timp de un an de zile.

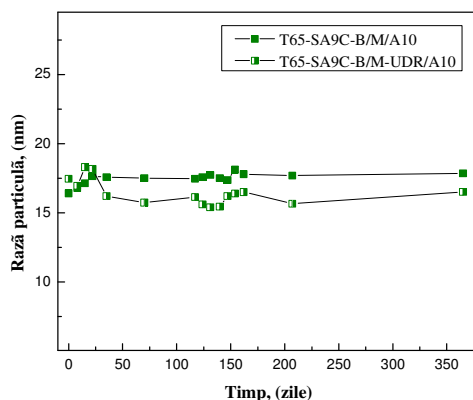


Fig. 15. Variația dimensiunii medii a picăturilor de apă din microemulsia cu amestec T65-SA9C-B, cu 10% apă, în absență și în prezență de ulei de rapiță, de-a lungul unui an.

În ceea ce privește variația viscozității cu temperatura microemulsiilor de tipul apă/ulei s-a observat o comportare similară cu cea a uleiului, dar valorile obținute sunt mai mari. Rezolvarea curbelor de viscozitate cu temperatura a fost făcută cu ajutorul ecuației Andrade ($\ln \eta = A + B / T$) [20, 21], unde η (mPa·s) este viscozitatea dinamică a lichidului la temperatura T (K), A (intercept), B (panta), R^2 (coeficientul de corelație) și SD (deviația standard). Parametrii rezultați pentru microemulsiile stabilizate cu amestecuri de surfactanți neionici B30 și T65, precum și pentru diesel, UDR și amestecul motorină-UDR sunt dați în **Tabelul 8**.

Tabelul 8. Parametrii ecuației Andrade (A și B), coeficientul de corelație (R^2), deviația standard (SD) și energia de activare a viscozității (E_a) a uleiurilor și microemulsiilor ce conțin B30 și T65 în amestecurile de surfactant (neionic-anionic) - cosurfactant (1: 1: 1) și apă între 6 și 10 %.

Sistem*	A	B	R^2	SD	E_a (kJ/mol)
Motorină (M)	-6.17	2.11	0.9986	0.02	17.50
Ulei de rapiță (UDR)	-6.46	2.40	0.9988	0.02	19.97
Motorină-UDR	-6.21	2.20	0.9985	0.02	18.31
B30-SA9C-B/M/A6	-7.42	2.72	0.9999	0.01	22.58
B30-SA9C-B/M/A8	-7.82	2.88	0.9999	0.01	23.97
B30-SA9C-B/M/A10	-8.61	3.17	0.9998	0.01	26.34
B30-SA9C-B/M-UDR/A6	-7.50	2.81	0.9999	0.01	23.34
B30-SA9C-B/M-UDR/A8	-7.92	2.98	0.9999	0.01	24.78
B30-SA9C-B/M-UDR/A10	-8.80	3.30	0.9999	0.01	27.40
T65-SA9C-B/M/A6	-8.05	3.00	0.9997	0.01	24.90
T65-SA9C-B/M/A8	-8.48	3.18	0.9991	0.02	26.41
T65-SA9C-B/M/A10	-9.77	3.63	0.9993	0.02	30.14
T65-SA9C-B/M-UDR/A8	-8.79	3.33	0.9994	0.02	27.65
T65-SA9C-B/M-UDR/A10	-9.67	3.67	0.9999	0.01	30.54

***Notă:** B din **Sistem** înseamnă *i*-butanol; Cifra sau cifrele după A indică procentul de apă din microemulsie. De exemplu, A6 înseamnă că microemulsia are 6% apă, etc.

Valorile coeficientului de corelație obținute ($R^2 > 0.9985$) dovedesc un comportament Newtonian al microemulsiilor studiate. Conform ecuației Andrade, panta B reprezintă raportul E_a/R , unde R este constanta gazului universal și E_a energia de activare a fluxului viscos care este considerată o măsură a barierei de energie potențială corespunzătoare pasului elementar de mișcare moleculară. Rezultatele E_a din **Tabelul 8.** arată că microemulsiile au valori E_a mai mari decât motorina, uleiul de rapiță sau amestecul motorină-UDR. Aceasta înseamnă că, spre deosebire de uleiuri, microemulsiile sunt mult mai puternic afectate de temperatură. Totuși, pe baza rezultatelor obținute se poate afirma că, variația viscozității cu temperatura este similară pentru toate microemulsiile studiate, iar micile diferențe observate sunt datorate modificărilor structurale induse de compoziție.

În timpul măsurătorilor reologice, prin creșterea temperaturii, sistemele conținând B30 sau ICO520 devin tulburi peste temperatura de 55 °C. Pentru toate sistemele care conțin surfactantul neionic T65 mai hidrofил, cu excepția celor cu motorină-UDR și 10% apă, tulburarea nu apare nici la 60°C. Aceste observații ne permit să afirmăm că sistemele care conțin T65 au o stabilitate mai bună la temperatură față de celelalte sisteme investigate în această teză de doctorat.

Pentru a studia efectul temperaturii asupra structurii unui astfel de sistem, probele de microemulsii preparate cu amestec amfifil T65-SA9C-*i*-B, cu 10% apă, și motorina sau amestec de motorină-UDR au fost măsurate prin DLS la temperaturi diferite. **Fig. 17** ilustrează variația distribuției principale a mărimii particulelor de apă în funcție de temperatură pentru cele două microemulsii. Se observă că particulele de apă din sistemul cu motorină sunt puțin mai mici decât cele din sistemul cu amestec ulei de rapiță - motorină și acest lucru se păstrează pe întreaga scală de temperatură. Prin creșterea temperaturii, dimensiunea particulelor de apă scade până la o temperatură de aproximativ 50 °C, unde prezintă un minim, apoi crește până la apariția separării de fază. Aceasta se produce la 62 °C pentru sistemul cu motorină și la 58 °C pentru sistemul cu motorină-UDR, ceea ce este în concordanță cu datele investigațiilor reologice.

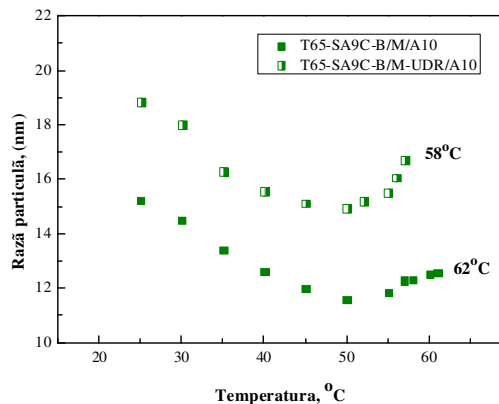


Fig. 17. Modificarea dimensiunii nano-picăturilor de apă în microemulsiile conținând T65-SA9C-B și 10 % apă, în absență și în prezență de ulei de rapiță, în funcție de temperatură.

Pentru a explica stabilitatea mare cu temperatura a fazelor microemulsiilor obținute în această teză de doctorat trebuie să se țină seama de sensibilitatea la temperatură a curburii interfaciale a monostratului format de moleculele de surfactanți ionic și neionic. Este bine cunoscută dependența opusă de temperatură a celor două tipuri surfactanți [16]. Prin urmare, astfel de amestecuri de surfactanți trebuie utilizate pentru a obține microemulsiile insensibile la temperatură [22].

Valorile punctelor de tulburare și de curgere ale microemulsiilor a/u cu 10% apă, precum și cele pentru motorină, ulei de rapiță și amestec motorină-ulei de rapiță sunt prezentate în **Tabelul 10**. Valorile obținute pentru motorină sau uleiul de rapiță sunt destul de apropiate de cele din literatura de specialitate [23]. În cazul amestecului motorină-ulei de rapiță, valorile PT și PC sunt intermediare celor ale componentelor formate dintr-un singur component uleios.

Tabelul 10. Punctele de tulburare și cele de curgere ale motorinei, uleiului de rapiță, amestecului motorină-ulei de rapiță și a microemulsiilor combustibile ce conțin 10% apă.

Amfifil*/ulei	Punct de tulburare (°C)	Punct de curgere (°C)
Motorină (M)	-15	-23
Ulei de rapiță (UDR)	-10	-11
Motorină-ulei de rapiță (M-UDR 1:1)	-12	-18
B30-SA9C-B/M	-15	-20
B30-SA9C-B/M-UDR	-4	-6
ICO520-SA9C-B/M	-15	-20
ICO520-SA9C-B/M-UDR	-13	-18
T65-SA9C-B/M	-5	-10
T65-SA9C-B/M-UDR	-1	-3

*Notă: Simbolul B în **Amfifil** înseamnă *i*-Butanol

În ceea ce privește microemulsiile a/u, unele observații sunt evidente. Pentru majoritatea sistemelor, valorile PT și PC nu sunt cu mult diferite de cele întâlnite în studiile anterioare [24] și sunt comparabile cu cele ale motorinei. Pentru microemulsiile ce conțin amestecul motorină - UDR, PT și PC măsurate sunt puțin mai mari decât cele cu motorină. Atunci când surfactanții neionici au grade de etoxilare mai mici, pentru B30 de 4 și pentru ICO520 de 5, PT și PC sunt mai mici. În schimb, aceste valori sunt mai mari pentru sistemul stabilizat cu T65 deoarece acest surfactant este mai hidrofil. Aceasta sugerează diferite

schimbări structurale induse în aceste sisteme de către apă și temperatură, schimbări ce depind de surfactantul folosit.

Puterile calorice determinate pentru motorină, UDR, amestec motorină-UDR și microemulsiile cu 10% apă sunt arătate în **Fig. 19**. În timpul măsurătorilor, nu a fost evidențiată formarea de funingine în bombă.

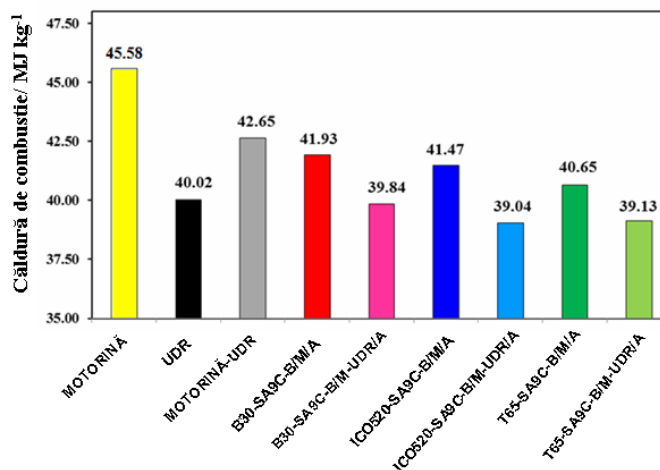


Fig. 19. Valorile puterii calorice pentru motorină, ulei de rapiță, motorină-ulei de rapiță (1:1, în greutate) și microemulsiile preparate cu B30, ICO520 și T65 ca și surfactanți neionici, conținând 10% apă, în absență și în prezență de ulei vegetal.

De asemenea, trebuie menționat faptul că pentru microemulsiile cu aceeași fază uleioasă, dar care conțin diferiți surfactanți neionici, cele cu T65 au cele mai mici puteri calorice. Pentru a explica acest fapt, am determinat valorile calorice ale surfactanților neionici. Valorile obținute sunt de $56,14 \pm 0,35$ MJ/Kg pentru B30, $67,02 \pm 0,25$ MJ/Kg pentru ICO520 și $32,47 \pm 0,50$ MJ/Kg pentru T65. Aceste date reflectă conținutul de carbon al componentelor. Căldura de ardere a microemulsiilor noastre este similară cu cea prezentată în literatură pentru microemulsiile a/u [25] și recomandă aceste sisteme drept carburanți diesel.

Rezultatele obținute în acest capitol al tezei de doctorat conduc la următoarele concluzii:

1. Microemulsiile proaspăt preparate conțin un număr foarte mare de picături de apă nanometrice și unul foarte mic de picături micrometrice.
2. În timp și la temperatură constantă această compoziție nu se schimbă.
3. Fluiditatea microemulsiilor a/u este mai mică decât a fazelor uleioase folosite la prepararea lor.
4. Fluiditatea microemulsiilor scade prin: creșterea cantității de apă, înlocuirea a jumătate din motorină cu ulei de rapiță și prin creșterea masei moleculare a surfactantului neionic, iar energia de activare a viscozității urmează o tendință inversă.
5. În funcție de natura componentelor, microemulsiile sunt stabile termic în intervalul de temperatură cuprins între 10 și 55/60 °C.
6. Prin încălzire, dimensiunile și proporția de particule de apă nanometrice scade în favoarea celor micrometrice.
7. Cea mai stabilă este microemulsia care conține SA9C, T65, *i*-butanol, motorină și 10% apă.
8. Punctul de tulburare, punctul de curgere și puterea calorică a microemulsiilor sunt apropiate de cele ale motorinei.

Stabilitatea bună a acestor microemulsii, comportamentul reologic pe un interval mare de temperatură, caracteristicile de curgere și cele calorice, precum și impactul lor inofensiv asupra mediului înconjurător le recomandă drept combustibili alternativi pentru motoarele diesel.

6. Concluzii finale

Studiul realizat în această teză de doctorat a urmărit elucidarea unor aspecte mai puțin cunoscute sau chiar necunoscute în ceea ce privește formularea microemulsiilor combustibile. El evidențiază relațiile existente între tranzițiile de fază, tensiunea interfacială ulei/apă, solubilizarea apei și a uleiului și dimensiunea picăturii fazei dispersate în microemulsie, iar concluziile finale sunt următoarele:

- 1) Sistemul binar motorină-ulei de rapiță se poate amesteca cu apă pentru a produce microemulsii în prezență de Brij 30 și/sau AOT drept surfactanți și *i*-butanol cosurfactant.
- 2) Zona de microemulsie crește în amestecurile de surfactanți anionici, neionici și cosurfactanți.
- 3) Zona de microemulsie scade cu hidrofobia surfactantului și în prezența electrolitului.
- 4) Sistemele preparate cu apă distilată formează mai ușor microemulsii combustibile decât cel cu sare (NaCl).
- 5) În sistemul ulei/apă/surfactant/cosurfactant, creșterea concentrației de electrolit duce la tranziții de fază de tipul WI→WIII→WII.
- 6) Sistemul monofazic WIV se obține la concentrații mari de amfifil.
- 7) În sistemele WIII, γ_{ua} are o valoare minimă în funcție de salinitate. Salinitatea care corespunde minimului γ_{ua} coincide cu solubilizarea maximă a uleiului și a apei, iar ariile microemulsiilor sunt cele mai mari.
- 8) Datele de solubilizare obținute din comportamentul de fază și cele din diagramele de fază sunt în bună concordanță și recomandă utilizarea amestecului motorină-ulei de rapiță pentru obținerea de microemulsii combustibile.
- 9) Deoarece AOT conține sulf, a fost înlocuit cu surfactantul anionic extins SA9C.
- 10) Surfactantul anionic extins SA9C nu este capabil să formeze singur microemulsii combustibile.
- 11) Microemulsii combustibile se pot obține prin amestecarea SA9C cu diverși surfactanți neionici etoxilați (B30, ICO520, T65 și T85) cu HLB cuprins între 9,7 și 11.
- 12) Amestecarea surfactanților neionici cu *i*-butanol (cosurfactant) conduce la produse amfifile bune pentru formularea de microemulsii combustibile cu motorină sau cu motorină-ulei de rapiță.
- 13) Surfactanții neionici folosiți în această teză de doctorat formează singuri microemulsii monofazice, însă mărimea zonei de microemulsie în diagramele de fază ternară depinde de HLB-ul lor.
- 14) Amestecul ternar surfactant anionic extins-surfactant neionic-cosurfactant formează zone mari de microemulsie monofazică, capabile să solubilizeze cantități mari de apă fără separare de fază.
- 15) Solubilizarea apei în microemulsie scade prin adăugarea de acetat de sodiu.
- 16) Prin înlocuirea a jumătate din cantitatea de motorină cu ulei de rapiță, diagrama pseudo-ternară nu se modifică semnificativ în zona cu o singură fază.
- 17) Microemulsia trifazică are cel mai larg domeniu de salinitate, cea mai mică tensiune interfacială u/a și cele mai mari valori ale parametrului de solubilizare și ale picăturilor fazei dispersate.

- 18) În timpul tranziției de fază WI → WIII → WII, rezultată prin creșterea concentrației de electrolit organic, comportarea de fază a sistemelor ulei-apă-amfifil se corelează bine cu variația tensiunii interfaciale, solubilizarea uleiului și a apei și mărimea picăturilor dispersate.
- 19) În sistemele Winsor III, la salinitate optimă, tensiunea interfacială este minimă, parametrii de solubilizare ai uleiului și ai apei sunt maximi, iar particulele fazei dispersate au dimensiunea cea mai mare.
- 20) Microemulsiile cu motorină-ulei de rapiță au parametrii γ_{ua}^* , PS^* și r^* superiori celor cu motorină. De aceea, uleiurile vegetale sunt recomandate pentru microemulsiile combustibile.
- 21) Structura microemulsiilor proaspăt preparate constă dintr-o populație majoritară de picături nanometrice de apă D_1 însoțită de o mică populație secundară micrometrică D_2 . Această structură nu se modifică în timp la temperatură constantă.
- 22) Viscositățile microemulsiilor a/u sunt puțin mai mari decât cele ale motorinei și cresc cu conținutul de apă, cu masa moleculară a surfactantului și prin înlocuirea a jumătate din cantitatea de motorină cu UDR, dar scad cu temperatura în intervalul 10-60°C.
- 23) Microemulsiile au valori E_a puțin mai mari decât cele ale motorinei și UDR și cresc cu conținutul de apă din sistem, cu masa moleculară a surfactantului neionic și prin înlocuirea a jumătate din cantitatea de motorină cu UDR.
- 24) Microemulsiile au o bună stabilitate într-un domeniu larg de temperatură cuprins între 10 °C și 60 °C.
- 25) Temperatura produce schimbări structurale importante microemulsiilor. Populația principală a particulelor dispersate, de dimensiuni nanometrice, precum și aria medie scad datorită apariției particulelor mai mari. Cea mai mare stabilitate o are microemulsia care conține T65, motorină și 10% apă.
- 26) Proprietățile de curgere la temperatură joasă, punctul de tulburare și punctul de curgere, precum și puterea calorică a microemulsiilor sunt apropiate de cele ale motorinei și recomandă folosirea acestor sisteme drept înlocuitori ai combustibililor clasici.
- 27) Aceste rezultate contribuie la progresul cunoștințelor din domeniul dispersiilor lichid-lichid prin aceea că oferă o metodă rapidă și eficientă de obținere a microemulsiilor combustibile pe bază de compuși ecologici.

7. Contribuții originale

În cadrul acestei teze de doctorat intitulată „Microemulsii pe bază de motorină și motorină-ulei vegetal drept combustibili alternativi pentru motoarele cu ardere internă”, s-au făcut cercetări și s-au obținut rezultate originale punctual, în următoarele domenii:

- Obținerea de microemulsii cu motorină și amestec motorină-ulei de rapiță ca fază uleioasă;
- Utilizarea de surfactanți și cosurfactanți (AOT, Brij 30 și *i*-butanol);
- Folosirea de surfactanți extinși biodegradabili (Synperonic A9C);
- Lărgirea gamei de surfactanți neionici (Brij 30, Igepal 520, Tween 65 și Tween 85);
- Utilizarea de electroliți anorganici (NaCl) și organici (CH₃COONa);
- Determinarea zonei monofazice și a celor polifazice în diagramele pseudo-ternare;
- Estimarea co-solubilizării uleiului și apei în microemulsie în funcție de concentrația și felul surfactantului și a electrolitului;
- Corelarea tensiunii interfaciale ulei/apă (γ_{ua}), cu dimensiunea particulelor fazei dispersate și cu solubilizarea uleiului și a apei în microemulsie.

8. Perspective de viitor

Epuizarea zăcămintelor și degradarea mediului ambiant reprezintă provocări majore ale zilelor noastre ce impun trecerea de la combustibilii fosili la cei alternativi.

Rezultatele obținute în această teză de doctorat oferă informații valoroase cu privire la formularea și stabilitatea microemulsiilor combustibile ecologice.

De asemenea, ele arată modul în care cercetătorii care se ocupă de procesul de formulare pot evita situațiile de tipul “căutării acului în carul cu fân”, economisind timp, materiale și energie.

Microemulsiile obținute deschid calea folosirii uleiurilor vegetale în procesul de formulare a combustibililor alternativi, prietenoși cu mediul ambiant și cu viețuitoarele planetei.

Un prim pas făcut deja spre o planetă mai curată este înlocuirea a jumătate din motorină cu ulei de rapiță.

În viitor, cercetările vor continua cu prepararea de combustibili alternativi folosind o gamă largă de uleiuri vegetale și de surfactanți și cosurfactanți. Din această perspectivă, trecerea de la combustibilii fosili la cei alternativi este o mare provocare a epocii noastre, iar realizarea ei nu se poate face fără o temeinică cercetare științifică în acest domeniu.

9. Diseminarea rezultatelor

Rezultatele obținute în această teză de doctorat au fost diseminate prin:

- 1) Publicarea unei lucrări: Balcan M, **Mihăilescu FC**, Anghel DF, Văcăreșteanu IC, Aricov L, Vasilescu EL. „Microemulsion systems containing diesel and colza oil as alternative fuels: Phase studies, interfacial tension and solubilization” în Fuel 2014;117:251-258, [Factor de Impact (FI 2014) = 3,520];
- 2) O lucrare cu titlul: „Combustible microemulsions with diesel and diesel admixed with rapeseed oil”, autori: **F.C. Mihăilescu**, M. Balcan, M.E. Maxim, D.F. Anghel. Lucrarea este acceptată spre publicare și va apare în REVISTA DE CHIMIE (București), vol. 70 nr. 9/2019, conform adeverinței nr. 51/5/06.2019, [Factor de Impact (FI 2014) = 1,605].

De asemenea, rezultatele au fost prezentate la 8 manifestări științifice internaționale, obținând la una din ele premiul doi pentru cel mai bun poster.

10. Bibliografie selectivă

1. Temple J. At this rate it's going to take nearly 400 years to transform the energy system, MIT Technology Review, Sustainable Energy, 14 martie 2018; <https://www.technologyreview.com/s/610457/at-this-rate-its-going-to-take-nearly-400-years-to-transform-the-energy-system/>.
2. <https://www.eia.gov/forecasts/steo/report/prices.cfm>. US Energy Information Agency, 12 februarie 2019.
3. Schwab AW, Bagby MO, Freedman B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. Fuel 1987;66:1372-1378.
4. Singh SP, Singh D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. Renew Sust Energy Rev 2010;14:200-216.
5. Labecki L, Ganippa LC. Effects of injection parameters and EGR on combustion and emission characteristics of rapeseed oil and its blends in diesel engines. Fuel 2012;98:15-28.

6. Russo D, Dassisti M, Lawlor V, Olabi AG. State of the art of biofuels from pure plant oil. *Renew Sust Energ Rev* 2012;16:4056-4070.
7. Neuma de Castro Dantas T, da Silva AC, Neto AAD. New microemulsion systems using diesel and vegetable oils. *Fuel* 2001;80:75-81.
8. Acharya B, Guru PS, Dash S. Tween-80- α -butanol/isobutanol-(diesel + kerosene)-water microemulsions - Phase behavior and fuel applications. *Fuel* 2016;171:87-93.
9. Ochoterena R, Lif A, Nyden M, Andersson S, Denbratt I. Optical studies of spray development and combustion of water-in-diesel emulsion and microemulsion fuels. *Fuel* 2010;89:122-132.
10. 98. Holmberg K, Jonsson B, Kronberg B, Lindman B. Surfactants and polymers in aqueous solutions. John Wiley & Sons; 2002. p. 139-155.
11. Delmas T, Piraux H, Couffin AC, Texier I., Vinet F, Poulin P, Cates ME, Bibette J. How to prepare and stabilize very small nanoemulsions. *Langmuir* 2011;27:1683-1692.
12. Phan TT, Harwell JH, Sabatini DA. Effects of triacylglyceride molecular structure on optimum formulation of surfactant-oil-water systems. *J Surfactants Deterg* 2010;13:189-194.
13. Do LD, Withayapayanon A, Harwell JH, Sabatini DA. Environmentally friendly vegetable oil microemulsions using extended surfactants and linkers. *J Surfactants Deterg* 2009;12:91-99.
14. Balcan M, Mihailescu FC, Anghel DF, Vacaresteanu IC, Aricov L, Vasilescu EL. Microemulsion systems containing diesel and colza oil as alternative fuels: Phase studies, interfacial tension and solubilization. *Fuel* 2014;117:251-258.
15. Kahlweit M, Strey R, Busse G. Microemulsions: a quantitative thermodynamic approach. *J Phys Chem* 1990;94:3881-3894.
16. Kahlweit M, Strey R, Schomacker R, Haase D. General patterns of the phase behavior of mixtures of H₂O, nonpolar solvents, amphiphiles, and electrolytes. 2. *Langmuir* 1989;5:305-315.
17. Anghel DF. Phase behavior and interfacial phenomena in microemulsions used for enhanced oil recovery. *Progr Colloid Polym Sci*, 1990;83:188-195.
18. Salager JL, Anton RE, Sabatini DA, Harwell JH, Acosta EJ, Tolosa LI. Enhancing solubilization in microemulsions - state of the art and current trends. *J Surfactants Deterg* 2005;8:3-21.
19. Kahlweit M, Strey R, Busse G. Effect of Alcohols on the Phase Behavior of Microemulsions. *J Phys Chem* 1991;95:5344-5352.
20. Noor El-Din MR, El-Gamal IM, El-Hamouly SH, Mohamed HM, Mishrif MR, Ragab AM. Rheological behavior of water-in-diesel fuel nanoemulsions stabilized by mixed surfactants. *Colloid Surf A* 2013;436:318-324.
21. Al-Hamamre Z, Al-Salaymeh A, Physical properties of (jojoba oil+biodiesel), (jojoba oil+diesel) and (biodiesel+diesel) blends, *Fuel* 2014;123:175-88.
22. Binks BP, Fletcher PDI, Taylor DJF, Temperature Insensitive Microemulsions, *Langmuir* 1997;13:7030-7038.
23. Neuma de Castro Dantas T, Da Silva AC, Neto AAD. New microemulsion systems using diesel and vegetable oils. *Fuel* 2001;80:75-81.
24. Sivaramakrishnan K, Ravikumar P. Determination of higher heating value of biodiesels, *Int J Eng Sci Technol (IJEST)* 2011;3(11):7981-7987.
25. Nguyen T, Abraham J, Ramallo M, Wagner D, McLennan J. Formulation of canola-diesel microemulsion fuels and their selective diesel engine performance. *J Am Oil Chem Soc* 2012;89:1905-1912.