

Dissertação de Mestrado

ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE BIOCOMBUSTÍVEIS MICROEMULSIONADOS

Roberta de Melo Pegado

Natal, novembro de 2008

Roberta de Melo Pegado

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE
BIOCOMBUSTÍVEIS MICROEMULSIONADOS**

Dissertação apresentada ao corpo docente do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, pré-requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto e co-orientação do Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto.

**Natal / RN
Novembro de 2008.**

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Pegado, Roberta de Melo.

Estudo das propriedades físico-químicas de biocombustíveis microemulsionados / Roberta de Melo Pegado. – Natal, RN, 2008.

89 f. : il.

Orientador: Eduardo Lins de Barros Neto.

Co-orientador: Afonso Avelino Dantas Neto.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Biocombustível – Propriedades físico-químicas – Dissertação. 2. Microemulsão – Dissertação. 3. Agente tensoativo – Dissertação. I. Barros Neto, Eduardo Lins de. II. Dantas Neto, Afonso Avelino. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 665.75(043.2)

PEGADO, Roberta de Melo - Estudo das propriedades físico-químicas de biocombustíveis microemulsionados. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Co-Orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Resumo: O desenvolvimento de novos combustíveis constitui um importante campo de atividade científica e tecnológica, uma vez que grande parte da energia consumida no mundo é obtida do petróleo, carvão e do gás natural, e estas são fontes limitadas e não renováveis. Recentemente tem-se avaliado o emprego de microemulsões como uma alternativa para obtenção de combustíveis isotrópicos entre fases originalmente não miscíveis. Dentre muitas vantagens, ressalta-se a aplicação de substâncias que proporcionam a redução dos níveis de emissões em comparação aos combustíveis fósseis. Desta forma, neste trabalho realizou-se um estudo de vários sistemas microemulsionados, visando verificar o comportamento das regiões de Winsor frente à utilização dos tensoativos: RENEX 18 → 150, UNITOL L-60 → L-100 e AMIDA 60 em conjunto com a estrutura dos ésteres do óleo de soja e de mamona. A partir dos resultados foram escolhidos quatro sistemas para análises físico-químicas, sendo eles: Sistema I – RENEX 60, Éster Metílico de Óleo de Soja (EMOS) e água, Sistema II – RENEX 60/AMIDA 60, EMOS e água, Sistema III – RENEX 70, Éster Metílico de Óleo de Mamona (EMOM) e água e Sistema IV – RENEX 95, EMOM e água. Os ensaios de caracterização físico-química e do estudo do aumento da temperatura foram realizados com nove pontos de composições diferentes de forma a melhor abranger a região de interesse (microemulsão A/O). Após esse estudo, foi realizada uma modelagem para prever a viscosidade, a propriedade que mais variou em função da mudança da composição dos sistemas. Os melhores resultados foram obtidos para os sistemas II e IV com estabilidade em temperaturas acima de 60°C. O sistema I apresentou propriedades físico-químicas muito parecidas com um combustível fóssil. O sistema II foi o melhor sistema obtido devido sua corrosividade ter se mantido estável, comparado ao diesel fóssil. Na modelagem os quatro sistemas se mostraram bons com um erro que variou entre 5 e 18%, mostrando ser possível a predição da viscosidade a partir da composição do sistema. Foram realizados alguns testes preliminares em um motor ciclo diesel, sendo analisado o consumo de combustível e a potência. Os resultados mostraram um ligeiro aumento no rendimento motor com o combustível microemulsionado em relação ao diesel convencional assim como uma diminuição no consumo específico.

Palavras Chaves:

- Biocombustível	- Microemulsão	- Tensoativo
- Viscosidade	- Propriedades físico-químicas	- Modelagem

Roberta de Melo Pegado

Estudo das propriedades físico-químicas de biocombustíveis microemulsionados.

Dissertação apresentada ao corpo docente do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como pré-requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovado em 14 de novembro de 2008.

Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto
Orientador – UFRN (DEQ)

Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto
Co-orientador – UFRN (DEQ)

Prof^a. Dr^a. Tereza Neuma de Castro Dantas
Membro Interno – UFRN (DQ)

Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite
Membro Externo – UFERSA (DACS)

ABSTRACT

The development of new fuels is an important field of scientific and technological activities, since much of the energy consumed in the world is obtained from oil, coal and natural gas, and these sources are limited and not renewable. Recently it has assessed the employment of microemulsions as an alternative for obtaining fuel isotropic between phases originally not miscible. Among many advantages, emphasizes the application of substances that provide the reduction of levels of emissions compared to fossil fuels. Thus, this work was a study of various microemulsified systems, aiming to check the performance of the Winsor regions front of the use of surfactants: RENEX 18 → 150, UNITOL L-60 → L-100 and AMIDA 60, together with structure of esters from soybean and castor bean oils. From the results it were chosen four systems to physico-chemical analyzes: System I – RENEX 60, Soybean oil, methyl ester (EMOS) and water; System II – RENEX 60/AMIDA 60, EMOS and water; System III – RENEX 70, mamona oil methyl ester (EMOM) and water and System IV – RENEX 95, EMOM and water. The tests of physico-chemical characterization and study of temperature increase were done with nine points with different compositions in a way to include the interest area (microemulsion W/O). After this study, was conducted a modeling to predict the viscosity, the property is more varied as function of compositions' systems changes. The best results were the systems II and IV with a temperature stability above 60°C. The system I had its physico-chemical characterization very similar to a fossil fuel. The system II was the best one due to its corrosivity be stable. In the modeling the four systems had shown good, with an error that varied between 5 and 18%, showing to be possible the viscosity prediction from the composition of the system. The effects the microemulsion and the engine's performance with the microemulsion were also evaluated. The tests were performed in a cycle-diesel engine. The potency and consumption were analysed. Results show a slight increase the fuel rendement compared with the conventional as well as a decrease in specific consumption.

*“Se há duas ou mais formas de fazer
alguma coisa e uma das formas
resultar em catástrofe, então alguém a
fará.” **Primeira Lei de Murphy***

*"Três coisas que não voltam mais: A
flecha atirada, a oportunidade
perdida e a palavra pronunciada."
Provérbio Chinês*

DEDICATÓRIA

A Deus
à minha família,
a meu namorado,
pelo estímulo constante.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar a capacidade de execução deste trabalho, e a força nos momentos difíceis.

À minha família pela atenção, incentivo, pelos ensinamentos, carinho e paciência e, acima de tudo, pelo amor dedicado à minha pessoa.

Ao Leonardo Melo de Almeida, por me fazer enxergar minhas capacidades e meus dons. A sua alegria, seu companheirismo, sua cumplicidade e seu carinho inesgotável contribuíram, em muito, para a realização deste trabalho.

Ao professor Eduardo Lins de Barros Neto pela dedicação a mim dispensada na realização deste trabalho e durante a jornada de oito anos em conjunto.

Aos professores Afonso Avelino Dantas Neto e Tereza Neuma de Castro Dantas pela contribuição dada para a realização deste trabalho e durante a minha participação na base de pesquisa de tensoativos.

À minha amiga Geraldine Angélica Silva da Nóbrega, que trilhou comigo esta jornada, compartilhando inúmeros momentos e ajudando-me sempre no que era preciso.

Aos meus amigos: Luísa, Valdir, Diego Ângelo, Auberan, Hermano, Mayara, Roseane, Flávia Chris, Ranieri, Douglas, Ramon, Gutemberge, pelo companheirismo e amizade a mim dedicados.

Aos bolsistas Alessandra Acyoly Fernandes e Ranilson Mendes de Lima, pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus Amigos, que sempre estiveram presentes, apesar da minha ausência em muitas ocasiões.

A ANP pela bolsa concedida.

Ao PPGEQ pela estrutura fornecida.

A todos os que buscam sentido para a vida, com uma perspectiva mais ampla do que os poucos anos que temos para nascer, crescer e trabalhar antes de deixar este mundo.

ÍNDICE

RESUMO	ii
ABSTRACT	v
DEDICATÓRIA.....	vii
ÍNDICE.....	ix
LISTA DE FIGURAS	xi
LISTAS DE TABELAS.....	xiii
NOMENCLATURA E ABREVIATURAS	xiv
1 - Introdução	16
2 - Aspectos Teóricos.....	19
2.1. Introdução.....	19
2.2. Motores ciclo diesel.....	19
2.2.1. Óleo diesel	20
2.2.1.1. Tipos de óleo diesel	21
2.2.2. Programa nacional de produção e uso do biodiesel (PNPB)	22
2.2.2.1. Biodiesel	23
2.2.2.2. Processo de obtenção do biodiesel	23
2.2.2.3. Características Físico-químicas do Biodiesel	24
2.3. Agentes tensoativos	26
2.3.1. Definição	26
2.3.2. Classificação dos tensoativos	27
2.3.2.1. Tensoativos catiônicos.....	27
2.3.2.2. Tensoativos aniônicos.....	27
2.3.2.3. Tensoativos anfóteros	28
2.3.2.2. Tensoativos não-iônicos	28
2.3.3. Propriedades dos tensoativos.....	28
2.3.3.1. Formação de micelas	28
2.3.3.2. Solubilização	30
2.3.3.3. Ponto de Kraft.....	31
2.3.3.4. Ponto de turbidez	32
2.3.3.5. Balanço hidrófilo-lipófilo (BHL)	32
2.3.4. Microemulsões	34
2.3.4.1. Estrutura das microemulsões	35
2.3.4.3. Diagrama de fases.....	36
2.2.4.3.1. Sistemas ternários	36
2.3.4.3.2. Sistemas pseudoternários.....	37
2.3.4.4. Sistemas de Winsor	39
2.3.4.5. Parâmetros que influenciam nas microemulsões.....	39
2.3.4.5.1. Influência do tipo de tensoativo.....	39
2.3.4.5.2. Temperatura.....	39
2.3.4.5.3. Salinidade	40
2.3.4.5.4. Influência da razão cotensoativo/tensoativo.....	40

2.3.4.5.5. Natureza do composto apolar	41
3 - <i>Estado da arte</i>	42
4 - <i>Metodologia Experimental</i>	47
4.1. Introdução.....	47
Neste capítulo estão descritos os materiais e os métodos utilizados na realização deste trabalho.	47
4.2. Equipamentos e reagentes	47
4.2.1. Reagentes.....	47
4.2.2. Equipamentos	47
4.3. Seleção dos tensoativos	48
4.4. Obtenção das microemulsões	48
4.5. Seleção dos pontos para o estudo de temperatura e caracterização físico-química.....	49
4.6. Influência da temperatura na estabilidade da microemulsão.....	49
4.7. Densidade	49
4.8. Viscosidade.....	50
4.9. Ponto de fulgor	50
4.10. Corrosividade ao cobre.....	51
4.10.1. Preparo do equipamento para o ensaio.	51
4.10.2. Teste de corrosividade.	52
4.10.3. Avaliação da lâmina e interpretação do resultado	53
4.11. Modelagem	54
4.12. Teste de potência	54
5. <i>Resultados e discussão</i>	57
5.1. Introdução.....	57
5.2. Seleção dos constituintes do sistema microemulsionado	57
5.3. Diagramas de fases	57
5.3.1. Influência do grau de extoxilação dos tensoativos RENEX _n na região de microemulsão com éster de soja.	58
5.3.2. Avaliação da mistura RENEX 60/AMIDA 60 na região de microemulsão.....	59
5.3.3. Influência do grau de extoxilação dos tensoativos UNITOL L _n na região de microemulsão com éster de soja.....	60
5.3.4. Influência do grau de extoxilação dos tensoativos RENEX _n na região de microemulsão com éster de mamona.	61
5.4. Sistemas selecionados	61
5.5. Estudo da influência da temperatura na estabilidade da microemulsão.	65
5.6. Caracterização físico-química	67
5.7. Determinação de uma correlação empírica para a viscosidade	71
5.8. Teste preliminar da utilização de biocombustíveis em motor ciclo diesel.....	76
6. <i>Conclusões</i>	79
7. <i>Referências Bibliográficas</i>	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de alcóolise (metanólise) de um triglicerídeo, resultando na formação de ésteres metílicos ou biodiesel (B100).	24
Figura 2 - Estrutura do Tensoativo.	27
Figura 3 - Representação esquemática de micelas diretas (a) e inversas (b).	29
Figura 4 - Processo de formação de micelas.	30
Figura 5 - Determinação da CMC do dodecil sulfato de sódio utilizando algumas propriedades físicas.	31
Figura 6 - Diagrama de fases de um tensoativo iônico próximo do ponto de Kraft.	31
Figura 7 – Diagrama de fases do ponto de turbidez.	32
Figura 8 - Estrutura de microemulsão direta (a) e inversa (b).	35
Figura 9 - Representação de diagrama ternário.	36
Figura 10 - Representação de diagrama tetraédrico (a) e pseudoternário (b).	37
Figura 11 - Estruturas de microemulsão em um diagrama pseudoternário.	38
Figura 12 - Sistemas de Winsor em função da temperatura, salinidade e concentração de cotensoativo.	40
Figura 13 - Representação gráfica dos pontos utilizados para a construção dos diagramas.	49
Figura 14 - Padrão ASTM para comparação dos resultados de corrosão ao cobre. (Fonte ASTM D130).	53
Figura 15 - Diagramas de fases ternários, para os sistemas: EMOS e Água (a) RENEX 18, (b) RENEX 40, (c) RENEX 50, (d) RENEX 60, (e) RENEX 70 e (f) RENEX 95, a 26°C.	58
Figura 16 - Diagramas de fases ternários, para os sistemas: EMOS, água e (a) AMIDA 60 e (b) AMIDA 60/RENEX 60 (1:1), 26°C.	59
Figura 17 - Diagramas de fases ternários, para os sistemas: EMOS, água e (a) UNITOL L-60, (b) UNITOL L-80, (c) UNITOL L-90, (d) UNITOL L-100, 26°C.	60
Figura 18 - Diagramas de fases ternários, para os sistemas: EMOM, água e (a) RENEX 40, (b) RENEX 50, (c) RENEX 60, (d) RENEX 70, (e) RENEX 95, (f) RENEX 120 e (g) RENEX 150, 26°C.	62
Figura 19a - Representação dos pontos utilizados no planejamento para os sistemas I (a), II (b) e composição ternária dos nove pontos para cada sistema.	63

Figura 19b - Representação dos pontos utilizados no planejamento para os sistemas III (c), IV (d) e composição ternária dos nove pontos para cada sistema.	64
Figura 20 – Viscosidade experimental e obtida pela correlação da equação 03 para o Sistema I (a), II(b), III (c) e IV (d).	73
Figura 21 – Viscosidade experimental e obtida pela correlação da equação 05 para o Sistema I (a), II(b), III (c) e IV (d).	74
Figura 22 – Viscosidade experimental e obtida pela correlação da equação 05 para o Sistema I (a), II(b).	75
Figura 23 – Viscosidade experimental e obtida pela correlação da equação (06) para o Sistema III(a), IV(b).	75
Figura 24 – (a) - Consumo específico e (b) consumo horário do combustível em função da potência.	77

LISTAS DE TABELAS

Tabela 01 - BHL e suas Aplicações.....	33
Tabela 02 - Número HBL para os grupos constituintes da molécula.	33
Tabela 03 - Reagentes utilizados na obtenção dos diagramas de microemulsão.	47
Tabela 04 – Equipamentos utilizados na obtenção dos diagramas de microemulsão.....	48
Tabela 05 - Componentes dos Sistemas I, II, III e IV, utilizados no estudo da influência da temperatura nos sistemas microemulsionados.....	61
Tabela 06 – Faixa de Temperaturas de Estabilidade para os Sistemas I.	65
Tabela 07 – Faixa de Temperaturas de Estabilidade para os Sistemas II.....	66
Tabela 08 – Faixa de Temperaturas de Estabilidade para os Sistemas III.	66
Tabela 09 – Faixa de Temperaturas de Estabilidade para os Sistemas IV.....	67
Tabela 10 - Densidade, viscosidade e ponto de fulgor para o éster de soja e de mamona e para os tensoativos RENEX 60 e 95 e AMIDA 60.....	67
Tabela 11 - Resultados de densidade, viscosidade e ponto de fulgor para o Sistema I.....	68
Tabela 12 - Resultados de densidade, viscosidade e ponto de fulgor para o Sistema II.	69
Tabela 13 - Resultados de densidade, viscosidade e ponto de fulgor para o Sistema III. ..	69
Tabela 14 - Resultados de densidade, viscosidade e ponto de fulgor para o Sistema IV. ..	70
Tabela 15– Resultados de corrosividade ao cobre para os Sistemas I, II, III e IV.	70
Tabela 16 - Densidade dos fluidos utilizados no teste do motor.....	76
Tabela 17- Ensaio com o Diesel Puro.....	76
Tabela 18 - Ensaio com o 40% Diesel + 60% Biodiesel de Soja.	77
Tabela 19 - Ensaio com o 40% Diesel + 42% Biodiesel de Soja + 4,5% de água +13,5% de Renex 60.	77
Tabela 20 – Cálculo do rendimento do biocombustível microemulsionado sem a porcentagem de água	78

NOMENCLATURA E ABREVIATURAS

A/O – Água em óleo

BHL - Balanço-hidrófilo-lipófilo

B100 - Biodiesel Puro

C – consumo do combustível

CMC - Concentração Micelar Crítica

CO₂ - Dióxido de carbono

Em – Erro médio

EMOS - Éster de Soja

EMOM – Éster de Mamona

HC - Hidrocarbonetos

MEA – Metil Etilamina

NO_x - Óxido de Nitrogênio

O/A - Óleo em água

P – Potência

PM – Material Particulado

t – tempo de consumo do combustível

v - volume de combustível

X_a – Fração mássica de água

X_o – Fração mássica de óleo

X_t – Fração mássica de tensoativo

WI – Winsor um

WII – Winsor dois

WIII – Winsor três

WIV – Winsor quatro

ρ - Densidade

ν - Viscosidade

1 - Introdução

1 - Introdução

As reservas de petróleo são finitas, têm natureza não renovável e estão cada vez mais difíceis de serem exploradas. Além disso, variações no mercado internacional do petróleo estão se tornando cada vez mais comuns e o seu emprego em larga escala vem causando sérios danos ambientais. O setor de transportes é um dos principais responsáveis pelo aumento dos índices de poluição da atmosfera, pois os gases emitidos pelos motores exercem efeitos prejudiciais ao meio ambiente, como a diminuição da qualidade do ar, a ocorrência de chuvas ácidas e a alteração de ecossistemas, além de, obviamente, aumentarem as consequências do efeito estufa no planeta. Por isso, a busca pelo desenvolvimento de novas tecnologias e novos combustíveis para a substituição gradual do petróleo é uma realidade bem atual.

A utilização de biodiesel no transporte rodoviário e urbano pode oferecer grandes vantagens para o meio ambiente, tendo em vista que a sua emissão de poluentes é bem menor do que a do diesel de petróleo (MASJUK e SAPUAN, 1993; CLARK et al., 1984). Os testes de utilização de biodiesel como combustível alternativo foram iniciados nos primeiros anos do século XX, mas, atualmente, a sua utilização ainda encontra alguns obstáculos tecnológicos, como por exemplo, problemas de ignição, formação de incrustações na câmara de combustão dentre outros (COSTA NETO et al., 2000). Apesar destes obstáculos tecnológicos, muitos países produzem e comercializam biodiesel a partir de óleos vegetais, como o de soja e de canola.

O Brasil desenvolveu vários programas para incentivar a diminuição na demanda de consumo de gasolina, dentre eles o de maior impacto, com repercussão até internacional, foi o PROÁLCOOL, criado após o primeiro choque do petróleo em 14 de novembro de 1975, que aumentou durante anos a produção de álcool no país e foi responsável pela presença do mesmo nos postos de combustível do Brasil e até no exterior.

O Brasil tem um grande potencial para a produção de combustíveis a partir de matéria-prima vegetal, isto devido a sua localização geográfica e sua vocação agrícola, fato que induz o país a buscar o desenvolvimento de tecnologias ambientalmente corretas. Diante disto, surge o Programa Nacional do Biodiesel que tem por objetivo viabilizar a aditivção do diesel com éster de óleos vegetais em valores a longo prazo de até 20%.

A necessidade de se buscar alternativas energéticas para reduzir os níveis de emissão de poluentes por veículos automotores, visando o atendimento aos Padrões de

Qualidade do Ar, ressalta a grande importância deste trabalho, principalmente devido à utilização dos biocombustíveis, pois os mesmos apresentam propriedades que os qualificam como agentes não nocivos, o que vai permitir ao Brasil a possibilidade de gerar créditos de carbono estabelecidos pelo Protocolo de Kyoto.

Diante deste fato, este trabalho visa o desenvolvimento de um biocombustível derivado de óleos vegetais para aplicação em motores ciclo diesel. Este biocombustível será desenvolvido a partir de microemulsões derivadas de ésteres de óleos vegetais que, em princípio, têm baixos níveis de poluentes.

Baseado nesse contexto, selecionou-se microemulsões com dois tipos de ésteres de óleos vegetais a fim de obter um combustível menos poluente.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Obtenção de um sistema microemulsionado na região rica em óleo, microemulsão A/O, utilizando biodiesel como fase óleo;
- Avaliar a estabilidade dos sistemas microemulsionados em função da temperatura;
- Caracterização físico-química dos sistemas obtidos através da densidade, viscosidade, ponto de fulgor e corrosividade ao cobre.
- Teste no motor ciclo diesel para avaliação do consumo do combustível e potência do motor;

Para uma melhor compreensão este trabalho foi dividido em cinco capítulos:

No Capítulo I é apresentada uma introdução geral contextualizando o tema em estudo.

O Capítulo II abrange os aspectos teóricos relevantes ao desenvolvimento deste trabalho.

O Capítulo III apresenta o Estado da Arte necessário a uma melhor compreensão e desenvolvimento deste trabalho.

No Capítulo IV descreve-se a metodologia experimental empregada na obtenção do biocombustível microemulsionado e caracterização do mesmo.

No Capítulo V são apresentados e discutidos os resultados obtidos experimentalmente.

No Capítulo VI encontram-se as conclusões.

2 - Aspectos Teóricos

2 - Aspectos Teóricos

2.1. Introdução

Nas décadas de 70 e 80, as alternativas relacionadas com o uso de biocombustíveis não foram motivadas por questões ambientais, estiveram muito mais relacionadas com a obtenção de uma auto-suficiência de energia ou como reforço para superar crises econômicas.

Na década de 70 foi instituído no Brasil (pelo Decreto nº 76.593) o Programa Nacional do Álcool – PROÁLCOOL, visando não só contornar a crise do petróleo como também assegurar a utilização do álcool produzido pelo país. Em meados da década de 80, grande parte da frota de veículos no Brasil era movida com motores de combustão à base de álcool etílico hidratado carburante. E, em 1993, tornou-se obrigatória (Lei nº 8.723) a adição de 22% de álcool etílico à gasolina comercializada em todo o território nacional (FERREIRA FILHO, 1998).

Hoje, a maioria da frota brasileira de veículos de carga é movida a diesel e, sendo o Brasil um dos grandes produtores mundiais de grãos, como a soja, cujos grãos fornecem um óleo com excelente qualidade calorífica, vislumbra-se uma linha de pesquisa em substituintes do diesel. Neste contexto, vários programas de biocombustíveis alternativos têm sido desenvolvidos no Brasil, como exemplo no NUTEC – Fundação Núcleo de Tecnologia do Ceará, Fundação de Tecnologia Industrial, da Universidade Federal do Ceará e na Universidade Federal do Rio de Janeiro. Estas pesquisas visam a implantação e difusão de um programa do uso da mistura de 20% do biodiesel proveniente das sementes de mamona e de 80% de diesel. Atualmente existe uma Rede Nacional de Biodiesel que visa fomentar universidades e centros de pesquisa no país a desenvolver tecnologia em biodiesel.

2.2. Motores ciclo diesel

A criação do primeiro modelo do motor a diesel que funcionou de forma eficiente data do dia 10 de agosto de 1893. Foi criado por Rudolf Diesel, em Augsburg, Alemanha, e por isso recebeu este nome. Alguns anos depois, o motor foi apresentado oficialmente na

Feira Mundial de Paris, França, em 1898. O combustível então utilizado era o óleo de amendoim, um tipo de biocombustível.

Os primeiros motores tipo diesel eram de injeção indireta. Tais motores eram alimentados por petróleo filtrado, óleos vegetais e até mesmo por óleos de peixe.

Entre 1911 e 1912, Rudolf Diesel fez a seguinte afirmação:

– “O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais, e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo... O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia. Mas com o tempo irá se tornar tão importante quanto o petróleo e o carvão são atualmente”.

Um dos primeiros usos do óleo vegetal transesterificado foi o abastecimento de veículos pesados na África do Sul, antes da Segunda Guerra Mundial. O processo chamou a atenção de pesquisadores norte-americanos durante a década de 40, quando buscavam uma maneira mais rápida de produzir glicerina para alimentar bombas no período de guerra.

Após a morte de Rudolf Diesel, a indústria do petróleo criou um tipo de óleo que denominou de "Óleo Diesel" que, por ser mais barato que os demais combustíveis, passou a ser largamente utilizado. Foi esquecido, desta forma, o princípio básico que levou à sua invenção, ou seja, um motor que funcionasse com óleo vegetal e que pudesse ajudar de forma substancial no desenvolvimento da agricultura dos diferentes países. A abundância de petróleo aliada aos baixos custos dos seus derivados fez com que o uso dos óleos vegetais caísse no esquecimento. Mas os conflitos entre países e o efeito estufa foram elementos que marcaram de forma definitiva a consciência do Desenvolvimento Auto-sustentável pelos ambientalistas. Dessa maneira, a fixação do homem no campo e o aumento do consumo de combustíveis fósseis fez com que houvesse, mais uma vez, a preocupação com a produção de óleo vegetal para ser utilizado em motores.

2.2.1. Óleo diesel

O Óleo diesel é um combustível derivado do petróleo, constituído de uma mistura complexa de hidrocarbonetos. Produzido a partir do refino do petróleo, o óleo diesel é formulado através da mistura de diversas correntes, como gasóleos, nafta pesada, diesel leve e diesel pesado, provenientes das diversas etapas de processamento do petróleo bruto (PETROBRAS, 2004).

A composição do óleo diesel em hidrocarbonetos é muito variável, envolvendo moléculas de 9 a 20 átomos de carbono que podem ser classificadas em quatro categorias: parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos. A predominância de um ou de outro tipo depende do petróleo que originou o combustível e, ainda, do processamento e tratamento a que foi submetido na refinaria. Além disso, a distribuição dos hidrocarbonetos está intrinsecamente relacionada às propriedades físico-químicas que conferem ao óleo diesel propriedades combustíveis. Assim, a relação carbono/hidrogênio, fundamental na combustão, é bastante variável, sendo maior nos hidrocarbonetos aromáticos e menor nos parafínicos. Propriedades como densidade, faixa de destilação, poder calorífico, viscosidade, ponto de fluidez e número de cetano são influenciadas por variações na composição química do óleo diesel (PETROBRAS, 2004).

2.2.1.1. Tipos de óleo diesel

Conforme determinação do DNC (Departamento Nacional de Combustíveis), a PETROBRAS coloca à disposição do mercado cinco tipos de óleo diesel, a saber:

TIPO A – Diesel automotivo, utilizado em motores diesel e instalações de aquecimento de pequeno porte.

TIPO B – Diesel metropolitano. É também utilizado para aplicação automotiva. Difere do diesel Tipo A por possuir no máximo 0,5 % de enxofre e por somente ser comercializado para uso nas regiões metropolitanas das seguintes capitais: Porto Alegre, Curitiba, São Paulo, Rio de Janeiro, Belo Horizonte, Salvador, Recife, Fortaleza e Aracaju.

Tipo C – Este tipo de óleo diesel caracteriza-se, principalmente, por possuir, no máximo, 0,3% de enxofre. Outro item que diferencia este tipo de diesel dos demais é a temperatura necessária para destilação de 85% do seu volume: 360°C contra 370°C dos demais tipos.

TIPO D – Diesel marítimo. É produzido especialmente para utilização em motores de embarcações marítimas. Difere do diesel Tipo A por ter especificado o seu ponto de fulgor em, no mínimo, 60 °C.

ÓLEO DIESEL ADITIVADO – Parte do óleo diesel (normalmente diesel dos tipos A ou B), após sair da refinaria, recebe, nas distribuidoras, uma aditivação que visa conferir ao produto melhores características de desempenho. Normalmente, esses aditivos apresentam propriedades desmulsificante, anti-espumante, detergente, dispersante e de inibidor de corrosão. Com essas características pretende-se evitar que o diesel forme

emulsão com a água, dificultando sua separação do produto e impedindo a sua drenagem. Pretende-se, também, permitir o rápido e completo enchimento dos tanques dos veículos (o que antes era prejudicado pela geração de espuma), manter limpos o sistema de combustível e a câmara de combustão, aumentando a vida útil do motor, minimizando a emissão de poluentes e otimizando o rendimento do combustível.

2.2.2. Programa nacional de produção e uso do biodiesel (PNPB)

A primeira crise mundial do petróleo, em 1956 motivou por parte do governo brasileiro à época, a idéia de desenvolver um Programa Nacional do Álcool Combustível (PRÓ-ÁLCOOL) a partir da sacarose extraída dos colmos de cana-de-açúcar. Ao final dos anos 1970, uma segunda crise mundial do petróleo viabilizou o lançamento do Pró-Álcool, atualmente de sucesso estratégico, tecnológico e comercial consagrado.

Simultaneamente ao surgimento do PRÓ-ÁLCOOL cogitou-se sobre o lançamento de um programa paralelo com o intuito de se produzir outro combustível proveniente de fontes renováveis, porém, à base de matérias-primas oleaginosas visando, à substituição parcial do diesel de petróleo ou petrodiesel na matriz veicular de combustíveis. Inicialmente, esse programa foi chamado de “PróÓleo” por uns, ou de “Pró-Diesel” por outros.

Na época, muitos estudos e projetos de pesquisas foram desenvolvidos em alguns institutos e universidades brasileiras, com destaque para o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), do estado de São Paulo, e para a Universidade Federal do Ceará, focando as diferentes e potenciais matérias-primas para a produção de biodiesel (PARENTE, 2003). Entretanto, como efetiva política pública federal, o “PróÓleo” permaneceu apenas como um projeto ou idéia para o futuro.

Em 2002, já presente o atual cenário de crise energética mundial, o governo Fernando Henrique Cardoso cogitou relançar o antigo “Pró-Óleo”, porém, já em final de mandato, mais uma vez o programa não foi priorizado.

Recentemente, o atual governo federal decidiu-se pelo relançamento do antigo “Pró-Diesel”, denominando-o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB).

2.2.2.1. Biodiesel

O biodiesel (B100) é um combustível renovável (biocombustível) e biodegradável, obtido comumente a partir da reação química de óleos ou gorduras, de origem animal ou vegetal, com um álcool na presença de um catalisador (reação conhecida como transesterificação). Pode ser obtido também pelos processos de craqueamento e esterificação.

De um modo geral, o biodiesel é definido tecnicamente como um éster alquílico de ácidos graxos obtido de reação de transesterificação, tal reação química ocorre entre qualquer triglicerídeo (óleos e gorduras animais ou vegetais) com álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador ácido, ou um básico. Como resultado, obtém-se o éster metílico ou etílico (biodiesel), conforme o álcool utilizado (DANTAS, 2006), cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores do ciclo Diesel).

O biodiesel substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclo diesel automotivos (de caminhões, tratores, camionetas, automóveis, etc) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor, etc). Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções.

O nome biodiesel muitas vezes é confundido com a mistura diesel+biodiesel, disponível em alguns postos de combustível. A designação correta para a mistura vendida nestes postos deve ser precedida pela letra B (do inglês Blend). Neste caso, a mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100.

2.2.2.2. Processo de obtenção do biodiesel

O biodiesel é comumente produzido por meio de uma reação química denominada transesterificação. No caso específico para a reação mostrada na Figura 1, os triacilgliceróis de origem animal/vegetal, reagem com o metanol, na presença de um catalisador, produzindo glicerol (subproduto) e o éster metílico de ácido graxo (biodiesel). A reação de transesterificação pode ser catalisada por ácido ou base. O biodiesel obtido corresponde ao éster alquílico, podendo ser metílico ou etílico, caso o álcool utilizado tenha sido o metanol ou etanol, respectivamente.

Na reação de transesterificação as ligações covalentes do triglicerídeo são rompidas pelo álcool, havendo transferência de hidrogênios deste para o triglicerídeo com a conseqüente formação de glicerina ou glicerol (Figura 1).

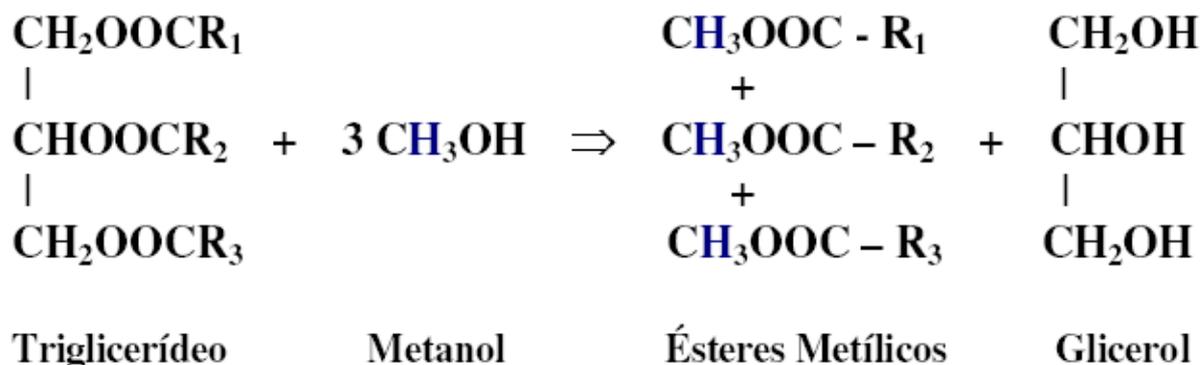


Figura 1 - Reação de alcóólise (metanólise) de um triglicerídeo, resultando na formação de ésteres metílicos ou biodiesel (B100).

O triglicerídeo da Figura 1 pode representar tanto um óleo vegetal como uma gordura animal. Independente de sua origem é, genericamente, constituído por uma molécula de glicerol ligada covalentemente a três moléculas de um mesmo ácido graxo ou a uma molécula de três distintos ácidos graxos (R1, R2 e R3).

Entretanto, as matérias-primas potencialmente produtoras de biodiesel podem apresentar diferentes relações entre os compostos glicerídicos e não-glicerídicos, assim como, os ácidos graxos constituintes podem ter menor ou maior número de carbonos; nenhuma, uma ou mais duplas ligações (insaturações), de maneira que a qualidade do biodiesel obtido apresenta relação direta com a natureza e a qualidade da matéria-prima processada, como também, com as condições em que esta foi produzida e processada (MORETTO & FETT, 1989).

2.2.2.3. Características Físico-químicas do Biodiesel

Em função da importância do biodiesel e da futura regulamentação para sua utilização no país, o estabelecimento de padrões de qualidade para o biodiesel se constitui um fator primordial para sua adoção ser bem sucedida. Algumas propriedades físico-químicas do biodiesel são regulamentadas, com o intuito da determinação de um biocombustível dentro de limites especificados pela ANP, dentre elas.

1. Densidade e Viscosidade

As propriedades fluidodinâmicas de um combustível, importantes no que diz respeito ao funcionamento de motores de injeção por compressão (motores a diesel), são a densidade e a viscosidade. Tais propriedades exercem grande influência na circulação do combustível.

2. Ponto de Fluidez

O ponto de fluidez é a temperatura em que o líquido não mais escoava livremente. Este varia com a matéria prima que lhe deu origem e, ainda, com o álcool utilizado na reação de transesterificação.

Esta propriedade é importante no que diz respeito à temperatura ambiente onde o combustível deva ser armazenado e utilizado. Todavia, no Brasil, de norte a sul, as temperaturas são amenas, não ocorrendo problemas de congelamento do combustível, sobretudo porque se pretende usar o biodiesel em mistura com o óleo diesel mineral.

3. Ponto de Fulgor

É a temperatura em que um líquido torna-se inflamável, em presença de uma chama ou faísca. Esta propriedade somente assume importância no que diz respeito à segurança nos transportes, manuseio e armazenamento.

O ponto de fulgor do biodiesel, se completamente isento de metanol ou etanol, é superior à temperatura ambiente, significando que o combustível não é inflamável nas condições normais onde ele é transportado, manuseado e armazenado, servindo inclusive para ser utilizado em embarcações.

4. Poder Calorífico

O poder calorífico de um combustível indica a quantidade de energia desenvolvida pelo combustível por unidade de massa, quando ele é queimado. No caso de um combustível de motores, a queima significa a combustão no funcionamento do motor.

O poder calorífico do biodiesel é muito próximo do poder calorífico do óleo diesel mineral. A diferença média em favor do óleo diesel do petróleo situa-se na ordem de

somente 5%. Entretanto, com uma combustão mais completa, o biodiesel possui um consumo específico equivalente ao do diesel mineral.

5. Índice de Acidez

O índice de acidez é o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 g de amostra de óleo. Se os ácidos graxos são constituintes dos óleos e gorduras, na forma de mono, di e triglicerídios, uma grande quantidade de ácidos graxos livres indica que o produto está em acelerado grau de deterioração. A principal consequência disso é que o produto torna-se mais ácido. Um elevado índice de acidez indica, portanto, que o óleo ou gordura está sofrendo quebras em sua cadeia, liberando seus constituintes principais, os ácidos graxos, é por esse motivo que o cálculo desse índice é de extrema importância na avaliação do estado de deterioração do óleo ou gordura.

2.3. Agentes tensoativos

Os tensoativos foram empregados nesta pesquisa com o propósito de obter um biocombustível microemulsionado. Para uma melhor compreensão deste trabalho a seguir será feita uma breve descrição destas moléculas e suas principais propriedades.

2.3.1. Definição

Os tensoativos são moléculas cuja estrutura é composta por dois grupos com afinidades diferentes, uma hidrofílica e outra hidrofóbica (Figura 2). O termo anfifílico indica a presença dessas características distintas na mesma molécula (MITTAL, 1979).

Os tensoativos apresentam a propriedade de se adsorverem nas interfaces gás-líquido, líquido-líquido e sólido-líquido, reduzindo de maneira significativa a tensão interfacial ou superficial (DELNUNZLO, 1990).

Podem ser utilizados em meios reacionais para solubilizar espécies de baixa solubilidade modificando a velocidade da reação. O tipo de atuação depende da natureza da reação, do tipo de reativo (eletrofílico, nucleofílico, etc) e forma (catiônica, aniônica, etc) da micela (PELIZZETTI e PRAMAURO, 1985).

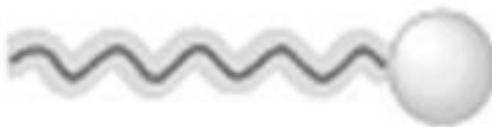


Figura 2 - Estrutura do Tensoativo.

2.3.2. Classificação dos tensoativos

Os tensoativos são classificados de acordo com a estrutura química do seu grupo hidrofilico em: iônicos (catiônicos, aniônicos e anfóteros) e não-iônicos.

2.3.2.1. Tensoativos catiônicos

Os tensoativos catiônicos se ionizam produzindo íons positivos na superfície ativa. Em geral sua fórmula é $R_nX^+Y^-$, onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e Y é um contra íon. Em sua cadeia hidrofóbica estão presentes cadeias alifáticas, linear ou ramificada. O “X” é a representação dos átomos N, P, As, Te, Sb, Bi e os halogênios (ATTWOOD, ELWORTHY e KAYNE, 1971). Devido ao fato de possuírem ação microbiológica, são usados em tratamentos de água, na formulação de desinfetantes, cosméticos, amaciantes, etc.

2.3.2.2. Tensoativos aniônicos

Os tensoativos aniônicos se ionizam produzindo íons negativos na superfície ativa. Os tensoativos mais importantes deste grupo são os sabões, compostos sulfonados e os sulfatados (MOURA, 1997). Dentre os tensoativos aniônicos mais utilizados, estão aqueles que possuem sais de ácidos carboxílicos (graxos) monopróticos ou polipróticos, com metais alcalinos ou alcalinos terrosos, ácidos como sulfúrico, sulfônico e fosfórico contendo um substituinte de hidrocarboneto saturado ou insaturado (GEER, EYLAR e ANACKER, 1971).

2.3.2.3. Tensoativos anfóteros

São tensoativos que apresentam propriedades iônicas (catiônica ou aniônica) ou não-iônicas, dependendo do pH do meio em que se encontram.

$\text{pH} < 4 \Rightarrow$ atuam como catiônicos

$4 < \text{pH} < 9 \Rightarrow$ atuam como não-iônicos

$9 < \text{pH} < 10 \Rightarrow$ atuam como aniônicos

Os tensoativos anfóteros mais comuns incluem N-alquil e C-alquil betaina como também álcool amino fosfatidil (KURZ, 1962).

2.3.2.2. Tensoativos não-iônicos

Os tensoativos não-iônicos são constituídos por substâncias cujas moléculas, em solução aquosa, não se ionizam. Eles 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, de modo que representam à classe dos tensoativos que possuem um vasto potencial de aplicação, incluindo: cosméticos, detergentes, farmacêuticos, flotação de minérios e em diversos métodos de extração (DUARTE, 2001).

A maior razão para o uso desta classe de tensoativos refere-se à possibilidade de controle do Balanço Hidrófilo-Lipófilo (BHL) e, conseqüentemente, a propriedade interfacial de sistemas tensoativos/óleo (DUARTE, 2001).

2.3.3. Propriedades dos tensoativos

2.3.3.1. Formação de micelas

As principais características do uso do tensoativo estão relacionadas à formação de estruturas organizadas, dentre as quais as de menor estrutura são as micelas, que se formam a partir de uma determinada concentração (WEEST e HARWELL, 1992). Esta concentração onde inicia o processo de formação das micelas (micelização) é chamada de

concentração micelar crítica, CMC, que é uma propriedade intrínseca e característica do tensoativo.

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 solvente. 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 3.

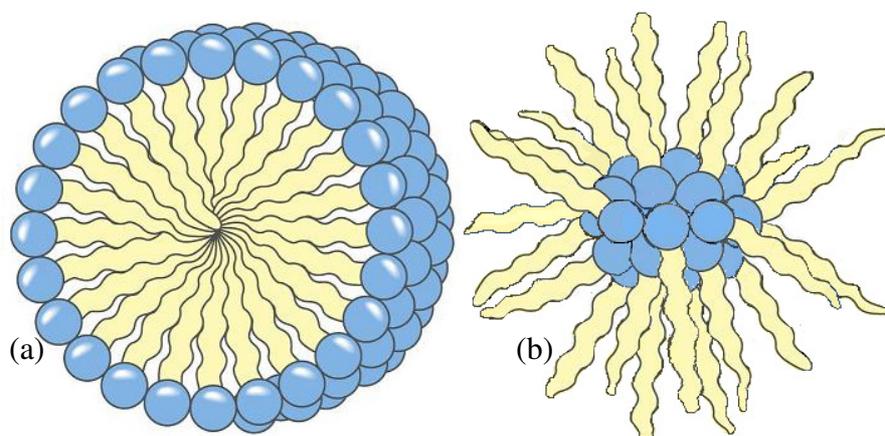


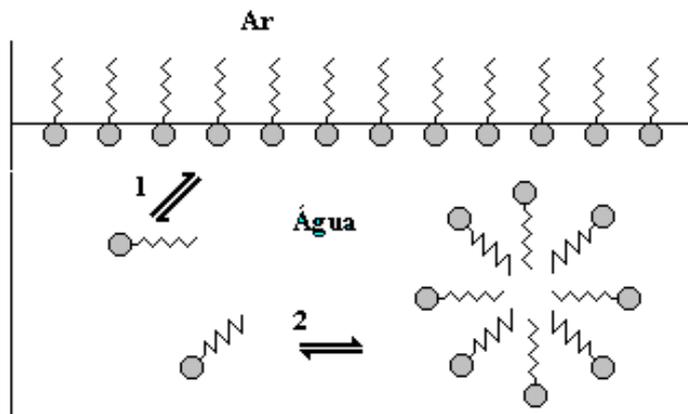
Figura 3 - Representação esquemática de micelas diretas (a) e inversas (b).

Acima da CMC as moléculas do tensoativo formam agregados moleculares, esses agregados geralmente contém 60 a 200 moléculas do tensoativo, são as micelas. Em solução aquosa, elas assumem a forma de esfera e posicionam as caudas hidrofóbicas para o seu interior e os grupos hidrofílicos para o exterior da micela. Abaixo da CMC, o tensoativo está na forma de monômeros, como uma substância qualquer dissolvida em um solvente (MANIASSO, 2001).

A CMC pode ser influenciada por vários fatores, dentre os quais podemos citar: a natureza do tensoativo, temperatura e força iônica.

As micelas são termodinamicamente estáveis e podem ser destruídas pela diluição com água quando a concentração do tensoativo ficar abaixo da CMC (PELIZZETTI e PRAMAURO, 1985). A CMC, ponto no qual começa a formação das micelas (ver Figura 4) pode ser determinada por mudanças distintas em várias propriedades físico-químicas da solução, tais como: tensão superficial, tensão interfacial, condutividade (só para

tensoativos iônicos) espalhamento de luz, viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial, pressão osmótica e capacidade de solubilização de solutos e detergência, em função da concentração do tensoativo (AKHTER,1997).



1 - Formação do filme interfacial

2 - Formação da micela

Figura 4 - Processo de formação de micelas

Na Figura 5, esta representada a variação destas propriedades e nela pode-se observar a mudança de comportamento que as mesmas apresentam ao alcançar a CMC.

2.3.3.2. Solubilização

Do ponto de vista analítico, uma das mais importantes propriedades das micelas é a sua capacidade de solubilizar solutos de diferentes características. Esses solutos podem interagir eletrostaticamente, hidrofobicamente e pela combinação de ambos os efeitos (MRESTANI, NEUBERT e RÜTTINGER, 2000).

A solubilização é uma propriedade importante das soluções micelares que está ligada à sua estrutura micelar. Esta propriedade é muito diversificada, depende da estrutura molecular do agente solubilizante.

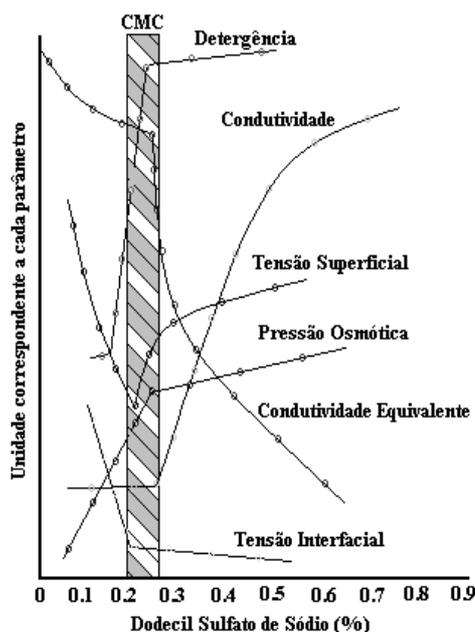


Figura 5 - Determinação da CMC do dodecil sulfato de sódio utilizando algumas propriedades físicas.

2.3.3.3. Ponto de Kraft

O ponto de Kraft é a temperatura a partir da qual os tensoativos iônicos podem formar micelas, e é determinada quando a curva de solubilidade apresenta um crescimento exponencial em função da temperatura.

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

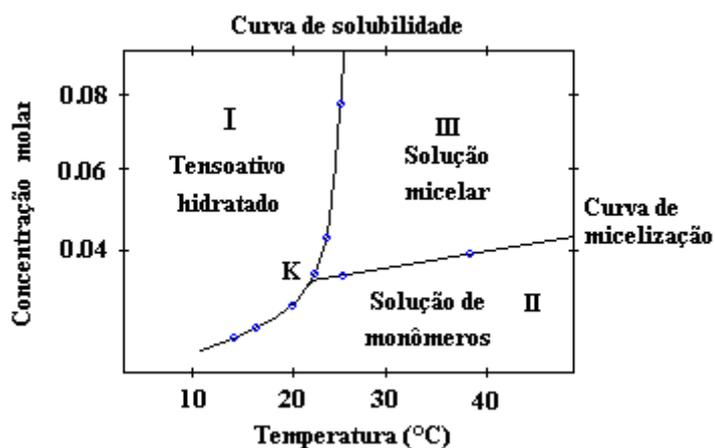


Figura 6 - Diagrama de fases de um tensoativo iônico próximo do ponto de Kraft.

A temperatura de Kraft pode ser medida através de métodos altamente eficazes, tais como o método espectrofotométrico ou turbidimétrico, mas, devido à praticidade e a rapidez de determinação, o método visual é o mais utilizado.

2.3.3.4. Ponto de turbidez

Os tensoativos não-iônicos podem ser caracterizados pelo ponto de separação de fases ou turbidez (TIEMANN, 1965).

As moléculas de tensoativos não-iônicos polietoxilados, em solução aquosa, ao atingirem o ponto de turbidez formam um equilíbrio entre uma fase rica em tensoativos, chamada “coacervato” e uma outra fase com baixa concentração de tensoativos, denominada “diluída”.

A concentração de tensoativos na fase diluída é da ordem da CMC (Figura 7). A curva de separação de fases é extremamente assimétrica, provavelmente devido a grande diferença entre as medidas moleculares do tensoativo e da água.

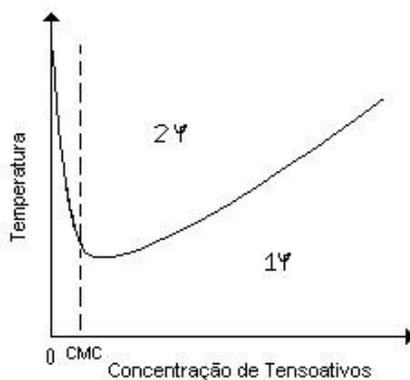


Figura 7 – Diagrama de fases do ponto de turbidez.

2.3.3.5. Balanço hidrófilo-lipófilo (BHL)

A tendência à formação de micelas diretas ou inversas depende da proporção entre a parte hidrofílica e lipofílica do tensoativo e da geometria da molécula.

A proporção entre a parte hidrofílica e lipofílica de um tensoativo pode ser descrita pelo valor BHL, introduzido por Griffin em 1949. O valor do BHL de um tensoativo aumenta proporcionalmente ao aumento de hidroflicidade da molécula, ou seja, ao aumento na solubilidade do tensoativo no meio aquoso (CREVECOEUR, 1997). A Tabela 01 traz os valores de BHL esperados com suas respectivas aplicações. O intervalo de

valores de BHL para cada aplicação pode variar de acordo com as características e afinidades entre as fases e o tensoativo, existindo estudos com microemulsões inversas utilizando-se tensoativos com BHL entre 4 e 6 (ADAMSON e GAST, 1997).

Tabela 01 - BHL e suas Aplicações

Comportamento da Solubilidade do Tensoativo em Água	Número do BHL	Aplicação	
Sem Dispersibilidade	0	Solubilizante A/O, mas em pequenas quantidades de água.	
	2		
	4		
Pouca Dispersibilidade	6	Emulsificante A/O	
Dispersão Leitosa; instável.	8	Agente de Molhamento	
Dispersão Leitosa; Estável.	10		
Solução Translúcida à transparente	12	Detergente	Emulsificante O/A
Solução Transparente	14		
	16	Solubilizante	
	18		

Tabela 02 - Número HBL para os grupos constituintes da molécula.

Grupos Hidrofílicos	BHL	Grupos Lipofílicos	BHL
-SO ₄ Na	38,7	-CH-	-0,475
-COOK	21,1	-CH ₂ -	
-COONa	19,1	-CH ₃ -	
Sulfonato	11,0	-CH=	
-N (amina)	9,4	-(CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-)	-0,15
Éster (anel Sorbitan)	6,8		
Éster Livre	2,4		
-COOH	2,1		
-OH (Livre)	1,9		
-O-	1,3		
-OH (anel Sorbitan)	0,5		

Um método empírico para determinação do BHL consiste em atribuir-se valores de BHL para os principais grupos constituintes das moléculas de tensoativo, como mostrado na Tabela 02 (ADAMSON e GAST,1997). O BHL da molécula pode ser calculado adicionando-se 7 à soma algébrica dos BHL's dos grupos constituintes.

As misturas de tensoativos podem ter seu BHL calculado da mesma forma, porém cada constituinte deve ter seu BHL calculado pelo método acima e o valor final da mistura é obtido através da média ponderada dos BHL's de cada tensoativo (ADAMSON e GAST, 1997).

2.3.4. Microemulsões

O antigo conceito de que água e óleo não se misturam passou por uma reformulação com o surgimento dos tensoativos, que por apresentarem propriedades de diminuir a tensão interfacial produzem interação entre a água e o óleo. São capazes de formar misturas termodinamicamente estáveis, transparentes, oticamente isotrópicas e geralmente compostas de quatro componentes: tensoativo, cotensoativo, composto polar e apolar. Segundo HOLT (1980) a fase dispersa consiste em gotículas pequenas com diâmetros de tamanho de 10 a 100 nm.

SCHULMAN e MONTAGUE (1961) concluíram que a microemulsão é formada por tensoativo e/ou cotensoativo que na correta proporção forma um filme misto que reduz a tensão interfacial a valores muito baixos na presença da fase apolar e polar. O cotensoativo é uma molécula não iônica, e sua presença é facultativa, pois seu papel é ajudar na estabilização das repulsões eletrostáticas dos tensoativos iônicos, no caso dos não-iônicos não há este tipo de repulsão, logo não há necessidade da presença do cotensoativo. Na maioria dos casos, pode-se utilizar um álcool, apesar de aminas e ácidos orgânicos desempenharem o mesmo papel (MOURA, 2001).

As microemulsões são fisicamente diferenciadas das emulsões pelo tamanho das partículas, pois os diâmetros das gotículas nas emulsões são maiores que 0,1 μm , o que confere as emulsões a cor branca-leitosa e ausência de transparência.

Os meios microemulsionados têm despertado grande interesse, tendo sido alvo de inúmeros estudos. Isto se deve, em parte, as suas amplas potencialidades e aplicações industriais, tais como:

-  Processos de separação e purificação;
-  Recuperação terciária de petróleo;

- ✚ Prolongamento da atividade enzimática;
- ✚ Preparo de organogéis;
- ✚ Reações de polimerização;
- ✚ Extração de cátions metálicos.

2.3.4.1. Estrutura das microemulsões

As microemulsões podem ser formadas com várias configurações, dependendo de sua composição. Schulman propôs um modelo estrutural, que se mostra adequado para microemulsões ricas em óleo ou água. Nas microemulsões ricas em óleo, a água é solubilizada sob a forma de pequenas gotículas envolvidas por uma membrana constituída pelas moléculas do tensoativo e do cotensoativo, como pode ser observado através da Figura 10. Estas estruturas são conhecidas como microemulsões água em óleo (A/O) e neste domínio ocorrem às micelas inversas, onde a parte anfifílica do tensoativo são orientadas para fora da micela e a parte hidrofílica voltada para o interior da micela (Figura10).

Uma estrutura análoga é encontrada nas microemulsões óleo em água (O/A), sendo que neste domínio ocorrem micelas do tipo direta, onde a cabeça polar do tensoativo é voltada para a fase contínua aquosa e a cauda apolar se dirige para o interior hidrófobo da micela. A Figura 8 representa este tipo de estrutura.

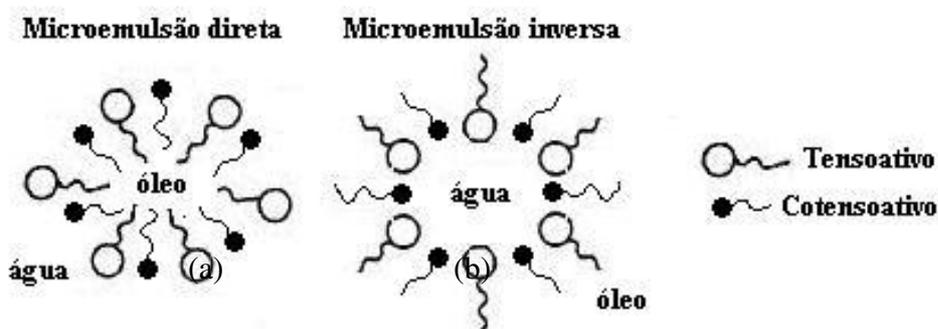


Figura 8 - Estrutura de microemulsão direta (a) e inversa (b).

O modelo de bicamadas contínuas e dinâmicas, proposto por SCRIVEN (1976), é constituído por camadas de óleo e água intercaladas por membranas de tensoativos. A função do tensoativo é separar as partes contínuas em óleo e água em um caminho

termodinamicamente estável. Em microemulsões com altas concentrações de tensoativos pode-se observar uma estrutura do tipo lamelar.

2.3.4.3. Diagrama de fases

O diagrama de fases pode ser visto como uma grande ferramenta isto porque ele nos indica que fases se encontram em equilíbrio em uma mistura. Assim, dada uma determinada temperatura e composição, é possível calcular que fases serão formadas e em que quantidades.

2.2.4.3.1. Sistemas ternários

Os diagramas de fases são utilizados para representar sistemas formados por três constituintes, de modo que as regiões de miscibilidade possam ser delimitadas e visualizadas (DUARTE, 2001). Sua representação é feita em um diagrama triangular, onde cada constituinte puro ocupa um vértice do triângulo, como mostrado na Figura 9, que representa um diagrama contendo uma microemulsão formada por tensoativo, água e óleo. Cada lado representa uma mistura binária e um ponto no interior do triângulo é formado por um mistura ternária em proporções específicas de cada um dos componentes.

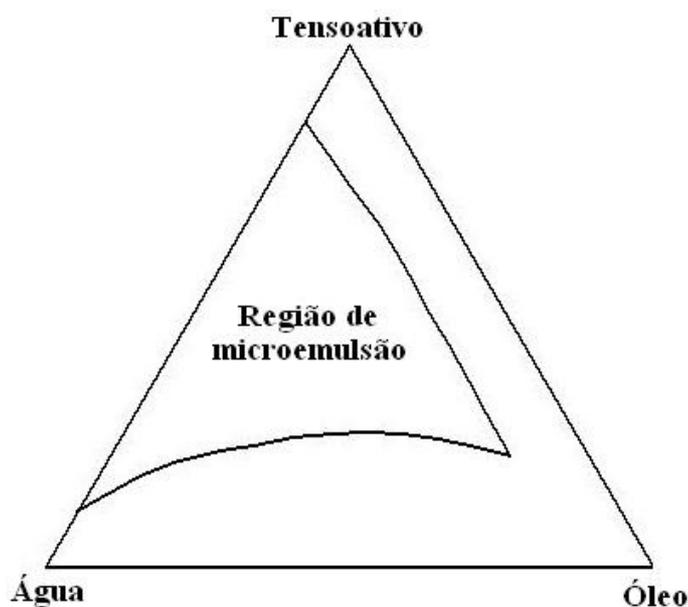


Figura 9 - Representação de diagrama ternário.

2.3.4.3.2. Sistemas pseudoternários

Sistemas com quatro constituintes necessitam de uma representação tridimensional do tipo tetraédrica, assim como a representação da Figura 10(a). Contudo esta representação oferece uma difícil visualização e interpretação ao estudo de sistemas de quatro constituintes. Para facilitar a representação destes sistemas microemulsionados (água, óleo, tensoativo e cotensoativo), se agrupam dois constituintes que são representados como um só e diz-se que estes formam um “pseudoconstituente” puro, Figura 10(b).

Normalmente utilizam-se dois tipos de relações constantes: relação água/tensoativo ou cotensoativo/tensoativo. A primeira relação é mais empregada em estudos de difusão de luz e a segunda no estudo do comportamento de fases da microemulsão (SILVA SANTOS, 2000).

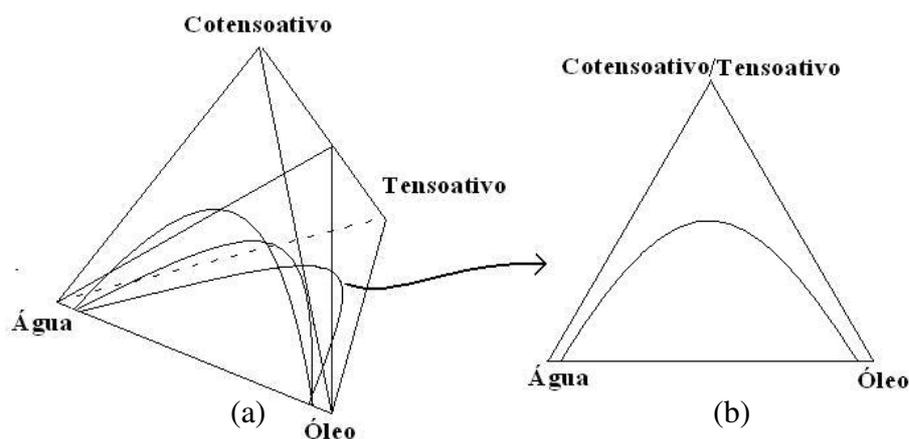


Figura 10 - Representação de diagrama tetraédrico (a) e pseudoternário (b).

A região de microemulsão dentro de um diagrama pseudoternário apresenta estruturas diferentes em determinadas posições do diagrama. Segundo LEITÃO, GUERRA e ESTEVES (1999) as várias estruturas das microemulsões se diferenciam dentro do diagrama ternário, de acordo com as propriedades e concentração dos constituintes, (Figura 11).

Certos tensoativos em água, a determinada temperatura e concentração, proporcionam bons exemplos de cristais líquidos liotrópicos. Com o aumento da concentração do tensoativo, diferentes formas líquido-cristalinas podem ser formadas. Mais de uma fase líquido cristalina (mesofase) pode existir e coexistir. Lamelares, hexagonais e cúbicas são as três formas mais conhecidas (GABBOUN et al., 2001).

A fase lamelar (Figura 11f) consiste em bicamadas de tensoativo separadas por camadas de solvente, normalmente água, organizadas paralelamente e planamente umas com as outras, formando uma rede unidimensional, de maneira que as caudas hidrofóbicas das moléculas de tensoativo sejam o centro da lamela e a porção hidrofílica esteja em contato com a camada de solvente, quando este é água (EZRAHI et al., 1999).

Se os agregados de tensoativo são cilindros indefinidamente longos no lugar de bicamadas, três tipos de estruturas bidimensionais podem ser formados, fase hexagonal direta ou inversa (Figuras 11c, 11d e 11e). Na fase hexagonal direta, as moléculas de tensoativo agregam-se em micelas cilíndricas circulares que se empacotam, e uma região aquosa contínua preenche os espaços entre os cilindros. Na fase hexagonal inversa, os cilindros contêm no seu interior moléculas de água circundadas por cabeças polares do tensoativo, e os espaços livres entre os cilindros são preenchidos com a porção oleosa (EZRAHI et al., 1999).

A fase cúbica apresenta estrutura bem diferenciada, mais complicada e visualizada com maior dificuldade que as outras fases. São estruturas tridimensionais que podem ser classificadas em dois tipos: cúbica bicontínua e cúbica micelar (EZRAHI et al., 1999). As fases cúbicas micelar (inversa) e bicontínua (direta) estão representadas nas Figuras 11b e 11a, respectivamente.

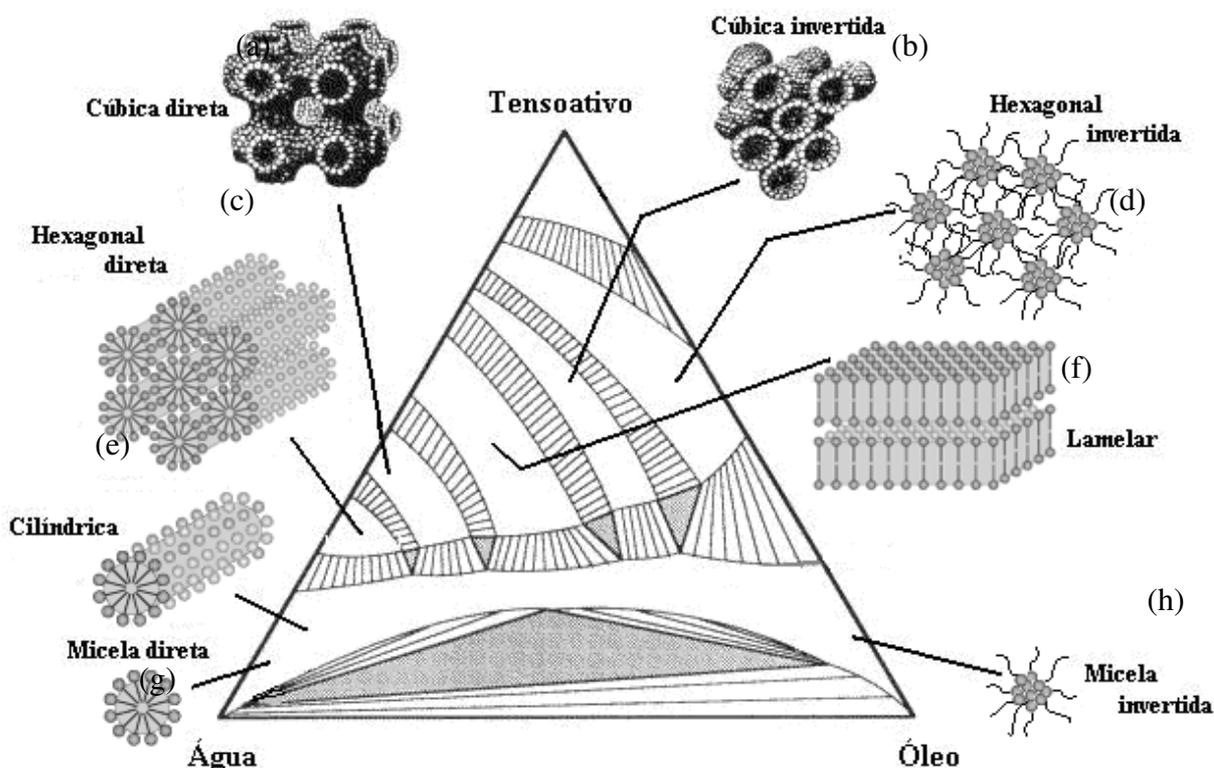


Figura 11 - Estruturas de microemulsão em um diagrama pseudoternário.

2.3.4.4. Sistemas de Winsor

Winsor, em 1950, descreveu sistemas multifásicos contendo microemulsões que em equilíbrio apresentam três configurações, dependendo da composição, temperatura e salinidade. As microemulsões podem permanecer em equilíbrio com uma fase aquosa e/ou oleosa em excesso, formando compostos multifásicos.

Os sistemas bifásicos, chamados Winsor I e Winsor II correspondem, respectivamente, a uma microemulsão óleo em água coexistindo com uma fase oleosa em excesso e uma microemulsão água em óleo em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso. O sistema Winsor III é formado quando o tensoativo concentra-se em uma fase intermediária, a qual coexiste com uma fase aquosa e uma oleosa. Os sistemas Winsor III e Winsor II têm sido empregados como meio de extração por solvente de íons metálicos e substâncias biológicas (WATARAI, 1997).

2.3.4.5. Parâmetros que influenciam nas microemulsões

Os equilíbrios de Winsor certamente são afetados por inúmeros fatores, dos quais podemos citar: tipo de tensoativo, temperatura, salinidade, razão cotensoativo/tensoativo (C/T), natureza do composto apolar, natureza e concentração do cotensoativo.

2.3.4.5.1. Influência do tipo de tensoativo

A formação de sistemas microemulsionados do tipo água em óleo (A/O) é favorecida por tensoativos com características hidrofóbicas, ao passo que para a obtenção de uma microemulsão do tipo óleo em água (O/A) utiliza-se tensoativo mais hidrofílico (DUARTE, 2001).

2.3.4.5.2. Temperatura

O aumento da temperatura favorece o aparecimento da fase óleo no sistema ao mesmo tempo em que diminui a 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 aumentada. Isto faz com que o tensoativo solubilize mais facilmente à água, dissolvendo-a cada vez mais na microemulsão (BARROS NETO,

1996). Este efeito ocorre desta forma com tensoativos iônicos, no caso dos não-iônicos o aumento da temperatura provoca redução da hidrofília com conseqüente dessolubilização da água e solubilização do óleo.

2.3.4.5.3. Salinidade

A região de microemulsão sofre influência da salinidade, pois seu aumento faz com que as forças Coulombianas (eletrostáticas) entre a parte polar da molécula de tensoativo reduzam a afinidade destas pela água, ao mesmo tempo em que a afinidade pelo óleo aumenta (BARROS NETO, 1996). É possível introduzir a salinidade no sistema microemulsionado por meio de solução aquosa. Assim, com o aumento da salinidade do meio ocorre uma diminuição da região WIV e um aumento na região de WII. De acordo com a Figura 12 podemos verificar a influência da salinidade, temperatura (no caso de tensoativo iônicos) e cotensoativo.

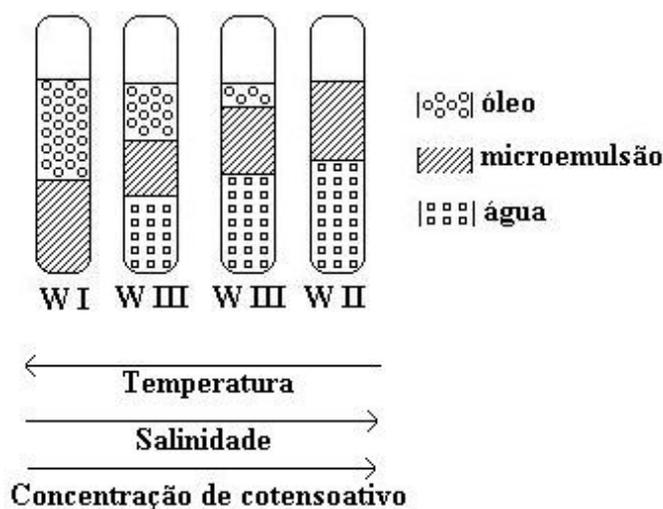


Figura 12 - Sistemas de Winsor em função da temperatura, salinidade e concentração de cotensoativo.

2.3.4.5.4. Influência da razão cotensoativo/tensoativo

O aumento da razão C/T propicia a transição do sistema WI → WIII → WII, e quando tende a infinito, a matéria ativa passa a ser composta quase que totalmente por cotensoativo e os sistema separa em duas fases, uma aquosa e outra orgânica, onde o álcool se divide nas duas fases. Para o outro extremo. Quando a razão C/T tende a zero tem-se que a matéria ativa é composta apenas de tensoativo.

2.3.4.5.5. Natureza do composto apolar

De acordo com BARROS NETO (1996) o aumento da cadeia hidrofóbica promove a diminuição da região de microemulsão, devido às interações entre a molécula do óleo e a cadeia de tensoativo, afetando a curvatura da interface óleo-água.

2.3.4.5.6. Natureza e concentração do cotensoativo

A natureza do cotensoativo afeta de duas maneiras a formação de microemulsão: a primeira no que diz respeito a penetração, o cotensoativo deve possuir uma estrutura mediana, pois seu posicionamento deve ser de forma que o mesmo permaneça ao lado do tensoativo, e o outro fator é o impedimento estérico, o qual se dá pela presença de ramificações, que interferem diretamente na curvatura da membrana da microemulsão.

3 - Estado da Arte

3 - Estado da arte

No século XX, foi verificado um crescente aumento dos veículos automotores, e, conseqüentemente, o aumento da poluição ambiental. Este fato e o avanço no desenvolvimento tecnológico mundial causaram, também, uma preocupação com a futura ameaça da escassez das reservas de petróleo. Justificadas por esses fatos, pesquisas têm sido desenvolvidas em todo mundo para a obtenção de novos combustíveis como uma alternativa frente ao diesel. Misturas de óleo diesel com combustíveis renováveis e adição de aditivos já têm demonstrado resultados satisfatórios.

LIF e HOLMBERG (2006) estudaram a adição de água no óleo diesel. Estes autores verificaram que a emulsão tem somente um efeito limitado na redução do CO₂. É ainda benéfico do ponto de vista ambiental porque traz uma redução nos níveis de emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x). A redução de até 30% em NO_x e a redução de até 60% no material particulado (PM) podem ser conseguidas emulsionando o diesel com até 15% de água. O índice de água afeta a combustão, principalmente, em dois aspectos: primeiro reduz a temperatura de pico no cilindro, tendo por resultado um nível mais baixo de NO_x. O segundo é o fenômeno das microexplosões, que acontecem devido a diferença da volatilidade entre a água e o diesel.

YANFENG *et al.*, (2006) verificaram que a densidade da fumaça emitida por motores ciclo diesel pode ser reduzida em 50% e 60% com a adição de 15% e 20% de metil etilamina (MEA) respectivamente, as emissões de CO e HC diminuem com o aumento da concentração de MEA, o que não ocorre com o NO_x.

KUMAR *et al.* (2006) mostraram que a adição de etanol na emulsão de gordura animal proporciona uma redução na sua viscosidade. Observou-se que essa emulsão causa um retardo na temperatura de pico assim como as microexplosões, mas, proporciona uma melhoria significativa na redução da emissão de fumaça e de NO_x. A emissão de hidrocarbonetos da emulsão em relação a gordura pura diminui em aproximadamente 65%.

CHIU *et al.* (2004) avaliaram o desenvolvimento de metodologias de redução do ponto de fluidez do biodiesel a partir de sua aditivação com copolímeros e observaram que esta metodologia oferece maiores dificuldades em comparação ao petrodiesel. A carência de maior diversidade química (maior homogeneidade) no biodiesel estreita a diferença de temperatura entre o ponto de névoa e o ponto de fluidez e, por outro lado, causa uma

aproximação entre o ponto de névoa e a menor temperatura em que o biodiesel pode ser filtrado eficientemente.

GOLDEMBERG *et al.* (2003) verificaram que alguns ésteres de óleos vegetais apresentam características muito próximas do óleo diesel, composto por longas cadeias de hidrocarbonetos, variando de C10-C22 quando submetidos a um processo de transesterificação.

LEE *et al.* (2002) estudaram o uso de alguns óleos vegetais como combustíveis alternativos. Entretanto, a alta viscosidade destes óleos compromete o desempenho dos motores e impede a sua utilização.

CASTRO DANTAS *et al.* (2001) analisaram a obtenção de um sistema microemulsionado à base de óleo diesel/óleo de soja, mostrando ser possível à adição de água e óleo vegetal no diesel, e obtiveram uma região de microemulsão que proporciona a redução de óleo diesel de até 25%.

COSTA NETO *et al.* (2000) verificaram que a viscosidade (medida da resistência interna ao escoamento de um líquido) constitui outra propriedade intrínseca dos óleos vegetais e é de grande influência no mecanismo do sistema de injeção. Esta propriedade reflete no processo de combustão, cuja eficiência depende da potência máxima desenvolvida pelo motor. Em relação ao diesel convencional, os óleos vegetais apresentam valores de viscosidade bastante elevados, podendo excedê-lo em até 100 vezes, como no caso do óleo de mamona.

AHOUISSOUSSI E WETZSTEIN (1997) analisaram comparativamente o biodiesel, o gás natural comprimido (CNG), o metanol e o diesel para sistemas de ônibus, levando em conta os custos dos combustíveis, a manutenção e a infra-estrutura. O biodiesel mostrou-se competitivo com o CNG e o metanol, mas indicou custos maiores em relação ao diesel. Porém, como o biodiesel não requer infra-estrutura adicional sobre o diesel e apenas mínimas modificações de ajuste do motor, o risco de uma falha tecnológica é potencialmente minimizado. Desta maneira, o biodiesel representa uma das melhores alternativas como combustível renovável para motores a diesel a partir de perspectivas econômicas, energéticas e de proteção ambiental.

GOODRUM E EITEMAN (1996) verificaram as propriedades físicas de triglicerídeos com baixo peso molecular (C4 à C10) para desenvolvimento do biodiesel, sendo que as propriedades escolhidas foram: densidade, viscosidade, capacidade calorífica, tensão superficial e pressão de vapor. Dos dados obtidos, concluí-se que os triglicerídeos

investigados produziram ésteres com propriedades convenientes fazendo com que estes triglicerídeos sejam componentes de alto potencial para substituir o óleo diesel.

NAG *et al.* (1995) estudaram a utilização do óleo de *Putranjiva roxburghii*, uma planta abundante na Índia e cujo óleo e seus derivados não são considerados comestíveis. Neste estudo, o óleo *in natura* obtido desta planta foi misturado ao diesel convencional na proporção de 50 - 75% e apresentou bons resultados, com pequenos depósitos de carbono. Misturas de 80% ou superiores a esta apresentaram ruídos e vibrações.

RYAN, DODGE E CALLAHAN (1984) investigaram a eficiência na combustão de um motor ciclo diesel para diversos óleos vegetais e verificaram que o óleo proveniente de soja ofereceu maior eficiência quando comparado aos oriundos de girassol, algodão e amendoim.

FREEDMAN *et al.* (1984) averiguaram as variáveis que afetam a produção e a pureza dos ésteres obtidos a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais. As variáveis estudadas foram: taxa molar de álcool para o óleo vegetal, tipo de catalisador (ácido ou alcalino), temperatura e grau de refinamento do óleo vegetal. Verificou-se que para obter a máxima formação de éster pelo processo de transesterificação, os óleos devem ser refinados com conteúdo de ácidos graxos livres menores que 0,5%. O álcool empregado na reação deve estar livre de umidade e geralmente uma taxa molar de álcool para óleo de 6:1 fornece a melhor conversão para ésteres. Os catalisadores alcalinos são os mais efetivos, sendo os mais usados: metóxido de sódio (0,5%) ou hidróxido de sódio (1%).

GOERING E FRY (1984) realizaram um teste de durabilidade do motor usando como combustível uma microemulsão de óleo diesel/óleo de soja/álcool, verificando que este tipo de combustível possui um bom desempenho num curto intervalo de tempo, pois em operações mais extensas podem causar a degradação do motor e formação de depósitos excessivos de carbono principalmente nos bicos injetores.

RYAN, DODGE e CALLAHAN (1983) estudaram os efeitos das propriedades dos óleos vegetais durante as etapas da injeção e combustão nos dois diferentes tipos de motores a diesel, injeção direta e injeção indireta. Obtiveram caracterizações diferentes comparadas ao diesel por causa da alta viscosidade do óleo utilizado que faz com que o grau de atomização diminua, resultando num longo tempo de atraso de ignição no motor e baixo número de cetano.

ZIEJEWSKI ET AL. (1984) avaliaram o motor a diesel com injeção direta (DI) quando utilizado como combustível uma microemulsão não iônica de girassol e etanol aquoso. Este combustível apresentou um desempenho adequado apesar de possuir um menor número de cetano e menor conteúdo de energia. Houve redução da fumaça emitida, porém, apareceram depósitos de carbono nas partes internas do motor, fazendo com que este combustível não seja recomendado para longos períodos de uso. Portanto, mais estudos e testes devem ser realizados antes de considerar este tipo de combustível alternativo para os motores a diesel.

CLARK *et al.* (1984) estudaram como combustíveis alternativos para os motores a diesel os ésteres metílicos e etílicos obtidos a partir do óleo de soja. Estes ésteres possuem número de cetano e ponto de fulgor superiores ao diesel, diminuindo os riscos de incêndio no transporte e armazenamento. Fazendo uma comparação com o diesel, o desempenho obtido pelos ésteres foi semelhante, embora houvesse uma pequena perda de potência e um pequeno aumento no consumo de combustível, pois os ésteres possuem valores caloríficos menores. As emissões mostraram-se praticamente similares, com exceção dos óxidos nitrosos (NO_x) que sofreram um aumento e os depósitos de carbono que foram semelhantes em relação à quantidade, apesar da diferença na cor e na textura, acarretando problemas no motor.

Neste trabalho foi estudado o amplo campo de aplicações da caracterização físico-química de misturas com várias proporções de biodiesel microemulsionado. Esta caracterização e seus resultados são extremamente importantes, visando prever o desempenho em processos ou em equipamentos para os quais os biocombustíveis são destinados, indicando as proporções para o melhor desempenho.

4 - Metodología

4 - Metodologia Experimental

4.1. Introdução

Neste capítulo estão descritos os materiais e os métodos utilizados na realização deste trabalho.

4.2. Equipamentos e reagentes

4.2.1. Reagentes

Estão descritos na Tabela 03 os reagentes utilizados na obtenção dos diagramas de fases desenvolvidos visando a obtenção de microemulsão.

Tabela 03 - Reagentes utilizados na obtenção dos diagramas de microemulsão.

Reagente	Origem
* Éster Metílico de Óleo de Soja	PETROBRAS
* Éster Metílico de Óleo de Mamona	PETROBRAS
* Tensoativos comerciais – RENEX 18 →150	COMERCIAL
* Tensoativos comerciais – UNITOL L 60 → 100	COMERCIAL

4.2.2. Equipamentos

Na Tabela 04 estão descritos os equipamentos utilizados na obtenção dos sistemas microemulsionados, na determinação da estabilidade da microemulsão com o aumento da temperatura, na caracterização físico-química (densidade e viscosidade) e na determinação dos pontos de fulgor, da corrosividade ao cobre e no teste preliminar do motor a diesel.

Tabela 04 – Equipamentos utilizados na obtenção dos diagramas de microemulsão.

Equipamento	Ensaio	Marca	Modelo
Agitador de Tubos	Obtenção das Microemulsão	Phoenix	AP56
Balança Analítica Digital (precisão 0,0001 gramas)		Gehaka	AG200
Centrífuga		Quimis	Q222T28
Banho Termostático	Estabilidade Térmica	Tecnal	TE-184
Turbidímetro		Mettler Toledo	DL-50
Reômetro	Viscosidade	Brookfield	R/S2000
Spindle		Brookfield	CC-48
Ponto de Fulgor	Ponto de Fulgor	Petrotest	PM4
Termômetro		Inconterm	12C
Banho capaz de manter a temperatura constante $100 \pm 1^\circ\text{C}$.	Corrosividade ao cobre	Koeller	-
Bomba de Teste de aço inoxidável		Koeller	-

4.3. Seleção dos tensoativos

Os tensoativos foram selecionados através da sua solubilidade nas fases polar ou apolar.

4.4. Obtenção das microemulsões

O método para construção dos diagramas de microemulsão baseia-se na titulação volumétrica com pesagem analítica de suas proporções, a fim de se obter as proporções mássicas respectivas (Ramos, 1986).

Os diagramas ternários foram construídos partindo-se de várias proporções no binário (C/T - fase oleosa) e titulando-as com a fase aquosa (Figura 13). As transições WIV+Sólido \rightarrow WIV \rightarrow WII \rightarrow WIII \rightarrow WI apresentam características próprias segundo a classificação de Winsor. As quais foram observadas visualmente, após a agitação e a centrifugação das soluções cujas composições são determinadas.

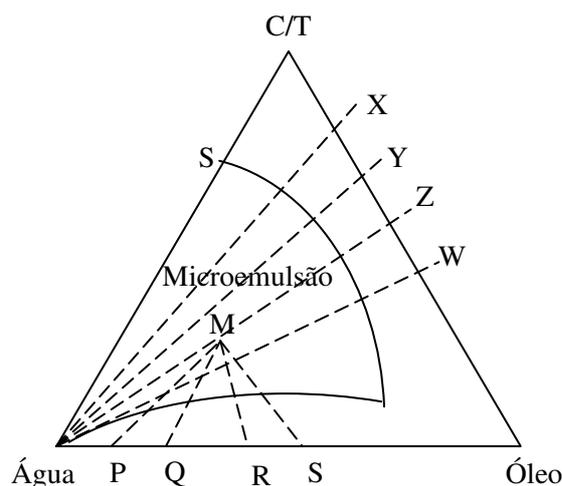


Figura 13 - Representação gráfica dos pontos utilizados para a construção dos diagramas.

4.5. Seleção dos pontos para o estudo de temperatura e caracterização físico-química

As composições ternárias escolhidas para a realização do estudo de temperatura e as análises físico-químicas foram dimensionadas através de um triângulo na região de Winsor IV (região de interesse do estudo), o qual dispõe de nove pontos de forma a abranger toda a região de interesse.

As composições utilizadas para os nove pontos dos sistemas selecionados para a realização deste estudo variaram de acordo com a região de interesse (WIV) obtida para cada sistema.

4.6. Influência da temperatura na estabilidade da microemulsão

O estudo da influência da temperatura foi realizado através da análise do fluido no turbidímetro, no qual, colocava-se a mistura na célula do DL-50, e através de aquecimento obtinham-se as milivoltagens correspondentes à temperatura do fluido. A estabilidade das microemulsões foi estudada entre 4,5 e 85°C.

4.7. Densidade

A densidade das microemulsões foi determinada por picnometria, seguindo o procedimento a seguir:

1. Pesar o picnômetro vazio
2. Encher o picnômetro com água
3. Pesar o picnômetro cheio de água
4. Encher o picnômetro com microemulsão
5. A densidade é obtida pelos cálculos utilizando a equação.

$$d = m/V \quad (01)$$

Onde:

d – densidade do fluido

m – massa do fluido

V – volume do fluido

Com a densidade da água (obtida no site do NIST – National Institute of Science and Technology, com a temperatura do laboratório) encontra-se o volume do picnômetro. Com o volume do picnômetro determinado e a massa da microemulsão, obtida através da diferença de peso do picnômetro vazio e o peso do picnômetro cheio de microemulsão, obteve-se a densidade do fluido em estudo.

4.8. Viscosidade

A viscosidade foi determinada em um reômetro Brookfield R/S 2000, utilizando o spindle (CC-48) variando a rotação de 0 a 800 rpm. A temperatura foi mantida constante em 40°C, temperatura especificada na norma ASTM D56, controlada através de um banho termostático. As análises foram realizadas utilizando 70 mL de microemulsão.

4.9. Ponto de fulgor

O ponto de fulgor é a menor temperatura corrigida para a pressão barométrica de 14,69 psi (759,81 mm Hg), na qual a aplicação de uma fonte de ignição faz com que os vapores da amostra se inflamem sob condições específicas de ensaio.

Para a realização do ensaio deve-se seguir o procedimento descrito pela ASTM D93. Os ensaios de ponto de fulgor deverão ser realizados em um local livre de correntes

de ar. Quando os ensaios são realizados em capelas ou em qualquer local em que ocorram correntes de ar os mesmos podem não apresentar resultados confiáveis.

1. Colocar na cuba de teste até o nível indicado uma alíquota da amostra a ser analisada; caso uma quantidade excessiva de amostra tenha sido adicionada à cuba, remova o excesso utilizando uma seringa ou uma pipeta.

2. Colocar a tampa na cuba e ajustar o conjunto no aparelho. Certificar-se de que o dispositivo de posicionamento ou de travamento esteja adequadamente engatado (girar no sentido horário). Inserir o dispositivo de medição de temperatura em seu suporte.

3. A taxa de aquecimento deverá estar situada entre 5 °C/min e 6°C/min e a velocidade de rotação da mistura deverá estar entre 90 rpm e 120 rpm.

4. Aplicar o dispositivo de ignição quando a temperatura da amostra atingir $23\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$ abaixo do ponto de fulgor esperado e repetir a aplicação a cada intervalo de 1 °C. Até chegar a temperatura em que os vapores do fluido se inflamem.

4.10. Corrosividade ao cobre

O ensaio de corrosividade ao cobre foi realizado de acordo com a ASTM D130 e a ABNT NBR 14359, seguindo o procedimento descrito nos itens 4.10.1., 4.10.2. e 4.10.3.

4.10.1. Preparo do equipamento para o ensaio.

1. Remover a lâmina de cobre do tubo contendo iso-octano, onde é mantida quando não está sendo utilizada no ensaio, com o auxílio de uma pinça em inox.

2. Prender a lâmina no suporte para polimento, para manter a lâmina de cobre firme, sem danificar as bordas no ato do polimento.

3. Remover todas as manchas das seis faces da lâmina com um chumaço de algodão e pó abrasivo de carbureto de silício 150 mesh.

Nota 1 – Tratando-se de lâmina de cobre nova, proceder à preparação da superfície como a seguir: remover todas as manchas das faces da lâmina com lixa de Carbureto de Silício com as granulometrias necessárias, para obter os resultados desejados. Terminar com lixa de carbureto de silício de 65 μm (lixa 240), de pano ou papel, removendo todas as marcas que foram feitas por outras lixas utilizadas anteriormente.

4. Remover os resíduos do pó abrasivo com algodão limpo.
5. Imergir a lâmina no solvente de lavagem (iso-octano).
6. Proceder ao polimento final

Nota 2 – Este polimento deverá ser efetuado imediatamente antes do ensaio.

6.1. Remover a lâmina de cobre do tubo contendo iso-octano, onde é mantida, com o auxílio de uma pinça de inox.

6.2. Prender a lâmina no suporte e em seguida efetuar o polimento da mesma, usando o pó de carbureto de silício 105 μm (150 mesh), primeiro nas extremidades e depois nos lados, esfregando na direção do eixo principal e mantendo o mesmo esforço até a extremidade da lâmina, ultrapassando-a antes de inverter o sentido.

6.3. Limpar todo o pó metálico da lâmina, esfregando vigorosamente com pedaços de algodão limpos, até que um deles permaneça limpo depois de usado.

Nota 3 – Não tocar de modo algum na lâmina com os dedos, mas durante todo o procedimento de polimento final manuseá-la somente com a pinça de inox.

Nota 4 – É importante polir toda a superfície da lâmina de maneira uniforme para se obter uma lâmina uniformemente lisa. Se as bordas estiverem desgastadas (superfícies elípticas), elas tendem a apresentar maior corrosão do que a parte central – deverão ser descartadas.

4.10.2. Teste de corrosividade.

1. Colocar cerca de 30 mL da amostra, completamente límpida e livre de água em suspensão ou emulsionada, no tubo de ensaio e em seguida a lâmina de cobre no prazo máximo de um minuto após a conclusão do polimento.

2. Colocar o tubo de ensaio, com uma rolha que tenha saída para vapores, dentro da bomba, fechá-la e colocá-la em um banho a $100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, protegendo, assim, o conteúdo do tubo de ensaio da ação de luz forte durante todo o ensaio e aguardar $2\text{h} \pm 5\text{ min}$.

4.10.3. Avaliação da lâmina e interpretação do resultado

1. Verter o conteúdo do tubo de ensaio em um becker, deixando a lâmina deslizar suavemente para evitar a quebra do becker. Retirar imediatamente a lâmina do becker, utilizando uma pinça de aço inoxidável, e fazer a imersão no solvente de lavagem.

2. Retirar a lâmina do solvente imediatamente, secar com papel de filtro quantitativo (por absorção, sem esfregar) e inspecionar quanto à evidências de manchas ou corrosão, comparando a lâmina de ensaio com os padrões de corrosão em lâminas de cobre. Segurar a lâmina de ensaio e o padrão, de maneira que se observe à luz refletida sob um ângulo de aproximadamente 45°.

3. Comparar a aparência da lâmina de ensaio com uma das lâminas do conjunto padrão ASTM (Figura 14). Determinar aquela cuja aparência mais se aproxime da lâmina de ensaio.

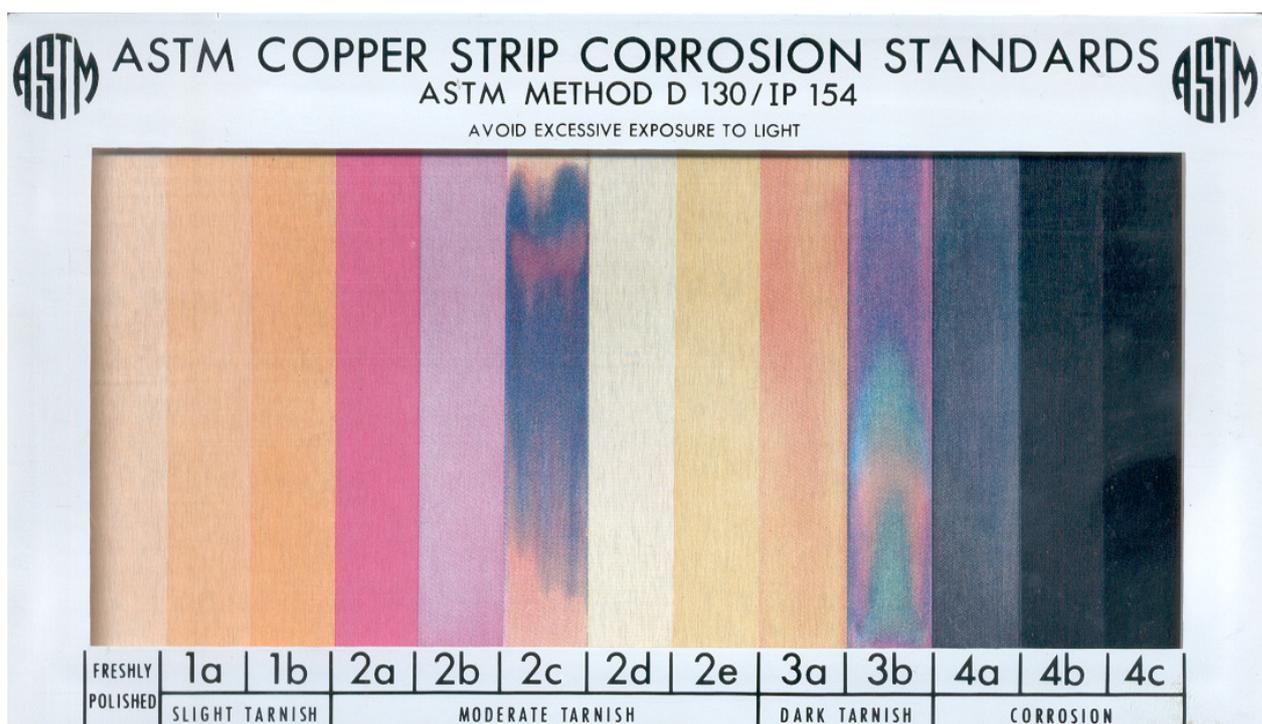


Figura 14 - Padrão ASTM para comparação dos resultados de corrosão ao cobre. (Fonte ASTM D130).

Nota 5 – Quando uma lâmina se encontrar em estado intermediário entre duas lâminas-padrão adjacentes, classificar a lâmina de acordo com a de maior grau de corrosividade. Se a lâmina apresentar coloração alaranjada mais escura que a do padrão 1b,

considerar a lâmina observada pertencente ainda à classificação 1; entretanto, se houver qualquer evidência de coloração avermelhada, considerá-la classificada como 2.

Nota 6 – Uma lâmina de coloração vermelha pouco acentuada, classificada como 2, pode ser confundida com a 3 se a cor do latão estiver completamente mascarada pela tonalidade magenta. Para distingui-las, fazer a imersão da lâmina em solvente de lavagem. No primeiro caso, aparecerá a coloração alaranjada escura, enquanto que no último caso não haverá modificação.

Nota 7 – Para distinguir lâminas multicoloridas na classificação 2 e 3, colocar a lâmina em um tubo de ensaio (20 mm por 150 mm) e levá-lo à temperatura de 315 °C a 370 °C, no intervalo de tempo de 4 min a 6 min, sobre uma chapa quente. Ajustar a temperatura, observando um termômetro de destilação de faixa alta inserido em um segundo tubo. Se a lâmina pertencer à classificação 2, ela ficará prateada e depois dourada. Se for classificação como 3, ela ficará com aparência preta transparente, etc., como descrito na classificação 4.

4.11. Modelagem

Foi realizada uma modelagem no programa Statistic 6.0 para a predição da viscosidade. Esta propriedade foi a que obteve maior alteração em seu comportamento com a aditivção do Éster, ou seja, com a mudança das concentrações de tensoativo e água no sistema.

4.12. Teste de potência

Os ensaios foram feitos em um motor de ciclo diesel, utilizando como combustível: diesel comercial, uma mistura de diesel e biodiesel e uma microemulsão contendo diesel e biodiesel como fase óleo, com o objetivo de obter parâmetros para os cálculos do consumo e da potência do motor.

- Consumo de combustível [C]

$$C = \frac{(v \cdot d / t)}{P} \quad (02)$$

Onde:

C → consumo de combustível [Kg/Kw];

v → volume de combustível [cm³];

d → densidade média do combustível;

t → tempo de consumo do combustível [s];

P → potência [Kw].

Foram feitos oito pontos, onde foi fixada a carga na balança (com diminuição de massa, em cada ponto), o volume de combustível (10 cm³), e a rotação (3500 rpm). Em seguida, a válvula de injeção era aberta e iniciava-se o consumo do combustível. Quando eram consumidos os 10 cm³ do combustível registravam-se os seguintes dados: tempo para consumo do volume de combustível e a potência.

5 - Resultados e Discussões

5. Resultados e discussão

5.1. Introdução

O presente capítulo abrange a apresentação e a discussão dos resultados obtidos experimentalmente relativos à obtenção de um biocombustível microemulsionado.

Na primeira etapa deste trabalho foram obtidos os diagramas de fases com o objetivo de determinar regiões de microemulsão água em óleo (A/O). Uma vez selecionados os melhores sistemas, foi estudada a influência da temperatura na região de microemulsão para verificar a estabilidade do biocombustível e realizada uma análise físico-química dos sistemas através da densidade e da viscosidade. Foram determinados também o ponto de fulgor e a corrosividade ao cobre do fluido estudado. Foi utilizada uma metodologia de um planejamento estatístico para a realização destas análises.

5.2. Seleção dos constituintes do sistema microemulsionado

Os tensoativos a serem estudados foram selecionados de acordo com a miscibilidade na fase apolar. Os tensoativos iônicos não foram utilizados neste estudo, pois possuem na sua estrutura íons positivos ou negativos que aliados à fórmula estrutural do éster proporcionam a formação de depósitos na câmara de combustão. Os tensoativos não iônicos, por não possuírem íons na sua estrutura, tiveram uma excelente solubilidade na fase apolar e são de fácil aquisição devido a sua aplicação na área industrial, foram portanto, selecionados para este estudo.

As fases polares utilizadas foram os ésteres de óleo de soja e de óleo de mamona, devido possuírem características diferentes, tais como: menor estabilidade térmica e maior viscosidade, respectivamente, possibilitando o estudo da influência da aditivação em diferentes parâmetros, como por exemplo, as diferentes estruturas molecular do éster.

5.3. Diagramas de fases

Os diagramas de fases contendo sistemas microemulsionados, alvo deste estudo, devem apresentar área máxima na região de microemulsão A/O, pois corresponde à região rica em éster.

5.3.1. Influência do grau de extoxilação dos tensoativos RENEX_n na região de microemulsão com éster de soja.

A fim de estudar a influência que o grau de extoxilação dos tensoativos RENEX_n proporciona na região de microemulsão com éster de soja, foram obtidos os diagramas de microemulsão mostrados na Figura 15. Nos diagramas, as regiões intituladas “WIV” representam a região de microemulsão e a região com duas ou mais fases, intitulada “emulsão”.

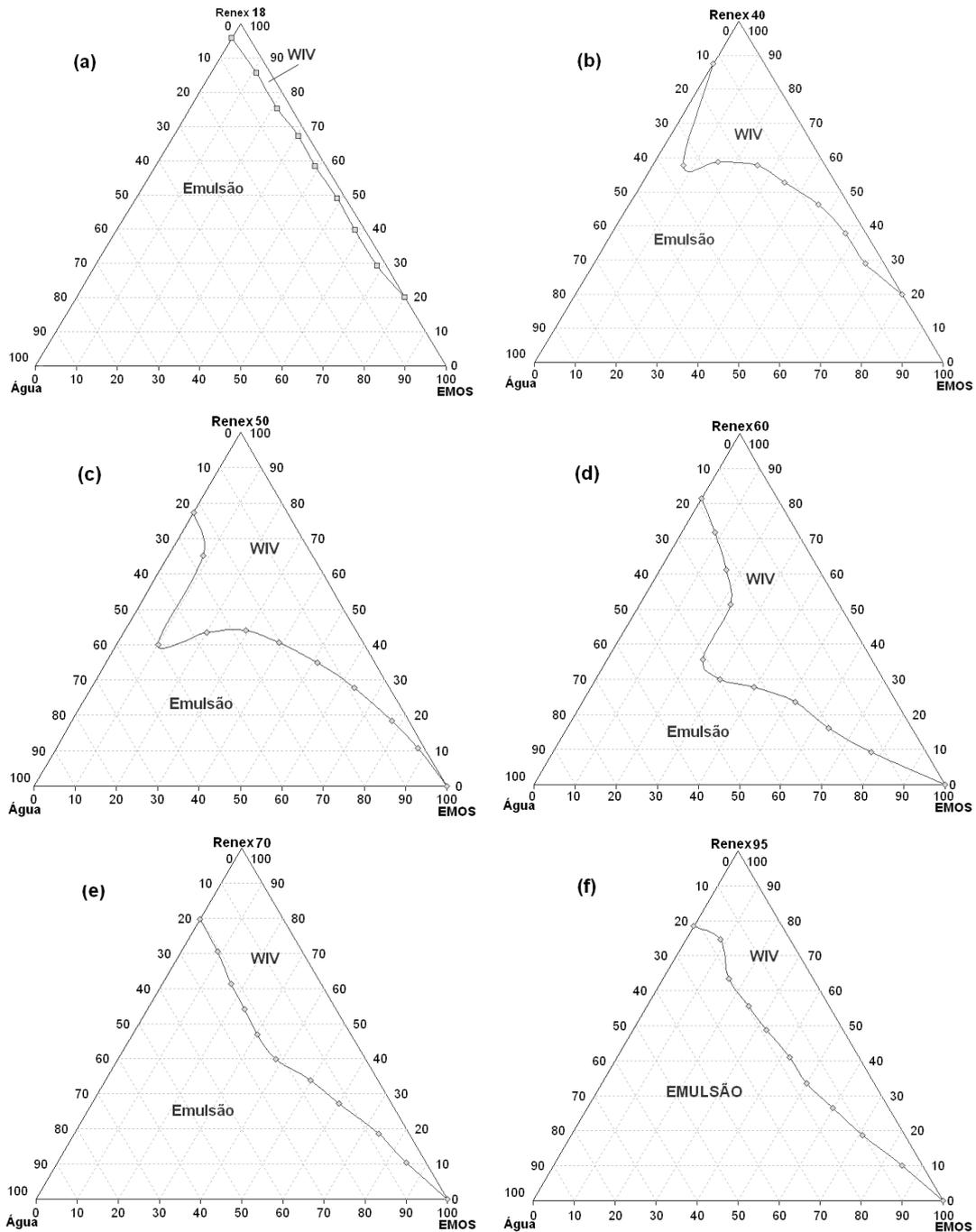


Figura 15 - Diagramas de fases ternários, para os sistemas: EMOS e Água (a) RENEX 18, (b) RENEX 40, (c) RENEX 50, (d) RENEX 60, (e) RENEX 70 e (f) RENEX 95, a 26°C.

Analisando a Figura 15, pode-se verificar claramente a influência do grau de etoxilação nas regiões de microemulsão. Observa-se um aumento na região de WIV associado ao crescimento do grau de etoxilação do tensoativo na faixa de 18 a 60. O tensoativo RENEX 18 possui uma grande solubilidade na fase apolar e baixa solubilidade na fase polar, o que proporciona uma baixa solubilização de água na região de microemulsão A/O. Com aumento do grau de etoxilação na faixa de 18 a 60 a capacidade de solubilização da água pelos sistemas vai aumentando, induzindo à um aumento na região de microemulsão.

Analisando ainda a Figura 15 observa-se uma diminuição na região de microemulsão rica em éster, associada também ao aumento do grau de etoxilação na faixa de 60 a 95, isto ocorre devido ao aumento no grau de etoxilação do tensoativo diminuir a afinidade do mesmo pelo éster, isto é, a tendência de formar microemulsão A/O se torna menos favorável.

5.3.2. Avaliação da mistura RENEX 60/AMIDA 60 na região de microemulsão

Com o intuito de aumentar a região de microemulsão rica em éster, através de maior solubilização de água pelos sistemas microemulsionados, foi adicionado o tensoativo AMIDA 60 na formulação deste novo sistema, pois é um tensoativo que promove grande solubilização de óleo em água. Estudou-se, também, a sua mistura com o RENEX 60 na proporção de 1:1, devido este ter sido o tensoativo de melhor região de microemulsão A/O da família do RENEX_n. O que pode ser visto na Figura 15.

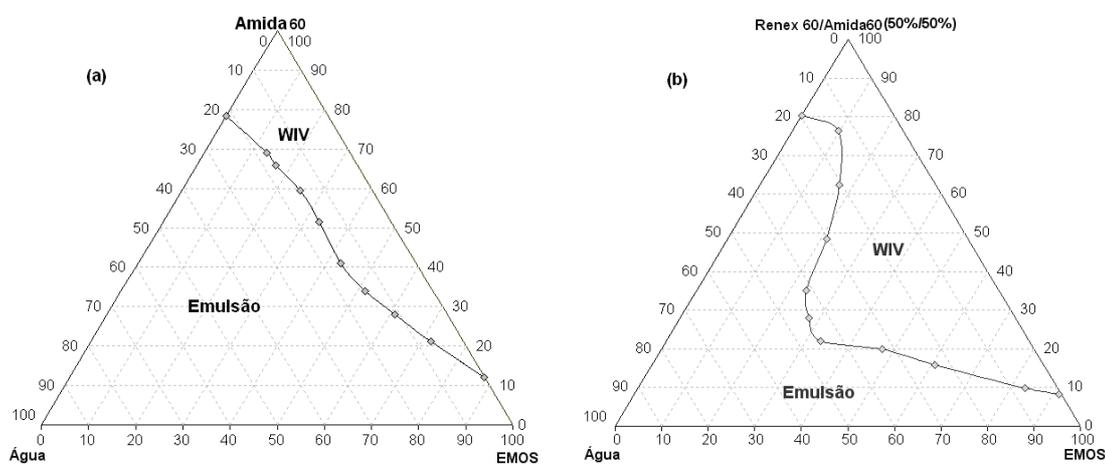


Figura 16 - Diagramas de fases ternários, para os sistemas: EMOS, água e (a)AMIDA 60 e (b) AMIDA 60/RENEX 60 (1:1), 26°C.

Analisando a Figura 16 observou-se que a região de microemulsão do sistema com AMIDA 60 proporcionou um pequeno aumento na região de interesse, porém, com a mistura dos tensoativos houve uma melhora na região de microemulsão A/O em relação ao sistema com RENEX 60, isto devido a maior afinidade da AMIDA 60 com a fase apolar. Esta maior afinidade pela fase apolar proporcionou também uma maior solubilização de água, aumentando a região de microemulsão.

5.3.3. Influência do grau de etoxilação dos tensoativos UNITOL L_n na região de microemulsão com éster de soja.

A fim de estudar a influência que o grau de etoxilação dos tensoativos UNITOL L_n proporciona na região de microemulsão com éster de soja, foram obtidos os diagramas de microemulsão mostrados na Figura 17. Estes tensoativos por não apresentarem o grupo fenol na sua cadeia, estão sendo mais recomendados pra uso industrial.

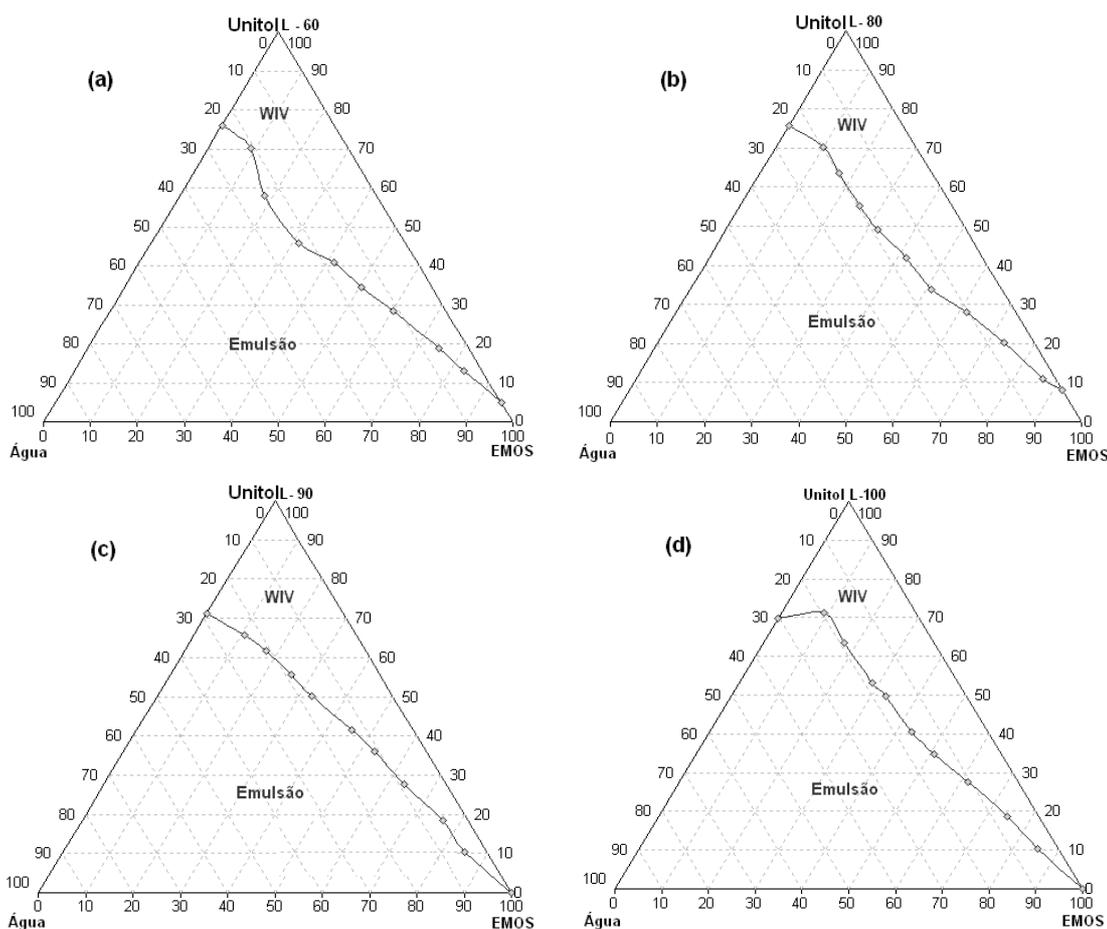


Figura 17 - Diagramas de fases ternários, para os sistemas: EMOS, água e (a) UNITOL L-60, (b) UNITOL L-80, (c) UNITOL L-90, (d) UNITOL L-100, 26°C.

Analisando a Figura 17 pode-se observar um pequeno aumento na região microemulsão A/O, rica em óleo (objeto deste trabalho), associada ao crescimento no grau de etoxilação na faixa de 60 a 100. Este comportamento pode ser justificado devido ao aumento no BHL destes tensoativos, associado ao aumento do grau de etoxilação. Com o aumento do BHL aumenta a capacidade do tensoativo solubilizar água, proporcionando um aumento na região de microemulsão.

5.3.4. Influência do grau de etoxilação dos tensoativos RENEX_n na região de microemulsão com éster de mamona.

A fim de estudar a influência que o grau de etoxilação dos tensoativos RENEX_n proporciona na região de microemulsão com éster de mamona, foram obtidos os diagramas de microemulsão mostrados na Figura 18.

Analisando a Figura 18 pode-se observar o aumento da região de microemulsão A/O, devido a maior solubilização de água pelos tensoativos, que aumenta com o seu grau de etoxilação. Este aumento acontece na faixa de 40 a 120, entretanto, com o aumento para o grau de etoxilação para 150 a região de microemulsão na faixa de interesse diminui devido a menor afinidade do tensoativo pela fase apolar. Isto diminui a tendência a formar microemulsão A/O.

5.4. Sistemas selecionados

Os sistemas selecionados para a realização do estudo de estabilidade à temperatura e caracterização físico-química estão apresentados na Tabela 05 e na Figura 19. Os sistemas foram escolhidos com base na obtenção da maior região de WIV na região de interesse, que é a região rica em óleo. Nestes diagramas foram delimitadas matrizes, Figura 19, a fim de obter curvas de tendências dos parâmetros estudados.

Tabela 05 - Componentes dos Sistemas I, II, III e IV, utilizados no estudo da influência da temperatura nos sistemas microemulsionados.

SISTEMAS	TENSOATIVO	BHL	FASE OLEOSA	FASE AQUOSA
I	RENEX 60	10,9	EMOS	ÁGUA
II	RENEX 60/AMIDA 60	10,45	EMOS	ÁGUA
III	RENEX 70	11,7	EMOM	ÁGUA
IV	RENEX 95	13	EMOM	ÁGUA

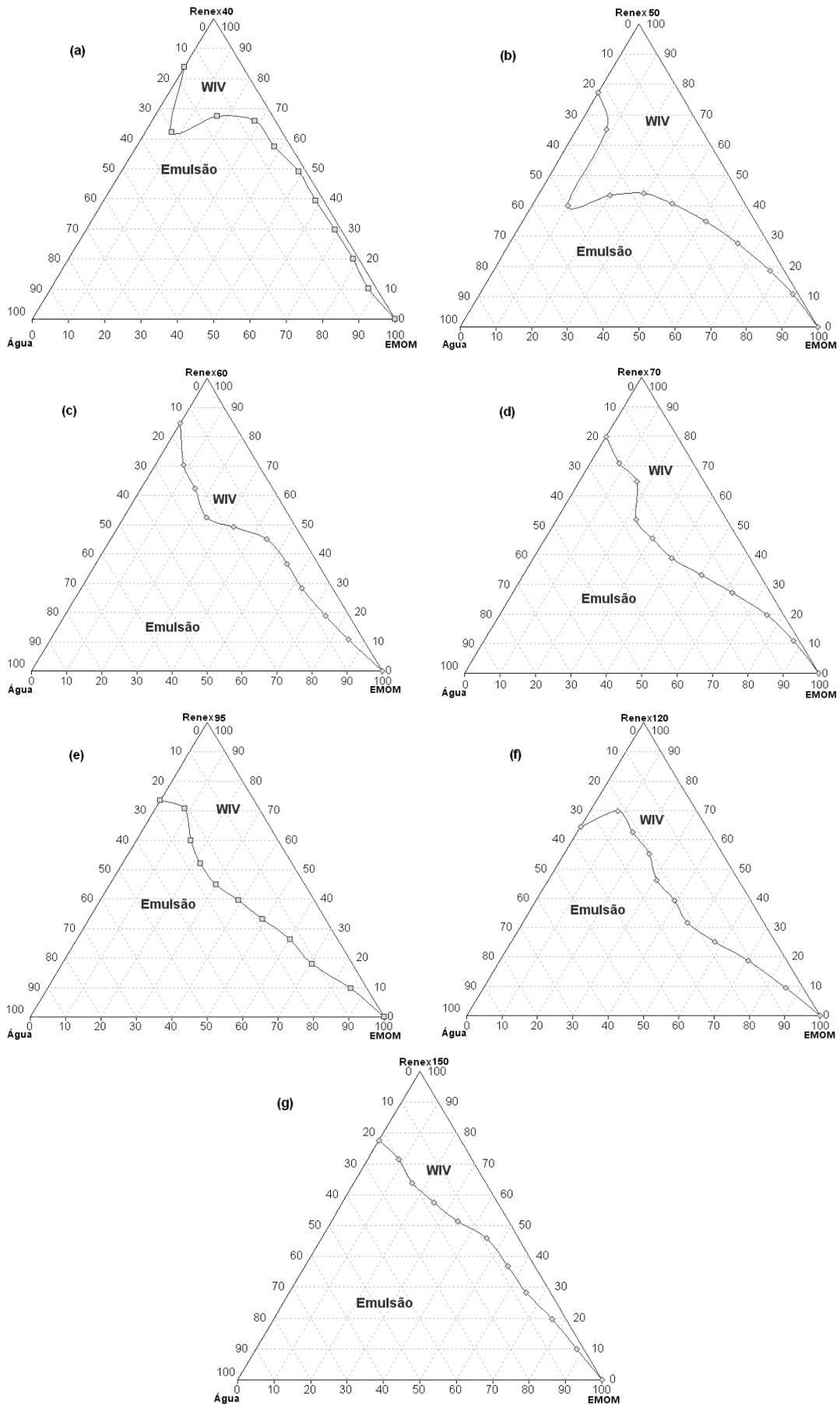
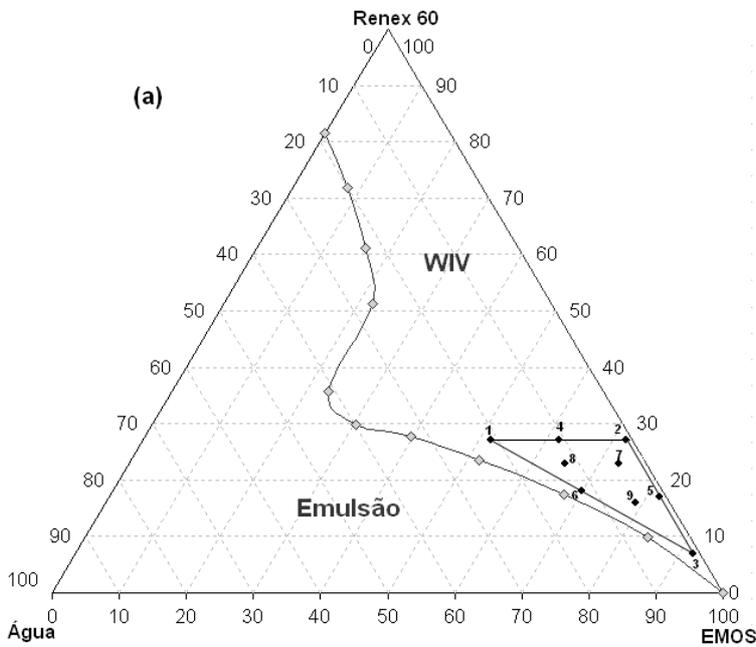
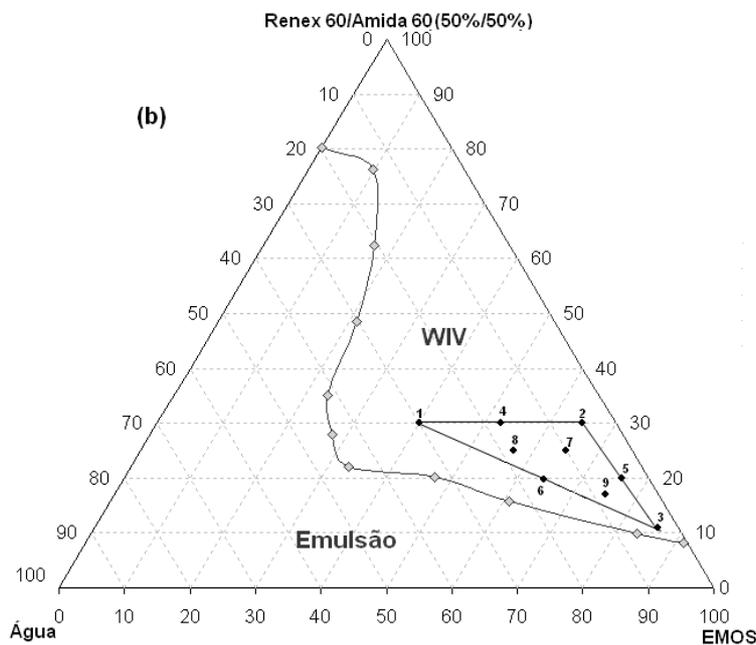


Figura 18 - Diagramas de fases ternários, para os sistemas: EMOM, água e (a) RENEX 40, (b) RENEX 50, (c) RENEX 60, (d) RENEX 70, (e) RENEX 95, (f) RENEX 120 e (g) RENEX 150, 26°C.

Nas Figuras 19 a e b estão mostrados os sistemas I, II, III e IV, assim como, o posicionamento dos pontos experimentais selecionados para cada sistema. Esse posicionamento foi realizado de acordo com o melhor aproveitamento da região de interesse, ou seja, a região de maior percentagem de óleo.

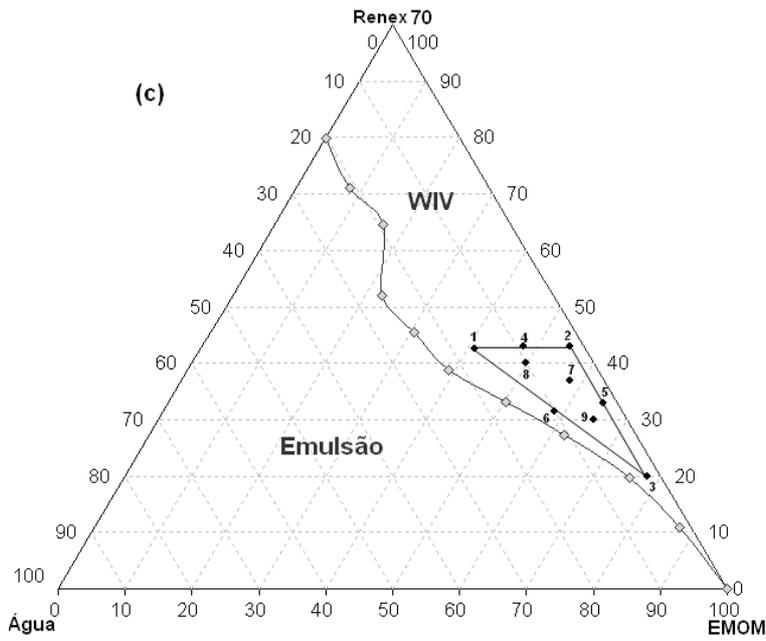


Ponto	Tensoativo (%)	EMOS (%)	Água (%)
1	27	52	21
2	27	72	1
3	7	92	1
4	27	62	11
5	17	82	1
6	18	70	9
7	23	73	4
8	23	65	12
9	16	79	5

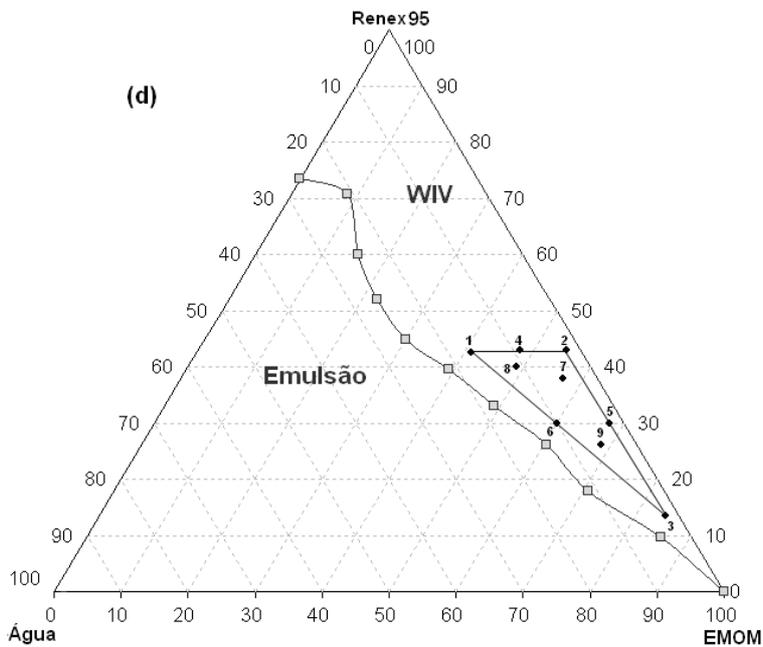


Ponto	Tensoativo (%)	EMOS (%)	Água (%)
1	30	40	30
2	30	65	5
3	11	86	3
4	30	52,5	17,5
5	20	76	4
6	20	63,5	16,5
7	25	65	10
8	25	57	18
9	17	75	8

Figura 19a - Representação dos pontos utilizados no planejamento para os sistemas I (a), II (b) e composição ternária dos nove pontos para cada sistema.



Ponto	Tensoativo (%)	EMOM (%)	Água (%)
1	43	41	16
2	43	55	2
3	20	78	2
4	43	48	9
5	33	65	2
6	30	60	10
7	37	58	5
8	40	50	10
9	30	64	6



Ponto	Tensoativo (%)	EMOM (%)	Água (%)
1	43	41	16
2	43	55	2
3	13,5	84,5	2
4	43	48	9
5	30	68	2
6	30	60	10
7	38	57	5
8	40	49	11
9	27	68	5

Figura 19b - Representação dos pontos utilizados no planejamento para os sistemas III (c), IV (d) e composição ternária dos nove pontos para cada sistema.

Analisando as Figuras 19 a e b pode-se observar os triângulos que correspondem as matrizes de experiências, com suas respectivas indicações de composições.

5.5. Estudo da influência da temperatura na estabilidade da microemulsão.

Nas Tabelas 06, 07, 08 e 09 estão descritas as faixas de temperatura em que as microemulsões foram estáveis, isto é, apresentam forma microemulsionada.

Tabela 06 – Faixa de Temperaturas de Estabilidade para os Sistemas I.

Sistema	Ponto	Xt	Xo	Xa	Tmin(°C)	Tmáx(°C)
I	1	27	52	21	< 4,5	30
	2	27	72	1	25	40
	3	7	92	1	20	40
	4	27	62	11	20	55
	5	17	82	1	< 4,5	30
	6	18	70	9	20	45
	7	23	73	4	< 4,5	55
	8	23	65	12	25	45
	9	16	79	5	30	45

Analisando a Tabela 06 observa-se que a temperatura mínima de estabilidade do sistema aumenta com o aumento da quantidade de água e fase orgânica na mistura, isto porque em temperaturas menores a afinidade por água dos tensoativos não iônicos aumenta e diminui em relação ao óleo. Logo se evidencia a formação de microemulsões O/A, isto é, uma menor solubilização de óleo e maior de água.

No caso da temperatura máxima tem-se o inverso em maiores temperaturas existe uma maior afinidade por óleo e menor afinidade por água, logo os pontos de maior temperatura máxima são os pontos 4 e 7 pois os mesmos possuem óleo e tensoativo suficientes para estabilizar o sistema e formar microemulsões A/O. Quando se tem o aumento do teor de óleo em relação ao tensoativo, a temperatura máxima também diminui pois a solubilização do tensoativo no óleo é favorecida e a capacidade de estabilizar a água na microemulsão diminui.

Analisando a Tabela 07 observa-se que comparando o Sistema II com o Sistema I tem-se um considerável aumento da temperatura máxima, isto se deve à contribuição

hidrofílica fornecida ao sistema através da presença da amida 60, fato já observado na Figura 16.

Tabela 07 – Faixa de Temperaturas de Estabilidade para os Sistemas II.

Sistema	Ponto	Xt	Xo	Xa	Tmin(°C)	Tmáx(°C)
II	1	30	40	30	30	80
	2	30	65	5	< 4,5	70
	3	11	86	3	20	80
	4	30	52,5	17,5	< 4,5	60
	5	20	76	4	25	65
	6	20	63,5	16,5	15	> 85
	7	25	65	10	25	65
	8	25	57	18	20	65
	9	17	75	8	< 4,5	70

A temperatura máxima de estabilidade aumenta com a adição da amida, pois proporciona uma maior afinidade por óleo e menor afinidade por água, logo o ponto 6 possui a maior temperatura devido seu maior teor de óleo. Porém o ponto 9 apesar de possuir um alto percentual de óleo não possui tensoativo suficiente para estabilizar a água na microemulsão.

Tabela 08 – Faixa de Temperaturas de Estabilidade para os Sistemas III.

Sistema	Ponto	Xt	Xo	Xa	Tmin(°C)	Tmáx(°C)
III	1	43	41	16	< 4,5	> 85
	2	43	55	2	< 4,5	40
	3	20	78	2	< 4,5	> 85
	4	43	48	9	< 4,5	55
	5	33	65	2	< 4,5	50
	6	30	60	10	< 4,5	50
	7	37	58	5	< 4,5	50
	8	40	50	10	< 4,5	40
	9	30	64	6	< 4,5	40

O aumento da etoxilação do tensoativo proporciona uma menor temperatura de estabilização, devido a afinidade por água aumentar com o aumento da etoxilação. A temperatura máxima sofre uma diminuição devido o aumento da hidrofilia dos tensoativos, ou seja menor afinidade por óleo, porém ainda assim ocorre um aumento na temperatura máxima comparando com o sistema I, devido ao aumento de etoxilação dos tensoativos dos Sistemas III e IV.

Tabela 09 – Faixa de Temperaturas de Estabilidade para os Sistemas IV.

Sistema	Ponto	Xt	Xo	Xa	Tmin(°C)	Tmáx(°C)
IV	1	43	41	16	25	65
	2	43	55	2	< 4,5	> 85
	3	13,5	84,5	2	< 4,5	> 85
	4	43	48	9	< 4,5	60
	5	30	68	2	< 4,5	> 85
	6	30	60	10	< 4,5	50
	7	38	57	5	< 4,5	50
	8	40	49	11	< 4,5	60
	9	27	68	5	< 4,5	50

Quanto a temperatura mínima também observou-se o aumento da hidrofilia dos tensoativos RENEX 70 e RENEX 95 em relação ao RENEX 60 que proporcionou uma estabilização do sistema a baixas temperaturas.

5.6. Caracterização físico-química

Na Tabela 10 estão descritas as propriedades físico-químicas do diesel, éster de soja e mamona e dos tensoativos utilizados neste estudo.

Nas Tabelas 11, 12, 13 e 14 estão descritos os resultados da caracterização físico-química para os quatro sistemas em estudo.

O estudo das propriedades físico-químicas dos sistemas selecionados mostra que as propriedades da fase contínua (orgânica) são consideravelmente afetadas pela presença do tensoativo, principalmente o ponto de fulgor que teve uma variação de até 10% entre as composições estudadas.

Tabela 10 - Densidade, viscosidade e ponto de fulgor para o éster de soja e de mamona e para os tensoativos RENEX 60 e 95 e AMIDA 60.

Propriedade Físico-Química →	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (cP)	Fulgor (°C)
Reagentes↓			
Diesel	0,7865*	3,8567*	67*
Éster de Soja	0,8844*	4,08*	120*
Éster de Mamona	0,9144*	17,02*	95*
RENEX 60	1,04*	11,34*	>149**
RENEX 95	1,0197*	15,87*	>200**
AMIDA 60	0,9982*	1000*	162**

* Valores obtidos experimentalmente. ** Valores obtidos através da ficha técnica dos tensoativos.

Este fato pode ter ocorrido devido à solubilização do tensoativo na fase orgânica o que promove a variação de pressão de vapor do éster a qual é função da composição. A água não influencia neste comportamento porque a mesma está dispersa, isto mesmo em pontos onde sua fração na composição global é grande, este fato é observado nos quatro sistemas.

No estudo da densidade pode-se supor que sendo a água não miscibilizada no meio seu efeito pode ter uma proporção linear da sua fração volumétrica na mistura. No caso do tensoativo este comportamento depende das interações entre as moléculas do mesmo e da fase óleo.

Tabela 11 - Resultados de densidade, viscosidade e ponto de fulgor para o Sistema I.

Ponto	Xt	Xo	Xa	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (cP)	Fulgor (°C)
1	27	52	21	0,9237	22	67
2	27	72	1	0,9076	6,6	74
3	7	92	1	0,8958	5,07	73
4	27	62	11	0,9198	12,16	70
5	17	82	1	0,9031	5,7	67
6	18	70	9	0,9188	12	66
7	23	73	4	0,9172	7	69
8	23	65	12	0,9221	13	62
9	16	79	5	0,9062	7,1	70

O aumento da viscosidade do Sistema II em relação ao Sistema I pode ser explicado devido à estrutura molecular proporcionada com a mistura dos dois tensoativos no sistema II.

Nos sistemas com EMOM, mostrados nas Tabelas 13 e 14, a viscosidade é maior por causa da estrutura do próprio éster, que possui um maior número de ramificações em sua estrutura molecular. Esse fato, associado ao aumento da etoxilação do tensoativo, proporciona uma maior viscosidade, pois forma uma estrutura de maior complexidade molecular, isto é, maior etoxilação maior interação entre as micelas resultando numa maior viscosidade.

Tabela 12 - Resultados de densidade, viscosidade e ponto de fulgor para o Sistema II.

Ponto	Xt	Xo	Xa	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (cP)	Fulgor (°C)
1	30	40	30	0,9682	43	74
2	30	65	5	0,9012	13	86
3	11	86	3	0,9244	16	80
4	30	52,5	17,5	0,9452	24	79
5	20	76	4	0,9641	10	81
6	20	63,5	16,5	0,9384	24	77
7	25	65	10	0,9287	15	75
8	25	57	18	0,9360	22	77
9	17	75	8	0,9142	11	78

Tabela 13 - Resultados de densidade, viscosidade e ponto de fulgor para o Sistema III.

Ponto	Xt	Xo	Xa	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (cP)	Fulgor (°C)
1	43	41	16	0,9515	21	80
2	43	55	2	0,9601	22	82
3	20	78	2	0,9692	27	86
4	43	48	9	0,9780	38	76
5	33	65	2	0,9850	52	75
6	30	60	10	0,9672	28	79
7	37	58	5	0,9743	36	75
8	40	50	10	0,9816	36	82
9	30	64	6	0,9916	25	80

Tabela 14 - Resultados de densidade, viscosidade e ponto de fulgor para o Sistema IV.

Ponto	Xt	Xo	Xa	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (cP)	Fulgor (°C)
1	43	41	16	0,9712	42	75
2	43	55	2	0,9923	56	73
3	13,5	84,5	2	0,9557	33	74
4	43	48	9	0,9819	30	78
5	30	68	2	0,9943	29	71
6	30	60	10	0,9641	27	69
7	38	57	5	0,9744	31	70
8	40	49	11	0,9813	43	73
9	27	68	5	0,9637	28	76

Pode-se observar que o comportamento da densidade é igual para os quatro sistemas quanto maior a porcentagem de água maior a densidade.

Na Tabela 15 estão descritos os resultados de corrosividade ao cobre para os quatro sistemas em estudo.

Tabela 15– Resultados de corrosividade ao cobre para os Sistemas I, II, III e IV.

Ponto	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Sistema									
I	2c	3a	3a	2c	2c	3a	3a	3a	1b
II	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a
III	1b	1a	1b	1a	3a	2c	2c	3a	3a
IV	1b	1b	3b	2a	3 ^a	3a	3a	3a	1b

Analisando a Tabela 15 pode-se observar que os sistemas I, III e IV não conseguiram uma boa corrosividade, fenômeno já esperado devido à estabilidade dos sistemas frente à temperatura, devido o ensaio de corrosividade ser realizado a 100°C. Os sistemas que não possuíam estabilidade a esta temperatura separavam-se em duas fases, sendo uma fase de maior porcentagem de água o que proporcionava uma alta corrosividade na lâmina de cobre.

No sistema II a corrosividade se mostrou estável devido sua estabilidade em altas temperaturas proporcionando um sistema de corrosividade 1a, corrosividade definida no padrão como ótima para um combustível, além de que a AMIDA, por ser levemente alcalina, proporciona ao sistema menor corrosividade.

Alguns pontos dos Sistemas III e IV, também obtiveram boas corrosividade tendo estes uma maior percentagem de tensoativo o que proporciona uma menor corrosividade ao sistema, devido o tensoativo formar uma película protetora na lâmina proporcionando uma menor corrosão.

5.7. Determinação de uma correlação empírica para a viscosidade

A viscosidade (medida da resistência interna ao escoamento de um líquido) constitui-se em outra propriedade intrínseca dos óleos vegetais e de grande influência no mecanismo do sistema de injeção. Esta propriedade reflete no processo de combustão, cuja eficiência depende da potência máxima desenvolvida pelo motor. Em relação ao diesel convencional, os ésteres de óleos vegetais apresentam valores de viscosidade bastante elevados, podendo excedê-lo em até 100 vezes, como no caso do óleo de mamona (NETO et al., 2000).

ÖZDOGAN E YÜCEL, 2001 desenvolveram uma correlação empírica (equação 03) para petróleo, a qual correlaciona a densidade e a massa molar (M) com a viscosidade das frações de petróleo.

$$v = -0,1793 * \rho + 0,01543 * M - 0,8894 \quad (03)$$

A equação 02 é definida para compostos cíclicos e não-cíclicos, mostrando erros médios aceitáveis, quando utilizadas a densidade e a massa molar como parâmetros. A predição da viscosidade é dada para frações de petróleo leve (C5-C15), a 40°C, sob pressão atmosférica.

Observando-se que os ésteres metílicos utilizados possuem composição entre C12-C20 aproximando-se das condições da correlação descrita na equação 02, utilizou-se como base esta correlação empírica para a geração de um modelo que melhor se ajuste aos dados experimentais obtidos neste trabalho.

O estudo experimental mostrou que a viscosidade é função da composição dos sistemas assim como do BHL dos tensoativos. A técnica de regressão não-linear, implementada através do software Statistica versão 6.0 – 2001, foi utilizada no tratamento de 36 pontos de dados experimentais.

Através de um estudo comparativo dos dados experimentais com a correlação mostrada na equação (04) para os sistemas com o Éster de soja, esta se aproximou, significativamente, dos resultados experimentais para o Sistema III e IV, porém não obteve resultado significativo para os outros sistemas, como mostrado na Figura 20.

$$v = 334,86 * \rho + 0,2943 * X_t + 0,1535 * X_o + 0,3865 * X_a - 315,19 \quad (04)$$

Onde:

v = Viscosidade

ρ = Densidade

X_t = fração mássica de tensoativo no sistema

X_o = fração mássica de óleo no sistema

X_a = fração mássica de água no sistema

Na Figura 20 a diagonal com ângulo de 45°, representa a igualdade entre os valores experimentais e calculados pela correlação. Os afastamentos com relação a diagonal foram limitados por uma região que varia de $\pm 20\%$. Por último, foi calculado o erro médio absoluto Em , equação (05), para cada correlação, metodologia utilizada para comprovar a eficiência da correlação proposta.

$$Em = \frac{|v_{exp} - v_{calc}|}{v_{exp}} \quad (05)$$

Onde: v_{exp} = viscosidade experimental

v_{calc} = viscosidade calculada

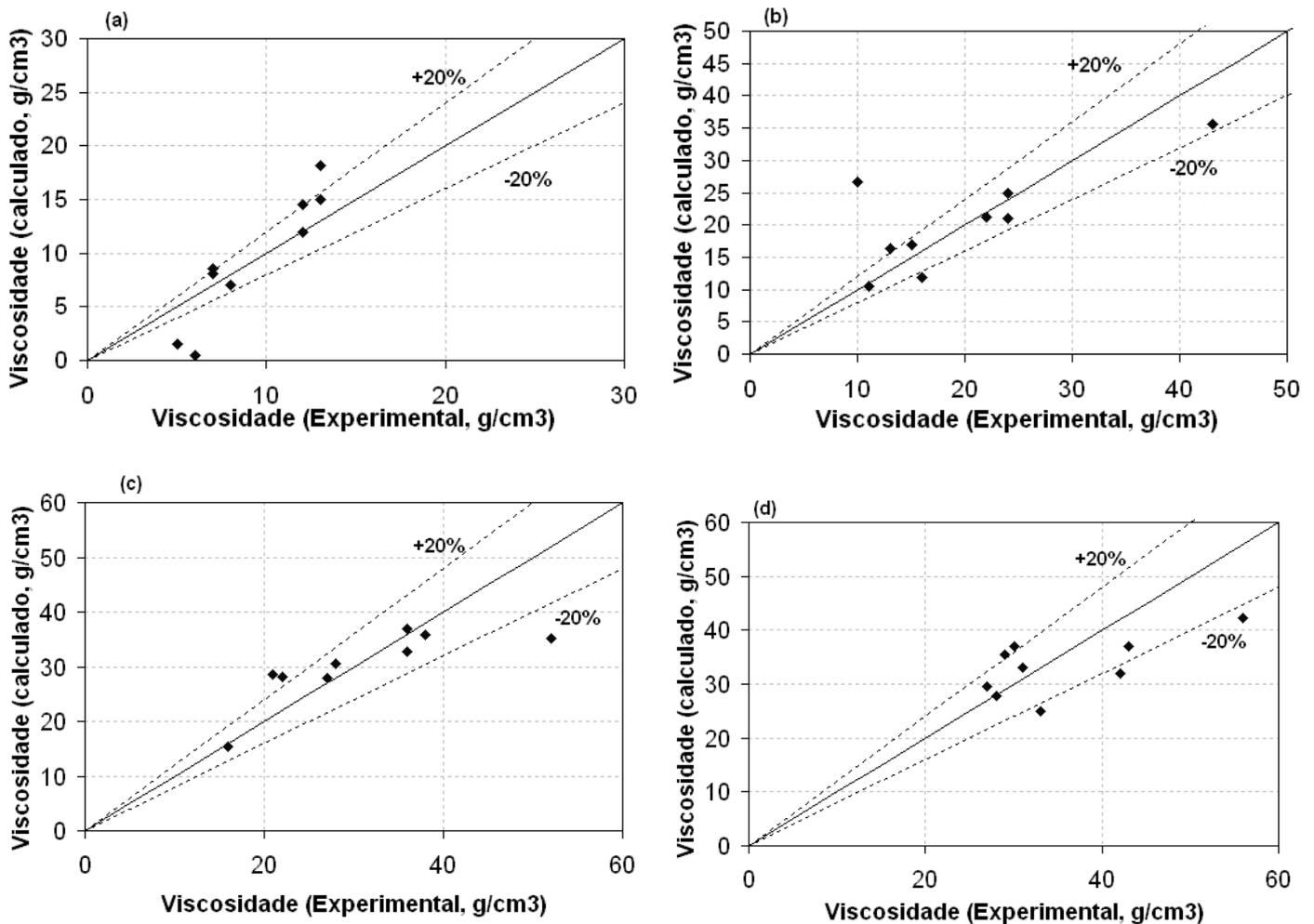


Figura 20 – Viscosidade experimental e obtida pela correlação da equação 03 para o Sistema I (a), II(b), III (c) e IV (d).

O erro obtido para os sistemas do I ao IV foi de 32%, 30%, 14% e 16%, respectivamente, o que mostra que a correlação se adaptou melhor para os sistemas III e IV.

Após este resultado da equação (04), foi estabelecida uma nova correlação (Equação 06) na qual foi inserido o BHL do sistema. Este coeficiente correlaciona à parte hidrofílica e lipofílica do sistema, com isso conseguiu-se um melhor ajuste para os sistemas II e III, não havendo mudança para o Sistema I e IV. Como apresentado na Figura 21.

$$v = 40,8 * \rho^{18,7} + 0,75 * Xt^{1,16} + 73,4 * Xo^{0,3} + 0,33 * Xa^{1,51} - 338,17 * BHL^{-0,04} \quad (06)$$

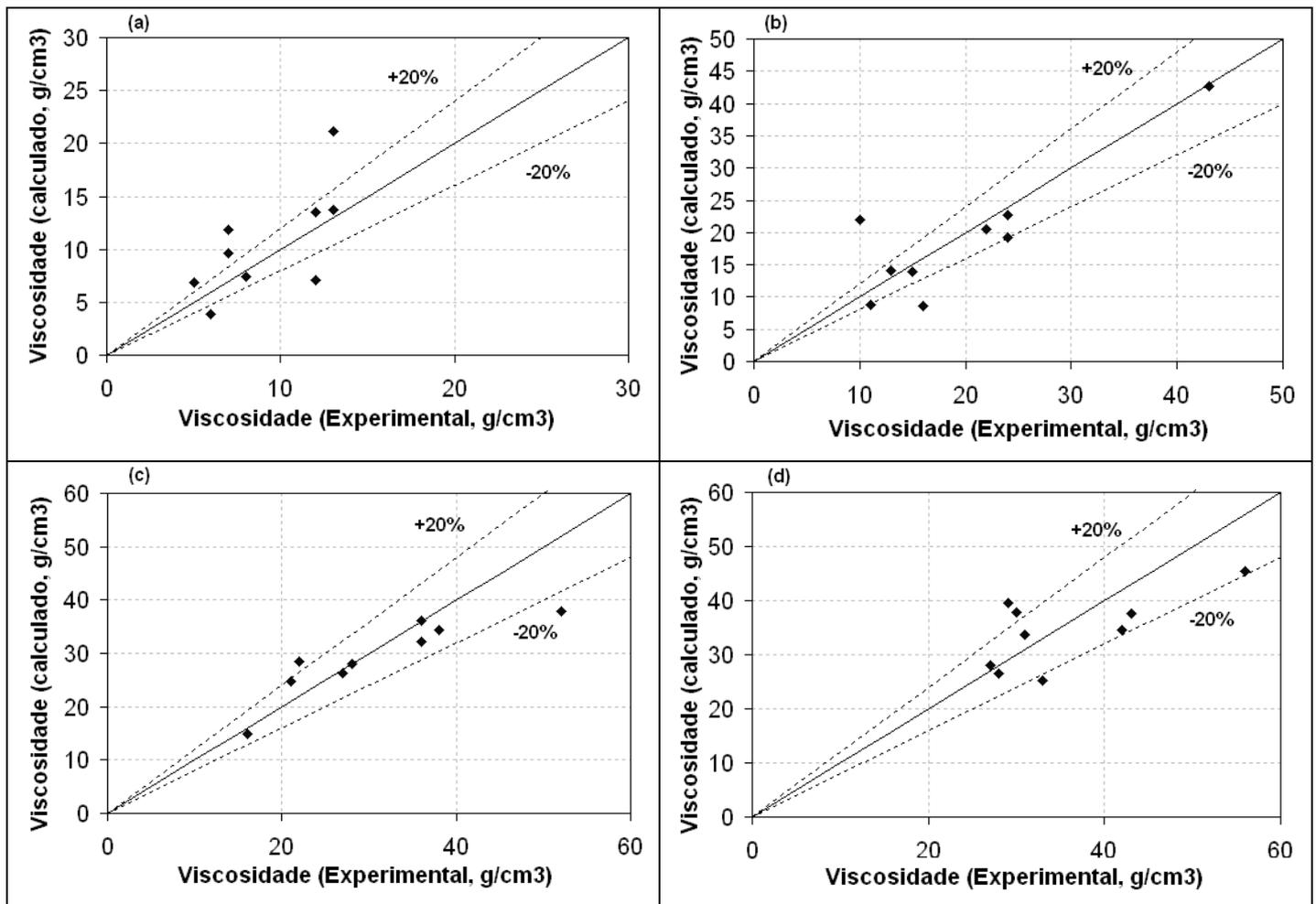


Figura 21 – Viscosidade experimental e obtida pela correlação da equação 05 para o Sistema I (a), II(b), III (c) e IV (d).

Através da Figura 21 pode-se observar o melhor ajuste para os Sistemas II, III e IV, o que é constatado pelo cálculo de Erro médio, onde os Sistemas apresentaram valores entre 11,2, 11,6 e 26%, respectivamente, o que demonstra uma boa correlação para predição da Viscosidade.

Foi realizado um estudo para cada fase óleo, estabelecendo-se uma correlação para os sistemas com o éster de soja e outra para o éster de mamona, mostrada nas equações (06) e (07) respectivamente, onde cada correlação utilizou 18 pontos experimentais obtidos nos sistemas com cada fase apolar.

$$v = 24 * \rho^{13,91} + 27,4 * Xt^{-9,88} + 12,6 * Xo^{-6} + 0,04 * Xa^{1,89} + 38,6 * BHL^{-12,4} \quad (06)$$

A Figura 22 mostra os resultados da correlação mostrada na equação (06) para os Sistemas I e II, onde observou-se que para o sistema I o ajuste foi melhor, evidenciado pelo

cálculo do erro 5,2% e para o sistema II obteve-se um erro de 21,2%, este fato se deve aos altos valores de viscosidade do sistema II proporcionado pela mistura dos dois tensoativos.

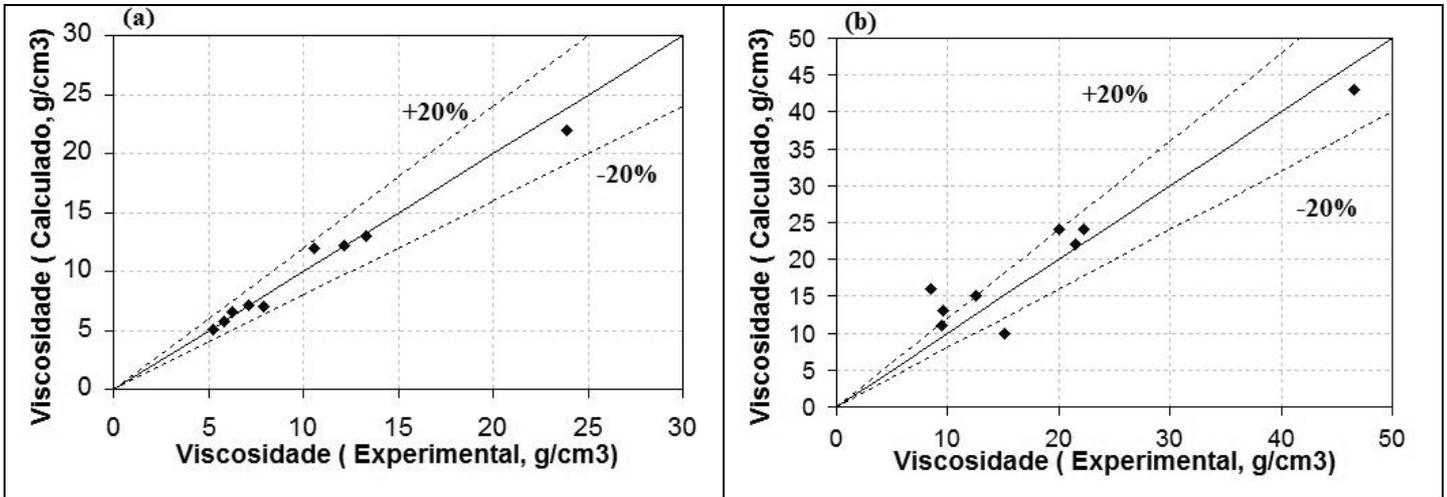


Figura 22 – Viscosidade experimental e obtida pela correlação da equação 05 para o Sistema I (a), II(b).

$$\nu = 41,6 * \rho^{27} + 2693 * X_t^{0,005} + 1272 * X_o^{-530} + 21,3 * X_a^{-20,84} - 2725 * BHL^{-0,0006} \quad (07)$$

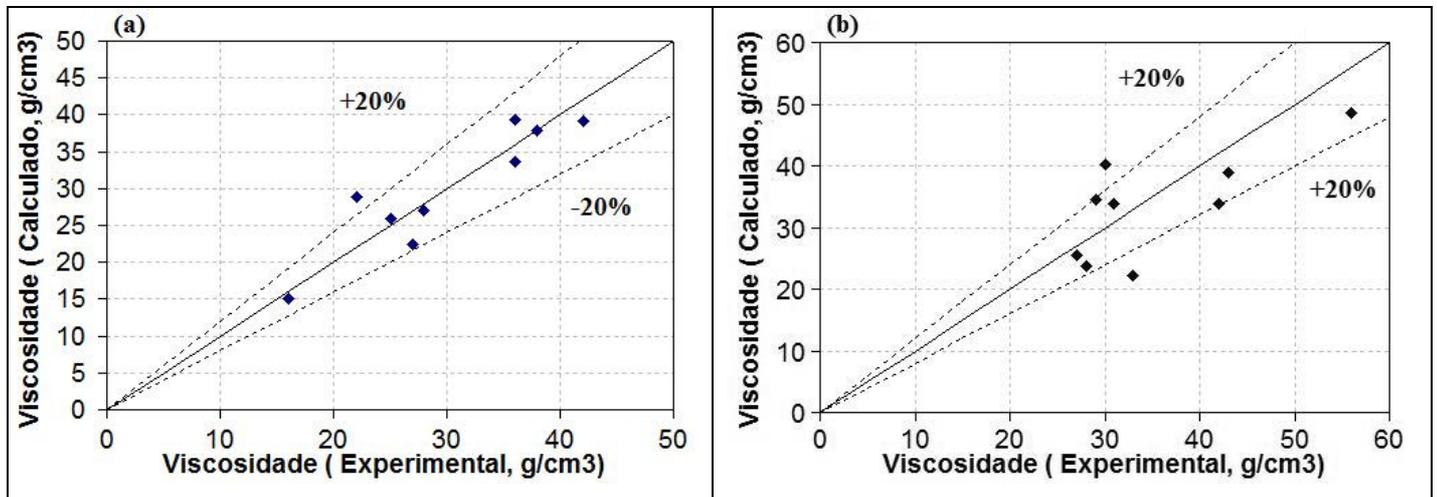


Figura 23 – Viscosidade experimental e obtida pela correlação da equação (06) para o Sistema III(a), IV(b).

Através da correlação (07) obteve-se um bom ajuste para os Sistemas III e IV, Figura 23, com erros de 9,4 e 17,6 %, respectivamente.

Observando-se as equações (06) e (07) verifica-se a mudança de comportamento dos sistemas devido à presença de fases apolares diferentes, onde seus coeficientes são

muito diferentes, fato que também acontece com o coeficiente do BHL, mostrando também a influência do tensoativo na viscosidade.

5.8. Teste preliminar da utilização de biocombustíveis em motor ciclo diesel

O sistema I foi o escolhido para o teste de potência, devido suas propriedades físico-químicas terem se assemelhado mais ao diesel fóssil ter sido o sistema que obteve melhor ajuste ao modelo matemático. Quanto a corrosividade ao cobre apesar do sistema não ter obtido bons resultados foi escolhido um ponto de composição muito próxima do ponto 9 para o teste, e este obteve uma boa corrosividade e apresenta uma boa porcentagem de água, componente que proporciona uma melhora na queima do combustível.

Na tabela 16 estão mostradas as densidades dos fluidos utilizados nos testes de potência, a densidade foi utilizada para o cálculo da massa de combustível utilizada.

Tabela 16 - Densidade dos fluidos utilizados no teste do motor.

Combustíveis	Diesel Puro	40% diesel +60% Biodiesel	Biocombustível microemulsionado
Densidades (g/cm ³)	0,8173	0,8556	0,8755

O teste foi realizado adicionando uma carga ao eixo do motor, e controlando a velocidade e o volume de combustível em 3500 rpm e 10 cm³ respectivamente para obter os dados de tempo de consumo de combustível, com isso foram obtidos os dados para os cálculos da potência e do consumo de combustível no motor, estes dados estão mostrados nas Tabelas 17, 18 e 19.

Tabela 17- Ensaio com o Diesel Puro.

Pontos	Carga (um)	Potência (Kw)	Potência Corregida (kW)	Tempo (s)	Massa de combustível (g)	% P max	Consumo Específico (g/Kwh)	Consumo Horário (g/h)
1	5,5	1,830	2,440	36	8,173	100	334,96	817,30
2	4,5	1,260	1,680	47	8,173	69	372,63	626,02
3	3,5	0,670	0,893	62	8,173	37	531,23	474,56
4	2,5	0,374	0,499	70	8,173	20	842,90	420,33
5	1,5	0,094	0,125	82	8,173	5	2868,99	358,81
6	0	0,000	0,000	87	8,173	0	-	338,19

Tabela 18 - Ensaio com o 40% Diesel + 60% Biodiesel de Soja.

Pontos	Carga (um)	Potência (Kw)	Potência Corregida (kW)	Tempo (s)	Massa de combustível (g)	% P max	Consumo Específico (g/Kwh)	Consumo Horário (g/h)
1	5,5	1,930	2,573	34	8,556	100	352,05	905,93
2	4,5	1,280	1,707	45	8,556	66	401,06	684,48
3	3,5	0,748	0,997	57	8,556	39	541,82	540,38
4	2,5	0,372	0,496	69	8,556	19	900,00	446,40
5	1,5	0,118	0,157	80	8,556	6	2447,16	385,02
6	0	0,000	0,000	88	8,556	0	-	350,02

Tabela 19 - Ensaio com o 40% Diesel + 42% Biodiesel de Soja + 4,5% de água +13,5% de Renex 60.

Pontos	Carga (um)	Potência (Kw)	Potência Corregida (kW)	Tempo (s)	Massa de combustível (g)	% P max	Consumo Específico (g/Kwh)	Consumo Horário (g/h)
1	5,5	1,930	2,573	33	8,755	100	371,15	955,09
2	4,5	1,270	1,693	44	8,755	66	423,02	716,32
3	3,5	0,720	0,960	55	8,755	37	596,93	573,05
4	2,5	0,350	0,467	67	8,755	18	1008,04	470,42
5	1,5	0,120	0,160	78	8,755	6	2225,48	404,08
6	0	0,0000	0,000	85	8,755	0	-	370,80

Analisando a Figura 24 observa-se que para potências menores o consumo específico das misturas diesel 40% + Biodiesel 60% e Biocombustível microemulsionado quando comparados ao diesel comercial diminuem. No caso da mistura do diesel com biodiesel este fato se deve ao maior índice de cetano do biodiesel, no caso do combustível microemulsionado este fato é reforçado pela água atuar como um dispersor das gotículas do combustível melhorando a combustão.

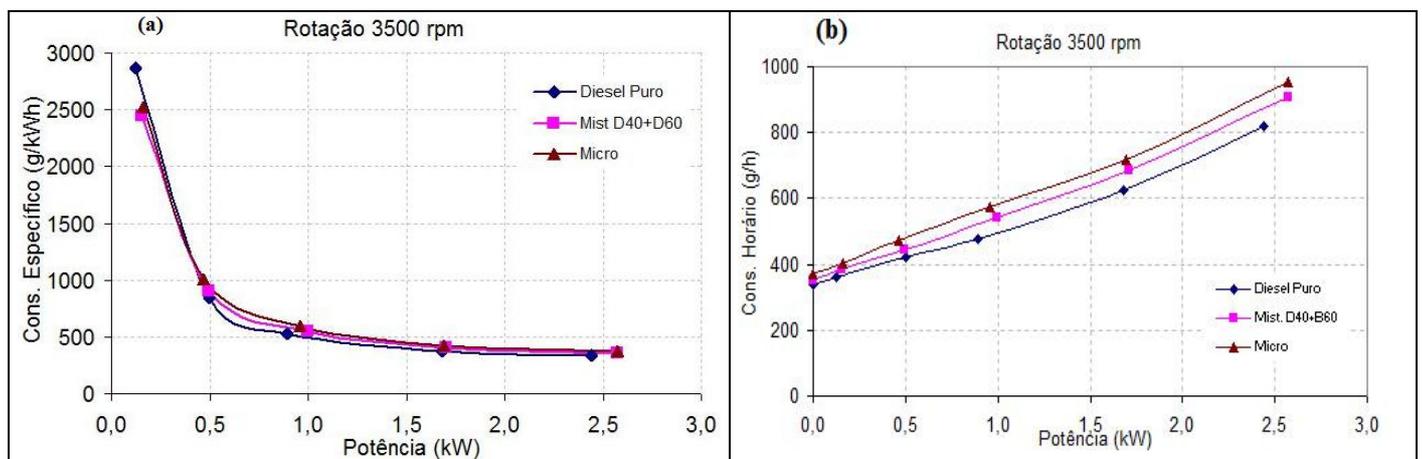


Figura 24 – (a) - Consumo específico e (b) consumo horário do combustível em função da potência.

Utilizando os dados do ponto 5 analisando ainda os dados de potência e consumo, o rendimento do combustível microemulsionado se calculado sem a porcentagem de água, ou seja, levando-se em consideração somente a massa de combustível, teria um aumento no rendimento de 1,4%, como mostrado na Tabela 20. O que reforça um ganho na combustão devido à presença da água microemulsionada no combustível.

Tabela 20 – Cálculo do rendimento do biocombustível microemulsionado sem a porcentagem de água

COMBUSTÍVEL	Consumo Horário (g/h)	Consumo Específico (g/Kwh)	Potência Corregida (kW)	Potência (W.h/g)	Potência sem a porcentagem de água (W.h/g)	Ganho de Rendimento
DIESEL	358,81	2868,99	0,125	0,3486	-	-
40%DIESEL +60%BIODIESEL	385,02	2447,16	0,157	0,4086	-	-
BIOCOMBUSTÍVEL MICROEMULSIONADO	404,08	2225,48	0,160	0,3960	0,4146	1,46

6 - Conclusões

6. Conclusões

Com a realização deste trabalho foi possível chegar as seguintes conclusões:

A escolha dos tensoativos não-iônicos proporcionou a obtenção de uma região de microemulsão A/O na região de interesse, ou seja, região rica em óleo.

Os sistemas com a fase oleosa EMOS apresentaram uma boa região de microemulsão rica em óleo com os tensoativos com grau de etoxilação entre 50-70, devido à sua afinidade com o óleo e a estrutura molecular do óleo, que não possui muitas ramificações.

A mistura do tensoativo AMIDA 60 com o RENEX 60 aumentou a região de microemulsão, proporcionando o estudo de misturas com maior porcentagem de água.

O aumento da região de microemulsão no Sistema II ocorreu devido o AMIDA 60 ter agido como um cotensoativo, diminuindo o impedimento estérico do tensoativo com óleo.

Nos sistemas com EMOM a utilização de tensoativos com maior grau de etoxilação (70-120) proporcionou a obtenção de uma região de microemulsão A/O na região de interesse, o que não aconteceu com tensoativos de menor grau de etoxilação devido estes não conseguirem estabilizar a micela frente a estrutura molecular desta fase oleosa.

A escolha dos Sistemas I, II, III e IV foi realizada através da maior região de microemulsão com maior porcentagem de óleo, proporcionando uma boa região para os estudos seguintes, tanto com grandes porcentagem de óleo como de água.

O Sistema I se mostrou pouco estável com o aumento da temperatura, devido ao fato de que em temperaturas altas o tensoativo RENEX 60 não consegue formar micelas diretas.

Com a mistura do Tensoativo AMIDA 60 ao RENEX 60 conseguiu-se uma maior estabilidade do sistema devido o tensoativo AMIDA 60 aumentar a afinidade com o óleo.

Nos sistemas com EMOM a estabilidade com o aumento da temperatura se deve ao alto grau de etoxilação associado à estrutura do óleo.

A densidade foi uma propriedade que não sofreu modificações significativas com a variação da composição dos sistemas.

O ponto de fulgor aumentou com o aumento da proporção do óleo no sistema.

A viscosidade foi a propriedade que mais sofreu modificações com a composição dos sistemas.

A corrosividade ao cobre se mostrou estável no Sistema II devido a sua estabilidade com a temperatura ser alta, o que não aconteceu com os demais sistemas estudados.

Através da modelagem pode-se prever como as variações na composição do sistema afetam a viscosidade, onde se pode verificar que a fase apolar e o tensoativo afetam diretamente a viscosidade. O erro obtido através da correlação empírica mostrou que esta correlação é eficiente para prever a viscosidade através de suas propriedades e a variação da composição do sistema.

Nos ensaios realizados com o motor diesel utilizando diesel comercial, a mistura de diesel e biodiesel e o biocombustível microemulsionado concluiu-se que houve uma diminuição no consumo específico do combustível microemulsionado e da mistura diesel + biodiesel quando comparado com o diesel comercial. Proporcionando uma menor poluição na utilização deste combustíveis devido o consumo específico ser menor.

7 - Referências

7. Referências Bibliográficas

ADAMSON, A. W., GAST, A. P., *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley e Sons, Inc., 6 th . Ed., New York, 1997.

AHOUISSOUSSI, N. B. C., WETZSTEIN, M. E. *A comparative cost analysis of biodiesel, compressed natural gas, methanol and diesel for transit bus systems* – Resource and Energy Economics, v. 20, p.1-15, 1997.

AKHTER, M. S. *Effect of acetamide on the critical micelle concentration of aqueous solutions of some surfactants*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. v.121, p.103-109, 1997.

LIF, A. HOLMBERG K., *Water-in-diesel emulsions and related systems*, Advances in Colloid and Interface Science, v. 123, p. 231-239, 2006.

ATTWOOD, D.; ELWORTHY, P. H.; KAYNE, S.B. *Membrane osmometry of solubilized systems*. The Journal of Pharmacy and Pharmacology. v.23, p. 77-84, 1971.

BARROS NETO, E. L. *Extração de cobre utilizando microemulsões: otimização e modelagem*. 1996. Dissertação – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

CLARK, S. J.; WAGNER, L.; SCHROCK, M. D.; PIENNAAR, P. G. Methyl and ethyl soybean esters as renewable fuels for diesel engines. Journal of American Oil Chemical Society, v.61, p.1632–1638, 1984.

CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS. NETO A. A.; SILVA A.C. *New microemulsion systems using diesel and vegetable oils*. Fuel, v. 80, p. 75-81, 2001.

CHIU, C.; SCHUMACHER, L. G.; SUPPES, G. J. *Impact of cold flow improvers on soybean biodiesel blend*. Biomass and Bioenergy, v.27, p.485-491, 2004.

CREVECOEUR, J.J., *Water expandable polystyrene (WEPS)*, Tese de Pós-doutorado, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 1997.

COSTA NETO, P.R.; ROSSI, L.F.S.; ZAGONEL, G.F.; RAMOS, L.P. *Produção de biocombustível Alternativo ao Óleo Diesel através da Transesterificação de Óleo de Soja Usado em Frituras*. Química. Nova, v. 23, p. 531-537, 2000.

- DeNUNZIO, M. J. *Tensoativos e suas aplicações básicas*. Aerossol & Cosméticos, p.14-22, 1990.
- DANTAS, H. J. *Estudo Termoanalítico, cinético e reológico de Biodiesel Derivado do Óleo de Algodão*. 2006. *Dissertação (Mestrado)* - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.
- DUARTE, L. J. N. *Estudo de sistemas microemulsionados para evitar sais de cálcio em incrustações industriais*. 2001. *Dissertação (Mestrado)* - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.
- EZRAHI, S.; ASERIN, A.; GARTI, N. *Aggregation behavior in one-phase (Winsor IV) microemulsion systems*. In: KUMAR, P.; MITTAL, K.L., ed. *Handbook of Microemulsion Science and Technology*. New York: Marcel Dekker, cap.7, p.195-240, 1999.
- FERREIRA FILHO, J. B. de S. *Ajustamento estrutural e crescimento agrícola na década de 80: notas adicionais*. Revista de Economia Política, v. 18, p. 84-95, 1998.
- FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. *Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils*. Journal of American Oil Chemical Society, v.61, p.1638-1643, 1984.
- GABBOUN, N.H.; NAJIB, N.M.; IBRAHIM, H.G.; ASSAF, S. Release of salicylic acid and diclofenac acid salts from isotropic and anisotropic nonionic surfactant systems across rat skin. *Int. J. Pharm.*, Amsterdam, v.212, p.73-80, 2001.
- GEER, R. D.; EYLAR, E. H.; ANACKER, E. W. *Dependence of micelle aggregation number on polar head structure*. Journal Physical Chemistry. v.75, p. 369-374, 1971.
- GOERING, C. E.; FRY, B. *Engine durability screening test of a diesel oil/ soy oil/ alcohol microemulsion fuel*. Journal of American Oil Chemical Society, v.61, p.1627-1631, 1984.
- GOLDEMBERG, J. *A modernização do uso da biomassa e conseqüente inserção do biodiesel na matriz energética brasileira*. 1º Congresso Internacional de Biodiesel, centro nacional de Conveções, Ribeirão Preto – SP, 2003.
- GOODRUM, J. W., EITEMAN, M. A. *Physical properties of low molecular weight triglycerides for the development of bio-diesel fuel models*. Bioresource Technology, v. 56, p. 55-60, 1996.
- GRIFFIN, W. C. *Journal Soc. Cosmetic Chem. Id.*, v.5, p.249-256, 1954.

- HOLT, S. L. *Microemulsions: a contemporary overview*. Journal of Dispersion Science and Technology. v.4, p.423-464, 1980.
- KUMAR, M. S., KERIHUEL, A., BELLETTRE, J., TAZEROUT, M. *Ethanol animal fat emulsions as a diesel engine fuel –Part 2: Engine test analysis*, Fuel, v. 85, p. 2646-2652, 2006.
- KURZ, J. L. Effects of micellization on the kinetics of the hydrolysis of monoalkyl sulfates. *Journal Physical Chemistry*. v.66, p. 2239-2246, 1962.
- LEE, Ki-Teak; FOGLIA, Thomas A.; CHANG Kyu-Seob, *Production of Alkyl Ester as Biodiesel from Fractionated Lard and Restaurant Grease*, Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 1, p. 191 – 195, 2002.
- LEITÃO, H., GUERRA, C., ESTEVES, J. *Misturas ternárias com um componente anfifílico*. <http://cfmc.cii.fc.ul.pt/Research/TFC/ternary/ternary.pt-PT.html>. 1999. Acesso em março de 2002.
- MASJUK, H.; ZAKI, A. M.; SAPUAN, S. M. *A rapid test to performance, emission and wear of a diesel engine fueled with palm oil diesel*. Journal of American Oil Chemical Society, v.70, p.1021-1025, 1993.
- MANIASSO, N. Ambientes em química quântica, Química Nova, Vol. 24, Nº 1, 87-93, 2001.
- MITTAL, K. L. *Solution chemistry of surfactants*. 1. ed. New York: Plenum Press, V.1, 1979.
- MORETTO, E.; FETT, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais. Rio de Janeiro: Varela, 1989.
- MOTOR DIESEL, disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/motor-diesel/motor-diesel.htm>>, acesso em 23 de abril de 2007.
- MOURA, M.C.P.A. *Otimização do processo de recuperação do cromo de efluentes de curtumes por microemulsões no extrator morris*. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 1997.

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.

MRESTANI, Y., NEUBERT, R.H., RUTTINGER, H.H. *Characterization of interaction between cephalosporins and charged surfactants using capillary zone electrophoresis*, Journal Chromatograph A.; 868, 2000.

NAG, A.; BHATTACHARYA, S.; DE, K. B. *New utilization of Vegetable Oils*, Journal of the American Oil Chemists' Society, v. 72 , p. 1591–1593, 1995.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. *Produção de Biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras*. *Química Nova*, São Paulo, v. 23, p. 531-537, 2000.

ÖZDOGAN, S.; YÜCEL, H.G. *Correlations towards prediction of petroleum fraction viscosities: an empirical approach*. *Fuel*, v. 80, p. 447-449, 2001.

PARENTE, E.J. de S.; SANTOS JUNIOR, J.N.; BASTOS, J.A.; PARENTE JUNIOR., E.J. de S. *Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado*. Fortaleza: Tecbio, p. 66 2003.

PELIZZETTI, E.; PRAMAURO, E. *Analytical applications of organized molecular assemblies*. *Analytica Chimica Acta*. v.169, p.1-29, 1985.

PETROBRAS, Petróleo Brasileiro S.A. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br>>. Acesso em: 11 de agosto de 2004.

RAMOS, A. C. S. *Extração de Tungstênio utilizando microemulsões*. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 1996.

RYAN T. W.; DODGE, L.; CALLAHAN, T. J. *The effects of vegetable oil properties on injection and combustion in two different diesel engines*. Journal of the American Oil Chemist' Society. v. 61, p. 610 – 619, 1984.

SCRIVEN, L. E. *Micellization, Solubilization and Microemulsions*, Nature v. **263**, 123–125 1976.

SCHULMAN, J. H.; MONTAGUE, J. H. *Formation of microemulsions by amino alkyl alcohols*. Academy Science. v. 92, p. 366, 1961.

SILVA SANTOS, A., VALLE, M. L. M.; GOMES GIANNINI G. R., *A experiência brasileira no desenvolvimento de um combustível binário álcool-diesel*. In: Economia & Energia, Nº 20, Rio de Janeiro, junho 2000.

TIEMANN, S. *Chem. Berichte*. v.14, p.1881, 1965.

WATARAI, H. *Microemulsions in separation sciences*. Journal of chromatography A. v. 780, p. 93-102, 1997.

WEEST, C. C.; HARWELL, J. H. *Surfactans and subsurface remediation*. Environmental Science and Technology. v. 26, p.2324-2330, 1992.

WINSOR, P. A. *Hidrotopy, solubilization and related emulsification processes I to VIII*, Trans. Faraday Soc., v. 46, p. 376-398 e 451-471, 1950.

YANFENG, G., SHENGHUA, L., HEJUN, G., TIEGANG, H., LONGBAO, Z. *A new diesel oxygenate additive and its effects on engine combustion and emission*, Applied Thermal Engineering, 2006.

ZIEJEWSKI, M., KAUFMAN, K. R., SCHWAB, A. W., and PRYDE, E. H.: Diesel engine evaluation of a nonionic sunflower oil – aqueous ethanol microemulsion. Journal American Oil Chemical. Society, v. 61, p. 1620-1626, 1984.