



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



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO COMBUSTÍVEL MICROEMULSIONADO BASE-DIESEL

Manoel Reginaldo Fernandes

Orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Natal – RN

Novembro / 2005

Fernandes, M. R. – Desenvolvimento de um Novo Combustível Microemulsionado Base-Diesel. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Tecnologia de Tensoativos, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

RESUMO: Ao longo dos anos, a ameaça do esgotamento das reservas de petróleo, a demanda crescente por óleo diesel e as severas leis ambientais têm despertado pesquisas no sentido de substituir os combustíveis derivados do petróleo por diversos tipos de combustíveis, tais como: misturas de óleo diesel com óleos vegetais e óleo diesel com óleos vegetais e álcool, emulsões e microemulsões. Este trabalho tem como objetivo desenvolver um combustível microemulsionado, utilizando diesel, para uso em motores de ignição por compressão. Em uma primeira fase, visando selecionar a melhor microemulsão, foram obtidos vários diagramas, sendo os sistemas compostos por: fase tensoativo- tensoativos iônicos, não iônicos e misturas destes para fazer variar o balanço hidrófilo-lipófilo; fase cotensoativo- n-butanol, álcool isoamílico e álcool isobutílico; fase aquosa- água e solução de tensoativo iônico e fase oleosa- diesel. A microemulsão selecionada, que representa o combustível microemulsionado, foi caracterizada quanto ao aspecto, à cor ASTM, o enxofre total, a destilação, a massa específica, o índice de cetano e o ponto de fulgor. Também foram avaliados o efeito da temperatura na microemulsão e o desempenho do motor com a microemulsão obtida. Os testes foram realizados em um motor de ciclo diesel, sendo analisado o consumo de combustível e a potência. Os resultados mostraram um ligeiro aumento no consumo do combustível microemulsionado em relação ao diesel convencional, porém com uma redução na emissão de poluentes.

PALAVRAS CHAVE:

| | | |
|----------------|---------------------------|---------------------------|
| · Tensoativo | · Diesel | · Poluição |
| · Microemulsão | · Combustível alternativo | · Diesel microemulsionado |

BANCA EXAMINADORA E DATA DA DEFESA: 29 de Novembro de 2005

Presidente: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto (UFRN)

Membros: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto (UFRN)
Prof^a Dra. Tereza Neuma da Castro Dantas (UFRN)
Prof^a Dra. Maria Carlenise de Paiva Alencar Moura (UFRN)
Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite (UNP)

ABSTRACTS

Fernandes, M. R. – Development of a new diesel-based microemulsified fuel. Master's Dissertation, UFRN, Chemical Engineering Graduate Program, Research Area: Surfactants Technology, Natal/RN, Brazil.

ABSTRACT: Throughout the years, while the reserves of petroleum have dangerously decreased, the growing claim for Diesel oil and the strict environmental laws have stimulated researches focusing on the possibility of changing petroleum-based fuels for others, such as: biodiesel, binary and ternary mixtures, emulsions, and microemulsions. This research has He objective to develop a diesel-based microemulsions fuel to apply in compression-ignition engines. First, looking for a way to select the best microemulsion, system many ternary diagrams were obtained. The systems were composed by: surfactant phase– ionic and nonionic surfactants, and both mixed seeking to modify the hydrophilic-lipophilic balance; cosurfactant phase- butanol, isoamyl alcohol and isobutyl alcohol; water phase- water, ionic surfactant solution, and oil phase- diesel oil. The chosen microemulsion, that represents the diesel-modified fuel was characterized on its aspect, ASTM color, total sulfur, distillation, specific mass, cetan index and fulgency point. Temperature effects on the microemulsion and the engine's performance when was used a the microemulsion were also evaluated. The tests were performed in a cycle-diesel engine. Fuel consumption and its potency were analysed. Results show a slight increase on consumption of the diesel-based microemulsions fuel compared with the conventional one, but with less pollutant emission.

KEYWORDS

| | | |
|-----------------|--------------------|--------------------------|
| · Surfactant | · Diesel | · Pollution |
| · Microemulsion | · Alternative Fuel | · Microemulsified diesel |

À minha família, em especial aos meus pais, Epitácio e Raimunda, a quem devo todo amor, carinho e respeito.

À minha esposa, Gilnara Fernandes, pelo amor, carinho e companheirismo durante a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que esteve sempre ao meu lado sem cobranças só me dando forças, saúde e paciência para que eu pudesse seguir nessa caminhada sem obstáculos e com alegria.

À minha mãe Raimunda, minhas irmãs Rita de Cássia, Joana Darc e Francisca Marta e a meu pai, Epitácio, pelo apoio constante em todas as atividades da minha vida.

À minha esposa, Gilnara Fernandes, pelo seu companheirismo, amor, incentivo e apoio nos momentos difíceis.

Ao meu tio Raimundo Amorim pelo seu apoio, conselhos e incentivo em minha vida estudantil.

Aos professores Afonso Avelino Dantas Neto e Eduardo Lins de Barros Neto, meus orientadores, pela orientação, dedicação, amizade, incentivo, conselhos e apoio durante estes anos de convivência e trabalho.

À Professora Carlenise, pelas orientações e colaborações no desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Francisco de Assis de Oliveira Fontes, pelo apoio e orientação nos ensaios realizados com o motor diesel.

À professora Tereza Neuma de Castro Dantas, pelas orientações e conselhos neste trabalho.

Ao técnico do Laboratório de Energia, Arivaldo Alves Délio (Vavá), pelo apoio durante os ensaios realizados com o motor diesel.

Os meus agradecimentos a Roberta de Melo Pegado, por ter me ensinado a fazer os diagramas ternários.

Ao bolsista de iniciação científica Ranilson Mendes de Lima, pela sua ajuda e colaboração na parte experimental deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Tecnologia de Tensoativos, em especial, a Geraldine Angélica que esteve sempre pronta a colaborar.

Ao PRH-ANP-14 pelo financiamento desta pesquisa.

Todos que contribuíram diretamente ou indiretamente para a realização deste trabalho têm os meus reconhecimentos e agradecimentos.

SUMÁRIO

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------|
| LISTA DE FIGURAS | viii |
| LISTA DE TABELAS..... | x |
| NOMENCLATURA..... | x |
| Capítulo 1 | 1 |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 2 |
| Capítulo 2 | 4 |
| 2. ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 5 |
| 2.1. Aspectos gerais sobre combustível para motores de ignição por compressão | 5 |
| 2.1.1. Definição e generalidades..... | 5 |
| 2.1.2. Características do combustível diesel..... | 6 |
| 2.1.2.1. Viscosidade..... | 6 |
| 2.1.2.2. Volatilidade | 7 |
| 2.1.2.3. Calor de vaporização | 7 |
| 2.1.2.4. Ponto de névoa | 7 |
| 2.1.2.5. Índice de cetano | 8 |
| 2.1.2.6. Ponto de escoamento | 9 |
| 2.1.2.7. Ponto de Fulgor | 9 |
| 2.1.2.9. Densidade | 9 |
| 2.1.2.10. Teor de enxofre..... | 10 |
| 2.1.2.11. Corrosão e desgaste | 10 |
| 2.1.2.12. Facilidade de manipulação | 10 |
| 2.1.2.13. Resíduos de carvão | 11 |
| 2.1.2.14. Cinzas | 11 |
| 2.1.2.15. Água e impurezas | 11 |
| 2.2. Tensoativos..... | 12 |
| 2.2.1. Definição e generalidades..... | 12 |
| 2.2.2. Classificação | 12 |
| 2.2.2.1. Tensoativos catiônicos..... | 13 |
| 2.2.2.2. Tensoativos aniônicos | 13 |
| 2.2.2.3. Tensoativos anfóteros | 13 |
| 2.2.2.4. Tensoativos não-iônicos | 14 |
| 2.2.3. Propriedades dos tensoativos..... | 14 |
| 2.2.3.1. Micelização..... | 14 |
| 2.2.3.2. Concentração micelar crítica (cmc)..... | 16 |
| 2.2.3.3. Adsorção às interfaces..... | 17 |
| 2.2.3.4. Ponto de Krafft | 17 |
| 2.2.3.5. Ponto de turbidez..... | 18 |
| 2.2.3.6. Balanço Hidrofilico–Lipofílico (BHL)..... | 19 |
| 2.3. Microemulsão | 20 |
| 2.3.1. Definição e generalidades..... | 21 |
| 2.3.2. Classificação de Winsor | 22 |
| 2.3.3. Diagramas de fase..... | 22 |
| 2.3.4. Fatores que influenciam no comportamento das regiões de microemulsão..... | 24 |
| 2.3.4.1. Temperatura..... | 24 |
| 2.3.4.2. Salinidade | 25 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.3.4.3. Natureza do óleo..... | 25 |
| 2.3.4.4. Influência da razão cotensoativo/tensoativo..... | 26 |
| 2.3.5.5. Influência da natureza do cotensoativo | 26 |
| Capítulo 3 | 28 |
| 3. ESTADO DA ARTE | 29 |
| Capítulo 4 | 34 |
| 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 35 |
| 4.1. Reagentes..... | 35 |
| 4.2. Equipamentos | 36 |
| 4.3. Obtenção dos diagramas de fases | 36 |
| 4.4. Determinação do ponto de turbidez..... | 37 |
| 4.5. Determinação da viscosidade. | 38 |
| 4.6. Caracterização dos combustíveis..... | 38 |
| 4.7. Ensaio dinâmométricos | 40 |
| Capítulo 5 | 43 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 44 |
| 5.1. Estudo da escolha dos tensoativos..... | 44 |
| 5.2. Estudo dos diagramas de fases | 46 |
| 5.2.1. Estudo de tensoativos não iônicos puros AE 2 e AE 3..... | 47 |
| 5.2.2. Estudo das misturas de tensoativos não iônicos | 47 |
| 5.2.3. Estudo da adição de tensoativo iônico na fase aquosa | 48 |
| 5.2.4. Estudo com tensoativo iônico PCS..... | 50 |
| 5.2.4.1. Influência do cotensoativo..... | 50 |
| 5.2.4.2. Influência da razão C/T | 51 |
| 5.3. Estudo do ponto de turbidez | 53 |
| 5.4. Estudo da viscosidade dos combustíveis..... | 58 |
| 5.4. Caracterização do combustível diesel comercial e do diesel microemulsionado..... | 59 |
| 5.6. Resultados do ensaio dos combustíveis no motor diesel..... | 61 |
| Capítulo 6 | 64 |
| 6. CONCLUSÕES | 65 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 66 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Representação esquemática de uma molécula tensoativa..... | 12 |
| Figura 2. Representação esquemática dos tipos de tensoativos..... | 13 |
| Figura 3. Representação esquemática da agregação molecular de tensoativos em solução aquosa..... | 15 |
| Figura 4. Representação esquemática de micelas diretas e inversas..... | 16 |
| Figura 5. Determinação da cmc do dodecilsulfato de sódio utilizando algumas propriedades físicas (Rosen, 1978)..... | 16 |
| Figura 6. Diagrama de fases de um tensoativo iônico próximo do ponto de Krafft (Attwod,1985; Viana, 1994)..... | 18 |
| Figura 7. Esquema mostrando a ocorrência do ponto de turbidez..... | 19 |
| Figura 8. Escala de Griffin..... | 20 |
| Figura 9. Sistemas de Winsor..... | 22 |
| Figura 10. Diagrama ternário mostrando a zona de microemulsão em um sistema de três constituintes..... | 23 |
| Figura 11. Diagrama pseudoternários e diagrama de fase quaternário mostrando a zona de microemulsão em um sistema com quatro componentes..... | 23 |
| Figura 12. Evolução dos sistemas de Winsor em função da temperatura e salinidade para tensoativos iônicos..... | 24 |
| Figura 13. Influência da natureza do hidrocarboneto (a) benzeno, (b) tolueno, para o sistema SDS (dodecilsulfato de sódio) /água/hidrocarboneto (Nicolas Morgantini, 1984)..... | 25 |
| Figura 14. Influência da razão C/T na microemulsão, para o sistema DDAC / butanol / n-hexano / água, a 27 °C (Moura, 2002)..... | 26 |
| Figura 15. Influência do cotensoativo na região de microemulsão, para o sistema: solução aquosa CuSO ₄ 0,02 mol/L / querosene / OCS / álcool, (a) n-butanol, (b) n-hexanol, e (c) n-octanol (Barros Neto, 1996)..... | 27 |
| Figura 16-Método de determinação das regiões de microemulsão..... | 37 |
| Figura 17. a) Diagrama ternário do sistema água / AE 2 / diesel a T=28 °C;..... | 47 |
| b) Diagrama ternário do sistema água / AE 3 / diesel a T=28 °C..... | 47 |
| Figura 18. a) Diagrama do sistema água, AE 1/AE 6 (1:1), diesel; b) Diagrama do sistema água, AE 2/AE 5 (4:1), diesel; c) Diagrama do sistema água, AE 2/AE 6 (4:1), diesel..... | 48 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 19. Diagramas ternários para os sistemas contendo como fase aquosa uma solução de tensoativo iônico..... | 49 |
| Figura 20. Influência do cotensoativo na região de microemulsão, para o sistema: água, diesel, PCS, álcool, (a) n-butanol e (b) álcool isoamílico. | 51 |
| Figura 21. Diagrama pseudoternário para o sistema água/diesel/n-butanol/ PCS. (a) C/T=1, (b) C/T=2 e (c) C/T=3. | 52 |
| Figura 22. Diagrama pseudoternário para o sistema água, diesel, álcool isoamílico / PCS. (a) C/T=1, (b) C/T=2 e (c) C/T=3. | 53 |
| Figura 23. Efeito da temperatura na separação de fases da microemulsão de composição: solução de PCS (5,5 %), AE 3 (5 %) e diesel (89,5 %) em função da concentração da solução de PCS na fase aquosa variando de 0 a 5 %. | 54 |
| Figura 24. Efeito da temperatura na separação de fases da microemulsão em função das misturas de tensoativo não iônico e solução de tensoativo iônico a 1 %. | 55 |
| Figura 25. Efeito da temperatura na separação de fases da microemulsão em função das misturas de tensoativo não iônico e solução de tensoativo iônico a 2 %. | 55 |
| Figura 26. Efeito da temperatura na separação de fases da microemulsão em função das misturas de tensoativo não iônico e solução de tensoativo iônico a 3 %. | 56 |
| Figura 27. Efeito da temperatura na separação de fases da microemulsão em função das misturas de tensoativo não iônico e solução de tensoativo iônico a 4 %. | 56 |
| Figura 28. Efeito da temperatura na separação de fases da microemulsão em função das misturas de tensoativo não iônico e solução de tensoativo iônico a 4,5 %. | 57 |
| Figura 29. Efeito da temperatura na separação de fases da microemulsão em função das misturas de tensoativo não iônico e solução de tensoativo iônico a 5 %. | 57 |
| Figura 30. Avaliação da viscosidade em função da temperatura para os combustíveis dieiseis microemulsionado e diesel comercial. | 58 |
| Figura 31. Consumo específico de combustível em função da potência máxima. | 63 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1. Reagentes utilizados durante o trabalho. | 35 |
| Tabela 2. Equipamentos utilizados no trabalho..... | 36 |
| Tabela 3. Misturas de tensoativos não iônicos e seus BHL. | 45 |
| Tabela 4. Especificação do óleo diesel comercial e do óleo diesel microemulsionado. | 60 |
| Tabela 5. Ensaio com diesel microemulsionado a 2000 rpm | 62 |
| Tabela 6. Ensaio com diesel comercial | 62 |

NOMENCLATURA

ICO - ignição por compressão.

SSU - segundos saybolt universal.

BHL - balanço hidrofílico-lipofílico.

cmc - concentração micelar crítica.

rpm - rotação por minuto.

A / O - água / óleo.

O / A - óleo / água.

C / T - cotensoativo/tensoativo.

T - temperatura.

γ - tensão interfacial ou superficial.

Γ - quantidade de moles dissolvidos por unidade de superfície.

C - concentração de tensoativo.

R - constante universal dos gases.

OCS - óleo de coco saponificado.

PCS - tensoativo iônico.

W I - Winsor I.

W II - Winsor II.

W III - Winsor III.

W IV - Winsor IV.

W IV + S - Winsor IV + sólidos.

τ - torque.

m - massa observada na balança.

g - aceleração da gravidade.

b - comprimento do braço do dinamômetro.

n - velocidade angular média.

R - número de revoluções.

t - tempo decorrido para R revoluções..

P - potência.

C - consumo de combustível.

v - volume da bureta.

d - densidade média do combustível.

X_i → fração em peso do componente ou mistura i no balanço hidrofílico-lipofílico.

H_i → contribuição dos grupos (i) hidrofílicos e lipofílicos.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO GERAL

1. INTRODUÇÃO

Desde que o homem passou a produzir trabalho a partir das máquinas térmicas, tem-se buscado o aprimoramento do seu desempenho e a adequação das mesmas, aos mais variados tipos de combustível.

Os motores de combustão interna, através da utilização de fontes energéticas disponíveis no mercado, podem ser operados com diferentes combustíveis, incluindo materiais líquidos, gasosos e até mesmo sólidos, sendo os combustíveis líquidos derivados do petróleo os mais utilizados.

As características do combustível usado podem ter considerável influência sobre o projeto do motor, pois, estas podem alterar a potência, a eficiência, o consumo e, em muitos casos, reduzir a confiabilidade e durabilidade do mesmo.

A decisão por uma fonte energética leva em conta fatores técnicos, econômicos, sociais, políticos e ambientais.

A necessidade de se racionalizar o uso dos combustíveis convencionais já existentes, aliada ao aumento da eficiência dos motores atuais e à imposição de legislações rigorosas ao nível de controle de emissões e também a demanda crescente de energia, tanto nos países industrializados como nos países em desenvolvimento, tem exigido o desenvolvimento de combustíveis alternativos para uso em motores diesel.

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

Isto é um fator importante, principalmente, para as grandes cidades que sofrem com a poluição gerada pela grande quantidade de transportes e para os consumidores que têm um motor mais eficiente.

As emulsões e as microemulsões é uma alternativa para reduzir as emissões de poluentes, como também, melhorar a eficiência dos motores. Estudos mostram que a adição de água no diesel, na forma de microemulsão, reduz emissões de NO_x, monóxido de carbono, fuligem, hidrocarbonetos, material particulado e também melhora a eficiência dos motores pela formação de vapores de água, em alta pressão, na câmara de combustão (Abu-Zaid, 2004).

Com base nestes fatos, este trabalho teve como propósito a obtenção de um combustível alternativo, à base de diesel, com o objetivo final de reduzir tanto a emissão de

poluentes como o custo final do produto, pela adição de água no meio, através de sistemas microemulsionados.

A presente dissertação divide-se em seis capítulos. Neste primeiro capítulo, apresenta-se uma introdução geral descrevendo os tipos de combustíveis que podem ser usados nos motores de combustão interna, e as preocupações com o meio ambiente, no que diz respeito aos gases gerados pelos motores diesel. Também, mostra-se que existem estudos no sentido de produzir combustíveis que melhorem a qualidade do meio ambiente e o rendimento dessas máquinas.

No Capítulo 2 descreve-se uma série de tópicos em relação ao óleo diesel, aos tensoativos e as microemulsões, tais como: definição e generalidades, caracterização do óleo diesel, classificação dos tensoativos e suas propriedades, propriedades das microemulsões, diagramas de fases e fatores que influenciam nas regiões de microemulsão.

No Capítulo 3 estão apresentados os estudos relacionados com combustíveis alternativos desenvolvidos por diversos pesquisadores.

O Capítulo 4 trata da metodologia experimental, relacionando os equipamentos e reagentes que foram empregados no decorrer do trabalho.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados e discussões, mostrando os gráficos e analisando os dados obtidos experimentalmente.

E, finalmente, no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões do trabalho.

Capítulo 2

ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Aspectos gerais sobre combustível para motores de ignição por compressão

Neste item trataremos de algumas definições do óleo diesel e de outros combustíveis alternativos usados em motores de ignição por compressão, bem como de suas características, tais como: viscosidade, volatilidade, calor de vaporização, ponto de névoa, índice de cetano, ponto de escoamento, qualidade de ignição, densidade, teor de enxofre, corrosão e desgaste, facilidade de manipulação, resíduos de carvão, cinzas, água e impurezas.

2.1.1. Definição e generalidades

O óleo diesel é um combustível de composição complexa, obtido do petróleo através do processo de destilação fracionada. A sua estrutura e propriedades físico-químicas dependem dos processos de obtenção e da origem do petróleo. O diesel é constituído basicamente por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos e, em menor quantidade, por substâncias cuja fórmula química contém átomos de enxofre, nitrogênio, metais, oxigênio, etc. Esses hidrocarbonetos são formados por moléculas constituídas de 8 a 40 átomos de carbono (Silva, 1998).

Os motores diesel geralmente utilizam o óleo diesel como combustível. Este deve possuir características importantes quanto à qualidade de ignição, densidade, calor de combustão, volatilidade, transparência e efeito não-corrosivo.

Existem motores que operam com multicombustíveis, entre eles podemos citar os operados com combustível gasoso, as misturas binárias e ternárias, envolvendo óleos vegetais e derivados de biomassa, etc. (Taylor, 1976).

Como exemplo de misturas binárias tem-se diesel e óleo de mamona, diesel e óleo de soja, diesel e álcool e misturas ternárias existem misturas de diesel, óleo de mamona e etanol, diesel, óleo de mamona e metanol.

O ciclo de funcionamento do motor diesel inicia com a admissão de ar e sua posterior compressão, provocando a elevação da temperatura e pressão. A seguir é injetado o óleo diesel na câmara e se inicia a combustão da mistura ar-diesel, o que gera energia, que está contida nos gases resultantes a alta temperatura e pressão. Esta energia é transferida pela expansão dos gases no interior do cilindro ao motor da máquina.

As aplicações do óleo diesel são bastante amplas, podendo o mesmo ser usado para movimentar automóveis, ônibus, caminhões, tratores e unidades geradoras de energia.

As propriedades e especificações do óleo diesel comercial automotivo tipos S 500, metropolitano, interior e mistura de óleo diesel/biodiesel são regulamentadas seguindo o Regulamento Técnico ANP N°. 6/2001, através da PORTARIA DA AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP N°. 310 de 27 de dezembro de 2001.

As determinações das características dos produtos serão feitas mediante o emprego de Normas Brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas – (ABNT) ou de normas da AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM).

2.1.2. Características do combustível diesel

O óleo diesel é produzido de modo a atender os diversos requisitos de utilização nos motores, com algumas características controladas para que os veículos tenham desempenho adequado e emissões de acordo com as normas estabelecidas pelos órgãos ambientais.

2.1.2.1. Viscosidade

É a resistência oferecida pelo diesel ao escoamento. Seu controle visa permitir uma boa atomização do óleo e preservar sua característica lubrificante. A viscosidade do combustível em motores de ciclo diesel exerce influência muito pronunciada sobre a forma do jato vaporizado.

Viscosidades altas proporcionam maiores diâmetros de gota e alta penetração do jato. O efeito da alta viscosidade em câmaras de combustão menores pode ser um fator crítico, ocasionando má atomização do combustível com conseqüente combustão incompleta, dificuldade na partida, aumento de emissão de fumaça e material particulado. Para evitar os problemas citados, são feitas especificações de valores mínimos e máximos.

Se a viscosidade for baixa, pode proporcionar desgastes excessivos nas partes autolubrificantes do sistema de injeção de combustível, vazamentos na bomba de combustível e danos ao pistão.

A Viscosidade adequada para a maioria dos motores de alta velocidade está entre 35 e 70 SUS (Segundos Saybolt Universal) a 37,8 °C (Obert, 1971).

2.1.2.2. Volatilidade

Volatilidade é a porcentagem de combustível vaporizado a uma dada temperatura quando a pressão atuante for de uma atmosfera.

Uma boa volatilidade assegura um arranque fácil do motor, devido a melhor combustão da mistura, produzindo níveis aceitáveis de particulados (Peralta, 2000).

2.1.2.3. Calor de vaporização

O calor de vaporização de um líquido é a quantidade de calor necessária para evaporar um mol deste líquido sem mudar a sua temperatura.

O calor de vaporização pode ter efeito na temperatura da mistura ar-combustível quando o combustível evapora após a injeção. Um baixo calor de vaporização permite uma combustão mais completa, reduzindo as emissões. Um alto calor de vaporização provoca atraso de ignição do combustível, quando este é pulverizado no ar aquecido, devido ao resfriamento da temperatura do ar.

O calor de vaporização é um dos parâmetros mais importante para combustíveis alternativos (Peralta, 2000).

2.1.2.4. Ponto de névoa

O ponto de névoa é a temperatura em que as parafinas contidas no diesel podem se separar sob a forma de pequenos cristais.

Os hidrocarbonetos de elevado ponto de ebulição (parafinas) contidos no diesel seriam produtos sólidos na temperatura ambiente se separados dos demais componentes. No óleo diesel eles se mantêm dissolvidos.

Quando se baixa a temperatura do diesel, dependendo da concentração, as parafinas podem se separar do restante sob a forma de pequenos cristais que, no circuito de alimentação dos motores, causariam a obstrução dos filtros de combustível.

O valor máximo legal admitido para o ponto de névoa do diesel no Brasil depende da região e da época do ano, de acordo com o clima. Para reduzir o ponto de névoa faz-se uso de aditivos em dosagens bastante reduzidas (Peralta, 2000).

2.1.2.5. Índice de cetano

O índice de cetano de um óleo combustível corresponde ao percentual volumétrico de cetano e alfa-metilnaftaleno contido neste óleo. Este índice é obtido a partir do cetano, um hidrocarboneto parafínico, que recebe arbitrariamente o índice 100, misturado ao alfa-metilnaftaleno, de fraca inflamabilidade, ao qual é atribuído o índice zero. Da mistura de diversas proporções de cetano e alfa-metilnaftaleno obtém-se uma escala de número de cetano, de 0 a 100. O índice de cetano mede a capacidade rápida de auto-ignição do combustível, quando é injetado dentro do ar aquecido e comprimido do motor.

A qualidade de ignição indica o tempo mínimo necessário para que o combustível inicie a combustão do óleo diesel e está diretamente ligada ao índice de cetano.

Baixos índices de cetano acarretam dificuldades na partida do motor a frio e depósitos nos pistões, além de permitir o aparecimento de fumaça preta na exaustão devido à combustão incompleta e mau funcionamento do motor.

Valores altos de índice de cetano têm as seguintes influências: facilidade de partida a frio, o motor atinge mais rapidamente a temperatura de trabalho, impede os efeitos de detonação e suas conseqüências, permite ao motor funcionamento mais suave, minimiza as emissões de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado.

Quanto maior for o índice de cetano, menor será o retardo de ignição e, por conseqüência, melhor será sua capacidade de iniciar a queima.

A ANP estipula o Índice de Cetano mínimo para o óleo diesel como sendo de 45 (Peralta, 2000).

2.1.2.6. Ponto de escoamento

O ponto de escoamento corresponde à temperatura mínima na qual o óleo flui ou escoar, quando o mesmo é submetido a um processo de resfriamento. O ponto de escoamento indica a temperatura abaixo da qual não é possível usar a gravidade para transportar o combustível do reservatório ao motor (Luciano, 1991).

2.1.2.7. Ponto de Fulgor

O Ponto de Fulgor é a menor temperatura na qual o produto gera quantidades de vapores que se inflamam quando se dá a aplicação de uma chama, em condições controladas.

Essa característica do diesel está ligada a sua inflamabilidade e serve como indicativo dos cuidados que devem ser tomados durante o manuseio, transporte, armazenamento e uso do produto. O Ponto de Fulgor não tem interferência direta no funcionamento do motor (Luciano, 1991).

A ANP estipula o Ponto de Fulgor mínimo como sendo de 38 °C.

2.1.2.9. Densidade

A densidade indica a quantidade de massa por unidade de volume do combustível que é injetada no motor. Como a bomba injetora alimenta o motor com volumes constantes para cada condição de operação, variando-se a densidade, varia-se a massa de combustível injetada.

Valores elevados de densidade causam um enriquecimento da mistura ar/combustível, provocando o aumento das emissões de particulados, monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos. Por outro lado, a variação para valores muito baixos de densidade acarreta perda de potência e problemas de dirigibilidade (Martinelli Jr., 1998).

2.1.2.10. Teor de enxofre

Os petróleos contêm compostos de enxofre que no refino são removidos para que o óleo diesel fique com um teor mínimo de enxofre. Quando o diesel é queimado, o enxofre presente se transforma em óxidos de enxofre que são descarregados para a atmosfera ou se transformam em ácidos na câmara de combustão.

Um teor de enxofre menor no diesel reduz desgastes de anéis e cilindros, diminuindo também à formação de depósitos nos cilindros do motor. Para o meio ambiente, uma menor quantidade de enxofre no diesel é extremamente salutar, pois reduz particulado e óxidos de enxofre (Peralta, 2000).

Os óxidos de enxofre na atmosfera, em contato com vapor de água ali presente se transformam em ácidos, e quando precipita na forma de chuva causa uma série de problemas ao meio ambiente e ao homem.

2.1.2.11. Corrosão e desgaste

A corrosão e o desgaste estão associados ao conteúdo de enxofre, cinzas e resíduos do combustível. O combustível não deve causar corrosão antes da combustão, ou corrosão e desgaste após a combustão. Os componentes do motor e o combustível diesel são feitos para serem compatíveis. Uma vez que o diesel é um bom lubrificante, ele é usado para lubrificar parte da bomba de injeção de combustível (Martinelli Jr., 1998).

2.1.2.12. Facilidade de manipulação

O combustível deve ser um líquido de fluxo fácil em quaisquer condições encontradas. Este requisito é medido pelo ponto de escoamento e pela viscosidade do mesmo. Este deve possuir ainda ponto de fulgor alto. Uma das vantagens do motor de ignição por compressão é utilizar combustíveis de baixa periculosidade de incêndio (Nascimento, 1999).

2.1.2.13. Resíduos de carvão

Os resíduos de carvão ocorrem quando o combustível é queimado com quantidade limitada de oxigênio. Estes, em alta proporção, contribuem para a formação de depósitos na câmara de combustão e ao redor dos orifícios do injetor, interferindo na forma do jato (Nascimento, 1999).

2.1.2.14. Cinzas

As cinzas são teores de resíduos inorgânicos, obtidos após a queima de uma amostra do produto.

A quantidade de cinzas presente em um óleo mede a abrasão que os produtos da combustão podem causar no motor. Além disso, as cinzas presentes na câmara de combustão atrapalham o processo normal de queima do combustível, pois as partículas sólidas aquecidas funcionam como sementes de chama durante a fase de compressão, fazendo com que a mistura sofra combustão em diferentes locais e fora do tempo determinado, podendo aparecer o fenômeno da detonação (Nascimento, 1999).

2.1.2.15. Água e impurezas

A água no combustível pode causar danos ao sistema de alimentação, interferir no processo de combustão e provocar corrosão nos reservatórios (Nascimento, 1999).

A água microemulsionada ou emulsionada no diesel, reduz emissões e melhora o rendimento dos motores (Abu-Zaid, 2004).

As impurezas são minúsculas partículas presente no diesel proveniente do processo de refino, ou mesmo, do carregamento e transporte e pode provocar obstrução no sistema de injeção, quando este for injetado na câmara de combustão (Nascimento, 1999).

2.2. Tensoativos

Nesta parte são abordadas as definições sobre os tensoativos, sua classificação e suas propriedades.

2.2.1. Definição e generalidades

Os tensoativos são moléculas cuja estrutura química contém grupos com afinidades diferentes e interligados, sendo uma parte polar hidrofílica ligada à outra parte apolar hidrofóbica. A representação esquemática de um tensoativo pode ser visualizada na Figura 1.

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

O termo interface indica o limite entre duas fases imiscíveis, enquanto o termo superfície denota a interface onde uma das fases é um gás, usualmente o ar (DeNunzio, 1990; Rosen, 1978).

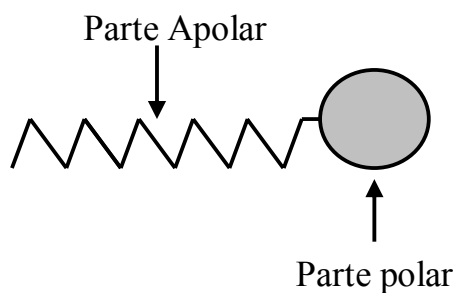


Figura 1. Representação esquemática de uma molécula tensoativa.

2.2.2. Classificação

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a natureza do grupo hidrofílico em: Iônicos (catiônicos, aniônicos e anfóteros) e não-iônicos. A Figura 2 expressa, de forma esquemática, esta classificação.

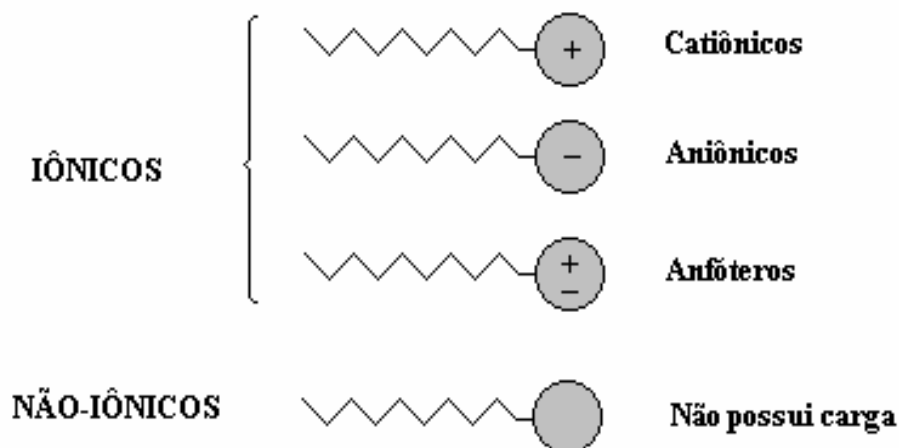


Figura 2. Representação esquemática dos tipos de tensoativos.

2.2.2.1. Tensoativos catiônicos

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

Estes tensoativos são normalmente utilizados para tratamento de água, formulação de desinfetantes, cosméticos e amaciantes devido a sua efetiva ação microbiológica. Como exemplo deste tipo de tensoativo pode-se citar os sais quaternários de amônio de cadeia longa (Florêncio, 1995).

2.2.2.2. Tensoativos aniônicos

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

Os tensoativos mais difundidos deste grupo são os sabões, compostos sulfonados e os sulfatados (Florêncio, 1995).

2.2.2.3. Tensoativos anfóteros

Os tensoativos anfóteros apresentam, em sua estrutura, tanto o radical ácido como o radical básico.

Esse composto, quando em solução aquosa, exibe características aniônicas, catiônicas ou não iônicas dependendo das condições de pH da solução (Moura, 1997).

pH < 4 → atua como catiônicos

pH de 4 a 9 → não iônicos

pH de 9 a 10 → atua como aniônicos

Os exemplos mais importantes deste tipo de tensoativo são as alquilbetainas e os alquilsulfobetainas (Florêncio, 1995).

2.2.2.4. Tensoativos não-iônicos

Esta classe de tensoativos é constituída por substâncias cujas moléculas não se dissociam em solução aquosa e sua hidrofília vem de grupos tipo ester, R-O-R, álcool, R-OH, carbonil, RCOR, ou mesmo aminas, R-NH-R, na sua estrutura (De La Salles, 2000).

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

2.2.3. Propriedades dos tensoativos

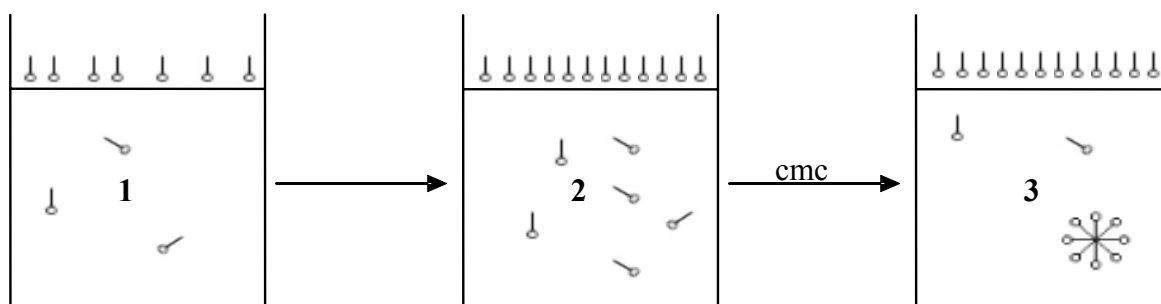
Os tensoativos possuem propriedades que lhes conferem características importantes. A seguir será feita uma breve descrição de algumas destas propriedades.

2.2.3.1. Micelização

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

Em soluções aquosas os monômeros de tensoativos orientam-se preferencialmente na interface, de modo que as cabeças polares estejam direcionadas para a solução e as caudas apolares orientadas para o ar, reduzindo a tensão superficial. À medida que se eleva a concentração de tensoativo no diluente, ocorre à saturação da interface permitindo que os monômeros iniciem a formação espontânea das micelas, as quais se encontram em permanente equilíbrio dinâmico com os monômeros (Figura 3).

A concentração em que ocorre a micelização, numa dada temperatura, é denominada concentração micelar crítica, ou simplesmente cmc, que é uma característica de cada tensoativo.



1 - Solução de monômero; 2 - Formação do filme interfacial; 3 – Formação da micela.

Figura 3. Representação esquemática da agregação molecular de tensoativos em solução aquosa.

A natureza do solvente em que os tensoativos estão presentes caracteriza a existência de dois tipos de micelas: as micelas diretas e as micelas inversas.

As micelas diretas se formam na presença de solventes polares, onde a cabeça polar do tensoativo fica orientada para o meio polar, enquanto que a cauda apolar agrupa-se no interior da micela, evitando o contato com o diluente. Já as micelas inversas apresentam o comportamento inverso, ou seja, são formadas em solventes apolares com as cabeças hidrofílicas voltadas para o centro e cercadas pelas caudas hidrofóbicas, como mostra a Figura 4 (Florêncio, 1995).

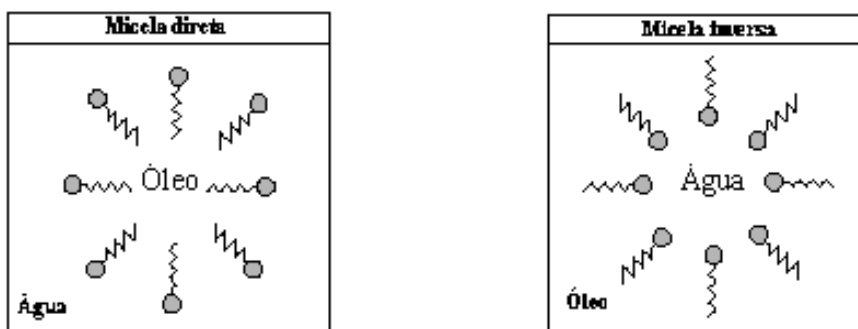


Figura 4. Representação esquemática de micelas diretas e inversas.

2.2.3.2. Concentração micelar crítica (cmc)

A cmc é a concentração a partir da qual os tensoativos iniciam o processo de micelização. A concentração micelar crítica é influenciada, de modo particular, basicamente por três fatores: a natureza do tensoativo, a temperatura e a força iônica.

A cmc é detectada experimentalmente através da descontinuidade no comportamento de algumas propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do tensoativo, como pode ser observado na Figura 5.

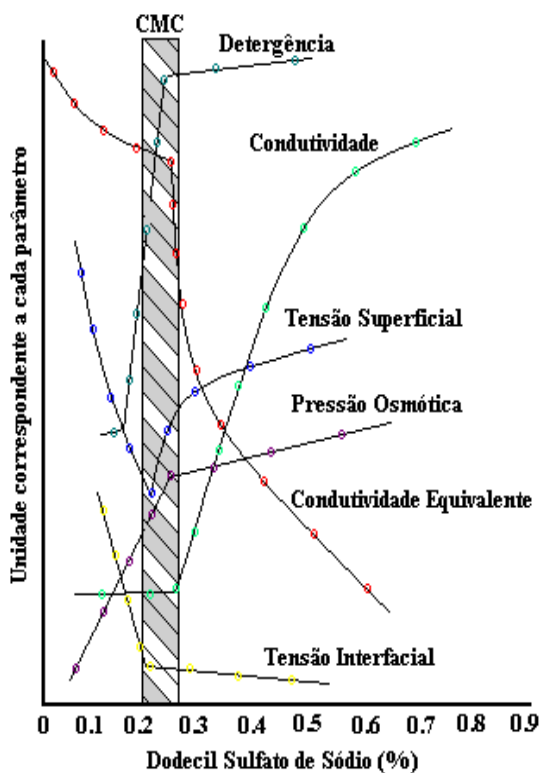


Figura 5. Determinação da cmc do dodecilsulfato de sódio utilizando algumas propriedades físicas (Rosen, 1978).

2.2.3.3. Adsorção às interfaces

Este fenômeno é responsável por algumas características e propriedades dos tensoativos. Os tensoativos, quando dissolvidos em água, formam um filme na superfície do líquido, concentrando-se, portanto, nessa região, reduzindo a tensão interfacial ou superficial da água até que a interface seja completamente saturada com moléculas de tensoativos.

A água, por forças eletrostáticas, atrai os grupos polares enquanto os grupos apolares têm pouca afinidade por ela.

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

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC} \quad (1)$$

onde:

Γ → representa a quantidade de moles dissolvidos por unidade de superfície (mol m^{-2});

C → concentração de tensoativos;

γ → tensão interfacial ou superficial (N m^{-1});

R → constante universal dos gases;

T → temperatura.

2.2.3.4. Ponto de Krafft

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

De acordo com a Figura 6, verifica-se que em baixas concentrações e acima da temperatura de Krafft, tem-se uma solução de monômeros (Zona II). A baixa concentração, entretanto, abaixo da temperatura de Krafft, tem-se o tensoativo hidratado sob a forma de precipitado (Zona I) e para concentrações mais elevadas e acima da temperatura de Krafft verifica-se a formação de soluções micelares (Zona III).

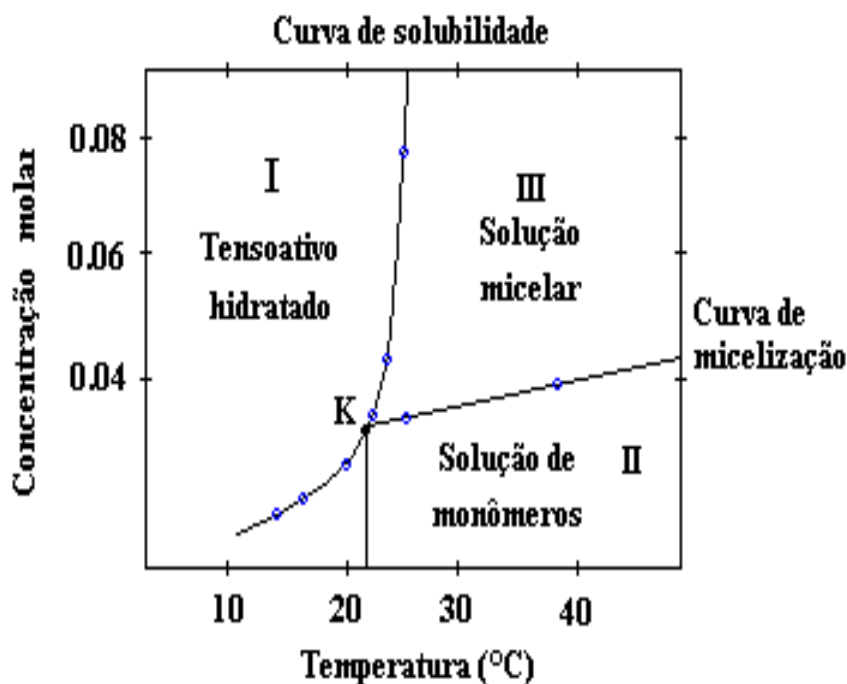


Figura 6. Diagrama de fases de um tensoativo iônico próximo do ponto de Krafft (Attwod,1985; Viana, 1994).

A temperatura de Krafft pode ser medida através de métodos altamente eficazes, como: método espectrofotométrico ou turbidimétrico, entretanto, devido à praticidade e a rapidez de determinação, o método visual vem sendo muito difundido (Santos, 2002).

2.2.3.5. Ponto de turbidez

Os tensoativos não-iônicos, por sua vez, não apresentam o fenômeno de Krafft, entretanto, são caracterizados pelo ponto de turbidez. Uma vez aquecida, as soluções destes tensoativos turvam e se separam em duas fases a uma determinada temperatura e em uma determinada concentração (Figura 7). Desta forma a micelização para este tipo de tensoativo acontece abaixo do ponto de turbidez (Corti, Minero, Digiorgio, 1984).

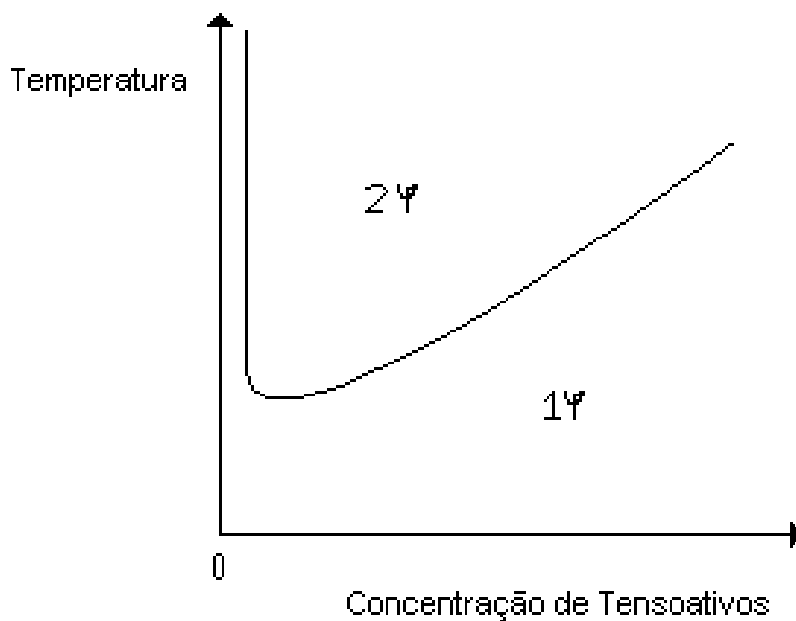


Figura 7. Esquema mostrando a ocorrência do ponto de turbidez.

A separação de fases ocorre quando a temperatura do meio atinge a temperatura do ponto de turbidez.

2.2.3.6. Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL)

O Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL) é uma propriedade característica de cada tensoativo. Ele foi introduzido por Griffin (1949) para selecionar o tensoativo adequado para determinadas aplicações, tais como: flotação, emulsão, etc.

Devido ao sistema desenvolvido por Griffin, a seleção de um tensoativo (ou mistura de tensoativos) mais adequado para cada tipo de emulsão, ou seja, água em óleo (A/O) ou óleo em água (O/A) tornou-se mais simples e racional.

Nesse sistema, são atribuídos às substâncias tensoativas valores de BHL que variam de 1 a 18, aumentando estes à medida que a substância se torna mais hidrófila. De acordo com a Figura 8, as substâncias de BHL muito baixo, portanto acentuadamente lipófilas, são agentes antiespumantes. Aquelas cujo valor de BHL vai de 3 a 9, possuindo características de lipofilia, constituem os agentes emulsivos A/O, mas a partir de 8 os tensoativos começam a apresentar propriedades hidrófilas, as quais se acentuam com a subida do respectivo valor de BHL.

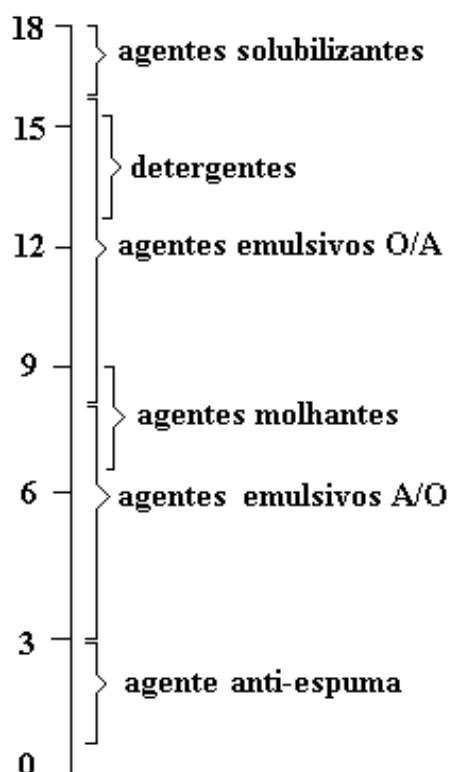


Figura 8. Escala de Griffin.

Para estabelecer o valor de BHL, Griffin 1949 e Duane 1987 desenvolveram relações empíricas baseadas na atividade e nas contribuições de grupos.

O BHL de uma mistura pode ser dado por:

$$\text{BHL} = \sum X_i \cdot (\text{BHL})_i \quad (2)$$

onde:

X_i → fração em peso do componente ou mistura i no balanço hidrofílico-lipofílico.

A equação de Duane 1987 que leva em consideração a contribuição de grupos pode ser dada por:

$$\text{BHL} = 7 + \sum H_i \quad (3)$$

onde:

H_i → contribuição dos grupos (i) hidrofílicos e lipofílicos.

2.3. Microemulsão

Neste item trataremos das definições, da classificação de Winsor, dos diagramas de fase que representam as microemulsões e dos fatores que influenciam no seu comportamento.

2.3.1. Definição e generalidades

Na literatura podem ser encontradas algumas definições para microemulsões. Microemulsões são misturas altamente interdispersas de dois líquidos, água e óleo, que são estabilizados por um terceiro componente, o tensoativo, localizado na interface óleo/água, e às vezes um cotensoativo, quando o tensoativo usado for iônico.

O termo microemulsão foi introduzido por Hoar e Schulmann, em 1943, como sendo uma dispersão transparente, fluida, opticamente isotrópica e termodinamicamente estável de dois líquidos imiscíveis, contendo quantidades apropriadas de tensoativos e, algumas vezes, também um cotensoativo. São opticamente transparentes em decorrência do diminuto tamanho dos micros domínios de água e óleo (10-200 nm) que não espalham a luz visível.

As estruturas das microemulsões se encaixam em três grandes categorias: óleo em água (O/A), onde gotículas de óleo são envolvidas por uma região contínua em água, água em óleo (A/O), na qual gotas de água são envolvidas por óleo e, bicontínua, que é uma estrutura na qual, ambos os componentes formam domínios contínuos interpenetrantes, com nenhum dos dois rodeando o outro.

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

Se um cotensoativo estiver presente, seu tamanho molecular e sua quantidade na camada do tensoativo podem causar interferência nas microestruturas. O cotensoativo é uma molécula fracamente iônica que tem a função de estabilizar a microemulsão, diminuindo a repulsão entre as partes hidrofílicas do tensoativo (Barros Neto, 1996).

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

2.3.2. Classificação de Winsor

As microemulsões podem existir em equilíbrio com outras fases, aquosa ou orgânica, formando sistemas multifásicos. A classificação de Winsor é baseada na natureza das fases envolvidas e estabelece quatro tipos de sistemas (Figura 9):

- WI (Winsor I) – representa um equilíbrio bifásico, a fase microemulsão (O/A) está em equilíbrio com a fase orgânica em excesso.
- WII (Winsor II) – representa um equilíbrio bifásico, a fase microemulsão (A/O) está em equilíbrio com a fase aquosa em excesso.
- WIII (Winsor III) – representa um equilíbrio trifásico, com a fase microemulsão em equilíbrio com a fase aquosa e orgânica ao mesmo tempo.
- WIV (Winsor IV) – representa um equilíbrio monofásico de microemulsão em escala macroscópica.

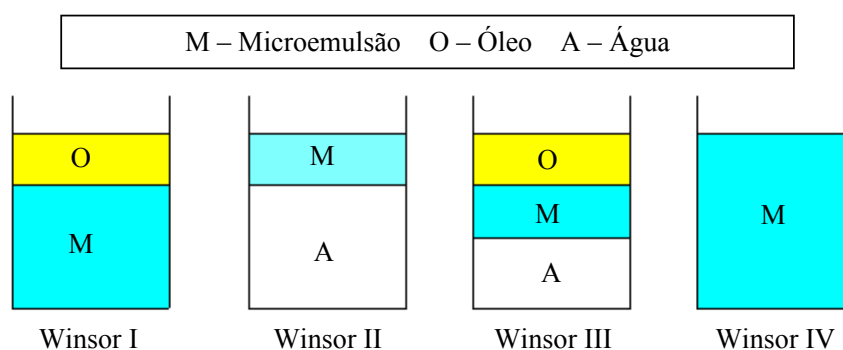


Figura 9. Sistemas de Winsor.

2.3.3. Diagramas de fase

A maneira mais comum de representar os sistemas microemulsionados é através de diagramas de fases ternários, quaternários e pseudoternários.

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

Os diagramas ternários representam diretamente sistemas microemulsionados formados por três componentes, ou seja: água, óleo e tensoativo. Sua representação é feita em um diagrama triangular onde cada constituinte puro ocupa um vértice do triângulo (Figura 10).

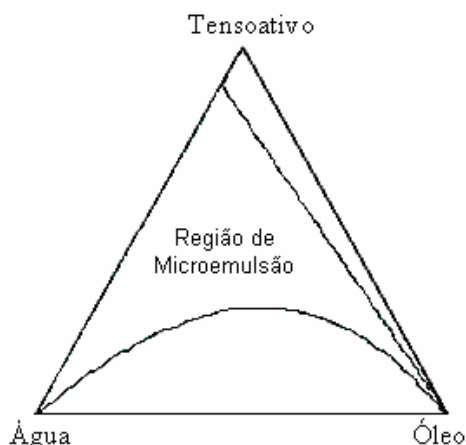


Figura 10. Diagrama ternário mostrando a zona de microemulsão em um sistema de três constituintes.

Os diagramas de fase quaternários, ou seja, fase aquosa (salina ou não), fase orgânica, tensoativo e cotensoativo necessitam de uma representação tetraédrica, onde cada vértice representa um componente puro. Estas representações tridimensionais são de difícil construção, visualização e interpretação e, como alternativa, são usados diagramas de fase pseudoternários. A Figura 11 representa o esquema de um diagrama pseudoternários e do diagrama de fases quaternário.

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

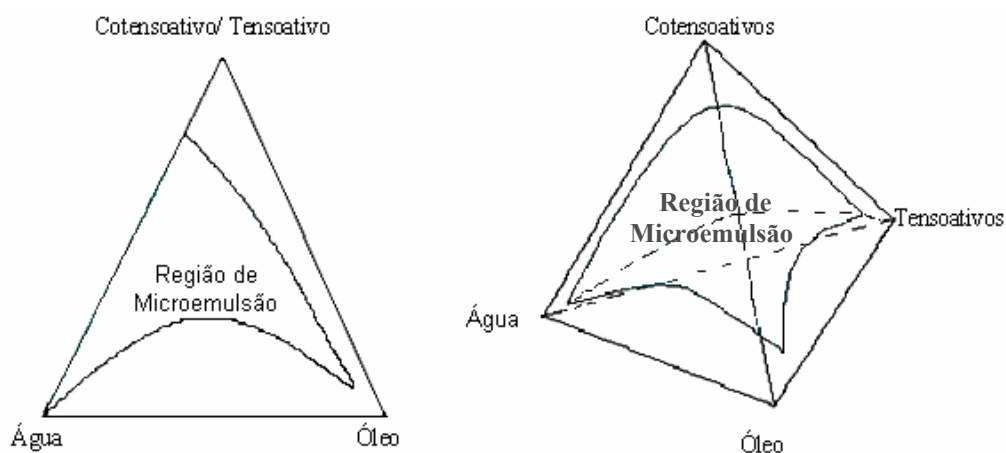


Figura 11. Diagrama pseudoternários e diagrama de fase quaternário mostrando a zona de microemulsão em um sistema com quatro componentes.

2.3.4. Fatores que influenciam no comportamento das regiões de microemulsão.

As microemulsões são sensíveis a diversos fatores, tais como: a temperatura, a salinidade, a natureza do óleo, a razão cotensoativo/tensoativo, a concentração do cotensoativo, etc. Variações nestes fatores podem aumentar ou diminuir a região de microemulsão e também provocar a transição de uma região para outra.

2.3.4.1. Temperatura

O aumento da temperatura faz aparecer à fase óleo no sistema e aumenta o seu volume relativo, ao mesmo tempo em que se tem uma redução e um conseqüente desaparecimento da fase aquosa. Isto pode ser explicado pelo fato do tensoativo contido no meio, com o aumento da temperatura, ter sua capacidade hidrofóbica reduzida e a hidrofílica elevada. Desta forma, o tensoativo solubiliza mais facilmente a água, dissolvendo-a cada vez mais na microemulsão. Então, pode-se dizer que o aumento da temperatura provoca a transição $WII \rightarrow WIII \rightarrow WI$, conforme a Figura 12 (Barros Neto, 1996).

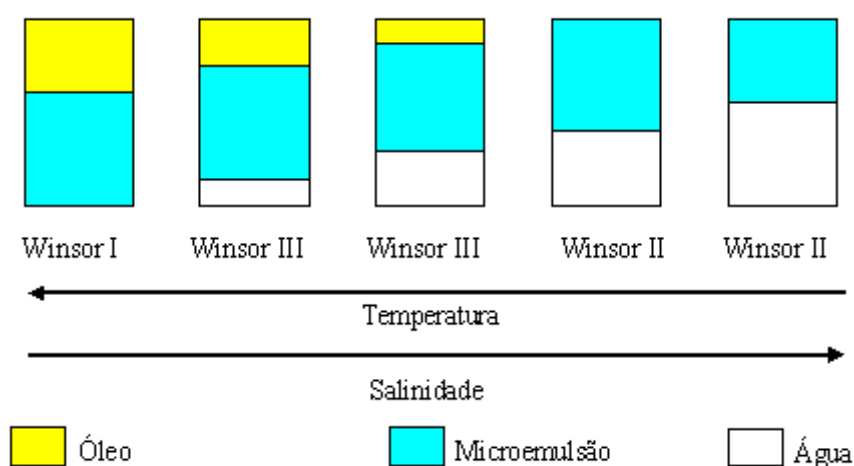


Figura 12. Evolução dos sistemas de Winsor em função da temperatura e salinidade para tensoativos iônicos.

2.3.4.2. Salinidade

A salinidade pode afetar a afinidade do tensoativo pelo óleo ou pela água, assim como a temperatura e a natureza dos componentes. O aumento da salinidade faz com que as forças coulombianas, entre as cabeças polares das moléculas de tensoativo, reduzam a afinidade destas pela água, ao mesmo tempo em que a afinidade pelo óleo aumenta. Esta transformação pode ser bem observada, analisando os sistemas de Winsor (Figura 12), onde o aumento da salinidade em WI faz com que o óleo se solubilize na microemulsão e ao mesmo tempo se forme uma fase aquosa, evidenciando a transformação do sistema para WIII. Continuando com o aumento da salinidade chegamos a solubilizar totalmente a fase óleo na microemulsão, provocando o crescimento da fase aquosa, evidenciando a formação do sistema de WII (Barros Neto, 1996).

2.3.4.3. Natureza do óleo

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

Como exemplo, a Figura 13 mostra a diferença entre as regiões de microemulsão para dois hidrocarbonetos diferentes, tolueno e benzeno, em diagramas ternários. Segundo Nicolas Morgantini (1984), neste caso, também, deve ser levada em consideração a razão entre o cotensoativo e o tensoativo.

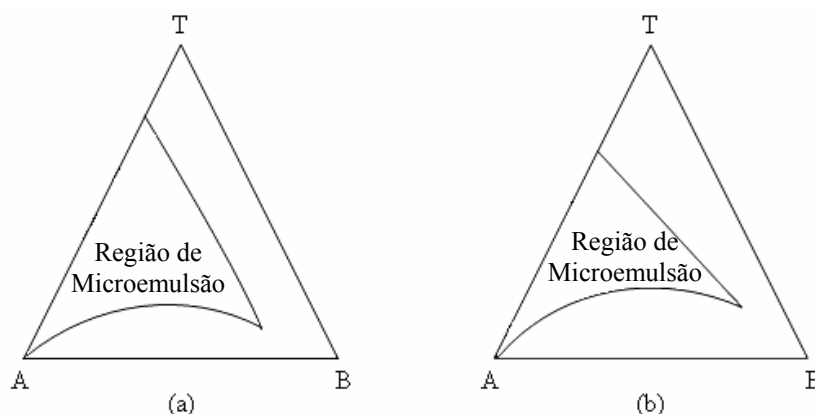


Figura 13. Influência da natureza do hidrocarboneto (a) benzeno, (b) tolueno, para o sistema SDS (dodecilsulfato de sódio) /água/hidrocarboneto (Nicolas Morgantini, 1984).

2.3.4.4. Influência da razão cotensoativo/tensoativo

A razão cotensoativo/tensoativo é um fator fundamental para o aumento da solubilização do sistema. A região de microemulsão, em sistemas pseudoternários, geralmente aumenta com a razão C/T, mas quando esta tender a valores muito elevados pode haver diminuição devido ao aumento da quantidade de cotensoativo, no sistema, ser muito grande em relação à de tensoativo, e como consequência, a região de microemulsão é reduzida (Barros Neto, 1996).

A Figura 14 exemplifica, em diagramas pseudoternários, a diferença entre as regiões de microemulsão para três diferentes razões de C/T (1, 2 e 4).

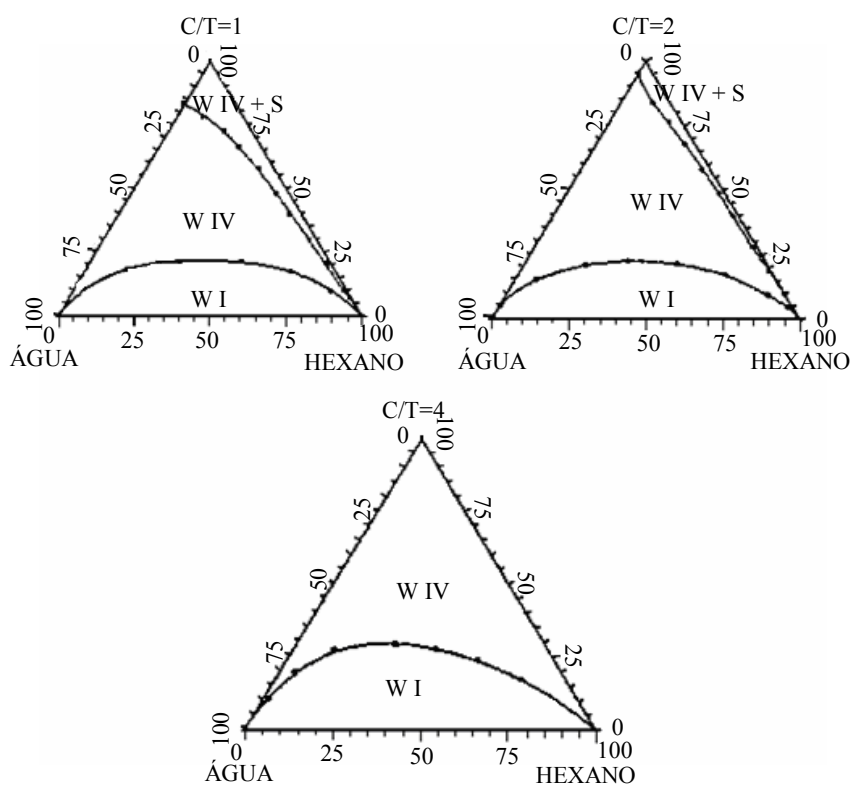


Figura 14. Influência da razão C/T na microemulsão, para o sistema DDAC / butanol / n-hexano / água, a 27 °C (Moura, 2002).

2.3.5.5. Influência da natureza do cotensoativo

O cotensoativo da microemulsão é frequentemente um álcool (contendo de 4 a 10 átomos de carbono) e provoca efeitos importantes, dentre os quais tem-se:

- a redução das tensões interfaciais a níveis muito baixos;
- interações de várias formas na camada interfacial;
- melhora da fluidez do filme.

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

Como exemplo pode-se observar na Figura 15 a diminuição da região de microemulsão (W IV) quando foi usado álcoois de cadeia maior. Foram empregados como cotensoativos o n-butanol (Fig. 15 a), o n-hexanol (Fig. 15 b) e o n-octanol (Fig. 15 c) para o sistema: solução aquosa de CuSO_4 a 0,02 mol/L/querosene/óleo de coco saponificado (OCS), razão $C/T = 2/\text{álcool}$.

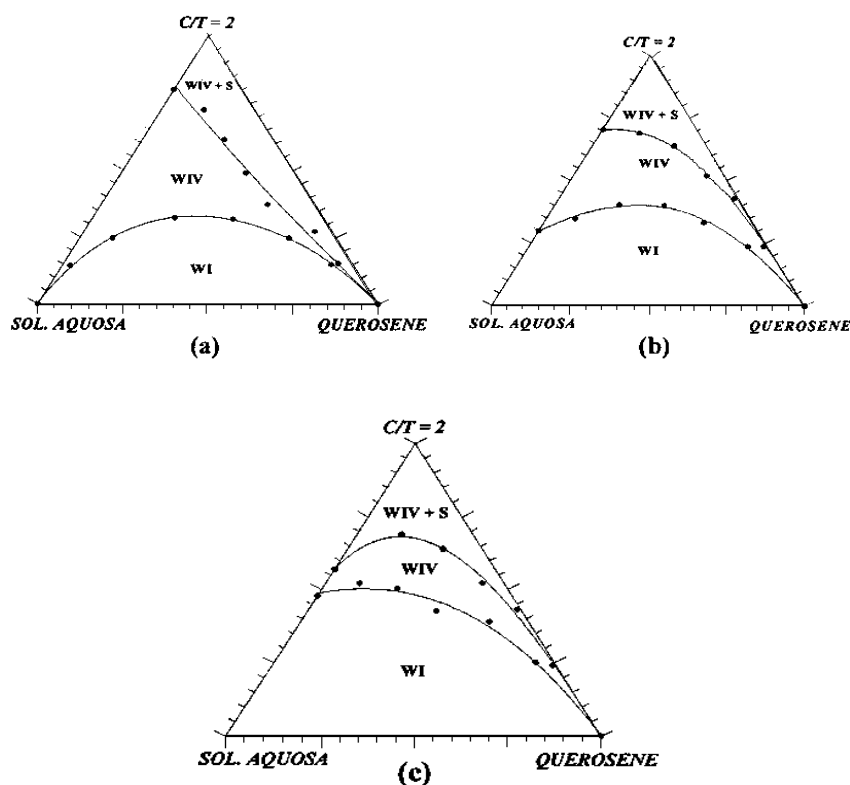


Figura 15. Influência do cotensoativo na região de microemulsão, para o sistema: solução aquosa CuSO_4 0,02 mol/L / querosene / OCS / álcool, (a) n-butanol, (b) n-hexanol, e (c) n-octanol (Barros Neto, 1996).

Capítulo 3

ESTADO DA ARTE

3. ESTADO DA ARTE

No século XX, com o crescente aumento dos veículos automotores, surgiram também os problemas de poluição ambiental e de ameaça da escassez das reservas de petróleo. Baseados nisso, pesquisadores de vários países, incluindo o Brasil, fizeram misturas de óleo diesel com combustíveis renováveis, aditivos, emulsão e microemulsão com a finalidade de obter um produto menos agressivo ao meio ambiente, renovável, e que, melhorasse o desempenho dos motores.

Friberg e Force (1975) obtiveram uma microemulsão de combustível diesel que reduz emissões de NO_x, sem afetar o número de cetano, devido à presença de água no combustível. O estudo foi realizado com tensoativos não iônicos solúveis em água, tensoativos aniônicos, agentes oxidantes inorgânicos e o butanol como cotensoativo. As misturas contendo 50,4 % diesel, 28 % água e 21,6 % de emulsificadores forneceram valores de NO_x na exaustão de 260 e 750 ppm a temperatura de 295 ° C, que são bem inferiores ao diesel puro, que foi de 1200 ppm.

Bouvier e Grangette (1981) inventaram uma microemulsão de combustível diesel transparente e estável durante meses. A microemulsão é composta de 98,5 a 99,98 % de diesel, 0,01 a 0,5 % de água, 0,001 a 0,5 % de sais de N-acil-alfa-aminoácido, como tensoativo, e um álcool, como cotensoativo. Os resultados mostraram uma redução na densidade da fumaça.

Santos, Dodd e Lena (1983) desenvolveram métodos para o estudo de diagramas de fase das misturas etanol/diesel e concluíram que a adição de até 5% de etanol ao diesel era viável, sem grandes variações nas propriedades físico-químicas do combustível.

Fernandes, Falcon e Pischinger (1984) analisaram um motor de injeção direta utilizando uma mistura combustível de 95% de óleo diesel e 5% de óleo de soja (in natura), e verificaram que o desempenho foi idêntico quando operado com 100% de diesel, com satisfatório aspecto interno final do motor. No mesmo motor, uma mistura ternária com 73% de óleo diesel, 20% de óleo de soja degomado e 7% de etanol anidro também foi testada. Eles verificaram que após 1000 h de funcionamento ocorreram alguns danos no conjunto interno.

Andrade (1986) analisou a influência de vários co-solventes na solubilização do etanol no diesel e verificou que para um determinado tipo de diesel, 3% de acetato de butila solubilizou 27% de etanol e 5% deste mesmo co-solvente solubilizou 47% de etanol. Os

outros co-solventes utilizados foram: o acetato de etila, o butanol, o tolueno e a acetona, produtos oriundos das indústrias álcool-químicas e petroquímicas.

Flores, Galán e Gómez (1987) estudaram as propriedades físico-químicas como: tensão superficial, densidade e viscosidade dinâmica correspondentes a diferentes misturas binárias de etanol 96° com ácido oléico, etanol 96° com ácidos graxos de baixo grau de esterificação e etanol 96° com óleo de oliva e misturas ternárias de etanol 96° com óleo de oliva e gasóleos agrícolas a três temperaturas (15, 25 e 40 °C), para seu emprego em motores de ciclo diesel.

O estudo mostrou que as olefinas são co-solventes bons, pois facilita a miscibilidade do etanol com gasóleo agrícola e óleos vegetais, e também, melhora às características de atomização das misturas, no interior dos cilindros, melhorando a estimativa das propriedades físico-químicas a partir dos valores das temperaturas estudados.

Hazbun; Schon e Grey (1988) obtiveram um combustível diesel microemulsionado a partir de diesel, água, uma combinação de tensoativo não iônico e tensoativo catiônico com álcool terc-butílico como cotensoativo. A microemulsão apresentou alto grau de estabilidade sobre uma larga faixa de temperatura, entre -10 e +70 °C e, reduziu emissões de fumaça, particulados e NO₃.

Genova e Platone (1988) fizeram um combustível microemulsionado, usando água, óleo diesel, tensoativo e um óleo obtido de destilados alcoólicos, que pode ser bombeado e armazenado sem que ocorra a separação de fases. O combustível contém em sua composição 74,5 a 77 % de diesel, 15,1 a 15,6 % de óleo de destilados alcoólicos, 5 a 6 % de água e 1,6 a 7 % de tensoativo aniônico. O combustível microemulsionado formado é termodinamicamente estável e apresentou melhor índice de cetano.

Blute, Genova e Pappa (1989) produziram uma microemulsão com boa estabilidade térmica, a partir de água, diesel, tensoativo glicolípido e álcool alifático como cotensoativo, com o objetivo de reduzir as emissões de NO_x e fumaça. A microemulsão em estudo apresenta composição de 1 a 10 % de água, 1,7 a 9 % de tensoativo, 60 a 91 % de diesel e 6,3 a 21 % de cotensoativo, e tem estabilidade numa faixa de temperatura entre 0 e 80 °C. Os resultados das emissões foram melhores que os obtidos com o combustível diesel, reduzindo as emissões de fumaça e produzindo baixas formações de NO_x.

Sexton et al. (1992) obtiveram um combustível diesel microemulsionado, usando diesel, água, uma solução de reagentes, um sistema tensoativo e um cotensoativo, com o objetivo de melhorar a eficiência do motor e reduzir fumaça, particulados, monóxido de carbono e NO_x nas emissões.

A solução de reagentes foi composta de aditivos inorgânicos selecionados, agente oxidante polar e agente oxidante apolar. O sistema tensoativo foi composto por uma mistura de tensoativo com diferentes balanços hidrofílico-lipofílico.

A microemulsão foi feita com diesel, água (30% em peso), a mistura de tensoativos, cotensoativo e a solução reagente. A água contida na microemulsão pode reduzir o número de cetanas e provocar retardo de ignição, causado pelo aumento no calor de vaporização da mistura. Mas estas perdas são minimizadas por outros aditivos, eliminando a necessidade de mudanças nos parâmetros de operação do motor.

Gjirja, Olsson e Karlstrom (1998) utilizaram o polietilenoglicol (PEG) em um motor diesel utilizando etanol, a fim de facilitar a ignição e aumentar a taxa de combustão inicial. A utilização deste otimizador, aliado as pequenas modificações em parâmetros como a taxa de compressão e bicos injetores, conduziu a melhores desempenhos termodinâmicos e termoquímicos.

Castro Dantas, Dantas Neto e Silva (2001) obtiveram microemulsões à base de óleo diesel/óleo de soja e mostraram que é possível acrescentar determinadas quantidades de água e matéria ativa ao óleo diesel e obter uma boa região de microemulsão, levando a uma economia de diesel de até 25%.

Peckham (2001), da Petróleos Venezuela SA (PDVSA), desenvolveu uma microemulsão água/diesel com o objetivo de reduzir emissões de NOx e material particulado, em um programa de teste especial com a Citgo's, em cinco cidades de Houston, utilizando combustível diesel e novas misturas de diesel em veículos com motores de ignição por compressão.

Os testes foram feitos em rodovias e obedeceu aos limites da Agência de Proteção Ambiental (EPA) norte americano de 500 ppm de enxofre. O conteúdo de água total na microemulsão não foi revelado pela Citgo's, mas Steve Domaic, analista do Departamento de Saúde de Houston, que supervisionou o programa de testes, sugeriu que foi de pelo menos 10%. A microemulsão apresentou estabilidade durante dois anos.

Nos testes com a microemulsão foram observadas reduções de NOx em torno de 30%. Em outros testes feitos com emulsões com aproximadamente 20 % de água as reduções de material particulado chegaram a 50%, mas houve aumento de hidrocarbonetos (18 %) e de monóxido de carbono (10%).

Neste trabalho houve problemas com o armazenamento, por que o combustível microemulsionado teria que ser armazenado em reservatórios separados do diesel puro, o que elevaria muito os custos deste.

Ernesto (2001) obteve um combustível diesel microemulsionado a partir de um agente emulsificador, o sorbitan monooleato, de HBL maior que 9, óleo diesel, água e um biocida opcional. A microemulsão obtida foi estável a uma centrifugação maior que $35000 \text{ m} / \text{s}^2$.

Gilbert e Brown (2001) desenvolveram um trabalho para reduzir os níveis de poluentes, principalmente NOx, material particulado, fuligem e cinzas, de um motor diesel de dois ou quatro tempos, usando como combustível uma emulsão água/diesel e um filtro médio de partícula monitorado por um sistema de regeneração com uma taxa na ordem de 10 a 500 nanômetros.

A emulsão foi composta por água, diesel e um emulsificador. A composição da emulsão no estudo foi da ordem de 50 a 98 % de diesel, 1 a 50 % de água e 0,05 a 20 % do emulsificador.

A combinação do combustível emulsionado com o sistema de filtro levou a uma mudança favorável na relação de NOx/material particulado.

Bongardt e Röder (2002) patentearam um invento de um emulsificador para preparar a emulsão água em diesel. Este emulsificador permite que a emulsão permaneça armazenada sem haver separação de fases por vários dias.

Ji (2003) obteve um processo para formulação e preparação de um combustível microemulsionado a partir de óleo diesel, água e pequenas quantidades de ácidos graxos. Os componentes foram colocados em um reator sob agitação, à pressão normal, por um período de 8 a 10 minutos. Em seguida foram adicionados trietanolamina e álcool isoamílico e o sistema foi agitado por mais 8 a 10 minutos para obter a microemulsão.

A composição da microemulsão obtida foi de 10-12 % de ácidos graxos, 1-2 % de trietanolamina, 2-3 % em volume de álcool isoamílico, água e diesel na razão de 1:3.

Mcfadden e Hendren (2003) e o Ministério do Ambiente do Canadá patentearam um sistema de emulsificação de água em óleo diesel não estável. O invento foi feito utilizando um sistema de alimentação de combustível emulsificado não estável, um motor diesel e incluiu também uma emulsão de água-em-óleo, e uma câmara misturadora posicionada relativamente próxima ao motor, de maneira que a emulsão não desemulsificasse substancialmente entre a câmara misturadora e o motor diesel. Dependendo do tipo de motor diesel e de outras variáveis, a quantidade de água pode chegar até 40% na emulsão; sendo as mais preferidas entre 5 a 35% em volume de água na emulsão.

Abu-Zaid (2004) avaliou o desempenho de um motor diesel de um único cilindro usando uma emulsão de água em diesel. O estudo foi realizado com as relações de 0, 5, 10, 15 e 20 volumes de água/diesel em um único cilindro de injeção direta, com a máquina operando

de 1200 a 3300 rpm. Os resultados indicaram que a adição de água na forma de emulsão melhora a eficiência da combustão, aumenta o torque, aumenta a eficiência térmica para 20%. Para a faixa de velocidade estudada, a eficiência da emulsão de água em diesel é 3,5% maior que a do diesel. Isso pode ser explicado pelo aumento da viscosidade do meio pela água proporcionando uma melhor área de contato para combustão, e também devido à formação de vapores de alta pressão da água, na câmara de combustão, durante a queima da emulsão. O uso da emulsão diminui a temperatura dos gases de exaustão devido à presença da água.

Wang et al. (2004) obtiveram uma microemulsão (A/O) de água em diesel usando tensoativos catiônicos (sais de ácido oléico ou linoleico) e álcool como cotensoativo.

Foram analisados vários fatores que influenciam na quantidade de água adicionada na microemulsão, tais como: o tamanho da cadeia do álcool, a concentração de amônia e sais inorgânicos.

Os autores observaram que a quantidade de água solubilizada na microemulsão pode ser aumentada com a adição de certas quantidades de sais inorgânicos e atinge o valor máximo de solubilização com a formação do oleato. No estudo feito com os cotensoativos, o butanol foi o que apresentou o melhor resultado.

Nawrath; Sottmann e Strey (2004) desenvolveram uma microemulsão contendo água, óleo diesel e tensoativo. O estudo foi realizado ajustando a discrepância de temperatura com a concentração do componente hidrofóbico de 4 a 49 % em volume.

A microemulsão pode ser usada como combustível em motores de pistão rotativo, em motores de turbinas, em unidades geradoras, em processos de iluminação e em explosivos.

A microemulsão usada como combustível melhora a eficiência da combustão e reduz as emissões de poluentes.

Capítulo 4

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os materiais e os equipamentos, bem como a metodologia empregada para o desenvolvimento do trabalho.

4.1. Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho não sofreram processos de purificação, tendo-se apenas cuidados no sentido de evitar contaminação. A Tabela 1 apresenta os reagentes, suas fontes e purezas.

Tabela 1. Reagentes utilizados durante o trabalho.

| Reagentes | Fonte | Pureza |
|--------------------|--------------------------|---------|
| Óleo diesel | Petrobrás BR | -- |
| Água | Destilada | -- |
| AE 1 | Comercial | -- |
| AE 2 | Comercial | -- |
| AE 3 | Comercial | -- |
| AE 4 | Comercial | -- |
| AE 5 | Comercial | -- |
| AE 6 | Comercial | -- |
| AE 7 | Comercial | -- |
| AE 8 | Comercial | -- |
| AE 9 | Comercial | -- |
| PCS | Natural | -- |
| n-Butanol | Vetec-Química fina Ltda. | 99 % |
| Álcool isoamílico | Synth | 99,99 % |
| Álcool isobutílico | Synth | 99 % |

4.2. Equipamentos

Os principais equipamentos utilizados na realização deste trabalho estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Equipamentos utilizados no trabalho.

| Nome | Modelo | Marca |
|---------------------------|-------------------------|------------|
| Agitador magnético | 752 A | Fisaton |
| Balança analítica digital | AG 200 ($\pm 0,001$ g) | Gehaka |
| Centrífuga | Q-222 T 28 | Quimis |
| Motor diesel | M 790-B | Agrale |
| Reômetro | R/S 2000 | Brookfield |
| Banho termostatzado | TC-502P | Brookfield |

4.3. Obtenção dos diagramas de fases

Os sistemas microemulsionados podem ser representados em diagramas ternários, para sistemas contendo três constituintes (água, tensoativo e óleo), e pseudoternários, quando existem quatro componentes (água, tensoativo + cotensoativo e óleo), onde é fixada a relação cotensoativo/tensoativo.

O método de determinação das regiões de microemulsão em um diagrama ternário, para um dado sistema, envolve inicialmente a determinação do ponto de solubilidade máxima da matéria ativa (cotensoativo + tensoativo) na solução aquosa. Este ponto, ao qual chamaremos de ponto S, é determinado conforme descrição a seguir.

Em um recipiente, pesa-se uma quantidade de matéria ativa ($C/T=\text{constante}$) e titula-se esta mistura com água, até o ponto de viragem, que passa de turvo para límpido. Em seguida pesa-se o recipiente e calcula-se a massa de água adicionada ao sistema.

Após a determinação deste ponto preparam-se pontos no binário C/T e óleo Figura 16 (X, Y, Z e W), e titula-se com água (A), com o objetivo de determinar o ponto em que o sistema entra na região de microemulsão, que é perceptível pela mudança da solução turva para uma translúcida, macroscopicamente homogênea. Essas titulações estão representadas no diagrama, pelas linhas que saem do vértice com 100 %, da fase aquosa, tendendo ao seu lado oposto, determinando assim o limite superior da região de microemulsão.

A determinação do limite inferior da região de microemulsão é realizada através da preparação de pontos no binário água/óleo (P, Q, R e S) os quais são titulados com uma microemulsão (M) previamente preparada.

Os percentuais de C/T, água e óleo são determinados através de balanços de massa.

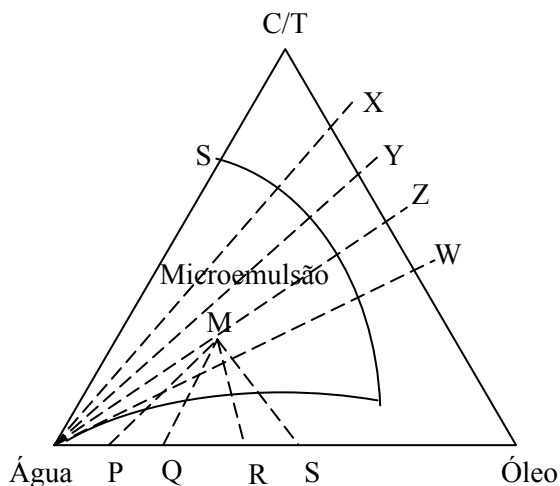


Figura 16-Método de determinação das regiões de microemulsão.

4.4. Determinação do ponto de turbidez

A turbidez é uma medida da resistência à passagem de luz em uma determinada substância devido à presença de materiais finos em suspensão.

A turbidez no diesel se observa quando uma amostra deste é submetida a resfriamento contínuo, numa taxa específica, até que haja o aparecimento, pela primeira vez, de uma área turva no tubo de teste, indicando o início da cristalização de parafinas e outras substâncias de comportamento semelhante que estão presentes e tendem a separar do diesel.

Neste trabalho foram feitos testes utilizando-se combustíveis microemulsionados de concentrações conhecidas com o objetivo de verificar a estabilidade da microemulsão tanto a baixas e altas temperaturas. Os ensaios foram realizados como está descrito a seguir:

1- Preparou-se microemulsões de concentração conhecida, à temperatura inicial de 27 °C, no sistema composto por: fase tensoativo-tensoativos não iônicos e misturas destes; fase aquosa- solução de tensoativo iônico variando sua concentração de (0 a 5 %) e fase oleosa- diesel puro.

2- Colocaram-se as microemulsões sob temperatura crescente e observou-se o ponto em que esta ficava turva, anotando esta temperatura. Em seguida, resfriava-se a

microemulsão, em um banho de gelo, até ela apresentar aspecto turvo e anotava-se esta temperatura.

3- O ponto de turbidez foi obtido pela observação da mudança na coloração da microemulsão que passava de límpida para turva com o aumento ou a diminuição da temperatura.

4.5. Determinação da viscosidade.

A viscosidade cinemática expressa a resistência oferecida pelo combustível ao escoamento. No motor diesel seu controle visa garantir um funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustível, além de preservar as características de lubricidade do combustível.

Os ensaios de viscosidade foram feitos no reômetro Brookfield R/S 502, conectado a um banho termostatizado e a um computador contendo o software startup RHEO v 2.7, que gera os resultados de viscosidade das amostras.

O teste é feito controlando-se a temperatura no banho e colocando-se 60 mL da amostra em um tubo com um cilindro que gira dentro da mesma.

4.6. Caracterização dos combustíveis

A caracterização dos combustíveis foi feita no Laboratório de Combustíveis do Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Foram feitas análises do diesel comum e do diesel microemulsionado através de métodos da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT e da American Society for Testing and Materials-ASTM, conforme especificações da Portaria ANP Nº. 310, de 27 de dezembro de 2001, para comercialização de óleo diesel e misturas de óleo diesel/biodiesel em todo o território nacional.

A seguir apresentamos os testes previstos na especificação do óleo diesel, assim como os seus respectivos significados e sua influência no funcionamento dos motores.

➤ Aspectos

O aspecto é uma indicação visual da qualidade e da possível contaminação do produto. O teste é feito observando-se, contra a luz natural, uma amostra de 0,9 litros do produto contido em recipiente de vidro transparente e com capacidade total de 1 litro.

➤ Cor ASTM

A cor é uma característica do produto. O teste é feito comparando-se sua cor com discos coloridos que apresentam uma faixa de valores de 0,5 a 0,8. Nesse ensaio utiliza-se uma fonte de luz padrão que compõe uma aparelhagem específica para esta avaliação.

➤ Enxofre total

Este ensaio visa determinar a concentração deste elemento no óleo diesel. O teste é feito queimando-se uma pequena quantidade de amostra em equipamento específico para este fim. Essa queima transforma o enxofre presente em óxidos que, após serem quantificados, fornecem a concentração de enxofre total no óleo.

➤ Destilação

Este teste é feito visando obter os pontos da temperatura inicial de ebulição do óleo e da temperatura final da destilação nas quais 50 % e 85 % do volume da amostra são destilados. O teste foi feito destilando-se 100 mL do diesel microemulsionado e anotando-se a temperatura inicial de ebulição, a temperatura correspondente à destilação de 50% e 85 % do volume da amostra destilada e a temperatura final da destilação.

➤ Massa específica

Massa específica é a relação entre a massa específica do diesel a 20 °C e a 4 °C (em g/cm³).

O teste é feito imergindo-se um densímetro de vidro em proveta de 1.000 mL contendo amostra do produto (conforme método ASTM D 1298). Nesse caso o resultado é expresso como densidade a 20/4 °C.

➤ Índice de cetano

O índice de cetano é calculado a partir da densidade e da temperatura de destilação de 10 %, 50% e 90 % do produto pela fórmula desenvolvida pela ASTM (American Society for Testing Materials) que consta no método D 4737, e é representado pela expressão abaixo:

$$CI_{4737} = 45,2 + 0,0892 T_{10N} + [0,131 + 0,901B] T_{50N} + [0,0523 + 0,420 B] T_{90N} + 0,00049[T_{10N}^2 - T_{90N}^2] + 107B + 60B^2 \quad (4)$$

Onde:

$$B = [e^{(-3.5)(D - 0.85)}]^{-1}$$

D = densidade determinada pela ASTM D 1298, que é a relação da massa específica do diesel a 20 °C e da massa específica da água a 4 °C.

T_{10} = temperatura de destilação 10 % (°C)

$$T_{10N} = T_{10} - 215$$

T_{50} = temperatura de destilação 50 % (°C)

$$T_{50N} = T_{50} - 260$$

T_{90} = temperatura de destilação 90% (°C)

$$T_{90N} = T_{90} - 310$$

➤ Ponto de fulgor

O ponto de fulgor é a menor temperatura na qual o produto gera uma quantidade de vapores que se inflamam quando se dá a aplicação de uma chama, em condições controladas. O teste consiste em aplicar uma chama padrão em uma amostra de diesel colocada em um vaso fechado e submetida a aquecimento, até que os vapores gerados se inflamem, o que é detectado por um lampejo que se apaga logo após ocorrer.

4.7. Ensaios dinamométricos

Os ensaios dinamométricos foram feitos em um motor de ciclo diesel, tipo-M 790 B, 4 tempos, faixa de rotação de 1500 a 3000 rpm e razão de compressão de 18:1, utilizando como combustível: diesel comercial e diesel microemulsionado, com o objetivo de obter

parâmetros para os cálculos do torque (τ), da velocidade angular média (n), da potência máxima (P) e do consumo específico de combustível (C).

Os ensaios foram feitos primeiro com diesel comercial e em seguida com diesel microemulsionado. Foram feitos oito pontos, onde foi fixada a carga na balança (com diminuição de massa, em cada ponto), o volume de combustível (50 cm^3), e a rotação (2000 rpm). Em seguida, a válvula de injeção era aberta e iniciava-se o consumo do combustível. Quando eram consumidos os 50 cm^3 do combustível registravam-se os seguintes dados: tempo para consumo do volume de combustível, número de revoluções do eixo do motor, temperatura e pressão do óleo lubrificante e a temperatura do ar.

Os cálculos do torque (τ), da velocidade angular média (n), da potência máxima (P) e do consumo específico de combustível (C) são obtidos pelas seguintes equações:

1- Torque [τ]

$$\tau = m \cdot g \cdot b \quad (5)$$

onde:

$\tau \rightarrow$ torque [$\text{N} \cdot \text{m}$];

$m \rightarrow$ massa observada na balança [Kg];

$g \rightarrow$ aceleração da gravidade [$9,81; \text{m/s}^2$];

$b \rightarrow$ comprimento do braço do dinamômetro [$0,58 \text{ m}$].

2 – Velocidade angular média [n]

$$n = \frac{R}{t} \quad (6)$$

onde:

$n \rightarrow$ velocidade angular média [rps];

$R \rightarrow$ número de revolução;

$t \rightarrow$ tempo de consumo do combustível [s].

3 – Potencia máxima [P]

$$P = \frac{2 \cdot \pi \cdot n \cdot \tau}{1000} \quad (7)$$

onde:

$P \rightarrow$ potência máxima [Kw];

$\pi \rightarrow$ pi

$n \rightarrow$ velocidade angular média;

$\tau \rightarrow$ torque [$\text{N} \cdot \text{m}$].

4 – Consumo de combustível [C]

$$C = \frac{(v \cdot d / t)}{P} \quad (8)$$

onde:

C → consumo de combustível [Kg/Kw];

v → volume da bureta [50 cm³];

d → densidade média do combustível [0,8600 Kg/cm³];

t → tempo de consumo do combustível [s];

P → potência [Kw].

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos realizados neste trabalho. Na primeira parte apresenta-se um estudo da escolha dos tensoativos iônicos e não iônicos e dos cotensoativos que foram usados para obtenção dos diagramas de fases. Estudou-se também a influência da adição de tensoativo iônico na fase aquosa, a influência do cotensoativo e da razão C/T na formação das microemulsões. Depois se mostra o estudo do ponto de turbidez com concentrações variáveis de tensoativos e misturas destes. Em seguida mostra-se o estudo da viscosidade e a caracterização dos combustíveis e por último, são apresentados os resultados dos ensaios dos combustíveis no motor diesel.

5.1. Estudo da escolha dos tensoativos.

Os tensoativos, por apresentarem em sua estrutura uma parte polar e outra apolar, têm a capacidade de se adsorver entre as interfaces de dois líquidos imiscíveis proporcionando a mistura entre eles.

Conforme a literatura, cada tensoativo, ou misturas de tensoativos, apresenta um balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) característico, que indica o quanto este é mais solúvel em água ou em óleo. A escala Griffin (Figura 8-Capítulo 2-Página 19) apresenta os valores de BHL, que vão de 1 a 18, indicando que quanto maior for este valor mais hidrofílico será o tensoativo, ou seja, o tensoativo terá sua solubilidade aumentada na fase aquosa.

Neste trabalho foram feitos estudos com tensoativos iônicos, não iônicos e misturas de tensoativos não iônicos com diferentes balanços hidrofílicos-lipofílicos com o propósito de avaliar a sua solubilidade no diesel e obter sistemas microemulsionados.

Os tensoativos não iônicos selecionados para obtenção dos sistemas microemulsionados foram: AE 1 (BHL=5,3), AE 2 (BHL=8,9), AE 3 (BHL=10), AE 4 (BHL=10,9), AE 5 (BHL=11,7), AE 6 (BHL=13), AE 7 (BHL=13,3), AE 8 (BHL=11) e AE 9 (BHL=16,7). Os valores de BHL destes tensoativos foram fornecidos pelo fabricante. Dos tensoativos não iônicos testados apenas o AE 2 e o AE 3 formaram regiões de microemulsão.

O AE 1, devido seu baixo balanço hidrofílico-lipofílico dissolve-se bem no óleo diesel, mas não se dissolve na água, impedindo a formação de microemulsões. Os tensoativos

AE 4, AE 5, AE 6 e AE 7, AE 8 e AE 9 por apresentarem BHL acima de 10 não solubilizaram bem a água no óleo diesel, formando emulsões com menos de 1 % de água.

Com o objetivo de ajustar o BHL, foram preparadas misturas de tensoativos não iônicos AE 1/AE 5, AE 1/AE 6, AE 1/AE 7, AE 2/AE 5, AE 2/AE 6 e AE 3/AE 4 de forma a proporcionar a formação de microemulsões água em óleo.

Na Tabela 3 encontram-se os resultados deste estudo.

Tabela 3. Misturas de tensoativos não iônicos e seus BHL.

| Mistura | Razão | BHL |
|-----------|-------|-------|
| AE 1/AE 5 | 4:1 | 6,58 |
| AE 1/AE 6 | 4:1 | 6,84 |
| AE 1/AE 7 | 4:1 | 6,90 |
| AE 1/AE 5 | 1:1 | 8,50 |
| AE 1/AE 6 | 1:1 | 9,15 |
| AE 2/AE 5 | 4:1 | 9,46 |
| AE 2/AE 6 | 4:1 | 9,72 |
| AE 3/AE 4 | 4:1 | 10,18 |
| AE 1/AE 5 | 1:4 | 10,42 |
| AE 3/AE 4 | 1:1 | 10,45 |
| AE 2/AE 6 | 1:1 | 10,95 |
| AE 1/AE 6 | 1:4 | 11,46 |
| AE 1/AE 7 | 1:4 | 11,70 |
| AE 1/AE 2 | 1:1 | 7,1 |
| AE 1/AE 3 | 1:1 | 7,65 |
| AE 1/AE 4 | 1:1 | 8,1 |
| AE 1/AE 5 | 1:1 | 8,5 |
| AE 2/AE 3 | 1:1 | 9,45 |
| AE 2/AE 4 | 1:1 | 9,9 |
| AE 2/AE 5 | 1:1 | 10,3 |
| AE 2/AE 6 | 1:1 | 10,95 |
| AE 3/AE 4 | 1:1 | 10,45 |
| AE 3/AE 5 | 1:1 | 10,85 |
| AE 3/AE 6 | 1:1 | 11,5 |
| AE 4/AE 5 | 1:1 | 11,3 |

| | | |
|-----------|-----|-------|
| AE 4/AE 6 | 1:1 | 11,95 |
|-----------|-----|-------|

Para o cálculo do número de BHL das misturas mostradas na (Tabela 3). Considerou-se o sistema composto de x% de um tensoativo de BHL=A e y% de um tensoativo de BHL=B. O valor resultante de BHL foi obtido empregando a equação 7.

$$\text{BHL} (A + B) = \frac{(\text{BHL}_A \cdot x + \text{BHL}_B \cdot y)}{(x + y)} \quad (9)$$

As misturas AE 1/AE 5 (4:1), AE 1/AE 6 (4:1), AE 1/AE 7 (4:1), AE 1/AE 5 (1:1), AE 3/AE 4 (4:1), AE 1/AE 5 (1:4), AE 3/AE 4 (1:1), AE 2/AE 6 (1:1), AE 1/AE 6 (1:4), e AE 1/AE 7 (1:4) que apresentaram BHL menores que 9 e maiores que 10 não formaram regiões de microemulsão, mostrando que apenas as misturas com BHL entre 9,0 e 10 formaram regiões de microemulsão.

A partir destes resultados foram escolhidos os seguintes tensoativos, ou misturas, para dar continuidade aos experimentos: AE 2, AE 3, AE 1/AE 6 (1:1), AE 2/AE 5 (4:1), AE 2/AE 6 (4:1) e PCS.

5.2. Estudo dos diagramas de fases

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

Neste estudo foram obtidos diagramas com tensoativos não iônicos AE 2 e AE 3, misturas de tensoativos não iônicos AE 1/AE 6 (1:1), AE 2/AE 5 (4:1) e AE 2/AE 6 (4:1) e tensoativo iônico (PCS).

5.2.1. Estudo de tensoativos não iônicos puros AE 2 e AE 3

A Figura 17 mostra os diagramas ternários obtidos para os sistemas: água (fase aquosa), diesel (fase oleosa) e os tensoativos AE 2 (a) e AE 3 (b).

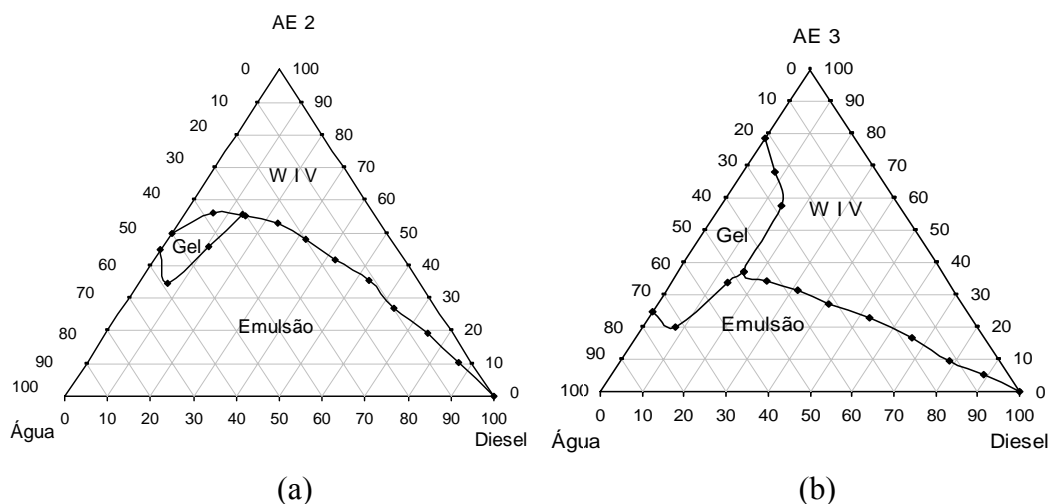


Figura 17. a) Diagrama ternário do sistema água / AE 2 / diesel a $T=28\text{ }^{\circ}\text{C}$;

b) Diagrama ternário do sistema água / AE 3 / diesel a $T=28\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Analisando a Figura 17 pode-se observar que houve um crescimento na região de microemulsão (W IV) e na região de gel quando o tensoativo AE 2 foi substituído pelo AE 3, que pode ser explicado pelo aumento no balanço hidrofílico-lipofílico do AE 2 (BHL=8,9) para o AE 3 (BHL=10). Este incremento no balanço hidrofílico-lipofílico do AE 3 proporciona maior solubilidade da água no óleo e, como consequência, ocorre o acréscimo da região de microemulsão e da região de gel.

5.2.2. Estudo das misturas de tensoativos não iônicos

Nas Figuras 18 a, 18 b e 18 c apresenta-se a os diagramas ternários das misturas de tensoativos não iônicos AE 1/AE 6 (1:1), AE 2/AE 5 (4:1) e AE 2/AE 6 (4:1) obtidas na (Tabela 3-Página 44) que deram resultados satisfatórios, isto é, aparecimento de região de microemulsão.

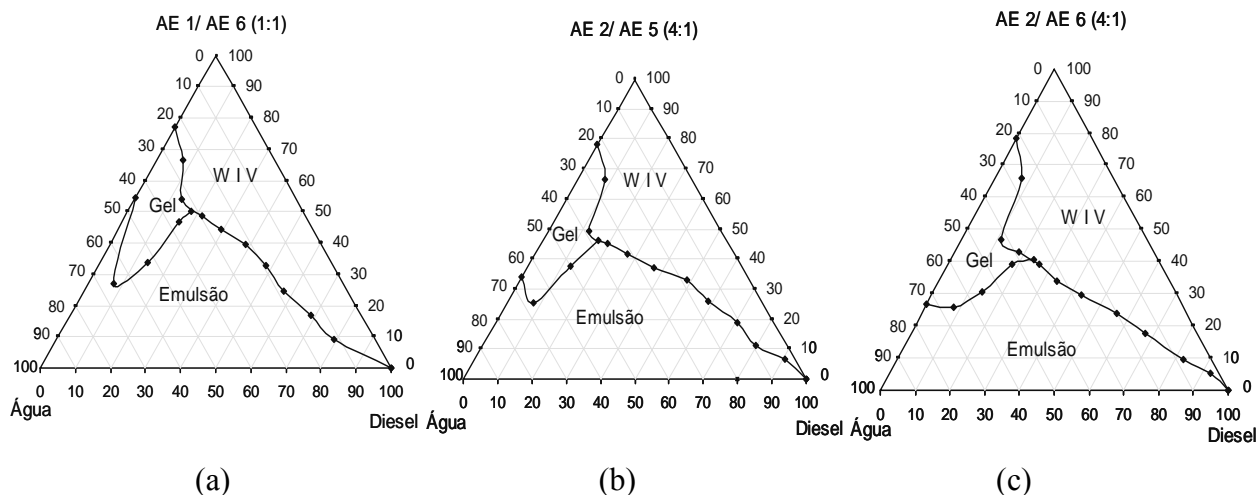


Figura 18. a) Diagrama do sistema água, AE 1/AE 6 (1:1), diesel; b) Diagrama do sistema água, AE 2/AE 5 (4:1), diesel; c) Diagrama do sistema água, AE 2/AE 6 (4:1), diesel.

Nos diagramas obtidos com as misturas AE 1/AE 6 (BHL=9,15), AE 2/AE 5 (BHL=9,46) e AE 2/AE 6 (BHL=9,72) pode-se observar um leve aumento na região de microemulsão com o aumento do balanço hidrofílico-lipofílico das misturas de tensoativos não iônicos.

5.2.3. Estudo da adição de tensoativo iônico na fase aquosa

Visando analisar a influência da presença de um tensoativo iônico (PCS) no sistema, foram realizados ensaios substituindo a água (FA) por uma solução deste tensoativo, variando suas concentrações de 1 % a 5 %, como mostram as Figuras 19 (a), (b), (c), (d), (e), (f) e (g).

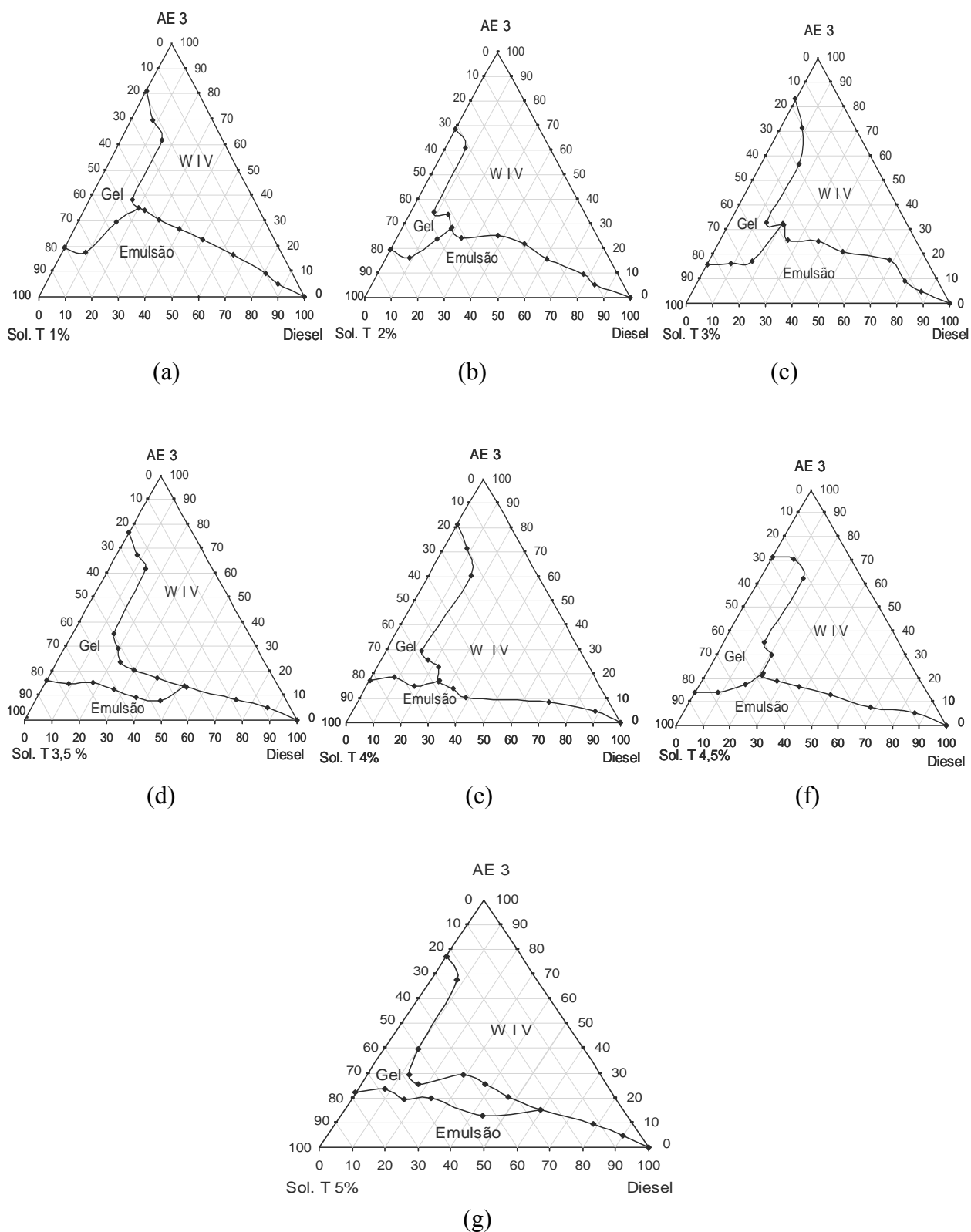


Figura 19. Diagramas ternários para os sistemas contendo como fase aquosa uma solução de tensoativo iônico.

Analisando estes diagramas podemos observar que as Figuras 19 (d), (e), (f) e (g) em relação às demais, apresentaram uma maior região de microemulsão. Isso ocorreu devido à interação do tensoativo iônico com o tensoativo não iônico, nestas proporções, resultando em aumento da solubilidade da água no óleo diesel.

A Figura 19 (a) foi a que apresentou a menor região de microemulsão devido à quantidade de tensoativo iônico presente na solução ser muito baixa, havendo, assim, pouca interação do tensoativo iônico com o não iônico.

Com solução de tensoativo iônico acima de 5% não foi possível obter microemulsão, pois a solução aquosa ficou supersaturada com PCS, ocorrendo precipitação deste.

5.2.4. Estudo com tensoativo iônico PCS

O estudo com este tensoativo iônico (PCS) teve como objetivo analisar a formação de sistemas microemulsionados, a influência do cotensoativo e da razão cotensoativo/tensoativo. Foram utilizados como cotensoativos: n-butanol, álcool isoamílico e álcool isobutílico.

Quando se usou álcool isobutílico como cotensoativo não foi observada a formação de regiões de microemulsão nas razões cotensoativo/tensoativo igual a 1, 2 e 3. Este fato pode ter ocorrido devido à ramificação na cadeia deste álcool, que aumenta os efeitos repulsivos entre as cadeias do álcool e do tensoativo, diminuindo a solubilidade do tensoativo no óleo.

5.2.4.1. Influência do cotensoativo

Os cotensoativos são geralmente moléculas de caráter fracamente iônico, que se associam ao tensoativo iônico com a finalidade de minimizar os efeitos repulsivos das cabeças polares do tensoativo, para que assim se forme uma membrana entre a gotícula e a fase contínua da microemulsão.

Álcoois com cadeias que variam entre 4 e 8 carbonos, na maioria das vezes, são as substâncias que melhor desempenham o papel de cotensoativo. Para isso, estudou-se o comportamento das regiões de microemulsão em função da cadeia do álcool. A Figura 20 apresenta o comportamento da região de microemulsão em função do álcool utilizado como cotensoativo (n-butanol e álcool isoamílico) para o sistema: água, diesel, PCS, razão C/T=2.

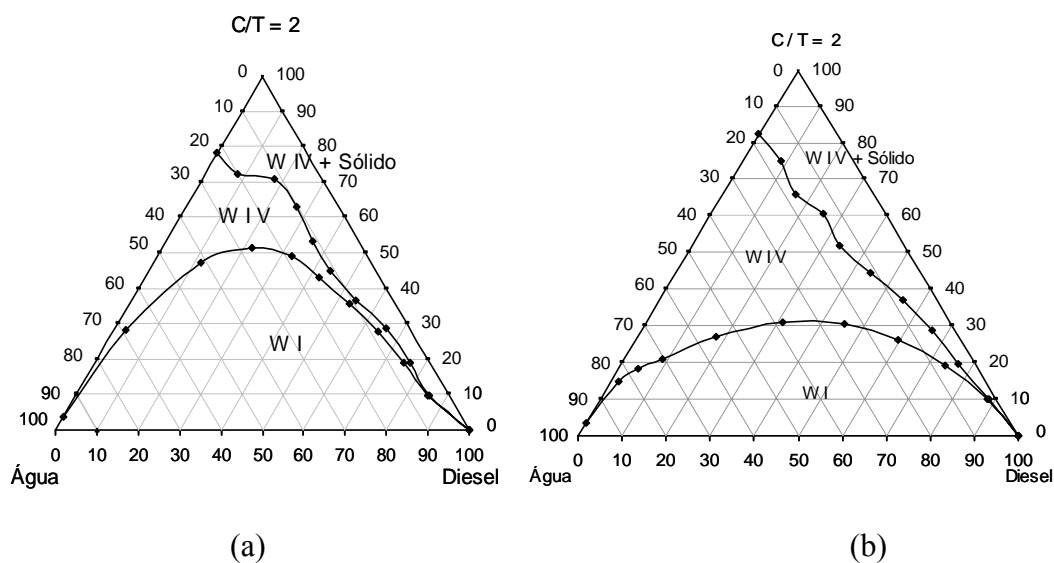


Figura 20. Influência do cotensoativo na região de microemulsão, para o sistema: água, diesel, PCS, álcool, (a) n-butanol e (b) álcool isoamílico.

Analisando a Figura 20 observa-se que houve aumento da região de microemulsão (W IV) e diminuição da região de Winsor I (W I) quando o álcool isoamílico foi usado como cotensoativo. A partir dos resultados pode-se concluir que o álcool isoamílico, para este sistema, é mais favorável a formação da região de microemulsão.

Observando esses mesmos diagramas percebe-se que a interação do n-butanol com o tensoativo (PCS) é muito baixa, formando uma menor região de microemulsão.

5.2.4.2. Influência da razão C/T

As Figuras 21 e 22 mostram a influência da razão C/T (1, 2 e 3), sob a forma de diagramas pseudoternários, para os sistemas: água/diesel/n-butanol/PCS (Figura 21) e água/diesel/álcool isoamílico/PCS (Figura 22).

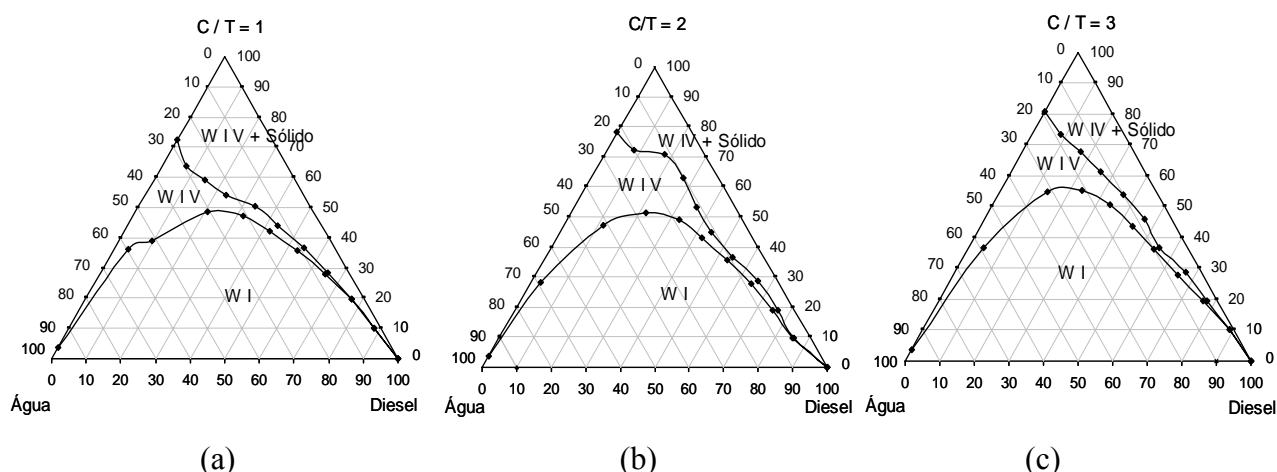


Figura 21. Diagrama pseudoternário para o sistema água/diesel/n-butanol/ PCS.

(a) $C/T=1$, (b) $C/T=2$ e (c) $C/T=3$.

Analisando-se os diagramas da Figura 21 pode-se observar que não houve aumento significativo na região de microemulsão, principalmente próximo a fase oleosa que é a de maior interesse para este estudo. Isto ocorreu devido à baixa interação do cotensoativo com o tensoativo dificultando a formação de microemulsão.

O aumento na região de Winsor I (WI) quando a razão C/T passa de 2 para 3 foi devido a diminuição da quantidade de tensoativo no sistema, contribuindo para o acréscimo da fase oleosa.

Outro ponto a ser observado, foi decréscimo da região de Winsor IV (WIV) + sólidos quando se aumenta a razão C/T para 2 e 3. Isto pode ter ocorrido porque quando se aumenta a razão C/T , a quantidade de tensoativo é reduzida e sua solubilização fica mais fácil, como consequência, a região de IV + sólidos é reduzida.

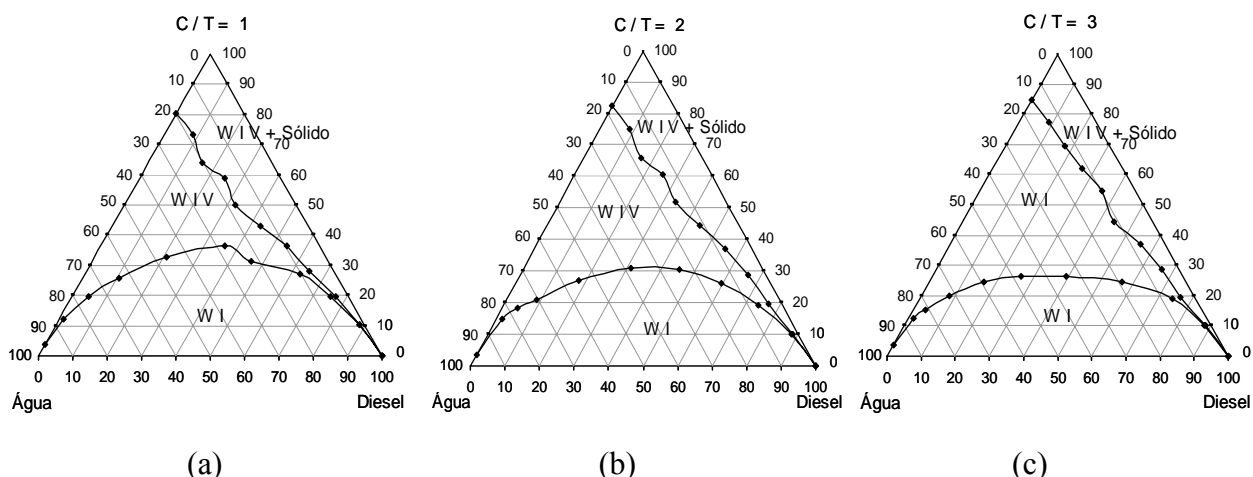


Figura 22. Diagrama pseudoternário para o sistema água, diesel, álcool isoamílico / PCS.

(a) $C/T=1$, (b) $C/T=2$ e (c) $C/T=3$.

Na Figura 22 observa-se um aumento na região de microemulsão (W IV) quando a razão C/T aumenta e, conseqüentemente, a diminuição da região de W I e W IV + sólidos.

O aumento da região de microemulsão pode ser explicado pelo aumento da razão C/T . Pois, quando a razão C/T tende para valores mais elevados esta região tende a aumentar.

5.3. Estudo do ponto de turbidez

O objetivo deste estudo foi analisar a estabilidade das microemulsões com a temperatura e verificar qual delas apresentavam a melhor faixa de temperatura. Isto foi observado pela turvação da microemulsão e pelo aumento e diminuição da temperatura. Para isso, foram preparadas microemulsões com tensoativos não iônicos AE 3, solução de tensoativo iônico (PCS), variando a concentração de 0 a 5 % na fase aquosa e diesel.

Com o propósito também de avaliar a faixa de temperatura foram preparadas misturas de tensoativos não iônicos AE 1/AE 2, AE 1/AE 3, AE 1/AE 4, AE 1/AE 5, AE 1/AE 6, AE 2/AE 3, AE 2/AE 4, AE 2/AE 5, AE 2/AE 6, AE 3/AE 4, AE 3/AE 5, AE 3/AE 6, AE 4/AE 5 e AE 4/AE 6, na razão de 1:1, solução de tensoativo iônico (PCS) variando sua concentração de 1 a 5 % e diesel.

Na Figura 23 mostra-se a separação de fases da microemulsão diante do aumento da temperatura quando foi usado o AE 3 como tensoativo não iônico e soluções de tensoativo iônico variando de 0 a 5 % na fase aquosa.

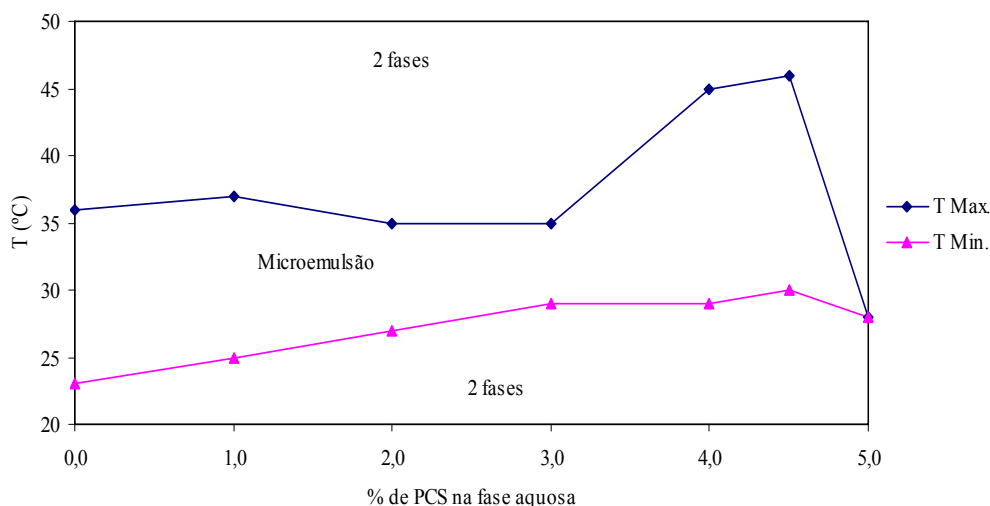


Figura 23. Efeito da temperatura na separação de fases da microemulsão de composição: solução de PCS (5,5 %), AE 3 (5 %) e diesel (89,5 %) em função da concentração da solução de PCS na fase aquosa variando de 0 a 5 %.

Analisando a Figura 23 pode-se concluir que a microemulsão preparada com água suporta temperaturas mais baixas que as preparada com as soluções de tensoativo iônico. Isto ocorre porque quando se resfria estas microemulsões o tensoativo iônico presente no meio precipita separando-a em duas fases.

Quando se aumenta a temperatura percebe-se que as microemulsões preparadas com solução de tensoativo iônico 4 e 4,5 %, na fase aquosa, suportaram temperaturas bem maiores que as demais. Isso ocorreu devido à presença do tensoativo iônico no meio, que aumenta sua capacidade hidrofílica com o aumento da temperatura.

Para concentrações maiores que 4,5 % de solução de tensoativo iônico não foi possível obter microemulsão porque a quantidade de tensoativo presente no sistema tornava-se muito grande, ocorrendo precipitação.

As Figuras 24, 25, 26, 27, 28 e 29 mostram a estabilidade das microemulsões com a temperatura para as misturas de tensoativos não iônicos AE 1/AE 2, AE 1/AE 3, AE 1/AE 4, AE 1/AE 5, AE 1/AE 6, AE 2/AE 3, AE 2/AE 4, AE 2/AE 5, AE 2/AE 6, AE 3/AE 4, AE 3/AE 5, AE 3/AE 6, AE 4/AE 5, AE 4/AE 6, diesel e solução de tensoativo iônico (PCS), na fase aquosa. Das misturas de tensoativos não iônicas estudadas que formaram microemulsões estável a temperaturas mais elevadas foram as com BHL entre 8 e 10.

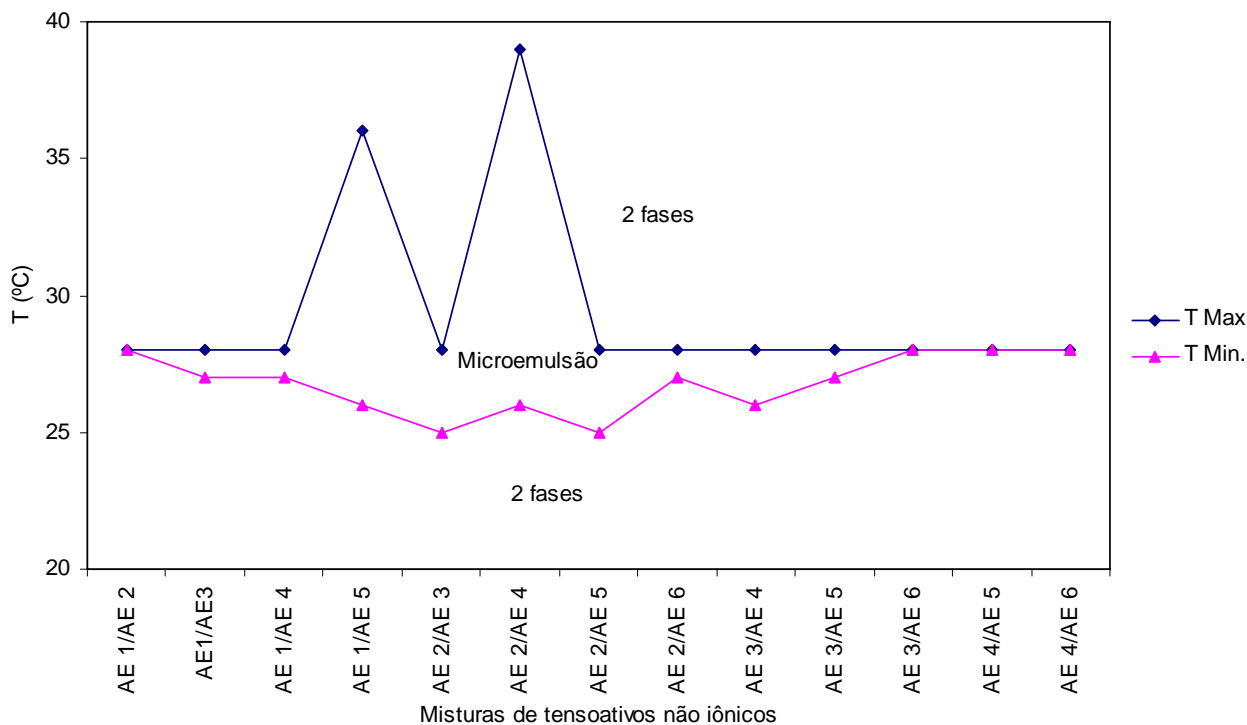


Figura 24. Efeito da temperatura na separação de fases da microemulsão em função das misturas de tensoativo não iônico e solução de tensoativo iônico a 1 %.

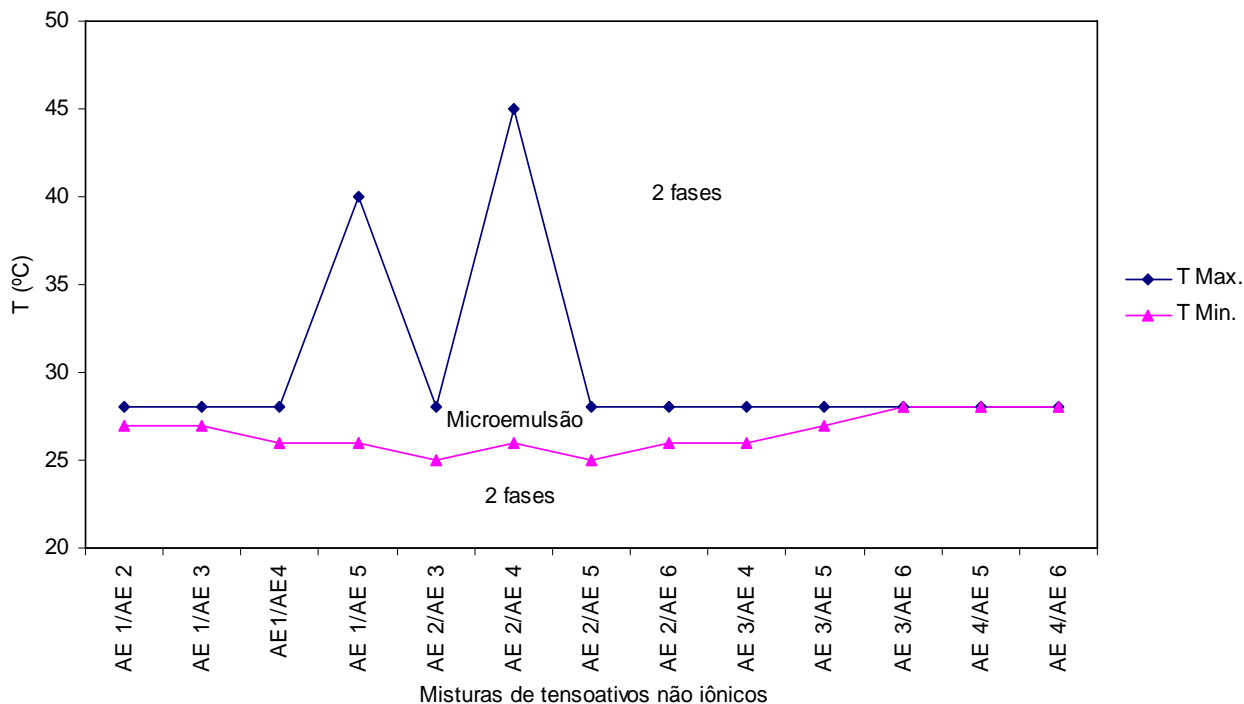


Figura 25. Efeito da temperatura na separação de fases da microemulsão em função das misturas de tensoativo não iônico e solução de tensoativo iônico a 2 %.

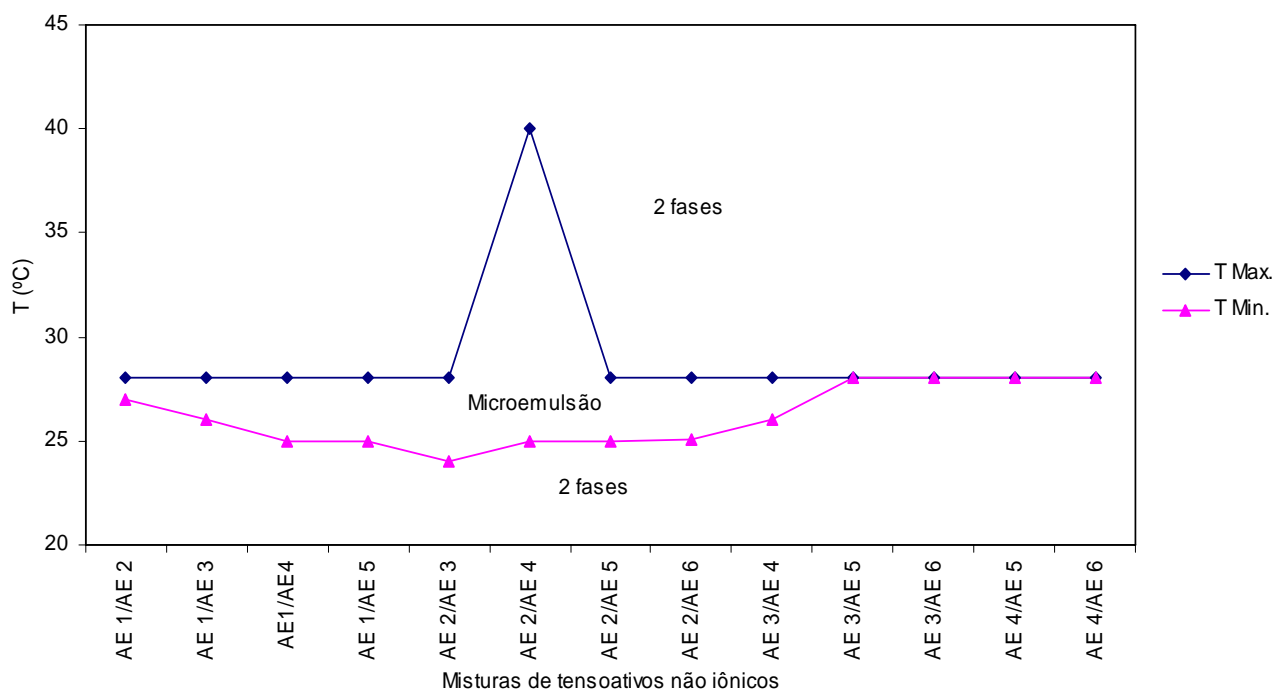


Figura 26. Efeito da temperatura na separação de fases da microemulsão em função das misturas de tensoativo não iônico e solução de tensoativo iônico a 3 %.

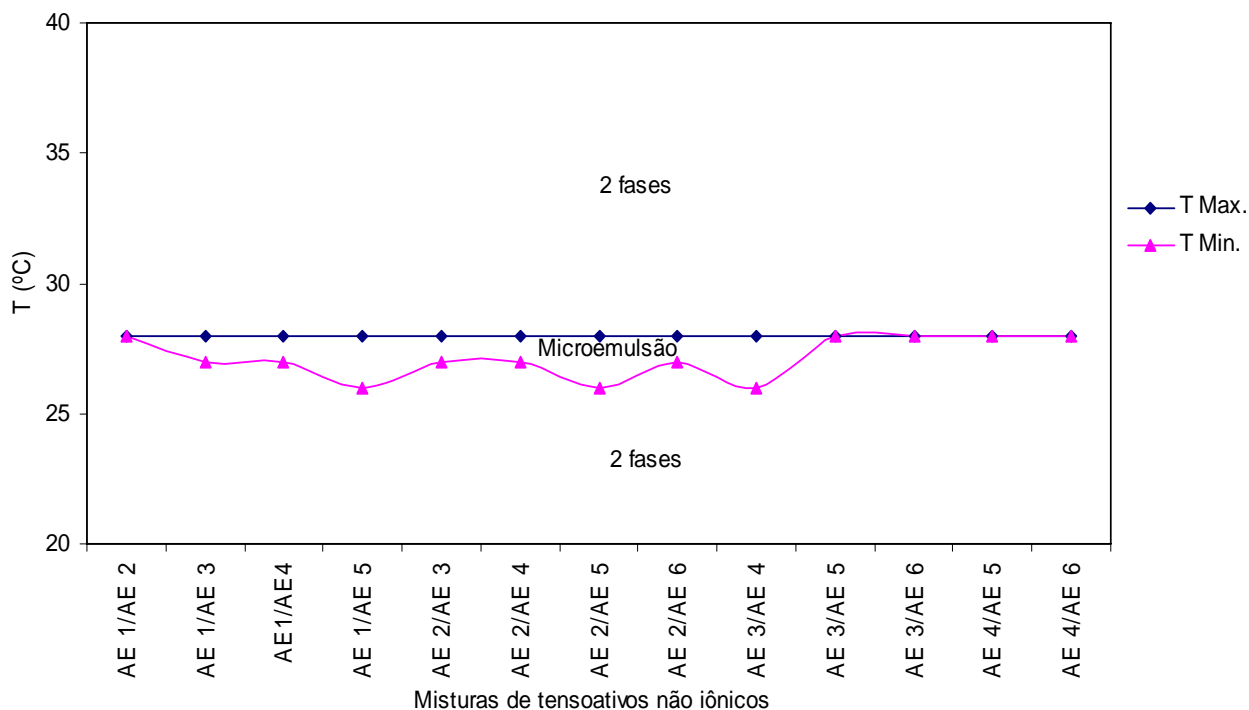


Figura 27. Efeito da temperatura na separação de fases da microemulsão em função das misturas de tensoativo não iônico e solução de tensoativo iônico a 4 %.

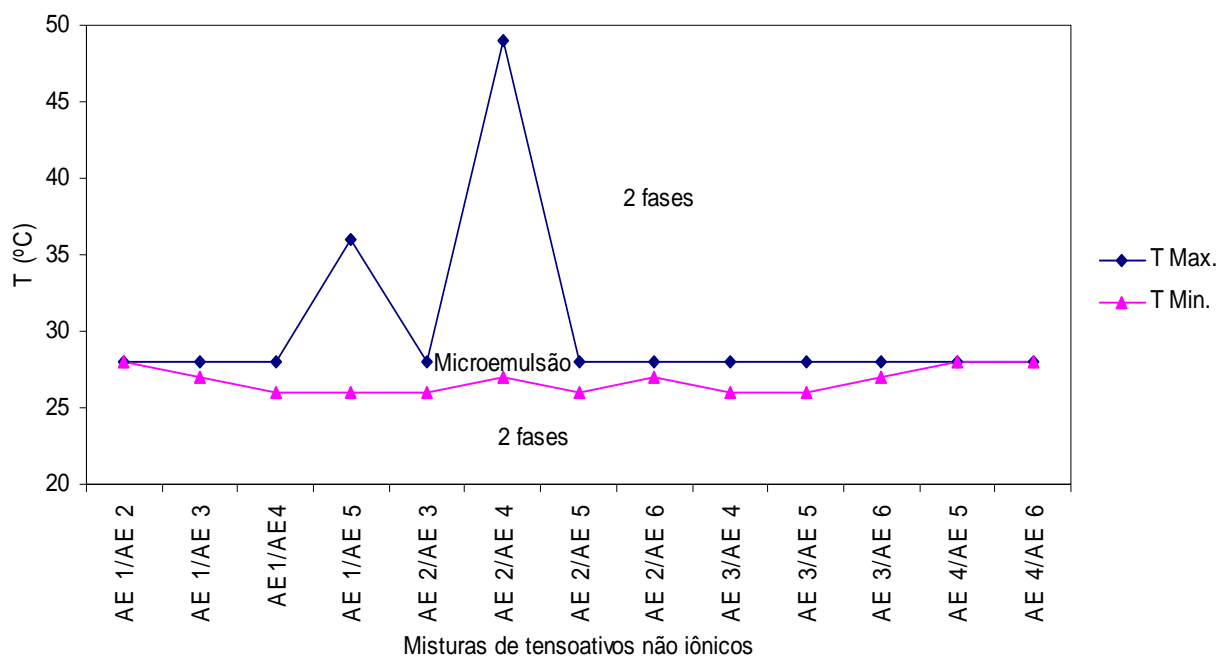


Figura 28. Efeito da temperatura na separação de fases da microemulsão em função das misturas de tensoativo não iônico e solução de tensoativo iônico a 4,5 %.

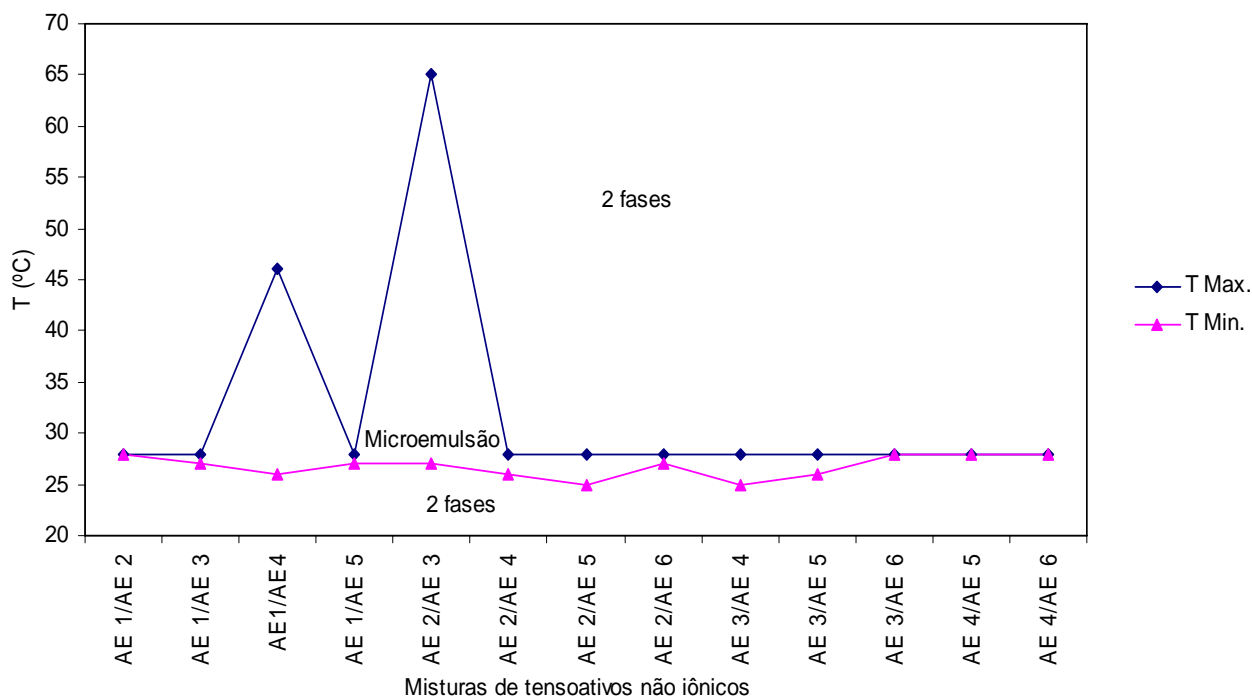


Figura 29. Efeito da temperatura na separação de fases da microemulsão em função das misturas de tensoativo não iônico e solução de tensoativo iônico a 5 %.

Analisando as Figuras 24, 25, 26, 27, 28 e 29 pode-se concluir que as misturas de tensoativos não iônicos AE 1/AE 2, AE 1/AE 3, AE 2/AE 5, AE 2/AE 6, AE 3/AE 4, AE 3/AE 5, AE 3/AE 6, AE 4/AE 5, AE 4/AE 6 separaram-se em duas fases numa faixa de temperatura muito pequena, ou seja, as microemulsões apresentaram baixa estabilidade com a variação da temperatura. Isto ocorre porque as misturas não se encontram entre 8 e 10.

A mistura AE 2/AE 4 (Figura 26) com solução com solução de tensoativo iônico a 3 % e as misturas AE 1/AE 5 e AE 2/AE 4 (Figuras 24, 25 e 28) observa-se maior estabilidade da microemulsão em temperaturas mais elevadas quando foram usadas soluções de tensoativo iônico, nas concentrações, de 1 %, 2 % e 4,5 %. Pois, estas misturas têm BHL entre 8 e 10, e devido à presença da solução de tensoativo iônico no sistema as microemulsões tiveram maior estabilidade às temperaturas maiores.

Na Figura 27, observa-se que as microemulsões não tiveram estabilidade com o aumento da temperatura.

5.4. Estudo da viscosidade dos combustíveis

Na Figura 30 apresenta-se o estudo da viscosidade do diesel microemulsionado de composição 6 % água, 5 % AE 3 e 89 % diesel em função da variação da temperatura visando compará-lo com o do diesel comercial.

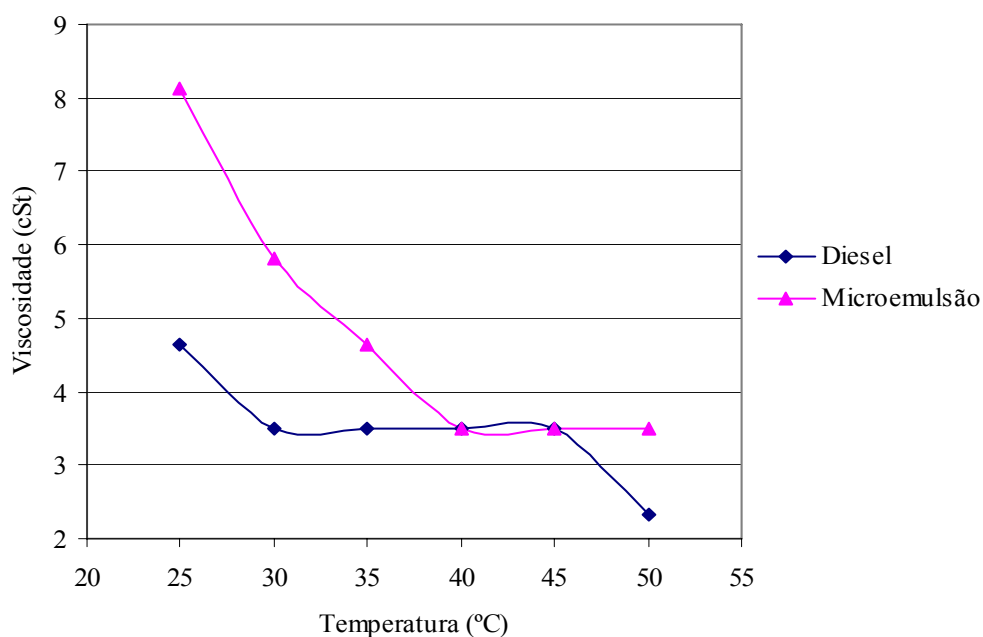


Figura 30. Avaliação da viscosidade em função da temperatura para os combustíveis dieiseis microemulsionado e diesel comercial.

Analisando a Figura 30 observa-se que a viscosidade do diesel microemulsionado em relação à do diesel comercial decresceu mais rápido ficando igual na temperatura de 40 °C e 45 °C. A partir de 45 °C a temperatura da microemulsão permaneceu constante e a do diesel comercial voltou a cair. Este aumento da viscosidade na microemulsão a temperaturas menores se caracteriza devido à formação de sistemas micelares provocado pela presença do tensoativo e da água no meio.

O resultado obtido para viscosidade do diesel microemulsionado foi 3,5 cSt na temperatura de 40 °C, portanto atingindo a faixa de especificações da ANP que é de 2,5 a 5,5 cSt a 40 °C.

5.4. Caracterização do combustível diesel comercial e do diesel microemulsionado.

As análises de caracterização do combustível diesel comercial e do diesel microemulsionado foram feitas no Laboratório de Combustíveis, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte seguindo as normas da **PORTARIA ANP N°. 310** de 27 de dezembro de 2001 para óleo diesel.

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados das especificações do óleo diesel comercial e do diesel microemulsionado de composição: água 6 %, AE 3 5 % e diesel 89 % .

Tabela 4. Especificação do óleo diesel comercial e do óleo diesel microemulsionado.

| Características | Resultados | | Especificação (ANP) | Método | | |
|----------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------|---------------------------|------|
| | Diesel Comercial | Diesel Microemulsionado | | ABNT | ASTM | |
| Aspectos | Límpido e isento de impurezas | Límpido e isento de impurezas | Límpido e isento de impurezas | Visual | - | |
| Cor ASTM, max | Vermelho | Vermelho | 3,0 B (3) (6) 3,0 D | NBR 14483 | D 1500 | |
| Enxofre Total, % massa, máx | 0,061 | 0,100 | 0,35 B 0,20 D | MB 902 NBR 14533 | D 1552 D 622 D 4294 | |
| Destilação, ° C | Ponto inicial de ebulição | 151,4 | - | Anotar | NBR 9619 | D 86 |
| | 50 % Recuperação | 267,0 | - | 245,0 a 310,0 | | |
| | 85 % Recuperação, max | 358,9 | - | 370,0 B 360,0 D | | |
| | Ponto Final de Ebulição | 398,1 | - | Anotar | | |
| Massa específica, a 20 °C, kg/m ³ | 822,1 | 861,0 | 820 a 880 B 820 a 865 D | NBR 7148 NBR 14065 | D 1298 D 4052 | |
| Índice de cetano, min | 53 | - | 45 | - | D 4737 | |
| Ponto de Fulgor, min ° C | 45 | 47 | 38,0 (6) | NBR 7974 | D 56 D 3826 | |

- (B) – Comercializado em todo território nacional, exceto para regiões que necessitam de controle de poluição.
- (D) - Comercializado nas regiões metropolitanas que necessitam de controle de poluição.
- (3) - Comercializado em todo território nacional, exceto para regiões que necessitam de controle de poluição.
- (6) - Comercializado nas regiões metropolitanas que necessitam de controle de poluição.

De acordo com os resultados obtidos, observou-se que as propriedades das amostras de óleo diesel comercial e diesel microemulsionado encontram-se dentro das especificações da ANP e, portanto, estão apropriadas para serem usadas em motores diesel.

Na amostra de diesel microemulsionado não foram feitos os ensaios de destilação, devido à ebulição tumultuosa provocada pela amostra e, em consequência disso, não foi possível realizar o cálculo do índice de cetano que depende das temperaturas de destilação do combustível.

5.6. Resultados do ensaio dos combustíveis no motor diesel

Os ensaios dinamométricos com o diesel microemulsionado e o diesel comercial foram feitos em um motor de ciclo diesel, tipo-M 790 B, 4 tempos, faixa de rotação de 1500 a 3000 rpm.

O teste foi realizado adicionando uma carga ao eixo do motor, e controlando a velocidade e o volume de combustível em 2000 rpm e 50 cm³ respectivamente para obter os dados de tempo de consumo de combustível, número de revoluções do eixo, temperatura do combustível e do ar e a pressão que serão usados para calcular o torque (τ), da velocidade angular média (n), da potência máxima (P) e do consumo específico de combustível (C).

Os resultados dos parâmetros calculados estão apresentados nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5. Ensaio com diesel microemulsionado a 2000 rpm

| Ponto | t | rev | m | v | Tcom | Tar | p | τ | n | P | %Pmáx | C |
|-------|-------|--------------|-------|--------------------|------|------|-------|--------|-------|------|-------|----------|
| | (s) | (revoluções) | (Kg) | (cm ³) | (°C) | (°C) | (psi) | (N.m) | (rps) | (Kw) | % | (Kg/Kw) |
| 1 | 66,0 | 2192 | 4,350 | 50 | 32 | 32 | 62 | 24,75 | 33,21 | 5,16 | 100 | 0,000126 |
| 2 | 67,1 | 2248 | 4,000 | 50 | 32 | 32 | 62 | 22,76 | 33,50 | 4,79 | 86 | 0,000134 |
| 3 | 71,5 | 2408 | 3,500 | 50 | 32 | 32 | 62 | 19,91 | 33,68 | 4,21 | 75 | 0,000143 |
| 4 | 78,3 | 2605 | 3,000 | 50 | 32 | 32 | 65 | 17,07 | 33,27 | 3,57 | 65 | 0,000154 |
| 5 | 83,9 | 2803 | 2,500 | 50 | 32 | 32 | 65 | 14,22 | 33,41 | 2,99 | 54 | 0,000172 |
| 6 | 87,2 | 2916 | 2,250 | 50 | 32 | 32 | 65 | 12,80 | 33,44 | 2,69 | 49 | 0,000183 |
| 7 | 100,6 | 3338 | 2,000 | 50 | 32 | 32 | 65 | 11,38 | 33,18 | 2,37 | 43 | 0,000180 |
| 8 | 118,1 | 3922 | 1,700 | 50 | 32 | 32 | 68 | 9,67 | 33,21 | 2,02 | 36 | 0,000180 |

Tabela 6. Ensaio com diesel comercial

| Ponto | t | rev | m | v | Tcom | Tar | p | τ | n | P | %Pmáx | C |
|-------|-------|--------------|-------|--------------------|------|------|-------|--------|-------|------|-------|----------|
| | (s) | (revoluções) | (Kg) | (cm ³) | (°C) | (°C) | (psi) | (N.m) | (rps) | (Kw) | % | (Kg/Kw) |
| 1 | 65,3 | 2177 | 4,700 | 50 | 32 | 32 | 61 | 26,74 | 33,34 | 5,60 | 100 | 0,000118 |
| 2 | 70,5 | 2372 | 4,000 | 50 | 32 | 32 | 62 | 22,76 | 33,65 | 4,81 | 86 | 0,000127 |
| 3 | 77,5 | 2617 | 3,500 | 50 | 32 | 32 | 62 | 19,91 | 33,77 | 4,23 | 75 | 0,000131 |
| 4 | 79,1 | 2677 | 3,000 | 50 | 32 | 32 | 62 | 17,07 | 33,84 | 3,63 | 65 | 0,000150 |
| 5 | 95,9 | 3241 | 2,500 | 50 | 32 | 32 | 62 | 14,22 | 33,80 | 3,02 | 54 | 0,000148 |
| 6 | 102,5 | 3470 | 2,250 | 50 | 32 | 32 | 68 | 12,80 | 33,85 | 2,72 | 49 | 0,000154 |
| 7 | 111,7 | 3765 | 2,000 | 50 | 32 | 32 | 70 | 11,38 | 33,71 | 2,41 | 43 | 0,000160 |
| 8 | 131,8 | 4404 | 1,700 | 50 | 32 | 32 | 68 | 9,67 | 33,41 | 2,03 | 36 | 0,000161 |

A Figura 31 apresenta as curvas de consumo de combustível em função do percentual de potência máxima desenvolvida pelo motor, em uma rotação de 2000 rpm, para o combustível diesel comercial e o diesel microemulsionado de composição 89 % de diesel, 5 % de AE 3 e 6 % de água.

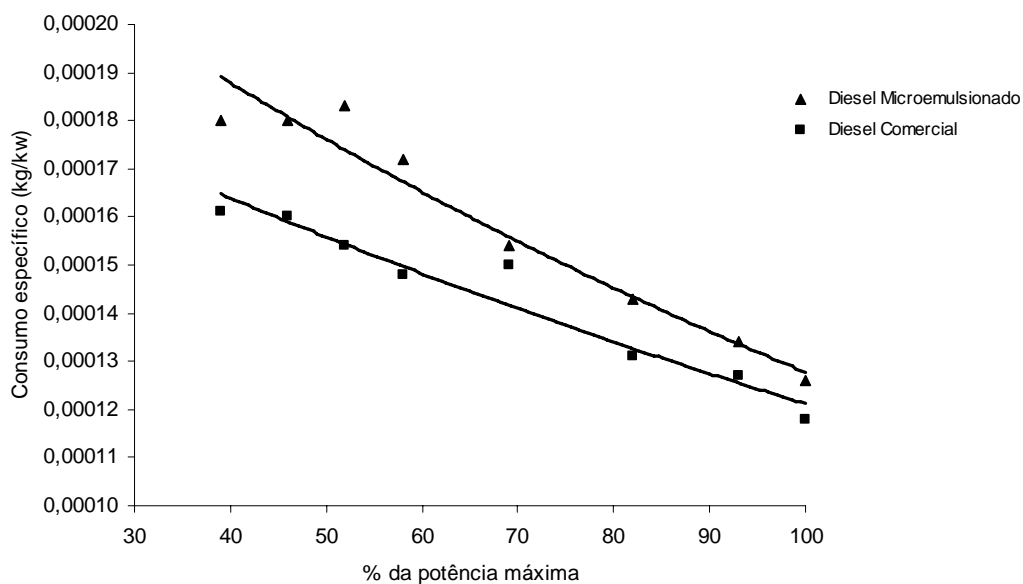


Figura 31. Consumo específico de combustível em função da potência máxima.

Neste resultado verificou-se que a diferença de consumo entre o diesel microemulsionado e o diesel comercial diminuiu com o aumento da potência utilizada. Isto ocorre porque quando a potência é maior, a frequência de rotação é menor, provocada pelo aumento da carga no eixo, e com isto as gotículas de água que estão no diesel microemulsionado se transformam em vapor de água de alta pressão, quando este é queimado, aumentando a potência do combustível e reduzindo o consumo específico.

Para potências menores o consumo de diesel microemulsionado quando comparado ao diesel comercial aumentou devido ao aumento na frequência de rotação do motor, que aumenta a quantidade de combustível injetada na câmara de combustão, e a água contida no diesel microemulsionado diminui a temperatura média do cilindro reduzindo a potência gerada pelo combustível e como consequência provoca um aumento do consumo de diesel microemulsionado.

Verificou-se também que o motor não apresentou dificuldades na partida, o que significa que a presença de água no diesel microemulsionado, provavelmente, não causou queda no índice de cetano em níveis abaixo do necessário para um bom funcionamento do motor.

Capítulo 6

CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

A realização deste trabalho nos permitiu chegar a algumas conclusões as quais estão descritas a seguir.

1. Dos tensoativos estudados, os tensoativos não iônicos AE 2 e AE 3 e as misturas de tensoativos não iônicos AE 1/AE 6 (1:1), AE 2/AE 5 (4:1) e AE 2/AE 6 (4:1) apresentaram boas regiões de microemulsão. Dentre esses o AE 3 foi o que apresentou melhor resultado, o que levou a sua escolha para obtenção dos demais diagramas estudados e do combustível microemulsionado.
2. A presença de um tensoativo iônico, na fase aquosa, com concentração variando de 1 % a 5 %, e utilizando o AE 3 como tensoativo não iônico, produziu boas regiões de microemulsão.
3. No estudo com o PCS não foi possível obter boas regiões de microemulsão usando n-butanol como cotensoativo. Quando o cotensoativo foi o álcool isoamílico, houve um aumento na região de microemulsão, porém próximo à fase oleosa não apresentou região de microemulsão.
4. Com relação à estabilidade frente à variação de temperatura para as microemulsões preparadas com AE 3 como tensoativo e soluções de PCS, conclui-se que a microemulsão com 4,5 % de PCS na fase aquosa suportou maior temperatura em torno de 46 °C, e a temperaturas abaixo de 30 °C a microemulsão se desestabilizou formando regiões de 2 fases. A microemulsão que permaneceu estável com a menor temperatura foi a preparada com água pura, as demais apresentaram um acréscimo na temperatura de turvação.
5. A microemulsão escolhida como combustível para os ensaios no motor diesel foi a constituída de água, diesel e apenas o AE 3 como tensoativo. Pois, as outras microemulsões contendo tensoativos iônicos apresentaram melhor estabilidade com o aumento da temperatura, mas sua estabilidade a temperaturas baixas foi reduzida.
6. Os ensaios realizados com o motor ciclo diesel mostraram que houve aumento no consumo específico do combustível microemulsionado quando comparado com o diesel comercial, mas este consumo foi reduzindo com o aumento da potência aplicada nos ensaios. Ainda neste ensaio, constatamos que não houve dificuldades na partida e nem falhas no funcionamento do motor quando se usou o diesel microemulsionado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU-ZAID, M. Performance of single cylinder, direct injection Diesel engine using water fuel emulsions. *Energy Conversion and Management* 45 (2004), 697–705.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). Portaria ANP N ° 310, de 27 de dezembro de 2001. Normas para comercialização de óleo diesel e misturas de óleo diesel/biodiesel-B2 automotivo.

ANDRADE, J. M. V. Solubilidade de álcool etílico em óleo diesel. In: SIMPÓSIO DE ENGENHARIA AUTOMOTIVA, 3. Anais Brasília, 1986, p. 718 – 734.

ARAÚJO, R. S. *Desenvolvimento de processos a partir de óleos vegetais: Aplicação às reações de sulfatação e expoxidação.* Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 1994.

ATTWOOD, D., FLORENSE, A. T.. Surfactants systems. Their Chemistry, Pharmacy and Biology, 1^a Edition, pp. 41-71, Chapman and Hall Ltd., London, 1985.

BARROS NETO. *Extração de cobre utilizando microemulsões: Otimização e modelagem.* Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 1996.

BLUTE I; GENOVA C; PAPPÀ R. Diesel-water emulsion with good temperature stability-comprises diesel fuel, water glycolipid and aliphatic alcohol co-surfactant. Patente n. 8920651 IT. ENIRICERCHÉ SPA (ENIE). Itália, 1989.

BONGARDT, F.; RÖDER, J. Emulsifier mixture for aqueous diesel emulsions. Patente n. 02/079354 GE. COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG.. Alemanha, 2002.

BOUVIER, J.; GRANGETTE, H. Microemulsion of water in diesel fuel – containing N-acyl-alpha-aminoacid salt as surfactant gives cleaner exhaust gas. Patente n. 819739 FR. ELF FRANCE (ERAP) & INST. FRANCAIS DU PETROLE (INSF), França, 1981.

CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS NETO, A. A.; SILVA, A. C. *New microemulsion systems using diesel and vegetable oils.* Fuel vol: 80, 1, January (2001) pp. 75-81.

DE LA SALLES W. F.. *Sistemas microemulsionados para a solubilização de depósitos parafínicos.* Dissertação (Mestrado), UFRN. Natal: DEQ/PPGEQ, 2001.

DELNUNZLO, M. J. *Tensoativos e suas aplicações básicas.* Aerossol & Cosméticos, 14-22, 1990.

DUANE, H. S.. *Comparacion of emulsion with phase diagrams of the systems in which they form.* In: SCHICK, M. J.; FOWKES, F. M., *Microemulsion Systems*, Marcel Dekker Inc., pp. 84-85, New York, 1987.

ERNESTO, M. Diesel engine fuel in microemulsion form and its production. Patente, n. 1101815 IT. Patente Européia. Itália, 2001.

FERNANDES, F. R.; FALCON, A. M.; PISCHINGER, G. Utilização de óleos vegetais “in natura” adicionados ao óleo diesel em motores de ciclo diesel de injeção direta. In: SIMPÓSIO DE ENGENHARIA AUTOMOTIVA, 3. Anais. Brasília, 1984, p. 365-377.

FLORÊNCIO, TEREZA CRISTINA ROCHA DE MIRANDA. *Desenvolvimento de processos para obtenção de novos tensoativos a partir de óleos vegetais.* Dissertação (Mestrado), UFRN. Natal: DEQ/PPGEQ, 1995.

FLORES V. L.; GALÁN, H. S.; GÓMEZ, C. H. *Estúdio de indicadores físico-químicos em mezclas binárias y ternárias de etanol de 96° com derivados grasos y gasóleo, para su empleo como combustible em maquinaria agrícola.* Oléagineux, vol. 42, nº 12 – Décembre 1987.

FRIBERG, STIG E.; FORCE, ELSA G. Diesel fuel. Patente, n. 2526814 GE. Svenska Utvecklings AB. Alemanha, 1975.

GENOVA C; PLATONE E. Diesel fuel composition – contains diesel fuel surfacctant, water and fusel oil. Patente, n. 8819509 IT. ENIRICERCHE SPA (ENIE). Italia 1988.

GILBERT, T.W.; BROWN, K. F. A process for reducing pollutants from the exhaust of a diesel engine using a water diesel fuel in combination with exhaust after-treatments. Patente, n. 022B, 29400. Patent Cooperation Treaty. Inglaterra 2001.

GJIRJA, S.; OLSSON, E.; KARLSTROM, A. *Considerations on engine design and fuelling effects on qualitative combustion in alcohol diesel engine.* SAE, paper 982530, 1998.

GRIFFIN, W. C. *Journal Society Cosmdic Chemistry.* v. 1, p. 311, 1949. Em **MOURA, M.C.P.A.** *Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos.* Tese de Doutorado, UFRN.Natal: DEQ/PPGEQ, 2001.

HAZBUN, E. A.; SCHON, S. G.; GREY, R. A. Microemulsion fuel system. Patente, n. 4744796 USA. ARCO. Estados Unidos, 1988.

HOAR, T. P.; SCHULMAN, J. H. *Nature.* Landon: 152 (102) 1943.

JI, Z. Process and formulation for preparation of microemulsified fuel oil. Patente, n. 1410514 CH. Peop. Rep. China. China, 2003.

LUCIANO, B. *Avaliação do comportamento de um motor diesel refrigerado a ar, funcionando como motor dual diesel-GNC.* Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEM/ PPGEM, 1991.

MARTINELLI Jr., L. C. Motores de combustão interna. Parte I. Caderno Unijuí, Série Tecnologia Mecânica. nº 10, 1998.

MCFADDEN, F.; HENDREN, F. On-board diesel oil and water emulsification system. Patente, n. **03/064843.** Patent Cooperation Treaty. Inglaterra, 2003.

MITTAL, K. L. *Solution chemistry of surfactants.* v. 1, 1 ed., New York: Plenum Press, 1979.

MOURA, E. F. *Síntese de novos tensoativos derivados do óleo de mamona e estudo de soluções micelares e microemulsionados na inibição de corrosão em aço-carbono.* Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 2002.

MOURA, M.C.P.A. *Otimização do processo de recuperação do cromo de efluentes de curtumes por microemulsão no extrator morris.* Dissertação de mestrado, UFRN. Natal: DEQ/PPGEQ, 1997.

NASCIMENTO, G. F. *Avaliação do desempenho de um motor diesel funcionando com combustíveis alternativos.* Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEM/PPGEM, 1999.

NAWRATH, A; SOTTMANN, T; STREY, R. Microemulsion useful as a fuel has both a continuous aqueous phase and hydrophobic fuel phase. Patente, n. 2004EP51665, UNIV KOELEN (UIKO – N), 2004.

NICOLAS MORGANTINI, L. These de Doctorat de 3^{ème} cycle, Université de Pau, France, 1984.

OBERT, E. F. *Motores de combustão interna.* Trad. por Luiz Carraro. 2^a ed., Porto Alegre, Ed. Globo, 1971, 618p.

PECKHAM, J. *Citgo microemulsion cuts NOx 25-27%, PM by 40-52% in test.* Innue, oct 15, 2001.

PERALTA, G.E. *Avaliação do desempenho de um motor diesel funcionando com uma mistura de diesel-álcool-óleo de rícino.* Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEM/PPGEM, 2000.

ROSEN, M. J. *Surfactants and interfacial phenomena.* John Wiley e sons Inc., USA, 1978.

RUOVIERE, J.; FOUCOMPRES, B. J. *Cheme. Phys.*, 80, 3 (1983).

SANTOS, A. N.; DODD, W. G.; LENA, J.C. *Diagramas de fases de misturas etanol-diesel*. In: I SIMPÓSIO DE ENGENHARIA AUTOMOTIVA. Anais. Brasília, STI, 1983.

SANTOS, L. C. L. *Novos sistemas microemulsionados aplicado à quebra de emulsões de petróleo*. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEC/PPGEQ, 2002.

SEXTON, M. D.; SMITH, A. K.; BOCK, J.; ROBBINS, M. L.; PACE, S. J.; GRIMES, P.G. Microemulsion diesel fuel compositions and method of use. Patente, n. 475620 USA. Americana, Exxon Research and Engineering co. Estados Unidos, 1992.

SILVA, A. C. *Estudo de novos sistemas microemulsionados água/ óleo (A/O) visando sua aplicação como combustível*. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 1998.

TAYLOR, C. F. *Análise dos motores de combustão interna*. Trad. por Mauro Orneu C. Amarelli. 2ª ed., São Paulo, Edgard Blücher e EDUSP, 1976, VOLS. 1 E 2.

VIANA, F. A. *Obtenção de novos tensoativos a partir de óleos vegetais: processos, caracterização e avaliação econômica*. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 1994.

WANG, Y.-P.; ZHAO; DE-ZHI; WANG, L.; YUE, K.-X.; GAO, P.; WANG, P. Preparation and application of microemulsion. Scholl of Petrochemical Tecnology , Liaoning University of Petroleum & Chemical Tecnology. Journal, ISSN: 1672 – 6952. 14 – 17 pp. Chinese, 2004.

XUE, F. Microemulsified compound diesel additive. Patente, n. 1394941, XUE F (XUE F – 1), China, 2003.