

Dissertação de Mestrado

COMBUSTÍVEIS BASE DIESEL MICROEMULSIONADOS COM GLICERINA: FORMULAÇÃO E AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO

Igor Micael Alves Uchôa

Natal, Agosto de 2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMBUSTÍVEIS BASE DIESEL MICROEMULSIONADOS COM GLICERINA: FORMULAÇÃO E AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO

Igor Micael Alves Uchôa

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Natal/RN
Agosto/2015

Igor Micael Alves Uchôa

**COMBUSTÍVEIS BASE DIESEL
MICROEMULSIONADOS COM GLICERINA:
FORMULAÇÃO E AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

Natal/RN
Agosto/2015

Catálogo da Publicação na Fonte.
UFRN / CT / DEQ
Biblioteca Setorial "Professor Horácio Nicolás Sólino".

Uchôa, Igor Micael Alves.

Combustíveis base diesel microemulsionados com glicerina: formulação e avaliação de desempenho / Igor Micael Alves Uchôa. - Natal, 2015.
92 f.: il.

Orientador: Eduardo Lins de Barros Neto.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

1. Combustíveis - Dissertação. 2. Diesel - Dissertação. 3. Biodiesel - Dissertação. 4. Glicerina - Dissertação. I. Barros Neto, Eduardo Lins de. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 662.6/.9(043.3)

UCHÔA, Igor Micael Alves - Combustíveis base diesel microemulsionados com glicerina: formulação e avaliação de desempenho. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, Área de Concentração: Engenharia Química, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

RESUMO: A crescente utilização dos combustíveis fósseis como fonte de energia e o aumento da frota de veículos no mundo, tem elevado às emissões de poluentes atmosféricos como CO_x, NO_x, SO_x e fuligem. A pressão dos órgãos ambientais para a utilização de fontes de energias renováveis ou de menor potencial poluidor se torna cada vez mais constante em todas as partes do mundo. Os biocombustíveis, em especial o biodiesel, surgem como alternativas energéticas, sendo eles fontes renováveis, biodegradáveis e com queima mais limpa que os combustíveis minerais. A problemática da produção do biodiesel é a geração da glicerina, que cria problemas de estocagem e destino final deste subproduto. Diante desse contexto, este trabalho aborda a formulação e caracterização de um combustível base diesel microemulsionado com glicerina, com o objetivo do aproveitamento energético. Para formulação desenvolveu-se um estudo estatístico do tipo 2³ com duplicata no ponto central onde as variáveis independentes estudadas foram: Concentração de tensoativo (Conct), proporção entre tensoativos (Prop) e concentração da solução de glicerina (Concsol). A resposta observada foi a concentração mássica da solução de glicerina (C. mássica) suportada pelo diesel mineral, antes do ponto de turbidez. Caracterizou-se as formulações segundo comportamento reológico, onde percebeu-se que a viscosidade cinemática não apresentou grande variação e o modelo representativo dos dados experimentais foi o de Herschell Buckley. No estudo tribológico as formulações preparadas com solução de 15% de glicerina apresentaram perfil de formação filme de 100% no tempo de 250 segundos e coeficiente de atrito de 0,1, comportamento idêntico ao diesel mineral. Nos testes de consumo específico quanto maior a potência dissipada pelo motor maior é a eficiência de queima dos combustíveis. As microemulsões apresentaram estabilidade termodinâmica quando deixadas por longo período em repouso.

Palavras-chave: Diesel microemulsionado, consumo específico, glicerina, estudo estatístico, tribologia.

Igor Micael Alves Uchôa

**COMBUSTÍVEIS BASE DIESEL
MICROEMULSIONADOS COM GLICERINA:
FORMULAÇÃO E AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

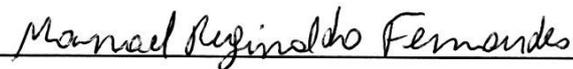
Aprovada em 25 de agosto de 2015



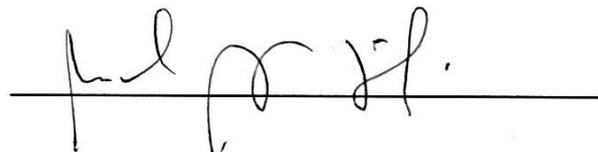
Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto
Orientador - UFRN



Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto
Interno ao programa - UFRN



Prof. Dr. Manoel Reginaldo Fernandes
Externo à instituição - UFERSA



Prof. Dr. Marcelo Bezerra Grilo
Externo à instituição - UFCG

ABSTRACT

The increasing use of fossil fuels for energy and increasing vehicle fleet in the world, has increased emissions of air pollutants such as CO_x, NO_x, SO_x and soot. The requirement from environmental agencies for the use of renewable energy sources or less polluting potential becomes increasingly constant in all parts of the world. Biofuels, especially biodiesel, emerged as alternative energy sources. They are renewable, biodegradable, and cleaner burning than mineral fuels. The issue of biodiesel production is the generation of glycerin, which creates problems of storage and disposal of this byproduct. In this context, this paper discusses the design and characterization of a base diesel fuel microemulsion with glycerine, with the goal of energy use. For formulation developed a statistical study type 2³, with duplicate in the center point, where the independent variables were: surfactant concentration (CONCT), ratio of surfactants (Prop) and concentration of the glycerin solution (Concsol). The observed response was the mass concentration of the glycerine solution (C. mass) supported by mineral diesel fuel, before the turbidity point. The formulations were characterized according to the rheological behavior, where it was noted that the kinematic viscosity did not show great variation and the representative model of the experimental data was to Herschell Buckley. In tribological study of prepared formulations using a solution of 15% glycerin showed a film forming of 100% in 250 seconds, coefficient of friction of 0.1, behavior similar to mineral diesel. In specific consumption tests the higher the power dissipated by the larger engine is the fuel burning efficiency. Microemulsions showed thermodynamic stability when left for long periods at rest.

Keywords: Microemulsified diesel, specific consumption, glycerin, statistical design, tribology.

Aos meus pais, Neto Uehôa e Ilevong Uehôa.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado força e serenidade para seguir sempre adiante por maiores que fossem as dificuldades.

Aos meus pais, Neto Uchôa e Ilcivone Uchôa por serem meus eternos professores e minha maior alegria.

Aos meus irmãos Ítalo e Ilnahra por me darem força e me apoiarem nessa jornada.

Aos meus avós Chico Mariano (*in memoriam*) e Elita Alves por terem me ensinado durante toda a vida os valores que me transformaram em uma pessoa de bem e por todo o carinho na minha criação.

A minha namorada Jackeline Moreira (De Lima) por todo amor, paciência e por ser essa pessoa tão especial na minha vida.

Ao professor Dr. Eduardo Lins de Barros Neto, o meu agradecimento pela orientação, amizade e conselhos.

Aos professores Dr. Manoel Reginaldo, Dr. Afonso Dantas e Dr. Marcelo Grilo pelas orientações e ajuda no desenvolvimento do trabalho.

Aos meus amigos: Marcell Santana e Sárvio Câmara pelo apoio e pela amizade.

Aos amigos do NUPEG, LTT e GET.

A Capes pelo incentivo financeiro e pela contribuição no desenvolvimento deste trabalho.

A todos que contribuíram para realização desse trabalho.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	14
2. Aspectos Teóricos e Estado da Arte	17
2.1. Diesel	17
2.2. Biodiesel	18
2.3. Glicerina.....	21
2.4. Aspectos gerais sobre combustão e motores de combustão interna.....	23
2.4.1. Definição.....	23
2.4.2. Combustão completa	23
2.4.3. Combustão incompleta	23
2.4.4. Combustão estequiométrica	24
2.4.5. Motores de combustão interna.....	24
2.4.5.1. Definição.....	24
2.4.5.2. Motor Diesel	24
2.4.6. Gases de exaustão dos motores de combustão.....	25
2.4.6.1. Óxidos de nitrogênio (NO _x).....	25
2.4.6.2. Óxidos de enxofre (SO _x).....	26
2.4.6.3. Monóxido de carbono (CO)	26
2.4.6.4. Dióxido de carbono (CO ₂)	26
2.4.6.5. Hidrocarbonetos (C _x H _y)	26
2.4.6.6. Materiais particulados (MP).....	27
2.4.7. Tensoativos.....	27
2.4.7.1. Classificação.....	28
2.4.7.2. Tensoativos aniônicos	28
2.4.7.3. Tensoativos catiônicos	28
2.4.7.4. Tensoativos anfóteros	28
2.4.7.5. Tensoativos não iônicos	28
2.4.8. Microemulsão.....	29
2.5. Planejamento experimental	29
2.6. Estado da Arte	32

3. Materiais e Métodos.....	40
3.1. Materiais.....	40
3.1.1. Equipamentos.....	40
3.1.2. Reagentes	40
3.2. Métodos.....	41
3.2.1. Formulação dos combustíveis microemulsionados	41
3.2.2. Método do planejamento experimental	41
3.2.3. Estudo reológico das formulações	42
3.2.4. Teste de corrosividade ao cobre	43
3.2.5. Estudo tribológico das formulações	43
3.2.6. Ângulo de molhabilidade e tensão superficial	44
3.2.7. Curva de potência e consumo específico do motor diesel	45
3.2.8. Estabilidade das microemulsões	47
4. Resultados e Discussões.....	49
4.1. Formulação dos combustíveis microemulsionados	49
4.2. Estudo reológico das formulações	64
4.3. Teste de corrosividade ao cobre	69
4.4. Estudo tribológico das formulações	70
4.4.1. Formação de filme e coeficiente de atrito.....	70
4.4.2. Análise das escaras formadas nas esferas metálicas.....	73
4.5. Ângulo de molhabilidade e tensão superficial	77
4.6. Curva de potência do motor diesel	78
4.7. Consumo específico do motor.....	79
4.8. Estabilidade das microemulsões	80
5. Conclusões	83
Referências Bibliográficas	86
Anexos	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Consumo nacional de combustíveis no setor de transportes.....	18
Figura 2.2. Reação de transesterificação do biodiesel.....	18
Figura 2.3. Principais etapas do processo produtivo do biodiesel.....	19
Figura 2.4. Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil.....	21
Figura 2.5. Estrutura molecular da glicerina.	21
Figura 2.6. Utilização da glicerina nas indústrias.....	23
Figura 2.7. Funcionamento de um motor diesel quatro tempos.	25
Figura 2.8. Estrutura de um tensoativo.....	27
Figura 2.9. Resumo da classificação dos tensoativos.....	29
Figura 3.1. Reômetro Brookfield.....	42
Figura 3.2. Equipamento High Frequency Reciprocating Test Rig.	43
Figura 3.3. Sistema experimental para os ensaios de consumo específico dos combustíveis..	45
Figura 4.1. Superfície de resposta concentração de tensoativo em função da proporção entre tensoativos fixando a concentração da solução de glicerina.	51
Figura 4.2. Superfície de resposta concentração de solução de glicerina em função da proporção entre tensoativos fixando a concentração de tensoativos.	51
Figura 4.3. Superfície de resposta concentração de tensoativo em função da concentração de solução de glicerina fixando a proporção entre tensoativos.....	52
Figura 4.4. Curvas de solubilidade para as três proporções entre tensoativos: Proporção 1/2, 1/1 e 2/1.	53
Figura 4.5. Superfície de resposta fixando a variável proporção entre os tensoativos.....	55
Figura 4.6. Superfície de resposta fixando a variável massa de tensoativos.	56
Figura 4.7. Superfície de resposta fixando a variável concentração de solução de glicerina %Sol.	57
Figura 4.8. Diagrama de Pareto.	60
Figura 4.9. valores previstos pelo modelo vs valores experimentais.	61
Figura 4.10. Superfície de resposta concentração de tensoativo em função da concentração de solução de glicerina fixando a variável proporção entre tensoativos.	62
Figura 4.11. Superfície de resposta proporção entre tensoativos em função da concentração de solução de glicerina fixando a variável concentração de tensoativos.	63
Figura 4.12. Superfície de resposta concentração de tensoativo em função da proporção entre tensoativos fixando a variável concentração da solução de glicerina.	63

Figura 4.13. Gráfico da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para o diesel mineral a 25°C.....	64
Figura 4.14. Gráfico da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para formulações do planejamento experimental que foram aditivadas com solução de glicerina 0% à 25° C.	66
Figura 4.15. Gráfico da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para formulações do planejamento experimental que foram aditivadas com solução de glicerina 15% à 25° C.	67
Figura 4.16. Gráfico da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para formulações do planejamento experimental que foram aditivadas com solução de glicerina 7,5% à 25° C.	67
Figura 4.17. Formação de filme e coeficiente de atrito para o diesel mineral.....	70
Figura 4.18. Formação de filme e coeficiente de atrito para as formulações aditivadas com glicerina 0%.....	71
Figura 4.19. Formação de filme e coeficiente de atrito para o diesel mineral aditivado com glicerina 15%.....	72
Figura 4.20. Formação de filme e coeficiente de atrito para o diesel mineral aditivado com glicerina 7,5%.....	73
Figura 4.21. Tamanho da escara para o diesel mineral.	74
Figura 4.22. Tamanho da escara para o diesel mineral aditivado com glicerina 0%.	75
Figura 4.23. Tamanho da escara para o diesel mineral aditivado com glicerina 15%.	76
Figura 4.24. Tamanho da escara para o diesel mineral aditivado com glicerina 7,5%.	77
Figura 4.25. Curva de potência do motor diesel 7.0 marca Branco.	78
Figura 4.26. Curvas de consumo específico em função da potência para os combustíveis da tabela 4.17.....	79
Figura 4.27. Formulações dos combustíveis do segundo planejamento experimental.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Propriedades físico-químicas do diesel mineral S10.....	17
Tabela 2.2. Produção de biodiesel no Brasil em m ³ do ano de 2005 a 2014.....	20
Tabela 2.3. Propriedades físico-químicas da glicerina.....	22
Tabela 2.4. Tabela de análise de variância – ANOVA.....	31
Tabela 3.1. Principais reagentes utilizados.....	41
Tabela 3.2. Matriz codificada do planejamento experimental 2 ³ com duplicata no ponto central.	42
Tabela 3.3. Condições experimentais do teste no HFRR.	44
Tabela 3.4 Especificações técnicas do motor diesel 7.0 marca Branco.	46
Tabela 4.1. Níveis dos fatores adotados.	49
Tabela 4.2. Planilha dos resultados de concentração de solução de glicerina incorporados ao diesel mineral antes do ponto de turbidez.	50
Tabela 4.3. Massa dissolvida de solução de glicerina para as proporções entre tensoativos de: 1/2, 1/1 e 2/1.	53
Tabela 4.4. Valores adotados para os níveis do primeiro planejamento experimental.	54
Tabela 4.5. Matriz codificada mais os valores da média da resposta concentração de solução de glicerina incorporada.	55
Tabela 4.6. Valores adotados para os níveis do planejamento experimental.	57
Tabela 4.7. Matriz codificada do planejamento experimental mais os valores em duplicata da resposta concentração mássica.	58
Tabela 4.8. Valores dos estimados para os coeficientes do modelo.....	59
Tabela 4.9. Tabela ANOVA.....	60
Tabela 4.10. Parâmetros dos modelos matemáticos aplicados ao diesel mineral 25°C.....	65
Tabela 4.11. Parâmetros dos modelos matemáticos aplicados às formulações do planejamento experimental a 25°C.....	68
Tabela 4.12. Viscosidades dos sistemas calculados pelo modelo de Herschel Bulkley.....	69
Tabela 4.13. Média dos ângulos de molhabilidade e tensão superficial.....	78
Tabela 4.14. Combustíveis selecionados para elaboração das curvas de consumo específico.....	79

NOMENCLATURAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo;

BEN – Balanço energético nacional;

Tep – Tonelada equivalente de petróleo;

PMI – Ponto morto inferior;

PMS – Ponto morto superior;

pH – Potencial hidrogeniônico;

O/A – Emulsão do tipo óleo em água;

A/O – Emulsão do tipo água em óleo;

HFRR – High Frequency Reciprocating Test Rig;

Conct– Concentração de tensoativo;

Concsol – Concentração de solução de glicerina;

Prop – Proporção entre tensoativos;

cP – centipoise;

FISPQ – Ficha de informação de segurança de produtos químicos;

µm – Micro metro;

ppm – Partes por milhão;

ppb – Partes por bilhão.

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1. Introdução

A Larga utilização dos combustíveis fósseis como fonte de energia e o aumento da frota de veículos no mundo, tem elevado às emissões de gases poluentes na atmosfera como CO_x , NO_x , SO_x e fuligem. Esses gases têm influência no aumento do efeito estufa, causam problemas respiratórios, irritação de olhos, garganta, chuva ácida e diminuição da qualidade do ar. A pressão dos órgãos ambientais para a utilização de fontes de energias renováveis ou de menor potencial poluidor se torna cada vez constante.

Nesse contexto, os biocombustíveis surgem como alternativas energéticas, sendo eles fontes renováveis, biodegradáveis e com queima mais limpa que os combustíveis minerais. A atenção especial é para o biodiesel, obtido comumente a partir da reação química de lipídios, óleos ou gorduras, de origem animal ou vegetal, com um álcool na presença de um catalisador (reação conhecida como transesterificação), produzindo glicerol (subproduto) e o éster metílico de ácido graxo (biodiesel). Sabe-se que para cada 100 litros de biodiesel produzido, resultam cerca de 10 kg de glicerina bruta (PARENTE, 2003) e com a obrigatoriedade da adição de 7% de biodiesel ao óleo diesel comum comercializado no Brasil percebe-se, atualmente, que a produção extensiva de biodiesel deverá gerar excedentes de glicerina no Brasil.

Entre os possíveis usos para a glicerina bruta, pode-se destacar sua aplicação na alimentação animal e fabricação de painéis semelhantes a compensados. Industrialmente, quando purificada, as aplicações da glicerina são variadas, entre as quais se destacam os usos em remédios, tabaco, têxteis, alimentos, bebidas e cosméticos.

Apesar da larga utilização industrial, muito desse produto está disponível, visto que o mercado não consegue absorver a quantidade de glicerina que é produzida no processo de fabricação do biodiesel e isso tem motivado pesquisadores a desenvolverem alternativas para seu uso, onde é possível citar a combustão direta em forno refratário vertical (STEINMETZ; HERRINGTON; WINTERROWD et al., 2013; BOHON; METZGER; LINAK et al., 2011) e síntese de aditivos para combustíveis fósseis a partir da glicerina (DELFORT; DURAND; JAECKER et al., 2005; RAHMAT; ABDULLAH; MOHAMED, 2010).

Pesquisadores têm desenvolvido também, estudos sobre a aditivação dos combustíveis como uma alternativa para a melhoria das propriedades e redução das emissões. Trabalhos mostram que, por exemplo, a adição de água no diesel ou biodiesel e adição de glicerina no

diesel na forma de microemulsão e emulsão tem causado redução de cerca de 50% nas emissões de NO_x , reduzindo também emissões de CO_x , hidrocarbonetos não queimados e fuligem. (TESFA; MISHRA; GU et al., 2012; ABU-ZAID, 2004; EATON; HARAKAS; KIMBALL et al., 2014). Isso se deve a melhor eficiência da queima do combustível microemulsionado ou emulsionado e também devido à redução na temperatura dos gases de exaustão.

Nesse contexto, este trabalho aborda a formulação, caracterização e avaliação de desempenho de um combustível microemulsionado base diesel aditivado com glicerina, água e tensoativos, visando o aproveitamento energético da glicerina para aplicação em motores de combustão interna.

CAPÍTULO 2
ASPECTOS TEÓRICOS E ESTADO DA
ARTE

2. Aspectos Teóricos e Estado da Arte

2.1. Diesel

O óleo diesel é um combustível obtido da destilação fracionada do petróleo, que apresenta moléculas constituídas a partir de 8 átomos de carbono. Possui basicamente átomos de carbono, hidrogênio e em baixas concentrações enxofre, nitrogênio e oxigênio. O diesel é utilizado em motores de automóveis, ônibus, caminhões, máquinas de grande porte, locomotivas, navios e em geradores elétricos.

Para ser utilizado comercialmente o óleo diesel precisa atender certas características e normas estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da resolução da ANP Nº 50, DE 23.12.2013 - DOU 24.12.2013, que regulamenta as especificações do óleo diesel de uso rodoviário e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelas diversas empresas que comercializam o produto em todo o território nacional.

Por essa resolução o combustível é classificado como óleo diesel A, sem adição de biodiesel e óleo diesel B que é uma formulação do óleo diesel A adicionado de 7% de biodiesel. O óleo diesel A S10 e B S10 são combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 10 mg/kg e o óleo diesel A S500 e B S500 apresentam teor de enxofre, máximo, de 500 mg/kg.

As propriedades físico-químicas do diesel S10 são mostradas na Tabela 2.1.

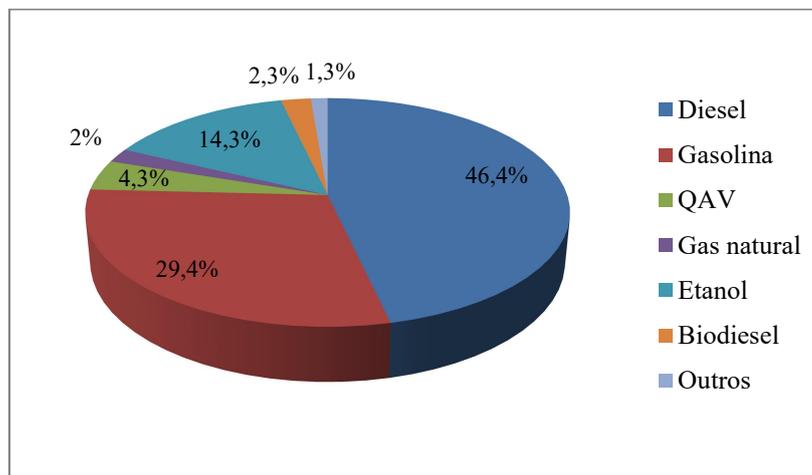
Tabela 2.1. Propriedades físico-químicas do diesel mineral S10.

Propriedade	Valor
Aspecto	Límpido e isento de impurezas
Cor	Amarelado
Enxofre total, máx	10 mg/kg
Massa específica a 20°C	820 a 850 kg/m ³
Ponto de fulgor, mín.	38 °C
Viscosidade a 40°C	2,0 a 4,5 mm ² /s
Número de cetano	48

Fonte: Manual técnico Petrobras, 2012.

De acordo com o balanço energético nacional (BEN, 2014), o óleo diesel foi apontado como a fonte de energia mais consumida durante o ano, com valor de 48797×10^3 toneladas equivalente de petróleo (tep). Ainda segundo o BEN 2014 o consumo de diesel no setor dos transportes representou 46,4%, como pode-se observar na Figura 2.1.

Figura 2.1. Consumo nacional de combustíveis no setor de transportes.

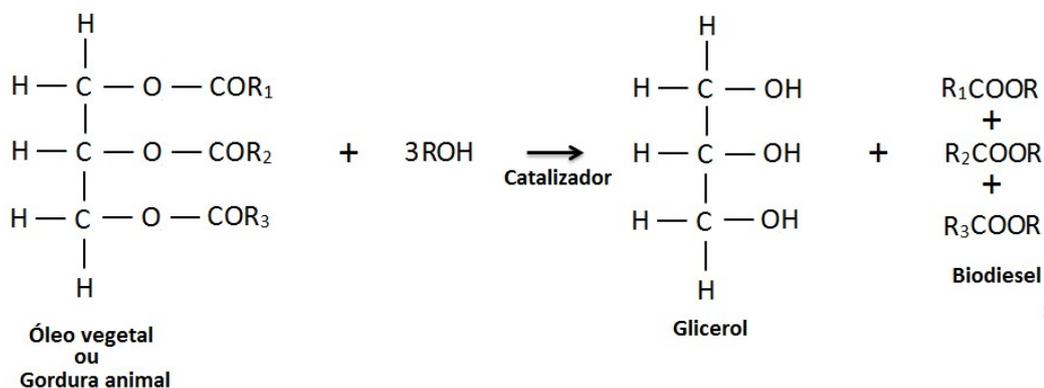


Fonte: BEN, 2014 (adaptado).

2.2. Biodiesel

O biodiesel é um combustível biodegradável, não tóxico, essencialmente livre de compostos sulfurados e aromáticos que é produzido a partir de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais numa reação de transesterificação com um álcool de cadeia curta, do tipo metanol ou etanol (LORA; VENTURINI, 2012; PARENTE, 2003). Essa reação é observada na Figura 2.2.

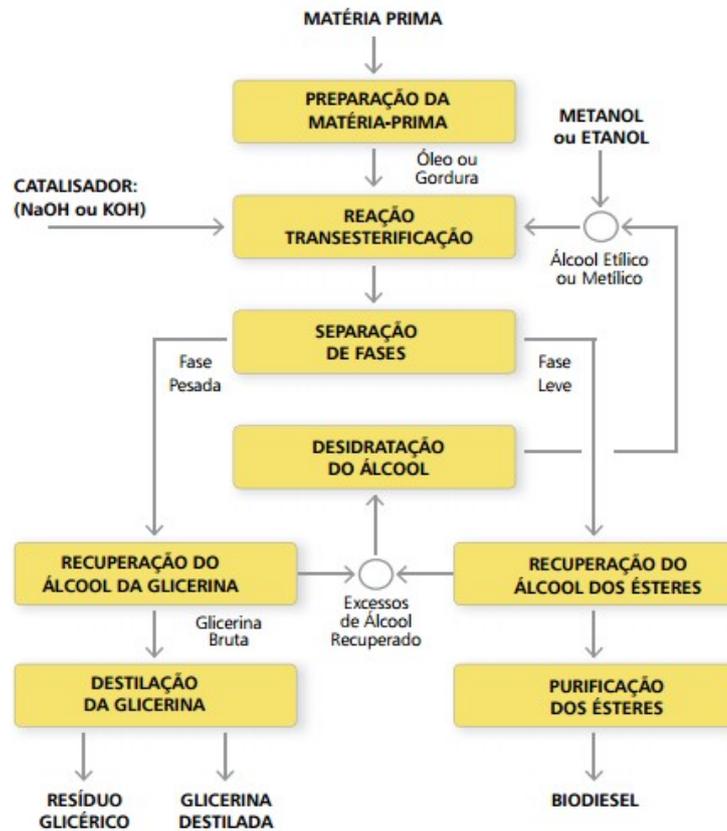
Figura 2.2. Reação de transesterificação do biodiesel.



Fonte: Autor.

O processo produtivo do biodiesel é mostrado na Figura 2.3, onde é possível observar as principais etapas envolvidas.

Figura 2.3. Principais etapas do processo produtivo do biodiesel.



Fonte: Parente, 2003.

O diesel vegetal pode ser utilizado puro ou misturado ao diesel mineral, em varias proporções, para combustão em motores, isso sem a necessidade de qualquer alteração ou regulagem mecânica, já que a sua especificação físico-química é semelhante a do diesel mineral. (PARENTE, 2003).

O mercado mundial de biodiesel tem crescido de maneira acentuada nos últimos anos, pois a necessidade de utilização de fontes renováveis e biodegradáveis de energia tem motivado os países a incrementar nas suas matrizes energéticas a participação dos biocombustíveis.

O Brasil viu a inclusão do biodiesel em sua matriz energética, exigida pela Lei 11097 de 13 de janeiro de 2005, que estabelece o objetivo de incrementar, em bases econômicas, sociais e ambientais, a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional. Antes

da lei 11097 a produção de biodiesel no Brasil era praticamente inexistente, e a partir de 2008, a mistura de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel passou a ser obrigatório, o que levou a um grande incremento da produção no país como pode ser visto na Tabela 2.2 que lista os dados consolidados sobre a produção de biodiesel no Brasil em metros cúbicos (m³), de 2005 a 2014.

Tabela 2.2. Produção de biodiesel no Brasil em m³ do ano de 2005 a 2014.

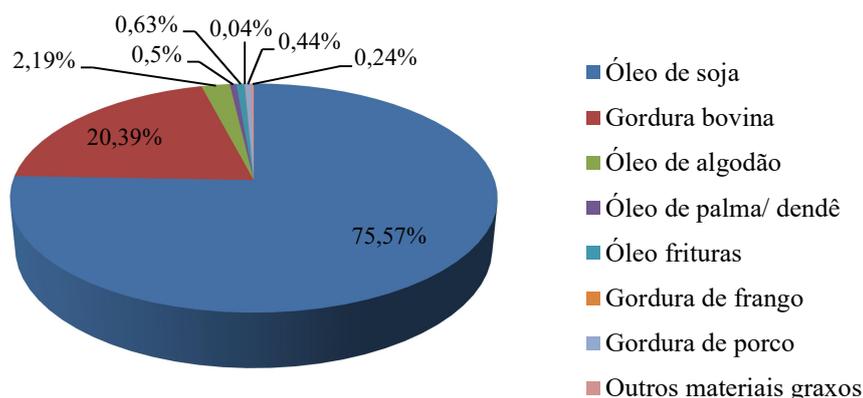
Mês	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Janeiro	-	1.075	17.109	76.784	90.352	147.435	186.327	193.006	226.505	245.215
Fevereiro	-	1.043	16.933	77.085	80.224	178.049	176.783	214.607	205.738	240.529
Março	8	1.725	22.637	63.680	131.991	214.150	233.465	220.872	230.752	271.839
Abril	13	1.786	18.773	64.350	105.458	184.897	200.381	182.372	253.591	253.224
Mai	26	2.578	26.005	75.999	103.663	202.729	220.484	213.021	245.934	242.526
Junho	23	6.490	27.158	102.767	141.139	204.940	231.573	214.898	236.441	251.517
Julho	7	3.331	26.718	107.786	154.557	207.434	249.897	230.340	260.671	302.971
Agosto	57	5.102	43.959	109.534	167.086	231.160	247.934	254.426	247.610	314.532
Setembro	2	6.735	46.013	132.258	160.538	219.988	233.971	252.243	252.714	312.665
Outubro	34	8.581	53.609	126.817	156.811	199.895	237.885	251.416	277.992	321.603
Novembro	281	16.025	56.401	118.014	166.192	207.868	237.189	245.321	265.176	315.448
Dezembro	285	14.531	49.016	112.053	150.437	187.856	216.870	244.962	214.364	347.769
Total	736	69.002	404.329	1.167.128	1.608.448	2.386.399	2.672.760	2.717.483	2.917.488	3.419.838

Fonte: ANP, 2014.

Entre janeiro e junho de 2008, a mistura de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel foi de 2%, entre julho de 2008 e junho de 2009 foi de 3% e entre julho e dezembro de 2009 foi de 4% e a partir de 01 de janeiro de 2010, o biodiesel passou a ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 5% em volume, conforme a Resolução CNPE nº 6 de 16/09/2009. A Medida Provisória nº 647, de 2014 determinou que a partir de 1 de julho de 2014 a adição de biodiesel ao diesel mineral seria de 6% e hoje apresenta um valor de 7%.

O Brasil apresenta uma grande variedade de matéria prima, animal e vegetal, que é utilizada na produção do biodiesel. Segundo dados do boletim do biodiesel de março de 2015, as principais fontes de matéria prima são mostradas na Figura 2.4.

Figura 2.4. Matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel no Brasil.

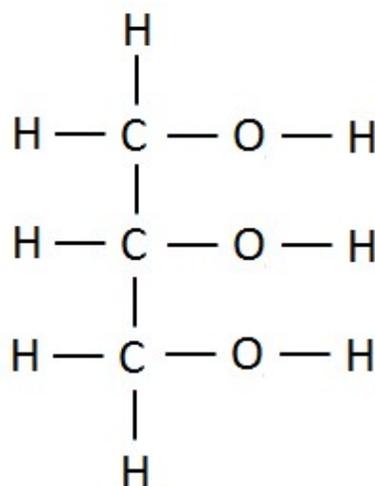


Fonte: Boletim da ANP, 2015 (adaptado).

2.3. Glicerina

A glicerina é um álcool, que tem nome IUPAC de propano-1,2,3-triol (TAN; AZIZ; AROUA, 2013) sendo inodora, líquida, viscosa, doce, incolor, não-tóxico, não perigoso, não-volátil e biodegradável (DÍAZ-ÁLVAREZ; CADIerno, 2013). Sua estrutura molecular é mostrada na Figura 2.5, onde são identificados três grupos hidroxila hidrofílicas que são responsáveis pela sua solubilidade em água e confere alto ponto de ebulição a molécula. (RAHMAT; ABDULLAH; MOHAMED, 2010). Suas propriedades físico-químicas são conhecidas e algumas são mostradas na Tabela 2.3.

Figura 2.5. Estrutura molecular da glicerina.



Fonte: Autor.

Tabela 2.3. Propriedades físico-químicas da glicerina.

Propriedade	Valor
Aspecto	Líquido incolor a amarelado
pH	~ 5
Ponto de fusão a 760 mm Hg	17 °C
Ponto de ebulição a 760 mm Hg	290 °C
Ponto de fulgor	176 °C
Pressão de vapor a 25 °C	< 1mm Hg
Massa específica a 25 °C	1,261 g/cm ³

Fonte: FISPQ SYNTH.

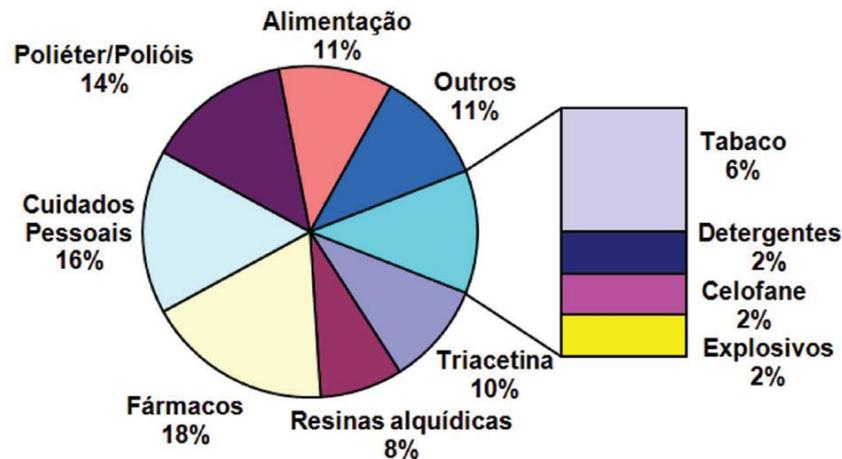
Existe uma diferença entre os termos glicerina e glicerol. O termo glicerol designa o propano-1,2,3-triol puro, com classificação farmacêutica. Já o termo glicerina é aplicado ao subproduto obtido na produção do biodiesel, porque ele apresenta impurezas como catalisador, água e metanol/etanol.

A glicerina purificada é utilizada na indústria de alimentos e bebidas como agente umectante e estabilizante. Em motores de automóveis é utilizada como fluido anticongelante. Na indústria farmacêutica é usada em xaropes, pomadas, anestésicos, supositórios, creme dentais e em cosméticos (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009). Pode ainda ser utilizada como lubrificante de máquinas, na fabricação de dinamite e como amaciante de fibras na indústria têxtil. Na indústria química é largamente utilizada na fabricação de produtos de limpeza e para a síntese de resinas e ésteres.

Já a glicerina bruta possui um potencial de utilização na fabricação de ração animal que além de servir como fonte de energia, pode também ter efeitos sobre a retenção de aminoácidos ou nitrogênio quando ministrados na alimentação animal (CERRATE; YAN; WANG et al., 2006). Apesar de todas as utilizações possíveis para a glicerina, muito desse produto se encontra disponível no mercado. O que acaba por gerar um problema de estocagem e descarte para os produtores de biodiesel.

A Figura 2.6 mostra a distribuição percentual da utilização da glicerina em cada setor industrial.

Figura 2.6. Utilização da glicerina nas indústrias.



Fonte: Beatriz et al, 2011.

2.4. Aspectos gerais sobre combustão e motores de combustão interna

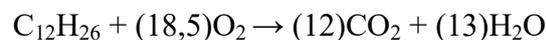
2.4.1. Definição

As reações químicas de combustão são aquelas que envolvem a oxidação completa ou não de um combustível. Sendo também associada com a produção de potência e transferência de calor (KEATING, 1993). Pode-se representar um processo de combustão pela reação:



2.4.2. Combustão completa

A combustão completa é a reação química através da qual o combustível é oxidado, transformando-se completamente em dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O) (HEYWOOD, 1988). Como por exemplo:



2.4.3. Combustão incompleta

Na combustão incompleta observa-se a presença de produtos intermediários, monóxido de carbono (CO) e o hidrogênio (H_2), resultado da reação de oxidação incompleta dos elementos do combustível. Que pode ser provocada pela quantidade limitada de oxigênio oferecida (ALVES, 2010).

2.4.4. Combustão estequiométrica

É definida como a reação de oxidação teórica que determina a quantidade exata de moléculas de oxigênio que são necessárias para efetuar a completa oxidação de um combustível (PINHEIRO; VALLE, 1995).

2.4.5. Motores de combustão interna

2.4.5.1. Definição

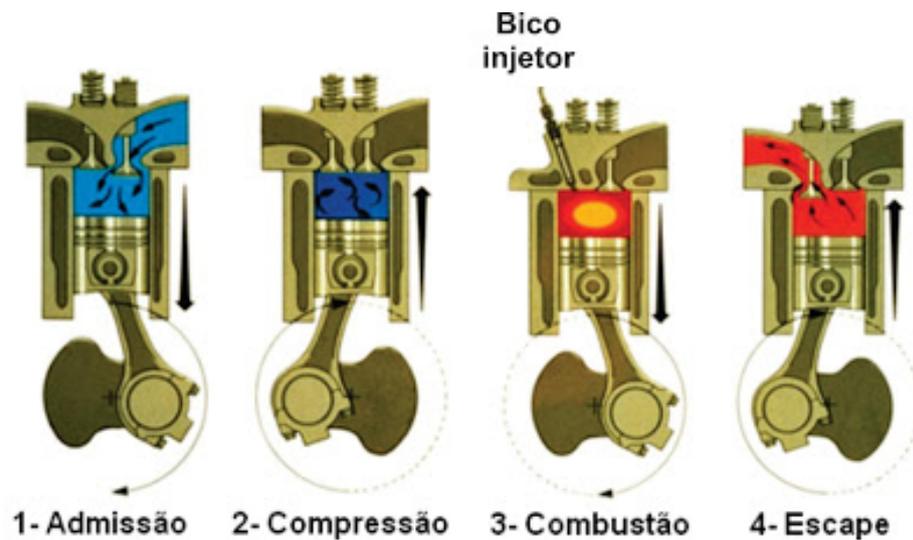
São máquinas térmicas, que transformam energia calorífera em energia mecânica. Essa transformação resulta da queima de uma mistura de ar – combustível que ocorre no interior da câmara de combustão (cilindros). Os motores de combustão interna utilizam os próprios gases de combustão como fluido de trabalho. Ou seja, são os próprios gases que realizam os processos de compressão, aumento de temperatura, expansão e exaustão. Podem funcionar utilizando gás, gasolina, álcool, diesel, metanol, etc.

2.4.5.2. Motor Diesel

É um motor de combustão interna no qual o ar admitido é comprimido dentro do cilindro com uma relação de volume de 12 a 20, onde a temperatura do sistema é suficiente para fazer queimar espontaneamente o combustível injetado. Em linhas gerais, o motor diesel quatro tempos funciona da seguinte maneira: O ciclo começa com o êmbolo no ponto morto superior (PMS), no primeiro tempo com a válvula de admissão aberta o êmbolo ao descer aspira o ar para dentro do cilindro. No segundo tempo o êmbolo parte do ponto morto inferior (PMI), a válvula de admissão fecha, e inicia-se a compressão do ar dentro do cilindro até uma pressão cerca de 60 vezes maior que a pressão inicial e a temperaturas maiores que 600°C. Próximo ao ponto morto superior (PMS) é pulverizado óleo diesel no cilindro. O diesel, misturado com o ar aquecido, entra em ignição e ocorre a expansão dos gases que força o êmbolo para baixo sendo o terceiro tempo do ciclo, a expansão.

Pouco antes de o êmbolo atingir o PMI, a válvula de descarga abre e os gases da combustão começam a ser expelidos. Antes de o êmbolo atingir o PMS, a válvula de aspiração abre e o ar é admitido no cilindro, expulsando quase que totalmente o restante dos gases de descarga remanescentes. Ao atingir o PMS, a válvula de descarga se fecha e ocorre nova admissão de ar e, portanto, um novo ciclo. Os tempos são mostrados na Figura 2.7.

Figura 2.7. Funcionamento de um motor diesel quatro tempos.



Os motores diesel quando comparados com motores ciclo Otto apresentam como vantagens um melhor rendimento térmico, maior vida útil do motor e gases de escape menos tóxicos.

2.4.6. Gases de exaustão dos motores de combustão

As emissões de poluentes mais danosos são geradas devido à combustão incompleta nos motores. Estas se devem, por exemplo, ao excesso ou a pouca admissão de ar na câmara de combustão, excesso de combustível, má formação da mistura ar/combustível, baixo índice de resistência à detonação do combustível para a ocorrência da combustão incompleta. As emissões na combustão também podem ser afetadas por erros de projetos da câmara de combustão tais como: erro no ângulo de injeção, baixa atomização do combustível, entre outras (HEYWOOD, 1988).

Os principais poluentes emitidos pelos motores são; NO_x (óxidos de nitrogênio), SO_x (óxidos de enxofre), CO (monóxido de carbono), CO_2 (dióxido de carbono), C_xH_y (hidrocarbonetos não queimados) e MP (materiais particulados) (ZHAO; WANG; LI et al., 2014).

2.4.6.1. Óxidos de nitrogênio (NO_x)

Os óxidos de nitrogênio são formados durante processos de combustão. Nas grandes cidades, os veículos geralmente são os principais responsáveis pela emissão desses óxidos. O NO, sob a ação de luz solar se transforma em NO_2 e tem papel importante na formação de

oxidantes fotoquímicos como o ozônio. Dependendo das concentrações, o NO_2 causa prejuízos à saúde (CETESB, 2014).

2.4.6.2. Óxidos de enxofre (SO_x)

São resultantes principalmente da queima de combustíveis que contém enxofre, como óleo diesel, óleo combustível industrial e gasolina. Os principais são o SO_2 e SO_3 . O problema na liberação desses gases é a formação da chuva ácida, que tem como fonte principal o ácido sulfúrico, H_2SO_4 , resultado da oxidação do dióxido de enxofre em combinação com vapor de água (CETESB, 2014).

2.4.6.3. Monóxido de carbono (CO)

Altamente tóxico, o monóxido de carbono se forma a partir da combustão incompleta na câmara de combustão dos motores. Esse gás é prejudicial à saúde, pois se combina de maneira irreversível com a hemoglobina do sangue, causando asfixia e morte (NEEFT; MAKKEE; MOULIJN, 1996).

2.4.6.4. Dióxido de carbono (CO_2)

O dióxido de carbono é resultado da queima de combustíveis em geral e também é liberado na respiração animal. O CO_2 é essencial à manutenção da vida no planeta. Visto que é um dos compostos indispensáveis para a realização da fotossíntese, processo pelo qual os organismos fotossintetizantes convertem a energia solar, absorvendo CO_2 , em energia química e liberam O_2 para a atmosfera (PACHECO; HELENE, 1990; YU, 2004).

Nas últimas décadas, devido à queima de combustíveis fósseis, a quantidade de gás carbônico na atmosfera tem aumentado muito, e com isso um aumento do efeito estufa, já que esse é um dos gases que contribui para esse problema. Seu excesso na atmosfera pode gerar problemas respiratórios como, asma, bronquite e hiperventilação.

2.4.6.5. Hidrocarbonetos (C_xH_y)

São gases e vapores resultantes da queima incompleta e evaporação de combustíveis e de outros produtos orgânicos voláteis. É possível citar: metano (CH_4), butano (C_4H_{10}) e benzeno (C_6H_6), como principais hidrocarbonetos liberados para a atmosfera (HINRICHS; KLEINBACH, 2003).

2.4.6.6. Materiais particulados (MP)

Os materiais particulados são definidos como um conjunto de poluentes sólidos e líquidos composto por substâncias orgânicas e inorgânicas que se mantêm suspensos na atmosfera por causa do seu tamanho pequeno. As principais fontes de emissão de particulado para a atmosfera são: veículos automotores, processos industriais, queima de biomassa, entre outros (BAIRD, 2002).

O tamanho das partículas está diretamente associado ao seu potencial para causar problemas à saúde, sendo que quanto menores os materiais particulados, maiores os danos à saúde. As partículas finas passam mais tempo em suspensão na atmosfera comparativamente com partículas maiores, estas, podem ser transportadas por grandes distâncias o que aumenta seu potencial de causar impactos nos indivíduos. Os materiais particulados finos se depositam nos brônquios terminais e alvéolos, agravando problemas respiratórios e podendo causar mortes (IBALD-MULLI; WICHMANN; KREYLING et al., 2002).

2.4.7. Tensoativos

Os agentes tensoativos são moléculas anfifílicas que são constituídas de uma porção hidrofóbica (apolar), que é geralmente um hidrocarboneto de cadeia linear ou ramificada, estando ligado a uma porção hidrofílica (polar) (TADROS, 2005). Pode-se perceber pela Figura 2.8 o esquema da estrutura de um agente tensoativo.

Figura 2.8. Estrutura de um tensoativo.



Fonte: Autor.

Os tensoativos estão entre os produtos mais versáteis da indústria química, sendo utilizado em diversos produtos, tais como: óleos de motor, produtos farmacêuticos, detergentes, fluidos de perfuração e como agentes de flutuação usado no beneficiamento de minérios (ROSEN, 2004).

2.4.7.1. Classificação

Os tensoativos são classificados de acordo com a natureza do grupo hidrofílico (cabeça) e são subdivididos em quatro classes básicas de tensoativos: aniônicos, catiônicos, anfóteros e não iônicos.

2.4.7.2. Tensoativos aniônicos

Os grupos funcionais desse tipo de tensoativo liberam íons carregados negativamente em solução aquosa. Esta é a maior classe de tensoativos utilizada, que constitui 70-75% do consumo total no mundo. Os subgrupos principais desta classe são os carboxilatos de metais alcalinos ou sabões, sulfatos, sulfonatos, e, em menor quantidade, os fosfatos (MYERS, 2006).

2.4.7.3. Tensoativos catiônicos

Os grupos funcionais desse tipo de tensoativo liberam íons carregados positivamente em solução aquosa. Esse grupo de tensoativo é utilizado como agente antisséptico em cosméticos, como fungicida, germicida e como amaciador de tecidos (MYERS, 2006).

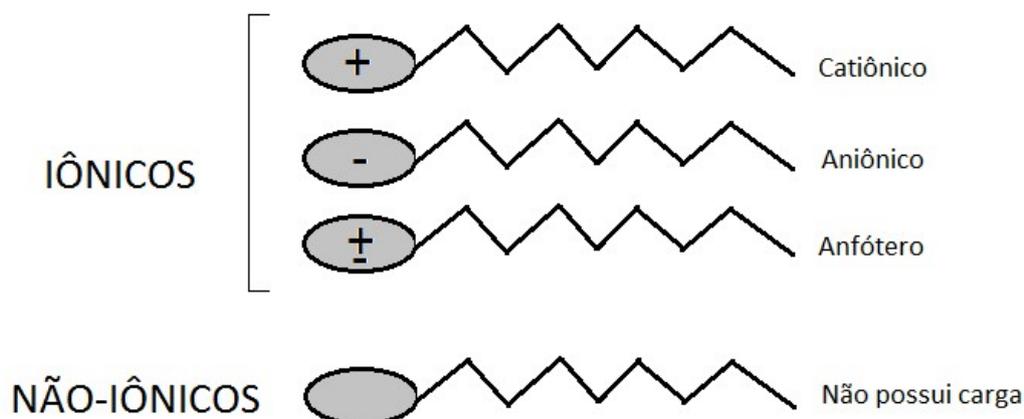
2.4.7.4. Tensoativos anfóteros

Os grupos funcionais desse tipo de tensoativo liberam tanto íons carregados negativamente como positivamente em solução aquosa. O que influencia na carga é o pH da solução na qual o tensoativo está dissolvido. Nas soluções de pH ácido, a molécula adquire carga positiva e se comportam como os tensoativos catiônicos, já nas soluções de pH básico as moléculas ficam carregadas negativamente e se comportam como os tensoativos aniônicos (TADROS, 2005).

2.4.7.5. Tensoativos não iônicos

Estes tipos de tensoativos são constituídos por substâncias cujas moléculas não se dissociam em solução aquosa e sua solubilização em água é devido aos grupos tipo éster, R-O-R, álcool, R-OH, carbonil, RCOR, ou mesmo aminas, R-NH-R, na sua estrutura (DE LA SALLES, 2000). A classificação de todos os tipos de tensoativos pode ser resumida pela Figura 2.9.

Figura 2.9. Resumo da classificação dos tensoativos.



Fonte: Autor.

2.4.8. Microemulsão

As microemulsões podem ser definidas como misturas interdispersas de dois líquidos, água e óleo, que são estabilizados por um tensoativo. As microemulsões podem ser de três categorias: óleo em água (O/A), onde gotículas de óleo estão dispersas na região contínua que é a água, água em óleo (A/O), onde gotículas de água estão dispersas no óleo, e bicontínua, que é uma estrutura, na qual, ambos os componentes formam domínios contínuos interpenetrantes, onde nenhum dos dois está rodeando o outro. Elas apresentam características especiais como: alta estabilidade termodinâmica, grande área interfacial, tensão interfacial muito baixa, diversificação de estruturas e transparência óptica (LAWRENCE; REES, 2000; OLIVEIRA; SCARPA; CORREA et al., 2004).

2.5. Planejamento experimental

O planejamento experimental pode ser definido como um conjunto de ensaios estabelecidos segundo critérios científicos e estatísticos, que tem por objetivo determinar a influência das variáveis (fatores) nos resultados (resposta) de um dado sistema ou processo, utilizando o mínimo de experimentos possíveis. Sua utilização se justifica pela possibilidade de se determinar as variáveis mais influentes no estudo, minimização de recursos dispendidos, determinação da confiabilidade dos resultados e a representação do processo estudado através de modelos matemáticos.

2.5.1. Planejamento fatorial

O planejamento fatorial possibilita a avaliação quantitativa da influência dos fatores, previamente selecionados, no processo que está sendo estudado. Desse modo o planejamento possibilita a análise individual e em conjunto dos fatores, sobre a resposta. Para a realização do planejamento fatorial completo, devem ser realizados experimentos que contemplem todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores (BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS, 2002). Definindo-se n variáveis a serem estudadas, devem ser realizados 2^n experimentos, no mínimo, para que se tenha um planejamento fatorial completo.

O tipo de planejamento 2^n é um dos mais utilizados, onde cada fator avaliado está presente em 2 níveis. São atribuídos os valores -1 para o menor nível e o valor +1 para o maior nível, isto para um planejamento codificado. Na realização desse planejamento são feitos $2 \times 2 \times 2 \times \dots \times 2$ (n vezes) = 2^n experimentos. Estes por sua vez, devem ser executados aleatoriamente para que se evitem tendências nos erros.

Já para a estimativa do erro experimental são realizados ensaios repetidos no ponto central ou ponto zero, onde o objetivo é a avaliação da significância estatística dos efeitos.

2.5.2. Análise da variância e teste de significância

Para que seja possível atestar a qualidade do modelo proposto, deve-se fazer a análise dos resíduos dos valores obtidos no ponto central. São necessárias as definições de uma série de parâmetros estatísticos para a realização do teste de significância. Esses parâmetros são mostrados nas equações a seguir:

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (1)$$

$$SQT = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 \quad (2)$$

$$SQRES = \sum_{i=1}^N (y_i - y_{ri})^2 \quad (3)$$

$$SQR = \sum_{i=1}^N (y_{ri} - \bar{y})^2 \quad (4)$$

$$SQT = SQRES + SQR \quad (5)$$

Onde N é o número de pontos experimentais, y_i é o valor do ponto experimental, \bar{y} é a média dos valores dos pontos experimentais, y_{ri} é o valor previsto pelo modelo para o valor

y_i , SQ_T é a soma quadrática total, SQ_R é a soma quadrática devido a regressão e SQ_{RES} é a soma quadrática devido aos resíduos.

Para quantificar o ajuste do modelo gerado pela regressão, é utilizado o coeficiente de determinação (R^2) que é dado pela razão:

$$R^2 = \frac{SQR}{SQT} \quad (6)$$

Percebe-se que quanto maior a parcela descrita por SQR melhor será o ajuste do modelo, ou seja, quanto mais próximo de 1 estiver o valor de R^2 menores serão os resíduos.

De posse dos parâmetros descritos pelas Equações de (1) a (5), constrói-se a Tabela 2.4, conhecida como tabela de análise de variância (ANOVA). Onde MQR e $MQRES$ são as médias quadráticas, p é o número de parâmetros estimados do modelo.

Tabela 2.4. Tabela de análise de variância – ANOVA.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Estatística F_{calc}
Regressão	SQ_R	$p-1$	$MQR = \frac{SQR}{(p-1)}$	$F_{cal} = \frac{MQR}{MQRES}$
Resíduos	SQ_{RES}	$N-p$	$MQRES = \frac{SQRES}{(N-p)}$	
Total	SQ_T	$N-1$		

As médias quadráticas são usadas para testar se a equação da regressão é estatisticamente significativa. O valor de F_{cal} é usado para testar a hipótese de que todos os coeficientes do ajuste são nulos. Para isso ele é comparado com o valor tabelado $F(p-1),(N-p)$. Caso o valor do F_{cal} seja maior do que o valor tabelado, rejeita-se a hipótese nula e o procedimento de aproximação está estatisticamente validado.

Pode ocorrer que uma regressão seja estatisticamente validada com base nos testes F_{cal} , porém que não seja útil para estimar valores. Para que isso não ocorra, ou seja, para que a regressão seja tanto significativa quanto preditiva, o valor de F_{cal} deve ser no mínimo de quatro a cinco vezes o valor tabelado $F(p-1),(N-p)$.

2.5.3. Metodologia da superfície de resposta

A superfície de resposta, nada mais é que um gráfico que mostra o comportamento da resposta estudada como função dos fatores, isso permitindo a visualização de como os fatores afetam as medidas do sistema, pode-se assim, determinar as condições ótimas. Quando se tem uma boa modelagem pelo modelo à superfície de resposta é descrita por:

$$Z = x_1\alpha_1 + x_2\alpha_2 + \dots + x_n\alpha_n \quad (7)$$

Onde Z é a resposta, α é o fator e x é o coeficiente.

Para empregarmos a metodologia de superfície de resposta devem-se:

- Fazer experimentos que identifiquem a influencia dos fatores da variável resposta;
- Definir a faixa de trabalho;
- Escolher o planejamento experimental apropriado, estabelecendo uma ordem na qual os experimentos devem ser desenvolvidos;
- Encontrar um modelo matemático para a resposta.

2.6. Estado da Arte

2.6.1. Combustão do glicerol

Bohon et al, 2011, desenvolveram um protótipo de um queimador refratário projetado para aplicação em caldeiras. No trabalho os autores fizeram uma caracterização inicial das emissões geradas durante a combustão do glicerol bruto e obtiveram resultados que mostraram que a queima do glicerol era estável para a utilização de resíduos brutos metilado e desmetilado. Com exceção de NO_x , as câmaras de combustão produziram emissões semelhantes aos de combustíveis como gás natural e combustíveis destilados do petróleo, indicando baixas emissões totais de hidrocarbonetos e uma combustão eficiente. A combustão do glicerol bruto metilado e desmetilado produziu cinzas com concentrações de 2200-3400 mg/m^3 maior do que óleos combustíveis.

Mcneil et al, 2012, desenvolveram um ciclo de combustão, que permite a utilização da glicerina como um combustível em motores de ignição por compressão, sem a necessidade de combustíveis piloto ou aditivos para melhoria do índice de cetano. Os autores utilizaram modificações como o aumento da taxa de compressão no motor, aumento da temperatura do

ar admitido no motor de 60°C para 200°C e o aumento da vazão de combustível para dentro da câmara de combustão. Os testes foram realizados em três tipos de motores diferentes, sendo um motor diesel Lister-Petter LPW quatro cilindros - 2 litros - sem modificações, um motor diesel Lister-Petter naturalmente aspirado de dois cilindros e injeção direta e um motor diesel Deutz de quatro cilindros injeção direta. Os primeiros testes de combustão do glicerol foram desenvolvidos no motor diesel Lister-Petter naturalmente aspirado de dois cilindros onde a combustão foi iniciada usando diesel como combustível seguido pela mudança para o material de teste após o motor ter sido aquecido. Os autores realizaram esses primeiros testes para solucionar questões fundamentais da combustão e operação com glicerina. Os Testes de eficiência foram desenvolvidos no motor Deutz, onde a eficiência foi medida pelo consumo de combustível, em massa. Os resultados de eficiência elétrica obtidos para o motor funcionando com diesel foram de 34,7–35,2%. Já para o motor funcionando com glicerina foram de 37,5–37,8%. Os autores concluíram que a glicerina, embora extremamente difícil de inflamar, pode ser usada em um motor de combustão com uma eficiência alta, devido à correção de fluxo de massa e com as modificações técnicas no motor. Emissões provenientes da queima de glicerina dentro de um motor são baixas, com potencial de facilmente cumprir os regulamentos ambientais. Materiais classificados como tendo um índice de cetano muito baixo podem ser rapidamente inflamados pelo aumento da temperatura de entrada de ar do motor entre 60 e 200°C. Sendo assim a glicerina foi apontada como um combustível alternativo para a geração de calor e energia.

Steinmetz et al, 2013, estudaram a combustão do glicerol em um forno refratário vertical onde foi avaliada a formação de acroleína, materiais particulados e emissão de compostos orgânicos. O aparato experimental foi escolhido de modo a contornar as dificuldades que o glicerol apresenta para ser usado como combustível (alta viscosidade, alta temperatura de autoignição e baixa densidade energética). No trabalho os autores obtiveram cinzas compostas principalmente de carbonatos de sódio, fosfatos e sulfatos com 0,3 - 0,7 micrômetros de diâmetro e com massa de 2 a 4 g/m³. Os resultados indicaram também, que a combustão do glicerol bruto produzem quantidades relativamente pequenas de acroleína (15 ppb) e outros compostos orgânicos voláteis. Apesar dos autores terem obtido estabilidade da chama, ambiente térmico adequado para a ignição do combustível e a quase completa oxidação dos combustíveis, as emissões de materiais particulados atingiram altos níveis o que inviabilizaria a utilização do glicerol para queima em caldeiras, pois o tamanho e a composição destas sistemas partículas são susceptíveis a causar grandes incrustações.

2.6.2. Utilização de derivados do glicerol como aditivos para combustíveis

Delfort et al, 2005, propuseram a produção de acetais de glicerol, solúveis, para a aditivação do diesel mineral. Os aditivos eram preparados, a partir de reações do glicerol com n-butiraldeído e uma resina ácida da Amberlist 15, mantinha-se o reator a uma temperatura de 54°C e agitação constante por 7 horas. Depois que o sistema voltava à temperatura ambiente, o catalisador era eliminado por filtração e o excesso de n-butiraldeído, bem como a água da reação era eliminada por evaporação sob pressão reduzida, resultando em um líquido límpido solúvel em óleo que geralmente existe em duas formas isoméricas. Outra reação para preparação de aditivos, consistia na substituição do n-butiraldeído por uma quantidade equimolar de formaldeído para obtenção das duas formas isoméricas do aditivo, que então eram colocadas em um reator junto com dietoximetano e a resina ácida, as condições eram mantidas à temperatura ambiente com agitação durante 4 horas, em seguida, o catalisador era eliminado por filtração e os reagentes e produtos em excesso, evaporados sob pressão reduzida. As formulações de diesel desenvolvidas continham acetais de glicerol em várias proporções. Dependendo do caso, as proporções variavam de 1 a 40% em volume, mais frequentemente 1 a 20% em volume.

Fernando et al, 2007, pesquisaram a viabilidade de misturar glicerol e derivados do glicerol, como por exemplo propanodiol e propanol, com a gasolina. O estudo tinha por objetivo estabelecer as concentrações específicas dos componentes de um sistema ternário, consistindo de gasolina, glicerol, e um anfifílico numa única fase de microemulsão tornando-os miscíveis uns nos outros. O maior percentual de volume de gasolina que pode ser misturado num sistema de propanol e glicerol sem separar em duas fases foi de aproximadamente 55%. A mistura de glicerol 6% em volume, propanol 60% em volume e a gasolina, tem um valor de energia de 33,25 MJ/kg e um índice de octanas maior do que 100. Essa pesquisa revelou que a quantidade de glicerol que poderia ser misturado com a gasolina, de maneira bem sucedida, variou amplamente, dependendo da quantidade de propanol presente no sistema.

Rahmat et al, 2010, estudaram a produção de aditivos de combustíveis á base de glicerol, por reações químicas de: eterificação, acetilação e acetalação que segundo os autores formam excelentes aditivos, principalmente quando usados no diesel, biodiesel e gasolina, pois foram capazes de diminuir a emissão de particulados, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos, monóxido de carbono e aldeídos. No trabalho os autores mostram diversas rotas químicas de reação de glicerol e para cada uma avaliam os efeitos do catalisador, da

temperatura e o tempo de reação, o solvente e o precursor, sobre as propriedades físicas, a conversão e a seletividade dos aditivos de combustível à base de glicerol.

Oprescu et al, 2014, estudaram a possibilidade de usar dois derivados de glicerol como aditivos para o combustível diesel. Os aditivos testados eram o (2-etil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il) metanol, obtidos pela condensação catalítica do glicerol com butano-2-ona sobre o sólido superácido $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ e o (2-etil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il) hexanoato de metila, obtido pela transesterificação com hexanoato de metila do primeiro aditivo. Esses compostos foram sintetizados e misturados ao diesel mineral. Utilizou-se no trabalho um motor diesel Renault K9K P 732, montado em um estande de teste Horiba Titan 250 onde os parâmetros de desempenho e as emissões foram avaliados. A partir dos resultados experimentais do trabalho, os autores concluíram que, comparado à queima do diesel mineral puro as misturas diesel aditivadas com os compostos melhoraram ligeiramente o desempenho do motor, com relação as emissões observou-se a redução de hidrocarbonetos, monóxido de carbono e emissão de fumaça por 26,04%, 18,93% e 19,20%, respectivamente, e aumentaram ligeiramente as emissões de NO_x .

2.6.3. Combustível base diesel emulsionado/microemulsionado com água/biodiesel

Abu-Zaid, 2004, estudou os efeitos sobre o desempenho e a temperatura de escape dos gases de um motor, que utilizava um combustível diesel emulsionado com água. Os combustíveis estudados tinham relações de 0, 5, 10, 15 e 20 água/diesel, em volume, e foram utilizados em um motor diesel de cilindro único e injeção direta que operava a rotação de 1200 a 3300 rpm. Os resultados indicaram que a adição de 20% de água na forma de emulsão melhora a eficiência de combustão, o torque do motor, a potência e a eficiência térmica em 3,5% se comparado com o diesel mineral. O trabalho ainda obteve como resultados a diminuição do consumo específico de combustível e uma diminuição da temperatura de escape dos gases, à medida que a porcentagem de água contida na emulsão aumentava.

Fernandes et al, 2011, Estudaram formulações de combustíveis base diesel, microemulsionados com nonilfenol etoxilado (5 etoxilações) e água. As formulações foram preparadas e testadas em um motor diesel para avaliar o seu desempenho e as emissões. Os autores avaliaram as propriedades: densidade, viscosidade, ponto de nuvem e corrosividade. Os resultados experimentais mostraram que a densidade e viscosidade atingiram valores maiores do que os obtidos para óleo diesel puro, já o ponto nuvem e a corrosividade não

foram afetados pela água e o surfactante. Foi observado que o consumo específico do combustível microemulsionado era maior do que o de diesel, entretanto as pequenas gotas de água melhoraram a combustão do sistema. Em comparação com diesel, foi observado um aumento nas emissões de CO e diminuição das emissões de NO_x, C_xH_y, SO₂ e emissão de fumaça preta. Em geral, apenas as microemulsões com até 6% de água apresentaram valores em conformidade com as normas brasileiras para combustível diesel/biodiesel.

Fahd et al, 2013, desenvolveram um estudo experimental de avaliação dos efeitos de uma de emulsão de água/diesel 10% (ED10), sobre o desempenho e emissões do motor, sendo comparado com o diesel mineral. As experiências foram realizadas em um motor diesel quatro cilindros 2.5 L turbo DI Toyota em quatro diferentes condições de carga do motor (25%, 50%, 75% e 100% de carga). Durante os experimentos, a velocidade do motor variou de 800 rpm a 3600 rpm, em passos de 400 rpm para cada condição de carga. A pressão nos cilindros, a taxa de liberação de calor, a potência do motor, a eficiência térmica e o consumo de combustível específico apresenta-se como parâmetros de desempenho do motor enquanto a medição de temperatura dos gases de escape, o óxido nítrico (NO) e de monóxidos de carbono (CO) de saída foram avaliados como parâmetros de emissão. Os autores perceberam que a solução ED10 tem a capacidade de produzir pressão nos cilindros e uma taxa de liberação de calor, comparável ao diesel mineral. Também foi obtido como resultado uma menor geração de potência do motor e uma menor emissão de NO devido à temperatura dos gases de escape ser menor. Os autores concluíram que os resultados experimentais sugerem que o ED10 tem o potencial para ser considerado como um combustível renovável e mais verde em comparação ao diesel mineral.

2.6.4. Emulsão/microemulsão de tensoativos/glicerina/diesel

Eaton et al, 2014, referem-se a formulações de combustíveis emulsionados adequados para utilização em motores de navios, mas que, após a combustão, produz menores emissões de dióxido de enxofre (SO₂) e óxidos de nitrogênio (NO_x) do que os combustíveis marítimos convencionais atualmente utilizados. As formulações foram preparadas utilizando como possíveis combustíveis o gasóleo marinho, óleo diesel marítimo, óleo combustível intermediário, diesel com baixo teor de enxofre, diesel com ultra-baixo teor de enxofre e óleo combustível residual, glicerol e um tensoativo não iônico a uma temperatura entre 40 e 70°C mantidas sob ultrassom. Em algumas formas de realização, a mistura foi obtida adicionando-se cerca de 50 a 99% de óleo em volume, cerca de 1 a 50% de glicerol em volume e 0,1 a 5% de tensoativos não iônico mantidas sob ultrassom. Por vezes eram utilizados melhoradores de

combustão para ajudar a queima do combustível. As emulsões apresentavam estabilidade variando entre 24 horas, 1, 2 ou 3 semanas e o máximo de 2 meses.

Baehr et al, 2007, revelam um processo de aditivação de combustíveis sólidos e líquidos com a glicerina. Na formulação de combustíveis sólidos a glicerina era pulverizada sobre o material pouco antes da combustão. Na formulação dos combustíveis líquidos a glicerina era adicionada ao diesel e agitada mecanicamente para formação da emulsão. Em todas estas formas de realização, adiciona-se glicerol para os combustíveis em quantidades que variam de 0,1 a 10% em peso. Para utilização posterior da emulsão na combustão em motores de combustão interna adiciona-se 0,1 a 1% em peso de tensoativos não iônicos. Em situações de combustão imediata dispensava-se a adição de tensoativos e a emulsão glicerina/diesel era feita na hora. Os autores propuseram ainda, fazer a pulverização separada do combustível e da glicerina na câmara de combustão do motor.

Eaton et al, 2014, Estudaram a queima de emulsões de glicerina-diesel em motores diesel de cilindro único. Os autores constataram uma diminuição da emissão dos poluentes, óxidos de nitrogênio e materiais particulados entre 5-15 e 25-50%, respectivamente. As emulsões eram preparadas usando ultra-som para produzir uma distribuição de tamanho de gotículas com uma média de cerca de 3,3 μm e eram obtidas utilizando-se 10 e 20% do volume. Os autores constataram ainda um aumento do consumo de combustível devido ao acrescimento da concentração de glicerol que resultou na redução da densidade de energia da emulsão.

Leng et al, 2015, Estudaram a formulação de microemulsões de glicerina no diesel (MGD) e glicerina/água no diesel (MG/AD) utilizando o biotensoativo ramnolípido. As microemulsões obtidas foram armazenadas a 4°C sem separação de fases durante mais de seis meses. Os autores constataram que o poder calorífico superior, viscosidade dinâmica, corrosividade e decomposição térmica da MGD e MG/AD foram semelhantes aos do diesel. Curiosamente, o ponto de fluidez e ponto o nuvem da MGD que eram de 13°C e 6°C, respectivamente, foram melhorados em comparação com diesel mineral que era de 6°C e 3°C, respectivamente.

Na literatura pesquisada, não foram encontrados relatos de estudos utilizando dois tensoativos e glicerina em sistemas microemulsionados para aditivação de combustíveis, por isso, o presente trabalho irá desenvolver a formulação de combustível base diesel,

microemulsionado com glicerina, água e tensoativo que apresente um desempenho equivalente ao diesel mineral quando testado em motor de combustão interna.

CAPÍTULO 3
METODOLOGIA

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

3.1.1. Equipamentos

A seguir, são relacionados os principais equipamentos utilizados para realização deste trabalho.

- Balança analítica (SHIMADZU, modelo AUW220D), capacidade 220 g;
- Agitador magnético (FISATOM, modelo 752);
- Politriz (Arotec, modelo AROPOL.2.V);
- Banho de ultrassom (Elma, modelo Transsonic T460);
- Medidor de corrosividade (Koehler, modelo K25319);
- HFRR (PCS Instruments, modelo D1135);
- Goniômetro (Kruss, modelo DAS 100);
- Reometro (Brookfield, modelo R/S Rheometer);
- Motor diesel (Branco, modelo BD 7.0 H);
- Dinamômetro elétrico (Kohlbach, modelo 112MB);
- Sistema de controle de cargas e saída de dados de potência (Transnor, modelo MULT-K);
- Dissipador de energia Transnor;
- Tacômetro Stroboscope (Instrutemp, modelo ST-707);
- Padrão de cores ASTM ADJD0130;
- Discos e esferas de aço AISI 52100;
- Vidrarias em geral.

3.1.2. Reagentes

São apresentados na Tabela 3.1, os principais reagentes utilizados nesse trabalho:

Tabela 3.1. Principais reagentes utilizados.

Reagentes	Fonte	Pureza
Óleo diesel S10/B7	posto BR	-
Água	destilada	-
Tensoativo R4	-	-
Tensoativo R6	-	-
Glicerina	Synth	99,5%
Carbeto de silício	comercial	-
Alumina	Enila	-

3.2. Métodos

3.2.1. Formulação dos combustíveis microemulsionados

As microemulsões foram preparadas utilizando os reagentes: diesel mineral S10/B7 (10 ppm de enxofre e 7% de biodiesel), tensoativos R4 e R6 (segredo industrial) e soluções aquosas de glicerina em concentrações variadas.

A formulação procedia da seguinte forma: nas amostras de 100 mL de diesel mineral era adicionada a concentração de tensoativo predeterminada na proporção estabelecida entre os tensoativos. Os sistemas eram mantidos sob agitação mecânica e tituladas gota a gota com as soluções aquosas de glicerina até o ponto de turbidez. Anotava-se a massa de solução aquosa de glicerina que era adicionada ao diesel.

3.2.2. Método do planejamento experimental

A metodologia do planejamento experimental adotada se deu seguindo um planejamento experimental do tipo 2^3 com duplicata no ponto central como mostrado na Tabela 3.2, que apresenta os valores codificados. Os experimentos foram realizados de forma aleatória para que se evitasse a tendência dos erros. Realizou-se também, com o objetivo de alimentar um maior número de resultados, experimentos duplicados. A importância do número de pontos experimentais adequados é devido ao cálculo da regressão do modelo, onde quanto maior o número de pontos experimentais alimentados no *Statistica 7.0* maior os graus de liberdade e melhor ajustado será o modelo matemático encontrado.

Tabela 3.2. Matriz codificada do planejamento experimental 2^3 com duplicata no ponto central.

Experimento	Concentração de tensoativos (g/100mL diesel)	Proporção entre tensoativos (R4/R6)	Concentração da solução aquosa de glicerina(%)
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0

Os dados experimentais resultantes das etapas de formulação na melhor condição foram tratados no *software Statistica 7.0* para interpretação dos resultados e obtenção dos modelos matemáticos, diagrama de Pareto e superfícies de respostas.

3.2.3. Estudo reológico das formulações

As análises reológicas das formulações foram realizadas no reômetro Brookfield, modelo R/S Rheometer que é mostrado na Figura 3.1. O principal objetivo era a obtenção das viscosidades e dos modelos matemáticos que representassem o comportamento de cada sistema formulado, a fim de saber se a adição dos tensoativos, água e glicerina alteravam o comportamento reológico do diesel mineral. Para a realização das análises foram utilizados aproximadamente 80 mL de cada combustível formulado.

Figura 3.1. Reômetro Brookfield.

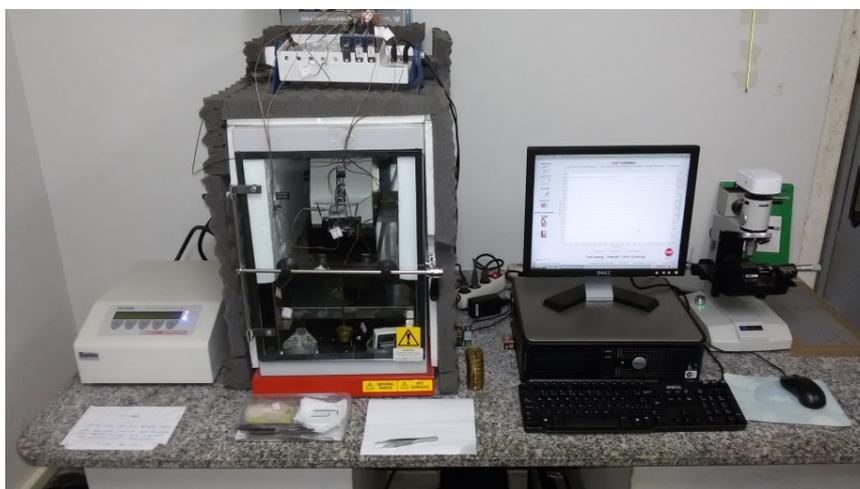
3.2.4. Teste de corrosividade ao cobre

O teste foi realizado seguindo a norma ABNT NBR-14359. Essa norma especifica um método de ensaio para determinação da corrosividade utilizando o método da lâmina de cobre. No equipamento Koehler modelo K25319, as laminas de cobre, específicas para o teste e previamente lixadas com lixas d'água de varias granulometrias e polidas com carbetto de silício, eram imersas em amostras das formulações de combustíveis e mantidas na temperatura de 50°C por um período de 3 horas. Decorrido o tempo do ensaio, as lâminas eram retiradas, lavadas e comparavam-se suas colorações com o padrão de cores ASTM ADJD0130.

3.2.5. Estudo tribológico das formulações

A lubricidade dos combustíveis formulados foi avaliada a partir de ensaios realizados na sonda de movimento alternado sob alta frequência (*High Frequency Reciprocating Test Rig - HFRR*), disponível no laboratório GET (Grupo de estudos de tribologia) na UFRN, seguindo a norma ASTM D 6079-04. O equipamento HFRR é mostrado na Figura 3.2.

Figura 3.2. Equipamento High Frequency Reciprocating Test Rig.



Fonte: Autor.

Segundo especificações da norma, desenvolveram-se os ensaios conforme as etapas:

- 1- Preparação do par tribológico esfera-disco que inclui os processos de lixamento e polimento do disco. Na etapa de lixamento foram usadas lixas d'água das seguintes granulometrias: 220, 420, 500 e 1200 para obtenção da superfície desejada. No polimento usou-se alumina 0,5 micron e a politriz Arotec.

- 2- O par tribológico esfera-disco e seus respectivos suportes eram limpos com álcool isopropílico em banho ultrassônico por um período de 10 minutos seguido de secagem com jato de ar quente.
- 3- A esfera e o disco eram fixados nos seus suportes e posteriormente encaixados no HFRR.
- 4- Eram colocados nos respectivos lugares os combustíveis a serem testados, carga do experimento, termopar e sensores.
- 5- Dava-se início ao experimento seguindo as especificações da norma, que são detalhadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Condições experimentais do teste no HFRR.

Grandezas	Valores
Temperatura (°C)	60 ± 2
Volume do combustível (mL)	2 ± 0,2
Comprimento da oscilação (mm)	1 ± 0,02
Frequência de oscilação (Hz)	50 ± 1
Carga aplicada (N)	1,96 ± 0,01
Duração do ensaio (min)	75 ± 0,1
Número de ciclos	225000
Distância de deslizamento (m)	450

Dos ensaios realizados no HFRR foi possível à obtenção de dados referentes à porcentagem de formação do filme lubrificante das formulações, coeficiente de atrito e imagens da esfera metálica, utilizada antes e depois dos ensaios.

3.2.6. Ângulo de molhabilidade e tensão superficial

Para determinação da molhabilidade e tensão superficial das formulações de combustíveis, foi utilizado o goniômetro Kruss DSA 100 com câmera integrada. Esse equipamento consta de uma seringa que armazena o líquido e o deposita sobre a superfície de um disco de aço 52100. A medida da tensão superficial foi obtida através do método do peso da gota enquanto que a medida do ângulo de molhabilidade foi determinada pelo gotejamento e pelo método das tangentes. Foram utilizados volumes diferentes dos fluidos entre 4 a 25 microlitros.

3.2.7. Curva de potência e consumo específico do motor diesel

Os testes de desempenho do motor diesel foram realizados seguindo a norma ABNT – NBR ISO 1585 onde o objetivo era a avaliação do desempenho, observado à apresentação da curva de consumo específico de combustível a plena carga em função da rotação do motor. Os ensaios do consumo específico foram realizados mantendo-se a rotação do motor constante em 3500 rpm e variando-se a potência do dinamômetro elétrico com incrementos de 333 watts, por meio de excitação elétrica, iniciando em 333 watts até o máximo de 2000 watts, totalizando seis pontos de potência. Nestes ensaios foram medidos os tempos necessários para o motor consumir uma quantidade fixa de 20 mL dos combustíveis formulados. O sistema experimental é mostrado na Figura 3.3.

Figura 3.3. Sistema experimental para os ensaios de consumo específico dos combustíveis.



O ensaio para obtenção do consumo específico em função da potência do motor foi realizado da seguinte forma:

- 1- Colocou-se em cada bureta um combustível diferente formulado, na primeira bureta utilizou-se o diesel mineral;
- 2- Ligou-se o motor com diesel mineral, e com carga zero, por um período de 20 minutos, para o motor atingir a estabilidade;
- 3- Ajustou-se a carga no motor para 333 W;
- 4- Ajustou-se a rotação do motor para 3500 rpm, usando-se um tacômetro estroboscópico e o sistema de aceleração do motor. Mediu-se o tempo para o motor consumir 20 mL do combustível;

- 5- Repetiu-se o procedimento nas mesmas condições de potência e rotação, para cada combustível abrindo-se a válvula de cada bureta separadamente e esperando um tempo de estabilização de 10 minutos;
- 6- Ajustou-se a potência do dinamômetro elétrico para 666 watts. Nesta potência, foi medido o tempo para o motor consumir 20 mL de cada combustível;
- 7- Para as demais potências, até a máxima de 2000 watts, a metodologia utilizada foi a mesma.

O motor utilizado nos testes possui as especificações técnicas descritas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Especificações técnicas do motor diesel 7.0 marca Branco.

Grandezas	Valores
Tipo	Horizontal, monocilíndrico, diesel, refrigerado a ar
Potência máxima (cv)	7,0
Potência contínua (cv)	6,0
Rotação máxima (rpm)	3600
Torque máximo (kgfm/rpm)	1,5/2000
Cilindrada (cm ³)	296
Taxa de compressão	20:1
Diâmetro x curso (mm)	78x62
Sistema de combustão	Injeção direta
Consumo médio (l/h)	1,41
Sistema de lubrificação	Lubrificação forçada por bomba de óleo
Peso (PM/PE) kg	33/38

Fonte: Manual de instruções fabricante Branco.

O consumo horário dos combustíveis foi calculado através da equação 8:

$$Q_0 = \frac{60 * v * \rho}{t} \quad (8)$$

Onde:

v = Volume (mL);

ρ = Massa específica (g/mL);

t = Tempo (min).

O consumo específico dos combustíveis foi calculado através da equação 9:

$$C_e = \frac{Q_o}{P} \quad (9)$$

Onde:

C_e = Consumo específico do combustível (g/kWh);

Q_o = Consumo horário (g/h);

P = Potência (kW).

3.2.8. Estabilidade das microemulsões

Para avaliação da estabilidade das microemulsões, no que diz respeito à separação de fases, realizou-se um acompanhamento visual e registro fotográfico dos sistemas formulados. Os combustíveis foram acondicionados em tubos de ensaio com tampa e deixados em repouso por um longo período. Os sistemas eram monitorados e fazia-se o registro com fotos.

CAPÍTULO 4
RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. Resultados e Discussões

4.1. Formulação dos combustíveis microemulsionados

4.1.1. Avaliação dos parâmetros de formulação

A escolha de uma formulação de microemulsão é baseada na sua aplicação, e como o objetivo é o desenvolvimento de uma formulação base diesel para aplica-la num motor, deve-se escolher proporções dos aditivos que resultem numa microemulsão de água em óleo, sendo a fase óleo, o diesel. Diante disto procurou-se estabelecer composições tanto do tensoativo quanto da solução aquosa de glicerina que permitisse a formação da microemulsão, função do tensoativo e da inserção da glicerina na formulação, objetivo principal deste trabalho.

Nesta etapa do trabalho realizaram-se ensaios com base na planilha codificada de um planejamento experimental 2^3 , descrita no item 3.2.2. Os parâmetros estudados foram a concentração de tensoativo, a proporção entre os tensoativos R4 e R6 e a concentração de glicerina na água adicionada na formulação das microemulsões.

Inicialmente foi construída uma planilha com níveis máximos e mínimos para os três parâmetros, apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Níveis dos fatores adotados.

Código	Concentração de tensoativos (g/100 mL diesel)	Proporção entre tensoativos (R4/R6)	Concentração da solução aquosa de glicerina (%)
-1	1	1/2	0
0	3,5	1/1	15
1	6	2/1	30
-1	1	1/2	0
0	3,5	1/1	25
1	6	2/1	50

Os resultados das concentrações das soluções de glicerina, incorporadas ao diesel mineral, obtidos a partir das combinações apresentadas na Tabela 4.1 constam na Tabela 4.2 e Figuras 4.1, 4.2 e 4.3.

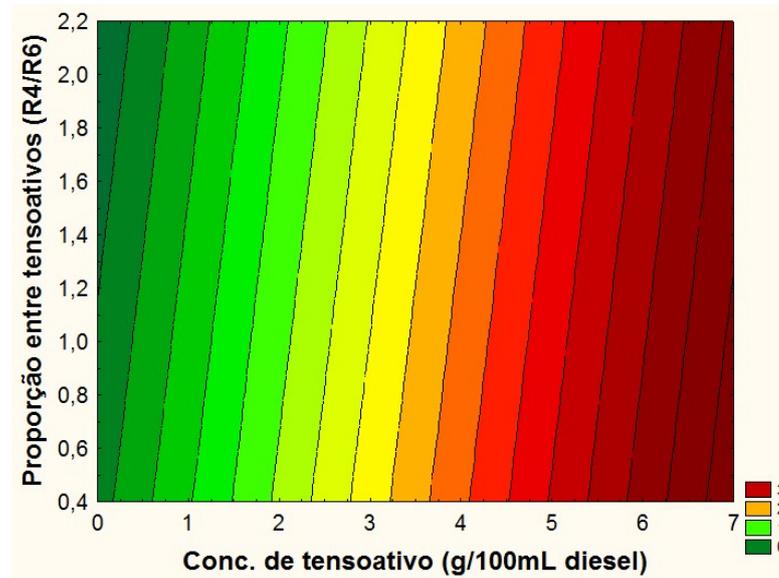
Para esse estudo foram utilizados os mesmos valores dos fatores concentração e proporção dos tensoativos, variando os limites da concentração da solução de glicerina. Obteve-se a Tabela 4.2 que mostra os valores da massa de solução de glicerina suportada pelo diesel mineral antes do ponto de turbidez obtidos a partir das combinações apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.2. Planilha dos resultados de concentração de solução de glicerina incorporados ao diesel mineral antes do ponto de turbidez.

Concentração de tensoativos (g/100 mL diesel)	Proporção entre tensoativos (R4/R6)	Concentração da solução aquosa de glicerina (%)	Massa de solução aquosa de glicerina dissolvida no diesel (g/100 mL diesel)
1	1/2	0	0,1977
6	1/2	0	1,6975
1	2/1	0	0,1576
6	2/1	0	5,5563
1	1/2	30	0,2295
6	1/2	30	8,0570
1	2/1	30	0,4496
6	2/1	30	2,4942
3,5	1/1	15	1,2314
3,5	1/1	15	1,1962
1	1/2	50	0,1494
6	1/2	50	1,1792
1	2/1	50	0,7740
6	2/1	50	0,2103
3,5	1/1	25	2,2364
3,5	1/1	25	2,2605

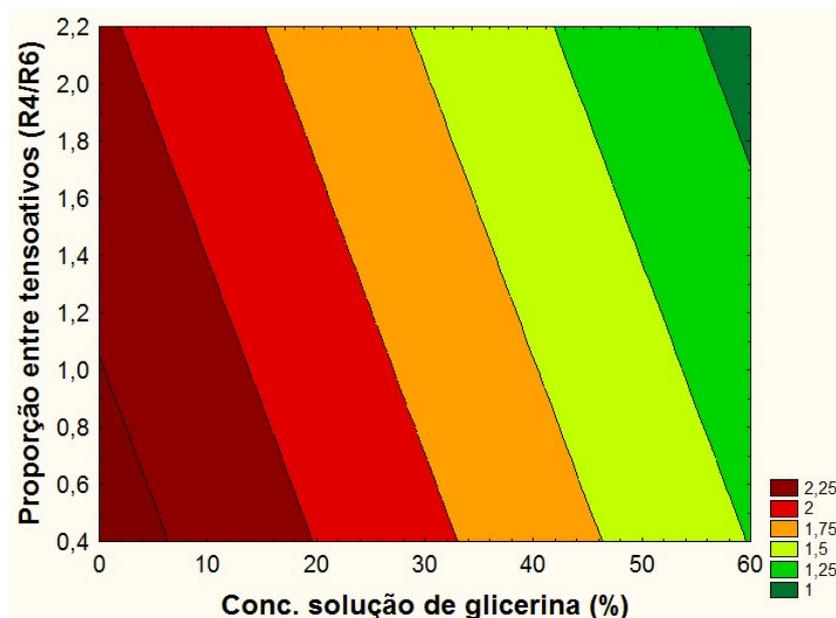
De uma análise preliminar da tabela pode-se perceber que: aumentando a massa de tensoativos no sistema, o diesel mineral dissolve uma maior quantidade de solução aquosa de glicerina e à medida que se aumenta a concentração da solução aquosa de glicerina o diesel mineral consegue dissolver cada vez menos. A Tabela 4.2 foi tratada no *software Statistica 7.0* para interpretação dos resultados e elaboração das superfícies de respostas mostradas nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3.

Figura 4.1. Superfície de resposta concentração de tensoativo em função da proporção entre tensoativos fixando a concentração da solução de glicerina.



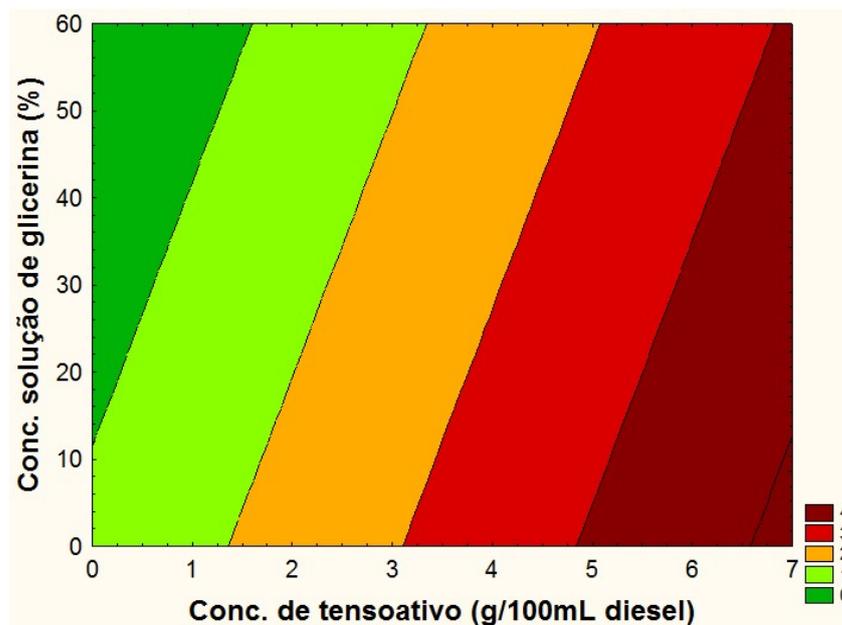
Analisando a Figura 4.1 pode-se perceber que para uma concentração de solução de glicerina fixa, aumentando-se a concentração de tensoativos e diminuindo-se proporção entre os tensoativos, promove-se um aumento na quantidade de solução aquosa adicionada do diesel mineral.

Figura 4.2. Superfície de resposta concentração de solução de glicerina em função da proporção entre tensoativos fixando a concentração de tensoativos.



Analisando a Figura 4.2 pode-se perceber que para uma concentração de tensoativo fixa, diminuindo-se a concentração da solução de glicerina e a proporção entre os tensoativos promove-se um aumento na quantidade de solução aquosa adicionada do diesel mineral.

Figura 4.3. Superfície de resposta concentração de tensoativo em função da concentração de solução de glicerina fixando a proporção entre tensoativos.



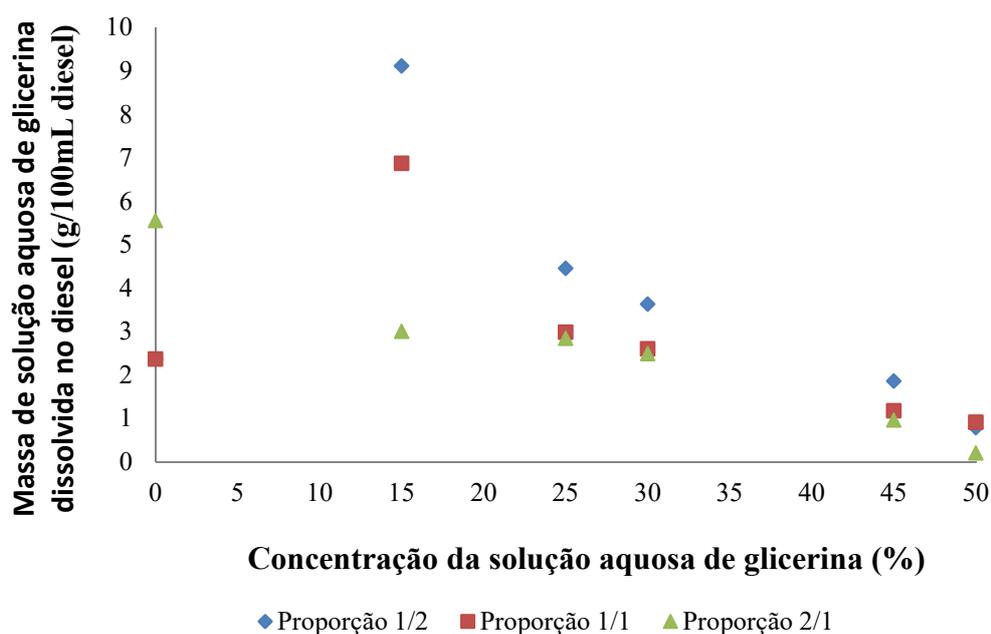
Pode-se observar na Figura 4.3 que aumentando a concentração de tensoativo no diesel e diminuindo a concentração da solução de glicerina ocorre um aumento na dissolução da solução aquosa de glicerina no diesel.

De posse desses resultados resolveu-se elaborar curvas de solubilidade fixando a concentração dos tensoativos em 6 g/100 mL de diesel, e variando a proporção entre os tensoativos R4 e R6, variando a concentração da solução de glicerina. O objetivo é incorporar a maior concentração da solução de glicerina e proporção mais adequada entre os tensoativos. Os resultados são mostrados na Tabela 4.3 e Figura 4.4, que agrupam os resultados da massa dissolvida para as três diferentes proporções entre tensoativos adotadas.

Tabela 4.3. Massa dissolvida de solução de glicerina para as proporções entre tensoativos de: 1/2, 1/1 e 2/1.

Proporção entre tensoativos (R4/R6)	Concentração da solução aquosa de glicerina (%)	Massa de solução aquosa de glicerina dissolvida no diesel (g/100 mL diesel)
1/2	0	2,3680
1/2	15	9,1117
1/2	25	4,4544
1/2	30	3,6315
1/2	45	1,8577
1/2	50	0,7872
1/1	0	2,3662
1/1	15	6,8679
1/1	25	2,9859
1/1	30	2,6059
1/1	45	1,1758
1/1	50	0,9158
2/1	0	5,5563
2/1	15	3,0061
2/1	25	2,8412
2/1	30	2,4942
2/1	45	0,9635
2/1	50	0,2103

Figura 4.4. Curvas de solubilidade para as três proporções entre tensoativos: Proporção 1/2, 1/1 e 2/1.



Podemos perceber pela análise da Tabela 4.3, corroborada pela Figura 4.4, que o diesel mineral apresenta os maiores valores de solubilização quando trabalhamos com uma solução de glicerina com concentração de 15% e que ao aumentar essa concentração o sistema responde de maneira a apresentar uma menor capacidade de solubilização. A proporção de tensoativos que promove a maior dissolução da solução aquosa de glicerina em qualquer concentração é 1/2, ou seja, 1 parte do R4 e 2 partes do R6. Já para a dissolução de água destilada (solução de glicerina 0%) a melhor proporção observada foi 2 partes do R4 e 1 parte do R6.

Analisando ainda a figura 4.4 pode-se perceber que a proporção de 2/1 não apresenta sinergia, como no caso das outras proporções. Este fato mostra que a glicerina tem uma melhor interação com o tensoativo R6 por ser mais hidrofílico, assim como no caso da glicerina.

Sabendo que a microemulsão do diesel mineral apresenta melhor solubilização da solução de glicerina a 15% sob uma proporção de tensoativos de 1/2, estabeleceram-se novos níveis de avaliação dos parâmetros estudados, a fim de determinar uma região de microemulsão com uma ampla faixa de tensoativo e solução de glicerina.

A Tabela 4.4 mostra os novos níveis definidos, onde se resolveu varrer o comportamento do sistema ao redor da melhor condição de concentração de solução de glicerina, por isso 15% foi adotado como ponto central.

Tabela 4.4. Valores adotados para os níveis do primeiro planejamento experimental.

Código	Concentração de tensoativos (g/100mL diesel)	Proporção entre tensoativos (R4/R6)	Concentração da solução aquosa de glicerina (%)
-1	0,5	1/2	0
0	3,0	1/1	15
1	5,5	3/2	30

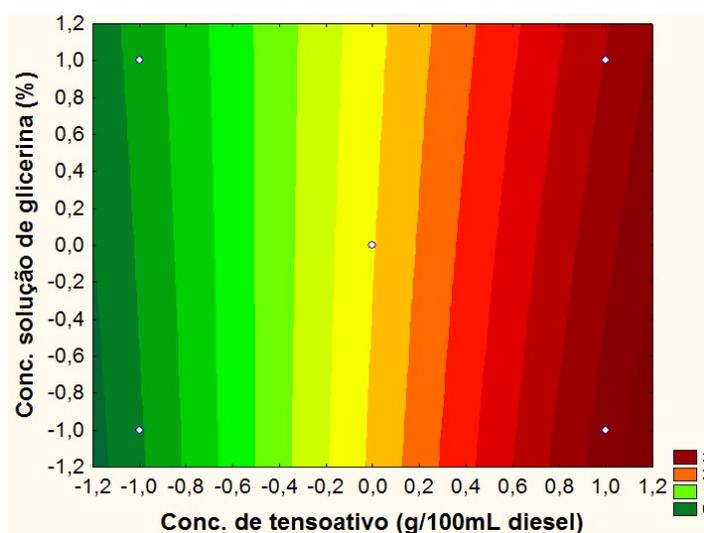
Os experimentos foram realizados em duplicata e os valores das concentrações mássicas médias da solução de glicerina incorporadas ao diesel são mostrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Matriz codificada mais os valores da média da resposta concentração de solução de glicerina incorporada.

Experimento	Concentração de tensoativos (g/100mL diesel)	Proporção entre tensoativos (R4/R6)	Concentração da solução aquosa de glicerina (%)	Concentração mássica da solução glicerina no diesel (g/100mL diesel)
1	-1	-1	-1	0,0007
2	1	-1	-1	0,0150
3	-1	1	-1	0,0011
4	1	1	-1	0,0494
5	-1	-1	1	0,0016
6	1	-1	1	0,0417
7	-1	1	1	0,0026
8	1	1	1	0,0158
9	0	0	0	0,0103
10	0	0	0	0,0106

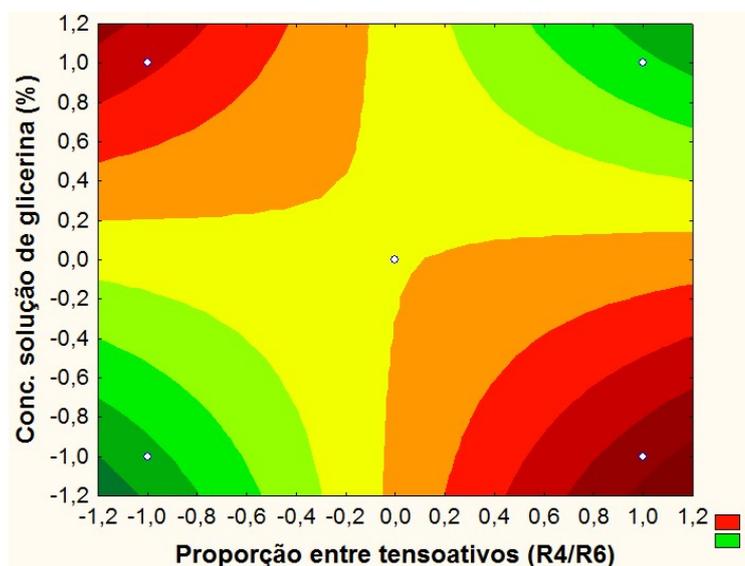
De uma análise preliminar da Tabela 4.5 percebe-se que o aumento da concentração de tensoativos aumenta a capacidade de formação da microemulsão de glicerina no óleo diesel. E com o objetivo de se avaliar as regiões de otimização do processo, a Tabela 4.5 foi tratada no *software Statistica 7.0* para interpretação dos resultados e das superfícies de respostas. As superfícies de respostas obtidas são mostradas nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7.

Figura 4.5. Superfície de resposta fixando a variável proporção entre os tensoativos.



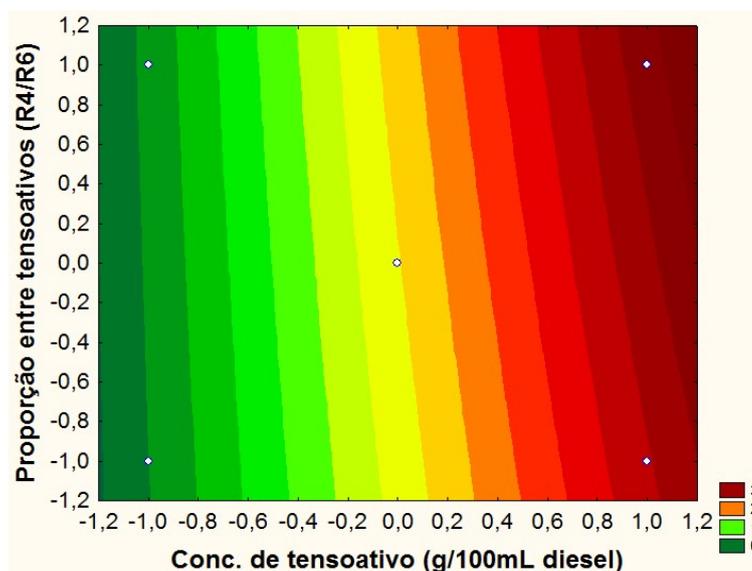
Da Figura 4.5 percebe-se que ao aumentar a concentração de tensoativo proporcionalmente um aumento da quantidade de solução de glicerina incorporada ao diesel microemulsionado, comprovando a capacidade do mesmo em formar microemulsões água em óleo. No caso da concentração da solução de glicerina no sistema, seu aumento apresenta duas tendências, um discreto aumento da massa incorporada, quando a concentração do tensoativo é baixa e o inverso quando a concentração do tensoativo é alta. Este fato pode estar relacionado mais uma vez com a interação da glicerina com o R6, pois a mesma possui uma característica anfifílica e em baixas concentrações de tensoativo atua como coadjuvante na formação da microemulsão, mas em concentrações elevadas do tensoativo termina por competir com a água na formação da microemulsão.

Figura 4.6. Superfície de resposta fixando a variável massa de tensoativos.



Da Figura 4.6 percebe-se que ao aumentar a proporção entre os tensoativos a uma baixa concentração da solução de glicerina, aumenta-se a quantidade de solução de glicerina incorporada ao diesel mineral, enquanto que em altas concentrações da solução de glicerina o fenômeno é inverso. Isto mostra que existe uma interação entre a glicerina e o tensoativo mais hidrofílico, o R6. Com isto percebem-se duas regiões de ótimo localizadas nos intervalos extremos da superfície de resposta, mostra a Figura 4.6.

Figura 4.7. Superfície de resposta fixando a variável concentração de solução de glicerina %Sol.



Da Figura 4.7 percebe-se que ao aumentar a massa de tensoativos no sistema, aumenta-se a concentração mássica de solução de glicerina incorporada ao diesel mineral com um pequeno efeito da proporção na região de maior concentração de tensoativo. Este fato mostra que o R4 tem um efeito sinérgico quando a concentração total de tensoativo aumenta, indicando sua dificuldade em formar microemulsão em baixas concentrações, mas ao associar-se a outro tensoativo tem suas propriedades melhoradas.

4.1.2. Planejamento experimental

A partir dos estudos realizados nas etapas anteriores, pode-se definir os limites adequados para a aplicação de um planejamento experimental buscando obter a maior massa de solução de glicerina adicionada à microemulsão. Os níveis do planejamento experimental 2^3 adotados como novos valores são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Valores adotados para os níveis do planejamento experimental.

Código	Concentração de tensoativos (g/100 mL diesel)	Proporção entre tensoativos (R4/R6)	Concentração da solução aquosa de glicerina (%)
-1	5,5	1/1	0
0	8,25	3/2	7,5
1	11,0	2/1	15

Os experimentos foram realizados em duplicata, e inseridos desta forma no planejamento, e os valores das concentrações mássicas da solução de glicerina incorporadas

ao diesel são mostrados na Tabela 4.7. Os dados foram tratados no *software Statistica 7.0* para interpretação dos resultados, obtenção dos modelos matemáticos, diagrama de Pareto e superfícies de respostas.

Tabela 4.7. Matriz codificada do planejamento experimental mais os valores em duplicata da resposta concentração mássica.

Experimento	Concentração de tensoativos (g/100mL diesel)	Proporção entre tensoativos (R4/R6)	Concentração solução de glicerina(%)	Concentração mássica da solução de glicerina no diesel 1 (g sol. glicerina/g total)	Concentração mássica da solução de glicerina no diesel 2 (g sol. glicerina/g total)
1	-1	-1	-1	0,0218	0,0217
2	1	-1	-1	0,1151	0,1142
3	-1	1	-1	0,0487	0,0479
4	1	1	-1	0,0732	0,0730
5	-1	-1	1	0,0423	0,0421
6	1	-1	1	0,0632	0,0631
7	-1	1	1	0,0249	0,0252
8	1	1	1	0,0406	0,0408
9	0	0	0	0,0573	0,0578
10	0	0	0	0,0599	0,0601

De uma análise preliminar dos resultados de solubilização de uma solução de glicerina no diesel mineral mostrados na matriz codificada do planejamento experimental, pode-se concluir que, para as formulações obtidas, a maior concentração mássica incorporada ao diesel de uma solução contendo 0% de glicerina ocorreu nos níveis de concentração de tensoativos e proporção (R4/R6) máximo (+1) e no nível de concentração de solução de glicerina mínimo (-1). E que para a maior concentração mássica incorporada ao diesel de uma solução contendo 15% de glicerina ocorreu nos níveis de concentração de tensoativos e concentração de solução de glicerina máximo (+1) e no nível de proporção (R4/R6) mínimo (-1).

4.1.3. Análise da regressão

Foi adotado para esse trabalho um intervalo de confiança de 95% e foram consideradas as interações não lineares de terceira ordem e análise do erro puro dos valores experimentais para encontrarmos um modelo matemático que descrevesse o processo em

estudo. O modelo obtido pode ser ajustado para uma equação polinomial de primeira ordem (equação 10).

$$C.mássica = x_1Conct - x_2Prop - x_3Concsol - x_4ConctProp - x_5ConctConcsol - x_6PropConcsol + x_7ContPropConcsol \quad (10)$$

Onde C. mássica é a concentração mássica de solução de glicerina que foi incorporada ao diesel mineral, Conct é a concentração de tensoativos, Prop é a proporção entre tensoativos e Concsol é a concentração da solução de glicerina usada. Do *software Statistica 7.0* a Tabela 4.8 foi gerada e nela constam os valores dos coeficientes estimados para o modelo.

Tabela 4.8. Valores dos estimados para os coeficientes do modelo.

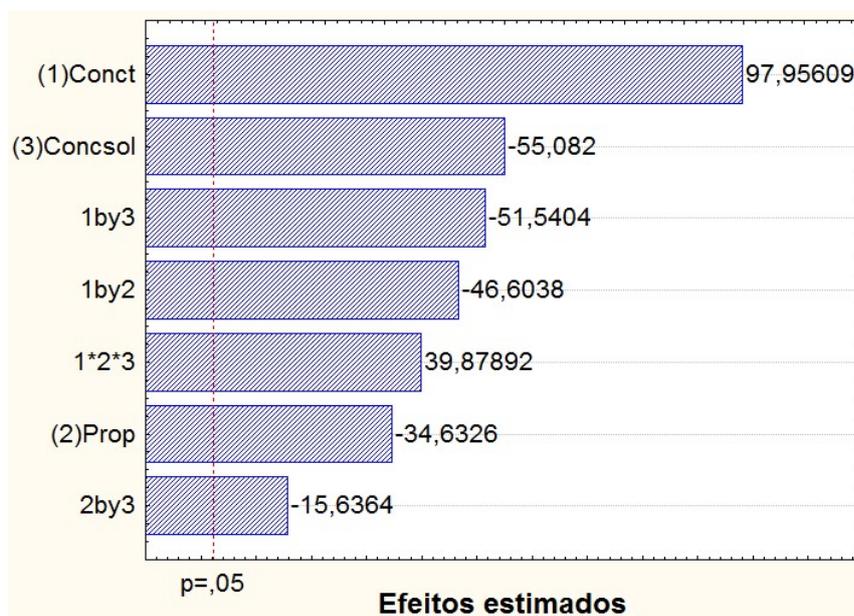
Coeficiente	Valor
X ₁	0,0394
X ₂	-0,0128
X ₃	-0,0208
X ₄	-0,0175
X ₅	-0,0194
X ₆	-0,0053
X ₇	0,0166

A equação 11 apresenta o modelo codificado que relaciona a variável dependente C. mássica e as variáveis independentes Conct, Prop e Concsol.

$$C.mássica = 0,0394Conct - 0,0128Prop - 0,0208Concsol - 0,0175ConctProp - 0,0194ConctConcsol - 0,0053PropConcsol + 0,0166ConctPropConcsol \quad (11)$$

O diagrama de Pareto foi utilizado para análise dos efeitos de cada parâmetro independente sobre a resposta. Essa análise resulta no efeito de cada parâmetro da Equação 11 no processo de aditivação da solução de glicerina ao diesel mineral. O sinal dos efeitos estimados (+ ou -) indica a tendência do comportamento da variável em questão no processo. Onde valores positivos indicam que a variável analisada é diretamente proporcional a resposta e valores negativos indicam que a variável é inversamente proporcional à resposta. Na Figura 4.8 é apresentado o diagrama de Pareto para o processo de aditivação do diesel mineral com glicerina.

Figura 4.8. Diagrama de Pareto.



Podemos observar que as variáveis Conct, Prop e Concsol são todas significativas ao processo, quando analisadas de maneira individual e em conjunto. A variável Conct apresenta um efeito significativo positivo bem como a interação linear das variáveis 1*2*3. Já para as variáveis Prop, Concsol e as demais interações lineares apresentaram um efeito significativo negativo.

4.1.4. Análise de variância (ANOVA)

Foi realizada uma análise de variância do modelo, a fim de atestar sua validade. A Tabela 4.9 apresenta os valores obtidos. Os valores de F_{tab} foram retirados da tabela A1 nos anexos.

Tabela 4.9. Tabela ANOVA.

Varição	SQ	GL	MQ	F_{calc}	F_{tab}	F_{calc}/F_{tab}
Regressão	0,012713537	7	1,82E-03	238,9478	2,913	82,02
Resíduos	0,000091	12	7,6E-06			
Falta de ajuste	0,000084	1	8,44E-05			
Erro puro	0,000007	11	6,2E-07			
Total	0,012805	19				
R^2	0,9928					

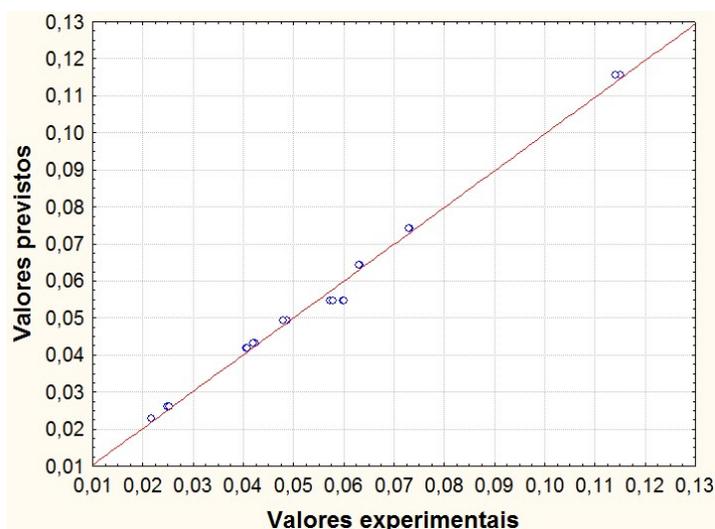
A análise estatística apresentou uma regressão significativa com $F_{cal}/F_{tab} = 82,02$ e coeficiente de determinação igual à 0,99. Segundo Barros Neto (2002), para F_{cal}/F_{tab} apresentando valor maior que 10, pode-se considerar o modelo significativo e preditivo.

Portanto o modelo proposto pode ser aplicado para prever a concentração mássica de solução de glicerina que pode ser adicionada ao diesel mineral, dentro da faixa de operação utilizada neste estudo.

4.1.5. Valores previstos vs valores experimentais

Realizou-se a avaliação do modelo segundo a observação do gráfico da Figura 4.9, onde são mostrados os valores previstos vs valores experimentais. A reta em vermelho, cruzando a diagonal, representa a região ideal para disposição dos dados experimentais, ou seja, quanto mais próximos de coincidir com essa reta melhor o modelo.

Figura 4.9. valores previstos pelo modelo vs valores experimentais.



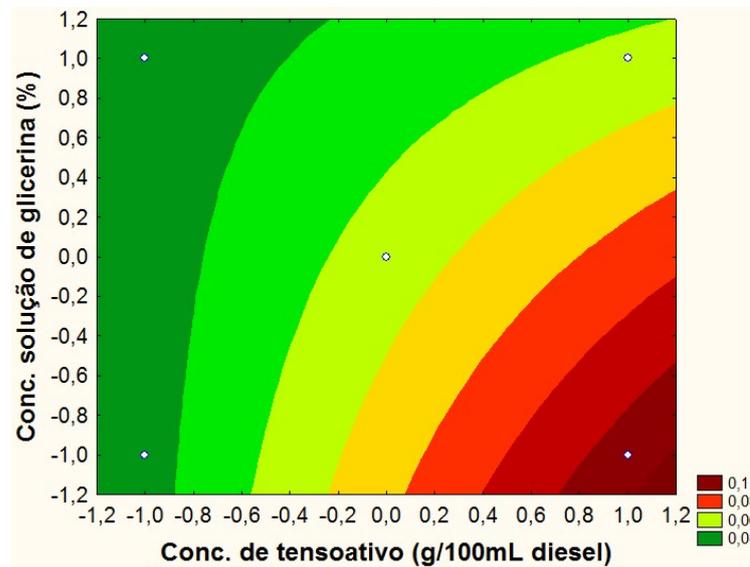
A partir da análise da Figura 4.9, devido à boa aproximação dos pontos à reta diagonal, podemos constatar que o modelo obtido da análise estatística representa bem os dados experimentais.

4.1.6. Análise das superfícies de resposta

A análise das superfícies de resposta tem por objetivo avaliar os efeitos dos fatores para o processo de aditivação do diesel mineral com uma solução de glicerina e também a

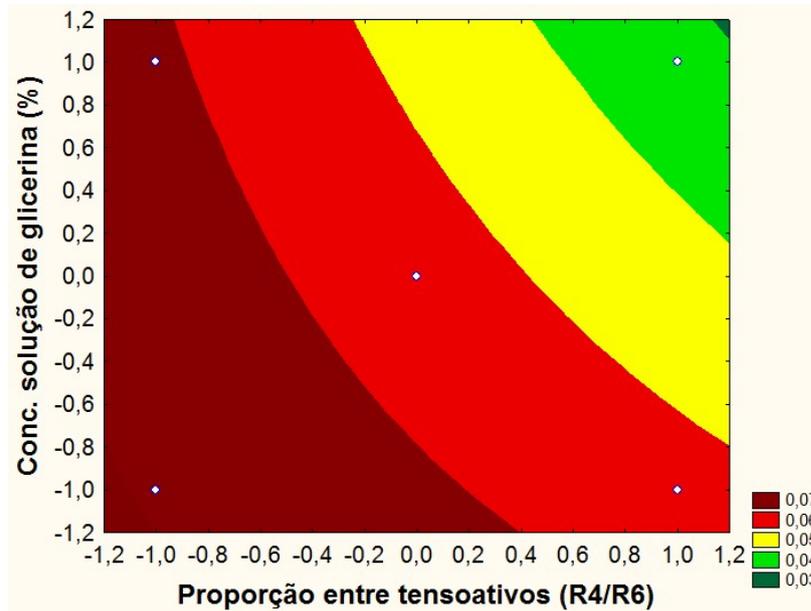
identificação do ponto ótimo. As superfícies de resposta foram elaboradas sempre fixando uma das três variáveis.

Figura 4.10. Superfície de resposta concentração de tensoativo em função da concentração de solução de glicerina fixando a variável proporção entre tensoativos.



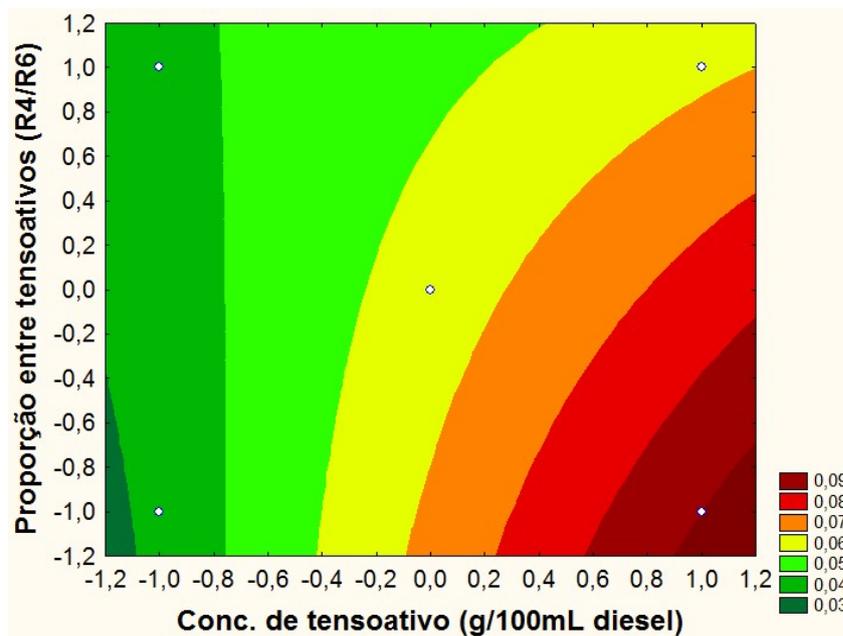
Da Figura 4.10 percebe-se que a variável concentração de tensoativos é muito influente no processo, ou seja, quando aumenta-se o valor desse parâmetro aumenta-se a capacidade do sistema em solubilizar a solução de glicerina. Já quando se observa a variável concentração de solução de glicerina percebe-se que ela é menos importante, quando comparada com a concentração de tensoativos, mas que ainda influencia o processo de aditivção.

Figura 4.11. Superfície de resposta proporção entre tensoativos em função da concentração de solução de glicerina fixando a variável concentração de tensoativos.



Da Figura 4.11 percebe-se que a variável concentração de solução de glicerina e a proporção entre tensoativos são influentes no processo, de modo que, ao diminuir o valor desses dois parâmetros caminha-se para um ponto ótimo do processo, ou seja, um ponto de maior solubilização da solução de glicerina.

Figura 4.12. Superfície de resposta concentração de tensoativo em função da proporção entre tensoativos fixando a variável concentração da solução de glicerina.

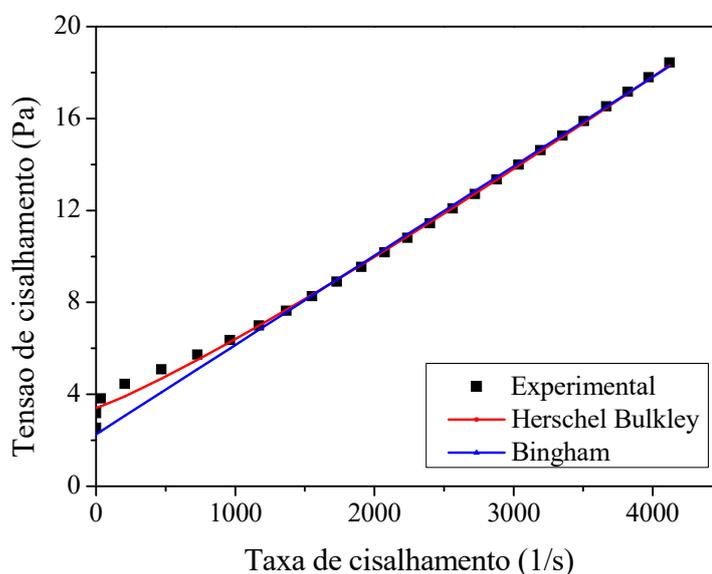


Da Figura 4.12 percebe-se que a variável concentração de tensoativo e a proporção entre tensoativos são influentes no processo, de modo que, ao aumentar o valor do parâmetro concentração de tensoativo e diminuir o valor do parâmetro proporção entre tensoativos caminha-se para um ponto ótimo do processo, ou seja, um ponto de maior solubilização da solução de glicerina. Da análise de todas as superfícies de resposta percebe-se que todos os parâmetros adotados são influentes no processo de aditivização do diesel mineral.

4.2. Estudo reológico das formulações

Foram realizados testes de reologia na temperatura de 25°C para determinação da viscosidade aparente das formulações bem como o modelo que descrevesse o comportamento dos fluidos. O estudo reológico é de suma importância, pois esse parâmetro influencia diretamente na forma como o combustível será atomizado dentro da câmara de combustão no motor e proporciona uma melhor ou pior queima. A Figura 4.13 apresenta o gráfico da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para o diesel mineral na temperatura de 25°C.

Figura 4.13. Gráfico da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para o diesel mineral a 25°C.



A Tabela 4.10 apresenta os parâmetros dos modelos utilizados no estudo da reologia dos combustíveis formulados.

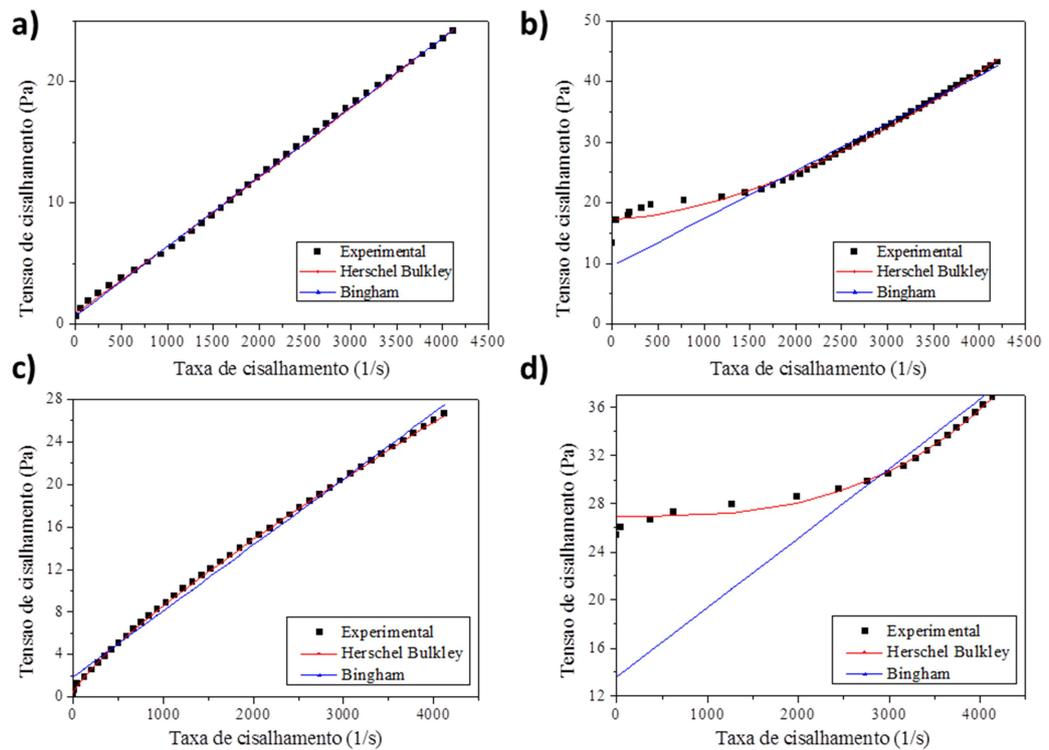
Tabela 4.10. Parâmetros dos modelos matemáticos aplicados ao diesel mineral 25°C.

Sistema	Parâmetros de Bingham	Parâmetros de HerschelBuckley
Diesel mineral	$\tau_L = 2,2618 \text{ Pa}$ $\mu_p = 0,0039 \text{ Pa.s}$ $R^2 = 0,9829$	$\tau_o = 3,4071 \text{ Pa}$ $n = 1,1332$ $K = 0,0012 \text{ Pa.s}^n$ $R^2 = 0,9975$

Pode-se observar um comportamento linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, e que o melhor ajuste foi obtido com o modelo de Herschel-Bulkley. Utilizando este modelo, onde K , n e τ_o correspondem ao índice de consistência, índice de comportamento do fluido e limite de escoamento real respectivamente, obteve-se o valor de viscosidade aparente em uma taxa de cisalhamento média, de 0,5269 cP.

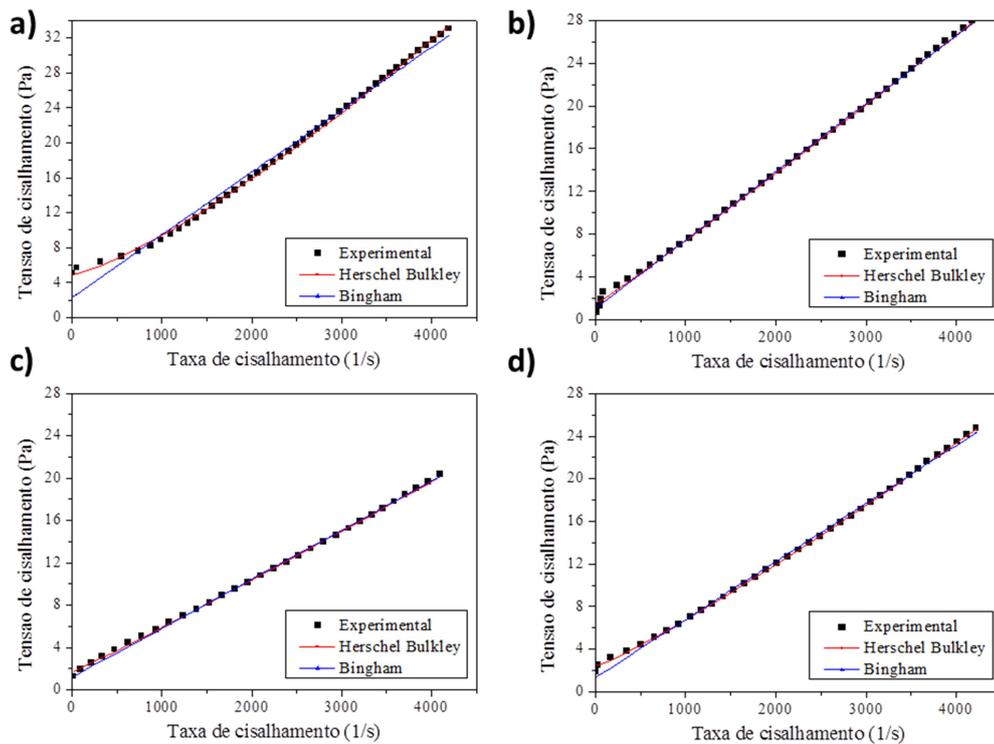
A Figura 4.14 apresenta o gráfico da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para as formulações do planejamento experimental que foram aditivadas com solução de glicerina 0%, na temperatura de 25°C. Onde as letras a, b, c e d da Figura 4.14 representam, respectivamente, os experimentos 1, 2, 3 e 4 da Tabela 4.7.

Figura 4.14. Gráfico da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para formulações do planejamento experimental que foram aditivadas com solução de glicerina 0% à 25° C.



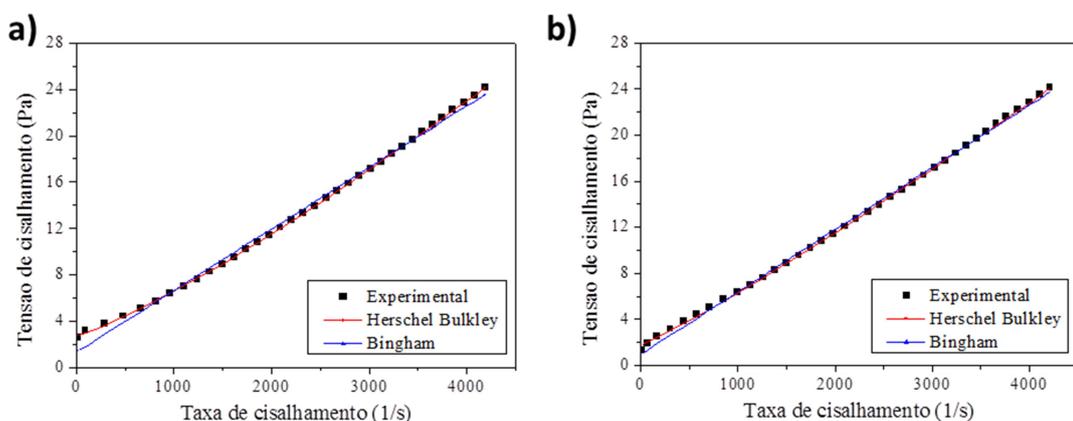
A Figura 4.15 apresenta o gráfico da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para as formulações do planejamento experimental que foram aditivadas com solução de glicerina 15%, na temperatura de 25° C. Onde as letras a, b, c e d da Figura 4.15 representam, respectivamente, os experimentos 5, 6, 7 e 8 da Tabela 4.7. As curvas experimentais obtidas foram comparadas com os modelos matemáticos de Bingham e Herschell Buckley.

Figura 4.15. Gráfico da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para formulações do planejamento experimental que foram aditivadas com solução de glicerina 15% à 25° C.



A Figura 4.16 apresenta o gráfico da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para as formulações do planejamento experimental que foram aditivadas com solução de glicerina 7,5%, na temperatura de 25° C. Onde as letras a, b, da Figura 4.16 representam, respectivamente, os experimentos 9 e 10 da Tabela 4.7. As curvas experimentais obtidas foram comparadas com os modelos matemáticos de Bingham e Herschel Buckley.

Figura 4.16. Gráfico da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para formulações do planejamento experimental que foram aditivadas com solução de glicerina 7,5% à 25° C.



Da análise das curvas nas Figuras 4.14, 4.15 e 4.16 é possível concluir que o modelo que melhor se ajusta aos valores experimentais dos combustíveis avaliados é o modelo de Herschel Buckley. A Tabela 4.11 apresenta os parâmetros dos modelos utilizados.

Tabela 4.11. Parâmetros dos modelos matemáticos aplicados às formulações do planejamento experimental a 25°C.

Sistemas	Parâmetros de Bingham	Parâmetros de HerschelBuckley	Sistemas	Parâmetros de Bingham	Parâmetros de HerschelBuckley
1	$\tau_L = 0,6546 \text{ Pa}$ $\mu_p = 0,0057 \text{ Pa.s}$ $R^2 = 0,9989$	$\tau_o = 0,8918 \text{ Pa}$ $n = 1,024$ $K = 0,0047 \text{ Pa.s}^n$ $R^2 = 0,9991$	6	$\tau_L = 1,0386 \text{ Pa}$ $\mu_p = 0,0064 \text{ Pa.s}$ $R^2 = 0,9987$	$\tau_o = 1,4519 \text{ Pa}$ $n = 1,0438$ $K = 0,0044 \text{ Pa.s}^n$ $R^2 = 0,9993$
2	$\tau_L = 9,5314 \text{ Pa}$ $\mu_p = 0,0079 \text{ Pa.s}$ $R^2 = 0,9102$	$\tau_o = 17,3121 \text{ Pa}$ $n = 1,6583$ $K = 2,5776 \text{ e}^{-05} \text{ Pa.s}^n$ $R^2 = 0,9900$	7	$\tau_L = 1,2057 \text{ Pa}$ $\mu_p = 0,0046 \text{ Pa.s}$ $R^2 = 0,9975$	$\tau_o = 1,6676 \text{ Pa}$ $n = 1,0458$ $K = 0,0031 \text{ Pa.s}^n$ $R^2 = 0,9994$
3	$\tau_L = 1,9158 \text{ Pa}$ $\mu_p = 0,0062 \text{ Pa.s}$ $R^2 = 0,99406$	$\tau_o = 0,4539 \text{ Pa}$ $n = 0,8206$ $K = 0,0281 \text{ Pa.s}^n$ $R^2 = 0,9999$	8	$\tau_L = 1,3094 \text{ Pa}$ $\mu_p = 0,0055 \text{ Pa.s}$ $R^2 = 0,9969$	$\tau_o = 2,3715 \text{ Pa}$ $n = 1,1339$ $K = 0,0017 \text{ Pa.s}^n$ $R^2 = 0,9997$
4	$\tau_L = 13,6112 \text{ Pa}$ $\mu_p = 0,0058 \text{ Pa.s}$ $R^2 = 0,59573$	$\tau_o = 26,9712 \text{ Pa}$ $n = 2,9867$ $K = 1,5455 \text{ e}^{-10} \text{ Pa.s}^n$ $R^2 = 0,9896$	9	$\tau_L = 1,311 \text{ Pa}$ $\mu_p = 0,0053 \text{ Pa.s}$ $R^2 = 0,9950$	$\tau_o = 2,7861 \text{ Pa}$ $n = 1,2107$ $K = 0,0009 \text{ Pa.s}^n$ $R^2 = 0,9998$
5	$\tau_L = 2,341 \text{ Pa}$ $\mu_p = 0,0071 \text{ Pa.s}$ $R^2 = 0,9903$	$\tau_o = 4,9003 \text{ Pa}$ $n = 1,2889$ $K = 0,00061 \text{ Pa.s}^n$ $R^2 = 0,9990$	10	$\tau_L = 0,96328 \text{ Pa}$ $\mu_p = 0,0054 \text{ Pa.s}$ $R^2 = 0,9979$	$\tau_o = 1,7841 \text{ Pa}$ $n = 1,1078$ $K = 0,0021 \text{ Pa.s}^n$ $R^2 = 0,9996$

Utilizando o modelo de Herschel Bulkley e os parâmetros descritos na Tabela 4.11 foram obtidos os valores de viscosidade aparente em uma taxa de cisalhamento média, mostrados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12. Viscosidades dos sistemas calculados pelo modelo de Herschel Bulkley.

Sistema	Viscosidade Aparente (cP)
1	0,6152
2	1,1452
3	0,7035
4	0,9984
5	0,8082
6	0,7040
7	0,5361
8	0,6090
9	0,5927
10	0,5840

Analisando os dados apresentados na Tabela 4.12, observa-se que os sistemas formulados apresentaram valores de viscosidade aparente semelhante ao do diesel mineral, exceto pelas formulações 2, 4 e 5 que apresentaram valores superiores. Apesar disto ainda estão dentro dos limites de especificação do combustível, pois valores discrepantes daqueles exigidos pela ANP acabam por provocar falhas na pulverização do combustível nos cilindros e uma má formação da mistura ar-combustível. Gerando assim problemas na queima da mistura.

4.3. Teste de corrosividade ao cobre

Para a corrosividade, todas as dez formulações da Tabela 4.7 mais o diesel mineral apresentaram resultados de classificação 1B na escala, o que é compatível com a resolução N° 50 de 23.12.2013 da ANP. O enxofre é uma das espécies químicas mais propícias a promover corrosão das superfícies metálicas dos motores e a sua redução para 10 ppm, segundo a resolução 403 do CONAMA, resultou num efeito benéfico nesta propriedade, mesmo causando deficiência de lubricidade. Os resultados apresentados na Tabela 4.7 mostram que os aditivos presentes nas formulações não alteraram a corrosividade do mesmo.

4.4. Estudo tribológico das formulações

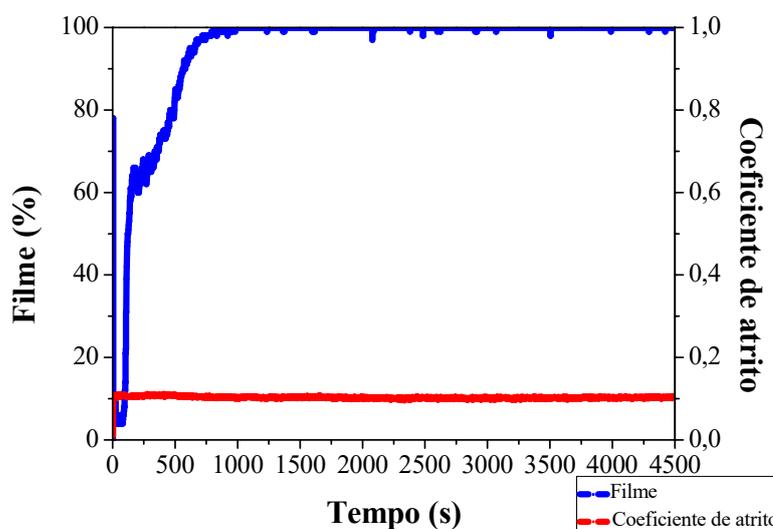
4.4.1. Formação de filme e coeficiente de atrito

Objetivando a avaliação da característica lubrificidade, que é a habilidade do combustível de evitar a fricção e o desgaste entre superfícies metálicas em movimento relativo sob carga, realizaram-se ensaios tribológicos no HFRR para as formulações desenvolvidas no planejamento experimental.

Dos testes do HFRR foi possível à elaboração de gráficos de porcentagem de formação de filme, coeficiente de atrito e análise do tamanho das escaras geradas.

O gráfico da Figura 4.17 mostra a porcentagem de formação de filme e o coeficiente de atrito, obtidos, para o diesel mineral puro. Adotaram-se esses perfis como branco dos testes e nível de referencia para comparação com os demais perfis das formulações.

Figura 4.17. Formação de filme e coeficiente de atrito para o diesel mineral.

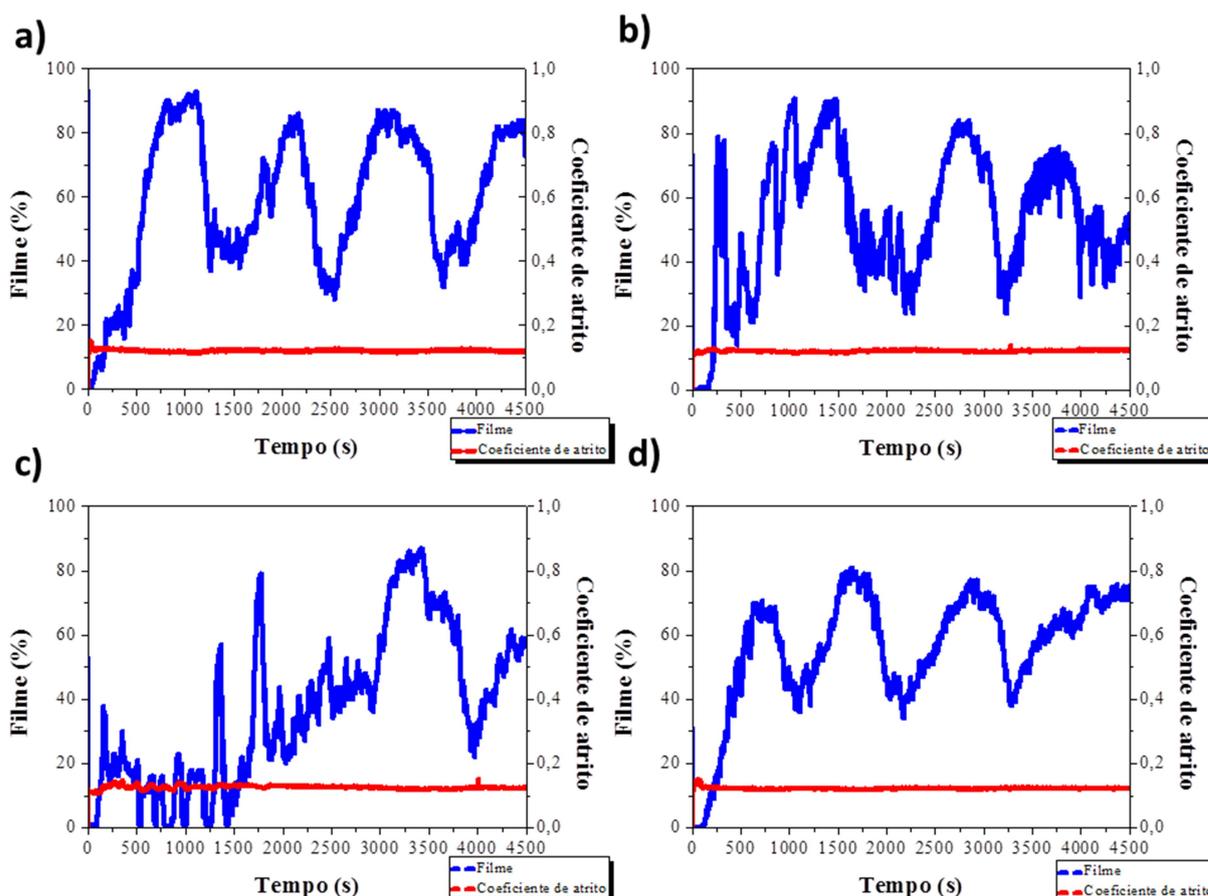


Analisando a figura 4.17 percebe-se que a porcentagem de formação de filme apresenta um crescimento acentuado e atinge o valor de 100% no tempo de 1000 segundos. Esse valor de porcentagem de formação de filme se mantém durante todo o restante do tempo do ensaio.

É possível perceber ainda o valor de 0,1 para o coeficiente de atrito. Os valores desses parâmetros evidenciam a boa característica lubrificante do diesel mineral, onde temos um alto valor de formação de filme e um baixo valor para o coeficiente de atrito.

A Figura 4.18 apresenta os perfis de porcentagem de formação de filme e coeficiente de atrito para as formulações de diesel mineral que foram aditivadas com tensoativos e solução de glicerina 0% (água destilada). As letras a, b, c e d da Figura 4.18 representam, respectivamente, os experimentos 1, 2, 3 e 4 da Tabela 4.7.

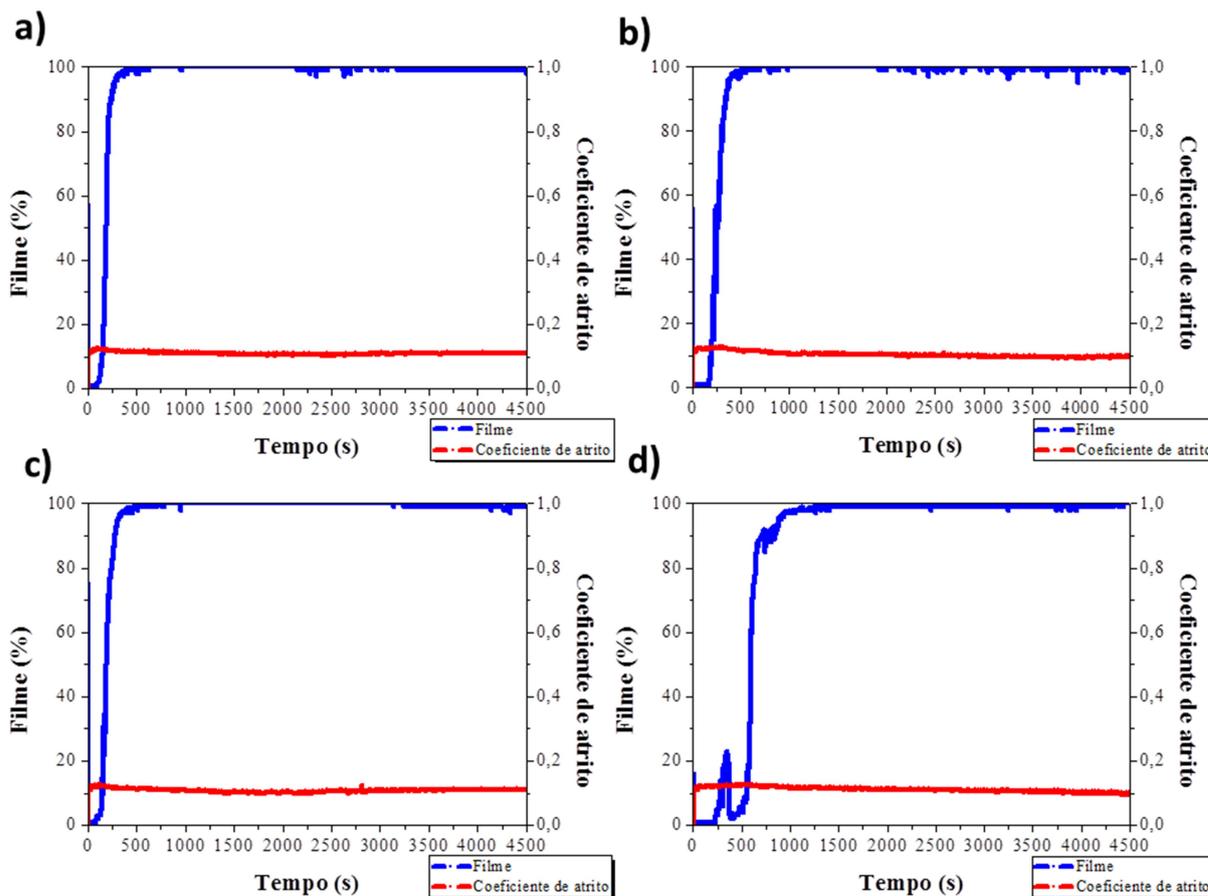
Figura 4.18. Formação de filme e coeficiente de atrito para as formulações aditivadas com glicerina 0%.



Da análise dessa figura pode-se perceber que devido à água não apresentar um caráter lubrificante, as formulações apresentaram perfis similares com alta instabilidade na formação dos filmes e coeficientes de atrito superiores a 0,1, em ambos os casos. As formulações atingiram picos de formação de filme em torno de 90% mas não mantiveram esse comportamento por muito tempo e se configurou um perfil oscilante.

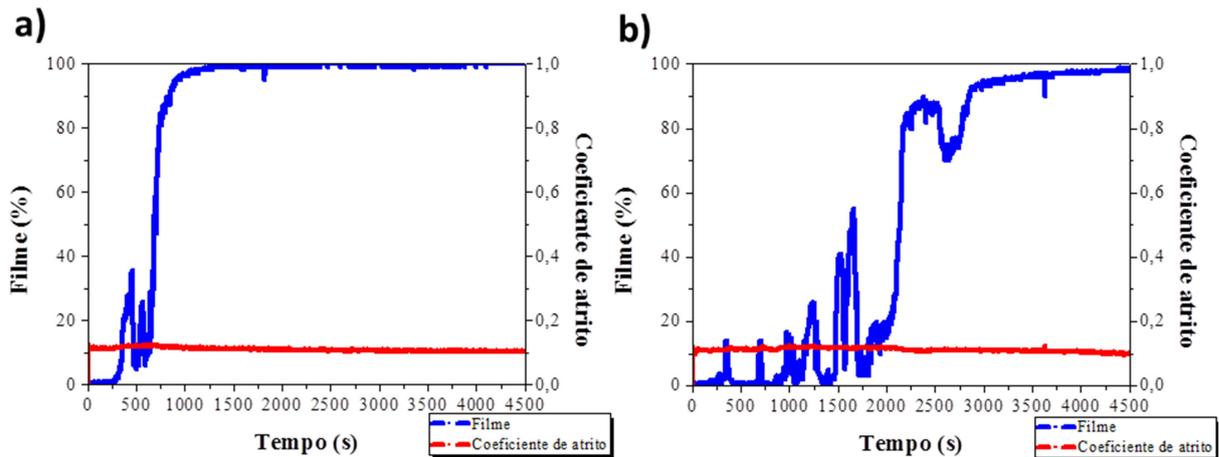
A Figura 4.19 apresenta os perfis de porcentagem de formação de filme e coeficiente de atrito para as formulações de diesel mineral que foram aditivadas com tensoativos e solução de glicerina 15%. As letras a, b, c e d da Figura 4.19 representam, respectivamente, os experimentos 5, 6, 7 e 8 da Tabela 4.7.

Figura 4.19. Formação de filme e coeficiente de atrito para o diesel mineral aditivado com glicerina 15%.



Analisando a Figura 4.19 percebe-se que a adição da solução de glicerina 15% no diesel mineral, melhorou a formação do filme lubrificante para os sistemas a), b), c), onde os sistemas atingiram 100% de filme em aproximadamente 250 segundos. O sistema d) apresentou uma pequena instabilidade no início do teste, mas alcançou os 100% de formação de filme no tempo de 1500 segundos. Ambos os coeficientes de atrito atingiram o valor de 0,1. Da comparação dessas quatro formulações com o diesel mineral, no que diz respeito ao tempo necessário para a formação de 100% de filme lubrificante, a adição da solução de glicerina proporcionou aos sistemas um menor tempo para se atingir essa condição.

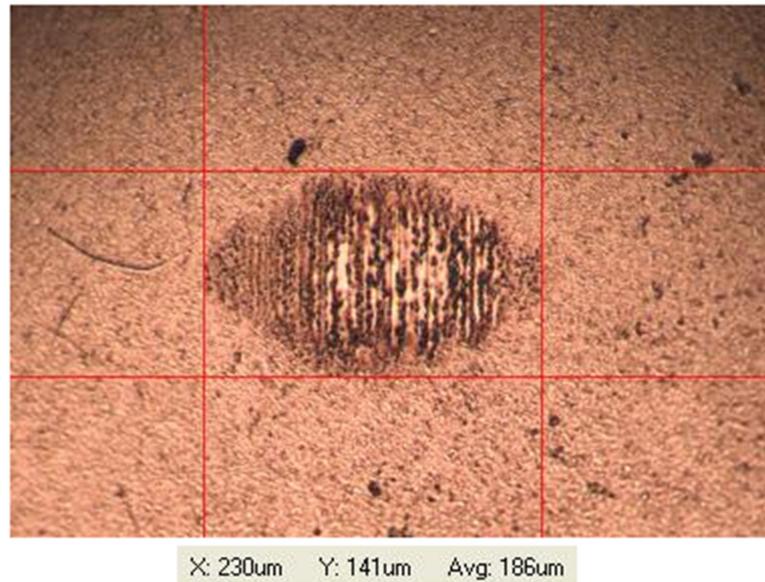
Já a Figura 4.20 apresenta os perfis de porcentagem de formação de filme e coeficiente de atrito para as formulações de diesel mineral que foram aditivadas com tensoativos e solução de glicerina 7,5%. As letras a e b da Figura 4.20 representam, respectivamente, os experimentos 9 e 10 da Tabela 4.7.

Figura 4.20. Formação de filme e coeficiente de atrito para o diesel mineral aditivado com glicerina 7,5%.

Pode-se perceber pela Figura 4.20 que no sistema (a) ocorreu uma instabilidade na formação do filme durante o início do teste, mas que ainda sim o valor de 100% foi alcançado. No sistema (b) até os 2000 segundos iniciais o sistema se caracterizou por grande instabilidade e que apenas no final do teste o valor de 100% de filme foi alcançado. O coeficiente de atrito para esses sistemas apresentou valor um pouco maior que 0,1.

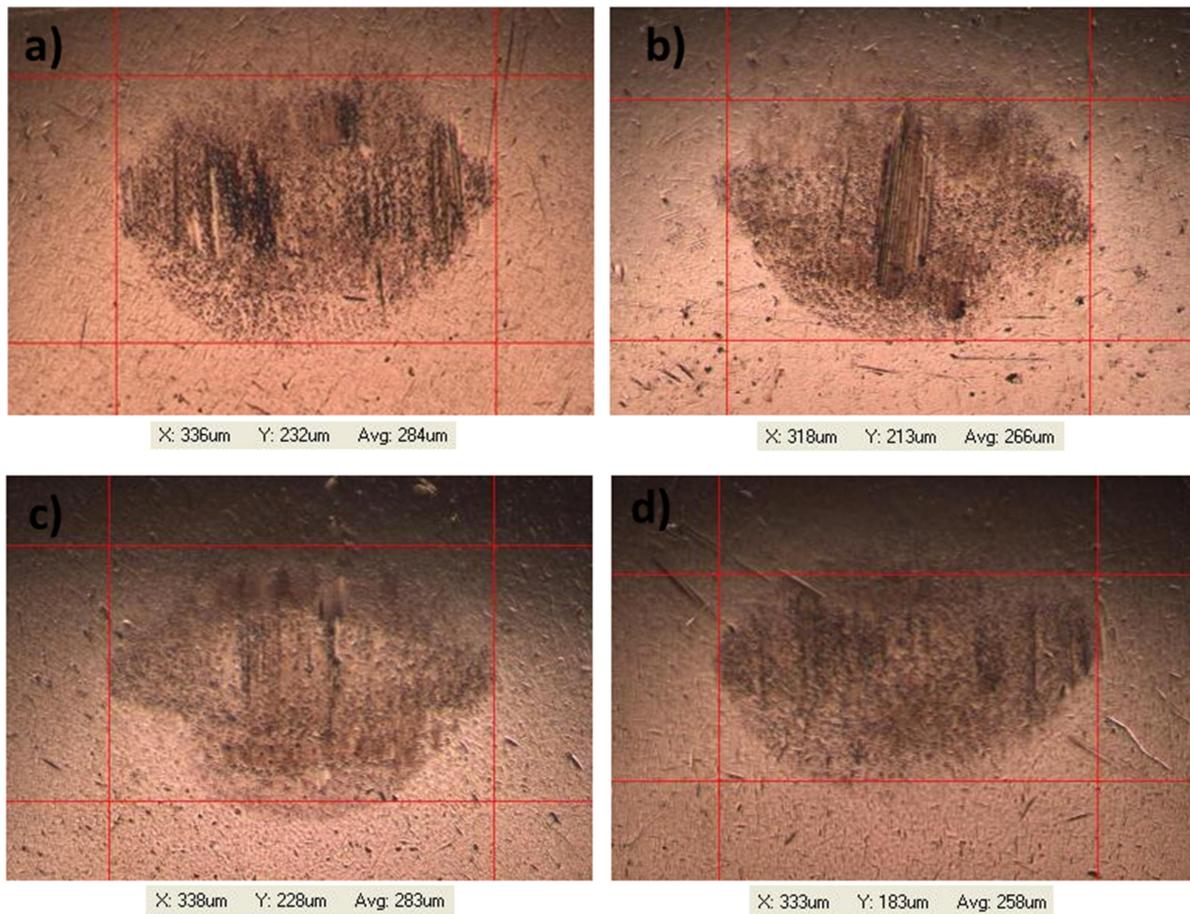
4.4.2. Análise das escaras formadas nas esferas metálicas

As características de lubricidade para o diesel mineral e as formulações desenvolvidas, podem ser analisadas segundo a observação do tamanho das escaras das esferas de metal utilizadas nos testes. Para uma boa condição de lubricidade do combustível, ocorrerá pouco desgaste e a escara deverá apresentar um pequeno comprimento e para uma condição de má lubricidade do combustível, ocorrerá um alto desgaste e a escara deverá apresentar um maior comprimento, comparativamente. A Figura 4.21 apresenta a formação da escara na esfera utilizada com o diesel mineral puro.

Figura 4.21. Tamanho da escara para o diesel mineral.

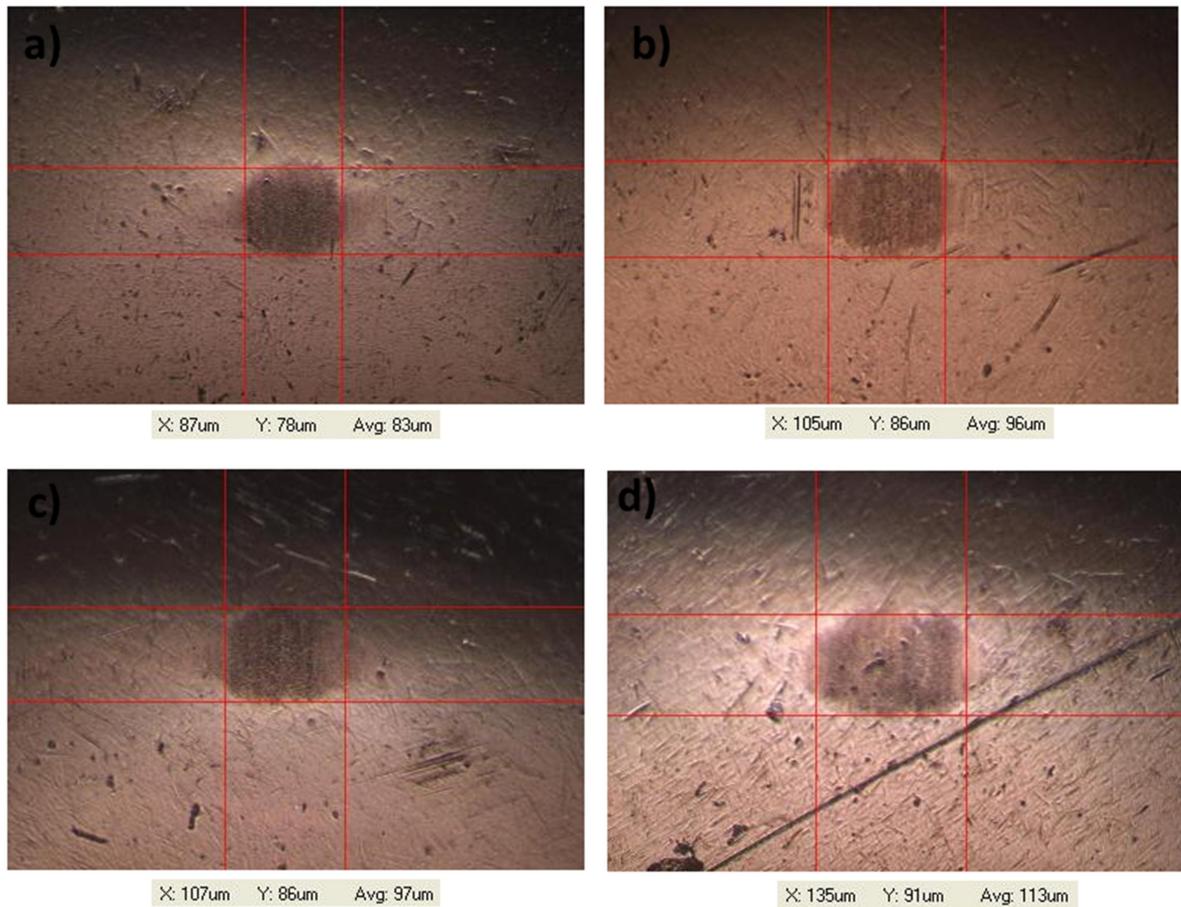
Da análise da Figura 4.21 percebe-se que a escara apresenta um comprimento de 230 μm na direção X, 141 μm na direção Y e um valor médio de 186 μm . Utilizaram-se esses valores como referência para comparação com os demais valores obtidos.

A Figura 4.22 apresenta os valores dos comprimentos das escaras para as formulações de diesel mineral que foram aditivadas com tensoativos e solução de glicerina 0% (água destilada). As letras a, b, c e d da Figura 4.22 representam, respectivamente, os experimentos 1, 2, 3 e 4 da Tabela 4.7.

Figura 4.22. Tamanho da escara para o diesel mineral aditivado com glicerina 0%.

Analisando a Figura pode-se perceber que os comprimentos das escaras nas direções X, Y e comprimento médio, obtidos para as formulações aditivadas com solução de glicerina 0%, apresentaram valores maiores que os comprimentos das escaras obtido para o diesel mineral, isso se deve ao fato da água não apresentar uma boa propriedade lubrificante o que provoca um maior desgaste entre as superfícies metálicas.

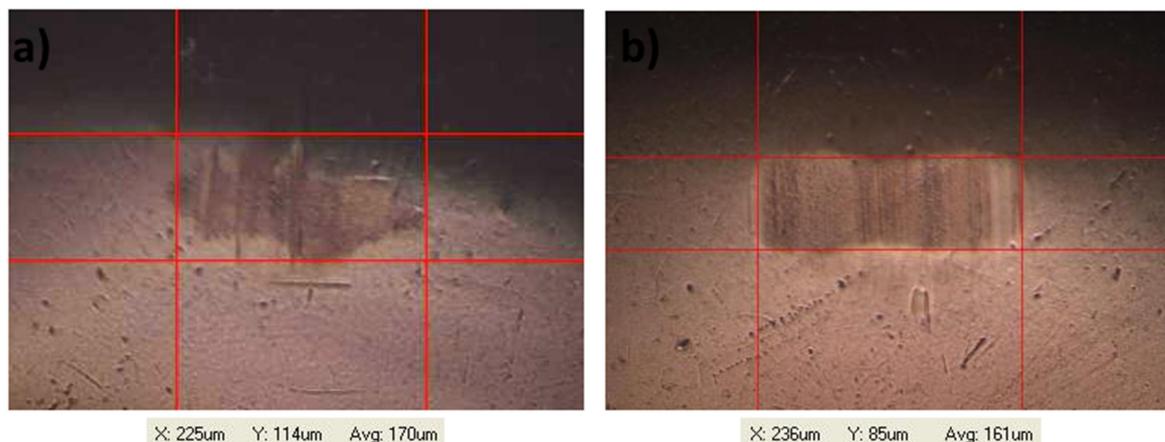
Já Figura 4.23 apresenta os valores dos comprimentos das escaras para as formulações de diesel mineral que foram aditivadas com tensoativos e solução de glicerina 15%. As letras a, b, c e d da Figura 4.23 representam, respectivamente, os experimentos 5, 6, 7 e 8 da Tabela 4.7.

Figura 4.23. Tamanho da escara para o diesel mineral aditivado com glicerina 15%.

É perceptível na análise da Figura 4.23, que os comprimentos nas direções X, Y e comprimento médio de todas as escaras formadas nos testes das microemulsões que foram aditivadas com solução de glicerina 15% apresentaram valores de tamanhos de escaras menores que o obtido para o diesel mineral. O que evidencia que a adição de glicerina nessa condição, promoveu um acréscimo da propriedade lubrificante do diesel mineral evidenciado pelo menor desgaste.

Já a Figura 4.24 apresenta valores dos comprimentos das escaras para as formulações de diesel mineral que foram aditivadas com tensoativos e solução de glicerina 7,5%. As letras a e b da Figura 4.24 representam, respectivamente, os experimentos 9 e 10 da Tabela 4.7.

Figura 4.24. Tamanho da escara para o diesel mineral aditivado com glicerina 7,5%.



Percebe-se pela Figura 4.24, que os valores dos tamanhos das escaras nas direções X, Y e comprimento médio obtido são intermediários a situação de aditivação com glicerina 0% e glicerina 15%. Ou seja, a porcentagem de glicerina presente na solução esta ligada ao aumento da lubricidade do sistema. Esses resultados estão coerentes com os obtidos na análise das Figuras 4.17, 4.18, 4.19 e 4.20.

4.5. Ângulo de molhabilidade e tensão superficial

As propriedades de tensão superficial e ângulo de molhabilidade são muito importantes para os combustíveis, pois, estas estão diretamente ligadas a forma como os combustíveis serão pulverizados no motor para formar a mistura explosiva com o ar.

Com o objetivo de avaliar a influência da adição de tensoativos, água e glicerina nessas propriedades do diesel mineral, realizaram-se testes no Goniômetro Kruss DSA 100. Os testes foram realizados para o diesel mineral adotado como nível de referência, para o experimento 1 e 6 da Tabela 4.7 que representam, respectivamente, o ponto com menor adição de tensoativos e titulado com água destilada e o ponto com maior adição de tensoativos e titulação com glicerina 15%. A Tabela 4.13 mostra a média do ângulo de molhabilidade e da tensão superficial para os três combustíveis, os dados foram obtidos em triplicata e calculou-se a média.

Tabela 4.13. Média dos ângulos de molhabilidade e tensão superficial.

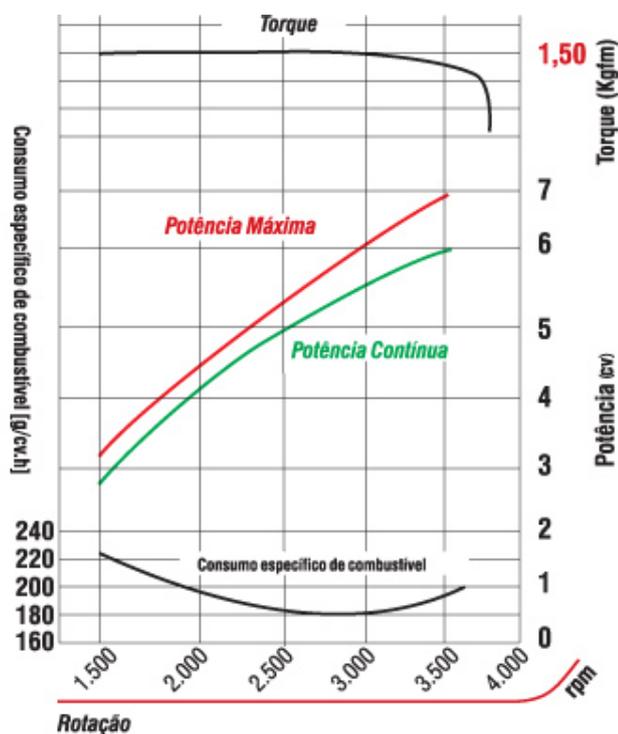
Formulação	Média do ângulo de molhabilidade (°)	Média da tensão superficial (mN/m)
Diesel mineral	9,33°	32,66
Formulação 1	7,03°	32,55
Formulação 6	7,25°	31,96

Analisando os valores obtidos, percebe-se que a aditivação do diesel mineral com tensoativos, glicerina e água não alteraram significativamente as propriedades de ângulo de molhabilidade e tensão superficial. O que se configura como uma situação ideal já que o objetivo era adicionar espécies ao diesel a fim de melhorar seu desempenho, mas sem comprometer suas propriedades físico-químicas.

4.6. Curva de potência do motor diesel

A curva de potência é importante na determinação das condições experimentais para realização dos ensaios de consumo específico. Deve-se escolher uma rotação onde a potência desenvolvida pelo motor, seja máxima. A Figura 4.25 apresenta, segundo dados do fabricante, a curva de potência do motor diesel 7.0.

Figura 4.25. Curva de potência do motor diesel 7.0 marca Branco.



Da Figura 4.25 pode-se perceber que para rotação de 3500 rpm o motor desenvolve a potência máxima de 7.0 cv. Esta rotação foi definida como a rotação para realização dos ensaios de consumo específico dos combustíveis microemulsionados formulados. Os combustíveis selecionados para análise do consumo específico são mostrados na tabela

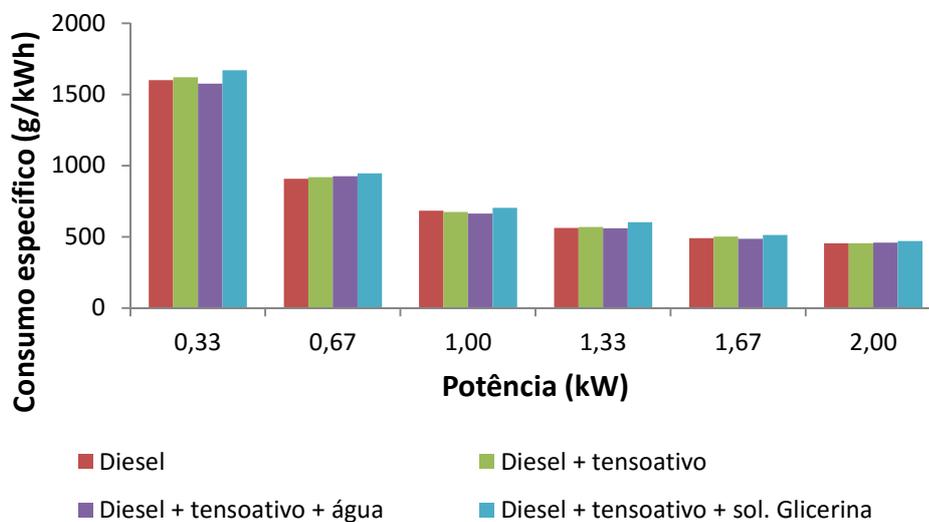
Tabela 4.14. Combustíveis selecionados para elaboração das curvas de consumo específico.

Combustível	Concentração de tensoativos (g/100mL diesel)	Proporção entre tensoativos (R4/R6)	Concentração solução de glicerina(%)	Massa dissolvida de solução de glicerina (g/100 mL de diesel)
Diesel	3,5	-	-	-
Diesel + tensoativo	3,5	1/1	-	-
Diesel + tensoativo + água	3,5	1/1	-	1,0
Diesel + tensoativo + Sol. glicerina	3,5	1/1	20	2,5

4.7. Consumo específico do motor

Fazendo-se os testes de consumo específico no motor diesel, para os combustíveis descritos na Tabela 4.14 foi possível a elaboração da Figura 4.26 que mostra as curvas de consumo específico.

Figura 4.26. Curvas de consumo específico em função da potência para os combustíveis da tabela 4.17.



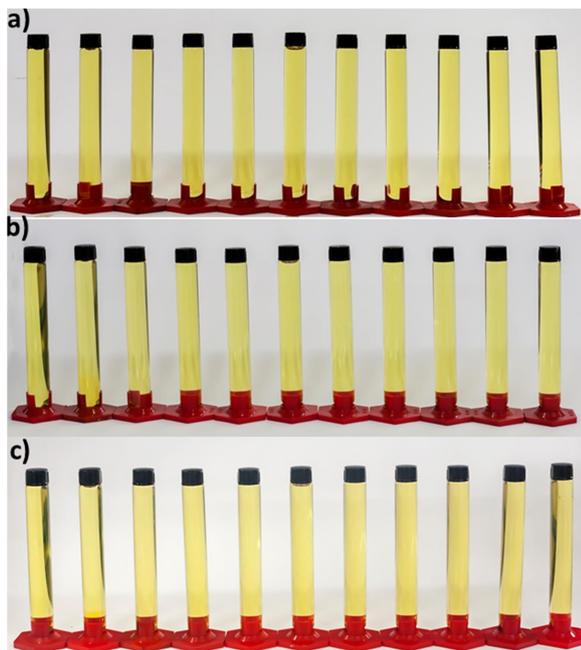
Analisando a Figura 4.26 percebe-se que quanto maior a potência dissipada pelo motor maior é a eficiência de queima dos combustíveis. Este fato está relacionado com o equacionamento matemático, pois quando a potência tende a zero o valor do consumo específico tende a infinito, logo matematicamente um grama de combustível seria capaz de funcionar o motor por um tempo indeterminado.

Outra observação que pode ser feita está no fato de que, para a mesma potência, a presença da solução de glicerina na formulação tende a aumentar o consumo específico, o que pode ser explicado pela troca de uma molécula do diesel pela glicerina, que apresenta menor calor específico que o diesel, logo menor rendimento, além disso, a presença da água, que não participa da combustão, também termina por aumentar o consumo específico.

4.8. Estabilidade das microemulsões

As formulações deixadas em repouso foram fotografadas ao longo do tempo para avaliação da estabilidade das microemulsões. Pode-se observar a estabilidade termodinâmica a partir da análise da Figura 4.27.

Figura 4.27. Formulações dos combustíveis do segundo planejamento experimental



O registro no caso a) foi feito com 11 semanas de repouso das formulações no caso b) o registro foi feito com 15 semanas de repouso e no caso c) com 21 semanas. Em ambos os

casos registrados, percebe-se a estabilidade das microemulsões, evidenciada pela continuidade de apenas uma fase homogenia.

CAPÍTULO 5
CONCLUSÕES

5. Conclusões

A realização deste trabalho permitiu as seguintes conclusões:

- Com as etapas de avaliação dos parâmetros de formulação é possível concluir que:
 - O processo de formulação de uma microemulsão de diesel mineral com glicerina depende da concentração da solução de glicerina, onde o valor de 15% foi a melhor condição encontrada.
 - A proporção entre tensoativos que favorece a dissolução da solução de glicerina em qualquer concentração é 1/2, ou seja, 1 parte do R4 e 2 partes do R6 .
 - A proporção entre tensoativos favorece a dissolução de água destilada (solução de glicerina 0%) foi de 2/1, ou seja, 2 partes do R4 e 1 parte do R6.
- Com as etapas do planejamento experimental é possível concluir que:
 - Foi obtido um modelo matemático com caráter significativo e preditivo;
 - Todos os níveis adotados (Conc. tensoativo, Proporção entre tensoativos e Conc. Glicerina na solução aquosa) se mostraram influentes no processo.
 - As superfícies de resposta caminham em um sentido de otimização quando aumenta-se a concentração e tensoativos e diminui-se a proporção de tensoativos e concentração de solução de glicerina.
- Com as etapas do estudo reológico das formulações é possível concluir que:
 - A viscosidade cinemática, no geral, apresentou pouca variação para as formulações.
 - O modelo que melhor se ajusta aos valores experimentais dos combustíveis avaliados é de Herschell Buckley.
- Com as etapas dos testes de corrosão ao cobre pode-se observar que:
 - As formulações obtidas no planejamento experimental estão dentro dos valores exigidos pela ANP.

- Com as etapas do estudo tribológico das formulações é possível concluir que:
 - A adição da solução de glicerina 15% promoveu um incremento na propriedade lubrificante dos combustíveis onde o tempo para formação de 100% de filme lubrificante foi alcançado em um menor tempo, quando comparado com o diesel mineral.
 - A adição de glicerina 7,5% no diesel mineral apresenta um melhor perfil que a adição de glicerina 0%. Esses resultados também foram comprovados pela análise das escaras das esferas.

- Com as etapas do estudo do ângulo de molhabilidade e tensão superficial é possível concluir que:
 - A molhabilidade, para as formulações estudadas não sofreram efeito significativo com a adição dos aditivos na formulação. Esse mesmo comportamento foi observado também para a tensão superficial.

- Com as etapas dos testes de consumo específico é possível concluir que:
 - Quanto maior a potência dissipada pelo motor maior é a eficiência de queima dos combustíveis.
 - Para a mesma potência, a presença da solução de glicerina na formulação tende a aumentar o consumo específico do combustível.
 - A água por não participar do processo de combustão tão aumenta o consumo específico do combustível.

- Com as etapas dos testes de estabilidade é possível concluir que:
 - As formulações desenvolvidas apresentaram estabilidade termodinâmica quando deixadas em repouso por longos períodos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referências Bibliográficas

ALVES, J. C. S. Medidas da emissão de poluentes e da eficiência na combustão assistida do glicerol residual de biodiesel. Dissertação de Mestrado, UFC. Fortaleza CE: 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 14489 - Motor Diesel - Análise e determinação dos gases e do material particulado emitidos por motores do ciclo diesel - Ciclo de 13 pontos. Rio de Janeiro, 2000, 41p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 1585: veículos rodoviários: código de ensaio de motores: potência líquida efetiva. Rio de Janeiro, 1996.

ABU-ZAID, M. Performance of single cylinder, direct injection diesel engine using water fuel emulsions. **Energy Conversion and Management**, v. 45, n. 5, p. 697-705, 2004.

ANP. Resolução nº 50, de 23 de dezembro de 2013. Disponível em: http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2013/dezembro/ranp%2050%20-%202013.xml acessado em 01.07.2014.

ANP. Boletim mensal do biodiesel. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=74914&m=biodiesel&t1=&t2=biodiesel&t3=&t4=&ar=0&ps=1&1429912247503> acessado em 24.04.2015.

BAEHR, M.; WESTFECHTEL, A.; NOTTINGER, K.; MEINZ, A. Fuel compositions containing glycerol. U.S. Patent Application 11/871,445, 12 out. 2007.

BAIRD, C. Química ambiental. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 2. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2002.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J.K.; LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. *Química Nova*, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.

BOHON, M. D.; METZGER, B. A.; LINAK, W. P.; KING, C. J.; ROBERTS, W. L. Glycerol combustion and emissions. **Proceedings of the combustion institute**, v. 33, n. 2, p. 2717-2724, 2011.

BRASIL. LEI nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/Ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm acessado em 09.07.2014.

BRASIL. Medida provisória nº647, de 28 de maio de 2014. Dispõe sobre a adição obrigatória de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, e dá outras providências. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/Ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Mpv/mpv647.htm#art6 acessado em 09.07.2014.

CERRATE, S.; Yan, F.; Wang, Z.; Coto, C.; Sacakli, P.; Waldroup, P.W. Evaluation of glycerine from biodiesel production as a feed ingredient for broilers. **International Journal of Poultry Science**, Faisalabad, v. 5, n.11, p. 1001-1007, 2006.

CETESB. Poluentes, óxidos. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/vegetacao/43-poluentes#oxido> acessado em 16.07.2014.

DANTAS NETO, A. A.; FERNANDES, M. R.; BARROS NETO, E. L.; CASTRO DANTAS, T. N.; MOURA, M. C. P. Alternative fuels composed by blends of nonionic surfactant with diesel and water: engine performance and emissions. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, p. 521-531, 2011.

DE LA SALLES W, F., Sistemas microemulsionados para a solubilização de depósitos parafínicos. Dissertação (Mestrado), UFRN. Natal: DEQ/PPGEQ, 2000.

DELEPLANQUE, J.; DUBOIS, J. L.; DEVAUX, J. F.; UEDA, W. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 157, p. 351-358, 2010.

DELFORT, B.; DURAND, I.; JAECKER, A.; LACOME, T.; MONTAGNE, X.; PAILLE, F. Diesel fuel compounds containing glycerol acetals. U.S. Patent n. 6,890,364, 10 maio 2005.

DÍAZ-ÁLVAREZ, A. E.; CADIerno, V. Glycerol: A promising green solvent and reducing agent for metal-catalyzed transfer hydrogenation reactions and nanoparticles formation. **Applied Sciences**, v. 3, p. 55-69, 2013.

EATON, S.; HARAKAS, G. Glycerol containing fuel mixture for direct injection engines. U.S. Patent n. 8,679,202, 25 março. 2014.

EATON, S. J.; HARAKAS, G. N.; KIMBALL, R. W.; SMITH, J. A.; PILOT, K. A.; KUFLIK, M. T.; BULLARD, J. M. Formulation and Combustion of Glycerol–Diesel Fuel Emulsions. **Energy & Fuels**, v. 28, p. 3940-3947, 2014.

EPA, “Toxicological review of acrolein”, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, CAS No. 107-02-8, EPA/635/R-03/003, 2003.

FAHD, M.; WENMING, Y.; LEE, P. S.; CHOU, S. K.; YAP, C. R. Experimental investigation of the performance and emission characteristics of direct injection diesel engine by water emulsion diesel under varying engine load condition. **Applied Energy**, v. 102, p. 1042-1049, 2013.

FERNANDES, M. R. Formulação de novos combustíveis base diesel: avaliação de desempenho e emissões. Tese (Doutorado em Engenharia Química), UFRN. Natal: DEQ/PPGEQ, 2011.

FERNANDO, S.; ADHIKARI, S.; KOTA, K.; BANDI, R. Glycerol based automotive fuels from future biorefineries. **Fuel**, v. 86, p. 2806-2809, 2007.

HINRICHS R. A.; KLEINBACH, M. Energia e meio ambiente, São Paulo, Ed. Thomson Learning, 3ª edição, 2003, 571p.

HEYWOOD, J. B. Internal Combustion Engine Fundamentals, McGraw-hill Science, Book Company, New York, pp. 930, 1988.

KEATING, E.L. Applied combustion. Nova York, M. Dekker, 1993.

IBALD-MULLI, A.; WICHMANN, H. E.; KREYLING, W.; PETERS, A. Epidemiological evidence on health effects of ultrafine particles. **Journal of Aerosol Medicine**, v. 15, p. 189-201, 2002.

LAWRENCE, M.; JAYNE, R.; GARETH, D. Microemulsion-based media as novel drug delivery systems. **Advanced drug delivery reviews**, v. 45, p. 89-121, 2000.

LENG, L.; YUAN, X.; ZENG, G.; CHEN, X.; WANG, H.; LI, H.; LAI, C. Rhamnolipid based glycerol-in-diesel microemulsion fuel: Formation and characterization. **Fuel**, v. 147, p. 76-81, 2015.

LORA, E. E. S. ; VENTURINI, O. J. Biocombustíveis. 1ed. Rio de Janeiro. : Ed. Interciência. 2012.v. 1, p. 181-183.

- MCNEIL, J.; DAY, P.; SIROVSKI, F. Glycerine from biodiesel: The perfect diesel fuel. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 90, p. 180-188, 2012.
- METZGER, B., Glycerol combustion. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade da Carolina do Norte. Raleigh, NC, USA, 2007.
- Mota, C. J., Silva, C. X. D., & Gonçalves, V. L. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.
- Myers, D. *Surfactant Science and Technology*. Third Edition, Hoboken, New Jersey: JOHN WILEY & SONS, INC., 2006.
- NEEFT, J. P. A.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. Diesel particulate emission control. **Fuel Process. Technol.** Vol. 47, 1996, pp. 1-69.
- OLIVEIRA, A, G.; SCARPA, M, V.; CORREA, M, A.; CERA, L, F, R.; FORMARIZ, T, P. Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. **Química Nova [online]**. 2004, vol.27, n.1, pp. 131-138.
- OPRESCU, E. E.; DRAGOMIR, R. E.; RADU, E.; RADU, A.; VELEA, S.; BOLOCAN, I.; ROSCA, P. Performance and emission characteristics of diesel engine powered with diesel-glycerol derivatives blends. **Fuel Processing Technology**, v. 126, p. 460-468, 2014.
- PACHECO, M. R. P. S.; HELENE, M. E. M. Atmosfera, fluxos de carbono e fertilização por CO₂. **Estudos Avançados**, v. 4, n. 9, p. 204-220, 1990.
- PARENTE, E. J. S. BIODIESEL: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado, Fortaleza, Ceará: Tecbio. 2003.
- PINHEIRO, P, C, C.; VALLE, R, M. Controle de Combustão: Otimização do excesso de ar. In: II Congresso de equipamentos e automação da indústria química e petroquímica. 1995.
- RAHMAT, N.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: a critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 987-1000, 2010.
- ROSEN, Milton J. *Surfactants and interfacial phenomena*. Third Edition, Hoboken, New Jersey: JOHN WILEY & SONS, INC., 2004.
- STEINMETZ, S. A.; HERRINGTON, J. S.; WINTERROWD, C. K.; ROBERTS, W. L.; WENDT, J. O.; LINAK, W. P. Crude glycerol combustion: Particulate, acrolein, and other

volatile organic emissions. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 34, p. 2749-2757, 2013.

TADROS, T. F. *Applied Surfactants: Principles and Applications*. Weinheim, Alemanha: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.

TAN, H. W.; AZIZ, A. A.; AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 118-127, 2013.

TAYLOR, C. F. *Análise dos motores de combustão interna*. Edgar Blucher Editora, 1988.

TESFA, B.; MISHRA, R.; GU, F.; BALL, A. D. Water injection effects on the performance and emission characteristics of a CI engine operating with biodiesel. **Renewable Energy**, v. 37, p. 333-344, 2012.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide*, 2003. 98 p.

YU, C. M. *Seqüestro florestal de carbono no Brasil: dimensões políticas, socioeconômicas e ecológicas*. Annablume, 2004.

ZHAO, Y.; WANG, Y.; LI, D.; LEI, X.; LIU, S. Combustion and emission characteristics of a DME (dimethyl ether)-diesel dual fuel premixed charge compression ignition engine with EGR (exhaust gas recirculation). **Energy**, v. 72, p. 608–617, 2014.

ANEXOS

Anexos

Tabela A1 – Valores do F tabelado para teste F com nível de significância de 95%

		Grau de Liberdade da regressão																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60
Grau de Liberdade do resíduo	1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	245,9	248,0	249,1	250,1	252,2	253,3
	2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,43	19,45	19,45	19,46	19,48	19,49
	3	10,13	10,13	9,55	9,28	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,70	8,66	8,64	8,62	8,57	8,55
	4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69
	5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43
	6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74
	7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,30
	8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01
	9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79
	10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62
	11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49
	12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38
	13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30
	14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22
	15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16
	16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11
	17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,10	2,06
	18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02
	19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98
	20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,90	1,85	1,80	
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,55	1,43	