



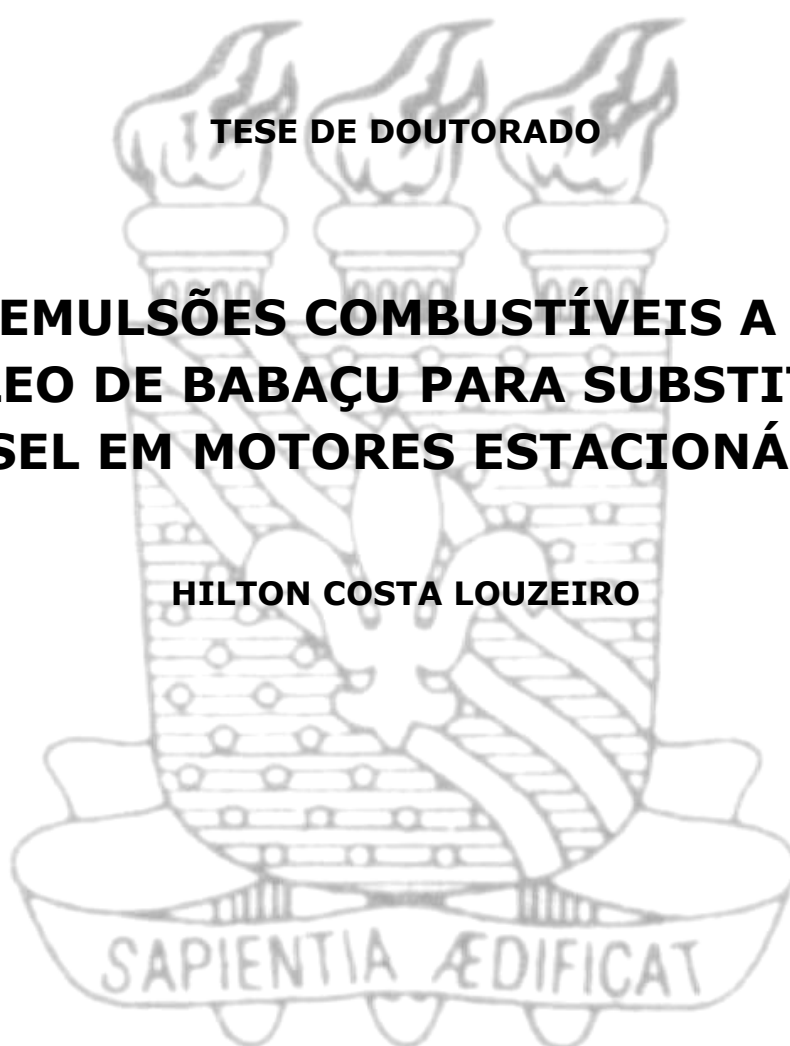
**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



**TESE DE DOUTORADO**

**MICROEMULSÕES COMBUSTÍVEIS A PARTIR  
DO ÓLEO DE BABAÇU PARA SUBSTITUIR O  
DIESEL EM MOTORES ESTACIONÁRIOS**

**HILTON COSTA LOUZEIRO**



**João Pessoa - PB - Brasil**

**2012**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**TESE DE DOUTORADO**

**MICROEMULSÕES COMBUSTÍVEIS A PARTIR DO ÓLEO DE BABAÇU  
PARA SUBSTITUIR O DIESEL EM MOTORES ESTACIONÁRIOS**

Hilton Costa Louzeiro

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutor em Química.

**Orientador:** Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva

**2º Orientador:** Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza

**João Pessoa - PB - Brasil**

**2012**

*L895m Louzeiro, Hilton Costa.*

*Microemulsões combustíveis a partir do óleo de  
babaçu para substituir o diesel em motores estacionários  
/ Hilton Costa Louzeiro.-- João Pessoa, 2012.*

*98f. : il.*

*Orientadores: Fernando Carvalho Silva, Antonio  
Gouveia de Souza*

*Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN*

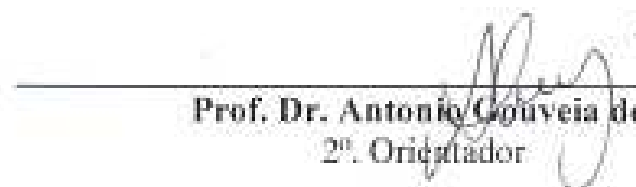
# Microemulsões Combustíveis a Partir do Óleo de Babaçú para Substituir o Diesel em Motores Estacionários.

Aprovada pela banca examinadora:




---

**Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva**  
Orientador/Presidente



---

**Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza**  
2º. Orientador



---

**Prof. Dr. Elson Longo**  
Examinador




---

**Prof. Dr. Raul Rosenhaim**  
Examinador



---

**Prof. Dr. Luiz Edmundo Bastos Soledade**  
Examinador



---

**Prof. Dr. Luciano Farias de Almeida**  
Examinador

*Ao meu Santíssimo Deus, fonte de toda a  
Ciência e Sabedoria;  
Aos meus Pais, pelo constante incentivo;  
Aos meus Irmãos e Amigos, pelo  
companheirismo.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela sua companhia constante em minha vida e por ser a verdadeira fonte de toda a ciência e sabedoria.

A meus pais e meus irmãos, pelo apoio em todas as minhas decisões.

Aos Professores Fernando Carvalho Silva, Antônio Gouveia de Sousa e Adeilton Pereira Maciel, pela orientação e valiosa contribuição em todo esse trabalho.

Aos professores, Thomas e Sávio, sempre disponíveis em quaisquer que fossem as necessidades.

À professora, Nádyá Pesce da Silveira e à Andresa da Costa Ribeiro, pela ajuda e contribuição nas análises por espalhamento de luz.

Aos meus amigos e colegas do Maranhão, Sinara, Neto, Sergiane, Mauro, Jéssica, Rosane, Renata, Renilma, João, Carlos, Jonas, Karlene, Maya Dayana, Cássio, Natividade, Jonas, Renato, Mitchell, Silmara, Raimundo, Sérgio, Rógenes, Kiany, Djavânia, Débora, Kedma, José Augusto, Luzenir, Aparecida, Jaqueline, Darlan, Gisele e Sr. Sandro pela amizade e pelos bons momentos de convivência durante a realização deste trabalho.

Ao meu grande amigo Rafael Ferreira pelo incentivo nos momentos mais difíceis.

Aos meus companheiros da Paraíba, Manoel Dantas, Marco Aurélio, Marcos Pequeno, Andréa, Andréa Suame e todos os demais amigos do LACOM, pela acolhida e amizade.

Ao Banco do Nordeste pelo financiamento do projeto e à FAPEMA pela bolsa concedida.

*"Neste mundo vocês terão muitas aflições, mas tenham confiança! Eu venci o mundo".*

*Jo 16, 33*

**Título:** Microemulsões combustíveis a partir do óleo de babaçu para substituir o diesel em motores estacionários.

**Autor:** Hilton Costa Louzeiro.

**Orientadores:** Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva.

Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza.

## Resumo

Os óleos vegetais constituem uma alternativa renovável para substituir o diesel por causarem um menor impacto ambiental. Entretanto, devido suas propriedades fluidodinâmicas, o seu uso *in natura* em motores é limitado. Ainda assim, os mesmos podem ser utilizados como componentes de microemulsões combustíveis. O objetivo deste trabalho é obter três diferentes sistemas microemulsionados de óleo de babaçu e avaliar se os mesmos apresentam características de combustíveis. Inicialmente, foi se construindo um diagrama de fases pseudoternário para cada sistema. Na região homogênea de cada diagrama foram selecionadas proporções, em massa, de cada componente. Os sistemas microemulsionados estudados receberam a seguinte denominação: MAIb, formado por 54:3:43 % (m/m) (óleo de babaçu refinado: aguardente: álcool isobutílico). MAIa, formado por 51:1:48 % (m/m) (óleo de babaçu refinado: aguardente: álcool isoamílico) e MEF, formado por 49:5:46 % (m/m) (óleo de babaçu refinado: etanol hidratado: óleo fúsel). Os três sistemas foram submetidos à análise por espalhamento de luz, onde se observou que os mesmos apresentam tamanho de gotículas, característico de microemulsões, ou seja, 3,80; 1,55 e 26,0 nm para MAIb, MAIa e MEF, respectivamente. Logo após, foram preparadas misturas desses sistemas com o diesel, na proporção de [10, 20 e 30 % (m/m)]. Em seguida, cada microemulsão pura ou misturada ao diesel foi submetida a análises de caracterização (viscosidade cinemática a 40 °C, massa específica a 20 °C, ponto de fulgor, turbidez e índice de acidez), obtendo-se resultados satisfatórios. Também foram determinados os níveis de emissão e o número de cetano para os combustíveis. Os resultados mostraram uma diminuição das emissões de CO e uma elevação das emissões de NOx para o sistema MEF, para a microemulsão pura do sistema MAIa e para a sua mistura 30 % com o diesel. Os demais combustíveis emitiram menos NOx que o diesel. Quanto ao número de cetano, este foi menor que o determinado para o diesel em todas as misturas combustíveis. Dessa forma, acredita-se que é possível utilizar as microemulsões como combustíveis em substituição parcial ou total ao diesel, podendo utilizar uma ampla variedade de composições, a maioria disponível em localidades remotas.

**Palavras-Chave:** Microemulsão, Combustível, Emissões de CO e NOx.



**Title:** Microemulsion fuels from babassu oil to replace the diesel in stationary engines.

**Author:** Hilton Costa Louzeiro.

**Advisers:** Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva.

Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza.

## **Abstract**

Vegetable oils can be used as alternative for diesel fuel, due to their combustion characteristics and low environmental impact. However, due to their fluid dynamic properties its usage "in nature" is limited. But they may be used as a component for microemulsion fuels. In such context, the present work aims to obtain, characterize and evaluate the combustion properties of three different babassu microemulsions. Therefore, pseudo-ternary phase diagrams were constructed for each system. According to the phase diagrams, the following homogeneous regions were selected: MAIb consisting of 54:3:43 %(m/m.) (refined babassu oil: distilled alcohol: isobutyl alcohol); MAIa consisting of 51:1:48 %(m/m.) (refined babassu oil: distilled alcohol: isoamyl alcohol); MEF consisting of 49:5:46 %( m/m) (refined babassu oil: hydrated ethanol fuel: fusel alcohol). Then, all samples were evaluated using light scattering test (LST), being observed microemulsion characteristic droplet sizes: 3.80 (MAIb), 1.55 (MAIa) and 26.0 (MEF) nm. Later, new pseudo-quaternary systems were obtained by blending the pseudo-ternary microemulsions with diesel [10, 20 and 30% (wt./wt.)]. All samples were characterized by kinematic viscosity at 40 ° C, density at 20 ° C, flash point, turbidity and acidity index. The emission levels and cetane number were determined for each systems. It was observed a decrease of CO and an increase of NO<sub>x</sub> emissions for the system MEF and for system which contain 30% and 100% of the MAIa. All other mixing systems emitted less NO<sub>x</sub> than diesel. All systems tested have lower cetane number than diesel. It follows that microemulsions can be used as fuel in partial or total replacement of diesel, in a wide variety of compositions, most available in remote locations.

**Key - Words:** Microemulsion, Fuel, Emissions of CO and NO<sub>x</sub>.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>xii</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>xiv</b>
<b>LISTA DE EQUAÇÕES.....</b>	<b>xv</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....</b>	<b>xvi</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>2</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>6</b>
2.1 Objetivo Geral.....	6
2.2 Objetivos Específicos.....	6
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>8</b>
3.1 Óleos vegetais.....	8
3.1.1. Óleo de babaçu.....	9
3.2 Óleo fúsel .....	12
3.3 Combustíveis .....	13
3.3.1 Óleo diesel .....	15
3.3.2 Biocombustíveis .....	18
3.3.3 Etanol.....	20
3.3.4 Biodiesel .....	22
3.4 Microemulsões .....	25
3.4.1 Tensoativos .....	28
3.4.2 Co-tensoativos.....	30
3.4.3 Fase oleosa .....	30
3.4.4 Estrutura das microemulsões.....	31
3.4.5 Diagrama de fases.....	34
3.4.6 Teoria de formação das microemulsões.....	35
3.4.7 Caracterização das Microemulsões.....	39
3.4.8 Algumas aplicações das microemulsões.....	40
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>44</b>
4.1 Equipamentos .....	44
4.2 Reagentes .....	44
4.3 Metodologia .....	44

4.3.1	Caracterização do óleo vegetal de babaçu .....	45
4.3.2	Construção do diagrama de fases .....	45
4.3.3	Preparação de misturas das microemulsões com o diesel .....	46
4.3.4	Caracterização das microemulsões combustíveis e de suas misturas com o diesel.....	46
4.3.5	Determinação das emissões gasosas e do número de cetano das microemulsões e suas misturas com o diesel.....	47
4.3.5.1	Determinação das emissões gasosas .....	47
4.3.5.2	Determinação do número de cetano .....	48
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>50</b>
5.1	Caracterização do óleo refinado de babaçu .....	50
5.2	Construção do diagrama de fases pseudoternário. ....	51
5.3	Determinação das proporções dos componentes das microemulsões através de medidas de viscosidade cinemática. ....	54
5.4	Caracterização das microemulsões por espalhamento de luz .....	56
5.5	Determinação da viscosidade cinemática, massa específica, ponto de fulgor, turbidez e índice de acidez das microemulsões combustíveis e das misturas com diesel .....	57
5.6	Determinação das emissões e do número de cetano.....	61
5.6.1	Emissão de CO.....	61
5.6.2	Emissão de NOx.....	62
5.6.3	Número de cetano.....	66
<b>6.</b>	<b>- CONCLUSÕES .....</b>	<b>69</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>73</b>
	<b>Anexo: Produção Técnico-Científica.....</b>	<b>81</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1</b> - Representação das fórmulas estruturais das moléculas dos glicerídeos, onde $R_1$ , $R_2$ e $R_3$ representam grupos alquilas.....	9
<b>Figura 3.2</b> - Composição física do fruto do babaçu.....	10
<b>Figura 3.3</b> - Matriz energética brasileira em 2011 .....	14
<b>Figura 3.4</b> - Matriz elétrica brasileira em 2011 .....	15
<b>Figura 3.5</b> - Produção de diesel no Brasil .....	16
<b>Figura 3.6</b> - Consumo de diesel no Brasil .....	17
<b>Figura 3.7</b> - Evolução da produção brasileira de etanol .....	21
<b>Figura 3.8</b> - Reação de obtenção de biodiesel (transesterificação). .....	22
<b>Figura 3.9</b> - Evolução da produção de biodiesel no Brasil. ....	23
<b>Figura 3.10</b> - Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal de biodiesel autorizada pela ANP no Brasil.....	24
<b>Figura 3.11</b> - Classificação de Winsor .....	27
<b>Figura 3.12</b> - Representação esquemática da estrutura básica de um surfactante. ....	29
<b>Figura 3.13</b> - Representação esquemática da orientação das microemulsões .....	31
<b>Figura 3.14</b> - Estruturas de microemulsão em um diagrama ternário....	34
<b>Figura 3.15</b> - Orientação das moléculas de tensoativo e co-tensoativo na interfase óleo/água.....	36
<b>Figura 3.16</b> - Representação da curvatura do filme da interface que ocorre na formação das microemulsões .....	38
<b>Figura 4.1</b> – Esquema da célula de medição das emissões gasosas. ....	48
<b>Figura 5.1</b> - Diagrama de fases pseudoternário obtido para o sistema formado por óleo de babaçu refinado, aguardente e álcool isobutílico.....	52
<b>Figura 5.2</b> - Diagrama de fases pseudoternário obtido para o sistema formado por óleo de babaçu refinado, aguardente e álcool isoamílico. ....	53

<b>Figura 5.3</b> - Diagrama de fases pseudoternário obtido para o sistema formado por óleo de babaçu refinado, etanol hidratado e óleo fúsel. ....	54
<b>Figura 5.4</b> - Variação do diâmetro hidrodinâmica médio dos sistemas microemulsionados. ....	57
<b>Figura 5.5</b> - Variação da emissão de CO das microemulsões e de suas misturas com o diesel. ....	62
<b>Figura 5.6</b> - Variação da emissão de NOx das microemulsões e de suas misturas com o diesel. ....	65
<b>Figura 5.7</b> - Mecanismo da oxidação de oxigênio no ar a altas temperaturas. ....	63
<b>Figura 5.8</b> - Variação número de cetano das microemulsões e de suas misturas com o diesel. ....	67

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> - Composição de ácidos graxos em óleo de babaçu.....	11
<b>Tabela 3.2</b> - Parâmetros de qualidade do óleo de coco babaçu.....	12
<b>Tabela 3.3</b> - Principais diferenças entre as emulsões e microemulsões..	32
<b>Tabela 5.1</b> - Ensaio de caracterização do óleo refinado de babaçu.....	50
<b>Tabela 5.2</b> - Viscosidade cinemática das composições das microemulsões formadas por óleo de babaçu refinado, aguardente e álcool isobutílico. ..	55
<b>Tabela 5.3</b> - Viscosidade cinemática das composições das microemulsões formadas por óleo de babaçu refinado, aguardente e álcool isoamílico. ..	55
<b>Tabela 5.4</b> - Viscosidade cinemática das composições das microemulsões formadas por óleo de babaçu refinado, etanol hidratado e óleo fúsel.....	56
<b>Tabela 5.5</b> – Valores de viscosidade cinemática ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ) das microemulsões e das misturas com o diesel. ....	58
<b>Tabela 5.6</b> – Valores de massa específica ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) das microemulsões e das misturas com o diesel. ....	58
<b>Tabela 5.7</b> – Valores de ponto de fulgor ( $^{\circ}\text{C}$ ) das microemulsões e das misturas com o diesel. ....	59
<b>Tabela 5.8</b> – Valores de Turbidez (NTU) das microemulsões e das misturas com o diesel. ....	60

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 3.1.....	35
Equação 3.2.....	36
Equação 3.3.....	37
Equação 4.1.....	45
Equação 4.2.....	45
Equação 4.3.....	46

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MAIa – Microemulsão formada por 51 % de óleo de babaçu, 1 % de aguardente e 48 % de álcool isoamílico.

MAIb – Microemulsão formada por 54 % de óleo de babaçu refinado, 3 % de aguardente e 43 % de álcool isobutílico.

MEF – Microemulsão formada por 49 % óleo de babaçu refinado, 5 % de etanol hidratado e 46 % de óleo fúsel.

M0 – Diesel puro, sem adição de microemulsão.

M10 – Mistura formada por 10 % de microemulsão e 90 % de diesel.

M20 – Mistura formada por 20 % de microemulsão e 80 % de diesel.

M30 – Mistura formada por 30 % de microemulsão e 70 % de diesel.

M100 – 100 % de microemulsão.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

MME – Ministério de Minas e Energia.

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento.

O/A – microemulsão formada por gotas de óleo dispersas em água.

A/O – microemulsão formada por gotas de água dispersas em óleo.

OLEAMA - Oleaginosas Maranhense S/A.

$X_O$  – Fração mássica da fase oleosa (apolar).

$X_A$  – Fração mássica da fase aquosa (polar).

$X_T$  – Fração mássica do tensoativo.

$M_O$  – Massa da fase oleosa (apolar).

$M_A$  – Massa da fase aquosa (polar).

$M_T$  – Massa do tensoativo.

IQT - Ignition Quality Tester.

$\Delta G$  – Energia livre de superfície.



$\gamma_i$  – Tensão interfacial entre as fases aquosa e oleosa.

$\Delta S$  – Área interfacial.

$\gamma_{A/O}$  – Tensão interfacial inicial entre o óleo e a água.

$\pi$  - Pressão lateral bidimensional na interface devido à repulsão entre as moléculas do tensoativo e do co-tensoativo.

$(\gamma_{A/O})_a$  – Tensão interfacial original entre o óleo e a água.

$\pi_G$  – Pressão do filme da interface antes da curvatura do filme interfacial.

$\gamma_\phi$  - Tensão interfacial reduzida entre o óleo e a água.

$\pi_o$  – Pressão lateral da fase oleosa.

$\pi_A$  – Pressão lateral da fase aquosa.

DLS – Dynamic Light Scattering.

Codex Alimentarius - "Código Alimentar", ou "Livro sobre Alimentos", é uma coletânea de padrões reconhecidos internacionalmente, códigos de conduta, orientações e outras recomendações relativas a alimentos, produção de alimentos e segurança alimentar usada pela ANVISA.

CODEX 210- Norma padrão internacional de qualidade para óleos vegetais visando o consumo humano.

# ***CAPÍTULO 1***

## **Introdução**

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, o petróleo e seus derivados são as principais fontes energéticas do planeta, porém, o consumo cada vez maior de combustíveis fósseis, causa um efeito negativo ao meio ambiente.

A queima dos combustíveis de origem fóssil, geralmente, está ligada ao aumento gradativo da temperatura do planeta, devido à emissão de excesso de gases causadores do efeito estufa na atmosfera, o que tem gerado mudanças no clima global. Os derramamentos de petróleo e seus derivados, provenientes de sua produção e de seu transporte inadequado, produzem impactos ambientais significativos.

Um dos combustíveis derivados do petróleo mais usado atualmente no Brasil é o diesel. Esse combustível emite os maiores níveis de poluentes no meio ambiente, quando comparado com outros combustíveis de origem fóssil, tais como gasolina e querosene. No Brasil, esse problema está sendo resolvido através da adição parcial de biodiesel ao diesel, ou até mesmo com sua total substituição por biocombustíveis.

Diversos apelos ambientais tais como a Rio 92, o protocolo de Kyoto e a reunião em Copenhague têm estimulado a procura de fontes de energia sustentáveis, atraindo investimentos para o estudo de fontes alternativas, oriundas de biomassa, com destaque para os óleos vegetais (LIF *et al.*, 2010).

O Brasil com sua imensa extensão territorial, associada às excelentes condições climáticas, apresenta um grande potencial para a produção de óleos vegetais que podem ser destinados para fins alimentícios e energéticos.

A utilização dos óleos vegetais como alternativa de combustível começou a ser estudada no final do século XIX por Rudolf Diesel, que fez os primeiros testes em motores usando óleo de amendoim *in natura*.

Houve tentativas de utilização de óleos vegetais em substituição ao diesel, mas o uso de óleos vegetais em motores ciclo diesel sem

nenhum tratamento prévio é limitado, pois sua alta viscosidade pode reduzir a longevidade do motor, além de elevar os custos com manutenção.

Uma alternativa para redução significativa da viscosidade do óleo vegetal é a preparação de microemulsões a partir de um álcool de cadeia curta, estabilizadas por um tensoativo.

As microemulsões apresentam algumas vantagens em relação ao biodiesel, dentre as quais, destaca-se a facilidade de obtenção através da mistura dos componentes, o que dispensa alta qualificação técnica dos operadores para sua produção e reduz custos com o tratamento de efluentes.

De forma geral, as microemulsões são constituídas por nanogotas, na faixa de diâmetro entre 1 a 100 nm, de um líquido imiscível disperso em outro, cuja formação é possível pela adição de compostos tensoativos, que estabilizam o sistema com a formação de uma interface entre os dois líquidos.

Devido a essa estabilidade interfacial, a formação dos sistemas microemulsionados é espontânea e termodinamicamente estável, quando atingida a proporção adequada dos componentes.

Por se tratar de um processo espontâneo à temperatura ambiente, a formação das microemulsões combustíveis não consome energia. Nesse processo, também não ocorre reação química, desse modo tem-se um custo inferior a outros processos, como o Craqueamento Térmico Catalítico e a Transesterificação (produção de biodiesel).

Como vantagens na utilização de microemulsões, temos a utilização de fontes renováveis, a diminuição da viscosidade dos óleos vegetais, além de promover a diminuição da emissão de gases como monóxido de carbono (RIVAS *et al.*, 2010).

Portanto, levando-se em consideração as vantagens técnicas e ambientais das microemulsões, o presente trabalho tem como foco principal, desenvolver e aplicar sistemas microemulsionados combustíveis,

usando como componentes o óleo de babaçu e produtos oriundos da indústria de aguardente, para serem empregados como biocombustíveis, em substituição ao óleo diesel mineral em motores.

# ***CAPÍTULO 2***

## **Objetivos**

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Desenvolver microemulsões combustíveis de óleo de babaçu para substituir parcial ou completamente o diesel em motores estacionários.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Avaliar a qualidade do óleo de babaçu por meio de análises de controle de qualidade (viscosidade cinemática, massa específica, índice de acidez, índice de peróxido, índice de iodo e índice de saponificação);

Formular microemulsões combustíveis constituídas por óleo de babaçu, produtos obtidos de usinas de fabricação de aguardente, etanol hidratado combustível e reagentes P.A.;

Realizar análises de controle de qualidade das microemulsões combustíveis (viscosidade cinemática, densidade, ponto de fulgor, turbidez e índice de acidez);

Preparar misturas das microemulsões combustíveis com o óleo diesel e realizar análises de controle de qualidade (viscosidade cinemática, densidade, ponto de fulgor e turbidez);

Avaliar o teor de emissões gasosas e determinar o número de cetano das microemulsões combustíveis e suas misturas com o diesel, comparando os resultados com o diesel puro.

# ***CAPÍTULO 3***

## **Fundamentação Teórica**



### **3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

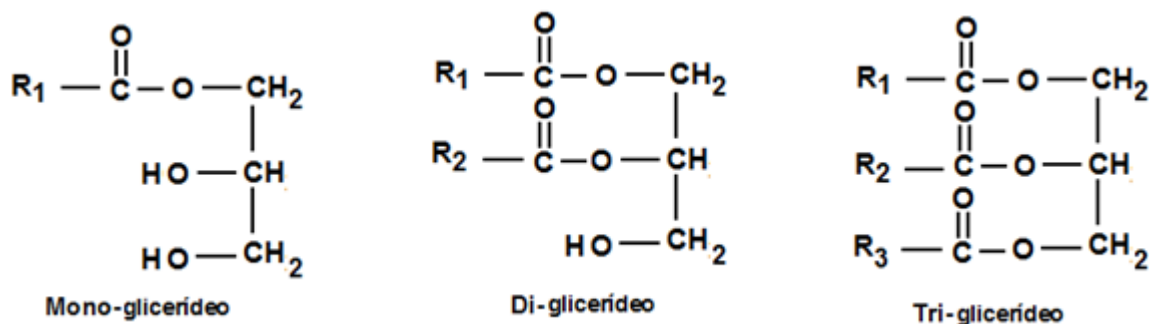
#### **3.1 Óleos vegetais**

O uso de óleos vegetais como combustível teve seu marco inicial no ano de 1898, quando Rudolf Diesel, inventor do motor a combustão interna, testou em seu motor óleo de amendoim e petróleo numa exposição em Paris. Naquela época, Rudolf Diesel chegou a afirmar que:

“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, irão se tornar tão importantes quanto o petróleo e o carvão são atualmente” (RINALDI *et al.*, 2007).

Mas os derivados do petróleo foram preferidos como fonte de energia pela sua abundância e baixos preços na época. Dessa forma, o uso de óleos vegetais como combustível ficou, então, restrito às situações de emergência, como as crises no abastecimento mundial de petróleo, que ocorreram na época da 2ª Guerra Mundial (SOUZA *et al.*, 2009).

Os óleos vegetais podem apresentar na sua composição moléculas de glicerol ligadas a uma, duas ou até três moléculas de ácidos graxos, sendo classificados como mono, di ou triglicerídeos respectivamente (Figura 3.1). Podem ainda apresentar um percentual que varia de 0,3 a 2% de ácidos graxos livres, ou seja, moléculas de ácidos não ligadas ao glicerol, sendo esses ácidos responsáveis pela acidez dos óleos vegetais e das gorduras (BRANDÃO, 2005).



**Figura 3.1** - Representação das fórmulas estruturais das moléculas dos glicerídeos, onde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> representam grupos alquilas.

Dentre a vasta variedade de oleaginosas encontradas no Brasil, em localidades remotas do estado do Maranhão, destaca-se a palmeira de babaçu, cujo óleo é bastante utilizado pela população local, principalmente para fins alimentícios.

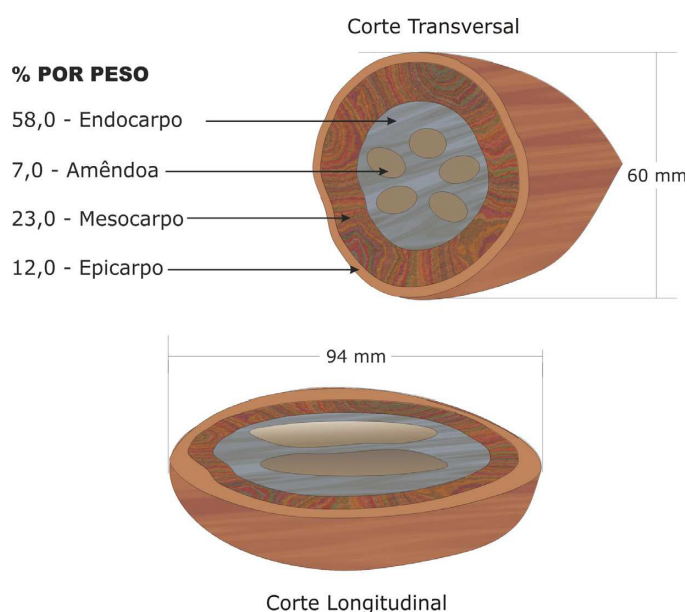
### 3.1.1. Óleo de babaçu

O óleo de babaçu é extraído das amêndoas contidas nos frutos da palmeira de babaçu, denominada por alguns botânicos como *Orbignya oleifera*, *O. speciosa*, *O. martiana*, ou ainda, *O. phalerata*. A palmeira do coco babaçu é de origem brasileira, encontrada na região amazônica e mata atlântica do Estado da Bahia e Maranhão. É uma planta típica da região de transição entre o cerrado, a mata amazônica e o semi-árido nordestino brasileiro. Com crescimento espontâneo nas matas da região amazônica, cada palmeira pode produzir anualmente 2.000 frutos (CHAVES *et al.*, 2006).

De forma geral, em todas as amêndoas das palmeiras, especialmente no babaçu, concentram-se altos teores de matérias graxas, ou seja, óleos de aplicação alimentícia ou industrial. Assim, o principal destinatário das amêndoas do babaçu são as indústrias locais de

esmagamento e produtoras de óleo bruto, o qual constitui cerca de 65 % do peso da amêndoa (BIODIESELBR, 2010).

Segundo Teixeira (2008), os frutos possuem um formato elipsoidal, mais ou menos cilíndrico, pesando entre 90 a 280 g, apresentam, geralmente, de 3 a 5 amêndoas em cada fruto, cuja camada externa rija é denominada epicarpo e envolve uma camada secundária rica em amido, denominada de mesocarpo. O endocarpo é uma camada celulósica mais rígida e contém as amêndoas de onde é extraído o óleo (Figura 3.2).



**Figura 3.2** - Composição física do fruto do babaçu

**Fonte:** (NASCIMENTO, 2004).

Quimicamente o óleo de babaçu é considerado do tipo saturado, visto que 82 a 88% de sua composição são de ácidos saturados (Tabela 3.1). A sua composição é centrada em 8 ácidos graxos principais: cáprico, caprílico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, cis-oléico, linoléico (BRANDÃO, 2005).

**Tabela 3.1** - Composição de ácidos graxos em óleo de babaçu

<b>Ácidos Graxos</b>	<b>g/100g</b>
C 8:0 – Caprílico	2,6 – 7,3
C 10:0 – Cáprico	1,2 – 7,6
C 12:0 – Láurico	40,0 – 55,0
C 14:0 – Mirístico	11,0 – 27,0
C 16:0 – Palmítico	5,2 – 11,0
C 18:0 – Esteárico	1,8 – 7,4
C 18:1 – Cis-oléico	9,0 – 20,0
C 18:2 – Linoléico	1,4 – 6,6

**Fonte:** (Codex, 1999).

Os ácidos graxos constituem as unidades básicas dos lipídeos e sua determinação é fundamental para o conhecimento da qualidade dos óleos, para a verificação do efeito de processamentos, adequação nutricional do lipídio ou do alimento que o contém. A composição em ácidos graxos, em esteróis e em triacilglicerídeos são as principais análises utilizadas da determinação da identidade dos óleos. Para os óleos e gorduras refinados, as análises mais usuais na avaliação da qualidade são os índices de peróxido e de acidez.

No Brasil ainda não existem parâmetros e nem órgãos que regulamentam o padrão de qualidade de gorduras e óleos vegetais para fins combustíveis. No entanto, sabe-se que as determinações de alguns parâmetros são de suma importância para preparação de combustíveis. Por isso, na preparação de biocombustíveis, é muito frequente usar as mesmas normas recomendados pela ANVISA para a identidade e qualidade de óleos e gorduras vegetais para fins alimentícios, como por exemplo, a Codex Alimentarius - FAO/OMS (Tabela 3.2) (Codex, 1999).

**Tabela 3.2** - Parâmetros de qualidade do óleo de coco babaçu

<b>Parâmetros</b>	<b>Limites para o óleo</b>
<b>Físico-Químicos</b>	<b>de babaçu</b>
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,6
Índice de peróxido (meq/Kg)	Máximo 10
Índice de saponificação (mg KOH/g)	245 - 256
Índice de Iodo (Wijs) (g I <sub>2</sub> /100 g)	10 - 18
Massa específica a 20 °C (g / cm <sup>3</sup> )	0,914 - 0,917

**Fonte:** (Codex, 1999).

### 3.2 Óleo fúsel

O óleo fúsel é um líquido amarelado de odor desagradável, sendo que aproximadamente 60% dele tem ponto de ebulição entre 122 a 138 °C (PÉREZ *et al.*, 2001).

O termo *fúsel* é amplamente usado para designar a mistura de álcoois superiores obtidos em várias fases do processo de purificação, podendo apresentar ainda metanol e etanol.

Com a crescente produção de etanol no Brasil nos últimos anos têm crescido também a oferta do óleo fúsel (subproduto das usinas de álcool e de alambiques de produção de aguardente), que é uma fração menos volátil obtida durante o processo de destilação.

Os álcoois isoamílico e isobutílico são os principais constituintes do óleo fúsel, estando os álcoois n-amílico e n-butílico em menores quantidades além de apresentar metanol, ésteres e outros compostos orgânicos. De modo geral, a composição do óleo fúsel varia conforme as condições e materiais utilizados na fermentação.

Dependendo da proporção dos componentes do óleo fúsel, podem-se ter misturas azeotrópicas, isto é, misturas que apresentam

ponto de ebulição constante, comportando-se como se fossem substâncias puras. Desta forma, processos convencionais de destilação não conseguem separar os componentes do óleo fúsel. Neste caso, a separação é feita por membranas seletivas (GARCIA, 2008).

Alves e Teixeira (2009) utilizaram o óleo fúsel no desenvolvimento de plantas nativas, uma vez que é bastante utilizado como repelente contra formigas e herbicida. Os resultados obtidos mostraram que óleo fúsel tem possibilidades de uso, sem prejudicar as espécies testadas.

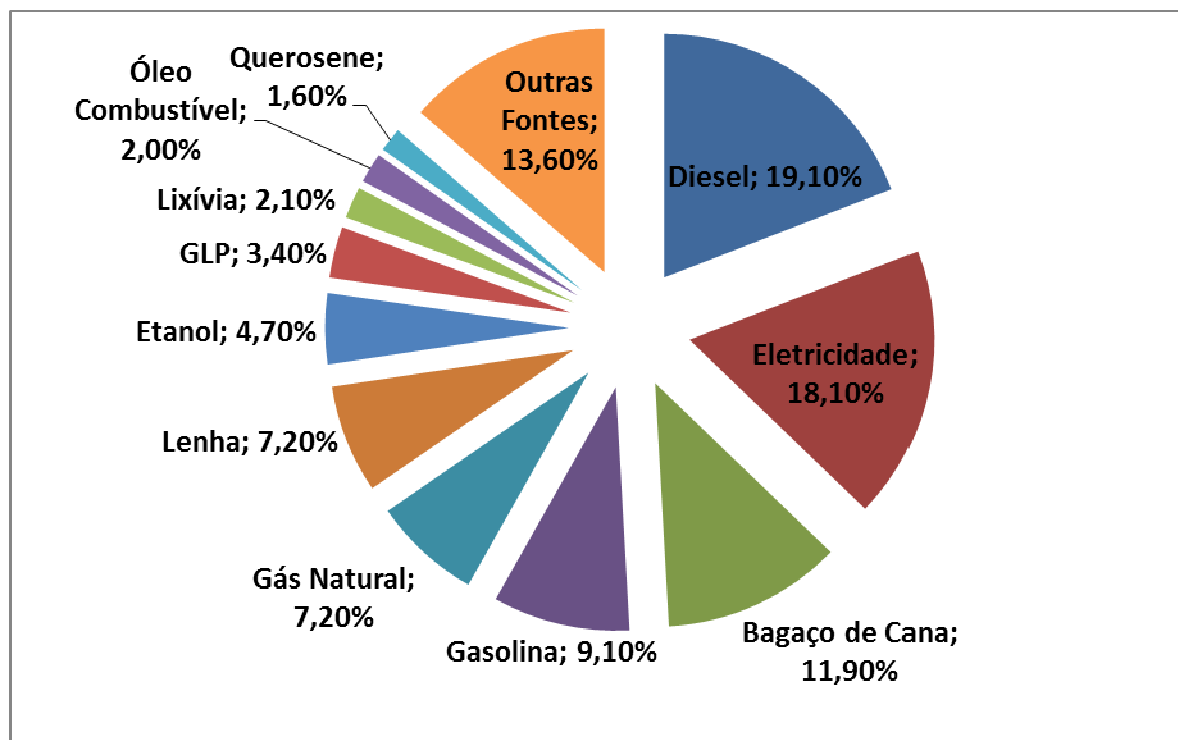
Por ser constituído, principalmente, por álcoois superiores, o óleo fúsel pode agir como um tensoativo na formação de microemulsões, cuja função é diminuir a tensão interfacial formada em misturas de líquidos imiscíveis.

### **3.3 Combustíveis**

Atualmente, tem-se procurado racionalizar o uso dos combustíveis de origem fóssil, hajam vista os impactos ambientais, principalmente aqueles relacionados ao ciclo do carbono. As exigências referentes ao controle de emissões, além da demanda crescente por energia, tanto nos países industrializados como nos países em desenvolvimento, têm exigido o desenvolvimento de combustíveis alternativos para uso em motores diesel.

Apesar disso, o Brasil é um dos maiores mercados consumidores de combustíveis, sendo o sétimo maior consumidor de petróleo no mundo, estando na frente de países como Alemanha, Coreia do Sul e Canadá (ANP, 2012).

E embora a sua matriz energética, em 2011, tenha sido constituída por energia de origem renovável, os combustíveis fósseis ainda figuram como a base da matriz energética brasileira (Figura 3.3).

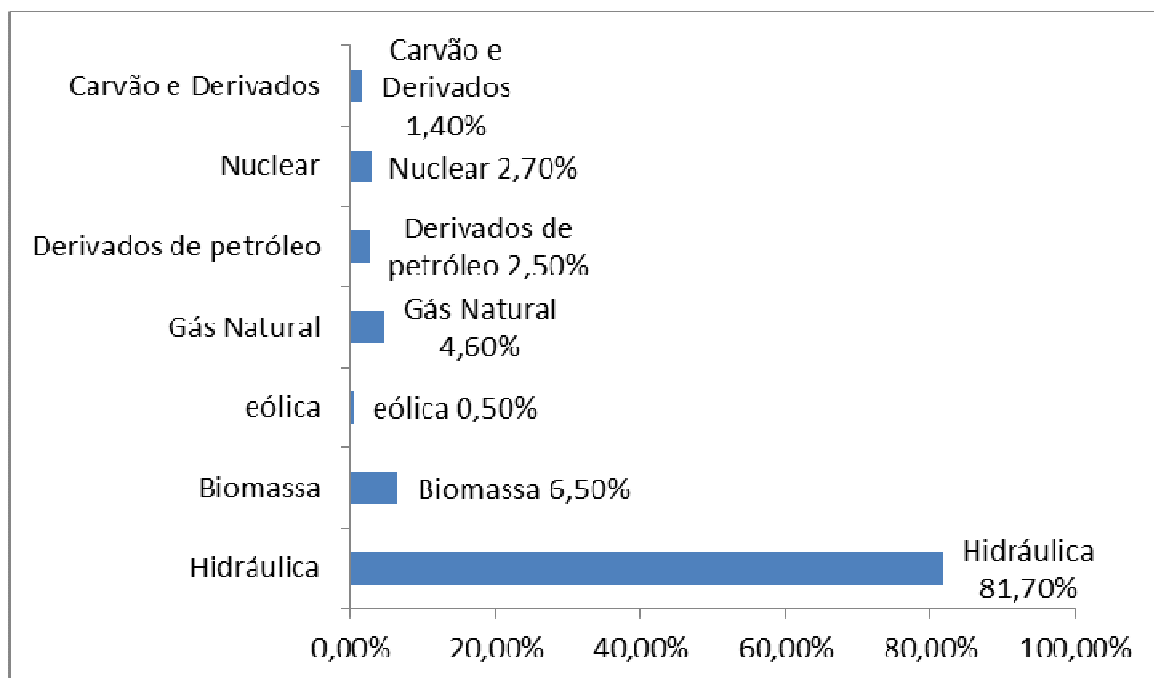


**Figura 3.3** - Matriz energética brasileira em 2011

**Fonte:** (MME, 2012)

Na Figura 3.3, observa-se um grande consumo de diesel, mas devemos considerar o percentual de biodiesel que é adicionado àquele, correspondente a um percentual de 5 % em massa.

Com relação aos 18,10 % de eletricidade da Figura 3.3, a matriz elétrica nacional em 2011, encontra-se disposto na Figura 3.4.



**Figura 3.4** - Matriz elétrica brasileira em 2011

**Fonte:** (MME, 2012)

Observa-se na Figura 3.4 que a maior parte da energia elétrica nacional é de origem hidráulica, seguida da biomassa, que inclui bagaço de cana, lixívia, lenha, dentre outras. Hoje, o Brasil importa parte da energia elétrica de origem hidráulica dos países vizinhos, porque a demanda por essa fonte de energia tem aumentado com o tempo. Outra observação importante é que aproximadamente 2,5 % da matriz elétrica é de origem fóssil, sendo o óleo diesel o que mais se destaca.

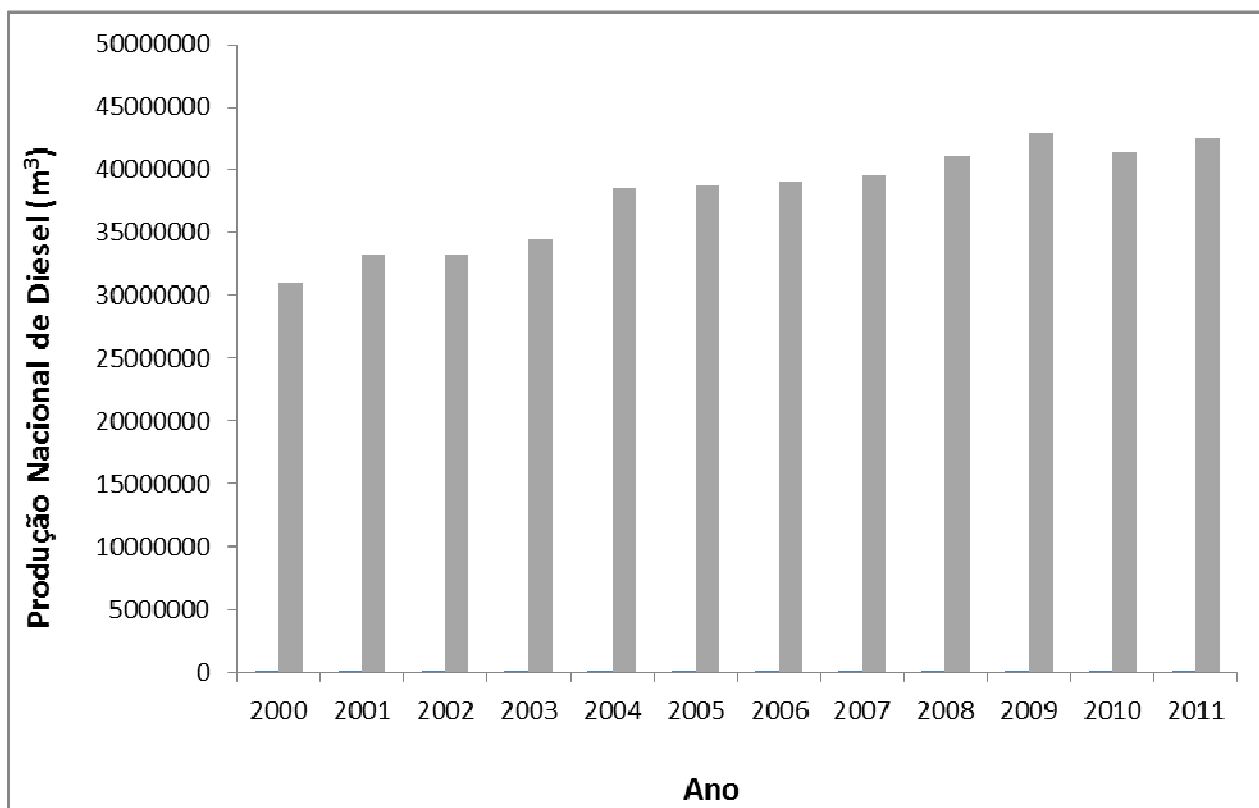
### **3.3.1 Óleo diesel**

De acordo com Brandão (2005), o óleo diesel é um combustível proveniente do petróleo (fonte não-renovável) e é constituído basicamente por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos, aromáticos e em



menor quantidade, por substâncias com átomos de enxofre, nitrogênio, metais, oxigênio e outros.

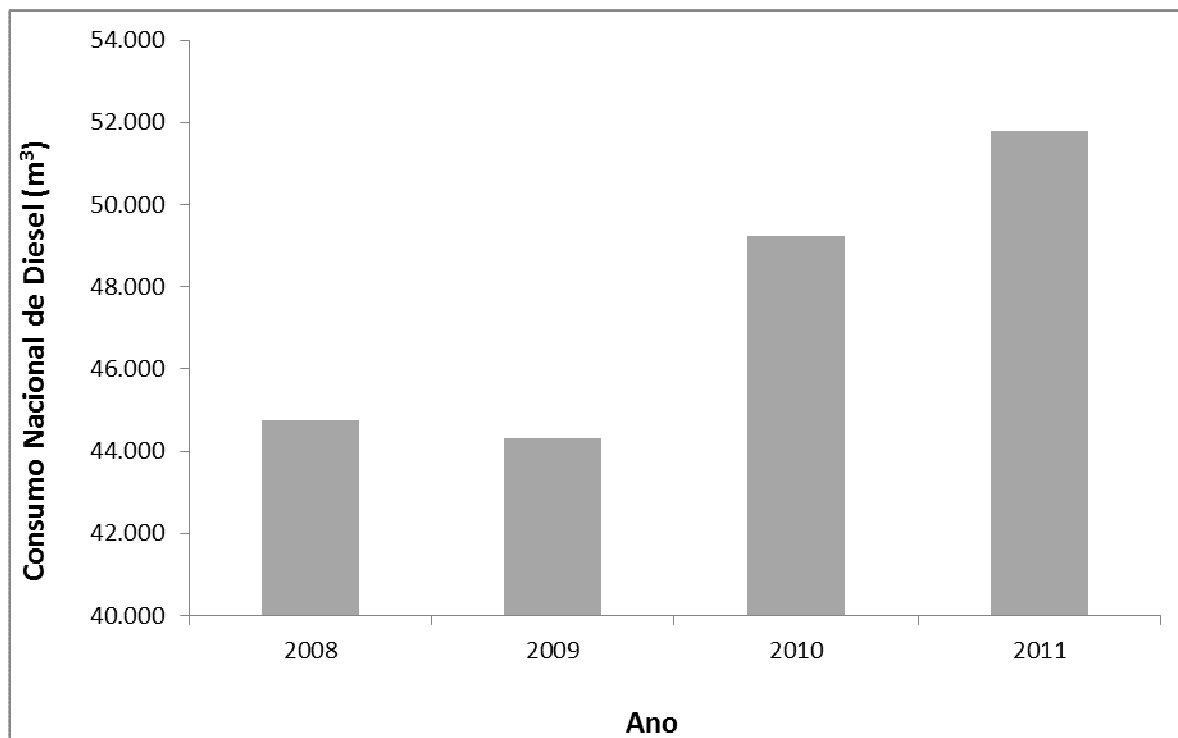
Segundo a ANP (2012), a produção do diesel de petróleo tem aumentado consideravelmente nos últimos anos, com retração em 2010, sendo este um reflexo da crise econômica ocorrida entre os anos de 2008 e 2009, voltando a crescer em 2011. A Figura 3.5 ilustra o gráfico da produção do diesel no Brasil entre 2000 e 2011.



**Figura 3.5** - Produção de diesel no Brasil

**Fonte:** (ANP, 2012)

Esse aumento na produção de diesel é um reflexo do aumento do seu consumo, que se elevou com o passar dos anos, com uma diminuição em 2009, voltando a crescer entre 2010 e 2011 (Figura 3.6).



**Figura 3.6 - Consumo de diesel no Brasil**

**Fonte:** (ANP, 2012)

O aumento da produção e no consumo do diesel nos últimos anos é considerado uma questão preocupante, dentre outros fatores, pelo teor de enxofre apresentado. O enxofre é um elemento químico extremamente indesejável para o meio ambiente e também para os motores a diesel, pois durante a combustão, o trióxido de enxofre ao reagir com a água forma o ácido sulfúrico, que corrói partes metálicas do motor. Se a concentração desse elemento for elevada, as emissões de material particulado serão elevadas, assim como as emissões de poluentes primários como  $\text{SO}_2$  e  $\text{SO}_3$ , acarretando grandes prejuízos à saúde humana e ao meio ambiente através da formação de chuvas ácidas (DESPOLUIR, 2010).

Entretanto, a adição de biodiesel, ou outros biocombustíveis, ao diesel tem sido uma das medidas tomadas, uma vez que esse biocombustível não apresenta enxofre em sua composição, ao mesmo tempo em que reduz as emissões de gases tóxicos e materiais particulados que são lançados na atmosfera.

### **3.3.2 Biocombustíveis**

Sendo um dos pioneiros no uso de biocombustíveis, o Brasil, entre os anos de 1905 e 1925, começou a realização de testes com o etanol combustível. Entretanto, com a descoberta de uma grande reserva de petróleo na década de 60, o país perdeu o interesse pelos biocombustíveis. Com a crise mundial do petróleo na década de 70, ressurgiu no Brasil o interesse por investimentos em pesquisas sobre bioenergia, com o lançamento pelo Governo Federal do Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL), que foi considerado naquela época o maior programa comercial de uso de biomassa para fins energéticos no mundo (BIODIESELBR, 2010).

Outro grande investimento do Governo Federal, na década de 80, foi o Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (PROÓLEO), com o objetivo de substituir o óleo diesel por óleos vegetais (em mistura de até 30 % em volume), incentivar a pesquisa tecnológica para promover a produção de óleos vegetais nas diferentes regiões do país e buscar a total substituição do óleo diesel por óleos vegetais (BIOCOMBUSTÍVEIS, 2008).

Contudo, o PROÓLEO não apresentou viabilidade econômica, uma vez que o custo do produto final, o éster, era muito alto, e logo essa inviabilidade econômica da transformação do óleo vegetal acabou encerrando o programa.

Os apelos para a obtenção de fontes de energia ambientalmente sustentáveis, estimulou no País a criação, em 2005, do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), que teve por objetivo a implementação técnica para produção e uso do biodiesel, baseado na inclusão social e no desenvolvimento regional, via geração de emprego e renda (ANP, 2012).

Além de promover a inclusão social, os biocombustíveis são bastante benéficos com relação à redução das emissões de poluentes para a atmosfera. Na literatura científica são citados trabalhos com o objetivo de relacionar o uso de biocombustíveis com a redução das emissões de CO e NOx, comparando-os aos combustíveis fósseis.

Ramadhas e colaboradores (2005), por exemplo, estudaram as emissões de biodiesel em um motor a diesel, e segundo os resultados do trabalho, houve uma redução nas emissões de CO, quando comparado com o uso do diesel.

Chen e colaboradores (2008) também desenvolveram um estudo sobre a utilização de misturas de etanol, biodiesel de soja metílico e diesel, como combustíveis em um motor por compressão. Os autores concluíram que as emissões de CO diminuía à medida que o teor de oxigenados aumentava nas misturas combustíveis. As emissões de NOx, porém, foram maiores que a do diesel com 10 % de etanol na mistura, e quando o teor de etanol se elevou para 20 e 30 %, as emissões de NOx se mantiveram praticamente no mesmo patamar do diesel. O número de cetano decresceu à medida que etanol era adicionado às misturas combustíveis.

Demirbas (2009) levantou vários dados relacionados com o uso de biodiesel de diversas origens em motores. De acordo com o autor, as emissões de CO diminuem enquanto as de NOx aumentam na proporção que biodiesel era adicionado ao diesel de petróleo.

E em 2009, Nabi e colaboradores estudaram as emissões de biodiesel num motor a compressão, chegando à conclusão de que o oxigênio da molécula do biodiesel foi responsável pela menor emissão de CO e maiores emissões de NOx, comparado ao diesel puro.

### **3.3.3 Etanol**

O etanol é a substância de fórmula molecular  $C_2H_5OH$ , que pode ser utilizado como combustível em motores de combustão interna, com ignição por centelha (ciclo Otto), em misturas percentuais com a gasolina derivada do petróleo (etanol anidro); ou como etanol combustível (etanol hidratado).

Como todo biocombustível, o etanol tem como matéria-prima a biomassa, a qual deve conter quantidades significativas de amido ou outros açúcares para. Há um predomínio mundial da produção do etanol com base em materiais amiláceos, como milho, trigo e outros cereais e grãos, em razão da forte expansão, nos últimos anos, da produção norte-americana de etanol baseada no milho.

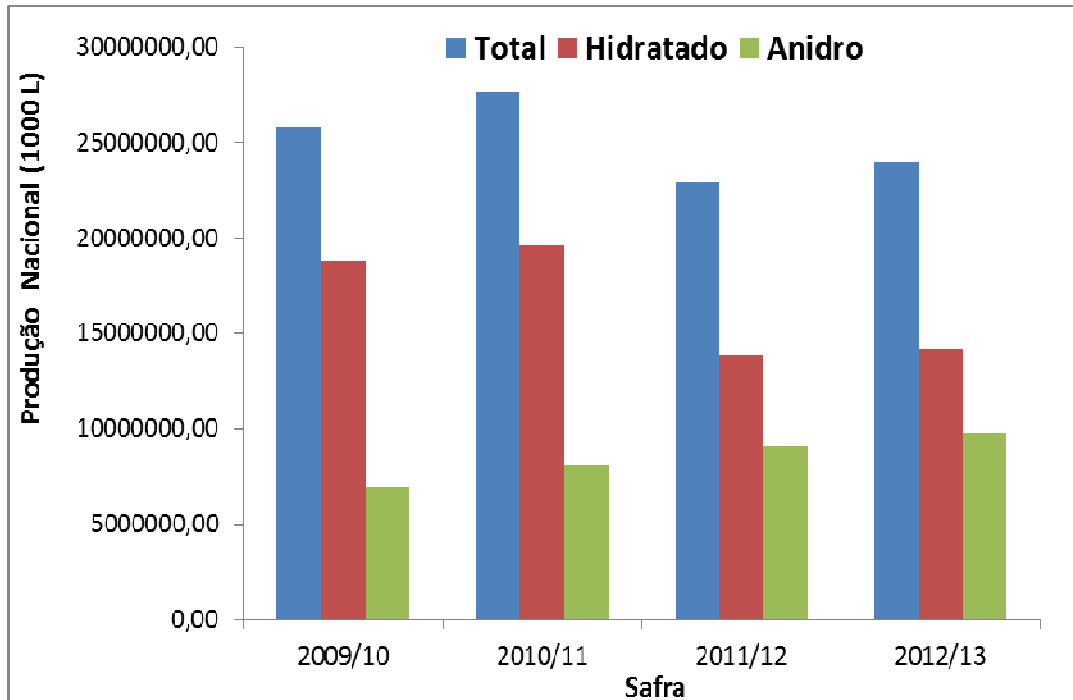
O Brasil, no entanto, só produz etanol da cana-de-açúcar (ANP, 2012), sendo o país o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, seguido, em segundo lugar, pela Índia e, em terceiro, pela China. Pode se explicar o fato porque a cana é a matéria-prima que oferece mais vantagens energéticas e econômicas, permitindo obter os menores custos de produção de açúcar e etanol, já que a energia consumida no processo é produzida a partir dos seus próprios resíduos (bagaço, palha, vinhoto, etc.).

A produção de energia através do etanol traz diversas vantagens ao meio ambiente, já que toneladas de  $CO_2$  deixam de ser emitidas para cada tonelada de etanol utilizado, desconsiderando outras emissões, como o  $SO_2$  (dióxido de enxofre). O uso do etanol também reduz a emissão de

monóxido de carbono dos motores de veículos, pois contém 35% de oxigênio, o que auxilia na combustão dos combustíveis derivados do petróleo.

É devido a esses fatores que, nos últimos anos, o Brasil tem buscado maximizar os resultados das culturas empregadas como fontes de agroenergia. Além de estudos sobre o álcool oriundo da cana-de-açúcar, existem focos de pesquisa sobre etanol de amido e de celulose, visando à sustentabilidade e a consolidação do Programa de Energia Renovável no Brasil. Dessa forma, tem-se um país com interesses cada vez maiores, quando se refere a investimentos em pesquisa, produção, e comercialização de biocombustíveis (EMBRAPA, 2012).

O Gráfico ilustrado na Figura 3.7 mostra a evolução da produção brasileira de etanol de cana-de-açúcar, considerado o principal componente da matriz brasileira de biocombustíveis.



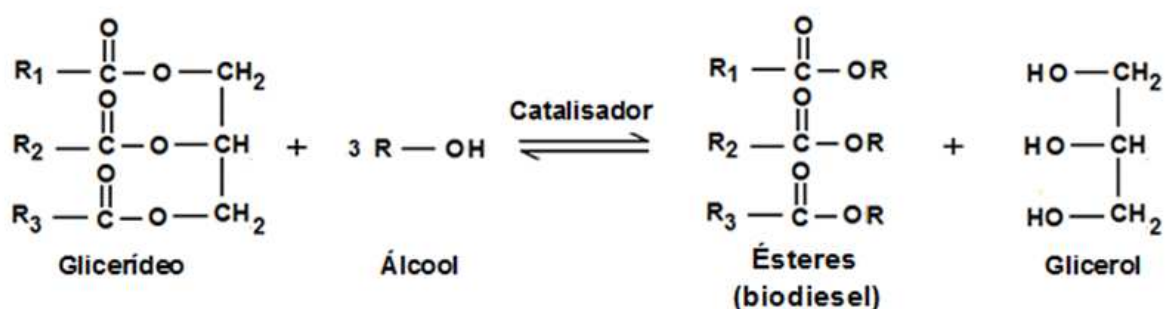
**Figura 3.7** - Evolução da produção brasileira de etanol  
**Fonte:** (CONAB, 2012)

Observa-se na Figura 3.7 uma queda na produção de etanol nas duas últimas safras em razão dos altos preços, em virtude da crise na produção de açúcar na Índia, que ocasionou uma maior exportação desse produto para esse país, provocando uma queda na produção de etanol, com conseqüente elevação dos preços, fazendo os consumidores preferirem usar gasolina. De acordo com a ANP o consumo de etanol caiu em torno de 13,8 %, entre 2010 e 2011 (ANP, 2012).

Infelizmente, apesar do investimento em tecnologia de produção e consumo, além de sua viabilidade técnica e ambiental, o etanol nem sempre é o preferido pelo consumidor, já que seu preço, muitas vezes, não é atraente, em conseqüência de sua produção depender do mercado do açúcar.

### 3.3.4 Biodiesel

De modo geral, o biodiesel é um biocombustível que pode ser obtido a partir da transesterificação de triglicerídeos (Figura 3.8).

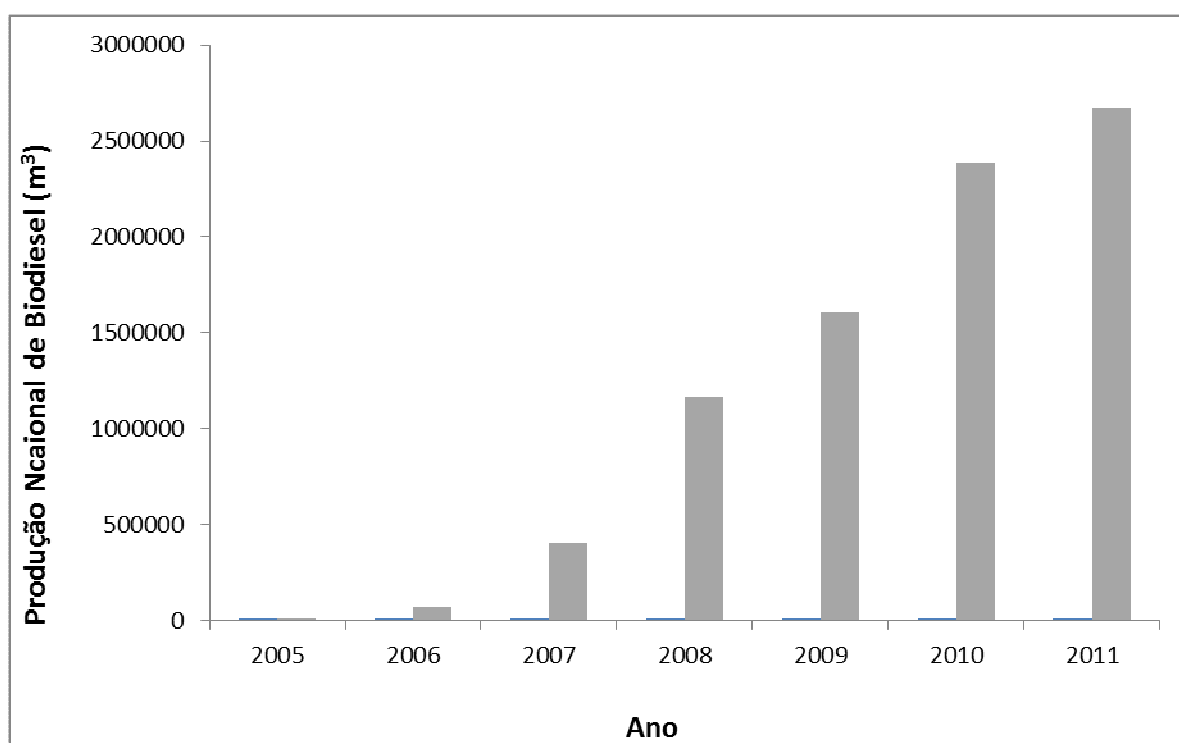


**Figura 3.8** - Reação de obtenção de biodiesel (transesterificação).

O marco legal do uso do biodiesel no Brasil foi respaldado pelo lançamento do PNPB em 2005, que culminou na criação da Lei 11.097/05, a qual introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira, estabelecendo

ainda um percentual obrigatório de 2 % de biodiesel na mistura com o diesel, sendo 5 % até 2013 com 8 % facultativo. Esse patamar foi atingido antes do prazo máximo estabelecido pela lei, com obrigatoriedade de aumento para 3 % a partir de 1º de julho de 2008, 4 % a partir de 1º de julho de 2009 e 5 % a partir de 1º de janeiro de 2010 (ANP, 2012).

Com o aumento do percentual de biodiesel nas misturas com diesel, nos últimos anos, tanto a sua produção quanto a comercialização têm aumentado cada vez mais (Figura 3.9).



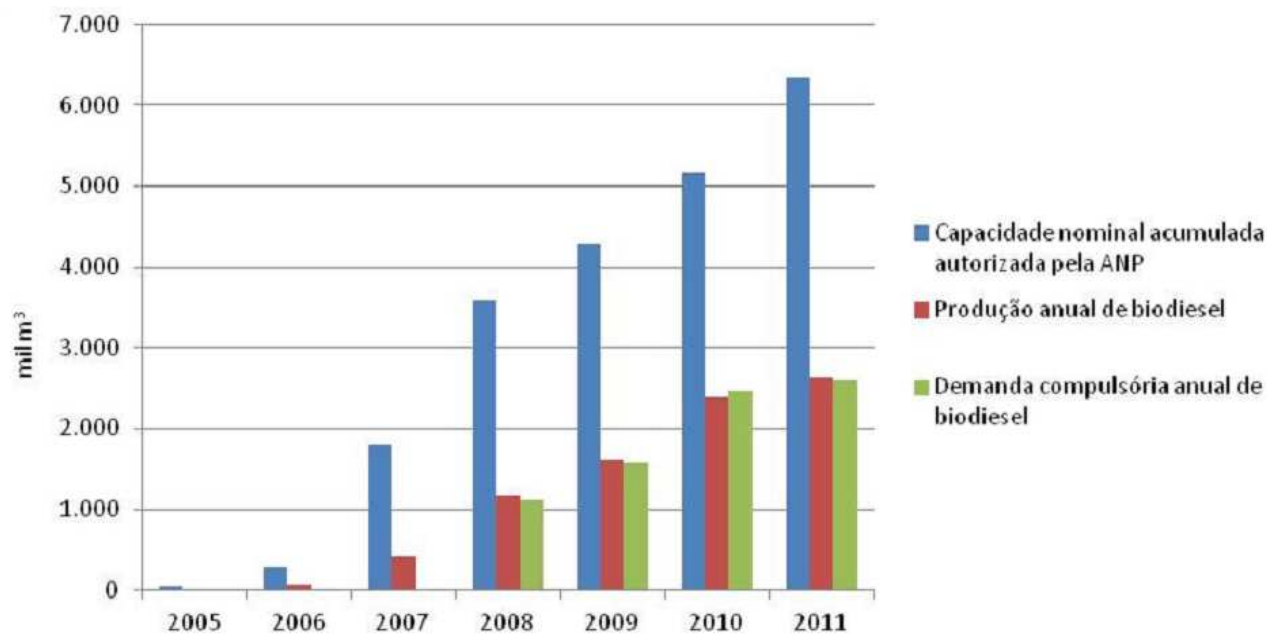
**Figura 3.9** - Evolução da produção de biodiesel no Brasil.

**Fonte:** (ANP, 2012).

Observa-se que o aumento considerável da produção de biodiesel tem sido um reflexo da obrigatoriedade de sua adição no diesel, com aumento de 2 para 5% nos últimos anos.



A Figura 3.10 ilustra a evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal de biodiesel autorizada pela ANP no país.



**Figura 3.10** - Evolução anual da produção, da demanda compulsória e da capacidade nominal de biodiesel autorizada pela ANP no Brasil.

**Fonte:** (ANP, 2012).

Na Figura 3.10, ilustra a comparação entre a capacidade de produção, a produção atual e a demanda compulsória de biodiesel, pode-se verificar que o potencial de produção do país é bem maior que o volume absorvido pelo mercado. Embora a produção seja mantida no mesmo patamar da demanda, a indústria de biodiesel funciona abaixo de sua capacidade total. Esses dados justificam o fato do Brasil ter se tornado o líder mundial em capacidade instalada para a produção de energia a partir de biomassa.

O uso do biodiesel como combustível apresenta vantagens de caráter técnico, social e ambiental.

Com relação ao caráter técnico, o biodiesel apresenta os seguintes benefícios: é um ótimo lubrificante, podendo aumentar a vida útil do motor; tem risco de explosão baixo (precisa de uma fonte de calor acima de 150 graus Celsius para explodir); tem fácil transporte e fácil armazenamento (devido ao seu menor risco de explosão); não precisa de adaptação em caminhões, tratores ou máquinas.

Os principais benefícios sociais ligados à produção do biodiesel são os seguintes: Beneficia os agricultores (principalmente a agricultura familiar); contribui para o crescimento econômico dos municípios; amplia o mercado de trabalho; valoriza os recursos energéticos; utiliza fontes alternativas de energia, mediante o aproveitamento econômico dos insumos disponíveis e das tecnologias aplicáveis.

O biodiesel também apresenta vantagens ambientais: melhora a qualidade do ar, face à redução de poluentes e gera menos gases poluentes, sem oferecer perda ao motor; é menos tóxico que o diesel, é um combustível biodegradável e oriundo de matérias-primas renováveis.

### **3.4 Microemulsões**

As emulsões são sistemas obtidos pela dispersão entre duas fases imiscíveis ou praticamente imiscíveis, que de acordo com a hidrofília ou lipofília da fase dispersante, classificam-se em óleo em água (O/A) ou água em óleo (A/O) (NARSIMHAN *et al.*, 2008).

Quando as emulsões apresentam gotículas menores que 0,1  $\mu\text{m}$  são classificadas como microemulsões (OLIVEIRA *et al.*, 2004). Dessa forma, o tamanho da gotícula é fortemente afetado pela mistura de um tensoativo no sistema, havendo tendência de diminuir o tamanho das gotículas com o aumento da concentração do tensoativo, gerando um

sistema opticamente transparente ou translúcido denominado microemulsão (LEITE, 2009).

Na década de 40, Hoar e Schulman (1943), publicaram um trabalho que descreve a obtenção de um sistema formado por micelas microscópicas, opticamente transparentes, de água dispersas em óleo. Os pesquisadores observaram que quando mais água era adicionada gradativamente ao sistema, este adquiria um aspecto opaco e "leitoso", voltando a ficar transparente à medida que mais água era adicionada, tornando-se uma micela de óleo disperso em água. Os autores chamaram esse fenômeno de inversão da micela.

A estabilidade dessas micelas só foi possível com a adição de substâncias anfifílicas, como sais, álcoois ou aminas. Os cientistas propuseram um modelo para a estrutura das micelas, no qual as substâncias anfifílicas orientam-se formando uma interface entre a micela e fase contínua, com a parte apolar voltada para o óleo e a parte polar voltada para a água. Essa estrutura é responsável por baixos valores da tensão superficial, foi possível calcular o diâmetro médio das micelas em torno de  $200 \text{ \AA}$  (20 nm), indicado pelos autores como compatível com as propriedades ópticas do sistema.

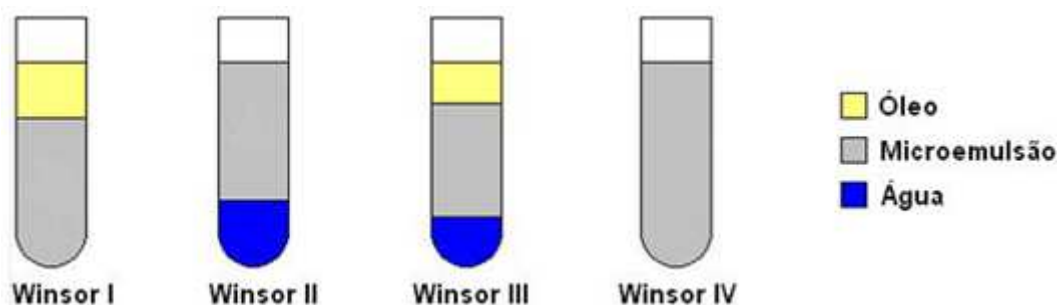
A formação de microemulsões e seu equilíbrio com sistemas heterogêneos foram estudados, quatro anos depois, por Winsor (1948), que criou um sistema de classificação que define os vários equilíbrios existentes entre a microemulsão e fases aquosas e oleosas, estabelecendo quatro tipos de sistemas conhecidos como:

1) **Winsor I** – É representado pelo equilíbrio entre a fase microemulsionada com a fase oleosa em excesso. Por possuir densidade menor que a da microemulsão, a fase oleosa posiciona-se acima da microemulsão. Uma microemulsão O/A coexiste com excesso de fase oleosa, ou seja, corresponde a um sistema bifásico.

2) **Winsor II** – Representa o equilíbrio entre a fase microemulsionada e a fase aquosa em excesso. Por possuir densidade menor que a da fase aquosa, a microemulsão posiciona-se na parte superior à fase aquosa. Uma microemulsão A/O coexiste com excesso de fase aquosa.

3) **Winsor III** – Existem três fases em equilíbrio: óleo, microemulsão e água; o óleo é a fase superior, a microemulsão a fase intermediária e a água, a fase inferior. É uma fase microemulsionada intermediária em equilíbrio com fase oleosa e aquosa em excesso.

4) **Winsor IV** – É um sistema em que apenas existe a fase microemulsão, isto é, um sistema visualmente monofásico. Corresponde a fase microemulsionada pura, ou seja, um sistema monofásico microemulsionado, em escala macroscópica, constituído por uma fase única. A Figura 3.11 ilustra detalhes do sistema de Winsor.



**Figura 3.11** - Classificação de Winsor

**Fonte:** (WINSOR, 1948)

A denominação do termo microemulsão foi sugerida na década de 50 por Schulman e colaboradores (1959), nesse trabalho foram obtidas várias misturas, opticamente transparentes e formadas por gotas de óleo em água, ou água em óleo, com diâmetro de aproximadamente 1/20 do comprimento de onda da luz visível (SCHULMAN *et al.*, 1959).

As misturas eram formadas a partir da titulação da mistura de óleo e água com a adição de uma substância anfifílica até o ponto de viragem de turvo para transparente (SCHULMAN *et al.*, 1959).

Microemulsões são sistemas isotrópicos e transparentes de dois líquidos imiscíveis, (usualmente água e óleo) estabilizados por um filme de compostos tensoativos.

A transparência demonstrada por estes sistemas está relacionada com o fato das partículas serem muito menores do que os comprimentos de onda da radiação na região visível. Por essa razão, várias denominações, como microemulsão, submicroemulsão e nanoemulsão têm sido utilizadas para designar esse sistema.

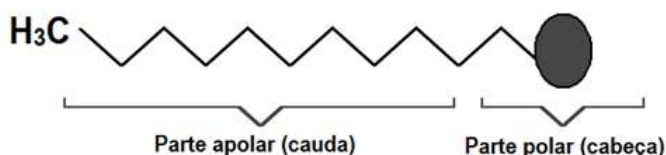
Apesar da denominação "micro", o sistema é formado por gotículas nanométricas com diâmetro da ordem de 1 a 100 nm dispersas em uma fase contínua (DANIELSSON e LINDIMAN, 1981; MENDONÇA, 2005; BOONME *et al.*, 2006; FANUN, 2007).

A composição das microemulsões comumente envolve a combinação de três ou quatro componentes, tais como: fase polar (geralmente aquosa), fase apolar (geralmente oleosa), tensoativo e, quando necessário, um co-tensoativo (geralmente um álcool de cadeia curta).

### **3.4.1 Tensoativos**

Os tensoativos são compostos que possuem atividade na interface entre duas fases, tais como ar/água, óleo/água, e na superfície de sólidos. Também são chamados de surfactantes, ou ainda, emulsionantes, e são caracterizados pela presença de uma região polar (hidrofílica) e outra apolar (hidrofóbica) em suas estruturas moleculares.

Um tensoativo típico possui a estrutura R-X (Figura 3.12), na qual R é considerada a parte apolar, variando de 08 a18 átomos de carbono (normalmente linear) e X é a parte polar (BENAZZI, 2005).



**Figura 3.12** - Representação esquemática da estrutura básica de um surfactante.

De acordo com a parte polar, geralmente os tensoativos podem ser classificados em:

- a) **Catiônicos:** a cabeça polar apresenta carga positiva.
- b) **Aniônicos:** a cabeça polar apresenta carga negativa.
- c) **Zwiteriônicos:** a parte polar da molécula apresenta cargas positiva e negativa que se anulam.
- d) **Não-iônicos:** não apresentam carga em sua estrutura.

A formação de emulsões do tipo A/O ou O/A depende, principalmente, do equilíbrio que existe entre a parte polar e a apolar do tensoativo empregado, chamado equilíbrio hidrófilo-lipófilo, que é numericamente representado em uma escala que vai de zero a vinte, em função do tamanho da cadeia apolar presente nas moléculas do tensoativo.

Assim, valores inferiores a dez indicam predominância da parte apolar, tornando-as adequadas para o preparo de emulsões A/O. Ao contrário, valores superiores a dez apontam a prevalência da região polar

e o emprego dessas substâncias na obtenção de emulsões O/A (JUNIOR *et al.*, 2003).

### **3.4.2 Co-tensoativos**

Os co-tensoativos, também denominados de co-surfactantes, ou ainda, co-emulsionantes, são responsáveis pela redução da tensão interfacial necessária para a formação e estabilidade termodinâmica das microemulsões. Além disso, promovem a fluidificação do filme interfacial formado pelo tensoativo, o que impede a elevação significativa da viscosidade do sistema.

Os co-tensoativos mais usados na preparação das microemulsões são geralmente alcoóis de cadeias curtas e glicóis que possuem de dois a dez átomos de carbono (JUNIOR *et al.*, 2003).

### **3.4.3 Fase oleosa**

Os principais parâmetros relacionados com a escolha da fase oleosa a ser empregada no preparo de uma microemulsão referem-se, principalmente, à possibilidade de obtenção do próprio sistema.

A natureza do óleo é um dos fatores que influenciam o comportamento das microemulsão. O aumento da cadeia do hidrocarboneto, ou da substituição por um grupo aromático, provoca uma diminuição da solubilidade dos outros componentes do sistema, sendo este um dos fatores que influenciam no comportamento da região de microemulsão (DANTAS *et al.*, 2003).

Na obtenção das microemulsões combustíveis, geralmente são empregados óleos vegetais (triglicerídeos) como fase apolar, que são basicamente uma mistura de ésteres derivados do glicerol, cujos ácidos

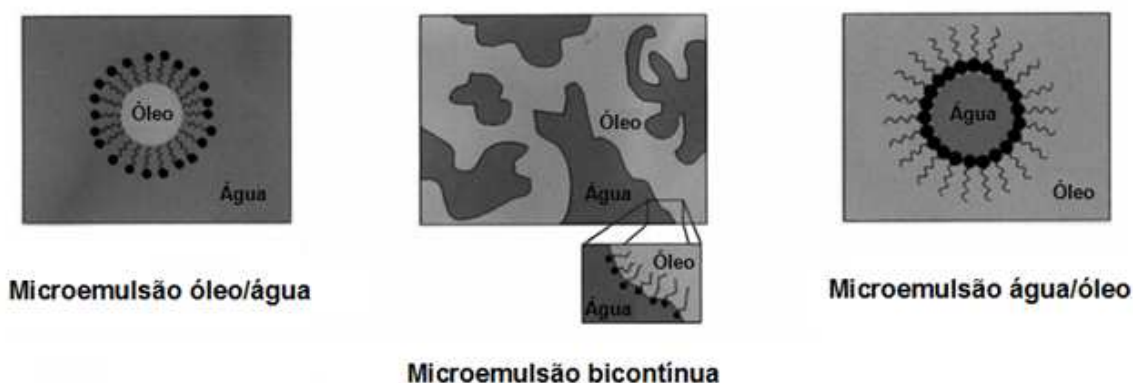
graxos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação.

O tamanho da cadeia alquílica do óleo influencia fortemente na distribuição do co-tensoativos nas fases óleo e água, bem como na composição e nas propriedades físico-químicas das microemulsões (MENDONÇA, 2005).

Nas microemulsões com presença de tensoativos não iônicos, a partição do co-tensoativo na interface das gotículas é favorecida pelo emprego de óleos vegetais de cadeias longas (VANDAMME, 2002).

### 3.4.4 Estrutura das microemulsões

As microemulsões podem ser de vários tipos (Figura 3.13), tais como gotículas de óleo em água, gotículas de água em óleo, misturas randômicas bicontínuas, gotículas ordenadas e misturas lamelares com ampla faixa de equilíbrio entre elas e com excesso de fase oleosa e/ou aquosa, sendo que a formação dessas estruturas depende do tensoativo, do co-tensoativo e da natureza do óleo (FORMARIZ *et al.*, 2005).



**Figura 3.13** - Representação esquemática da orientação das microemulsões

**Fonte:** (LAWRENCE, REES, 2000).



Geralmente, os sistemas do tipo A/O são formados quando a concentração de fase aquosa é baixa, enquanto os sistemas do tipo O/A são formados na presença de baixa concentração de fase oleosa (JUNIOR *et al.*, 2003; FORMARIZ *et al.*, 2005).

As microemulsões de estruturas bicontínuas são obtidas quando se dispõe de quantidades aproximadamente iguais de óleo e água que se apresentam como fases contínuas, formando uma rede dinâmica com nanocamadas do tensoativo nas interfaces (MENDONÇA, 2005).

A principal característica das microemulsões é a sua estabilidade termodinâmica, que oferece vantagens sobre as dispersões instáveis, tais como as suspensões e emulsões, podendo ser utilizada por tempo muito mais amplo (Tabela 3.3) (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

**Tabela 3.3** - Principais diferenças entre as emulsões e microemulsões

<b>EMULSÕES</b>	<b>MICROEMULSÕES</b>
Instáveis, com separação de fases	Termodinamicamente estáveis
Gotículas de tamanho relativamente grande (1-10 $\mu\text{m}$ )	Agregados pequenos (< 0,1 $\mu\text{m}$ )
Sistemas relativamente estáticos	Sistemas altamente dinâmicos
Área interfacial moderadamente alta	Alta área interfacial
Pouca quantidade de tensoativo é necessária	Grande quantidade de tensoativo é necessária
Pequena curvatura da interface água-óleo	O filme interfacial pode estar altamente curvado

**Fonte:** (MARTINIANO, 2009)

A principal desvantagem das microemulsões em relação às emulsões é a utilização de elevadas concentrações de tensoativos e co-tensoativos.

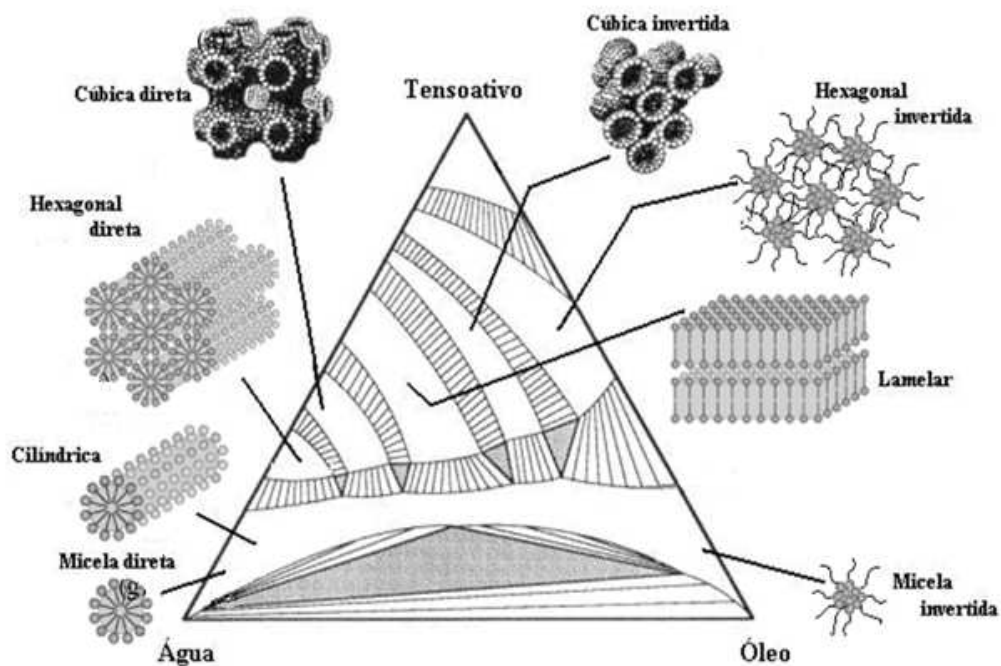
A escolha dos tensoativos e co-tensoativos dependerá da aplicação da microemulsão. De forma geral, eles devem ser atóxicos para emprego

em produtos farmacêuticos. Entretanto, esta limitação varia dependendo do uso pretendido. Maiores restrições são impostas àqueles que se destinam à administração via oral e, principalmente, aos que devem ser preparados de forma estéril (parenterais e oftálmicos) (VANDAMME, 2002; JUNIOR *et al.*, 2003).

Entretanto, as microemulsões podem, também, ser utilizadas como combustíveis, nesse caso, as mesmas não deverão produzir carga poluente maior que os combustíveis fósseis.

### 3.4.5 Diagrama de fases

Na preparação dos sistemas microemulsionados é essencial se levar em consideração a proporção dos componentes, a estrutura do tensoativo, a estrutura do co-tensoativo e o tipo de óleo. Deste modo, a construção de um diagrama de fases (Figura 3.14) pode ser considerada uma ferramenta fundamental para caracterizar em que condições experimentais as microemulsões existem para, posteriormente, poder selecionar a região do diagrama com as proporções dos componentes que se deseja trabalhar (FORMARIZ *et al.*, 2004; POLIZELLI, 2007).



**Figura 3.14** - Estruturas de microemulsão em um diagrama ternário  
**Fonte:** (PEGADO, 2008)

Além do diagrama de fases ternário, dependendo do número de componentes do sistema, pode ser construído um diagrama de fases pseudoternário, que é aquele que possui aspecto de diagramas ternário,

porém pode ser formado por mais de três constituintes (ROSSI *et al*, 2007).

Os diagramas pseudoternários podem ser obtidos a partir da adição de várias quantidades de tensoativo em diversas proporções de fase apolar com fase polar, ou seja, pela preparação de amplo número de amostras com diferentes proporções dos componentes.

### **3.4.6 Teoria de formação das microemulsões**

A teoria de formação das emulsões e das microemulsões foi relatada por Oliveira e colaboradores (2004), ao descreverem que se dois líquidos imiscíveis são misturados, mantendo-se a agitação constante, as duas fases tendem, inicialmente, a formar gotículas dispersas de um dos líquidos no interior do outro, porém, quando cessada a agitação, as gotículas tendem a coalescer e os líquidos separam-se novamente.

O processo de emulsificação implica num grande aumento de área interfacial ( $S_1 \rightarrow S_2$ ), a qual leva a aumento brusco de energia livre de superfície ( $G_1 \rightarrow G_2$ ). Este fenômeno pode ser descrito pela Equação 3.1

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \gamma_i \times \Delta S \quad (3.1)$$

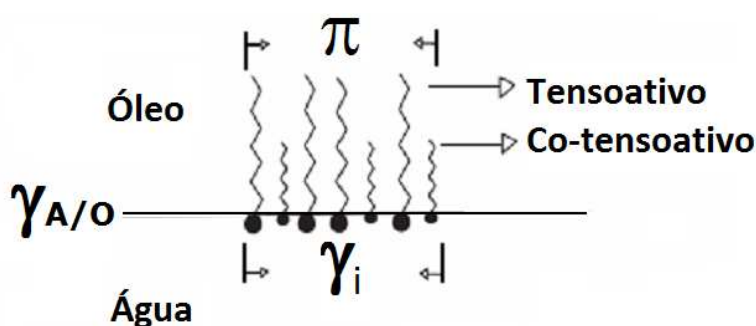
Onde  $\gamma_i$  representa a tensão interfacial entre as fases aquosa e oleosa e  $\Delta S$  é a área interfacial.

Analisando-se a Equação 3.1, uma alternativa para a estabilização do sistema seria fornecer energia mecânica, continuamente, de modo a manter a área interfacial aumentada, e isso, embora necessário, por si só, não é suficiente, pois vence a barreira da tensão superficial apenas temporariamente, enquanto durar a agitação.

Por outro lado, quanto menor for a energia livre ( $\Delta G$ ), originada da expansão da área interfacial ( $\Delta S$ ), maior será a estabilidade da emulsão, e o sistema tende a atingir estabilidade termodinâmica, caso o aumento da energia livre seja totalmente compensado pela redução da tensão interfacial. Portanto, seria mais viável diminuir a tensão interfacial da dispersão, como forma de reduzir a energia livre derivada da expansão da área interfacial.

No caso das microemulsões, a diminuição da tensão interfacial é conseguida devido à presença de grande quantidade de tensoativos incorporada na interface A/O, geralmente, associado a um co-tensoativo, cuja função é diminuir a tensão interfacial para valores abaixo dos limites proporcionados pelos agentes emulsificantes comuns.

Quando aumenta o número de moléculas do tensoativo e do co-tensoativo por unidade de área na interface, essas moléculas começam a se comprimir e se repelir, dando origem a uma pressão lateral bidimensional ( $\pi$ ) (Figura 3.15), que está relacionado com a tensão interfacial  $\gamma_i$  de acordo com a Equação 3.2.



**Figura 3.15** - Orientação das moléculas de tensoativo e co-tensoativo na interfase óleo/água.

**Fonte:** adaptado de OLIVEIRA *et al.* (2004).

$$\gamma_i = \gamma_{A/O} - \pi \quad (3.2)$$

Onde,  $\gamma_{A/O}$  é a tensão original entre o óleo e a água.

Analisando-se a Equação 3.2, podemos concluir que a tensão de superfície ( $\gamma_i$ ) na interface diminui proporcionalmente com o aumento da pressão ( $\pi$ ), quando essa pressão exceder  $\gamma_{A/O}$ , o valor de  $\gamma_i$  será negativo, contribuindo para  $\Delta G < 0$  (Equação 3.1) e, conseqüentemente, favorecendo uma formação espontânea das microemulsões.

Desse modo, a variação de energia ( $\gamma_i \times \Delta S$ ) sendo negativa, torna viável a expansão espontânea da interface, quando  $\pi > \gamma_{A/O}$ , favorecendo a redução do tamanho das gotas a partir de um volume fixo de óleo, até não haver mais necessidade de energia para aumentar a área interfacial. Sendo assim, o equilíbrio será atingido quando a tensão negativa voltar a zero, em virtude da descompressão das moléculas, dessa forma, diminuindo a pressão na interface.

Analisando a interfase de uma forma mais criteriosa, verifica-se que a tensão negativa não é resultado apenas da alta pressão inicial do filme, mas também da grande diminuição da tensão original entre o óleo e a água de  $\gamma_{A/O}$  para  $(\gamma_{A/O})_a$ . Isso ocorre por ser o co-tensioativo solúvel tanto no óleo quanto na interface, fazendo com a parte que está dissolvida no óleo diminua a tensão original.

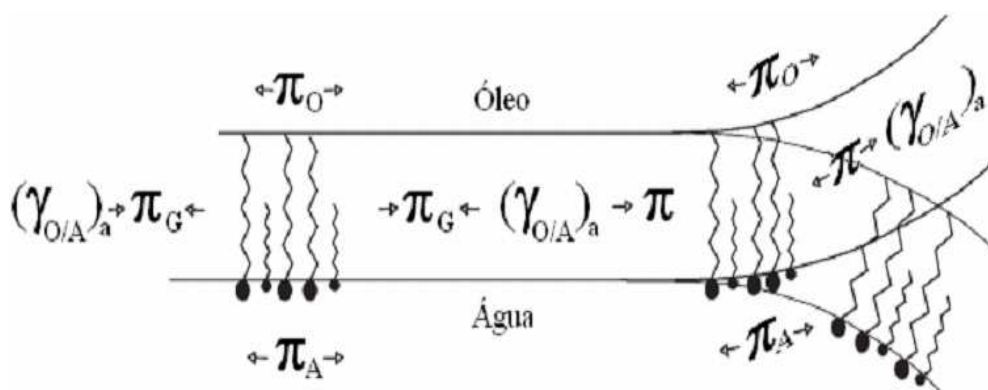
A pressão do filme ( $\pi_G$ ) será contrariada por uma tensão muito menor ( $\gamma_\phi$ ) (Equação 3.3).

$$\gamma_\phi = (\gamma_{A/O})_a - \pi_G \quad (3.3)$$

Onde,  $(\gamma_{A/O})_a$  e  $\pi_G$ , representam a tensão interfacial original entre óleo e água e a pressão no filme antes da curvatura, respectivamente.

O mecanismo de curvatura do filme é aplicável não somente para a formação de microemulsões O/A e A/O, mas também para a magnitude da curvatura do filme.

Observa-se que o filme de tensoativo/co-tensoativo, na interface água-óleo, possui diferentes tensões (ou pressões) em cada lado. Essas diferentes tensões causam a curvatura do filme da interface (Figura 3.16), dissipando a tensão gradiente até que ambos os lados estejam com tensão equilibrada. Esse fenômeno é denominado de Tensão Negativa Transiente na Interface.



**Figura 3.16** - Representação da curvatura do filme da interface que ocorre na formação das microemulsões

**Fonte:** adaptado de OLIVEIRA *et al.* (2004).

Podemos observar na Figura 3.16., que o lado com maior tensão será côncavo, de forma que irá englobar o outro líquido deste lado, tornando-o a fase interna do sistema.

Nesse processo a tensão  $(\gamma_{A/O})_a$ , que contraria as pressões nos dois lados do filme monomolecular na interface, permanece constante. A pressão total no filme é igual à soma das pressões de cada lado. Assim,  $\pi_G$  representa a pressão transiente inicial, resultante da pressão gradiente devido a  $\pi_O$  e  $\pi_A$  através do filme e  $\pi$  é a soma de  $\pi_O$  e  $\pi_A$ , pressão laterais das fases oleosa e aquosa, respectivamente.

### **3.4.7 Caracterização das Microemulsões**

A caracterização de um sistema microemulsionado pode ser feita por diversos métodos, mas para a elucidação da sua microestrutura, devem-se levar em consideração os resultados de mais de uma metodologia.

Entre as técnicas mais difundidas tem-se a microscopia de luz polarizada para verificar a isotropia do sistema; o espalhamento de luz para medir o diâmetro da gotícula ou fase dispersa; métodos espectroscópicos, como ressonância magnética nuclear, para determinar a estrutura interna (ROSSETI, 2006), e outros métodos mais tradicionais, como densidade ( $\rho$ ), viscosidade ( $\eta$ ), índice de refração (IR) e condutividade elétrica ( $\sigma$ ) (CONSTANTINIDES *et al.*, 1995).

O método mais utilizado para a caracterização das microemulsões é o espalhamento dinâmico de luz (DLS – Dynamic Light Scattering). Trata-se de uma técnica não- invasiva para a medição do tamanho das gotículas, com diâmetro médio menor que 1  $\mu\text{m}$ . Quando essas gotículas são iluminadas por um laser, ocorre o espalhamento da radiação, sendo que nessa intensidade de radiação espalhada, a detecção ocorre num ângulo determinado, e a intensidade da radiação varia numa taxa dependente da velocidade de difusão das gotículas, as quais, por sua vez, são governadas pelo seu tamanho (ROSSETI, 2006).

Caso o sistema disperso esteja em elevadas concentrações, a interpolação torna-se dificultada em razão das interações intergotículas, sendo necessário, nestes casos, fazer uma diluição do sistema microemulsionado (FORMARIZ *et al.*, 2005).

Em equipamentos convencionais de DLS, a radiação é espalhada pelas gotículas em todos os ângulos, porém são detectadas apenas em 90° convencionalmente. As variações na medição da intensidade da radiação espalhada são convertidas em pulsos elétricos, os quais são



armazenados em um correlacionador digital, no qual as informações sobre o tamanho das gotículas são geradas a partir destes dados (MENDONÇA *et al.*, 2005).

### **3.4.8 Algumas aplicações das microemulsões**

Os sistemas microemulsionados, em virtude da sua elevada capacidade de solubilização de substâncias, têm sido bastante usados como constituintes de alimentos, com grande poder de solubilização.

Em pesquisas farmacêuticas, as microemulsões estão sendo usadas para aumentar a biodisponibilidade de vitaminas e em sistemas de liberação de drogas oftálmicas, além de favorecer o poder de absorção, devido à presença de tensoativo (FORMARIZ *et al.* 2005, OLIVEIRA *et al.*,2004).

As microemulsões também podem ser usadas na fabricação de cosméticos para produtos de limpeza de pele e recentemente vários pesquisadores têm dado outras aplicações para as microemulsões, preparando-as para serem usadas diretamente ou como aditivos para combustíveis em motores (KLIER, 2000; PAUL *et al.*, 2001).

Em 2006, Kerihuel e colaboradores desenvolveram formulações de emulsões e microemulsões com etanol, gordura animal e água para serem aplicadas como combustíveis em motores a diesel. De acordo com os autores, a melhor composição é quando a razão entre o co-tensoativo e o tensoativo for igual a 10, sendo esse sistema formado por 36,5 % de etanol (co-tensoativo); 3,6 % de SPAN 83 (tensoativo); 10 % de água e 50 % de gordura animal por unidade de volume. O diâmetro das gotas dessa composição foi de 10 nm, além disso, a adição de etanol resultou em baixos valores de viscosidade dinâmica (0,029 Pa.s) a 30 °C.

Kumar e co- autores (2006) testaram o sistema formado por 36,5 % de etanol (co- tensoativo); 3,6 % de SPAN 83 (tensoativo); 10 %

de água e 50 % de gordura animal por unidade de volume, em um motor a diesel. Os testes resultaram em uma drástica redução de fumaça, além de uma redução nos níveis de emissão de hidrocarbonetos, de NO<sub>x</sub> e de CO. Os autores concluíram que a emulsificação com etanol e água pode ser uma técnica eficiente para usar gorduras animais como combustíveis no lugar de diesel, sem a necessidade de realizar modificações nos motores.

Chandra e Kumar (2007) preparam e testaram microemulsões combustíveis em um motor de ignição por compressão. As microemulsões foram obtidas a partir de óleo diesel, acetato de etila e etanol (85 %, 90 %, 95 % e 100 %). As suas propriedades como combustíveis foram determinadas, os resultados mostraram que as propriedades dos sistemas preparados com etanol puro e etanol, 95 % foram compatíveis com o óleo diesel, indicando a possibilidade de uso em motores.

Qi *et al.*, (2009) testaram microemulsões em um motor de ignição por injeção direta sob compressão. Na ocasião usaram biodiesel metílico de soja, água, Span 80<sup>®</sup> como tensoativo e etanol como co-tensoativo com o objetivo de avaliar o desempenho, a combustão, as emissões e comparar os resultados com os do biodiesel puro. Os resultados indicaram um menor consumo de combustível (microemulsões) em comparação com o biodiesel, além de redução nas emissões de óxidos de nitrogênio, NO<sub>x</sub>.

Bemert *et al.* (2009) relataram a eficiência de sistemas microemulsionados com um percentual de água ou outros componentes oxigenados na redução da emissão e de fuligem na ordem de 70 a 80 %. Segundo os autores, as microemulsões são estáveis por uma ampla faixa de temperatura de operação, favorecendo sua aplicação como combustíveis em diversos tipos de motores estacionários e dinâmicos.

Qi e colaboradores (2010) estudaram o nível de emissões e as características de combustão de um motor a diesel. Os combustíveis

usados foram microemulsões formadas por etanol, biodiesel de soja e água. O tensoativo usado para estabilizar os sistemas foi o SPAN 80 (HLB = 4.3), que é um tensoativo mais lipofílico que hidrofílico, portanto, mais apropriado para produzir microemulsões do tipo A/O. As microemulsões estudadas continham 80 % de biodiesel (mL), 20 % de etanol (mL), 4 % de SPAN 80 (g) e 0,5 % de água para ME1 e 1,0 % de água para ME2.

Os autores concluíram que a emulsificação com etanol e água constitui a melhor técnica para uso de biodiesel e motores sem quaisquer modificações do mesmo. Houve uma drástica redução de fumaça durante a queima e o nível de emissão de NOx foi ligeiramente menor para a microemulsão, comparada ao biodiesel em quase todas as condições de funcionamento (QI *et al*, 2010).

Ochoterena *et al.* (2010) estudou as propriedades físicas da combustão de um spray, emulsões e microemulsões combustíveis de água em diesel através de métodos ópticos e observou uma redução no teor de fuligem, uma maior temperatura e um maior tempo de combustão comparados com o diesel de origem fóssil.

# ***CAPÍTULO 4***

## **Parte Experimental**

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Equipamentos

Agitador de tubo de ensaio (QUIMIS); Agitador magnético (FANEM); Ponto de fulgor automático tipo vaso fechado (TANAKA); Balança analítica (Shimadzu); Banho Termostático (JULABO); Titulador Potenciométrico (Kyoto); Densímetro (Density Meter); Estufa (FANEM); Tubo Capilar Cannon-Fenske nº 75; Turbidímetro (Hanna Instruments); Equipamento Brookhaven padrão (goniômetro BI200M e correlador digital BI9000AT) e uma fonte de laser verticalmente polarizada Coherent He-Ne Laser; Analisador de gases (MADUR, TEG-GA - 12); IQT-LM (Ignition Quality Tester), fabricado pela Advanced Engine Technology Ltda.

### 4.2 Reagentes

Álcool isobutílico (Quimex), álcool isoamílico (Quimex), heptano (Merck), Aguardente de cana comercial (Companhia Müller de Bebidas), Óleo diesel (PETROBRÁS), Óleo de babaçu refinado (OLEAMA), Álcool etílico hidratado combustível (PETROBRÁS) e Óleo fúsel (CLEALCO).

### 4.3 Metodologia

Foram desenvolvidos três sistemas de microemulsões, o primeiro denominado **MAIb**, formado por óleo de babaçu refinado, aguardente comercial e álcool isobutílico. O **MAIa**, formado por óleo de babaçu refinado, aguardente comercial e álcool isoamílico. Por fim, o **MEF**, composto por óleo de babaçu refinado, etanol hidratado e óleo fúsel.

### **4.3.1 Caracterização do óleo vegetal de babaçu**

Na obtenção das microemulsões é fundamental a caracterização da matéria-prima (óleo vegetal) a fim de se verificar o seu estado de conservação e condições de uso.

Inicialmente, o óleo de babaçu refinado foi seco a 100 °C durante 4 h, com o intuito de retirar a umidade.

Os ensaios feitos para o óleo de babaçu foram os seguintes: índice de acidez (ASTM D 664), índice de peróxido (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985), índice de iodo (EN 14111), índice de saponificação (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 1985), viscosidade cinemática (ASTM D 445) e massa específica (ASTM D 4052).

### **4.3.2 Construção do diagrama de fases**

Para a construção do diagrama de fases, partiu-se de várias proporções dos constituintes, sendo inicialmente preparada a emulsão entre as fases polar e apolar, à qual foi adicionado o tensoativo até a clarificação do sistema.

As massas e volumes dos componentes utilizados para obtenção de cada sistema microemulsionado foram transformados em frações mássicas, utilizando suas densidades e usando as Equações 4.1, 4.2 e 4.3, respectivamente.

- Fração mássica da fase oleosa

$$X_o = M_o / (M_o + M_A + M_T) \quad (4.1)$$

- Fração mássica da fase aquosa

$$X_A = M_A / (M_o + M_A + M_T) \quad (4.2)$$

- Fração mássica do tensoativo

$$X_T = M_T / (M_O + M_A + M_T) \quad (4.3)$$

Em que:  $M_O$  = massa da fase oleosa;  $M_A$  = massa da fase aquosa;  $M_T$  = massa do tensoativo.

Tais valores foram utilizados para obtenção de um gráfico que representa o diagrama de fases pseudoternário, sendo observadas duas regiões distintas: uma homogênea, que é considerada a região de microemulsão e outra heterogênea. A partir da região homogênea foram selecionados sistemas que posteriormente foram testados como combustíveis.

#### ***4.3.3 Preparação de misturas das microemulsões com o diesel***

Após determinar a proporção adequada dos componentes formadores das microemulsões, a partir da região homogênea do diagrama de fases pseudoternário, foram preparadas misturas na concentração de 10, 20 e 30 % (m/m) de microemulsão no diesel.

Visou-se determinar se a presença das microemulsões altera, significativamente, ou não, as propriedades do diesel, avaliando se as microemulsões podem ser usadas para a redução de emissões para atmosfera, da mesma forma como o biodiesel é utilizado atualmente.

#### ***4.3.4 Caracterização das microemulsões combustíveis e de suas misturas com o diesel***

As microemulsões e suas misturas com o diesel foram caracterizadas a fim de observar quais dos sistemas apresentavam características próximas às características do diesel de petróleo.

Os ensaios realizados foram: massa específica (ASTM D 4052), viscosidade cinemática (ASTM D 445), ponto de fulgor (ASTM D 93), índice de acidez (ASTM D 664) e turbidez.

As microemulsões também foram caracterizadas por espalhamento de luz laser em comprimento de onda de 632,8 nm e ângulo de medida 90°, visando determinar o diâmetro de suas partículas para verificar se, de fato, esses sistemas são microemulsões. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

#### ***4.3.5 Determinação das emissões gasosas e do número de cetano das microemulsões e suas misturas com o diesel***

O número de cetano das microemulsões e de suas misturas com o diesel foram determinados num equipamento para testar a qualidade de ignição do combustível (Ignition Quality Tester – IQT), instalado no Laboratório de Combustíveis e Materiais da Universidade Federal da Paraíba. O procedimento para realização desse teste seguiu as recomendações do método ASTM D 6890-06.

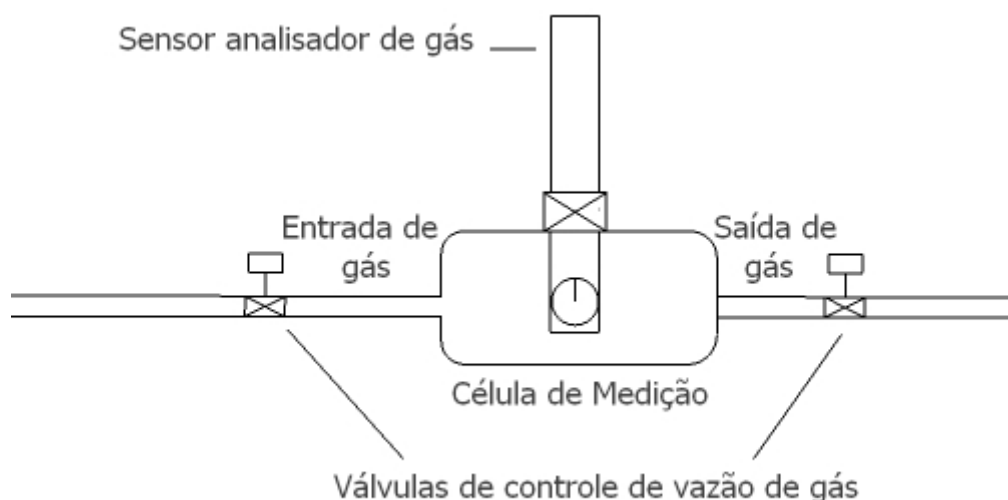
As emissões da combustão das misturas combustíveis foram determinadas após da exaustão dos gases do IQT, utilizando um analisador de gases TEG-GA – 12, para a determinação de CO e NOx.

##### ***4.3.5.1 Determinação das emissões gasosas***

O sistema para avaliação das emissões gasosas oriundas da combustão das misturas combustíveis está ilustrado na Figura 4.1. Nesse sistema, foi usada uma célula de medição de gases confeccionada no Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental da Universidade Federal do Maranhão. Essa célula foi construída em PVC em forma cilíndrica (comprimento de 6,7 cm e diâmetro de 4,4 cm), onde foi acoplado sensor



do analisador de gases, esse sistema foi conectado à saída de exaustão do IQT.



**Figura 4.1** – Esquema da célula de medição das emissões gasosas.

Todas as medidas de concentração dos gases foram realizadas em triplicata, o analisador foi programado para realizar as medidas de num intervalo de 30 segundos. Os relatórios das medidas foram salvos na memória do analisador e posteriormente transferidos para um computador. Os gases cujas concentrações foram determinadas são: monóxido de carbono (CO) e o total dos óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>).

#### 4.3.5.2 Determinação do número de cetano

Durante a determinação do número de cetano, o equipamento (IQT) foi mantido sob as seguintes condições: pressão de ar sintético 310 psi, pressão de ar comprimido entre 170 a 180 psi, pressão de nitrogênio 50 psi, temperatura do sensor de pressão  $130 \pm 20$  °C, temperatura do interior da câmara de combustão  $575 \pm 10$  °C, temperatura do bico injetor  $50 \pm 2$  °C e temperatura do fluido de refrigeração  $40 \pm 10$  °C. A calibração foi feita com n-heptano e o volume das amostras foi de 50 mL.

# ***CAPÍTULO 5***

## **Resultados e Discussão**

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo se encontram os resultados referentes à formação, caracterização e emprego das microemulsões como combustíveis.

Para tanto, foi estabelecida a seguinte sequência de experimentos: caracterização do óleo vegetal, construção do diagrama de fases pseudoternário, escolha das proporções dos componentes das microemulsões, caracterização das microemulsões e de suas misturas com o diesel e determinação das emissões gasosas e do número de cetano.

### 5.1 Caracterização do óleo refinado de babaçu

Na Tabela 5.1 se encontram os resultados referentes à caracterização do óleo refinado de babaçu.

**Tabela 5.1** - Ensaio de caracterização do óleo refinado de babaçu

Parâmetros	Óleo de Babaçu	CODEX 210
Índice de acidez (mg KOH / g)	0,050	0,600
Índice de peróxido (meq / kg)	8,456	Máximo 10
Índice de saponificação (mg KOH / g)	249,980	245 - 256
Índice de iodo (Wijis) (g I <sub>2</sub> / 100 g)	17,220	10 - 18
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> / s)	36,100	-
Massa específica a 20 °C (g / cm <sup>3</sup> )	0,921	0,914 - 0,917

Um dos parâmetros da Tabela 5.1 mais importantes é o índice de acidez, pois indica o estado de conservação do óleo, considerando que sua oxidação e rancidez são quase sempre acompanhadas pela formação de ácidos graxos livres, a presença desses compostos pode causar um aumento no valor desse parâmetro. O valor encontrado para o índice de acidez foi favorável, sendo menor que o valor de referência.

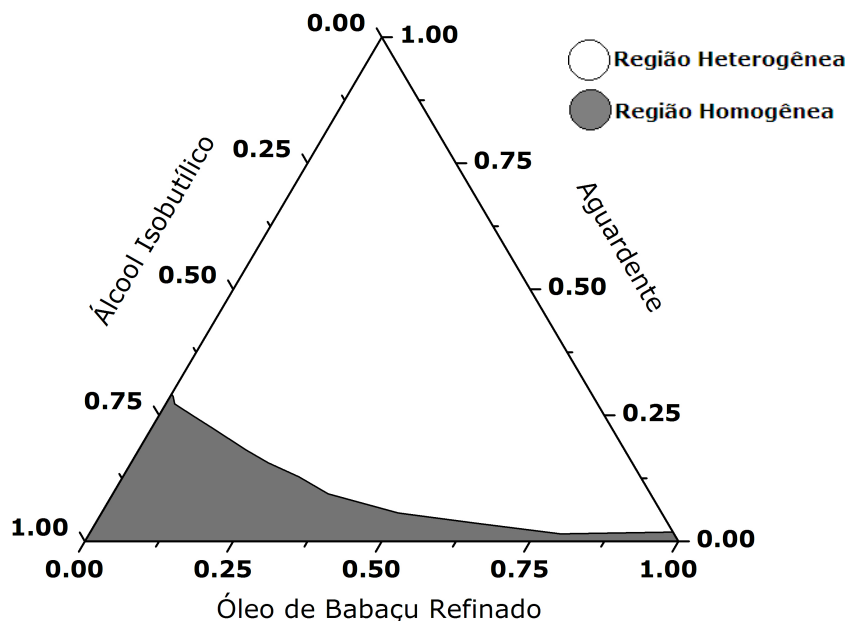
Embora o valor da massa específica encontrar-se um pouco acima da faixa de referência, todos os resultados da Tabela 5.1 são aceitáveis, portanto, considera-se que o óleo de babaçu se encontrou em um bom estado de conservação para ser utilizado na preparação das microemulsões.

## **5.2 Construção do diagrama de fases pseudoternário.**

O diagrama de fases descreve em que condições experimentais são possíveis de se obter microemulsões e as regiões limites de transição entre emulsões, fases separadas e microemulsões O/A ou A/O. Nos sistemas microemulsionados, o objetivo principal é obter uma combinação crítica entre os componentes, de modo a conseguir uma dispersão máxima da fase interna ou dispersa (OLIVEIRA, 2004).

O diagrama de fases foi feito a partir da preparação da emulsão constituída pela fase polar e pela fase apolar, em várias proporções, em seguida, foi sendo adicionado o tensoativo, até a mudança de um sistema turvo para outro transparente.

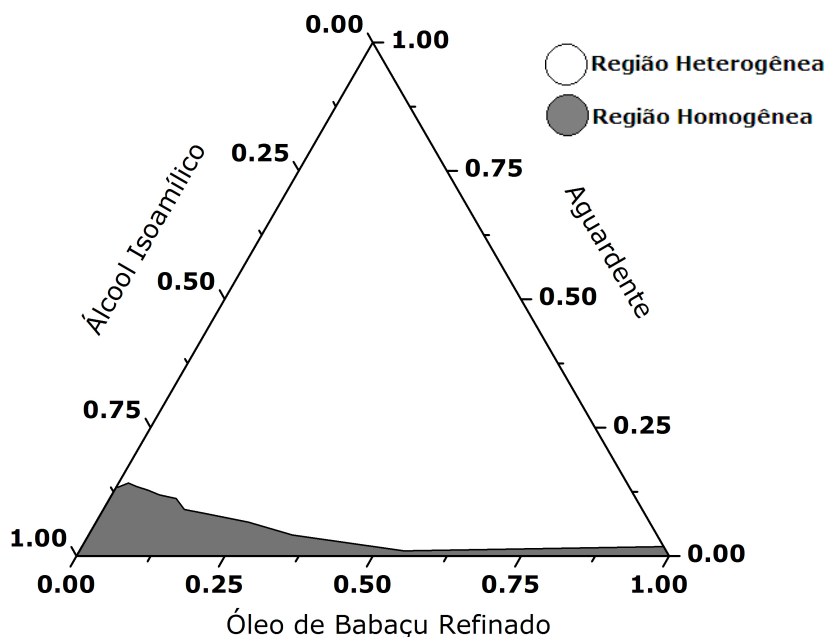
Os diagramas de fases pseudoternários das microemulsões estão ilustrados nas Figuras 5.1, 5.2 e 5.3.



**Figura 5.1** - Diagrama de fases pseudoternário obtido para o sistema formado por óleo de babaçu refinado, aguardente e álcool isobutílico.

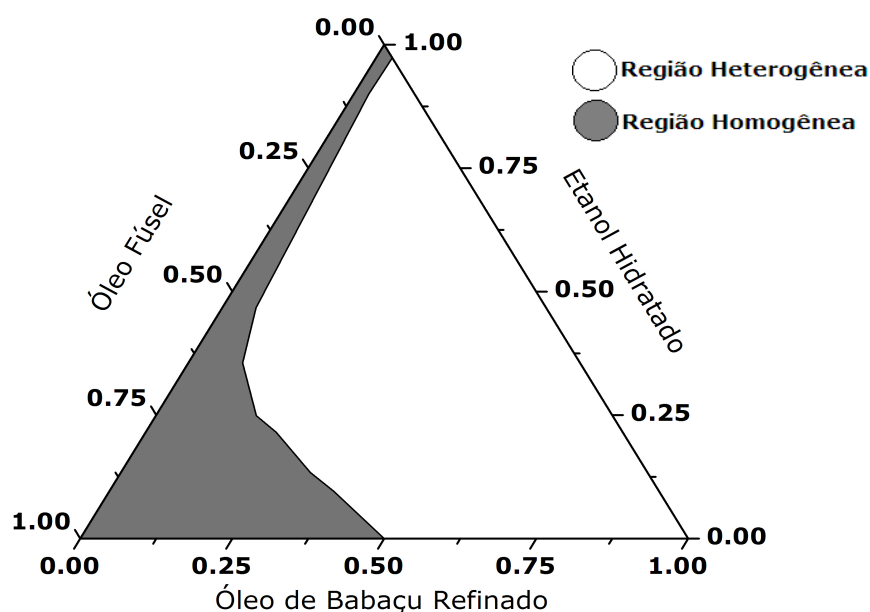
No diagrama da Figura 5.1, as formulações abaixo da curva de miscibilidade existirão como uma fase homogênea, formada por microemulsões termodinamicamente estáveis, enquanto que a região acima da curva será instável e terá duas fases de imiscibilidade visíveis. Logo, foram selecionadas composições de misturas na região homogênea do diagrama, neste caso, a região abaixo da curva de miscibilidade.

A partir do diagrama de fases selecionaram-se quatro sistemas, preparados com 72%, 62%, 56% e 54 % (m/m) de óleo de babaçu refinado (Tabela 5.2). A escolha dessas composições visou selecionar sistemas com o maior teor de óleo vegetal possível, ao mesmo tempo, mantendo a viscosidade da microemulsão próxima à do diesel de petróleo.



**Figura 5.2** - Diagrama de fases pseudoternário obtido para o sistema formado por óleo de babaçu refinado, aguardente e álcool isoamílico.

Na região homogênea do diagrama da Figura 5.2, foram selecionados três sistemas, com as seguintes proporções de óleo de babaçu: 51%, 47% e 45 % (m/m) (Tabela 5.3), para a realização de ensaios de viscosidade. O critério para escolha dessas composições foi pautado no uso de maior quantidade de óleo possível para obtenção das microemulsões.



**Figura 5.3** - Diagrama de fases pseudoternário obtido para o sistema formado por óleo de babaçu refinado, etanol hidratado e óleo fúsel.

Analisando-se o diagrama de fases ilustrado na Figura 5.3, é possível observar uma ampla área homogênea voltada para uma maior concentração de tensoativo, diferentemente dos diagramas dos Sistemas anteriores, para esse sistema, uma quantidade maior de tensoativo é necessária para a formação da microemulsão.

Entretanto, foram escolhidos sistemas com a maior quantidade de óleo possível, dentro da região homogênea. Sendo assim, foram determinados sistemas com 49% e 47 % (m/m) (Tabela 5.4) de óleo de babaçu, para posterior medida de viscosidade cinemática, com o objetivo de determinar o sistema a ser estudado com combustível.

### **5.3 Determinação das proporções dos componentes das microemulsões através de medidas de viscosidade cinemática.**

Nas Tabelas 5.2, 5.3 e 5.4 encontram-se os resultados das medidas de viscosidade cinemática dos sistemas de microemulsões combustíveis, cujas composições foram selecionadas a partir da região

homogênea dos diagramas de fases pseudoternários (Figuras 5.1, 5.2 e 5.3).

**Tabela 5.2** - Viscosidade cinemática das composições das microemulsões formadas por óleo de babaçu refinado, aguardente e álcool isobutílico.

$x_O$ % (m/m)	$x_A$ % (m/m)	$x_T$ % (m/m)	Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)
72	2	26	10,4
62	2	36	9,7
56	4	40	8,6
54	3	43	8,1

Observou-se na Tabela 5.2 que as microemulsões com menor percentual de fase oleosa (54 % de óleo de babaçu refinado) e maior percentual de fase tensoativo (43 % de álcool isobutílico) apresentaram uma viscosidade cinemática menor.

Portanto, como um dos objetivos é utilizar o sistema com a viscosidade mais próxima possível do diesel (3,8 mm<sup>2</sup>/s), todos os demais estudos foram realizados usando o sistema formado por 54 % (m/m) de óleo de babaçu refinado, 3 % (m/m) de aguardente e 43 % (m/m) de álcool isobutílico, denominado MAIb.

**Tabela 5.3** - Viscosidade cinemática das composições das microemulsões formadas por óleo de babaçu refinado, aguardente e álcool isoamílico.

$x_O$ % (m/m)	$x_A$ % (m/m)	$x_T$ % (m/m)	Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)
51	1	48	7,6
47	1	52	7,0
45	2	53	6,8

Verificou-se na Tabela 5.3 que não houve uma variação significativa na viscosidade das microemulsões. Logo, como um dos objetivos é utilizar o sistema com a maior quantidade de óleo possível, todos os demais estudos foram realizados usando o sistema formado por



51 % (m/m) de óleo de babaçu refinado, 1 % (m/m) de aguardente e 48 % (m/m) de álcool isoamílico, denominado MAIa.

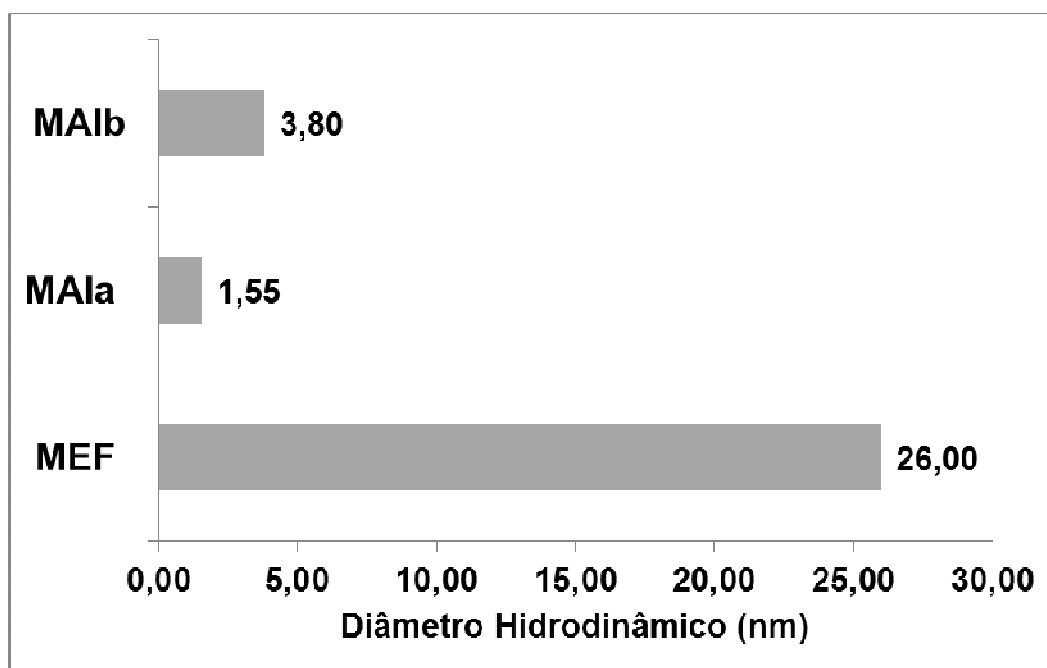
**Tabela 5.4** - Viscosidade cinemática das composições das microemulsões formadas por óleo de babaçu refinado, etanol hidratado e óleo fúsel.

<b>x<sub>O</sub> % (m/m)</b>	<b>x<sub>A</sub> % (m/m)</b>	<b>x<sub>T</sub> % (m/m)</b>	<b>Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm<sup>2</sup>/s)</b>
49	5	46	6,9
47	6	47	6,6

Na Tabela 5.4, observou-se que não houve uma variação significativa nas viscosidades das microemulsões. Como um dos objetivos é utilizar o sistema com a maior quantidade de óleo possível, todos os demais estudos foram realizados usando o sistema formado por 49 % (m/m) de óleo de babaçu refinado, 5 % (m/m) de etanol hidratado e 46 % (m/m) de óleo fúsel, denominado MEF.

#### **5.4 Caracterização das microemulsões por espalhamento de luz**

Um sistema emulsionado é considerado uma microemulsão se o diâmetro médio de suas partículas se encontrar na ordem de 1 a 100 nm. Visando determinar se os sistemas estudados de fato encontram-se na região característica de sistemas microemulsionados, foram realizadas análises por espalhamento de luz, cujos resultados encontram-se na Figura 5.4.



**Figura 5.4** - Variação do diâmetro hidrodinâmico médio dos sistemas microemulsionados.

Observa-se na Figura 5.4 que os sistemas estudados apresentam diâmetro de gotas característico de sistemas microemulsionados, também se pode verificar que MAIa é a que apresenta a maior área superficial e MEF é que tem menor interação entre os componentes da mistura, uma vez que quanto maior for o tamanho da gota da micela, menor será a superfície de contato entre as fases contínua e dispersa.

### **5.5 Determinação da viscosidade cinemática, massa específica, ponto de fulgor, turbidez e índice de acidez das microemulsões combustíveis e das misturas com diesel**

Na Tabela 5.5, encontram-se os resultados de viscosidade cinemática das microemulsões e de suas misturas com o diesel.

**Tabela 5.5** – Valores de viscosidade cinemática ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ) das microemulsões e das misturas com o diesel.

	<b>MAIb</b>	<b>MAIa</b>	<b>MEF</b>
M100	8,1	7,6	6,9
M10	4,0	3,9	3,9
M20	4,1	4,2	4,1
M30	4,6	4,5	4,6

De acordo com os dados da Tabela 5.5, observa-se que as microemulsões e suas misturas com o diesel apresentaram uma acentuada diminuição da viscosidade, quando comparada com o óleo vegetal ( $36,1 \text{ mm}^2/\text{s}$ , ver Tabela 5.1).

Também se observa que os valores encontram-se próximos ao valor da viscosidade do óleo diesel que foi de  $3,8 \text{ mm}^2/\text{s}$ , embora a viscosidade das microemulsão puras apresentem resultados maiores, esses valores estão próximos ao limite máximo permitido pela ANP para o biodiesel, que é de  $6 \text{ mm}^2/\text{s}$  (regulamento técnico nº 1 da resolução nº 7 de 2008).

Na Tabela 5.6, encontram-se os resultados da massa específica das microemulsões e de suas misturas com o diesel.

**Tabela 5.6** – Valores de massa específica ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) das microemulsões e das misturas com o diesel.

	<b>MAIb</b>	<b>MAIa</b>	<b>MEF</b>
M100	868,0	865,4	866,0
M10	844,5	843,1	845,3
M20	847,0	847,3	843,1
M30	849,2	845,2	848,3

Verificou-se que os valores de massa específica de todas as misturas da Tabela 5.6, encontraram-se próximos ao do diesel fóssil ( $842,3 \text{ kg/m}^3$ ) e dentro do limite máximo sugerido pela ANP para bicomustíveis ( $900 \text{ kg/m}^3$ ) (regulamento técnico nº 1 da resolução nº 7 de 2008).

Na Tabela 5.7, encontram-se os valores de ponto de fulgor determinados para as microemulsões puras e suas misturas com o diesel.

**Tabela 5.7** – Valores de ponto de fulgor ( $^{\circ}\text{C}$ ) das microemulsões e das misturas com o diesel.

	<b>MAIb</b>	<b>MAIa</b>	<b>MEF</b>
M100	32	48	33
M10	31	45	36
M20	30	42	33
M30	30	43	34

Os valores do ponto de fulgor encontram-se na Tabela 5.7, esses estão abaixo do valor determinado para o diesel ( $54 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), devido à presença de compostos oxigenados de baixo ponto de ebulição, encontrados na maioria dos componentes das microemulsões.

Esse parâmetro, porém, está relacionado apenas com o armazenamento e transporte do combustível, portanto, esses valores não inviabilizam o uso da microemulsão e das mistura microemulsão/diesel como combustíveis, já que o objetivo é produzi-las e usá-las imediatamente no mesmo local da produção, sendo assim, o tempo de armazenamento seria muito reduzido e não seriam transportadas para lugares distantes.

Na Tabela 5.8, estão os resultados de turbidez para os sistemas microemulsionados estudados e para as suas misturas com o óleo diesel de petróleo.

**Tabela 5.8** – Valores de Turbidez (NTU) das microemulsões e das misturas com o diesel.

	<b>MAIb</b>	<b>MAIa</b>	<b>MEF</b>
M100	1,26	0,63	4,54
M10	719	3,18	3,79
M20	867	3,23	4,51
M30	57,7	3,66	5,20

Os valores de turbidez indicam que todos os sistemas são homogêneos, apesar das misturas 10 e 20 % do sistema MAIb com o diesel, tenham apresentado valores elevados para esse parâmetro, pois não foi observada uma separação de fases após a formação da mistura.

Os resultados de turbidez das misturas das demais microemulsões (MAIa e MEF) indicam que todas as misturas combustíveis formam sistemas homogêneos, uma vez que todos os resultados apresentaram baixos valores para esse parâmetro e bastante aproximados uns dos outros.

Também foram realizadas medidas do índice de acidez das microemulsões puras (M100), apresentando um valor de 0,04; 0,14 e 0,22 mg de KOH/g para MAIb, MAIa e MEF, respectivamente, observa-se que os resultados atendem a especificação de biocombustíveis exigida pela ANP (máximo de 0,5 mg de KOH/g).

Não foram realizadas ensaios desse parâmetro para as misturas da microemulsão com o diesel, pois o diesel não possui limites estabelecidos para este parâmetro e, além disso, os valores determinados para as microemulsões atendem à especificação da ANP.

## **5.6 Determinação das emissões e do número de cetano**

As formulações de microemulsões produzidas e utilizadas neste trabalho são amplamente formadas por compostos oxigenados. O uso de combustíveis oxigenados é discutido em trabalhos científicos como alternativa para redução de emissões gasosas em motores a diesel.

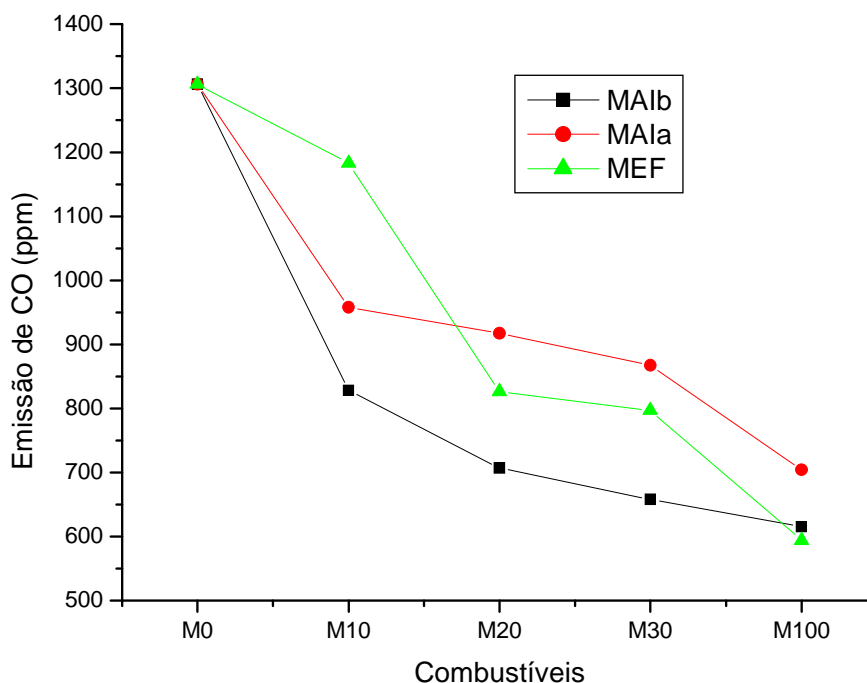
Além disso, o número de cetano de alguns compostos oxigenados como alcoóis é menor que o dos hidrocarbonetos que formam o diesel, resultando em um aumento do tempo de atraso de ignição, porém, devido ao alto calor latente de vaporização desses compostos, a combustão após ignição ocorre rapidamente (CHEN *et al.*, 2008; KARABEKTAS e HOSOZ, 2009).

### **5.6.1 Emissão de CO**

As microemulsões são formadas por substâncias oxigenadas, como o óleo vegetal, a aguardente e o álcool isobutílico ou o álcool isoamílico. Os compostos oxigenados são mais suscetíveis a sofrer oxidação que os hidrocarbonetos.

A presença de compostos oxigenados favorece uma combustão mais completa que o diesel, formado em maior parte por hidrocarbonetos, o que pode favorecer uma maior formação de CO<sub>2</sub>, refletindo numa menor emissão de CO, utilizando as microemulsões ou as misturas microemulsão/diesel, comparado ao diesel. Esses resultados são semelhantes a dados publicados na literatura científica para combustíveis oxigenados (KUMAR *et al.*, 2006; CHEN *et al.*, 2008; KARABEKTAS e HOSOZ, 2009; QI *et al.*, 2009).

A Figura 5.5, ilustra a variação da emissão de CO, em partes por milhão para os sistemas de microemulsão e as misturas com o diesel de petróleo.



**Figura 5.5** - Variação da emissão de CO das microemulsões e de suas misturas com o diesel.

De acordo com o resultado da Figura 5.5, verifica-se que em todas as misturas combustíveis, houve uma diminuição da emissão de CO, comparando-se com o diesel puro, indicando que a queima dos combustíveis foi mais completa que a do diesel.

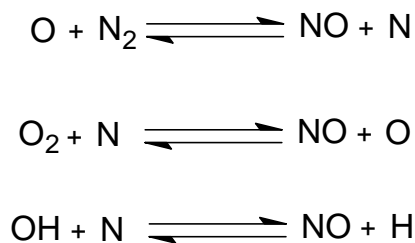
### 5.6.2 Emissão de NOx

Denomina-se NOx à mistura formada por NO, óxido nítrico, e NO<sub>2</sub>, dióxido de nitrogênio.

O teor de nitrogênio disponível para a formação dos NOx nos combustíveis pode ter sido oriundo de diversas fontes. Segundo Martins (2010), as principais fontes são as seguintes:

A formação de NOx é oriunda da oxidação do gás nitrogênio, N<sub>2</sub>, do ar em altas temperatura e longos tempos de residência na câmara de

combustão, chamado NOx térmico, cujo mecanismo envolve um conjunto de reações expostos na Figura 5.6.



**Figura 5.6** - Mecanismo da oxidação de oxigênio no ar a altas temperaturas.

A forte dependência da formação de NO pela fonte térmica indica como estratégia para controlar sua formação, manter a temperatura o mais baixa possível.

Os NOx também podem ser originados do combustível fóssil, onde geralmente estão presentes, em quase sua totalidade, na forma orgânica, formando compostos heterocíclicos, que sofrem uma rápida vaporização ao entrar na câmara de combustão, originando átomos de nitrogênio, que em seguida podem ser oxidados formando NOx (MARTINS *et al.*, 2010).

Segundo Oliveira (2004), os compostos heterocíclicos nitrogenados presentes nos derivados de petróleo, em geral, podem ser classificados em:

Compostos básicos como as piridinas, quinolinas, benzoquinolinas e azacarbazóis. Compostos neutros ou fracamente básicos, como pirróis, indóis, carbazóis e amidas. Compostos ácidos como as hidroxipiridinas e ácidos indol-carboxílicos.

Além disso, esses compostos básicos podem provocar o envenenamento de catalisadores automotivos. Durante a queima do combustível, esses compostos são oxidados formando os NOx, que estão presentes em maior quantidade quando a mistura na câmara de combustão do motor com uma mistura pobre em combustível.



Por outro lado, os compostos nitrogenados não estão presentes somente no diesel, Polastro e colaboradores (2001) analisaram 51 amostras de aguardente e tiquira, visando determinar o teor de compostos nitrogenados. Para os autores, o certo teor desses compostos é necessário para os microrganismos responsáveis pela fermentação alcoólica do caldo de cana, durante a produção de bebidas destiladas e do álcool.

Assim, durante a fermentação é adicionado  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , em torno de 10 a 35 mmol/L, anteriormente, era adicionada uréia, contudo, este composto reage com o etanol produzindo carbamato de etila, composto consideravelmente carcinogênico. E mesmo sem adição, a uréia pode ser formada durante o processo fermentativo, devido ao metabolismo das leveduras.

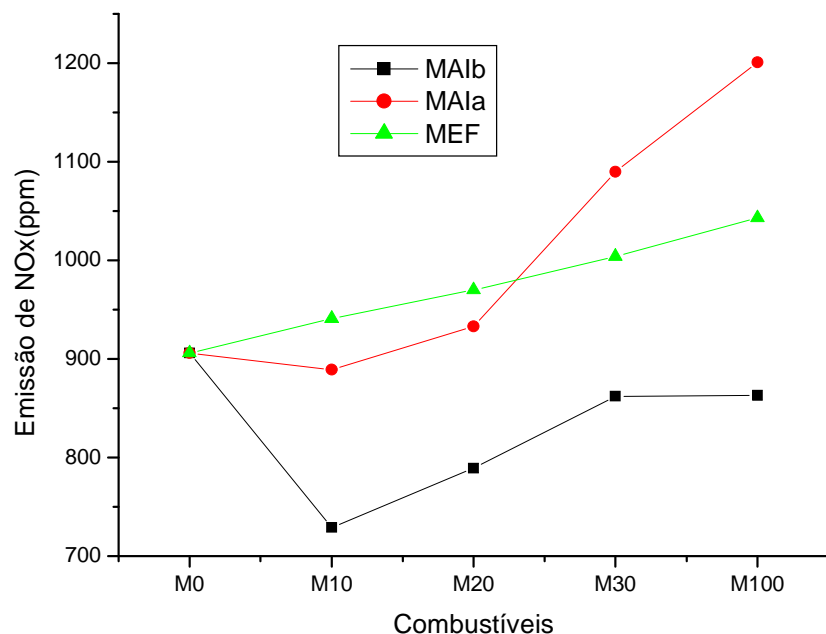
Outros trabalhos também abordam o tema de compostos nitrogenados em bebidas destilada de cana-de-açúcar, Baffa Júnior e co-autores (2007) determinaram carbamato de etila em cachaças comerciais por GC/MS.

Caruso e colaboradores (2010) determinaram por GC/MS, carbamatos de etila em 51 amostras de cachaças de marcas, lotes e locais diferentes.

Zacaroni et al. (2011), caracterizaram e quantificaram contaminantes nitrogenados, como o carbamato de etila em aguardentes de cana por CG/EM no modo de monitoramento seletivo de íons.

E uma vez que esses compostos nitrogenados estão presentes na aguardente, no etanol e, principalmente, no óleo fúsel que compõe as microemulsões, podem ser eventuais fontes para o aumento nas emissões de NOx entre as misturas combustíveis comparadas ao diesel.

A Figura 5.7, ilustra a variação da emissão de NOx para os sistemas de microemulsão e suas misturas com o diesel.



**Figura 5.7** - Variação da emissão de NOx das microemulsões e de suas misturas com o diesel.

Observa-se que o sistema MAIb emitiu menos NOx que o diesel puro, tanto para a microemulsão pura quanto para as misturar microemulsão/diesel.

No sistema MAIa, as misturas de 10% e 20% (microemulsão/diesel) emitiram menos NOx que o diesel puro, porém na microemulsão pura e na mistura 30 % (microemulsão/diesel) houve uma elevação na emissão de NOx comparando-se com diesel.

Todos os combustíveis do sistema MEF emitiram mais NOx que o diesel puro, esse aumento está de acordo com dados levantados na literatura para a emissão de biocombustíveis em motores. Nesse caso, a explicação está baseada na atmosfera rica em oxigênio, que favorece a formação de NOx (QI *et al.*, 2011; LUJAJI *et al.*, 2011; GUMUS *et al.*, 2010).

### **5.6.3 Número de cetano**

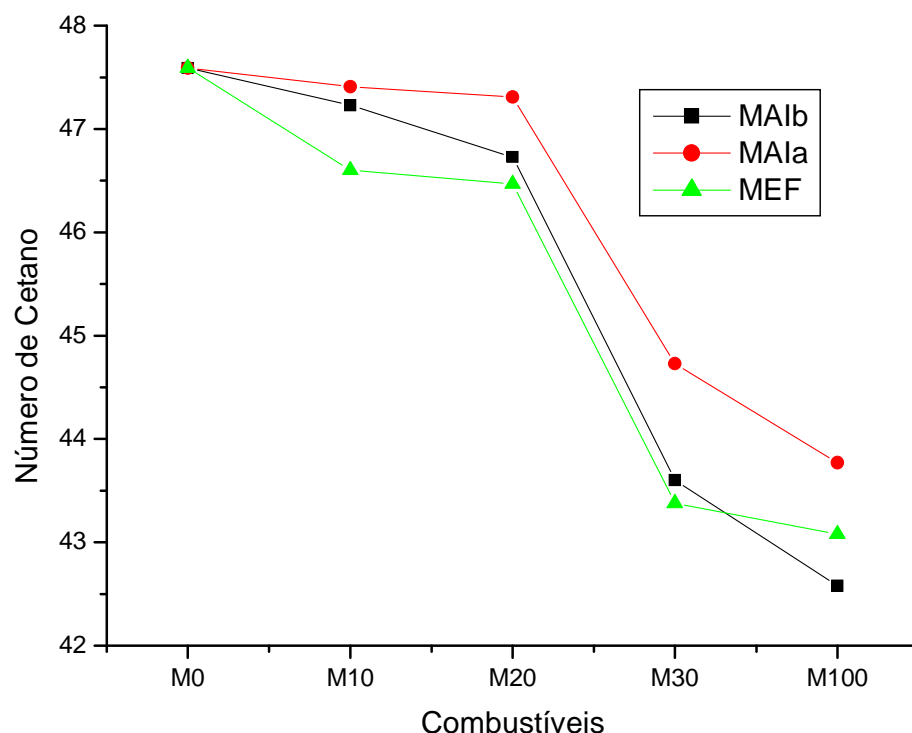
Denomina-se cetano ou hexadecano, um hidrocarboneto de cadeia aberta e não-ramificada que entra muito facilmente em ignição quando é comprimido.

O número de cetano é uma medida do atraso da ignição do combustível, isto é, o período de tempo entre o início da injeção e o início da ignição do mesmo.

Em motores a diesel, os combustíveis com números de cetano mais altos têm períodos mais curtos de atraso da ignição do que combustíveis com números mais baixos. Os motores a diesel funcionam bem com combustíveis que tenham número de cetano entre 40 e 55.

Todos os hidrocarbonetos presentes em combustíveis de tipo diesel são classificados por comparação com o cetano, relativamente à facilidade com que entram em combustão em condições de compressão, porém, boa parte dos combustíveis diesel possui pouquíssimas moléculas de cetano.

A Figura 5.8 ilustra a variação do número cetano com a adição de microemulsão nas misturas combustíveis.



**Figura 5.8** - Variação número de cetano das microemulsões e de suas misturas com o diesel.

Analisando os resultados da Figura 5.8, pode-se observar que todas as microemulsões e suas misturas apresentaram número de cetano entre 40 e 50. Houve uma redução desse valor à medida que o percentual de diesel diminuía na mistura, indicando que a ignição da microemulsão na câmara de combustão ocorre num tempo maior que o diesel puro, quando deveria a combustão ocorrer num tempo mais curto. Esse fato, provavelmente, é devido à presença de grandes quantidades de compostos oxigenados usados como tensoativo.

Esses dados são condizentes aos resultados da pesquisa de Karabektas e Hosoz (2009), que estudaram o desempenho de um motor a diesel, usando misturas de isobutanol e diesel como combustíveis. Os resultados mostraram que o número de cetano decresceu na mesma proporção em que o isobutanol era adicionado ao diesel.

# ***CAPÍTULO 6***

## **Conclusões**

## 6.- CONCLUSÕES

Os resultados de caracterização do óleo de babaçu refinado indicaram que este estava em boas condições para ser utilizado como matéria-prima para a preparação de microemulsões combustíveis.

Analisando-se os resultados obtidos com a construção dos diagramas de fases pseudoternário das microemulsões, conclui-se que foi possível obter sistemas homogêneos com características de sistemas microemulsionados, utilizando óleo de babaçu refinado como fase apolar, aguardente comercial ou etanol combustível como fase polar e álcool isobutílico, álcool isoamílico ou óleo fúsel como tensoativo.

A determinação do diâmetro das micelas por espalhamento de luz, que compõe os sistemas estudados, apresentaram resultados satisfatórios, ou seja, os sistemas apresentaram diâmetro de gotas característico de microemulsões.

A formação das microemulsões reduziu a viscosidade do óleo de babaçu a valores próximos à do diesel. Em todos os sistemas o valor da viscosidade das misturas microemulsão/diesel não sofreu grandes alterações ficando próximo ao do diesel. As microemulsões puras apresentaram um valor maior de viscosidade, todavia, bem próximos ao limite máximo regulamentado pela ANP para o diesel e sua mistura com biodiesel.

As massas específicas das microemulsões de todos os sistemas e de suas misturas com o diesel não tiveram grandes alterações e foram próximas ao do diesel.

Houve uma diferença significativa em relação ao ponto de fulgor, as microemulsões formuladas apresentaram valores menores que o do diesel. Mas esse parâmetro não inviabiliza o uso das mesmas, visto que o tempo entre preparo e uso do combustível será consideravelmente curto, sem necessidade de armazenamento por longos períodos.

Os testes de turbidez indicam que as microemulsões de todos os sistemas e de suas misturas com o diesel formam um sistema homogêneo, apresentando baixos valores para esse parâmetro.

Os índices de acidez para as microemulsões de todos os sistemas estão abaixo do limite máximo regulamentado pela ANP para os biocombustíveis.

Com relação às emissões no motor, no geral, houve uma diminuição das emissões de CO para as microemulsões de todos os sistemas e de suas misturas com o diesel.

Observou-se um aumento nas emissões de NOx para o sistema MEF, para a microemulsão pura (M100) do sistema MAIa e para sua mistura (microemulsão/diesel) 30 % (M30), comparando-se com o diesel puro.

Todas as misturas combustíveis do sistema MAIb, as misturas (microemulsão/diesel) 10 % (M10) e 20 % (M20) do sistema MAIa emitiram menos NOx que o diesel puro.

Com relação ao número de cetano, o valor desse parâmetro foi menor que o diesel em todos os combustíveis testados, devido ao grande quantidade de compostos oxigenados presentes nas microemulsões.

De acordo com os resultados, pode-se concluir que é possível utilizar as microemulsões como combustíveis em substituição parcial ou total do diesel.

Pode ser utilizada uma ampla variedade de composições, a maioria disponível em localidades remotas, como óleo vegetal, aguardente e óleo fúsel.

Quanto a que composição usar, depende da disponibilidade da matéria-prima no local, uma vez que o desempenho é semelhante para ambas os sistemas estudados.

No entanto, o sistema que melhor justifica o uso é o sistema MAIb, tendo em vista que esse sistema apresentou os melhores resultados relacionados às emissões de CO e NOx.



# ***CAPÍTULO 7***

## **Referências**

## REFERÊNCIAS

ALVES, F. M.; TEXEIRA, N. T.; Óleo Fúsel no Desenvolvimento de Mudanças de Plantas Nativas. *Rev. Brasileira de Agroecologia*. **4: 331, 2009.**

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 7, de 19 de mar. 2008, publicada no DOU em 20 de março de 2008.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – O Etanol Combustível. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=57994&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1344912510899>>. Acesso em: agosto de 2012.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) – Boletim Mensal do Biodiesel. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=61095&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1344913977591>>. Acesso em: agosto de 2012.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) – Biodiesel - Introdução. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=60468&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1344890538377>>. Acessado em: agosto de 2012.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) – Consumo aparente de combustíveis no Brasil Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=59318&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1340930607075>>. Acessado em: agosto de 2012.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - 2011. Rio de Janeiro: ANP, 2012

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis- Dados Mensais. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=59236&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1344888290853>> Acessado em agosto de 2012.

BAFFA JÚNIOR, J. C.; SOARES, N. F. F.; PEREIRA, J. M. A. T. K. e MELO, N. R. Ocorrência de carbamato de etila em cachaças comerciais da região da zona da Mata Mineira-MG. *Alim. Nutr.*, **18: 371, 2007.**

BEMERT, L.; ENGELSKIRCHEN, S.; SIMON, C. and STREY, R. Low emissions with microemulsions-fuels. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* **54: 290, 2009.**

BENAZZI, T. L. *Estudo do comportamento de fases de sistemas contendo glicerol e óleo de oliva em propano na presença de surfactante*. Erechim, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, URI, 2005, Dissertação de mestrado, 94 p.

BIOCOMBUSTÍVEIS: *O que você precisa saber sobre este novo mercado*, 2 ed. PETROBRAS, 2008.

BIODIESELBR. Óleos Vegetais e Biodiesel no Brasil. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/plantas/babacu/babacu.htm>>. Acessado em: < 07 de jul. 2010.

BOONME, P.; KRAUEL, K.; GRAF, A.; RADES, T. JUNYAPRASERT AND V. B. JUNYAPRASERT. Characterization of Microemulsion Structures in the Pseudoternary Phase Diagram of Isopropyl Palmitate/Water/Brij 97:1-Butanol. *AAPS PharmSciTech.*, 2006.

BRANDÃO, K. S. R. *Estudo e otimização do processo de produção de biodiesel a partir do óleo de soja (Glicine sp) e óleo de babaçu (Orbignya martiniana)*. São Luís, UFMA, 2005, Graduação em Química Industrial, 107 p.

CARUSO, M. S. F.; NAGATO, L. A. F. e ALABURDA, J. Benzo(a)pireno, carbamato de etila e metanol em cachaças. *Quim. Nova*, **33: 1973, 2010.**

CHANDRA, R.; KUMAR, R. Fuel properties of some stable alcohol-diesel microemulsions for their use in compression ignition engines. *Energy & Fuels*, **21: 3410, 2007.**

CHAVES, J. B. P.; MACHADO, G. C.; ANTONIASSI, R. Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu. *Rev. Ceres*, **53: 463 2006.**

CHEN, H.; WANG, J.; SHUAI, S.; CHEN, W. Study of oxygenated biomass fuel blends on a diesel engine. *Fuel*. **87: 3462, 2008.**

Codex Alimentarius. Codex standard for named vegetable oils, Named Vegetable Oils, CODEX STAN 210, v. 8 p. 11-13, 1999.

Conselho Nacional de Abastecimento – (CONAB). Disponível em: <[http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1253&t=&Pagina\\_objcmsconteudos=1#A\\_objcmsconteudos](http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1253&t=&Pagina_objcmsconteudos=1#A_objcmsconteudos)>. Acessado em 02 de julho de 2012.

CONSTANTINIDES, P. Lipid microemulsions for improving drug dissolution and oral absorption: physical and biopharmaceutical aspects. *Pharm. Res.*, **12: 1561, 1995.**

DANIELSSON I., LINDMAN B. The definition of microemulsion. *Colloids Surf.*, **3:391, 1981.**

DANTAS, T. N. C.; NETO, A. A. D.; MOURA, M. C. P. A.; NETO, E. L. B.; FORTE, K. R.; LEITE, R. H. L. Heavy metals extraction by microemulsions. *Water Research*. **37: 2709, 2003.**

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*. **50: 14, 2009.**

DESPOLUIR. Estudo Técnico: A qualidade do diesel no Brasil. p. 7. Brasília-DF, 2008. Disponível em: <<http://www.cntdespoluir.org.br/Lists/Contedos/DispForm.aspx?ID=23>>. Acessado em: 16 de ago. de 2010.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) – Pub. 2010: Disponível em: <<http://www.embrapa.br/imprensa/noticias/2010/junho/4a-semana/embrapa-agroenergia-apresenta-balanco-energetico-do-etanol-celulosico/?searchterm=PRODUÇÃO%20DE%20ETANOL>>. Acessado em: agosto de 2012.

FANUN. M. Conductivity, viscosity, NMR and diclofenac solubilization capacity studies of mixed nonionic surfactants microemulsions. *Journal of Molecular Liquids*, **135: 5, 2007.**

FERNANDES, M. R. *Desenvolvimento de um novo combustível microemulsionado base-diesel*. Natal, UFRN, 2005, Mestrado em Química, 70 p.

FORMARIZ, T. P.; URBAN, M. C. C., SILVA JÚNIOR, A. A. da; GREMIÃO, M. P. D.; OLIVEIRA, A. G. de. Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, **41: 301, 2005.**

FORMARIZ, T.P.; WANCZINSKI, B.J.; JÚNIOR-SILVA, A.A.; SCARPA, M.V.; OLIVEIRA, A.G. *Biotecnologia de sistemas coloidais aplicável na otimização do efeito terapêutico de fármacos usados no tratamento do câncer*. Brasília: Infarma, 2004, v.16, n.1, p.44.

GARCIA, V. *Subproduto da destilaria de óleo fúsel: Caracterização da composição química e estudo de sua aplicação industrial*. São Caetano do Sul, Escola de Engenharia Mauá, 2008, Mestrado, 98 p.

GUMUS, M.; KASIFOGLU, S. Performance and emission evaluation of a compression ignition engine using a biodiesel (apricot seed kernel oil methyl ester) and its blends with diesel fuel. *Biomass and Bioenergy*, **34: 134, 2010**.

HOAR, T. P. and SCHULMAN, J. H. Transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic hydro-micelle. *Nature*, **152: 102, 1943**.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos*. São Paulo: IMESP, 1985. 3. ed. v. 1.

JÚNIOR, A. S. C.; FIALHO, S. L.; CARNEIRO, L. B.; ORÉFICE. F. Microemulsões como veículo de drogas para administração ocular tópica. *Arq Bras Oftalmol*, **66: 385, 2003**.

KARABEKTAS, M.; HOSOZ, M. Performance and emission characteristics of a diesel engine using isobutanol-diesel fuel blends. *Renewable Energy*. **34: 1554, 2009**.

KERIHUEL, A.; KUMAR, M. S.; BELLETTRE, J.; TAZEROUT, M. Ethanol animal fat emulsions as a diesel engine fuel – Part 1: Formulations and influential parameters. *Fuel*. **85: 2640, 2006**.

KLIER, J.; TUCKER, C.J.; KALANTAR, T.H.; GREEN, D.P. Properties and applications of Microemulsions. *Adv. Mater*, **12: 1751, 2000**.

KUMAR, M. S.; KERIHUEL, A.; BELLETTRE, J.; TAZEROUT. Ethanol animal fat emulsions as a diesel engine fuel – Part 2: Engine test analysis. *Fuel*. **85: 2646, 2006**.

LAWRENCE, M. J.; RESS, G. D.; Microemulsion-based media as novel drug delivery systems. *Advanced Drug Delivery Reviews*. **45: 89, 2000**.

LEITE, M. F. *Desenvolvimento e caracterização de microemulsões contendo extrato e óleo essencial de *Baccharis dracunculifolia* para enxaguatório bucal*. Ribeirão Preto, USP, 2009, Doutorado, 166 p.

LIF, A.; STARKA, M.; NYDÉNA, M.; HOLMBERG, K. Fuel emulsions and microemulsions based on Fischer-Tropsch diesel. *Rev. Colloids and Surfaces A*, **354: 91, 2010**.

LUJAJI, F.; KRISTÓF, L.; BERECZKY, A.; MBARAWA, M. Experimental investigation of fuel properties, engine performance, combustion and emission of blends containing cróton oil, and diesel on a CI engine. *Fuel*, **90: 505, 2011.**

MARTINIANO, L. C. *Validação de um método para determinação de metais em microemulsões de combustíveis por voltametria de redissolução*. João Pessoa, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2009, Doutorado em Química, 105 p.

MARTINS, C. A. M.; FERREIRA, M. A. F. *Considerações sobre a formação de NOx na combustão*. VI Congresso nacional de engenharia mecânica, Campinha Grande, PB, 2010.

MENDONÇA, C. R. B. *Desenvolvimento de metodologias para análise direta de óleos vegetais empregando microemulsões de água em óleo em meios não-aquosos*. Porto Alegre, UFRGS, 2005, Doutorado, 206 p.

MME – Ministério de Minas e Energia. Balanço Energético Nacional: Resultados Preliminares – ano base 2011. Rio de Janeiro: Empresa de Pesquisa Energética (EPE), 2012.

NABI, M. N.; RAHMAN, M. M.; AKHTER, M. S. Biodiesel from cotton seed oil and its effect on engine performance an exhaust emissions. *Applied Thermal Engineering*. **29: 2265, 2009.**

NARSIMHAN, G.; WANG, Z. *Guidelines for Processing Emulsion-Based Foods*. Food Emulsifiers and Their Applications. 2008, 2 ed, p. 349-394.

NASCIMENTO, U. S. *Carvão de babaçu como fonte térmica para sistema de refrigeração por absorção no Estado do Maranhão*. Campinas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UNICAMP, 2004, Mestrado, 99 p.

OCHOTERENA, R.; LIF, A.; NYDÉN, M.; ANDERSSON, S.; DENBRATT, I. Optical studies of spray development and combustion of water-in-diesel emulsion and microemulsion fuels. *Fuel*, **89: 122, 2010.**

OLIVEIRA, A. G.; SCARPA, M. V.; CORREA, M. A.; CERA, L. F. R.; FORMARIZ, T. P. Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. *Quim. Nova*, **27: 131, 2004.**

OLIVEIRA, E. C. *Estudo dos compostos nitrogenados em frações do petróleo*. Porto Alegre, Programa de Pós-Graduação em Química, UFRGS, 2004, Doutorado em Química, 115 p.

PAUL, B. K.; MOULIK, S. P. Uses and applications of microemulsions. *Current Science*, **80: 2001**.

PEGADO, R. M. Estudo das Propriedades de Físico-Químicas de Biocombustíveis Microemulsionados. Natal, UFRN, 2008, Mestrado, 89 p.

PÉREZ, E. R.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. Análise dos álcoois, ésteres e compostos carbonílicos em amostras de óleo fúsel. *Quim. Nova*, **24: 10, 2001**.

POLASTRO, L. R.; BOSO, L. M.; ANDRADE-SOBRINHO, L. G.; LIMA-NETO, B. S. e FRANCO, D. W. Compostos nitrogenados em bebidas destiladas: cachaça e tiquira. *Ciênc, Tecnol. Aliment.*, **71: 78. 2001**.

POLIZELLI, M. A. *Estudo da Formação de Microemulsões em Misturas de Surfactante/Água/Óleos Vegetais e Interação Com Vitaminas e Sais*. São José do Rio Preto, UNESP, 2007, Doutorado.

QI, D. H.; CHEN, H.; GENG, L. M.; BIAN, Y. Z. Effect of diethyl ether and ethanol additives on the combustion and emission characteristics of biodiesel-diesel blended fuel engine. *Renewable Energy*, **36: 1252, 2011**.

QI, D. H.; CHEN, H.; LEE, C. F.; GENG, L. M.; BIAN, Y. Z. Experimental Studies of a Naturally Aspirated, DI Diesel Engine Fuelled with Ethanol-Biodiesel -Water Microemulsions. *Energy Fuels*. **24: 652, 2010**.

QI, D. H.; CHEN, H.; MATTHEWS, R. D.; BIAN, Y. Z. Combustion and emission characteristics of ethanol-biodiesel-watermicro-emulsions used in a direct injection compression ignition engine. *Fuel*, **89: 958, 2009**.

RAMADHAS, A. S.; MURALEEDHARAN, C.; JAYARAJ, S. Performance and emission evaluation of a diesel engine fueled with methyl esters of rubber seed oil. *Renewable Energy*. **30: 1789, 2005**.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V. E SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. *Quim. Nova*, **30: 1374, 2007**.

RIVAS, H.; GUTIERREZ, X.; GONZALEZ, M. A.; McGRATH, G.; CARRASQUERO, M.; LINARES, F. L.; GALIASSO, R. Water in hydrocarbon emulsion useful as low emission fuel and method for forming same. United States Patent, Patent nº US 7,704,288 B2, 2010.

ROSSETI, F.C. *Microemulsões como sistema de liberação cutânea para zinco ftalocianina tetrassulfonada na terapia fotodinâmica do câncer de pele*. Ribeirão Preto, USP, 2006, Mestrado em Ciências Farmacêuticas, 104 p.

ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. C.; NETO, A. A. D.; MACIEL, M. A. M. Microemulsão: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. *Rev. Univ. Rural. Sér. Ci. Exatas e da Terra*. **26: 45, 2007.**

SCHULMAN, J. H.; STOECKENIUS W.; PRINCE, L. M. Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy. *The Journal of Physical Chemistry*, **63: 16770, 1959.**

TEIXEIRA, M. A. Babassu: a new approach for an ancient Brazilian biomass. *Biomass and Bioenergy*, **32: 857, 2008.**

VANDAMME, TH. F. Microemulsions as ocular drug delivery systems: recent developments and future challenges. *Progress in Retinal and Eye Research*, **21: 15, 2002.**

WINSOR, P. A. Hydrotropy, solubilisation and related emulsification processes Part I. *Trans. Faraday Soc.*, **44: 376, 1948.**

ZACARONI, L. M.; CARDOSO, M. G.; SAXZK, A. A.; SANTIAGO, Q. D. e ANJOS, J. P. Caracterização e quantificação de contaminantes em aguardente de cana. *Quim Nova*, **34: 320, 2011.**



***Anexo***

**Produção  
Técnico-científica**

## **ANEXO: Produção Técnico-Científica**

### ➤ **Trabalhos Apresentados em Congressos e Eventos:**

**Título:** Desenvolvimento de combustíveis em sistemas microemulsionados

**Autores:** FERREIRA, M. S.; LOPES, J. O.; SILVA, F. C.; RAMOS, A. C. S.; MOURA, L. G. M.

**Evento:** 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia.

**Título:** Preparação de microemulsões combustíveis empregando óleo de babaçu, aguardente, alcoóis e caracterização físico-química.

**Autores:** MENDONÇA, K.K.M.; LOUZEIRO, H. C.; DIAS, C. S.; BRANDÃO, K. S. R.; MACIEL, A. P.; SILVA, F. C.

**Evento:** XX Seminário de Iniciação Científica, 2008, São Luís.

**Título:** Preparo de Microemulsões Combustíveis empregando óleo de babaçu, aguardente comercial e isobutanol

**Autores:** MENDONÇA, K. K. M.; LOUZEIRO, H. C.; BRANDAO, K. R.; REIS, J. B.; MACIEL, A. P.; SILVA, F. C.

**Evento:** 60ª Reunião Anual da SBPC, 2008, Campinas

**Título:** Emprego do óleo de babaçu e aguardente comercial no preparado de microemulsões combustíveis

**Autores:** LOUZEIRO, H. C.; DIAS, C. S.; MENDONÇA, K. K. M.; PENHA, M. N. C.; MACIEL, A. P.; SILVA, F. C.

**Evento:** XXVIII Encontro Nacional dos Estudantes de Química, 2009, Salvador.

**Título:** Preparo e caracterização de microemulsão combustível a partir do óleo de babaçu e aguardente comercial

**Autores:** LOUZEIRO, H. C.; MENDONÇA, K. K. M.; COSTA, R. P., DIAS, C. S.; FEITOSA, E. S.; MOURA, K. R. M.; SILVA, F. C.

**Evento:** 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza.

**Título:** Estudo das emissões gasosas de misturas binárias de B5 com microemulsões combustíveis de óleo de babaçu.

**Autores:** DIAS, C. da S. ; LOUZEIRO, Hilton Costa ; SINFRÔNIO, F. S. M. ; MACIEL, A. P.; MOURA, K. R. M; SILVA, F. C.

**Evento:** 4º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel e 7º Congresso Brasileiro de Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel, 2010, Belo Horizonte.

**Título:** Avaliação do consumo e emissões em um grupo gerador do ciclo diesel usando microemulsões combustíveis e suas misturas com o diesel

**Autores:** Cássio da Silva Dias, Hilton Costa Louzeiro, Adeilton Pereira Maciel e Fernando Carvalho Silva

**Evento:** V Congresso Norte-nordeste de Pesquisa e Inovação, 2010, Alagoas.

**Título:** Estudo de parâmetros físico-químicos e emissões em motor estacionário de microemulsões e de misturas microemulsão/diesel.

**Autores:** Louzeiro, H. C.; Ribeiro, L. B. J.; Dias, C. S.; Maciel, A. P.; Sousa, A. G.; Silva, F. C.

**Evento:** 51º Congresso Brasileiro de Química, 2011, São Luís

➤ **Artigo Completo publicado em Periódico Internacional**

Barbosa, D.A.B. ; Paschoal, C.W.A. ; Louzeiro, H.C. ; MENDONÇA, K.K.M. ; Maciel, A.P. ; Silva, F. C.; de Oliveira, H.P. . Impedance spectroscopy investigation of the water-in-oil microemulsions formation. Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces (Print), p. 325-328, 2011.