

Tese de Doutorado

FORMULAÇÃO DE NOVOS COMBUSTÍVEIS BASE DIESEL: AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO E EMISSÕES

Manoel Reginaldo Fernandes

Natal, Maio de 2011



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



TESE DE DOUTORADO

FORMULAÇÃO DE NOVOS COMBUSTÍVEIS BASE DIESEL: AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO E EMISSÕES

Manoel Reginaldo Fernandes

Orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto
Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Natal / RN
Maio / 2011

Manoel Reginaldo Fernandes

**FORMULAÇÃO DE NOVOS COMBUSTÍVEIS BASE
DIESEL: AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO E EMISSÕES**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto e coorientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

Natal / RN
Maio / 2011

Catálogo da Publicação na Fonte.
UFRN / CT / PPGEQ
Biblioteca Setorial “Professor Horácio Nicolas Solimo”.

Fernandes, Manoel Reginaldo.

Formulação de novos combustíveis base diesel: avaliação de desempenho e emissões / Manoel Reginaldo Fernandes. - Natal, 2011.

138 f.: il.

Orientador: Afonso Avelino Dantas Neto.

Co-orientador: Eduardo Lins de Barros Neto.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Combustíveis diesel - Tese. 2. Biodiesel – Tese. 3. Combustível microemulsionado – Tese. 4. Combustíveis alternativos – Tese. 5. Motor diesel – Tese. 6. Emissões de poluentes – Tese. I. Dantas Neto, Afonso Avelino. II. Barros Neto, Eduardo Lins de. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 665.753(043.2)

Fernandes, M. R. – Formulação de novos combustíveis base-diesel: avaliação de desempenho e emissões. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Tecnologia de Tensoativos, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

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

RESUMO: A indústria, ao longo dos anos, vem trabalhando no sentido de melhorar a eficiência dos motores. Mais recentemente surgiu, também, a necessidade de reduzir as emissões de poluentes para se adequar às severas leis ambientais. Isto tem despertado o interesse de desenvolver pesquisas no sentido de substituir os combustíveis derivados do petróleo por diversos tipos de combustíveis menos poluentes, tais como: misturas de óleo diesel com ésteres de óleos vegetais e óleo diesel com óleos vegetais e álcool, emulsões e microemulsões. Este trabalho tem como objetivo desenvolver sistemas microemulsionados a partir de tensoativos não iônicos dos grupos nonilfenóis etoxilados e álcoois láuricos etoxilados, misturas com etanol/diesel e misturas diesel/biodiesel para uso em motores diesel. Em uma primeira fase, visando selecionar os sistemas microemulsionados, foram obtidos diagramas ternários das misturas, sendo os sistemas compostos por: tensoativos não-iônicos, água como fase polar e como fase apolar o diesel e/ou misturas diesel/biodiesel. Os sistemas microemulsionados e as misturas, que representam os combustíveis estudados, foram caracterizados quanto à massa específica, a viscosidade, o índice de cetano e o ponto de fulgor. Também foram avaliados o efeito da temperatura nos sistemas microemulsionados, o desempenho do motor, e as emissões de monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos não queimados e fumaça de todos os sistemas. Os ensaios de consumo específico e das emissões em função da potência foram realizados em um motor de ciclo diesel em uma bancada dinamométrica e o analisador de emissões GreenLine 8000. Os resultados mostraram um pequeno aumento no consumo específico para os combustíveis microemulsionados, nas misturas diesel/biodiesel em relação ao diesel puro, porém com uma redução nas emissões de óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos não queimados, índice de fumaça e óxidos de enxofre.

PALAVRAS CHAVE:

· Diesel	· Biodiesel	· Emissões de poluentes
· Motor diesel	· Combustível alternativo	· Diesel microemulsionado

Manoel Reginaldo Fernandes

**FORMULAÇÃO DE NOVOS COMBUSTÍVEIS BASE-DIESEL: AVALIAÇÃO DE
DESEMPENHO E EMISSÕES**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Aprovado (a) em 16 de maio de 2011



Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto
Orientador (a) - UFRN



Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto
Co-orientador (a) - UFRN



Prof.^a. Dr.^a. Tereza Neuma de Castro Dantas
Membro Interno - UFRN



Dr.^a. Maria Carlenise P. de Alencar Moura
Membro Interno - UFRN



Prof. Dr. Marcelo Bezerra Grilo
Membro Externo - UFCG



Prof.^a. Dr.^a. Michelle Sinara Gregório Dantas
Membro Externo - IFBA

ABSTRACTS

Fernandes, M. R. – Formulation of new diesel-based fuels: evaluation of performance and emissions. Doctorate Thesis, UFRN, Chemical Engineering Post-Graduate Program, Research Area: Surfactants Technology, Natal/RN, Brazil.

ABSTRACT: The industry, over the years, has been working to improve the efficiency of diesel engines. More recently, it was observed the need to reduce pollutant emissions to conform to the stringent environmental regulations. This has attached a great interest to develop researches in order to replace the petroleum-based fuels by several types of less polluting fuels, such as blends of diesel oil with vegetable oil esters and diesel fuel with vegetable oils and alcohol, emulsions, and also microemulsions. The main objective of this work was the development of microemulsion systems using nonionic surfactants that belong to the Nonylphenols ethoxylated group and Lauric ethoxylated alcohol group, ethanol/diesel blends, and diesel/biodiesel blends for use in diesel engines. First, in order to select the microemulsion systems, ternary phase diagrams of the used blends were obtained. The systems were composed by: nonionic surfactants, water as polar phase, and diesel fuel or diesel/biodiesel blends as apolar phase. The microemulsion systems and blends, which represent the studied fuels, were characterized by density, viscosity, cetane number and flash point. It was also evaluated the effect of temperature in the stability of microemulsion systems, the performance of the engine, and the emissions of carbon monoxide, nitrogen oxides, unburned hydrocarbons, and smoke for all studied blends. Tests of specific fuel consumption as a function of engine power were accomplished in a cycle diesel engine on a dynamometer bench and the emissions were evaluated using a GreenLine 8000 analyzer. The obtained results showed a slight increase in fuel consumption when microemulsion systems and diesel/biodiesel blends were burned, but it was observed a reduction in the emission of nitrogen oxides, unburned hydrocarbons, smoke index and f sulfur oxides.

KEYWORDS

· Surfactant	· Biodiesel	· Pollutant emission
· Diesel engine	· Alternative fuel	· Diesel-based microemulsion

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

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

AGRADECIMENTOS

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

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

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

Ao meu tio Raimundo Amorim e a sua esposa Conceição Guimarães pelo apoio, conselhos e incentivo em minha vida estudantil.

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

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

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

Aos Técnicos de Laboratório João Batista e Francisco Paulino, pelo apoio e pela amizade adquirida durante a convivência.

Aos bolsistas de iniciação científica Rodolfo, Higo Silva, Hugo, Alessandra, Raniery, Luis Eduardo, Vanessa e Marina, pela ajuda e colaboração na parte experimental.

Aos Técnicos do NUPPRAR, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Artur Santana, Beliza Pinheiro e Tarcila Frota, pelo apoio na parte experimental.

Aos colegas do Laboratório de Tecnologia de Tensoativos, pela amizade e colaboração nas mais variadas formas.

Ao PRH-ANP-14, pelo financiamento desta pesquisa.

À Todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, o meu reconhecimento e agradecimentos.

SUMÁRIO

Capítulo 1.....	1
1. Introdução.....	2
Capítulo 2.....	5
2. Aspectos teóricos	6
2.1. Aspectos gerais sobre o funcionamento dos motores de ignição por compressão.....	6
2.1.1. Definição e generalidades.....	6
2.1.2. Parâmetros de desempenho dos motores de combustão interna.....	9
2.2. Aspectos gerais sobre combustíveis	11
2.2.1. Óleo diesel.....	12
2.2.1.1. Propriedades e especificações do combustível diesel e misturas diesel/biodiesel.....	13
2.2.2. Biodiesel.....	18
2.3. Aspectos gerais sobre combustão	21
2.3.1. Parâmetros da combustão.....	21
2.3.2. O processo de combustão em motores.....	23
2.3.3. Emissões em motores de combustão.....	24
2.4. Tensoativos.....	27
2.4.1. Definição e generalidades.....	28
2.4.2. Classificação.....	28
2.4.2.1. Tensoativos catiônicos.....	29
2.4.2.2. Tensoativos aniônicos.....	29
2.4.2.3. Tensoativos anfóteros.....	30
2.4.2.4. Tensoativos não-iônicos.....	31
2.4.3. Propriedades dos tensoativos.....	31
2.4.3.1. Micelização.....	31
2.4.3.2. Adsorção às interfaces.....	33
2.4.3.3. Ponto de Krafft.....	34
2.4.3.4. Ponto de turbidez.....	35
2.4.3.5. Balanço Hidrofílico–Lipofílico (BHL).....	36
2.5. Microemulsão.....	37
2.5.1. Definição e generalidades.....	37
2.5.2. Classificação de Winsor.....	38
2.5.3. Diagramas de fases.....	39
2.5.4. Fatores que influenciam no comportamento das regiões de microemulsão.....	41
2.5.4.1. Temperatura.....	41
2.5.4.2. Salinidade.....	41
2.5.4.3. Natureza do óleo.....	42
2.5.4.4. Influência da razão cotensoativo/tensoativo.....	42
2.5.4.5. Influência da natureza do cotensoativo.....	43
Capítulo 3.....	45
3. Estado da arte.....	46
3.1. Combustíveis renováveis.....	46
3.2. Combustíveis emulsionados.....	54
3.3. Combustíveis microemulsionados.....	58
Capítulo 4.....	63

4. Metodologia Experimental.....	64
4.1. Reagentes.....	64
4.2. Equipamentos.....	64
4.3. Obtenção dos diagramas de fases.....	65
4.4. Determinação da temperatura de estabilidade das microemulsões.....	66
4.5. Obtenção do biodiesel.....	67
4.5.1. Processo de reação de biodiesel.....	67
4.5.2. Purificação do biodiesel.....	67
4.6. Caracterização dos combustíveis.....	68
4.7. Ensaio de consumo específico de combustível.....	72
4.8. Ensaio de determinação das emissões dos combustíveis.....	74
Capítulo 5.....	77
5. Resultados e discussão.....	78
5.1. Estudo dos tensoativos.....	78
5.2. Estudo dos diagramas de fases.....	78
5.2.1. Estudo de diagramas de fases variando o grau de etoxilação do tensoativo.....	79
5.2.2. Estudo de diagramas de fases com misturas diesel/biodiesel.....	80
5.2.3. Preparação dos sistemas microemulsionados.....	82
5.2.4. Estudo de propriedades dos combustíveis diesel puro, misturas diesel/biodiesel (B5 e B20) e dos sistemas microemulsionados.....	83
5.2.5. Estudo da estabilidade térmica dos sistemas microemulsionados.....	88
5.3. Estudo da potência em função da rotação.....	90
5.4. Consumo específico em função da potência do motor.....	91
5.5. Emissões com diesel na fase oleosa.....	92
5.6. Estudo com biocombustíveis.....	97
5.6.1. Estudo das propriedades físico-químicas de misturas diesel/biodiesel.....	98
5.6.2. Estudo do consumo específico de combustível para misturas diesel/biodiesel.....	99
5.6.3. Estudo das emissões para misturas diesel/biodiesel.....	100
5.6.4. Consumo específico em função da potência do motor para os sistemas com biodiesel.....	104
5.6.5. Análise das emissões para os sistemas com biodiesel.....	105
5.6.6. Estudo com misturas diesel/biodiesel/tensoativo/etanol.....	112
5.6.6.1. Consumo específico em função da potência do motor para misturas contendo B20/tensoativo/etanol.....	114
5.6.6.2. Emissões de poluentes para o diesel puro e sistemas contendo diesel/biodiesel/tensoativo/etanol.....	115
6. Conclusões.....	121
Referências bibliográficas.....	124

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ciclo padrão ar/diesel: a) pressão versus volume e b) temperatura versus entropia adaptado de Wylen et al., 1998.	8
Figura 2. Fluxograma do processo de produção do biodiesel (Parente, 2003).....	19
Figura 3. Percentuais de biodiesel no diesel mineral de acordo com a Lei Federal 11097/2005.	20
Figura 4. Concentração de HC, CO e NO nos gases de escape (Heywood, 1988).....	25
Figura 5. Variação dos gases de escape em função do ϕ . Sendo (a) 1750 K (b) 2250 K (c) 2750 K (Heywood, 1988).....	26
Figura 6. Representação esquemática de uma molécula tensoativa.....	28
Figura 7. Representação esquemática de um tensoativo catiônico.....	29
Figura 8. Representação esquemática de um tensoativo aniônico.....	30
Figura 9. Representação esquemática de um tensoativo anfótero.....	30
Figura 10. Representação esquemática de um tensoativo não-iônicos.....	31
Figura 11. Gráfico da tensão superficial versus log da concentração de tensoativos para determinação da cmc.....	32
Figura 12. Representação esquemática de micelas diretas e inversas (Florêncio, 1995)..	32
Figura 13. Determinação da cmc do dodecilsulfato de sódio utilizando algumas propriedades físicas (Rosen, 1978).....	33
Figura 14. Diagrama de fases de um tensoativo iônico próximo do ponto de Krafft (Attwood e Florence, 1985; Viana, 1994).....	34
Figura 15. Esquema mostrando a ocorrência do ponto de turbidez (Corti et al., 1984)..	35
Figura 16. Escala de Griffin.....	36
.....	37
Figura 17. Representação esquemática dos sistemas de Winsor (Barros Neto, 1996).....	39
Figura 18. Representação de diagrama ternário mostrando a zona de microemulsão em um sistema formado por três constituintes (Nicolas Morgantini, 1984).....	40
Figura 19. Representação de diagrama de fases mostrando a zona de microemulsão em um sistema com quatro componentes: (a) diagrama pseudoternário e (b) diagrama quaternário (Nicolas Morgantini, 1984).....	40
Figura 20. Evolução dos sistemas de Winsor em função da temperatura para tensoativos iônicos (Barros Neto, 1996).....	41

Figura 21. Influência da natureza do hidrocarboneto (a) benzeno, (b) tolueno, para o sistema SDS (dodecilsulfato de sódio) /água/hidrocarboneto (Nicolas Morgantini, 1984).	42
Figura 22. Influência da razão C/T na microemulsão, para o sistema butanol/sabão base/aguarrás/ água (Gomes, 2009).	43
Figura 23. Influência do cotensoativo na região de microemulsão, para o sistema: solução aquosa CuSO₄ 0,02 mol/L / querosene / OCS / álcool, (a) n-butanol, (b) n-hexanol, e (c) n-octanol (Barros Neto, 1996).	44
Figura 24. Esquema gráfico do método de determinação das regiões de microemulsão.	66
Figura 25 – Foto ilustrativa do aparato experimental (analisador de emissões, motor, sistema de alimentação, tacômetro, dinamômetro elétrico, ajustador de potência e banco de resistência).	75
Figura 26. Diagrama de fases ternário para os sistemas: a) água/ NFE 4/diesel, b) água/ NFE 5/diesel, c) água/ NFE 6/diesel e d) água/ NFE 7/diesel.	79
Figura 27. Diagrama de fases dos sistemas: a) água/NFE 5/B5, b) água/ NFE 5/B10, c) água/ NFE 5/B15 e d) água/ NFE 5/B20.	81
Figura 28. Potência em função da rotação para diversas cargas do motor.	90
Figuras 29. Curvas de consumo específico em função da potência para os combustíveis: diesel puro e os sistemas 1 a 7 (Tabela 5).	91
Figura 30. Curva de consumo/potência versus teor de água para os sistemas contendo diesel e diesel/NFE 5/água a 0,33 kW.	92
Figura 31. Concentração de monóxido de carbono nas emissões em função da potência para o diesel e os sistemas contendo diesel/NFE 5/água.	93
Figura 32. Concentração de hidrocarbonetos não queimados nas emissões (C_xH_y) em função da potência para o diesel e os sistemas contendo diesel/NFE 5/água.	94
Figura 33. Concentração de óxidos de nitrogênio nas emissões (NO_x) em função da potência para o diesel e os sistemas contendo diesel/NFE 5/água.	95
Figura 34. Quantidade de particulados nas emissões em função da potência para o diesel e os sistemas contendo diesel/NFE 5/água.	96
Figura 35. Concentração de dióxidos de enxofre nas emissões (SO₂) em função da potência para o diesel e os sistemas contendo diesel/NFE 5/água.	97
Figura 36. Consumo específico de combustível em função da potência do motor para: a) diesel e misturas diesel/biodiesel de soja e b) diesel e misturas diesel/biodiesel de girassol.	100

Figura 37. Dados de emissões em função da potência para o diesel e as misturas diesel/biodiesel de soja e girassol: a) CO (biodiesel de soja), b) CO (biodiesel de girassol), c) NO _x (biodiesel de soja), d) NO _x (biodiesel de girassol), e) C _x H _y (biodiesel de soja), f) C _x H _y (biodiesel de girassol), g) índice de fumaça (biodiesel de soja) e h) índice de fumaça (biodiesel de girassol).....	102
Figuras 38. Curvas de consumo específico em função da potência para os combustíveis: diesel puro, mistura diesel/biodiesel B5 e seus sistemas (8 a 14, Tabela 5).....	104
.....	105
Figuras 39. Curvas de consumo específico em função da potência para os combustíveis: diesel puro, mistura diesel/biodiesel B20 e seus sistemas (15 a 21, Tabela 5).....	105
Figura 40. Concentração de monóxidos de carbono em função da potência do motor para o diesel puro, mistura diesel/biodiesel B5, e seus sistemas (8 a 14-Tabela 5).....	106
.....	106
Figura 41. Concentração de monóxido de carbono em função da potência do motor para o diesel puro, mistura diesel/biodiesel B20, e seus sistemas (15 a 21-Tabela 5).....	106
Figura 42. Concentração de óxidos de nitrogênio em função da potência do motor para o diesel puro, mistura diesel/biodiesel B5, e seus sistemas (8 a 14-Tabela 5).....	107
.....	107
Figura 43. Concentração de óxidos de nitrogênio em função da potência do motor para o diesel puro, mistura diesel/biodiesel B20, e seus sistemas (15 a 21-Tabela 5).....	107
Figura 44. Concentração de hidrocarbonetos não queimados em função da potência do motor para o diesel puro, mistura diesel/biodiesel B5, e seus sistemas (8 a 14-Tabela 5).	108
.....	109
Figura 45. Concentração de hidrocarbonetos não queimados em função da potência do motor para o diesel puro, mistura diesel/biodiesel B20, e seus sistemas (15 a 21-Tabela 5).....	109
Figura 46. Quantidade de Fumaça em função da potência do motor para o diesel puro, mistura diesel/biodiesel B5, e seus sistemas (8 a 14-Tabela 5).....	110
Figura 47. Quantidade de fumaça em função da potência do motor para o diesel puro, mistura diesel/biodiesel B20, e seus sistemas (15 a 21-Tabela 5).....	110
Figura 48. Concentração de SO ₂ em função da potência do motor para o diesel puro, mistura diesel/biodiesel B5, e seus sistemas (8 a 14-Tabela 5).....	111
.....	112

Figura 49. Concentração SO₂ em função da potência do motor para o diesel puro, mistura diesel/biodiesel B20, e seus sistemas (15 a 21-Tabela 5).....	112
Figura 50. Curvas de consumo específico em função da potência para os sistemas contendo: diesel puro, mistura (B20) e os sistemas diesel puro/biodiesel/etanol/álcool láurico 3 EO.	115
Figura 51. Concentração de monóxido de carbono em função da potência do motor para: o diesel puro, mistura diesel/biodiesel (B20), e os sistemas contendo diesel puro/biodiesel/etanol/álcool láurico 3 EO.....	116
Figura 52. Concentração de óxidos de nitrogênio em função da potência do motor para: o diesel puro, mistura diesel/biodiesel (B20), e os sistemas contendo diesel puro/biodiesel/etanol/álcool láurico 3 EO.....	117
Figura 53. Concentração de hidrocarbonetos não queimados em função da potência do motor para: o diesel puro, mistura diesel/biodiesel (B20), e os sistemas contendo diesel puro/biodiesel/etanol/álcool láurico 3 EO.....	118
Figura 54. Quantidade de fumaça em função da potência do motor para: o diesel puro, mistura diesel/biodiesel (B20), e os sistemas contendo diesel puro/biodiesel/etanol/álcool láurico 3 EO.....	119
Figura 55. Concentração de SO₂ em função da potência do motor para: o diesel puro, mistura diesel/biodiesel (B20), e os sistemas contendo diesel puro/biodiesel/etanol/álcool láurico 3 EO.....	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condição de λ para misturas pobres, ricas e estequiométricas (Heywood, 1988).....	23
Tabela 2. Reagentes utilizados durante o trabalho.....	64
Tabela 3. Equipamentos utilizados durante o desenvolvimento da pesquisa.....	64
Tabela 4. Especificações do motor diesel empregado no desenvolvimento da pesquisa..	72
Tabela 5. Composição, em percentual mássico, de diesel, nonilfenol etoxilado 5 EO, água, biodiesel dos sistemas estudados neste trabalho.....	83
Tabela 6. Propriedades dos combustíveis: diesel puro, mistura diesel/biodiesel (B5 e B20) e os sistemas microemulsionados contidos na Tabela 5.....	87
Tabela 7. Temperaturas de turbidez para os sistemas de combustíveis estudados: diesel puro, biodiesel puro, misturas de biodiesel/diesel (B5 e B20) e os sistemas referentes à Tabela 5.	89
Tabela 8. Propriedades físico-químicas das misturas diesel/biodiesel com biodiesel de soja e de girassol.	99
Tabela 9. Composição, em percentual mássico, dos sistemas contendo diesel/biodiesel/etanol/álcool láurico 3EO.	113
Tabela 10. Propriedades dos combustíveis e das misturas com diesel/biodiesel/etanol/tensoativo.....	114

NOMENCLATURA

A/O	Água em Óleo
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing Materials</i>
B10	Mistura diesel/biodiesel (90%/10%)
B100	Biodiesel Puro
B2	Mistura diesel/biodiesel (98%/2%)
B20	Mistura diesel/biodiesel (80%/20%)
B5	Mistura diesel/biodiesel (95%/5%)
B6	Mistura diesel/biodiesel (94%/6%)
BHL	Balanço Hidrofilico-Lipofílico
C	Concentração de tensoativo
C/T	cotensoativo/tensoativo
Ch	Consumo horário
cmc	concentração micelar crítica
d	Massa específica
DMA	Óleo diesel Marinho A
DMB	Óleo diesel Marinho B
F	Força
g	Aceleração da gravidade
Hi	Contribuição dos grupos (i) hidrofílicos e lipofílicos
IC	Índice de Cetano
ICO	Ignição por compressão
ICO	Ignição por compressão
L	Comprimento
m	Massa observada na balança
m _a	Massa de ar
M _T	Momento
m _t	Massa teórica
n	Velocidade angular média
NBR	Normas brasileiras
Ne	Potência efetiva
NFE 4	Nonilfenol etoxilado 4 EO
NFE 5	Nonilfenol etoxilado 5 EO
NFE 6	Nonilfenol etoxilado 6 EO
NFE 7	Nonilfenol etoxilado 7 EO
NR	Normas Regulamentadoras
O/A	Óleo em Água
OCS	Óleo de Coco Saponificado
P	Potência
PCI	Poder calorífico inferior
PMI	Ponto Morto Inferior
PMS	Ponto Morto Superior
q _e	Consumo específico de combustível
R	Constante universal dos gases
rpm	Rotação por minuto
T	Temperatura
t	Tempo decorrido para R revoluções
v	Volume da bureta

W I	Winsor I
W II	Winsor II
W III	Winsor III
W IV	Winsor IV
X_i	Fração em peso do componente ou mistura i no balanço hidrofílico-lipofílico
γ	Tensão interfacial ou superficial
τ	Torque
Γ	Quantidade de moles dissolvidos por unidade de superfície
η	Rendimento total
η_m	Rendimento mecânico
η_T	Rendimento térmico
η_v	Rendimento volumétrico

Capítulo 1

INTRODUÇÃO GERAL

1. Introdução

As máquinas térmicas têm uma importância muito grande no desenvolvimento da humanidade, pois é com a força delas que funcionam muitos sistemas industriais e de transportes. Desde a descoberta destas máquinas pelo homem, para produção de trabalho, que se vem procurando o aprimoramento de sua eficiência, sejam por ajustes nos sistemas mecânicos seja pela adequação aos mais variados tipos de combustível. Dentre as máquinas térmicas mais usadas estão as movidas a vapor, que usam vapor de água aquecido para movimentar turbinas; e os motores de combustão interna, que empregam combustíveis líquidos ou gasosos como fontes de energias.

Os motores de combustão interna operam pela transformação de energia calorífica, resultante da reação de combustão da mistura ar/combustível, em energia mecânica e baseiam-se na expansão dos gases quando aquecidos. A pressão gerada, quando controlada, pode ser utilizada para movimentar os sistemas mecânicos da máquina, tendo-se, desta maneira, a transformação da energia calorífica do combustível em energia mecânica. Estes motores podem trabalhar com combustíveis líquidos (óleos pesados, diesel, querosene, gasolina, álcool, benzol, etc.), ou gases (butano, propano, etc.) (Taylor, C.F. 1976).

As características do combustível usado podem ter considerável influência sobre o projeto do motor, pois estas podem alterar a potência, a eficiência, o consumo, aumentar as emissões de poluentes e, em muitos casos, reduzir a sua confiabilidade e durabilidade. Assim, a decisão por uma fonte energética leva em conta fatores técnicos, econômicos, sociais, políticos e ambientais.

Combustíveis de origem fóssil são grandes poluidores, visto que liberam para a atmosfera grandes quantidades de poluentes quando utilizados para gerar energia, pela queima direta ou pelo uso em motores de combustão interna. O óleo diesel, que é um combustível de origem fóssil, é utilizado nos motores de ignição por compressão e, também, um grande poluidor do meio ambiente, devido à emissão de gases e material particulado lançados na atmosfera.

Recentemente, a necessidade de se reduzir emissões indesejáveis e a busca por melhor desempenho nos motores veio aumentar o interesse dos pesquisadores por combustíveis menos poluentes como os biocombustíveis, em destaque o etanol e biodiesel. Estes combustíveis podem ser usados em misturas com a gasolina e com o diesel mineral. O uso destes biocombustíveis traz consigo o potencial de serem renováveis e biodegradáveis, pois

eles são, na maioria das vezes, obtidos de origem vegetal e as emissões de dióxidos de carbono são absorvidas pelas plantas, reduzindo, assim, os efeitos desse gás sobre o aquecimento global. Outras misturas também estão sendo estudadas com o propósito de minimizar emissões e melhorar a eficiência, como a adição de água no diesel, formando as microemulsões e as emulsões de água-em-óleo como combustível para uso em motores diesel.

O biodiesel é uma alternativa aos combustíveis derivados do petróleo, pode ser usado em qualquer veículo com motor diesel. Obtido a partir de fontes renováveis (girassol, soja, mamona e outras oleaginosas), é um combustível que emite menos poluentes, (monóxido de carbono, fumaça e hidrocarbonetos não queimados), entretanto sua queima resulta em acréscimo nas emissões de óxidos de nitrogênio, quando comparadas ao diesel (Ozsezen et al., 2009, Rakopoulos et al., 2008).

Estudos mostram que a adição de água no diesel, na forma de microemulsão e emulsão, reduz emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono, hidrocarbonetos não queimados, fuligem, devido a melhor eficiência da queima do combustível microemulsionado, e, também, devido à redução na temperatura dos gases de exaustão, que é um fator importante na redução de poluentes, principalmente o monóxido de nitrogênio térmico (NO), que tem sua maior produção em altas temperaturas (Peckham, 2001; Abu-Zaid, 2004; Carvalho, Júnior e Lacava, 2003; Pinheiro e Valle, 1995; Gallego et al., 2000).

As microemulsões e as emulsões são obtidas a partir de três constituintes: água, tensoativo e óleo; e às vezes quatro um cotensoativo. O tensoativo, por ser uma molécula que tem em sua estrutura uma parte polar e outra apolar proporciona a mistura do óleo na água de forma dispersa (Dantas Neto et al., 2009).

Os motores diesel que funcionam com emulsão água/diesel apresentaram menor desgaste em relação aos que utilizam diesel puro devido à redução de temperatura nas partes metálicas, e ainda por poder ter um sistema de refrigeração menos complexo (Selim e Elfeky, 2001).

Com base nestes fatos, este trabalho teve como propósito avaliar o desempenho e emissões de novas formulações de combustíveis base diesel, através da realização de testes em motor em banco dinâmométrico, objetivando levantar dados de desempenho e emissões de poluentes e compará-lo ao diesel mineral, através de curvas características.

A presente tese divide-se em seis capítulos. Nesse primeiro capítulo, apresenta-se uma introdução geral sobre a importância das máquinas térmicas na geração de trabalho e suas influências no progresso industrial, os tipos de combustíveis que podem ser usados nos

motores de combustão interna, e as preocupações com o meio ambiente, no que diz respeito aos gases gerados pelos motores diesel. Também, é mostrado que existem estudos no sentido de produzir combustíveis alternativos, por meio de várias misturas: diesel/biodiesel, diesel com água, formando sistemas emulsionados e microemulsionados, que reduzam a geração dos gases poluentes e melhorem o rendimento dessas máquinas.

No Capítulo 2 descreve-se uma série de tópicos em relação ao funcionamento dos motores de ignição por compressão e dos parâmetros de desempenho destes. Neste capítulo são também abordados diversos tipos de combustíveis usados nos motores, como o óleo diesel mineral e os biocombustíveis; os parâmetros da combustão; e as emissões geradas pelos combustíveis. Também aborda-se as definições dos tensoativos e das microemulsões, a classificação dos tensoativos e suas propriedades, as propriedades das microemulsões, os diagramas de fases e os fatores que influenciam nas regiões de microemulsão.

No Capítulo 3 estão apresentados os estudos relacionados com combustíveis alternativos desenvolvidos por diversos pesquisadores, onde se pode ter uma noção do que está sendo feito no mundo com relação a novas tecnologias de combustíveis e combustíveis renováveis.

O Capítulo 4 apresenta a metodologia experimental, relacionando os equipamentos e reagentes que foram empregados no decorrer do trabalho, além dos métodos de análise.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados e discussões, mostrando através de gráficos e tabelas, bem como, analisando e discutindo, os dados obtidos experimentalmente sobre o desempenho e emissões de poluentes utilizando as novas formulações de combustíveis testadas.

E, finalmente, no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões do trabalho, seguidas das referências bibliográficas consultadas.

Capítulo 2

ASPECTOS TEÓRICOS

2. Aspectos teóricos

Neste capítulo será feita uma abordagem geral sobre as teorias relevantes aos motores diesel, aos combustíveis utilizados para movimentá-los e as emissões geradas por estas máquinas. Será feita, também, uma breve revisão sobre os tensoativos e suas propriedades; os sistemas microemulsionados com suas características e propriedades e os diagramas onde estes sistemas são representados; e, também, serão abordadas as influências dos tensoativos, da cadeia carbônica e da temperatura na formação das regiões de microemulsão.

2.1. Aspectos gerais sobre o funcionamento dos motores de ignição por compressão

Neste item serão abordados os aspectos termodinâmicos envolvendo o ciclo padrão ar/diesel para motores de ignição por compressão. Aqui, também, serão descritos os parâmetros de desempenho dos motores de combustão interna, tais como: potência efetiva, torque, consumo específico de combustível, rendimento volumétrico e rendimento total.

2.1.1. Definição e generalidades

O motor de ciclo diesel caracteriza-se por ser um motor no qual o ar é admitido no cilindro e comprimido até atingir altas temperaturas. A injeção, teoricamente, só tem início ao final do tempo de compressão e é feita a uma taxa que possibilita a queima à pressão constante (Wyllen et al., 1998). Estes motores geralmente são usados em máquinas de grande porte, como os caminhões, carretas, ônibus, máquinas agrícolas e em motores para sistemas de geração elétrica, mas, também, existem motores ciclo diesel de pequeno porte, que são usados no campo e em carros de porte médio. Estes motores utilizam combustíveis compostos por hidrocarbonetos mais pesados.

Segundo Giacosa (1964), num motor diesel o combustível não queima imediatamente após ser injetado no cilindro e sim depois de um mínimo intervalo de tempo. Durante este período, cada gota de combustível sofre transformações que tornam possível o início da combustão propriamente dita, sem que a pressão no cilindro aumente mais do que aumentaria

sem combustão. Durante o tempo de retardo da combustão, pode-se distinguir uma fase na qual o combustível entra no cilindro, vaporiza e se mistura com o ar aquecido em uma segunda fase, muito mais extensa que a primeira, quando se desenvolvem ações intermoleculares que preparam a mistura para a ignição. O retardo de combustão é muito importante em motores de ignição por compressão. Ele influi sobre o modo que se realizará a combustão, a partida do motor e a produção dos gases de escape. Dentre as variáveis que influem sobre o retardo da combustão e sobre o trabalho que será produzido pelo motor, além do número de cetano (NC) do combustível, devem ser citados o efeito da pulverização, o alcance do jato combustível, a turbulência do ar, a taxa de compressão e as temperaturas do ar e do fluido de arrefecimento.

As condições ideais de pulverização que devem ser buscadas, são as de mínimo diâmetro das gotas, para melhorar a combustão localizada e facilitar a partida, e o máximo número possível das gotas de diâmetro mínimo para possibilitar a uniformização da mistura e regularizar a combustão. A penetração do jato de combustível na câmara deve estar em equilíbrio com a pulverização porque, se a última for excessiva, pode reduzir o alcance do jato e provocar uma má distribuição do combustível na massa de ar.

O aumento da taxa de compressão reduz o retardo de ignição, pois resulta no aumento da densidade do ar comprimido, baixando a temperatura mínima de auto-ignição devido ao contato mais direto que ocorre entre as moléculas, acelerando a reação de combustão. Se a temperatura do ar de admissão aumenta, aumenta também a do ar comprimido e o retardo de ignição decresce. Com o acréscimo da temperatura do fluido de arrefecimento, o retardo de ignição diminui devido à redução do calor removido do ar através das paredes da câmara de combustão. Isto, portanto, resulta na elevação da temperatura final do ar comprimido.

O ciclo diesel consiste das seguintes etapas:

A etapa 0 → 1 do diagrama da Figura 1 é onde o ar é aspirado para o interior do cilindro e com isso dá-se início as fases termodinâmicas dos motores de ignição por compressão. A Primeira fase (1→2) ocorre com compressão adiabática, onde o ar puro aspirado anteriormente é comprimido e atinge uma temperatura suficiente para provocar a inflamação do combustível injetado. Na segunda fase (2→3) ocorre uma expansão isobárica, onde no começo da distensão, a combustão efetua-se a pressão constante, quando o volume aumenta e a expansão dos gases compensa a queda de pressão devido ao aumento de volume. Na terceira fase (3→4), ocorre a expansão adiabática que se efetua sem troca de calor com as paredes do cilindro. Na quarta e última fase (4→1), ocorre à redução na pressão devido à

rápida abertura da válvula de escapamento, produzindo uma queda acelerada da pressão enquanto o pistão báscula em ponto morto (volume constante).

A Figura 1 mostra o ciclo padrão ar/diesel para motores de ignição por compressão.

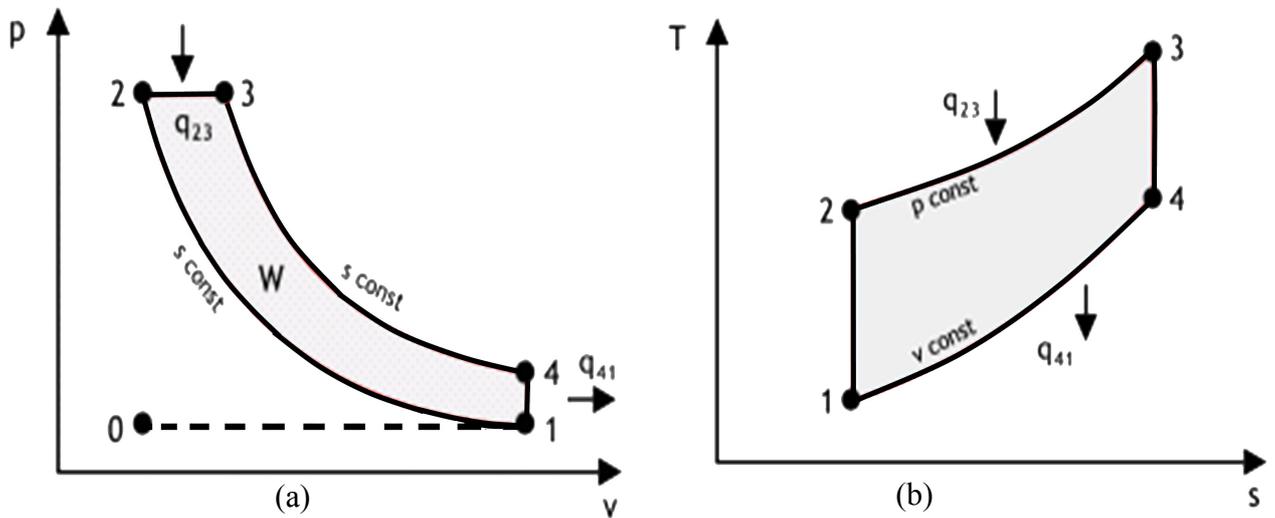


Figura 1. Ciclo padrão ar/diesel: a) pressão versus volume e b) temperatura versus entropia adaptado de Wylen et al., 1998.

O rendimento térmico teórico do ciclo diesel fechado equivalente é dado pela expressão 1:

$$\eta_{tt} = \frac{W}{q_{23}} = \frac{q_{23} - q_{41}}{q_{23}} = 1 - \frac{q_{41}}{q_{23}} = 1 - \frac{c_v(T_4 - T_1)}{c_p(T_3 - T_2)} \quad (1)$$

Onde:

η_{tt} é rendimento térmico teórico do ciclo diesel;

W é o trabalho útil

q_{41} é o calor cedido sob volume constante [kJ/kg];

q_{23} é o calor fornecido sob pressão constante [kJ/kg];

c_v é o calor específico a volume constante da mistura [J/kg.K];

c_p é o calor específico a pressão constante da mistura [J/kg.K];

T_n é a temperatura no estado termodinâmico indicado [K].

2.1.2 . Parâmetros de desempenho dos motores de combustão interna

Os parâmetros que mostram como o motor de combustão interna está realizando o trabalho de forma eficiente são: a potência efetiva, a potência indicada, a potência de atrito, o torque, o consumo específico de combustível, o rendimento volumétrico e o rendimento total.

➤ Potência efetiva (Ne)

Esta potência é comumente designada ao freio ou efetiva, possuindo grande interesse prático, pois representa a potência retirada no eixo do motor. Pode ser medida com um dispositivo frenante aplicado ao eixo do motor, chamado de dinamômetro.

Podem ser obtidos dois tipos de potência efetiva, bruta ou líquida. A bruta é obtida com o motor básico, ou seja, equipado apenas com os componentes essenciais a sua operação. A líquida é obtida com o motor completamente equipado, com todos os seus componentes necessários ao seu funcionamento autônomo, segundo sua aplicação (Heywood, 1988).

➤ Potência indicada

É a potência desenvolvida no interior do cilindro, ou seja, o percurso que o pistão faz para ir do ponto morto superior (PMS) ao ponto morto inferior (PMI) ocasionado pela combustão da mistura ar-combustível (Heywood, 1988).

➤ Potência de atrito

É a potência utilizada para vencer o atrito entre as partes mecânicas em movimento, acionar acessórios, e também para efetuar a aspiração da mistura de ar-combustível e promover a expulsão dos gases de descarga (Heywood, 1988).

➤ Torque

É o momento de torção ao qual está sujeito o motor. O valor do torque pode ser medido através do banco dinamométrico. Este relaciona a força aplicada a um determinado

ponto do eixo através de um braço de alavanca e o torque é diretamente proporcional ao comprimento do braço. Para uma determinada rotação, o momento de torção está mostrado na equação 2:

$$M_T = F * L \quad (2)$$

Sendo F a força aplicada a um determinado braço de alavanca de comprimento L.

➤ Consumo específico de combustível (q_e)

É a quantidade de combustível que um motor gasta para cada unidade de potência produzida, durante certo período de funcionamento. É um parâmetro muito usado para mostrar quanto um motor está transformando combustível em trabalho.

Para se obter o consumo específico de combustível de um motor a uma dada rotação divide-se o consumo horário pela potência efetiva, produzida à mesma rotação (Heywood, 1988). O consumo específico de combustível é calculado pela equação 3.

$$q_e = \frac{Ch}{Ne} \quad (3)$$

Onde:

q_e = consumo específico de combustível (g/CV.h)

Ch = consumo horário de combustível (g/h)

Ne = potência efetiva (CV)

➤ Rendimento volumétrico (η_v)

É definido como sendo a relação entre o peso de ar efetivamente introduzido no cilindro no curso de admissão, e o peso teórico que seria necessário para ocupar o mesmo volume nas condições de pressão e temperatura ambiente, conforme a equação 4.

$$\eta_v = m_a / m_t \quad (4)$$

Onde:

m_a = peso de ar aspirado em cada curso de admissão.

m_i = peso de ar nas condições atmosféricas locais, necessário para ocupar o volume da cilindrada de um cilindro.

➤ **Rendimento total (η)**

O rendimento total ou global de um motor pode ser expresso como o produto dos rendimentos volumétricos, térmico e mecânico. A expressão 5 mostra como pode ser calculado este parâmetro.



(5)

É possível obter o rendimento global de um motor quando é conhecido o consumo específico e o poder calorífico inferior do combustível, usando a expressão 6:

$$\eta = \frac{6,32 \times 10^5}{q_e \times \text{PCI}} \quad (6)$$

Onde:

q_e = consumo específico (g/CV.h)

PCI = poder calorífico inferior (kcal/kg)

O desempenho dos motores de ciclo diesel também é afetado pelas condições ambientais de pressão, temperatura e umidade do ar (Heywood, 1988).

2.2. Aspectos gerais sobre combustíveis

Neste item será tratado do elemento principal para o funcionamento das máquinas de combustão interna, que são os combustíveis. Serão discutidas, também, as propriedades e as características físico-químicas do diesel e do biodiesel para uso em motores de ignição por compressão (ICO).

2.2.1. Óleo diesel

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

O óleo diesel é uma mistura de hidrocarbonetos com ponto de ebulição entre 200 e 360°C, oriundo da destilação do petróleo, através de processos de síntese ou craqueamento catalítico a baixas temperaturas. Normalmente este combustível é obtido por destilação atmosférica e a vácuo. Tem poder calorífico médio (ou calor de combustão) de 10.688 kcal/kg (Cardoso et al., 2006).

As aplicações do óleo diesel são amplas, podendo o mesmo ser usado para movimentar automóveis, ônibus, caminhões, tratores e unidades geradoras de energia, além de poder ser usado como fonte energética em vários processos industriais.

As propriedades e especificações do óleo diesel rodoviário automotivo comercial dos tipos metropolitano (S500), com teor de enxofre máximo 500 ppm, interior (S1800), com uma quantidade de enxofre máxima de 1800 ppm, e mistura de óleo diesel/biodiesel são regulamentadas seguindo o Regulamento Técnico ANP N.º. 2/2006, através da PORTARIA DA AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP N.º. 15 de 17 de julho de 2006.

Além dos combustíveis (S500) e (S1800) são comercializados também o diesel podium, o extra diesel, o diesel de inverno e o diesel marítimo.

O regulamento técnico ANP N.º 11/2007, através da RESOLUÇÃO DA AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP N.º. 49 de 28 de dezembro de 2007, classifica o óleo diesel marítimo em dois tipos, de acordo com a viscosidade A (DMA) ou B (DMB). Para o DMA a viscosidade a 40°C fica na faixa de 1,5 a 6 mm²/s e para o DMB, também a 40°C, tem-se como valor máximo aceito 11 mm²/s.

As determinações das características dos produtos serão feitas mediante o emprego de Normas Brasileiras (NBR), da Associação Brasileira de Normas Técnicas – (ABNT), ou de normas da American Society for Testing and Materials – (ASTM).

2.2.1.1. Propriedades e especificações do combustível diesel e misturas diesel/biodiesel

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

➤ Viscosidade

A viscosidade é uma importante propriedade para os combustíveis dos motores de ignição por compressão, pois ela influencia diretamente o comportamento do combustível no sistema de injeção. Esta propriedade indica a resistência do líquido ao escoamento e apresenta variações com a temperatura do fluido em uma proporção inversa, ou seja, quanto menor a temperatura maior a viscosidade. A curva de viscosidade em função da temperatura proporciona informações que subsidiam a previsão do comportamento do combustível no motor em diferentes temperaturas de trabalho (Reid, et al. 1987). É importante ser mencionado que quanto maior a viscosidade, menor a eficiência do sistema de injeção de combustível, já que a atomização se torna grosseira, aumentando o tamanho das gotículas e diminuindo a área de contato com os gases pressurizados no interior da câmara de combustão. Isto, por sua vez, inibe a evaporação do combustível e favorece a queima incompleta, propiciando acréscimo das emissões de monóxido de carbono, fumaça e material particulado (Heywood, 1988).

Valores de viscosidade abaixo da faixa podem levar a desgaste excessivo nas partes auto-lubrificantes do sistema de injeção, vazamento na bomba de combustível e danos ao pistão. A viscosidade especificada de acordo com a ANP está na faixa de 2,0 a 5,0 cSt, a 40°C.

➤ Volatilidade

A volatilidade do diesel é medida pela temperatura de destilação versus percentual evaporado na pressão atmosférica. Por exemplo, um diesel comum consiste de uma mistura de componentes hidrocarbonetos que evaporam numa faixa de 186 a 390°C. Para 50% do volume recuperado de uma amostra de 100 mL, a temperatura de destilação fica na faixa de 245 a 310°C, e para 85% do volume recuperado da mesma amostra de 100 mL, a temperatura

de destilação fica na faixa de 360 a 370°C (conforme RESOLUÇÃO ANP N° 15, 2006). Uma boa volatilidade assegura um arranque fácil do motor, devido à melhor combustão da mistura, produzindo níveis aceitáveis de particulados (Luciano, 1991).

➤ **Calor de vaporização**

O calor de vaporização de um líquido é a quantidade de calor necessária para evaporar 1 mol deste líquido sem mudar a sua temperatura. O calor de vaporização pode ter um efeito de aquecimento ou resfriamento na mistura ar-combustível, pois os combustíveis de elevado ponto de ebulição podem levar a um atraso da ignição quando o combustível evapora após a injeção. O retardo na ignição deve ser o mínimo possível; caso contrário chega à câmara de combustão uma quantidade excessiva de combustível não queimado, provocando aumento de pressão no próximo tempo de compressão, baixas na lubricidade entre as camisas dos cilindros e os anéis de segmento do pistão.

O calor de vaporização é um dos parâmetros mais importante para combustíveis alternativos, pois os aditivos podem alterar esta propriedade do combustível (Peralta, 2000).

➤ **Ponto de névoa**

O ponto de névoa é a temperatura onde cristais de parafina começam a aparecer. As parafinas contidas em hidrocarbonetos de elevado ponto de ebulição são produtos sólidos na temperatura ambiente e, com isso, se separam dos demais componentes. No óleo diesel elas se mantêm dissolvidas, mas ao baixar a temperatura, dependendo da concentração de parafinas, estas podem se separar do restante sob a forma de pequenos cristais que, no sistema de alimentação dos motores, causaria a obstrução dos filtros de combustível.

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

➤ **Número de cetano**

O número de cetano no diesel está para o motor diesel assim como o número de octanas na gasolina está para o motor ciclo Otto. O número de cetano mede a qualidade de

ignição de um combustível na máquina diesel e tem influência direta na partida do motor e no seu funcionamento sob carga. Fisicamente, o número de cetano se relaciona diretamente com o retardo de ignição de combustível no motor, de modo que, quanto menor o número de cetano maior será o retardo da ignição. Consequentemente, maior será a quantidade de combustível que permanecerá na câmara sem queimar no tempo certo. Isso leva a mau funcionamento do motor, pois quando a queima acontecer, gerará uma quantidade de energia superior àquela necessária. Esse excesso de energia obriga o pistão a descer com velocidade superior a normal, o que provocará esforços anormais sobre o pistão, podendo causar danos mecânicos e perda de potência.

Valores altos de índice de cetano têm as seguintes influências: facilidade de partida a frio; o motor atinge mais rapidamente a temperatura de trabalho, impede os efeitos de detonação e suas conseqüências; permite ao motor funcionamento mais suave; minimiza as emissões de poluentes, como os hidrocarbonetos não queimados, monóxido de carbono e material particulado. Estes valores não devem exceder 60 cetanos, pois acima deste valor pode ocorrer inflamação demasiadamente fácil do combustível, favorecendo a detonação do motor, seguindo-se de uma diminuição da potência e uma fadiga exagerada dos elementos mecânicos: pistões, bielas e cabeçote. Os combustíveis mais favoráveis aos motores diesel atuais são aqueles cujo índice se situa entre 45 e 50 cetanos (Knothe, 2006).

Combustíveis com alto teor de parafinas apresentam alto número de cetano, enquanto produtos ricos em hidrocarbonetos aromáticos apresentam baixo número de cetano. Devido a isso, na determinação dessa característica o desempenho do diesel é comparado com o desempenho do n-hexadecano, produto parafínico comercializado como cetano, o qual é atribuído um número de cetano igual a 100. Para um produto aromático (alfa metilnaftaleno) é atribuído um número de cetano igual à zero. Da mistura de diversas proporções de cetano e alfa metilnaftaleno obtém-se a escala de número de cetano que vai de 0 a 100 (Knothe, 2006).

➤ **Ponto de escoamento**

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

➤ Ponto de Fulgor

O ponto de fulgor é a menor [temperatura](#) na qual um combustível libera [vapores](#) em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável por uma fonte externa de calor. A temperatura de fulgor não é suficiente para que a combustão seja mantida, ou seja, retirando-se a fonte de calor, acaba a inflamação da mistura. Trata-se de um dado importante para classificação dos produtos [combustíveis](#), em especial no que se refere à segurança, aos riscos de transporte, armazenagem e manuseamento.

Através do ponto de fulgor distinguem-se os líquidos combustíveis e inflamáveis, de acordo com Norma Regulamentadora NR-20/98:

Líquido combustível: todo aquele que possua ponto de fulgor igual ou superior a 70°C e inferior a 93,3°C. O líquido combustível citado anteriormente se classifica como líquido combustível Classe III.

Líquido inflamável: todo aquele que possui ponto de fulgor inferior a 70°C e a pressão de vapor não deve exceder 2,8 kgf/cm² absoluta a 37,7°C.

Quando esse líquido possui ponto de fulgor superior a 37,7°C e inferior a 70°C, ele é classificado como líquido combustível Classe II.

Quando o líquido inflamável possui ponto de fulgor inferior a 37,7°C, ele é classificado como líquido combustível Classe I.

A ANP N° 15, de 17 de julho de 2006, estipula o ponto de fulgor mínimo para os óleos diesel combustíveis comerciais e misturas de biodiesel como sendo igual a 38°C, apesar dessa propriedade não interferir diretamente no funcionamento do motor, mas tem influência direta no armazenamento do diesel e, também, na segurança (Luciano, 1991)

➤ Densidade

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

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

➤ **Teor de enxofre**

A composição química do petróleo contém compostos de enxofre que, durante o processo de refino são removidos para que o óleo diesel fique com um teor mínimo de enxofre. Quando o diesel é queimado, o enxofre presente se transforma em óxidos de enxofre (SO_x), que são descarregados na atmosfera ou se transformam em ácidos na câmara de combustão, provocando desgastes de anéis, cilindros e da própria câmara. Conseqüentemente, um teor de enxofre menor no diesel aumenta a vida útil do motor e colabora com o meio ambiente, reduzindo a emissão de particulados e óxidos de enxofre, que são formadores da chuva ácida.

Por outro lado, esses compostos de enxofre presentes no diesel são benéficos para o combustível, pois aumentam sua lubricidade. Os processos usados na redução dessa substância do óleo diesel acarretam redução da sua lubricidade, tornando-se necessária a aditivação, em alguns casos, para manter esta propriedade em nível adequado (Ramos, 2003).

➤ **Corrosão e desgaste**

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

➤ **Resíduos de carvão**

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

➤ **Cinzas**

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

➤ **Água e impurezas**

A água no combustível pode causar danos ao sistema de alimentação, interferir no processo de combustão e provocar corrosão nos reservatórios (Nascimento, 1999). A água microemulsionada ou emulsionada no diesel reduz as emissões de poluentes e melhora o rendimento dos motores (Abu-Zaid, 2004). As impurezas são minúsculas partículas presente no diesel proveniente do processo de refino, ou mesmo do carregamento, e transporte e podem provocar obstrução no sistema de injeção, quando este for injetado na câmara de combustão (Nascimento, 1999).

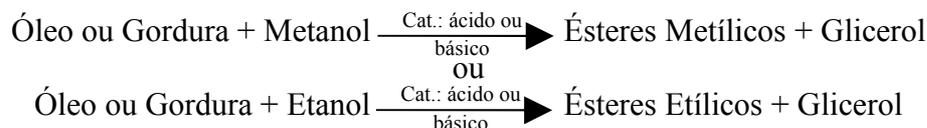
2.2.2. Biodiesel

O biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, respectivamente.

O biodiesel pode ser obtido de várias oleaginosas, tais como: óleo de mamona, óleo de girassol, óleo de soja, óleo de coco, óleo de babaçu, óleo de dendê, entre outros; pode ser produzido de gordura animal, como: sebo bovino, gorduras de aves e de porco e, também, pode ser produzido a partir de óleos usados em frituras.

O processo de produção consiste na reação química entre óleo vegetal ou animal com metanol ou etanol, em excesso, na presença de um catalisador ácido ou básico, com

temperatura controlada, gerando como produtos ésteres metílicos ou etílicos e glicerina. A reação de transesterificação pode ser apresentada pela seguinte equação química:



Para a produção do biodiesel, é necessário se fazer uma preparação da matéria-prima antes do óleo entrar no reator, pois este pode conter impurezas e, até mesmo, apresentar acidez elevada, prejudicando o rendimento da reação, ou seja, produzindo menos biodiesel. Com a matéria-prima pronta, adiciona-se o álcool e o catalisador no reator, onde ocorre a reação de transesterificação, de acordo com a Figura 2.

Quando a reação se completa, ocorre a separação de fases: uma leve (ésteres e álcool) e a outra pesada (glicerina e álcool). O álcool é recuperado dos ésteres e da glicerina e passa por um processo de purificação para retirada de água e outras impurezas, e retorna ao processo para ser reutilizado na reação.

Os ésteres (biodiesel) passam por um processo de purificação para retirada de impurezas, gerando um produto com as características próximas a do diesel mineral. A glicerina bruta também é purificada, gerando um produto de melhor qualidade.

O fluxograma da Figura 2 mostra as etapas do processo de produção de biodiesel.

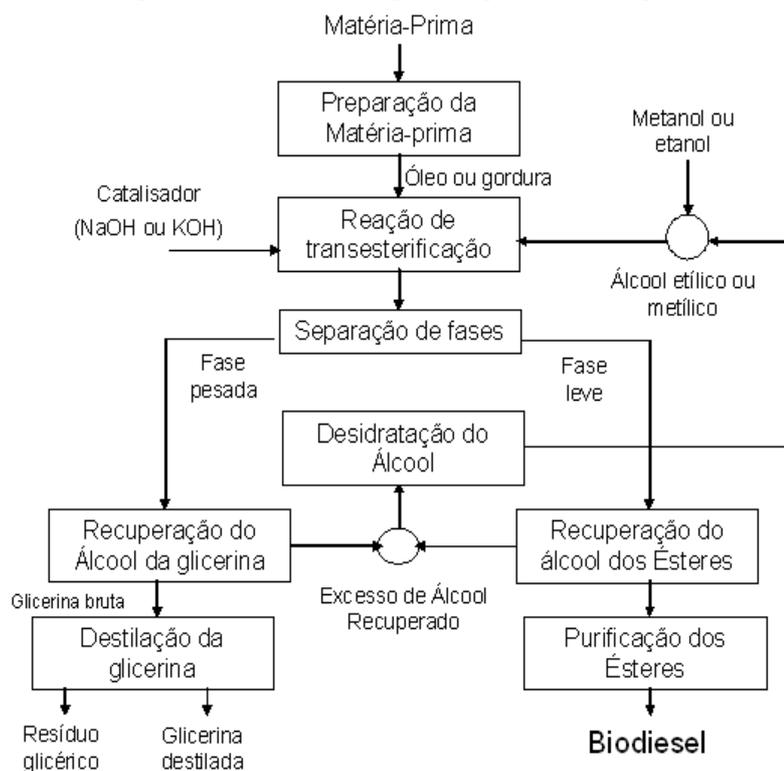


Figura 2. Fluxograma do processo de produção do biodiesel (Parente, 2003).

O biodiesel pode ser aplicado tanto puro como em misturas diesel/biodiesel e tem o mesmo campo de aplicação que o diesel mineral.

Apesar do biodiesel poder ser utilizado diretamente nos motores diesel, este é usado na forma de mistura diesel/biodiesel. As misturas diesel/biodiesel costumam receber um atributo em sua designação. O B2, por exemplo, corresponde a uma mistura contendo 2% em volume de biodiesel; o biodiesel puro é denominado de B100.

No início do século XX, foram realizados testes com o emprego de óleos vegetais em motores diesel, mas devido aos baixos preços dos derivados de petróleo, essas iniciativas pararam. Nos anos de 1970, com a crise do petróleo, os óleos vegetais passaram a ser alvo de estudos em motores diesel (Parente, 2003), mas na década de 80 voltou a esfriar, devido a grande oferta e aos baixos preços do petróleo. A partir dos anos 90, avanços importantes foram realizados na produção e uso do biodiesel, principalmente na Europa, devido à consolidação do conceito de desenvolvimento sustentável e também pela possibilidade de escassez dos combustíveis fósseis.

Em 2005, o Governo Federal, através do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel – PNPB, organizou a cadeia produtiva, definiu linhas de financiamento, estruturou a base tecnológica e editou o marco regulatório do novo combustível.

A Lei 11097, aprovada em 13 de janeiro de 2005, estabelece quantidades mínimas de biodiesel na venda de diesel no País. A Figura 3 mostra os percentuais de biodiesel no diesel mineral definidos por esta lei.

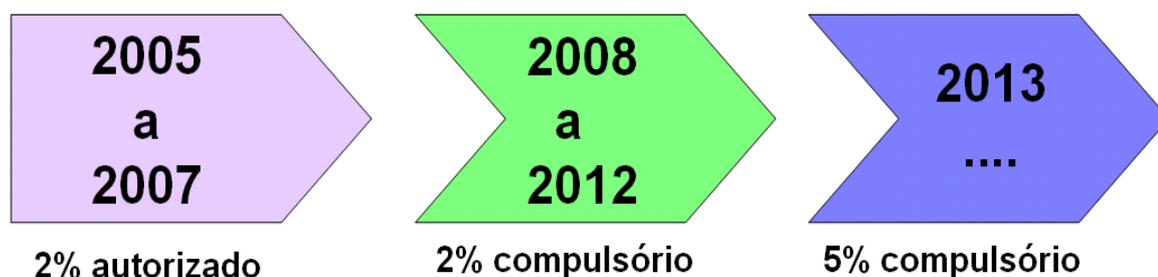


Figura 3. Percentuais de biodiesel no diesel mineral de acordo com a Lei Federal 11097/2005.

O Brasil iniciou fazendo misturas de diesel/biodiesel 2% (B2), em 2005, passando em 2008 para 3% (B3) e em 2009 para 4% (B4).

As especificações do biodiesel são regulamentadas pelo o Regulamento Técnicas ANP Nº. 1/2008, através da RESOLUÇÃO DA AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS-ANP Nº. 7 de 19 de março de 2008. O biodiesel no Brasil é comercializado em leilões da ANP com as várias indústrias produtoras e este só será comercializado se estiver de acordo com as especificações.

2.3. Aspectos gerais sobre combustão

Neste item serão apresentados definições de combustão e dos parâmetros relacionados com esta. Também, será mostrada a combustão em motores e as emissões geradas no produto da queima.

2.3.1. Parâmetros da combustão

A combustão é uma reação química exotérmica (libera calor e energia) existente entre o combustível e o comburente (oxigênio), provocada por uma energia de ativação.

➤ Combustão completa

A combustão completa é a reação em que todos os elementos constituintes do combustível se combinam com o oxigênio, principalmente o carbono e o hidrogênio, se transformando completamente em dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O), independente da existência de excesso de oxigênio (O_2) para a reação (Heywood, 1988).

➤ Combustão incompleta

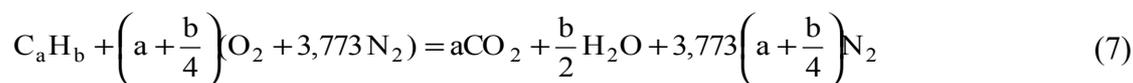
Na combustão incompleta aparecem produtos intermediários da combustão, sobretudo o monóxido de carbono (CO) e o hidrogênio (H_2), resultado da oxidação incompleta dos elementos do combustível. Esta pode ser provocada pela quantidade limitada de oxigênio oferecida para a reação e pelo resfriamento da chama (Moreira, 2000).

➤ Combustão estequiométrica

A combustão estequiométrica é a reação de oxidação teórica que determina a quantidade exata de oxigênio necessária para realizar a completa oxidação do combustível. Se a quantidade de oxigênio disponível for suficiente, o combustível pode ser totalmente oxidado, o carbono se convertendo em dióxido de carbono (CO_2), e o hidrogênio em água

(H₂O). Geralmente, a combustão em motores realiza-se a partir do ar atmosférico, que apresenta, para cada mol de oxigênio, 3,773 mols de nitrogênio atmosférico.

O processo de combustão completa de um hidrocarboneto de composição molecular C_aH_b com o ar, é dado pela equação (7):



A equação 7, citada em Heywood (1988), define a proporção estequiométrica entre o comburente e o combustível, ou seja, a quantidade suficiente de oxigênio para converter todo o combustível em produto completamente oxidado. Considerando os pesos moleculares do oxigênio (31,998), nitrogênio atmosférico (28,16), carbono atômico (12,011) e hidrogênio (1,008) pode-se reescrever a equação (7) para a obtenção da relação ar/combustível, dependendo somente da composição do hidrocarboneto CH_x, onde x=b/a.

Tendo a fórmula bruta média CH_xO_y, a relação estequiométrica para a queima pode ser calculada pela equação 8:

$$\left(\frac{A}{F_F}\right)_s = \frac{\text{massa de ar}}{\text{massa de combustível}} = \frac{137,84 * \left[1 + \left(\frac{x}{4}\right) - \left(\frac{y}{2}\right)\right]}{12 + x + 16 * y} \quad (8)$$

Onde, *A* é a massa de ar em [kg], *F_F* é a massa de combustível em [kg] e *s* representa a condição estequiométrica.

A equação 8 apresenta a fórmula reduzida e a relação estequiométrica para o óleo diesel. Este dado é importante, pois a relação estequiométrica da combustão é o elemento que define a relação ar/combustível. Sabe-se, assim, se a mistura é rica ou pobre comparando com o valor estequiométrico. No caso do óleo diesel, este valor é de 14,49 kg ar/kg combustível. Se o valor for maior que 14,49 kg ar/kg combustível a mistura é pobre e quando menor, a mistura é rica, ou seja, ocorre com excesso de combustível na mistura ar/combustível, apresentando como produtos de reação, além de CO₂ e H₂O, outros produtos, tais como CO e H₂. Por outro lado, quando há excesso de ar, a mistura é chamada mistura pobre, ocorrendo, portanto uma redução no produto da reação de CO e H₂.

Outra forma de se identificar se uma mistura é rica, pobre ou estequiométrica é pelo cálculo do fator λ, que representa a relação ar/combustível utilizada (i), com a relação

ar/combustível estequiométrica (s). Os valores de λ são calculados pela equação 9 e são classificados conforme descrito na Tabela 1.

$$\lambda = \frac{\left(\frac{A}{F_F}\right)_i}{\left(\frac{A}{F_F}\right)_s} \quad (9)$$

Tabela 1. Condição de λ para misturas pobres, ricas e estequiométricas (Heywood, 1988).

Misturas	λ
Rica	< 1
Pobre	> 1
Estequiométrica	= 1

2.3.2. O processo de combustão em motores

Heywood (1988) descreve a combustão da mistura ar/combustível no interior do motor como um dos processos que controlam a potência, a eficiência e a produção dos gases poluentes, e é muito diferente para os dois principais tipos de motores de combustão interna conhecidos, o motor Otto e o motor Diesel.

No motor Otto o combustível é misturado com o ar no sistema de admissão, formando uma mistura homogênea que, após ser comprimida, entra em combustão pela ação de uma centelha elétrica. Uma chama se desenvolve desde o foco inicial criando uma frente de chama que vai se propagando através do cilindro até as paredes da câmara de combustão. Quando esta atinge as paredes da câmara, a chama acaba tanto pela transferência de calor para as paredes como pela extinção das espécies químicas ativas.

Um problema para este tipo de motor é a auto-ignição de frações da mistura não queimadas antes da frente de chama, pois este fenômeno gera uma combustão anormal, denominada de detonação, devido às altas pressões e temperaturas, podendo ocasionar danos ao motor.

No motor diesel, como o combustível é injetado no cilindro e na massa de ar a altas pressões e temperaturas, ocorre a auto-ignição de porções da mistura resultante da injeção e da vaporização do combustível no ar quente. Daí, segue-se um processo de combustão que se expande, rapidamente, ao longo da câmara de combustão pelo processo de difusão da chama.

O motor diesel é caracterizado pela existência da chama difusa, pois os reagentes estão inicialmente separados, com a mistura e as reações químicas ocorrendo somente na interface entre o combustível e o ar. Na prática, nos motores de ignição por compressão ocorrem os

dois tipos de chamas em diferentes graus, apresentando quantidades significativas de chama em pré-mistura e chama difusa.

A chama da combustão é identificada como difusa, pois a mistura se forma enquanto a combustão ocorre por auto-ignição, resultando num gradiente de elevação de pressão na câmara de combustão. É preferível que o combustível não seja injetado sobre as paredes da câmara de combustão, pois se este for injetado nas paredes a mistura ar/combustível é prejudicada gerando queima incompleta.

Com a auto-ignição, o combustível, que foi acumulado durante o retardo, queima-se rapidamente, num período chamado de combustão em pré-mistura e, enquanto ocorre o consumo da mistura preparada durante o retardo, o combustível restante queimará a uma taxa determinada pela relação de mistura dosada, numa fase que é conhecida como combustão em mistura controlada (Van Gerpen, 2005).

2.3.3. Emissões em motores de combustão

As emissões em motores de combustão são geradas devido à combustão incompleta. Vários fatores contribuem para isso como: pouco ar na câmara de combustão, excesso de combustível, mau formação da mistura ar/combustível, baixa octanagem, no caso da gasolina, e baixo índice de cetano, no caso do diesel. As emissões de combustão também podem ser afetadas por erros de projetos da câmara de combustão, ângulo de injeção mal dimensionado, baixa atomização do combustível, entre outras.

➤ Composição dos gases de descarga e poluição

O teor desses gases expelidos na descarga dos automóveis é rigorosamente controlado em diversos países, devido a seus efeitos tóxicos e outros inconvenientes. A Figura 4 mostra qualitativamente como as emissões de NO, CO e CxHy dos gases do escapamento são influenciadas pelo relação ar /combustível.

Na Figura 4, quando a mistura é pobre, ou seja, quando a quantidade de ar é maior que a de combustível, os gases de óxidos de nitrogênio aumentam até atingir a relação estequiométrica, pois é próximo a esta relação onde se atinge maiores temperaturas de chama, aumentando a formação do NO térmico e, conseqüentemente, o NOx. Quando a mistura é rica tem mais combustível que ar, as emissões de NO vão decrescendo. Com a

mistura rica tem-se maior quantidade de combustível em relação ao ar, propiciando uma reação incompleta, o que gera acréscimo nas emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados.

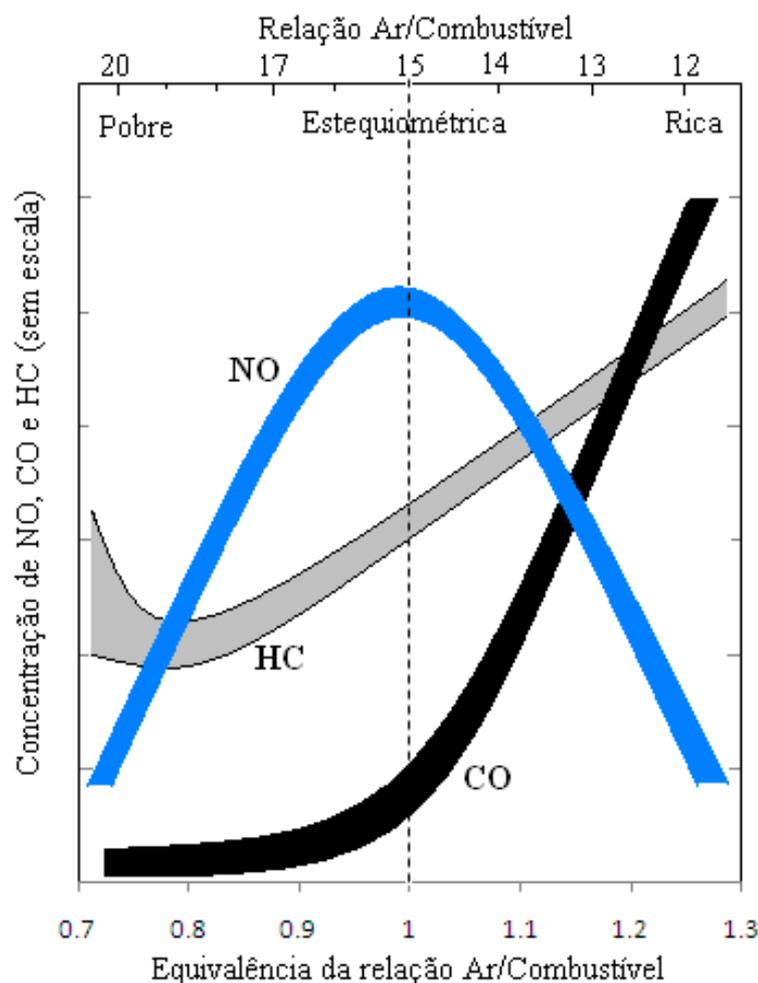


Figura 4. Concentração de HC, CO e NO nos gases de escape (Heywood, 1988).

Um dos principais componentes do ar seco é o nitrogênio, que no processo de combustão forma óxidos, que são uma fonte de poluição. A formação de NO_x é resultante da oxidação do nitrogênio do ar a altas temperaturas, e aumenta significativamente com o acréscimo de temperatura, como pode ser observado na Figura 5. Destes óxidos, os principais são: NO e NO₂, sendo que o aumento de NO, aumenta os índices de NO_x. A Figura 5 mostra uma simulação computacional da NASA, apresentando o comportamento destes gases com a temperatura (Heywood, 1988).

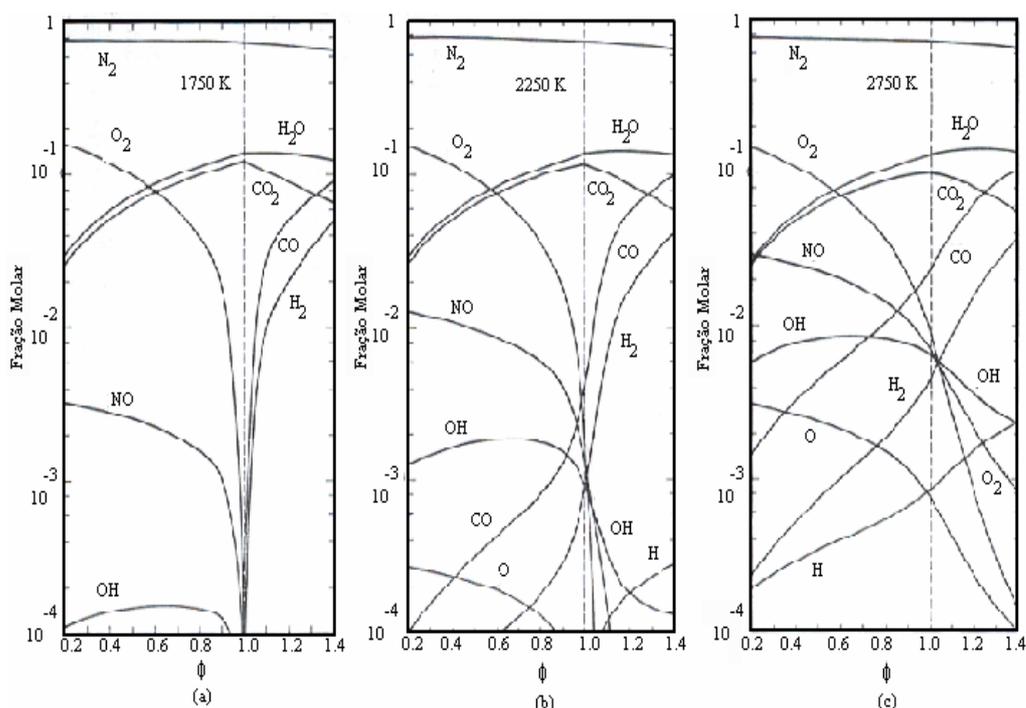


Figura 5. Variação dos gases de escape em função do ϕ . Sendo (a) 1750 K (b) 2250 K (c) 2750 K (Heywood, 1988).

O NO_x, quando expelido para atmosfera, é um dos principais formadores da chuva ácida e, também, reage com os raios ultravioletas formando o ozônio, que juntos causam sérios problemas de saúde ao homem e aos seres vivos quando inspirados e as plantas pela absorção e inspiração.

Dentre esses gases, o que apresenta maior problema, devido ao seu alto grau tóxico, é o CO, que tanto é prejudicial à saúde como também colabora com o efeito estufa, devido a sua rápida conversão em CO₂. O monóxido de carbono se forma a partir da combustão incompleta no interior da câmara de combustão.

Os hidrocarbonetos não queimados (C_xH_y) colaboram também com o aquecimento global, pois o metano expelido na queima é um gás que tem um potencial estufa importante, ocupando a posição 21 no Potencial de Aquecimento Global (PAG) do Protocolo de Quioto, onde o CO₂ ocupa a posição número 1 dos gases responsável pelo aquecimento global.

O material particulado produzido por uma máquina diesel consiste, basicamente, de aglomerados de núcleos de carbono, hidrocarbonetos não queimados, SO₃ ou ácido sulfúrico, e água, adsorvidos ou condensados sobre esses núcleos carbônicos (Neeft et al., 1996; Lahaye e Ehrburger-Dolle, 1994).

Os núcleos carbônicos são partículas primárias, ou seja, pequenas unidades esféricas compostas basicamente de carbono e algum material inorgânico com diâmetro aproximado na faixa de 10 nm a 80 nm, o que equivale a, aproximadamente, um milhão de átomos desse elemento. Sobre estes núcleos se adsorvem hidrocarbonetos não queimados resultantes da combustão incompleta do óleo diesel e do óleo lubrificante, gerando agregados. Estes agregados se aglomeram formando as partículas secundárias, com diâmetros entre 100 nm e 1000 nm. No geral, 90% do material particulado produzido por uma máquina diesel qualquer apresenta diâmetro médio menor que 300 nm. A aglomeração dos núcleos de carbono contendo hidrocarbonetos não queimados adsorvidos começa na câmara de combustão e vai até a exaustão, onde volumosas moléculas de hidrocarbonetos podem se condensar sobre esses na temperatura que prevalece na exaustão diesel (Neeft et al., 1996; Ahlström e Odenbrand, 1989).

O material particulado forma-se em altas temperaturas, em regiões, ou zonas, da câmara de combustão ricas em combustível, a partir de gotículas individuais, envolvendo uma seqüência de passos elementares, que são: pirólise, nucleação, crescimento e coagulação, agregação e oxidação. Nessas regiões, a reação de oxidação é limitada pela concentração de oxigênio, cujo transporte ocorre por difusão através da chama (Neeft et al., 1996).

Os materiais particulados são muito ofensivos aos seres humanos, pois as partículas maiores ficam retidas no nariz e na garganta, causando irritabilidade nas vias respiratórias e facilitando a proliferação de infecções virais e bacterianas. Partículas menores atingem o pulmão e podem causar alergias, asma e bronquites, aumentando doenças pulmonares e bronquites.

2.4. Tensoativos

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

Os estudos na área de combustíveis estão se desenvolvendo devido, principalmente, às exigências impostas para redução de poluentes pelos órgãos ambientais. Com isso, misturas diesel/biodiesel, emulsões e microemulsões estão sendo usadas e estudadas como combustíveis em motores de ciclo diesel. Para se obter as emulsões estáveis e as

microemulsões é necessário o uso de tensoativos, que são usadas para promover a redução da tensão interfacial óleo/água, mantendo-as estáveis (Dantas Neto et al., 2009).

2.4.1. Definição e generalidades

Os tensoativos são moléculas com estruturas químicas distintas, ou seja, contém grupos com afinidades diferentes e interligados, sendo uma parte polar hidrofílica ligada à outra parte apolar hidrofóbica. Esta capacidade do tensoativo de possuir dupla afinidade colabora para promover a solubilidade entre compostos sem afinidades ou quase nenhuma afinidade, pelo abaixamento da tensão superficial ou interfacial.

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

O termo interface indica o limite entre duas fases imiscíveis, enquanto o termo superfície denota a interface onde uma das fases é um gás, usualmente o ar (DelNunzlo, 1990; Rosen, 1978). A representação esquemática de um tensoativo pode ser visualizada na Figura 6.

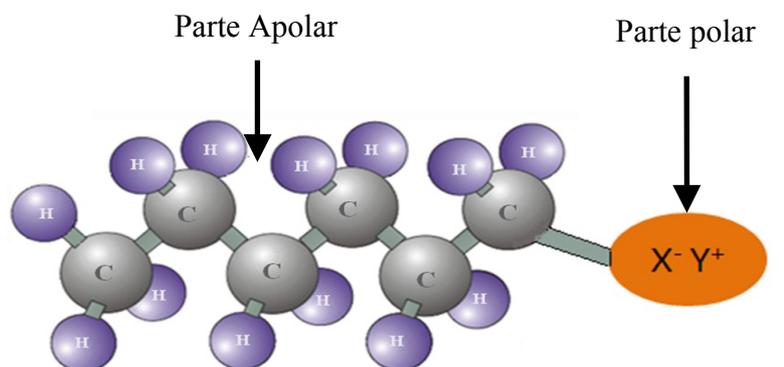


Figura 6. Representação esquemática de uma molécula tensoativa.

2.4.2. Classificação

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a natureza do grupo hidrofílico, pois podem possuir cargas elétricas ou não em suas cabeças polares. Estas cargas são responsáveis por diversas afinidades químicas entre os íons, provocando repulsões entre as

cabeças e, com isso, aumentando ou diminuindo a solubilização nos solventes polares. Os tensoativos estão divididos em quatro classes, de acordo com a sua parte polar, em: catiônicos, aniônicos, anfóteros e não-iônicos. Os tensoativos catiônicos e aniônicos estão no grupo dos tensoativos iônicos.

2.4.2.1. Tensoativos catiônicos

Os tensoativos catiônicos são aqueles que, em solução aquosa, apresentam um ou vários grupos ionizáveis fornecendo íons carregados positivamente na superfície ativa. Os mais importantes desta classe são os formados por sais de amônio quaternários.

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

Com fórmula geral $R_nX^+Y^-$, onde R representa uma ou mais cadeias apolares, podendo ser, alifáticas, linear ou ramificada, X é o elemento capaz de formar estrutura catiônica e Y é um contra íon (Attwood et al., 1971). A Figura 7 representa a forma de um tensoativo catiônico.

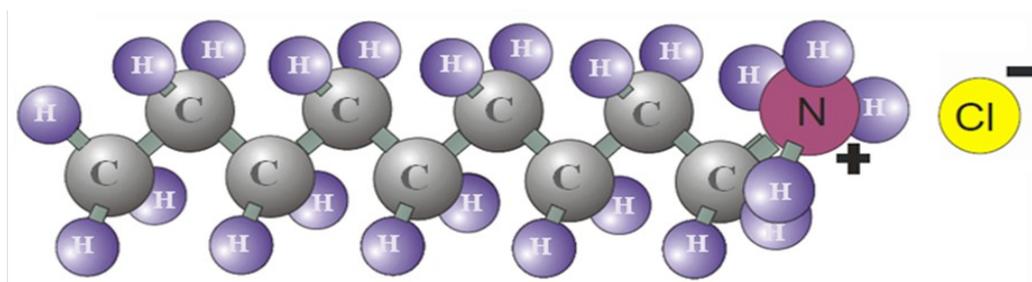


Figura 7. Representação esquemática de um tensoativo catiônico.

2.4.2.2. Tensoativos aniônicos

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

Os tensoativos mais difundidos deste grupo são os sabões, compostos sulfonados e os sulfatados (Florêncio, 1995). É, via de regra, de alto poder espumante, alta detergência e alta umectância, quando comparados às demais classes de tensoativos. A Figura 8 representa a forma de um tensoativo aniônico.

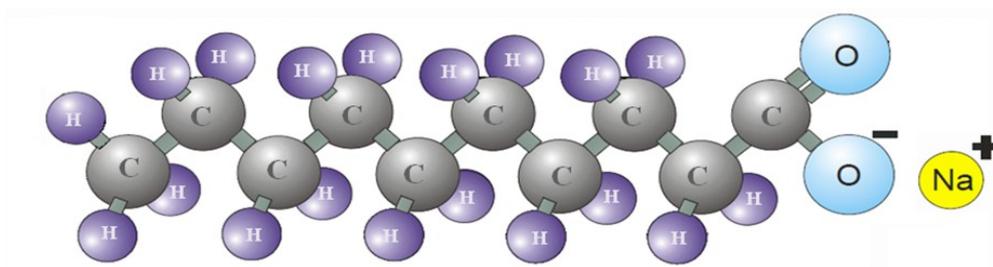


Figura 8. Representação esquemática de um tensoativo aniônico.

Sabões alcalinos de ácidos graxos são amplamente utilizados na fabricação de sabonetes em barra por apresentar desempenho satisfatório e baixo custo; são normalmente os aniônicos mais pobres em espuma e suscetíveis à dureza da água. Os alquil sulfatos com os alquil éter sulfatos são os produtos mais utilizados como agentes tensoativos espumógenos em cosméticos capilares, sabonetes líquidos, produtos de higiene oral, entre outras aplicações. Tensoativos lauril sulfatos possuem ampla aplicação na indústria cosmética.

2.4.2.3. Tensoativos anfóteros

Os tensoativos anfóteros apresentam, em sua estrutura molecular, grupamentos positivo e negativo. O grupamento positivo normalmente é representado por um grupo de nitrogênio quaternário e o negativo por um grupo carboxilato ou sulfonato. Estes compostos, quando em solução aquosa, exibem características catiônicas, aniônicas ou não iônicas, que estão condicionadas, principalmente, ao pH do meio e ao tamanho da cadeia. Em pH inferior a quatro atuam como tensoativo catiônico, quando o pH encontra-se entre quatro e nove o tensoativo atua como não iônico, e se o pH ficar entre nove e dez o comportamento do tensoativo é aniônico.

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

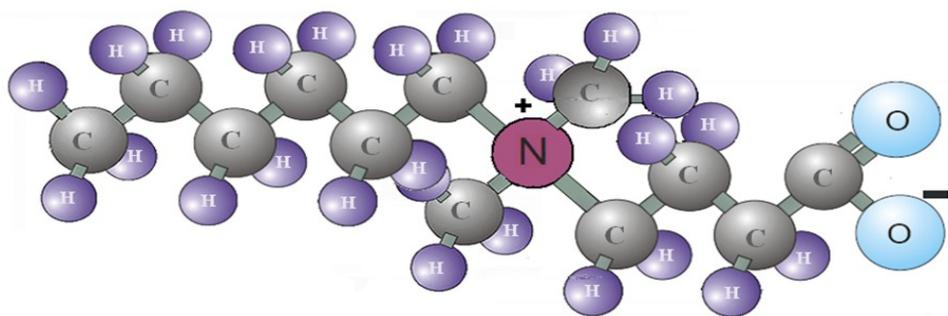


Figura 9. Representação esquemática de um tensoativo anfótero.

2.4.2.4. Tensoativos não-iônicos

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

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

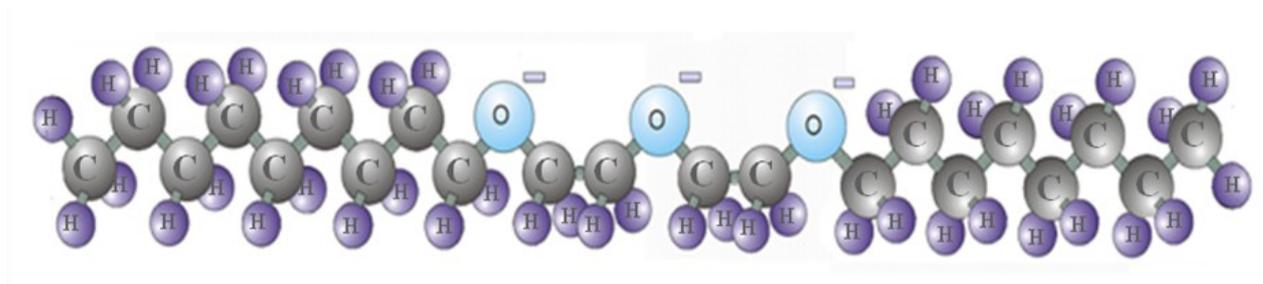


Figura 10. Representação esquemática de um tensoativo não-iônicos.

2.4.3. Propriedades dos tensoativos

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

2.4.3.1. Micelização

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

As micelas não são agregados estáticos, elas existem dentro de uma dinâmica de equilíbrio, formando agregados dinâmicos (Rosen, 1978).

Em soluções aquosas os monômeros de tensoativos orientam-se preferencialmente na interface, de modo que as cabeças polares estejam direcionadas para a solução aquosa e as caudas apolares orientadas para o ar, reduzindo a tensão superficial. À medida que se eleva a concentração de tensoativo no diluente, ocorre à saturação da interface, atingindo sua

concentração máxima, conhecida como concentração micelar crítica (cmc) permitindo que os monômeros iniciem a formação espontânea das micelas, as quais se encontram em permanente equilíbrio dinâmico com os monômeros (Figura 11).

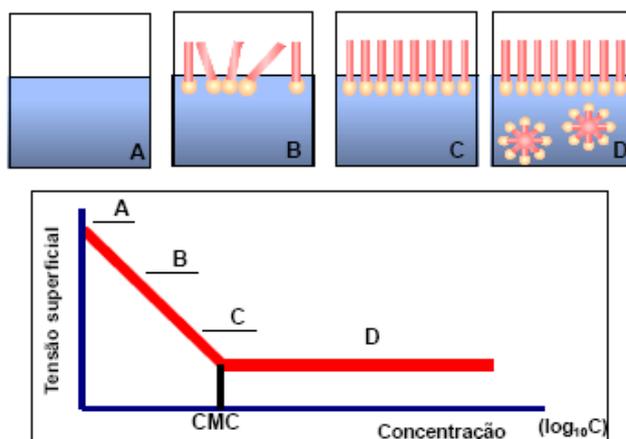


Figura 11. Gráfico da tensão superficial versus log da concentração de tensoativos para determinação da cmc.

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

As micelas diretas se formam em solventes polares, onde a cabeça polar do tensoativo fica orientada para o meio polar, enquanto que a cauda apolar agrupa-se no interior da micela, evitando o contato com o diluente. Já as micelas inversas apresentam o comportamento inverso, ou seja, são formadas em solventes apolares com as cabeças hidrofílicas voltadas para o centro e cercadas pelas caudas hidrofóbicas, como mostra a Figura 12 (Florêncio, 1995).

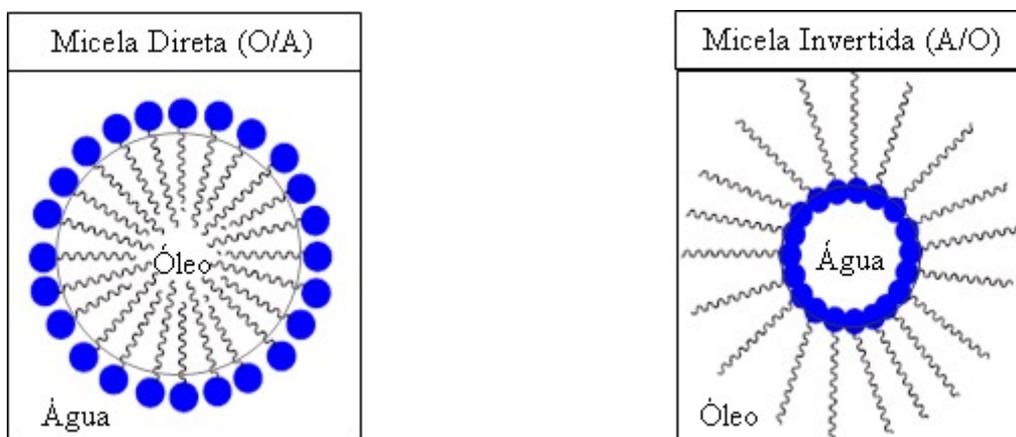


Figura 12. Representação esquemática de micelas diretas e inversas (Florêncio, 1995).

Existem várias técnicas experimentais para se determinar a concentração micelar crítica, através da descontinuidade no comportamento de algumas propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do tensoativo, como pode ser observado na Figura 13.

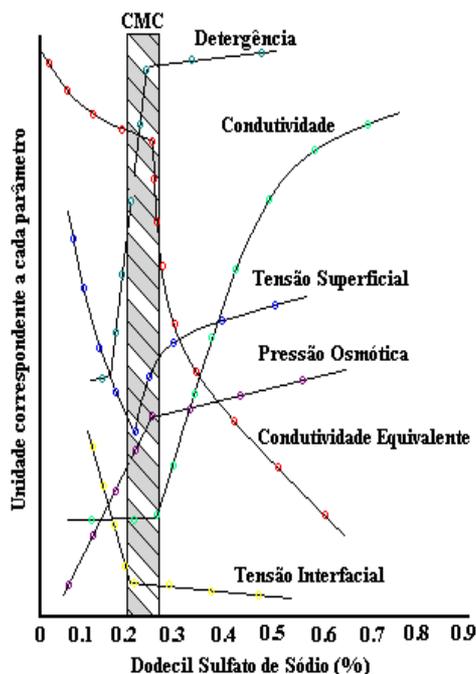


Figura 13. Determinação da cmc do dodecilsulfato de sódio utilizando algumas propriedades físicas (Rosen, 1978).

2.4.3.2. Adsorção às interfaces

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

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

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\gamma}{dC} \quad (10)$$

onde:

Γ → representa a quantidade de moles dissolvidos por unidade de superfície;

C → concentração de tensoativos;

γ → tensão interfacial ou superficial;

R → constante universal dos gases;

T → temperatura.

2.4.3.3. Ponto de Krafft

O ponto de Krafft é observado somente nos tensoativos iônicos, de modo que a partir de certa temperatura, chamada temperatura de Krafft, se observa que a solubilidade do tensoativo aumenta muito rapidamente, para qualquer composição, com o incremento de poucos graus (Rouviere e Foucompre, 1983). Segundo Shinoda e colaboradores (1963), este seria o ponto de fusão do tensoativo.

De acordo com a Figura 14, verifica-se que em baixas concentrações e acima da temperatura de Krafft tem-se uma solução de monômeros (Zona II). A baixas concentrações, entretanto, abaixo da temperatura de Krafft, tem-se o tensoativo hidratado sob a forma de precipitado (Zona I) e para concentrações mais elevadas e acima da temperatura de Krafft verifica-se a formação de soluções micelares (Zona III).

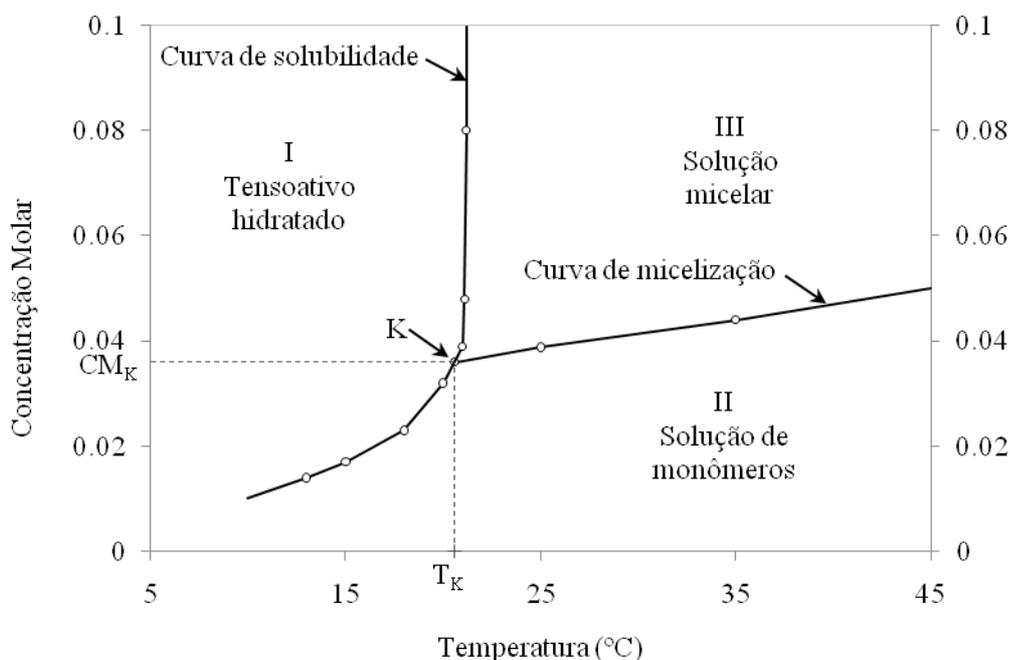


Figura 14. Diagrama de fases de um tensoativo iônico próximo do ponto de Krafft (Attwood e Florence, 1985; Viana, 1994).

A temperatura de Krafft pode ser medida através de métodos altamente eficazes, como o método espectrofotométrico ou turbidimétrico. Entretanto, devido à praticidade e a rapidez de determinação, o método visual vem sendo muito difundido (Santos, 2002). Outra técnica para medir a temperatura de turbidez é através de fotoeletrodo (Gomes, 2009).

2.4.3.4. Ponto de turbidez

A formação de micelas nos tensoativos não iônicos ocorre abaixo do ponto de turbidez, pois quando se ultrapassa o ponto de turbidez a solução se separa em duas fases (Figura 15) (Corti et al., 1984).

Neste tipo de tensoativo não se observa o fenômeno de Krafft, pois se determina o ponto de turbidez através da concentração de tensoativo e da temperatura em que a solução se separa em duas fases e apresenta-se turva, correspondendo esta concentração e temperatura, ao ponto de turbidez. Variando-se as concentrações e observando-se a temperatura de turbidez, pode-se construir a curva de turbidez dos tensoativos não iônicos.

A temperatura de turbidez pode ser medida pelo método visual e, também, através do fotoeletrodo (Gomes, 2009).

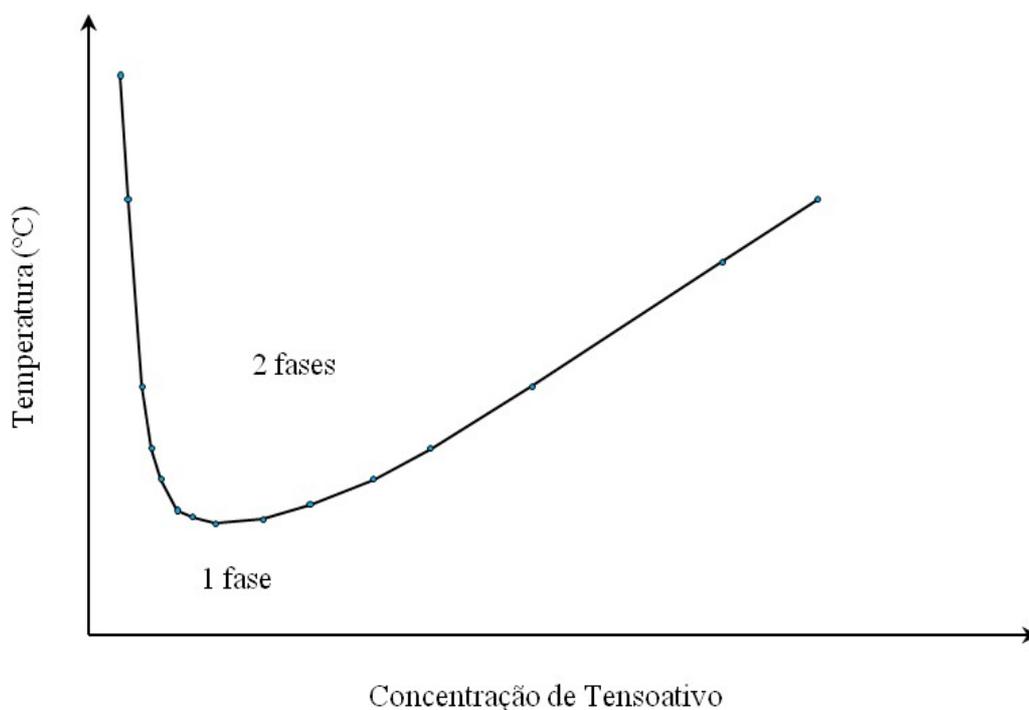


Figura 15. Esquema mostrando a ocorrência do ponto de turbidez (Corti et al., 1984).

2.4.3.5. Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL)

Conforme a literatura, cada tensoativo, ou misturas de tensoativos, apresenta uma proporcionalidade de se dissolver mais em água ou em óleo. Isso ocorre de acordo com a dimensão da cadeia apolar ou da parte polar do tensoativo, conferindo a cada tensoativo um Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL).

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

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

Nesse sistema são atribuídos às substâncias tensoativas valores de BHL que variam de 1 a 18, aumentando estes à medida que a substância se torna mais hidrófila. De acordo com a Figura 16, as substâncias de BHL muito baixo, portanto acentuadamente lipófilas, são agentes antiespumantes. Aquelas cujo valor de BHL vai de 3 a 8, possuindo características de lipofilia, constituem os agentes emulsivos A/O, mas a partir de 8 os tensoativos começam a apresentar propriedades hidrófilas, as quais se acentuam com a subida do respectivo valor de BHL.

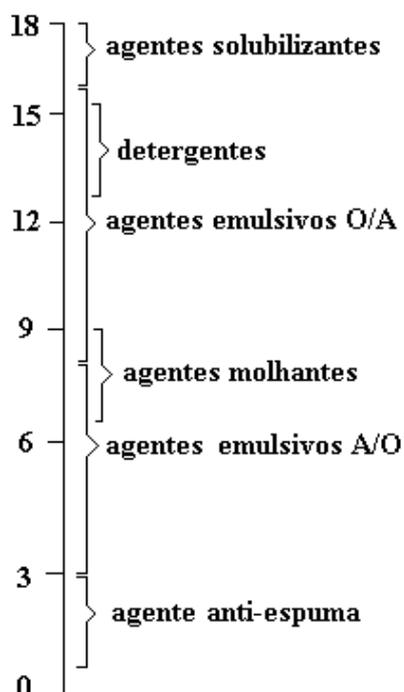


Figura 16. Escala de Griffin.

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

O BHL de uma mistura pode ser dado por:

$$\text{BHL} = \sum X_i \cdot (\text{BHL})_i \quad (11)$$

Onde X_i é a fração em peso do componente ou mistura i no balanço hidrofílico-lipofílico.

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

$$\text{BHL} = 7 + \sum H_i \quad (12)$$

Onde, H_i é a contribuição dos grupos (i) hidrofílicos e lipofílicos.

2.5. Microemulsão

No estudo das microemulsões mostram-se as definições, a classificação de Winsor, os diagramas de fase, onde são definidas as regiões de microemulsões que se baseiam nos sistemas de Winsor, e os fatores que influenciam no seu comportamento.

2.5.1. Definição e generalidades

A descoberta dos tensoativos mudou o conceito de que água e óleo não se misturam, pois os tensoativos, com suas propriedades de reduzir a tensão interfacial entre estes dois componentes de afinidades distintas, propiciam interações entre eles, formando misturas homogêneas.

As microemulsões são misturas interdispersas de dois líquidos imiscíveis, água e óleo, estabilizadas por um terceiro componente, o tensoativo, localizado na interface óleo/água, e às vezes um cotensoativo, quando o tensoativo usado for iônico.

O termo microemulsão foi introduzido por Hoar e Schulmann, em 1943, como sendo dispersões transparentes, fluidas, opticamente isotrópicas e termodinamicamente estáveis de dois líquidos imiscíveis, contendo quantidades apropriadas de tensoativos e, algumas vezes, também um cotensoativo. São opticamente transparentes em decorrência do diminuto tamanho dos micros domínios de água e óleo (10-100 nm) que não espalham a luz visível (Holt, 1980).

As microemulsões são fisicamente diferenciadas das emulsões pelo tamanho das partículas, sendo as últimas com agregados maiores que 0,1 μm , o que confere às emulsões a cor branca, aspecto leitoso, ausência de transparência e, ainda, baixa estabilidade, pois as fases se separam em um intervalo de tempo muito pequeno. As microemulsões, por terem menor tamanho de partículas, permanecem estáveis, mantendo-se em uma única fase.

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

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

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

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

2.5.2. Classificação de Winsor

As microemulsões podem co-existir em equilíbrio com outras fases, aquosa ou orgânica, formando sistemas multifásicos, dependendo da concentração, da salinidade, da temperatura e também da natureza da fase oleosa. Estes sistemas foram estudados por Winsor (1948) que os classificou de acordo com as fases observadas em Winsor (WI), (WII), (WIII) e (WIV).

Os sistemas bifásicos, WI e WII, representam duas fases, onde o sistema WI mostra o equilíbrio da fase microemulsão óleo em água (O/A) com a fase orgânica em excesso, já o sistema WII mostra o equilíbrio da fase microemulsão água em óleo (A/O) com a fase aquosa

em excesso. O sistema WIII representa um equilíbrio trifásico, com a fase microemulsão em equilíbrio com a fase aquosa e orgânica ao mesmo tempo. Já o sistema WIV representa um equilíbrio monofásico de microemulsão em escala macroscópica. Os sistemas de Winsor estão mostrados no esquema da Figura 17.

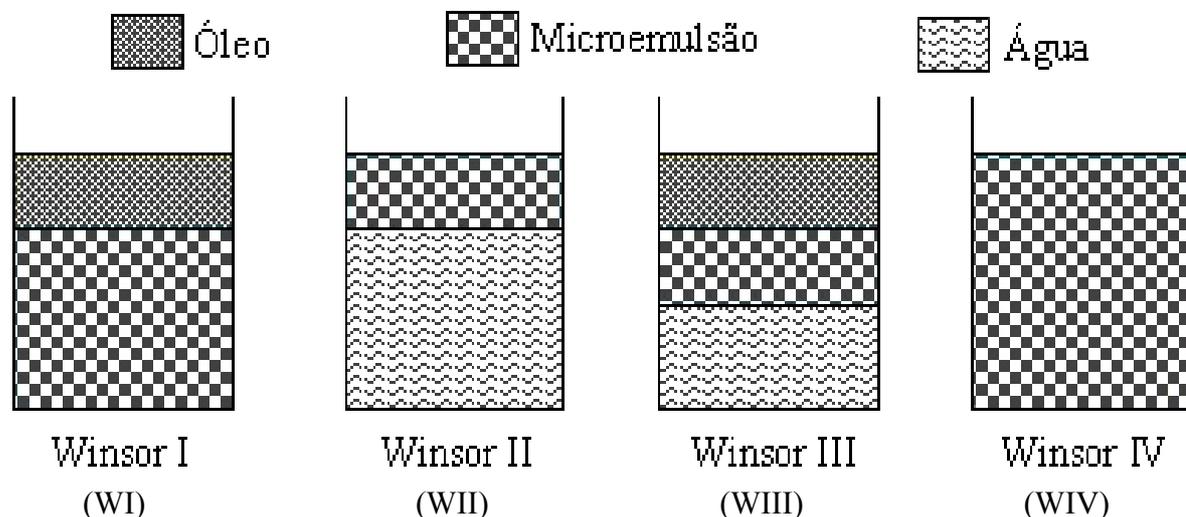


Figura 17. Representação esquemática dos sistemas de Winsor (Barros Neto, 1996).

2.5.3. Diagramas de fases

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

Diagrama de fases, ou diagrama de equilíbrio, é um diagrama que ilustra o equilíbrio entre várias fases de substâncias constituintes de um sistema. As fases são qualquer parte fisicamente distinta e homogênea de um sistema, separada das outras partes do sistema por superfícies definidas.

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

Os diagramas ternários representam diretamente sistemas microemulsionados formados por três componentes, ou seja: água, óleo e tensoativo. Sua representação é feita em um diagrama triangular, onde cada constituinte puro ocupa um vértice do triângulo (Figura 18).

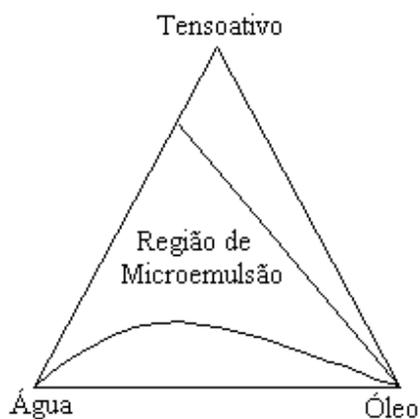


Figura 18. Representação de diagrama ternário mostrando a zona de microemulsão em um sistema formado por três constituintes (Nicolas Morgantini, 1984).

Os diagramas de fase quaternários, ou seja, fase aquosa (salina ou não), fase orgânica, tensoativo e cotensoativo, necessitam de uma representação tetraédrica, onde cada vértice representa um componente puro. Estas representações tridimensionais são de difícil construção, visualização e interpretação e, como alternativa, são usados diagramas de fase pseudoternários (Barros Neto, 1996). A Figura 19 representa o esquema de um diagrama pseudoternário (a) e do diagrama de fases quaternário (b).

Os diagramas pseudoternários são de fácil uso. Os componentes são agrupados e supõe-se que formam pseudoconstituintes puros. Empregam-se normalmente as seguintes relações: relação água-tensoativo constante ou relação tensoativo-cotensoativo constante. A primeira relação é mais utilizada em estudos de difusão de luz e a segunda quando se deseja estudar o comportamento das fases da microemulsão (Barros Neto, 1996).

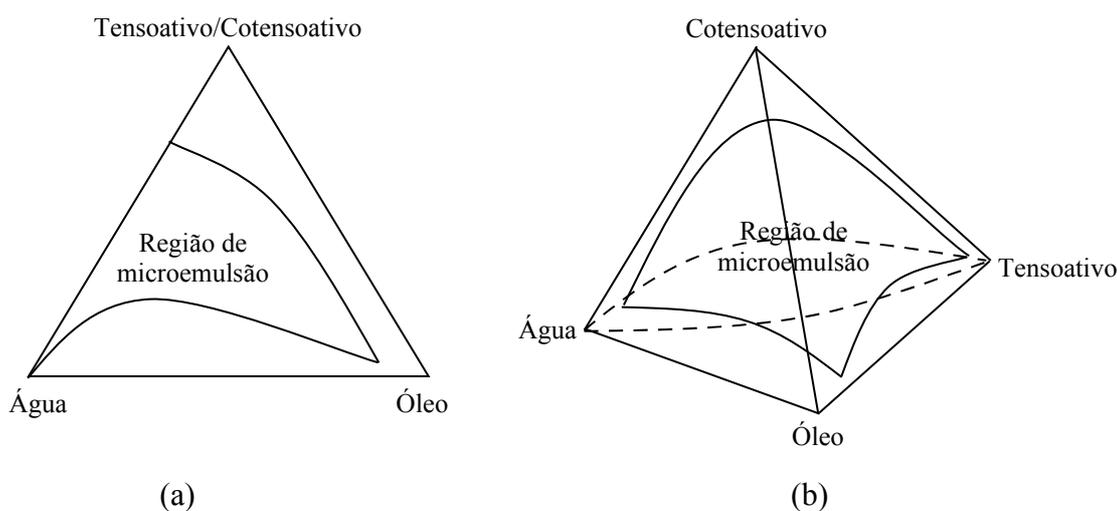


Figura 19. Representação de diagrama de fases mostrando a zona de microemulsão em um sistema com quatro componentes: (a) diagrama pseudoternário e (b) diagrama quaternário (Nicolas Morgantini, 1984).

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

As microemulsões sofrem influências tanto de fatores físicos quanto químicos. Dentre estes, pode-se destacar: a temperatura, a salinidade, a natureza do óleo, a razão cotensoativo/tensoativo, a concentração do cotensoativo, etc. Variações nestes fatores podem aumentar ou diminuir a região de microemulsão e, também, provocar a transição de uma região para outra.

2.5.4.1. Temperatura

O acréscimo da temperatura faz aparecer à fase óleo no sistema e aumentar o seu volume relativo, ao mesmo tempo em que se tem a redução e um conseqüente desaparecimento da fase aquosa. Isto pode ser explicado pelo fato do tensoativo contido no meio, com o aumento da temperatura, ter sua capacidade hidrofóbica reduzida e a hidrofílica elevada. Desta forma, o tensoativo solubiliza mais facilmente a água, dissolvendo-a cada vez mais na microemulsão. Então, pode-se dizer que o aumento da temperatura provoca a transição de WII \rightarrow WIII \rightarrow WI, conforme a Figura 20 (Barros Neto, 1996).

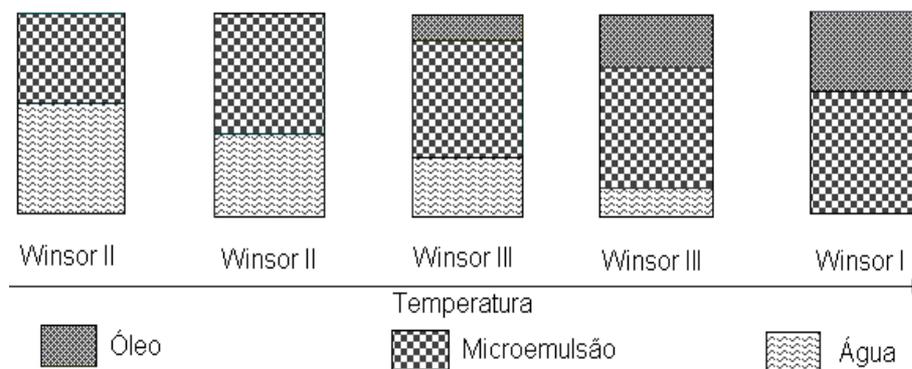


Figura 20. Evolução dos sistemas de Winsor em função da temperatura para tensoativos iônicos (Barros Neto, 1996).

2.5.4.2. Salinidade

A salinidade pode afetar a afinidade do tensoativo pelo óleo ou pela água, assim como a temperatura e a natureza dos componentes. O aumento da salinidade faz com que as forças coulombianas, entre as cabeças polares das moléculas de tensoativo, reduzam a afinidade

destas pela água, ao mesmo tempo em que a afinidade pelo óleo aumenta, passando de Winsor I para Winsor II (Barros Neto, 1996).

2.5.4.3. Natureza do óleo

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

Isso ocorre porque a cadeia maior do hidrocarboneto ou o grupo aromático vão provocar efeitos de impedimentos estéricos com a parte apolar do tensoativo, causando dificuldades na proximidade do óleo com o filme interfacial, dificultando a interação com o meio polar e, conseqüentemente, reduzindo a formação de sistemas microemulsionados.

A Figura 21 mostra a diferença entre as regiões de microemulsão para dois hidrocarbonetos diferentes, tolueno e benzeno, em diagramas ternários.

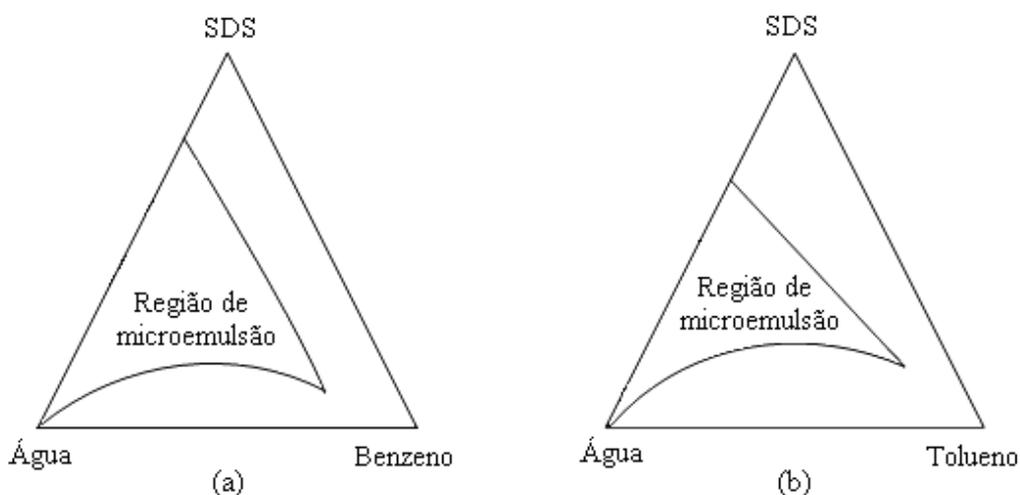


Figura 21. Influência da natureza do hidrocarboneto (a) benzeno, (b) tolueno, para o sistema SDS (dodecilsulfato de sódio) /água/hidrocarboneto (Nicolas Morgantini, 1984).

2.5.4.4. Influência da razão cotensoativo/tensoativo

A razão cotensoativo/tensoativo é um fator fundamental para o aumento da solubilização do sistema. A região de microemulsão, em sistemas pseudoternários, geralmente aumenta com a razão C/T, mas quando esta tende a valores muito elevados pode haver

diminuição devido a quantidade de cotensoativo no sistema ser muito grande em relação à de tensoativo e, como consequência, a região de microemulsão é reduzida (Barros Neto, 1996).

A Figura 22 exemplifica, em diagramas pseudoternários, a diferença entre as regiões de microemulsão para três diferentes razões de C/T (1, 2 e 4).

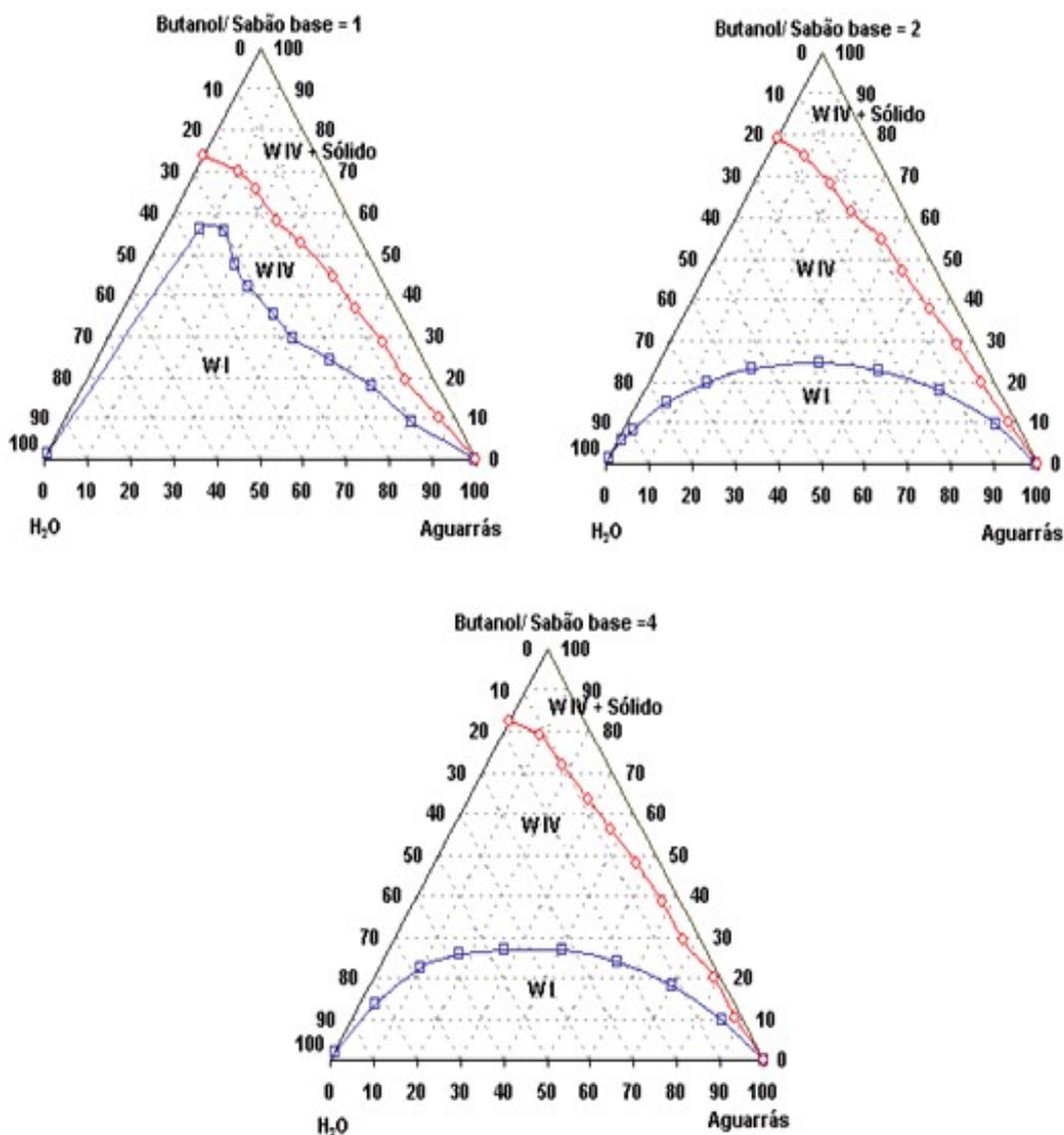


Figura 22. Influência da razão C/T na microemulsão, para o sistema butanol/sabão base/aguarrás/ água (Gomes, 2009).

2.5.4.5. Influência da natureza do cotensoativo

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

- a redução das tensões interfaciais a níveis muito baixos;

- interações de várias formas na camada interfacial;
- melhora da fluidez do filme.

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

Como exemplo, pode-se observar na Figura 23a diminuição da região de microemulsão (W IV) quando foi usado um álcool de cadeia maior. Foram empregados como cotensoativos o n-butanol (Fig. 23 a), o n-hexanol (Fig. 23 b) e o n-octanol (Fig. 23 c) para o sistema: solução aquosa de CuSO_4 (0,02 mol/L)/querosene/óleo de coco saponificado (OCS)/álcool, razão C/T = 2 (Barros Neto, 1996).

Figura 23. Influência do cotensoativo na região de microemulsão, para o sistema: solução aquosa CuSO_4 0,02 mol/L / querosene / OCS / álcool, (a) n-butanol, (b) n-hexanol, e (c) n-octanol (Barros Neto, 1996).

Capítulo 3

ESTADO DA ARTE

3. Estado da arte

No século XX, com o crescente aumento dos veículos automotores, surgiram problemas como a ameaça de escassez das reservas de petróleo e a poluição ambiental. Com isso veio à necessidade de se obter energias renováveis menos poluentes e motores com maior desempenho e eficiência. Para tanto, os pesquisadores de vários países, incluindo o Brasil, vêm trabalhando no sentido de conseguir soluções para os problemas citados, seja por ajustes na parte mecânica e/ou pelo uso de novas tecnologias de combustíveis. Dentre as possibilidades de melhorias nos combustíveis, algumas pesquisas já possibilitaram a formulação de misturas de óleo diesel com combustíveis renováveis (biodiesel), aditivos, emulsões, microemulsões e o uso de injeção direta de água na câmara de combustão com a finalidade de obter um produto menos agressivo ao meio ambiente, renovável, com melhor o desempenho dos motores.

3.1. Combustíveis renováveis

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

Andrade (1986) analisou a influência de vários co-solventes para solubilizar o etanol no diesel e verificou que para um determinado tipo de diesel, 3% de acetato de butila solubilizou 27% de etanol e 5% deste mesmo co-solvente solubilizou 47% de etanol. Os outros co-solventes utilizados foram acetato de etila, butanol, tolueno e acetona, produtos oriundos das indústrias álcool-químicas e petroquímicas.

Flores, Galán e Gómez (1987) avaliaram misturas binárias e ternárias para emprego em motores ciclo diesel. Os pesquisadores estudaram as seguintes propriedades físico-químicas, a três temperaturas (15, 25 e 40 °C): tensão superficial, densidade e viscosidade dinâmica, correspondentes a diferentes misturas binárias de etanol 96 °INPM com: ácido oléico, ácidos graxos de baixo grau de esterificação e com óleo de oliva. Estes autores avaliaram, também, misturas ternárias de etanol 96 °INPM com óleo de oliva e gasóleos agrícolas. O estudo mostrou que as olefinas são co-solventes bons, pois facilitam a miscibilidade do etanol com gasóleo agrícola e óleos vegetais, e também, melhorou a

estimativa das propriedades físico-químicas e as características de atomização das misturas no interior dos cilindros.

Ajav e Akingbehin (2002) realizaram experimentos com algumas propriedades do diesel e de misturas diesel/etanol com o objetivo de estabelecer sua conformidade para o uso em motores de ignição por compressão. Foram avaliadas seis misturas de etanol com diesel, nas proporções de 5, 10, 15, 20, 25 e 30%, em volume de etanol no diesel. As propriedades determinadas foram densidade relativa, viscosidade, ponto de névoa, ponto de fulgor e poder calorífico. Os resultados mostraram que as misturas contendo 5, 10, 15 e 20% de etanol apresentaram algumas propriedades aceitáveis como combustível para uso em motores de ignição por compressão. Entretanto, o ponto de fulgor das misturas ficou em torno de 25°C, resultado que traz riscos de explosão e incêndio e a viscosidade das misturas contendo 25 e 30 % de etanol no diesel ficou com valores abaixo de 2 centipoise, que pode trazer problemas para o motor.

Xing-Cai et al. (2004) investigaram a influência da mistura combustível etanol-diesel na melhoria do índice de cetano, na taxa de liberação de calor e nas emissões de um motor diesel com injeção direta. Foram adicionadas à mistura diferentes percentuais (0, 0,2, 0,4 %) de melhoradores de índice de cetano. Os resultados mostraram que o uso da mistura diesel-etanol, quando comparada ao diesel, aumentou o consumo específico de combustível, houve considerável melhoria na eficiência térmica, diminuição nas emissões de óxidos de nitrogênio e material particulado. Os autores observaram, também, que quando foram adicionados melhoradores do número de cetano as emissões de NOx e particulado foram ainda menores. Ao final do estudo, foi possível concluir que é que a mistura com melhoradores de número de cetano pode ser usada em motores diesel, uma vez que as misturas diesel-etanol quando usadas sem os aditivos para melhorar o índice de cetano apresentaram consumo muito grande quando comparadas ao diesel.

Nurun, et. al. (2006) estudaram as emissões de um motor de quatro tempos queimando diesel puro e misturas diesel com biodiesel (sendo este último obtido a partir de óleos não comestíveis). Os resultados mostraram que as misturas diesel/biodiesel reduziram emissões de CO e material particulado quando comparadas ao diesel, mas foi registrado acréscimo nas emissões de NOx. Como nesse ensaio foi utilizado um sistema de recirculação dos gases (EGR), as emissões de NOx para as misturas diesel/biodiesel foram ligeiramente menores que as do diesel. Estes autores concluíram que o uso das misturas diesel/biodiesel com o auxílio do sistema de recirculação contribuíram para a diminuição das emissões.

Rakopoulos et al. (2006) realizaram um estudo experimental para avaliar e comparar várias misturas de ésteres metílicos e óleos *in natura* com diesel nas proporções 10/90 e 20/80 com o diesel puro, em um motor ICO na rotação de 2000 rpm em carga média e alta. Foi testada uma grande variedade de misturas de óleos *in natura*, (algodão, soja, girassol, e seus respectivos ésteres metílicos). Nos ensaios foram obtidas as propriedades físico-químicas, consumo específico de combustível, eficiência térmica ao freio, e as emissões de gases. Os resultados de densidade e da viscosidade das misturas dos óleos *in natura* foram maiores quando comparadas ao diesel puro e aos ésteres metílicos. O número de cetano das misturas com óleos *in natura*, também mostraram resultados ruins. As emissões das misturas contendo óleo *in natura*/diesel foram maiores que as do diesel puro, bem como o consumo específico, para as duas condições de cargas. Nas misturas de ésteres metílicos, houve uma pequena redução nas emissões de todos os parâmetros estudados em todas as cargas, exceto as de hidrocarbonetos, que foram maiores que o diesel puro. Os resultados mostraram que as misturas contendo óleo *in natura*, tiveram resultados piores tanto nas propriedades físico-químicas, bem como nas emissões.

Hebbal, Reddy e Rajagopal (2006) estudaram o uso de óleo vegetal não comestível (óleo de cânhamo) para uso como combustível alternativo. Algumas técnicas foram usadas objetivando reduzir a viscosidade do óleo (53 cSt a 30°C) para valores usados em motores diesel. As técnicas usadas pelos pesquisadores foram diluições do óleo com diesel e aquecimento. Os pesquisadores estudaram o desempenho e as características das emissões em cargas variáveis a uma velocidade constante de 1500 rpm, comparando os resultados com o diesel puro. Os resultados mostraram que o aumento do diesel no óleo de cânhamo reduziu bastante a viscosidade, mas ainda apresentando valores acima do diesel puro. Os resultados mostraram, também, que a eficiência térmica e o consumo específico foram mais elevados para as misturas contendo 25% e 50% de diesel no óleo vegetal. As emissões de particulados, monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados, a carga nominal, para a mistura contendo 50% de diesel no óleo vegetal foram maiores que o diesel puro. Os pesquisadores concluíram que misturas com até 25% de óleo de cânhamo no diesel e até 50% com a mistura pré-aquecida podem ser usadas em motores diesel sem a necessidade de modificá-las.

Prommes, Apanee e Samai (2007) estudaram diferentes misturas diesel/biodiesel/etanol, variando as quantidades de etanol, em diagramas de fases, a diferentes temperaturas, com o objetivo de estudar as propriedades e as emissões destas misturas e compará-las ao diesel base. As propriedades estudadas foram: densidade, calor de combustão, número cetano e o ponto de fulgor. Os resultados mostraram que o elevado número de cetano

do biodiesel poderia compensar a diminuição do número de cetano causada pela presença do etanol. O aquecimento da mistura contendo valor inferior a 10% de etanol não foi significativamente diferente da do diesel base. Com relação às emissões da mistura, foi verificado que o monóxido de carbono e os hidrocarbonetos não queimados reduziram em relação ao diesel. Estes concluíram que a mistura contendo 80% de diesel, 15% biodiesel e 5% etanol foi a mais adequada quanto às propriedades e, também, na redução das emissões.

Greg Wu, Lin e Chang (2007) estudaram as diferentes emissões e a importância da purificação de combustíveis produzidos por diversos ésteres metílicos derivados de óleos usados na alimentação humana e gordura animal. Os autores observaram que os ésteres metílicos utilizados apresentaram maior densidade, viscosidade, ponto de fulgor e baixo poder calorífico quando comparados ao diesel comum. Nos ensaios em motores diesel, em rotações acima de 1400 rpm, todos os combustíveis ensaiados apresentaram maior quantidade de CO₂, NOx e material particulado, quando comparados ao diesel.

Em 2007, Lin et al. utilizaram óleos de rejeitos de restaurante para produzir biodiesel puro através de transesterificação, sendo este utilizado para preparar misturas de biodiesel/diesel (B20, B50 e B80) com o objetivo de comparar a formação de emissões em um motor diesel operando com biodiesel puro, misturas de biodiesel/diesel e diesel mineral. Os pesquisadores observaram que a mistura B20 produziu a menor concentração de monóxido de carbono em todas as velocidades do motor; a mistura B50 produziu a maior quantidade de CO₂ para todas as rotações do motor, exceto a 2000 rpm, onde a mistura B20 foi maior. O biodiesel puro e as misturas biodiesel/diesel produziram NOx maior ao esperado para todas as rotações do motor; a formação de SO₂ mostrou uma tendência crescente com o aumento do percentual de diesel na mistura e o acréscimo da velocidade do motor; e a concentração de material particulado para o biodiesel puro foi superior a do diesel comum. No geral, estes autores concluíram que o B20 e o B50 foram as melhores misturas de combustível testadas no estudo.

Ashok e Saravanan (2007) estudaram o desempenho e as características das emissões de um motor diesel usando um combustível emulsionado com uma relação de 70% diesel e 30% de etanol e um tensoativo Span-80 e depois, neste mesmo combustível, foi adicionado 10% de éter etílico. Os ensaios de consumo específico de combustível e emissões foram obtidos para diesel puro, diesel emulsionado e a emulsão aditivada com éter etílico. De acordo com os resultados, o combustível emulsionado aditivado apresentou aumento de eficiência térmica ao freio e reduziu o consumo específico de combustível, a densidade de fumaça, partículas em suspensão, e NOx, quando comparado ao diesel puro e ao combustível

emulsionado. O combustível emulsionado quando comparado ao diesel puro, apresentou acréscimo nos óxidos de nitrogênio e redução nas demais emissões.

Lapuerta, Armas e Herreros em (2008), estudaram as emissões de poluentes e o consumo específico de um motor diesel utilizando etanol anidro misturado ao diesel convencional, nas proporções de 10% em volume de etanol no diesel. As emissões foram medidas, em cinco condições de estado estacionário, para veículos leves, por meio de um sistema instrumental conectado a um dinamômetro; o material particulado foi obtido por distribuição de tamanho de partículas; e o consumo de combustível foi medido usando uma balança gravimétrica. Os resultados dos ensaios de emissões foram comparados com o diesel puro. Os pesquisadores comprovaram que a utilização deste componente renovável no diesel prevê uma redução significativa nas emissões de particulados, sem aumento substancial de outros gases poluentes, o que o torna útil, pois contribui para adequação as legislações européias e impede o acréscimo de particulados causados pelos transportes, principalmente os com motores diesel.

Zheng et al. (2008) estudaram e compararam o mecanismo de desempenho e as emissões de biodiesel (B100) derivado de soja, canola e gordura animal, com diesel de teor de enxofre menor que 4 ppm. O motor operou em condições de máxima, média e baixa carga. Os modos de operação do motor em baixa e média carga foram obtidos com um sistema de recirculação dos gases de escape (EGR) em baixa temperatura, pois a recirculação permite condições de baixa temperatura. Quando os pesquisadores compararam as emissões de óxidos de nitrogênio (NOx) do diesel com as emissões produzidas por biodiesel perceberam que as emissões do biodiesel foram relativamente altas para um início fixo de injeção. As emissões de NOx e particulados só sofreram redução quando foi alcançado o atraso de ignição em mais de 50% da recirculação em condições de baixa carga. As emissões de particulados, CO e de hidrocarbonetos não queimados foram, no geral, menores para o motor movido a biodiesel. Os pesquisadores concluíram que para entrar em condições de baixa temperatura e conseguir baixar as emissões de NOx e particulados o atraso de ignição deve se prolongar por mais de 50%, com uma perda de potência inferior a 20% e 10% para o diesel e o biodiesel, respectivamente.

Lu et. al. (2008) estudaram as características detalhadas da combustão e das emissões de um motor diesel, de injeção direta, monocilíndrico, quatro tempos, aspiração natural de ar, queimando biodiesel misturado com etanol, através de uma porta de injeção. A velocidade do motor ao longo do experimento foi fixada em 1800 rpm. A análise mostrou que a liberação de calor com a introdução do etanol aumentou bastante o tempo global do atraso de ignição. A

partir desses dados foi possível concluir que os valores máximos de liberação de calor e de eficiência térmica atingiram o ponto máximo nas proporções de pré-mistura, que variou de 20% a 40% de etanol. Quanto às emissões de NO_x e particulados, estas diminuíram a níveis muito baixos com a introdução do etanol no biodiesel alcançando valores de 35% a 85% quando comparadas com os motores movidos a biodiesel puro.

Rakopoulos et al. (2008) fizeram uma investigação experimental para avaliar o uso de misturas de ésteres metílicos de girassol e de algodão com diesel em um motor de ICO de seis cilindros e injeção direta. As misturas foram preparadas nas proporções de 10/90 e 20/80. Os testes foram realizados com essas misturas e com o motor trabalhando em duas velocidades (1200 e 1500 rpm) e três cargas (baixa, intermediária e alta). Foram avaliados o consumo de combustível, as emissões de fumaça e as emissões de NO_x, CO e hidrocarbonetos totais. Os resultados mostraram que houve acréscimo nas emissões de NO_x e de hidrocarbonetos totais para as misturas de biodiesel quando comparadas ao diesel normal. Mas, as emissões de monóxido de carbono e fumaça foram menores. Quanto aos parâmetros de desempenho, o diesel puro mostrou menor consumo de combustível e maior eficiência térmica.

Candeia et al. (2009) estudaram a influência da concentração de biodiesel nas misturas de diesel/biodiesel com 5, 15, 25 e 50% em volume. Para cada mistura, tanto o biodiesel de metanol como de etanol foram investigados. As amostras de biodiesel foram caracterizadas quanto as suas propriedades físico-químicas. Os pesquisadores observaram que os biocombustíveis apresentaram acréscimo no ponto de fulgor, no número de cetano e na viscosidade cinemática, quando comparados ao diesel puro. Ainda com relação às propriedades reológicas, as misturas de biodiesel apresentaram um comportamento similar quando comparadas entre si.

No mesmo ano, Chotwichien et al., estudaram o uso de ésteres metílicos, etílicos e butílicos, obtidos a partir de óleo de palma, para a obtenção de sistemas pseudoternários. Os sistemas foram compostos de éster metílico, etílico, butílico/etanol/diesel e éster metílico, etílico, butílico/butanol/diesel. Nesse trabalho foram analisadas para cada sistema a estabilidade e a dependência da solubilidade nas temperaturas de 10, 20 e 30°C. Também foram avaliadas algumas propriedades dos combustíveis, dentre elas está o ponto de fulgor, o índice de cetano, ponto de congelamento, poder calorífico e a corrosão. Os pesquisadores observaram que o uso do sistema com butanol no diesel poderia resolver o problema de instabilidade em baixas temperaturas devido a sua maior solubilidade no óleo diesel. Além disso, as propriedades do combustível indicaram que as misturas contendo butanol possuem propriedades mais próximas do diesel quando comparadas com as misturas contendo etanol.

Em 2009, Sarvi, et al. estudaram a influência da injeção direta de água sobre as emissões de um motor diesel com uma válvula de injeção combinada a um bocal que permite a injeção de água e óleo combustível no cilindro. Com esta técnica, foi possível injetar uma quantidade relativamente grande de água sem reduzir a potência do motor. Os pesquisadores constataram em seus resultados que a injeção direta de água diminuiu as temperaturas de combustão e as emissões de óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos não queimados e material particulado, mas as emissões de monóxido de carbono foram um pouco maiores que para o diesel. Os pesquisadores ainda usaram um sistema Common-rail (CR), que se baseia na otimização do bombeamento de combustível, do tempo e da taxa de injeção. Os resultados mostraram que as emissões de NOx e de hidrocarbonetos não queimados chegaram a diminuir até 50 %, usando o sistema de injeção direta de água combinado com o modo (CR). As emissões de monóxido de carbono e particulados reduziram, mas com menor intensidade.

O desempenho e as características da combustão em motor diesel de injeção direta movido a biodiesel foram analisados por Ozsezen et al. (2009). Os ésteres metílicos foram obtidos de óleo de palma e óleo de canola. A determinação do desempenho e das características da combustão foi realizada com o motor em velocidade de 1500 rpm, sob a condição de plena carga do motor, com o biodiesel de palma, canola e diesel mineral. Observou-se que quando o motor foi alimentado com éster metílico de palma ou canola o desempenho foi levemente inferior e as características da combustão foram ligeiramente diferentes quando comparadas ao diesel. Os pesquisadores observaram que houve reduções nas emissões de monóxido de carbono, hidrocarbonetos não queimados e particulados, mas causou um aumento das emissões de óxidos de nitrogênio.

Zhiqiang et al. (2011) estudaram as emissões e a eficiência da combustão de misturas diesel/etanol nas proporções de 10, 20 e 30% de etanol no diesel e compararam ao diesel convencional. O motor utilizado para realização dos ensaios foi um motor ciclo diesel, monocilíndrico, quatro tempos, refrigerado a água. A rotação do motor foi variada de 800 a 2000 rpm, em intervalos de 200 rpm. Os resultados de potência em função da rotação foram menores, em média 1,5%, para as misturas contendo etanol. Em relação às emissões, os resultados só foram significativos para adições de etanol no diesel acima de 14%. Os resultados das emissões mostraram reduções significativas de monóxido de carbono, material particulado e hidrocarbonetos não queimados para misturas contendo 30% de etanol no diesel. As emissões de óxidos de nitrogênio foram maiores para as misturas de etanol/diesel em relação ao diesel nas rotações de 800 a 1200 rpm, mas para as demais rotações as emissões de

NOx foram menores. Os pesquisadores concluíram que as misturas acima de 14% de etanol minimizam emissões de gases poluentes.

Park et al., em (2011), investigaram o efeito de misturas etanol/diesel nas características da combustão e das emissões de um motor diesel de quatro cilindros com sistema de injeção common-rail. Neste trabalho foram estudadas, também, as características gerais da pulverização, tais como penetração do bico, do ângulo e do cone de injeção, com relação à concentração da mistura de etanol. As imagens de injeção e de pulverização foram obtidas por uma câmara de alta velocidade (Photron, Fastcam-APX RS) com uma lâmpada de filamento de halita (Photron, HVC-SL). As emissões foram medidas em um analisador de emissões. Os combustíveis usados foram diesel puro, misturas diesel/etanol/biodiesel nas proporções de (80/10/10 e 70/20/10) e etanol puro. Os resultados mostraram poucas diferenças quanto à injeção e a pulverização dos combustíveis, sendo que o diesel puro teve uma maior penetração. As emissões de NOx diminuíram quando a proporção de etanol aumentou na mistura. Em relação às emissões de hidrocarbonetos não queimados e monóxido de carbono, as misturas contendo etanol aumentaram, mas quando a carga do motor foi crescendo as emissões destes gases foram diminuindo.

Keskin et al. (2011) estudaram a influência de aditivos metálicos como base para combustíveis e suas influências no desempenho e nas emissões de motores diesel. Os aditivos metálicos foram produzidos por síntese em resina ácida com óxidos de manganês ou óxido de magnésio (MnO_2 ou MgO). Esses aditivos foram dopados em combustível diesel, à taxa de 8 $\mu mol/L$ e 16 $\mu mol/L$, para preparar os combustíveis de ensaio. Ambos os aditivos melhoraram as propriedades do óleo diesel. Os combustíveis com e sem aditivos foram testado em um motor diesel de injeção direta na condição de plena carga. A máxima redução de consumo específico foi registrada em 4,16% para os combustíveis dopados em relação ao diesel puro. As emissões de monóxido de carbono diminuíram em 16,35% e 13,43% para os óxidos de manganês e magnésio, respectivamente, em relação ao diesel. A redução máxima de opacidade de fumaça foi 29,82% e 17,87% para os aditivos de MnO_2 e MgO , respectivamente, em relação ao diesel. As emissões de NOx e CO_2 para os aditivos base metálicas dos óxidos de manganês e magnésio foram maiores as do diesel puro.

3.2. Combustíveis emulsionados

Peckham (2001), desenvolveu uma microemulsão água/diesel com o objetivo de reduzir emissões de NOx e material particulado, utilizando diesel e novas misturas de diesel em veículos com motores diesel. Os testes foram feitos em rodovias obedecendo aos limites de 500 ppm de enxofre da Agência de Proteção Ambiental (EPA) norte americano. O pesquisador observou que houve redução nas emissões de óxidos de nitrogênio e material particulado, da ordem de 25% e 50%, respectivamente. Ele observou, também, que houve acréscimo nas emissões de monóxido de carbono de 1,5 a 9,8% e de hidrocarbonetos não queimados em torno de 18%. Os problemas encontrados pelo pesquisador foram com relação a armazenamento, pois teria que ser armazenado em reservatórios separados do diesel puro elevando muito os custos do novo combustível.

Gilbert e Brown (2001) desenvolveram um trabalho para reduzir os níveis de poluentes, principalmente NOx, material particulado, fuligem e cinzas de motores de ignição por compressão, usando como combustível emulsão água/diesel e um filtro médio de partículas monitorado por um sistema de regeneração, com uma taxa na ordem de 10 a 500 nanômetros. A emulsão foi composta por água, diesel e um emulsificador. A composição da emulsão no estudo foi da ordem de 50 a 98% de diesel, 1 a 50% de água e 0,05 a 20% do emulsificador. Os pesquisadores concluíram que a combinação do combustível emulsionado com o sistema de filtro levou a uma mudança favorável na relação de NOx/material particulado.

Abu-Zaid (2004) avaliou o desempenho de um motor diesel monocilíndrico empregando emulsões água/diesel. O estudo foi realizado com relações de 0, 5, 10, 15 e 20 volumes de água/diesel, com o motor operando de 1200 a 3300 rpm. Os resultados indicaram que a adição de 20% de água, na forma de emulsão, melhora a eficiência da combustão, aumenta o torque e a eficiência térmica em 3,5%, comparada ao diesel. Isso pode ser explicado pela presença da água no meio, que ao vaporizar provoca micro explosões nas gotículas de diesel, aumentando a área de contato entre o combustível e o ar, propiciando uma reação química mais eficiente e, conseqüentemente, melhorando a eficiência de queima na câmara de combustão.

Lin e Chen (2005) estudaram os mecanismos de desempenho e as características das emissões de emulsões água/óleo em motores diesel. Os pesquisadores prepararam emulsões bifásica água-em-óleo e trifásica óleo-água-óleo empregando ultrassons. Observaram que os

combustíveis emulsionados produziram menor emissão de monóxido de nitrogênio, fuligem e concentração de particulados. No entanto, houve acréscimo no consumo específico de combustível e nas emissões de monóxido de carbono, quando comparadas ao diesel mineral. Quando foram comparadas as características da emulsão bifásica A/O com a emulsão trifásica O/A/O, a última apresentou maior consumo específico de combustível e monóxido de carbono, mas reduziu as emissões de opacidade. Os autores concluíram que as emulsões têm efeitos positivos na redução de óxidos de nitrogênio e nos materiais particulados, mas provoca adição nas emissões de monóxido de carbono e no consumo específico de combustível, quando comparadas ao diesel puro.

Armas et al. (2005) fizeram um trabalho para avaliar o efeito da composição das emulsões água/óleo sobre o desempenho de um motor diesel de injeção indireta e avaliaram as emissões de óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos não queimados, fuligem e particulados. O motor funcionou em cinco condições de estado estacionário diferentes. Os testes foram realizados empregando diesel comercial como referência e um diesel emulsionado com 10% em peso de água no diesel para cada condição de operação. Os resultados mostraram que a emulsão apresentou pequena melhoria na eficiência do motor e reduziu significativamente a formação de óxidos de nitrogênio térmico, hidrocarbonetos não queimados e material particulado nas emissões, mas por ter viscosidade maior, pode afetar o controle hidráulico do sistema de injeção, causando problemas de injeção e, conseqüente, perda no processo de combustão.

Kerihuel et al., em 2006, utilizaram emulsões preparadas com gordura animal, etanol, tensoativo e água em um motor diesel, nas condições de operação de carga variável, e compararam ao diesel puro e a gordura animal pura. Os resultados mostraram que houve aumento do pico de pressão e atraso de ignição no ensaio com a emulsão quando comparada à gordura pura. Em relação às emissões, a emulsão reduziu significativamente o material particulado, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos não queimados e monóxido de carbono, quando comparadas ao diesel puro e a gordura pura, principalmente nas saídas de altas potências. Para cargas leves, as emissões de hidrocarbonetos não queimados e monóxido de carbono foram maiores que os demais combustíveis. O consumo específico da emulsão foi muito superior quando comparado ao diesel puro, mas em relação à gordura pura a diferença foi insignificante.

Nadeem et al. (2006) estudaram algumas características de combustíveis emulsionados preparados com tensoativos convencionais e tensoativos geminados com dosagens de 0,2%, 0,4%, 0,5% e 1,0% para ambos os tensoativos. As características observadas nas emulsões

prontas foram: tempo de estabilidade, tempo de mistura, concentrações e os tipos de tensoativos e a temperatura de emulsificação. Os pesquisadores também analisaram o desempenho e as emissões gasosas em motor diesel. Eles verificaram que houve redução insignificante na eficiência do motor, mas, por outro lado, existem benefícios associados à incorporação de água no diesel quanto a riscos ambientais. Isso, segundo os autores, foi devido a maior redução nas emissões de material particulado, óxido de nitrogênio, monóxido de carbono e óxidos de enxofre atingidas pela emulsão estabilizada por tensoativos contendo 15% de água no seu conteúdo.

Ghojel et al. (2006) estudaram emulsões água em diesel com a finalidade de reduzir as emissões de óxidos de nitrogênio e particulados provenientes dos motores diesel. Os resultados apresentaram maior consumo específico, eficiências térmicas similares, mas reduziu óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos não queimados quando comparados ao diesel comum. O uso da emulsão também retardou a injeção de combustível, mas apresentou um menor atraso de ignição para o mesmo sincronismo do motor. Como consequência dessas mudanças, ocorreram menores temperaturas e menores pressões no cilindro.

Lin Cherng e Lin Shiou (2007) estudaram a emulsificação do biodiesel com o objetivo de reduzir emissões de óxidos de nitrogênio. Neste estudo foram preparadas e analisadas emulsões bifásicas água/óleo (A/O) e trifásicas óleo/água/óleo (O/A/O). Os pesquisadores analisaram os efeitos das variáveis de emulsificação, tais como: o balanço lipofílico hidrofílico (BHL), o teor de água nas propriedades do combustível e as características da emulsão água/óleo (A/O) e da emulsão óleo/água/óleo (O/A/O). Os resultados mostraram que as emulsões com tensoativo de BHL= 13 apresentaram maior estabilidade, enquanto que as emulsões com tensoativo de BHL= 6 tiveram menor estabilidade, dentre os vários tensoativos testados na obtenção das emulsões O/A/O com biodiesel. As emulsões apresentaram viscosidade cinemática, massa específica e residuo de carbono maior que o biodiesel puro. Além disso, quando observadas em microscópio óptico eletrônico, a emulsão A/O apresentou menor tamanho das gotículas, menor fração volumétrica da fase dispersa em relação à emulsão trifásica e maior aquecimento entre os combustíveis ensaiados.

Cheng et al. (2008) estudaram o efeito da aplicação de um biodiesel, mistura de biodiesel com 10% de metanol ou injeção direta de 10% de metanol e diesel puro em um motor diesel de injeção direta. Os ensaios foram realizados em uma bancada dinamométrica na velocidade de 1800 rpm, em cinco cargas diferentes. Os resultados indicaram redução de CO₂, NO_x e particulados quando comparados com o óleo diesel. Os pesquisadores compararam, também, os dois modos de alimentação de combustível (misturado ou injetado

diretamente) combinado com biodiesel. Para o modo de mistura, a eficiência térmica de freio foi ligeiramente maior em baixa carga em relação ao modo de injeção direta de metanol. Para cargas médias e elevadas do motor, o modo de injeção direta de etanol foi mais eficiente. Estes autores concluíram que a injeção direta de etanol aumentou as emissões de CO, HC e NO₂, quando comparadas ao modo de mistura.

Alahmer et al. (2010) estudaram emulsões de água em óleo diesel com o objetivo de caracterizar o desempenho, emissões de gases e particulados de um motor diesel. As emulsões foram preparadas usando óleo diesel, água e Tween 20, como tensoativo. O Tween 20 teve sua proporção fixada em 2%, à água foi adicionada variando-se a proporção de 5 em 5%, iniciando em 5% até 30%, e o diesel variou de 93% até 68%. A velocidade de trabalho do motor durante o ensaio variou a uma taxa de 500 rpm, iniciando em 1000 até 3000 rpm. Os resultados mostraram que a eficiência térmica e as emissões de NO_x reduziram, mas aumentou o consumo específico de combustível e as emissões de CO₂ quando as emulsões foram comparadas com o diesel puro.

Em 2011, Roy et al. estudaram um sistema para tratamento dos gases de escape de motores diesel estacionário, chamado de lavagem de água e sistema de diluição do ar. O sistema foi montado no escapamento do motor diesel e é composto por uma entrada de ar e uma torre vertical onde a água é pulverizada sobre os gases de exaustão e em seguida os gases passam por uma coluna contendo sílica-gel para absorver a humidade. Os gases depois que saem desta coluna estão quase que totalmente isentos de odores e fumaça. As emissões de CO, CO₂ e NO_x também foram significativamente reduzidas.

Subramanian, em 2011, realizou experimentos com o objetivo de comparar o desempenho e característica de emissões de uma emulsão água/diesel e injeção de água no diesel. A emulsão água/diesel foi preparada com diesel, tensoativo com HBL igual a 7, e água. A injeção de água foi feita diretamente na câmara de combustão do motor, na razão de 0,4:1. Todos os ensaios foram realizados em um motor diesel de injeção direta com velocidade controlada (1500 rpm) e o ângulo estático de injeção foi mantido em 23°. Na primeira fase foi injetado diesel e a emulsão água/diesel pelo sistema convencional de injeção de combustível do motor. Na segunda fase a água e o diesel foram injetados separadamente, ou seja, o diesel pelo sistema convencional e a água por um injetor auxiliar, regulado por controladores eletrônicos. Os resultados experimentais indicaram que ambos os métodos (emulsão e injeção) podem reduzir as emissões de NO drasticamente quando comparadas ao diesel, mas com o motor em cargas parciais a emulsão reduziu mais NO que a água injetada diretamente. Nas emulsões os índices de fumaça foram bastante inferiores ao diesel e a

injeção de água. Em relação às emissões de hidrocarbonetos não queimados e monóxido de carbono, o diesel foi o que apresentou menor valor, sendo que a emulsão apresentou valores de emissões maiores que os da injeção de água. O pesquisador concluiu que a emulsão tem maior potencial de redução de emissões de NO e de particulados em todas as cargas, quando comparada a injeção direta de água no diesel e o próprio diesel.

3.3. Combustíveis microemulsionados

Friberg e Force (1975) obtiveram um combustível microemulsionado tendo como fase oleosa o diesel. O estudo foi realizado com tensoativos não iônicos solúveis em água, tensoativos aniônicos, agentes oxidantes inorgânicos e o butanol como cotensoativo. Os resultados mostraram que a misturas contendo 50,4% diesel, 28% água e 21,6% de emulsificadores forneceram valores de NOx na exaustão entre 37% a 78% menor que o diesel, para diversas cargas do motor, sem que o número de cetano fosse afetado, devido à presença de água no combustível.

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

Hazbun et al. (1988) obtiveram um combustível microemulsionado usando diversas fases óleosas (óleo diesel, gasolina, combustível de avião ou óleo combustível), água ou metanol, uma combinação de tensoativo não iônico e tensoativo catiônico e o álcool terc-butílico como cotensoativo. A microemulsão apresentou alto grau de estabilidade sobre uma larga faixa de temperatura, entre -10 e +70°C e reduziu emissões de particulados e NOx.

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

Sexton et al. (1992) obtiveram um combustível microemulsionado, usando diesel, água, solução compostas de aditivos inorgânicos, tensoativos com diferentes balanço

hidrofilico-lipofílico e cotensoativo, com o objetivo de melhorar a eficiência de um motor ciclo diesel e reduzir fumaça, particulados, monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio nas emissões. A microemulsão foi produzida com diesel, água (30% em peso), mistura de tensoativos, cotensoativo e aditivos inorgânicos. A água contida na microemulsão pode reduzir o número de cetanas e provocar retardo de ignição, causado pelo aumento no calor de vaporização da mistura. Sendo que estas perdas foram minimizadas por outros aditivos, eliminando a necessidade de mudanças nos parâmetros de operação do motor.

Em 2001, Castro Dantas, Dantas Neto e Silva obtiveram microemulsões à base de misturas de óleo diesel com óleo de soja, óleo de mamona e óleo de palma. Os pesquisadores mostraram que é possível acrescentar determinadas quantidades de água e matéria ativa ao óleo diesel e obter uma boa região de microemulsão utilizando uma tecnologia simples e de baixo custo e, ainda, mostraram a versatilidade de se obter sistema microemulsionados com diversos óleos e misturas destes, que podem ser aplicados em vários setores podendo trazer economia e eficiência.

Ji (2003) obteve um combustível microemulsionado a partir de óleo diesel, água e pequenas quantidades de ácidos graxos. Os componentes foram colocados em um reator sob agitação, à pressão normal, por um período de 8 a 10 minutos. Em seguida foram adicionados trietanolamina e álcool isoamílico e o sistema foi agitado por mais 8 a 10 minutos para obter a microemulsão. A composição da microemulsão obtida foi de 10-12% de ácidos graxos, 1-2% de trietanolamina, 2-3% em volume de álcool isoamílico, água e diesel na razão de 1:3.

Nawrath et al. (2004) desenvolveram uma microemulsão contendo água, diesel e tensoativo. O estudo foi realizado ajustando a concentração do componente hidrofóbico com a temperatura que variou de uma faixa de 4 a 49% em volume. O combustível microemulsionado desenvolvido foi usado especialmente em motores de pistões rotativos e motores de turbinas. O combustível microemulsionado melhorou a eficiência da combustão e reduziu as emissões de poluentes.

Wang et al. (2004) obtiveram uma microemulsão de água em diesel usando tensoativos catiônicos e álcool como cotensoativo. Foram analisados vários fatores que influenciam na quantidade de água adicionada na microemulsão, tais como: o tamanho da cadeia do álcool, a concentração de amônia e sais inorgânicos. Os autores observaram que a quantidade de água solubilizada na microemulsão pode ser aumentada com a adição de certas quantidades de sais inorgânicos e atingir o valor máximo de solubilização com a formação do oleato. No estudo feito com cotensoativos, o n-butanol foi o que apresentou o melhor resultado.

Em 2006, Kerihuel e colaboradores concentraram esforços com o objetivo de encontrar uma solução eficaz para melhorar a baixa qualidade da combustão da gordura animal, fazendo emulsões estáveis com água. As emulsões foram preparadas com gordura animal, água, tensoativo e cotensoativo. O etanol foi escolhido como cotensoativo devido à sua capacidade de diluição na água. O sorbitan sesquiolate (SPAN 83) foi usado como tensoativo porque forma emulsões estáveis com a gordura animal. Foram preparadas emulsões e microemulsões com diferentes razões cotensoativo/tensoativo ($C/T \rightarrow 1,5$ e 10). Os resultados foram apresentados em diagramas pseudoternários e mostraram que a razão C/T igual a 5 foi a que apresentou uma maior área de microemulsão. O diagrama contendo razão C/T igual a 1 apresentou uma grande região de emulsão, já com a razão C/T igual a 10 a região de microemulsão começou a diminuir, indicando que razões C/T acima de 10 apresentaram regiões de microemulsão ainda menores. O diâmetro médio das gotículas de água foi estimado utilizando microscópio eletrônico.

Chandra e Kumar (2007) realizaram um estudo experimental para determinar a viabilidade da utilização de um combustível microemulsionado usando etanol, na fase polar, em um motor de ignição por compressão. As microemulsões contendo etanol/acetato de etila/diesel foram preparadas nas seguintes proporções de I- 10/9/81, I- 15/9.5/75.5, I- 20/10/70, II- 10/22/68, II- 15/25/60, II- 20/29/51, III- 10/35/55, III- 15/39/46, III- 20/40/40, IV- 10/43/47, IV- 15/45/40 e IV- 20/50/30. As propriedades das microemulsões foram determinadas de acordo com o *Bureau of Indian Standards (BIS)* e o *Instituto do Petróleo (IP)*. Os resultados mostram que as microemulsão dos grupos I e II, quando comparadas ao diesel, apresentaram variações nas densidades relativas, na viscosidade cinemática e variações no calor de combustão. O ponto de fulgor, ponto de ignição e o ponto de escoamento das microemulsões foram muito maiores para os combustíveis microemulsionados, quando comparados ao diesel. Com relação ao desempenho, a potência de freio e o consumo específico de combustível e emissões de monóxido de carbono e óxidos de nitrogênio as microemulsões I e II tiveram um comportamento similar ao diesel, com uma pequena redução na potência. Com relação às emissões de poluentes, as microemulsões mostraram uma capacidade de redução em relação ao diesel.

Bemert, et al. (2009) estudaram um combustível microemulsionado com o objetivo de averiguar suas emissões em um motor diesel. Uma mistura de tensoativos biogênicos/tensoativos não-íonicos foram utilizadas para estabilizar as microemulsões. As microemulsões foram preparadas com proporções de água de 7,5%, 15% e 22,4% em peso de água. O ensaio no motor foi realizado em uma bancada para combustão, onde foi possível

verificar que ocorreu uma redução de fuligem da ordem de 70% a 80% e uma redução substancial dos óxidos de nitrogênio durante a operação do motor.

Lif et al., 2010 desenvolveram emulsões e microemulsões baseadas em diesel Fischer-Tropsch e testaram em motores. Observaram que o diesel Fischer-Tropsch reduziu emissões comparado ao diesel convencional e quando adicionaram água à diminuição nas emissões foi ainda maior.

Em 2010, Singh et al. estudaram combustíveis híbridos compostos de óleo de coco/etanol/1-butanol e testaram em um motor diesel de injeção direta. As misturas foram preparadas em várias proporções dos componentes. Depois das misturas preparadas, foram determinadas as propriedades dos combustíveis, tais como densidade, viscosidade e poder calorífico superior. O desempenho do motor e as emissões também foram investigados e comparados com os do diesel puro. Os resultados experimentais mostram que as eficiências dos combustíveis híbridos foram equivalentes ao do diesel, mas o consumo específico das misturas foi bem superior ao do diesel puro. Com relação às emissões, as das misturas contendo etanol foram menores que as do diesel convencional, com exceção das emissões de monóxido de carbono, que aumentaram. Os estudiosos concluíram que estes combustíveis híbridos podem ser usados com sucesso como uma alternativa ao combustível fóssil sem qualquer modificação no motor.

Ochoterena et al., em 2010, estudaram as propriedades físicas, o comportamento da pulverização e as características da combustão de combustíveis emulsionados e microemulsionados água em óleo diesel, e compararam ao diesel convencional em motores de ciclo diesel. As medidas de tamanho das gotas de água contendo combustíveis foram obtidas por difusometria NMR. O desenvolvimento do spray de combustão foi estudado por métodos ópticos em uma câmara de combustão em condições semelhantes às de um motor diesel. Câmeras de alta velocidade foram empregadas para medir a quebra da emulsão e da microemulsão, a penetração de gotículas, os vapores de penetração e o início da combustão. Os pesquisadores concluíram que as diferenças no comportamento do spray foram melhores para os combustíveis que continham água quando comparados ao diesel comum. Além disso, as concentrações de fuligem e a temperatura da chama reduziram.

Nguyen et al. (2010) estudaram a possibilidade de se obter biodiesel através de óleos vegetais extraídos a partir de microemulsões inversas base diesel. Nesta técnica de extração, o óleo de amendoim foi extraído diretamente para a fase oleosa da microemulsão formando uma mistura óleo de amendoim/diesel. Os resultados mostraram que a microemulsão base diesel inversa foi mais eficiente na extração de óleo de amendoim quando comparada ao diesel puro

e ao hexano nas mesmas condições de extração. A eficiência de extração do óleo de amendoim foi de 95% na temperatura ambiente com tempo de extração de 10 min em apenas uma única etapa de extração. O óleo de amendoim extraído da mistura amendoim/diesel foi caracterizado quanto à viscosidade, o ponto de névoa e o ponto de fluidez, e mostrou que cumpre os requisitos para o biodiesel.

Qi et al. (2010) desenvolveram um trabalho no sentido de obter sistemas microemulsionados com biodiesel/etanol/Span 80/água que fosse eficiente em motores diesel em condições variáveis de operação. Foram preparadas misturas dos componentes, onde as quantidades de biodiesel e etanol foram mantidas constantes em 80 e 20 mL, respectivamente. Os valores de Span 80 variaram de 1 a 10 g e os de água variaram de 1,4 a 2,0 mL. Para os testes no motor foram utilizadas duas microemulsões (ME1 e ME2) com as composições de 80 mL de biodiesel, 20 mL de etanol, 4 g de Span 80 e 0,5 mL de água em ME1 e 1,0 mL de água para ME2. Os resultados mostraram que as microemulsões, comparadas com o biodiesel, apresentaram pico de pressão no cilindro quase idênticas e taxa de liberação de calor maior quando o motor operou em cargas média e alta. Ocorreu, também, maior retardo de ignição para as microemulsões quando comparadas ao biodiesel. Houve um pequeno acréscimo no consumo específico. As emissões de NO_x e particulados foram menores para as microemulsões em relação ao biodiesel. Mas as emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados foram maiores.

Kannan e Anand (2011) realizaram um trabalho experimental com microemulsões em um motor diesel com o objetivo de avaliar a performance, as emissões e a combustão característica em diferentes condições de carga, na rotação de 1500 rpm. As microemulsão foram compostas por diesel/biodiesel/etanol/Span 80/água. Os ensaios no motor foram realizado com diesel puro, biodiesel puro e duas microemulsões, a B60D20E20M e a B70D10E20M. Os resultados indicaram que o biodiesel e as microemulsões tiveram maior consumo específico de combustível que o diesel. As emissões características de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrocarbonetos não queimados, óxido nítrico (NO) e emissões de fumaça para o biodiesel e as microemulsões foram menores do que para o diesel em todas as condições de carga. Os pesquisadores concluíram que as microemulsões apresentaram maior consumo específico, mas com relação às emissões houve redução em todas as faixas de carga em que o motor foi submetido.

Capítulo 4

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4. Metodologia Experimental

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

4.1. Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho não sofreram processos de purificação, tomaram-se apenas precauções no sentido de evitar contaminação. A Tabela 2 apresenta os reagentes, suas fontes e purezas.

Tabela 2. Reagentes utilizados durante o trabalho.

Reagentes	Fonte	Pureza
Óleo diesel	Petrobras BR (Guamaré-RN)	Sem aditivos
Água	destilada	--
Óleo de soja	comercial	--
Óleo de girassol	comercial	--
Nonilfenol etoxilado 4 EO (NFE 4)	comercial	--
Nonilfenol etoxilado 5 EO (NFE 5)	comercial	--
Nonilfenol etoxilado 6 EO (NFE 6)	comercial	--
Nonilfenol etoxilado 7 EO (NFE 7)	comercial	--
Álcool láurico etoxilado 3 EO	comercial	--
Hidróxido de sódio (NaOH)	Cromato Produtos Químicos LTDA	97 %
Cloreto de sódio (NaCl)	Cromato Produtos Químicos LTDA	99 %
Biodiesel de soja	sintetizado	--
Biodiesel de girassol	sintetizado	--
Óleo de coco saponificado (OCS)	sintetizado	--
Álcool etílico	Cromato Produtos Químicos LTDA	99,99 %

4.2. Equipamentos

Os principais equipamentos utilizados na realização deste trabalho estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Equipamentos utilizados durante o desenvolvimento da pesquisa.

Equipamento/Finalidade	Modelo	Marca
Motor diesel	BD 5.0 H	Branco Diesel
Dinamômetro elétrico	112 MB	Kohlbach
Sistema de controle de cargas e saída de dados de potência	MULT – K	Transnor
Dissipador de energias	-	Transnor
Medidor de ponto de turbidez	PM-4	Petroteste
Medidor de ponto de névoa	DL 50	Mettler Toledo
Medidor de corrosividade	K25319	Koehler
Medidor de viscosidade	MARS	HAAKE
Estufa com circulação de ar	TE – 394/2	Tecnal
Analizador de emissões	GreenLine 8000	Eurotron
Tacômetro Stroboscope	ST – 707	Instrutemp
Densímetro	DMA 4500 M	Anton Paar
Medidor de tamanho de partículas	Lumisizer	GmbH
Analizador de enxofre	9000	Antek

4.3. Obtenção dos diagramas de fases

Os sistemas microemulsionados contendo três constituintes: água (A), tensoativo (T) e óleo diesel (O) podem ser representados em diagramas ternários.

Para determinar as regiões de microemulsão no diagrama ternário, determinou-se inicialmente o ponto de solubilidade máxima (P) do tensoativo na fase aquosa. Em um recipiente, pesou-se uma quantidade de tensoativo e acrescentou-se água até o sistema passar de turvo a límpido. Em seguida, pesou-se o recipiente para determinar a massa de água adicionada ao sistema.

Após a determinação do ponto P, preparou-se pontos no binário T/O Figura 24 (A, B, C e D), e titulou-se com água (A), com o objetivo de determinar o ponto em que o sistema entrava na região de microemulsão (mudança da solução de turva para límpida).

A determinação do limite inferior da região de microemulsão foi realizada através da preparação de pontos no binário A/O (E, F, G e H), os quais foram titulados com uma microemulsão (M) previamente preparada.

Os percentuais de tensoativo, água e óleo foram determinados através de balanços de massa.

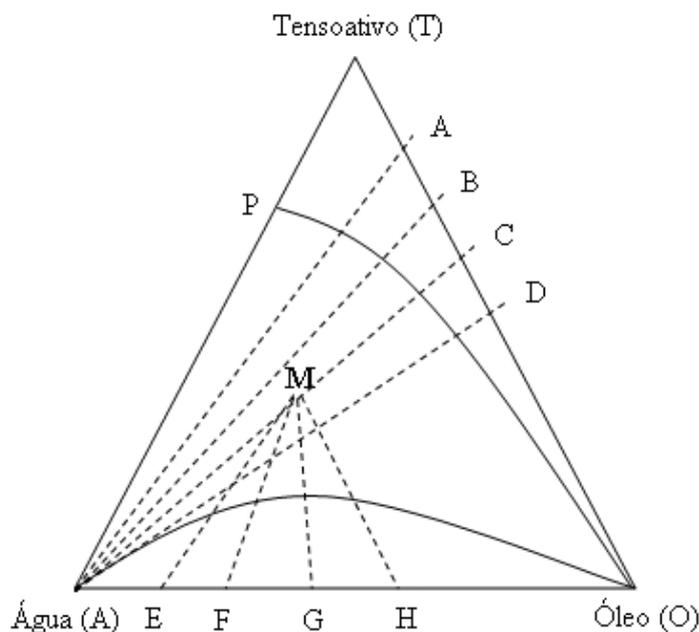


Figura 24. Esquema gráfico do método de determinação das regiões de microemulsão.

4.4. Determinação da temperatura de estabilidade das microemulsões

A turbidez no diesel é observada quando uma amostra de diesel é submetida à resfriamento contínuo de temperatura, até que haja o aparecimento, pela primeira vez, de uma área turva na célula de teste, indicando o início da cristalização de parafinas e outras substâncias de comportamento semelhante que estão presentes e tendem a se separar do diesel.

No caso das microemulsões com óleo diesel na fase apolar, observou-se regiões de turbidez em dois extremos de temperatura, ou seja, (temperatura máxima) e (temperatura mínima), onde existe o limite da região de microemulsão (Winsor IV) e das regiões de Winsor I e II.

Para este propósito, foram preparadas misturas de água/tensoativo/diesel a várias razões mássicas, sob agitação, até que ficassem transparentes. Em seguida, resfriou-se (temperatura mínima) e/ou aqueceu-se (temperatura máxima) até que passassem de transparentes para turvas. A mistura inicial (microemulsão) foi formulada a partir do diagrama de fases ternário, considerando misturas tensoativo/óleo diesel para várias proporções constantes de água (2, 4, 6, 8, 10, 12, 25, 30 e 40 %). O ponto de turbidez foi

obtido utilizando-se o equipamento Mettler Toledo-DL 50 com sensor fotoelétrico (Mettler Toledo, DP-550), que mede a quantidade de luz que atravessa a amostra. Com um termopar determinou-se a temperatura quando a transmitância sofria uma queda brusca, indicando a presença de uma segunda fase no meio.

4.5. Obtenção do biodiesel

O biodiesel foi obtido através da reação química de transesterificação entre um óleo vegetal (soja e girassol) e um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador ácido ou básico.

4.5.1. Processo de reação de biodiesel

A reação de transesterificação foi realizada utilizando-se 1500 g de óleos comerciais de soja ou girassol, 600 g de etanol e 10,5 g de hidróxido de sódio (NaOH) dissolvido no etanol. Colocou-se a solução alcoólica no óleo pré-aquecido pelo reator encamisado, sob agitação constante, a 65°C, durante uma hora. O produto obtido foi colocado em um evaporador rotativo para recuperar o excesso de etanol. Com a retirada do excesso de álcool etílico, ocorreu a separação de fases, sendo a fase leve o biodiesel e a pesada a glicerina. A glicerina foi retirada por decantação e o biodiesel foi para o processo de purificação.

4.5.2. Purificação do biodiesel

A purificação foi feita com três lavagens: uma com solução aquosa de cloreto de sódio 10% e as outras duas com água destilada, respectivamente. Para as lavagens, colocou-se 2/3 da solução aquosa no biodiesel e agitou-se levemente, colocando-se para decantar pelo período de 24 horas. No dia seguinte retirou-se a água com as impurezas e repetiu-se o procedimento para as lavagens com água.

A lavagem é importante, pois remove glicerina, sabões, etanol, excesso de catalisador e outras impurezas presentes no biodiesel preparado.

Após as lavagens, o biodiesel foi levado à estufa por um período de duas horas (110 °C) para evaporação de água e excesso de etanol. Em seguida, filtrou-se o biodiesel e guardou-se, de preferência em depósitos escuros para evitar oxidação em função da luz.

4.6. Caracterização dos combustíveis

A caracterização dos combustíveis foi feita no Laboratório de Tecnologias de Tensoativos e Processos de Separação do NUPEG II, do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Foram feitas análises do diesel comum, do diesel microemulsionado, de misturas de diesel/biodiesel e misturas diesel/biodiesel/etanol/tensoativos através de métodos da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT e da *American Society for Testing and Materials* - ASTM, conforme especificações da Resolução ANP N°. 15 de 17 de julho de 2006, para comercialização de óleo diesel e misturas de óleo diesel/biodiesel em todo o território nacional.

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

➤ Aspecto

Este ensaio é bastante importante para identificar primariamente a presença de sólidos em suspensão, mistura de combustíveis ou mesmo a turbidez pela presença de água. Como é um teste visual, qualitativo, não é suficiente para fazer uma avaliação por si só, mas indica que se pode dar continuidade às análises seguintes, pois, aparentemente, a amostra está sem impurezas ou contaminações.

O ensaio foi realizado colocando-se a amostra em uma proveta de um litro, transparente e sem escala. Observou-se, contra a luz, o aspecto do combustível amostrado: diesel, biodiesel e as microemulsões.

➤ Cor

É uma avaliação da cor característica do combustível. Alterações na mesma podem ser um indicativo de problemas no processo produtivo, contaminação ou degradação do diesel,

fatos que podem ocorrer quando o diesel é estocado por longos períodos ou quando exposto a temperaturas acima da ambiente.

O teste de cor para o diesel, de acordo com as normas NBR 14483, da ABNT, e ASTM D 1500, foi realizados por comparação da cor da amostra com discos coloridos com faixa de valores de 0,5 a 8,0 e subdivisão de 0,5. Nesse teste utiliza-se uma fonte de luz padrão que faz parte de uma aparelhagem específica para esta avaliação. No resultado do teste, a letra “L” colocada antes de um valor numérico significa que a cor do produto foi definida como sendo menor que a cor do padrão indicado e maior que a do padrão imediatamente inferior.

➤ Densidade

A densidade foi medida no densímetro Anton Paar, modelo DMA 4500 M. A amostra é injetada no capilar, na temperatura que se quer determinar a densidade. Neste trabalho a densidade foi determinada a 20 °C.

➤ Determinação da Viscosidade

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

Os ensaios de viscosidade foram realizados no reômetro HAAKE MARS, que funciona através de um sistema de cilindros coaxiais, sendo um fixo e outro móvel. Inicialmente faz-se uma calibração do reômetro no ponto zero, através do software de mesmo nome. Em seguida coloca-se em torno de 11 mL de amostra no recipiente (cilindro fixo) e com o software define-se os parâmetros de temperatura, tempo, taxa e modo de operação. Com estes dados iniciam-se as medidas e a resposta são curvas de fluxos (tensão vs. taxa de cisalhamento), obtendo-se a viscosidade, que é o coeficiente angular da equação.

➤ Ponto de névoa

O ensaio foi realizado em aparelho da Mettler Toledo, modelo: DL 50. A aparelhagem foi composta por: banho de resfriamento, recipiente de ensaio, fototrodo e termopar. O procedimento é feito submetendo-se 60 mL da amostra a resfriamento, anotando-se o valor da transmitância de luz através do fototrodo (modelo DP-550) e da temperatura no termopar até o aparecimento de uma área turva, onde a incidência de luz cai rapidamente, indicando que é aquela a temperatura de turbidez da amostra.

➤ Ponto de Fulgor

Este método de ensaio é aplicado na determinação do ponto de fulgor de derivados de petróleo, na faixa de temperatura de 40 a 360°C. O processo é aplicável aos combustíveis destilados (diesel, querosene, óleo de aquecimento, combustíveis de turbina e biodiesel), os novos óleos lubrificantes, e outros líquidos de petróleo homogêneos. É aplicável para a detecção de contaminação de voláteis inflamáveis de outros combustíveis. A verificação dessa propriedade foi realizada de acordo com as normas NBR 7974, da ABNT, e ASTM D 56/01 e ASTM D 93.

Para o óleo diesel e misturas, o ensaio foi feito em um aparelho de vaso fechado tipo Pensky-Martens, da Petroteste, modelo: PM-4, semi-automático composto por cuba de ensaio, tampa obturador, agitador, fonte de aquecimento, dispositivo de ignição (chama piloto).

O ensaio foi realizado colocando-se a amostra no copo até a marca indicada e consistiu no aquecimento da amostra seguido de aplicação de uma chama piloto, até que os vapores gerados se inflamassem. Estes vapores foram detectados por um lampejo, que se apaga rapidamente. A temperatura de ponto de fulgor é registrada no termômetro no instante em que ocorre o lampejo e a chama se apaga.

➤ Curva de destilação atmosférica

Neste ensaio colocou-se 100 mL da amostra do combustível em um sistema para destilação e anotou-se a temperatura de início da destilação e depois a cada 10 mL da amostra destilada.

Após isso, foi feita a curva da temperatura em função dos volumes coletados, registrando-se progressivamente o volume de destilado e a temperatura correspondente.

A curva obtida com a metodologia da ASTM D-86 pode ser facilmente obtida em laboratório, fornece basicamente porcentagens vaporizadas de volume e é utilizada basicamente para controle de qualidade das frações de petróleo.

➤ Índice de Cetano

O índice de cetano é calculado a partir da densidade e da temperatura de destilação de 10%, 50% e 90% do produto de um volume de amostra de 100 mL, usando a fórmula desenvolvida pela ASTM (*American Society for Testing Materials*), que consta no método D4737, representado pelo modelo mostrado na equação (13):

$$CI_{4737} = 45,2 + 0,0892 * T_{10N} + [0,131 + 0,901 * B] * T_{50N} + [0,0523 - 0,420 * B] * T_{90N} + 0,00049 * [T_{10N}^2 - T_{90N}^2] + 107 * B + 60 * B^2 \quad (13)$$

Onde:

$$B = [e^{(-3,5)(D-0,85)}] - 1$$

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

T₁₀ = temperatura de destilação 10% (°C)

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

T₅₀ = temperatura de destilação 50% (°C)

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

T₉₀ = temperatura de destilação 90% (°C)

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

➤ Corrosão

O teste foi realizado em um equipamento da Koehler, modelo: K25319, através de imersão de lâmina de cobre, própria para o teste e devidamente preparada, em uma amostra de cada produto testado e mantida a 50°C, por período de 3 horas. Decorrido esse período a lâmina foi retirada, lavada e sua coloração, então, comparada com lâminas padrão, de acordo com a ASTM D 130.

4.7. Ensaio de consumo específico de combustível

Estes ensaios foram realizados em motor de ciclo diesel num dinamômetro de bancada, seguindo a norma ABNT – NBR ISO 1585. Essa Norma especifica um método de ensaio de motores automotivos. Ela se aplica a avaliar o desempenho, observando, em particular, a apresentação das curvas de potência e de consumo específico de combustível no motor.

O aparato experimental é composto de: um motor diesel; dinamômetro elétrico (gerador síncrono, com capacidade de 6 kW); sistema de dissipação de energia (banco de resistência, com capacidade de 7 kW); unidade de controle composta por unidade Multi-K, seletor de variáveis e célula de carga; um tacômetro estroboscópico; sistema de alimentação de combustível; cronômetro; e analisador de emissão (Figura 25).

As especificações do motor diesel aplicada nestes ensaios estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4. Especificações do motor diesel empregado no desenvolvimento da pesquisa.

Marca	Branco Diesel 5.0 H
Tipo	Motor diesel, monocilíndrico, eixo horizontal, quatro tempos
Diâmetro x Curso	70 x 55 mm
Cilindrada	211 cm ³
Rotação	3000/3600 rpm
Potência máxima	4,2/4,7 CV
Potência contínua	3,8/4,2 CV
Torque máximo	2,5 Nm a 2500 rpm
Sistema de refrigeração	Forçada a ar

Sistema de lubrificação	Forçada por bomba de óleo
Capacidade de óleo	0,75 litros
Dimensões (CxLxA)	332 x 392 x 416 mm
Consumo	0,4 litros/horas (3500 rpm)

Fonte: Manual de Instruções do Motor Branco Diesel.

O ensaio de consumo específico foi realizado mantendo-se a rotação constante em 3500 rpm e variando-se a potência do dinamômetro elétrico com incrementos de 333 watts, por meio de excitação elétrica, iniciando em 333 watts até o máximo de 2000 watts, totalizando seis pontos de potência. Neste ensaio mede-se o tempo necessário para o motor consumir uma quantidade fixa de combustível.

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

1- em cada bureta colocou-se um tipo de combustível diferente, onde a bureta “a” (Figura 25) sempre continha diesel comum, as demais buretas “b”, “c”, “d” e “e” com combustíveis aditivados, sendo a bureta “e” a com maior concentração de aditivos;

1.1- com os combustíveis nas buretas, liga-se o motor com diesel comum, em carga zero, por um período de 20 minutos, para o motor atingir a estabilidade;

2- com a carga do motor em 333 W, ou seja, o motor em baixa carga, inicia-se as medidas de consumo:

2.1- ajusta-se a rotação do motor em 3500 rpm, usando um tacômetro estroboscópico e o sistema de aceleração do motor e mede-se o tempo para o motor consumir 15 mL do combustível;

2.2- fecha-se a válvula da bureta “a” e abre-se a válvula da bureta “b” e com a rotação em 3500 rpm mede-se o tempo para consumir 15 mL do combustível da bureta 2;

2.3- repeta-se o procedimento para as buretas “c”, “d” e “e” nas mesmas condições de potência e rotação, para cada combustível individual, sempre fechando-se a válvula anterior e abrindo-se a próxima, mantendo-se as demais fechadas e medindo-se o tempo para consumir a mesma quantidade de combustível.

3- abre-se a válvula “a” e fecham-se as demais e varia-se a potência do dinamômetro elétrico para 666 watts. Nesta potência, ajusta-se a rotação e mede-se o tempo para o motor consumir 15 mL de combustível, de acordo com o sub-itens 2.1, 2.2 e 2.3;

4- para as demais potências, até a máxima de 2000 watts, a metodologia utilizada foi igual aos itens 2 e 3.

O consumo específico de combustível é calculado pelas equações 14 e 15:

$$C_e = \frac{Q_o}{P} \quad (14)$$

Onde:

C_e = Consumo específico de combustível (g/kWh)

Q_o = Consumo horário observado (g/h).

P = Potência (kW)

O consumo horário de combustível é calculado por:

$$Q_o = \frac{60 * m}{t} = \frac{60 * v * \rho}{t} \quad (15)$$

onde:

m = massa de combustível (g).

t = tempo (min.)

v = volume (mL)

ρ = densidade (g/mL)

4.8. Ensaios de determinação das emissões dos combustíveis

Os ensaios das emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos não queimados (CxHy), óxidos de nitrogênio (NOx) e material particulado (PM) devem ser medidos conforme as normas NBR-14489.

As emissões gasosas dos combustíveis avaliados foram medidas em todas as potências do motor, conforme descrito no item 4.7.

O equipamento utilizado para fazer as análises dos gases de combustão foi o GreenLine 8000. Este equipamento possibilita a avaliação dos teores de O₂, CO, CO₂, H₂S, SO₂, NO, NO₂, NOx e CxHy.

O equipamento consiste de duas partes funcionais: unidade de análise de gases (MCU) e a unidade de controle remoto (RCU).

A comunicação entre os dois é sem fio, via bluetooth ou por meio de cabo.

A MCU é composta por uma bomba peristáltica para sucção da amostra, controlador de temperatura, filtros de partículas, dreno para condensado, células eletroquímicas (CE) e células de infravermelho (IR).

Os valores dos gases podem ser obtidos por meio de uma impressora existente na RCU e também podem ser armazenados na memória da RCU, podendo ser recuperados e analisados no software DBGAS 2000 em ambiente Windows.

Para o ensaio do motor foi confeccionada uma peça no escapamento do motor onde a sonda foi conectada para sucção dos gases. Os dados de emissão foram impressos através da RCU. A Figura 25 mostra o aparato experimental para realização dos ensaios de consumo específico e emissões.

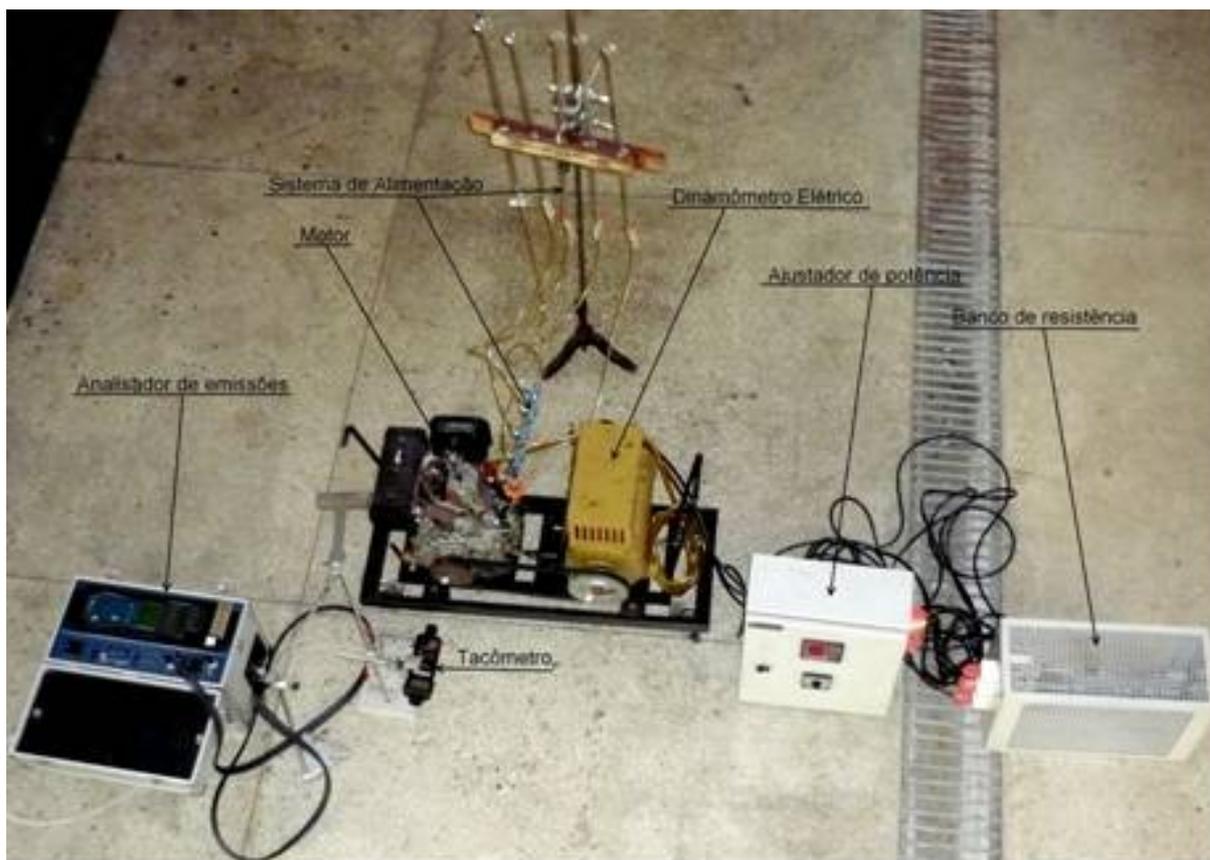


Figura 25 – Foto ilustrativa do aparato experimental (analisador de emissões, motor, sistema de alimentação, tacômetro, dinamômetro elétrico, ajustador de potência e banco de resistência).

O teor de fuligem foi obtido segundo as Normas da ABNT MB 1615: “Gás de escapamento emitido por motor Diesel – medição do teor de material particulado com amostrador por elemento filtrante” (grau de enegrecimento Bosch).

Os dados de fuligem foram obtidos com uma bomba manual específica (Smoke Tester 7828) e papel de filtro para amostragem de material particulado. Colocou-se o papel de filtro na bomba e para cada potência definida colocava-se a bomba na saída do escapamento e

faziam-se dez sucções, com isso retirava-se o papel e comparava-se com as cores padrões (ASTM 2156-63 T) de uma tabela que vai de 0 a 9.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. Resultados e discussão

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos realizados neste trabalho. Na primeira parte apresenta-se um estudo da escolha dos tensoativos não iônicos e dos cotensoativos que foram usados para obtenção dos diagramas de fases. Depois, mostra-se o estudo do ponto de turbidez com concentrações variadas de tensoativos e misturas destes. Em seguida, mostra-se o estudo da caracterização dos combustíveis e, por último, são apresentados os resultados dos ensaios de consumo específico e emissões dos combustíveis no motor diesel.

5.1. Estudo dos tensoativos

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

Os tensoativos não iônicos selecionados para obtenção dos sistemas microemulsionados foram: NFE 4 (BHL=8,9), NFE 5 (BHL=10), NFE 6 (BHL=10,9) e NFE 7 (BHL=11,7) por que apresentaram melhores regiões de microemulsão água em óleo, após ensaios com outros tensoativos. Os valores de BHL destes tensoativos foram fornecidos pelo fabricante. Com os tensoativos escolhidos, foram feitos diagramas ternários para determinar as possíveis regiões de microemulsão.

O tensoativo não-iônico, nonilfenol 1,8 EO, com menor BHL=5,3, e os tensoativos iônicos o óleo de coco saponificado (OCS) e o sabão base, também foram testados para obtenção de sistemas microemulsões, porém não foi possível formar região de microemulsão com o uso destes tensoativos com óleo diesel, na fase oleosa, por isso, não está representado neste trabalho.

5.2. Estudo dos diagramas de fases

Os diagramas de fases em sistemas microemulsionados podem ser ternários ou pseudoternários. Os ternários normalmente são empregados quando o tensoativo presente no sistema água/óleo é não iônico. Os diagramas pseudoternários são obtidos quando há

necessidade de outro componente no sistema, o cotensoativo, que é representado através de uma razão cotensoativo/tensoativo constante.

5.2.1. Estudo de diagramas de fases variando o grau de etoxilação do tensoativo

Neste estudo foram obtidos diagramas com água, tensoativos não iônicos nonilfenol etoxilado 4 EO (NFE 4), nonilfenol etoxilado 5 EO (NFE 5), nonilfenol etoxilado 6 EO (NFE 6) e nonilfenol etoxilado 7 EO (NFE 7) e, na fase oleosa, diesel mineral.

A Figura 26 apresenta os diagramas de fases obtidos para cada um dos sistemas.

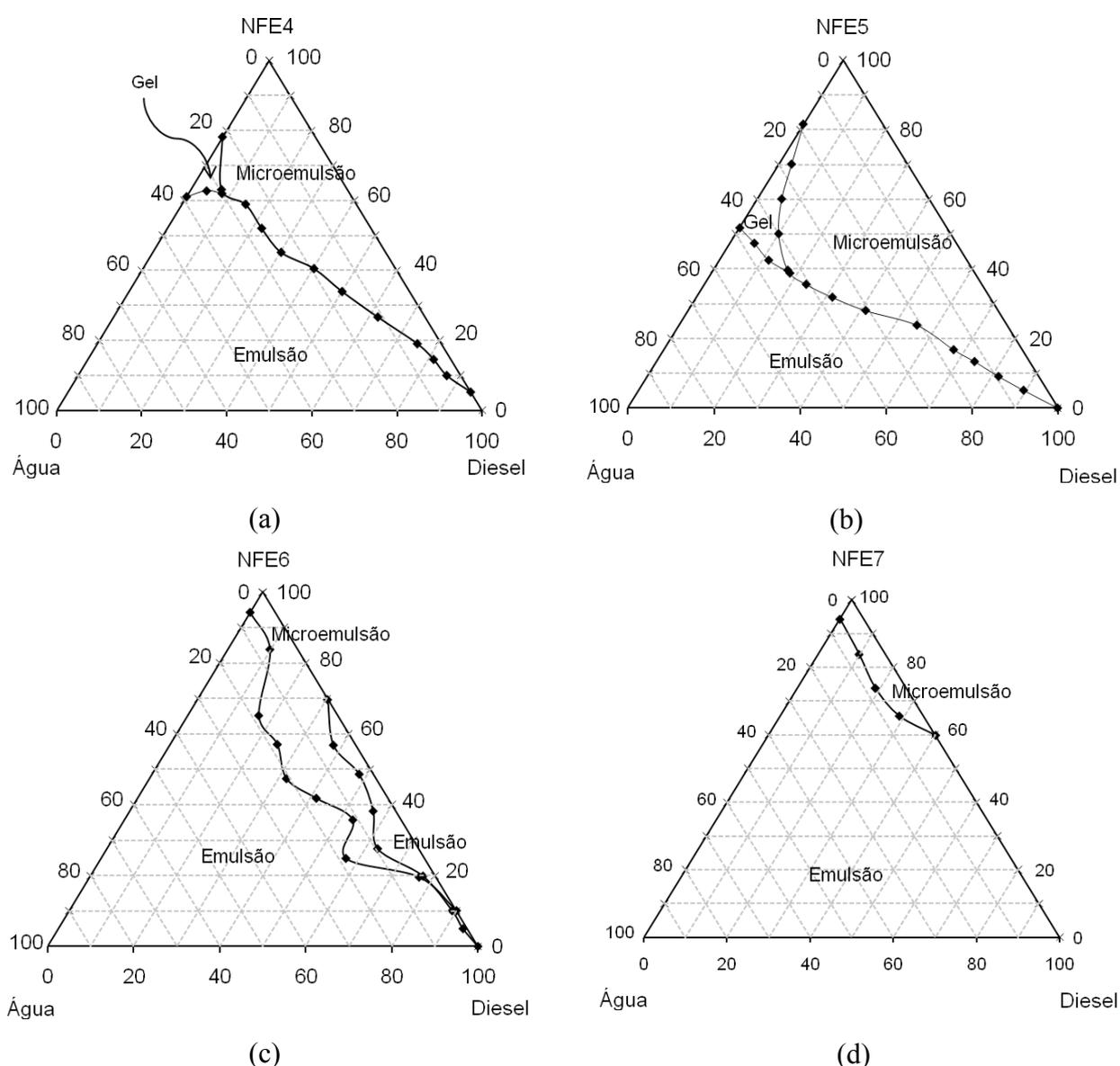
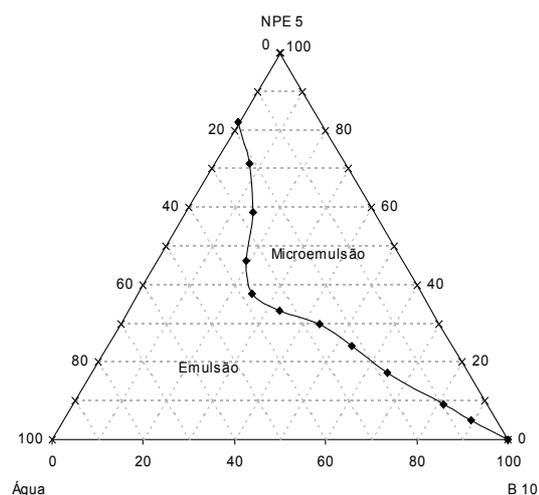
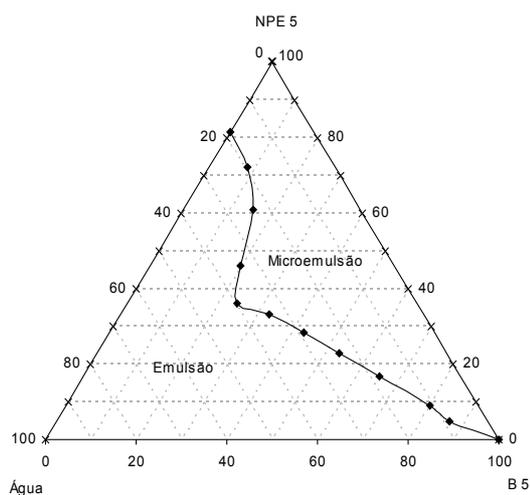


Figura 26. Diagrama de fases ternário para os sistemas: a) água/ NFE 4/diesel, b) água/ NFE 5/diesel, c) água/ NFE 6/diesel e d) água/ NFE 7/diesel.

Analisando a Figura 26 pode-se observar que houve um aumento na região de microemulsão (W IV) quando o número de grupos etoxilados do tensoativo aumenta de 4 para 5. Quando o número de grupos etoxilados foi para 6 houve diminuição da região de microemulsão e com 7 grupos não houve formação de microemulsão. Isso mostra que existe um tensoativo ótimo para se obter uma melhor região de microemulsão. Isso pode ser explicado pelo fato de o tensoativo NFE 4 ser bastante solúvel no diesel, pelo seu menor balanço hidrofílico-lipofílico (BHL=8,9) e pouco solúvel em água, o que gera uma dificuldade na formação dos sistemas microemulsionados. No caso do NFE 5, a quantidade de óxido de eteno aumentou, melhorando a solubilidade da água no tensoativo e, como consequência, a região de microemulsão cresceu. No caso do NFE 6 e do NFE 7, o aumento da quantidade de óxido de eteno foi ainda maior, ocorrendo o efeito do impedimento estérico, dificultando a solubilidade da água na cadeia e, como consequência, aumentando a região de emulsão e diminuindo a de microemulsão.

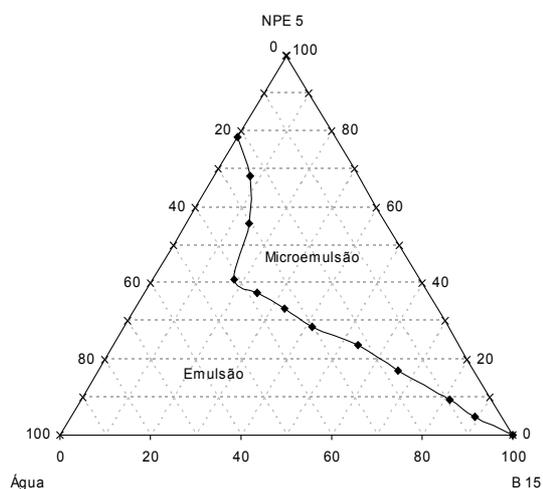
5.2.2. Estudo de diagramas de fases com misturas diesel/biodiesel

Tendo em vista que o nonilfenol etoxilado 5 EO foi o que forneceu o sistema com maior região de microemulsão, neste item foram obtidos diagramas ternários com água, o tensoativo não iônico nonilfenol etoxilado 5 EO (NFE 5) e na fase oleosa as misturas diesel/biodiesel com as seguintes proporções: 95%/5% (B5), 90%/10% (B10), 85%/15% (B15) e 89%/20% (B20). A Figura 27 mostra os diagramas obtidos nesse estudo.

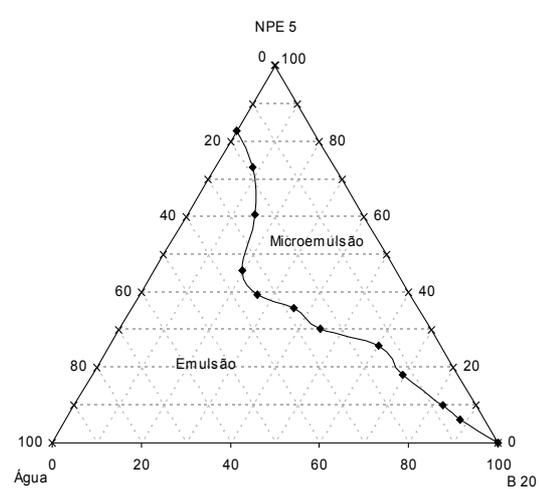


(a)

(b)



(c)



(d)

Figura 27. Diagrama de fases dos sistemas: a) água/NFE 5/B5, b) água/ NFE 5/B10, c) água/ NFE 5/B15 e d) água/ NFE 5/B20.

Analisando a Figura 27 pode-se observar que os sistemas formados apresentaram regiões com comportamentos semelhantes aos da Figura 26. No entanto, observou-se que não houve redução na região de microemulsão quando o percentual de biodiesel foi crescendo na fase oleosa. Era de se esperar pelo fato do éster possuir em sua estrutura o oxigênio, prejudicaria que dificulta a solubilidade da fase oleosa no tensoativo devido aos efeitos do impedimento estérico entre o oxigênio do éster com a parte polar do tensoativo, logo quando ao adiciona-se mais biodiesel no diesel mineral este efeito se tornaria maior. Porém, em todos

os sistemas contendo biodiesel observam-se formulações compatíveis com os objetivos desse estudo.

Este fato nos leva a concluir que nas proporções biodiesel/diesel estudadas, a fase oleosa não interfere na formulação da região de microemulsão. Assim, nos experimentos posteriores serão utilizadas as formulações contendo B5 e B20.

5.2.3. Preparação dos sistemas microemulsionados

As composições dos combustíveis microemulsionados para ensaios no motor estão apresentadas na Tabela 5. Os sistemas foram preparados com misturas diesel/nonilfenol 5 EO/água/biodiesel.

Escolheu-se as formulações B5 e B20 para realização dos ensaios por estarem nos limites de concentrações de biodiesel testados no item 5.3.2., acreditando-se que poderão representar as propriedades das concentrações intermediárias.

Tabela 5. Composição, em percentual mássico, de diesel, nonilfenol etoxilado 5 EO, água, biodiesel dos sistemas estudados neste trabalho.

Misturas\ Componentes	Composição (%)					
	Diesel	Biodiesel Puro	Mistura B5	Mistura B20	Nonilfenol etoxilado 5 EO	Água destilada
Diesel	100	-	-	-	-	-
Biodiesel de soja	-	100	-	-	-	-
Diesel/biodiesel (B5)	-	-	100	-	-	-
Diesel/biodiesel (B20)	-	-	-	100	-	-
Sistema 1	85	-	-	-	15	-
Sistema 2	83	-	-	-	15	2
Sistema 3	81	-	-	-	15	4
Sistema 4	79	-	-	-	15	6
Sistema 5	77	-	-	-	15	8
Sistema 6	75	-	-	-	15	10
Sistema 7	73	-	-	-	15	12
Sistema 8	-	-	85	-	15	-
Sistema 9	-	-	83	-	15	2
Sistema 10	-	-	81	-	15	4
Sistema 11	-	-	79	-	15	6
Sistema 12	-	-	77	-	15	8
Sistema 13	-	-	75	-	15	10
Sistema 14	-	-	73	-	15	12
Sistema 15	-	-	-	85	15	-
Sistema 16	-	-	-	83	15	2
Sistema 17	-	-	-	81	15	4
Sistema 18	-	-	-	79	15	6
Sistema 19	-	-	-	77	15	8
Sistema 20	-	-	-	75	15	10
Sistema 21	-	-	-	73	15	12

5.2.4. Estudo de propriedades dos combustíveis diesel puro, misturas diesel/biodiesel (B5 e B20) e dos sistemas microemulsionados

Os dados da Tabela 6 (página 88) mostraram resultados obtidos para alguns parâmetros dos combustíveis formulados apresentados na Tabela 5, que apresentam correlação direta com a funcionabilidade ou estão relacionados à segurança quanto ao armazenamento e transporte destes combustíveis.

Os parâmetros estudados para cada uma destas formulações foram massa específica, ponto de fulgor, viscosidade, corrosão, ponto de névoa e o índice de cetano.

Analisando a Tabela 6 observa-se que as massas específicas de todos os combustíveis descritos na Tabela 5 se enquadram dentro da faixa especificada pela resolução ANP N° 15, 2006, que abrange uma faixa de 820 kg/m³ a 880 kg/m³, para combustível diesel e misturas diesel/biodiesel para uso em motores de ciclo diesel. Os resultados também se mostraram coerentes, pois quando se acrescenta tensoativo e água na mistura a densidade também sofre aumento.

Com relação ao ponto de fulgor, todos os combustíveis avaliados desde o diesel, até as misturas diesel/biodiesel e os sistemas microemulsionados se encontram dentro das especificações da resolução da ANP N° 15, de 2006, para diesel e misturas diesel/biodiesel-B2 de uso rodoviário, que tem como valor mínimo 38°C. O ponto de fulgor da mistura B5 e dos seus sistemas microemulsionados (8 a 14) foram maiores que o do diesel puro e seus sistemas microemulsionados (1 a 7). Já a mistura B20 e os seus respectivos sistemas (15 a 21) apresentaram pontos de fulgor maiores que o diesel e a mistura B5 e seus respectivos sistemas microemulsionados. Este comportamento já era esperado, pois o biodiesel tem maior ponto de fulgor que o diesel, logo quando são misturados ao diesel ocorre também acréscimo no ponto de fulgor das misturas, tornando-os mais seguro que o diesel fóssil (Candeia et al., 2009, Arifin et al., 2008).

O aumento do ponto de fulgor com o percentual de água comprova que a estrutura da microemulsão a ser formada posiciona o tensoativo na interfase formando três pseudo-fases O', M' e A'. Como é O' que promove o ponto de fulgor e a mesma contém o diesel puro (Barros Neto, 1996), o ponto de fulgor tende a se igualar ao do diesel puro.

Os sistemas contendo diesel/nonilfenol etoxilado 5 EO/água (1 a 7) apresentaram viscosidades crescentes em relação ao diesel e aumentando com o acréscimo de água na microemulsão. A mistura B5 e seus respectivos sistemas apresentaram o mesmo comportamento de viscosidade quando comparados aos sistemas contendo diesel, mas apresentaram valores maiores. A mistura B20 e seus sistemas microemulsionados mostraram também viscosidades crescentes com o aumento da concentração de água, e também foram maiores que os sistemas contendo B5 e diesel na fase oleosa. A viscosidade dos sistemas microemulsionados ficaram maiores que as especificadas pela resolução da ANP N° 15, de 2006, exceto para o sistema 2, com 83% diesel/15% nonilfenol etoxilado 5 EO/ 2% água, que tem uma faixa especificada entre 2 cSt a 5 cSt, 40°C.

O diesel, as misturas diesel/biodiesel (B5 e B20), e as misturas destes combustíveis com o tensoativo nonilfenol etoxilado 5 EO apresentaram viscosidades dentro da faixa especificada. Deve-se observar que as viscosidades dos demais sistemas se enquadrariam

dentro das especificações da ANP N° 49, de 2007, para óleo diesel marítimo (Tipo A) que abrange a faixa de (1,5 cSt a 6 cSt, 40°C) ou óleo diesel marítimo (Tipo B) que tem como valor máximo de viscosidade 11 cSt.

O óleo diesel marítimo (Tipo A) é um combustível destilado médio isento de resíduos. Já o óleo diesel marítimo (Tipo B) é predominantemente composto de destilados médios podendo conter pequenas quantidades de óleos de processo do refino. A presença de água na microemulsão tende a aumentar a viscosidade porque ao passo que o percentual de água aumenta o tensoativo se posiciona na interfase óleo/água estruturando as duas fases óleo e água. Isso provocaria um ganho na viscosidade, pois o cisalhamento molecular aumenta.

A corrosividade do diesel, das misturas diesel/biodiesel (B5 e B20) e dos demais sistemas apresentados na Tabela 6 se mostrou dentro das especificações, que tem como valor de referência 1. Exceto um pequeno aumento na mistura B20, indicando que este tipo de combustível tende a ser mais corrosível que o diesel puro, pelo fato do biodiesel ser um combustível oxigenado.

Os valores do teor de enxofre do diesel puro, foram maiores do que das misturas diesel/biodiesel (B5 e B20) (Tabela 6). Estes valores menores de enxofre para as misturas B5 e B20 em relação ao diesel é devido ao baixo teor de enxofre presente no biodiesel puro, que foi de 11,04 ppm. Os teores de enxofre de todos os sistemas, Tabela 6, foram menores que o diesel, comprovando que o tensoativo utilizado tem menos enxofre que o diesel e contribui com a redução de enxofre na amostra global. Todos os sistemas contendo água (2% a 12%) apresentaram teor de enxofre reduzido na proporção em que foi aumentando a água nos sistemas.

O índice de cetano do diesel, da mistura B5 e da mistura B20 e as misturas destes com 15% nonilfenol etoxilado 5 EO (sistemas 1, 8 e 15) se mostraram dentro das especificações da ANP N° 15, de 2006, que tem como valor mínimo 45. Os valores dos índices de cetano para os demais sistemas não foram calculados, pois não foi possível obter as temperaturas de destilação necessárias para o cálculo do índice de cetano devido à destilação tumultuada destes sistemas, além de ser uma operação perigosa de ser realizada pelo risco de explosões.

Entretanto, deve-se salientar que o índice de cetano dos sistemas, em princípio, não deve ter ficado abaixo dos especificados pela norma, pois o motor não apresentou dificuldade na partida e nem demonstrou sinal de mau funcionamento durante o uso destes combustíveis.

Tabela 6. Propriedades dos combustíveis: diesel puro, mistura diesel/biodiesel (B5 e B20) e os sistemas microemulsionados contidos na Tabela 5.

Parâmetro	Combustíveis								
	ANP	Diesel	sistema 1	sistema 2	sistema 3	sistema 4	sistema 5	sistema 6	sistema 7
Massa específica (20°C - kg/m ³)	820,0 a 880,0	820,0	848,0	849,0	851,0	856,0	861,0	864,0	868,0
Ponto de Fulgor, min (°C)	38,0	43,0	40,7	40,5	41,2	41,8	43,7	44,5	43,4
Viscosidade (40°C-cSt)*	2,0 a 5,0	2,2	4,2	4,4	5,1	5,7	6,4	6,6	7,2
Corrosividade, max (50°C)	≤ 1	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a
Ponto de névoa (°C)	-	15,5	15,3	15,6	15,1	15,2	15,8	15,4	16,0
Teor de enxofre, max (ppm)	≤ 1800	175,6	143,7	143,7	135,1	126,8	120,6	105,8	99,6
Índice de Cetano	≥ 45	52,5	47,9	-	-	-	-	-	-
Parâmetro		B5	sistema 8	sistema 9	sistema 10	sistema 11	sistema 12	sistema 13	sistema 14
Massa específica (20°C - kg/m ³)	820,0 a 880,0	833,0	850,0	854,0	858,0	860,0	864,0	867,0	871,0
Ponto de Fulgor (°C)	38,0	45,6	43,2	43,5	44,5	45,2	45,3	45,4	45,6
Viscosidade (40°C-cSt)*	2,0 a 5,0	2,8	4,4	5,2	5,8	6,3	6,7	7,2	7,7
Corrosão (50°C)	≤ 1	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a
Ponto de névoa (°C)	-	16,8	16,5	16,8	16,4	16,6	16,5	16,5	16,5
Teor de enxofre (ppm)	≤ 1800	163,8	142,7	138,2	118,6	113,5	108,4	100,1	84,2
Índice de Cetano	≥ 45	53,2	48,5	-	-	-	-	-	-
Parâmetro		B20	sistema 15	sistema 16	sistema 17	sistema 18	sistema 19	sistema 20	sistema 21
Massa específica (20°C-kg/m ³)	820,0 a 880,0	849,0	866,0	863,0	871,0	875,0	873,0	875,0	877,0
Ponto de Fulgor (°C)	38,0	48,8	46,0	46,0	46,2	47,2	47,3	47,4	47,7
Viscosidade (40°C-cSt)*	2,0 a 5,0	3,6	4,7	5,7	5,9	6,6	7,0	7,4	8,1
Corrosão (50°C)	≤ 1	1b	1a						
Ponto de névoa (°C)	-	16,5	16,5	16,5	16,2	17,4	17,9	17,3	16,5
Teor de enxofre (ppm)	≤ 1800	136,8	119,2	108,4	104,2	103,4	95,7	95,1	80,0
Índice de Cetano	≥ 45	53,7	48,8	-	-	-	-	-	-

* valores de viscosidade a 40°C pela Resolução ANP N° 49, de 2007, para óleo diesel marítimo A DMA (1,5 a 6,0 cSt) e óleo diesel marítimo B DMB (max. 11,0 cSt).

5.2.5. Estudo da estabilidade térmica dos sistemas microemulsionados

A estabilidade das microemulsões com o aumento ou a diminuição da temperatura é um parâmetro que deve ser estudado, pois elas são bastante sensíveis a mudanças na temperatura, podendo mudar o equilíbrio entre as regiões de Winsor ou mesmo sofrer uma completa desestabilização, passando de microemulsão para emulsão. Baseado nessa informação foi realizado um estudo da estabilidade térmica dos sistemas microemulsionados para analisar qual seria aquela que melhor suportaria uma maior variação deste parâmetro, ou seja, a que apresentasse uma maior faixa de temperatura sem sofrer alterações.

Na Tabela 7 estão representadas as temperaturas de estabilidade (mínima e máxima) para todos os sistemas combustíveis estudados.

Observou-se que em temperaturas abaixo da mínima e acima da máxima os sistemas se apresentavam turvos, apontando que houve separação de fases devido à baixa solubilidade de alguns componentes a baixas temperaturas ou pela desestabilização da microemulsão em altas temperaturas, formando emulsões. A faixa de temperatura entre os dois extremos de temperaturas são regiões de microemulsões estáveis. A separação de fases nas temperaturas mais altas ocorre devido à redução da solubilidade do tensoativo na água, mostrando que quando se vai acrescentando água nos sistemas, a capacidade do tensoativo em solubilizá-la vai reduzindo.

Tabela 7. Temperaturas de turbidez para os sistemas de combustíveis estudados: diesel puro, biodiesel puro, misturas de biodiesel/diesel (B5 e B20) e os sistemas referentes à Tabela 5.

Temperaturas de Turbidez dos Combustíveis		
Temperaturas	T (°C) Mínimo	T (°C) Máximo
Diesel	16,5	-
Biodiesel de Soja	15,7	-
Mist. diesel/biodiesel (B5)	16,8	-
Mist. diesel/biodiesel (B20)	17,2	-
Sistema 1	17	-
Sistema 2	16	73
Sistema 3	17	63
Sistema 4	16,3	53
Sistema 5	16,5	53
Sistema 6	15,7	38
Sistema 7	17	35
Sistema 8	16	-
Sistema 9	17	70
Sistema 10	16	60
Sistema 11	16,2	64
Sistema 12	16,5	46,3
Sistema 13	16,3	36,8
Sistema 14	21,6	27,9
Sistema 15	18,5	-
Sistema 16	18,5	-
Sistema 17	18,0	57
Sistema 18	17,4	45
Sistema 19	17,9	44,6
Sistema 20	17,3	36
Sistema 21	16,5	27,5

Os combustíveis puros, as misturas diesel/biodiesel (B5 e B20), as misturas combustível/tensoativo e o sistema 16, da Tabela 7, não apresentaram instabilidades, ou seja, não houve separação de fases em temperaturas de até 100°C. Este fato mostra que a separação de fases no aquecimento ocorre devido à presença da água e não do tensoativo.

Analisando ainda a Tabela 7, percebe-se que os sistemas 2, 9 e 16, contendo 2% de água, na sua composição, apresentam maior estabilidade que os sistemas 3, 10 e 17, com 4% de água, e assim sucessivamente, sendo os sistemas 7, 14 e 21, com 12% em água, os que apresentaram as menores estabilidades quanto à temperatura.

Os resultados apresentados na Tabela 7 mostram que quanto maior a proporção de água no meio menor a faixa de estabilidade térmica dos sistemas. Este fato ocorre porque os tensoativos não iônicos diminuem sua afinidade pela água conforme vão sendo submetidos a um aumento de temperatura; logo, quanto maiores a temperatura e a proporção de água, mais difícil é a formação de microemulsão nestas condições, conseqüentemente, menor será a temperatura máxima de separação de fases.

5.3. Estudo da potência em função da rotação

No gráfico da Figura 28 apresentam-se os resultados do estudo da potência em função da rotação, variando-se a carga do dinamômetro com o objetivo de analisar em qual rotação o motor desenvolvia a melhor potência.

Cada curva de potência foi obtida fixando-se a carga do dinamômetro através da “célula de carga” (Figura 25) e variando-se a rotação do motor com incrementos de 500 rpm até 5000 rpm. Para cada rotação, na determinada carga, anotava-se a potência do motor. Feita a primeira curva de potência, aumentava-se a “carga” no dinamômetro para obter outra curva de potência em função da rotação, repetindo-se o procedimento até 5000 rpm.

O processo foi repetido até a máxima “carga” que o motor suportava, gerando a curva de potência máxima em função da rotação.

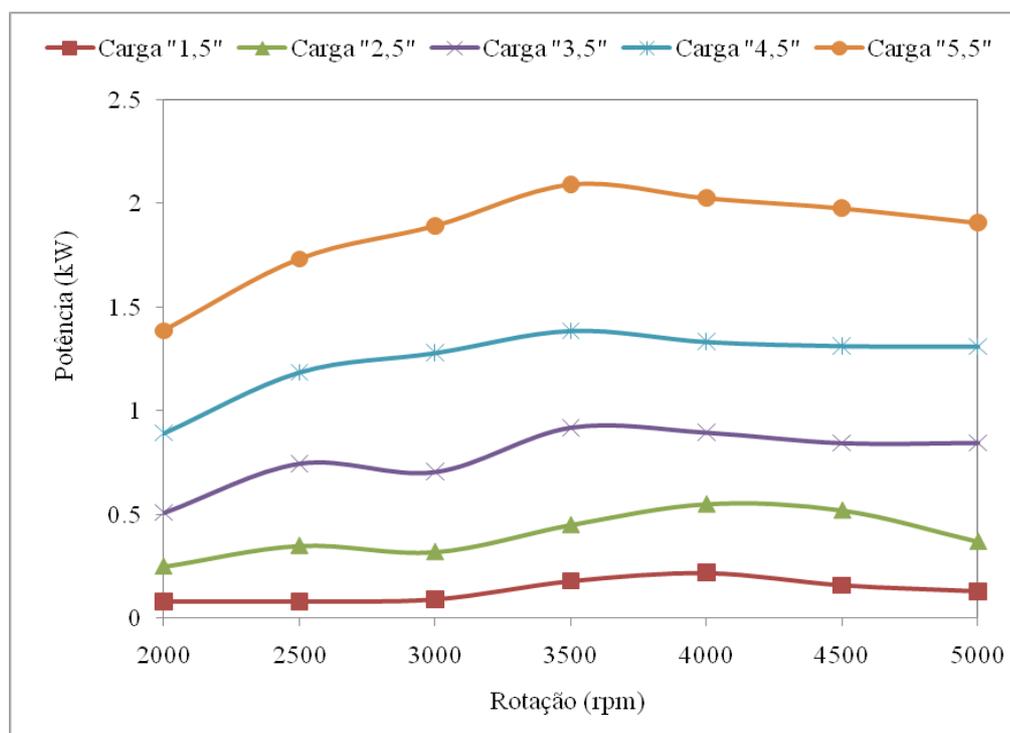


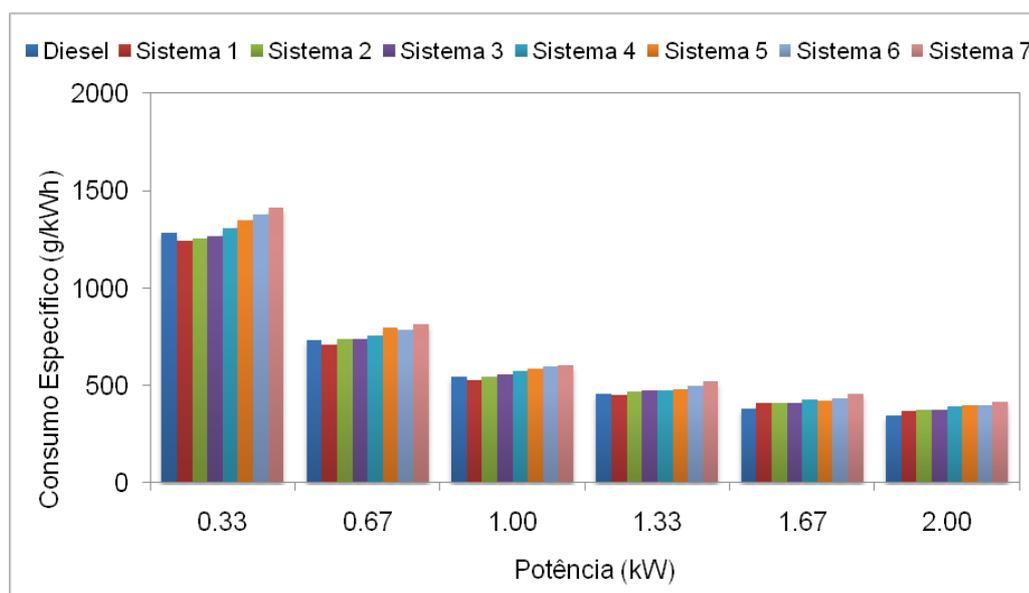
Figura 28. Potência em função da rotação para diversas cargas do motor.

As curvas de potência (kW) versus a rotação (rpm), Figura 28, mostram que os picos máximos de potência ocorrem na rotação de 3500 rpm, o que está de acordo com as especificações do motor (Tabela 4), onde os picos máximos de potência ocorrem nas rotações de 3000/3600 rpm.

Este resultado serviu para definir a rotação para o desenvolvimento do trabalho, com todos os resultados de consumo específico de combustível do motor e as análises de emissões realizadas na rotação fixa de 3500 rpm.

5.4. Consumo específico em função da potência do motor

A Figura 29 mostra as curvas de consumo específico em função da potência para o diesel e os demais sistemas da Tabela 5 contendo diesel/nonilfenol etoxilado 5 EO/água destilada, que abrange os sistemas de 1 a 7.



Figuras 29. Curvas de consumo específico em função da potência para os combustíveis: diesel puro e os sistemas 1 a 7 (Tabela 5).

Analisando a Figura 29 observa-se que quanto maior a potência dissipada pelo motor maior a eficiência de queima do combustível, além disto, pode-se observar que a presença da água no sistema diminui esta eficiência. Isto ocorre pelo fato da água não ser um combustível, logo sua massa não participa do processo de combustão. Desconsiderando a massa de água na curva de consumo específico versus potência, para a curva de 0,33 kW pode-se observar na

Figura 30 que o consumo/potência diminui até o teor de 4% de água e aumentou até 8% mantendo certa estabilidade. Este fato mostra que a presença da água melhora a queima do diesel.

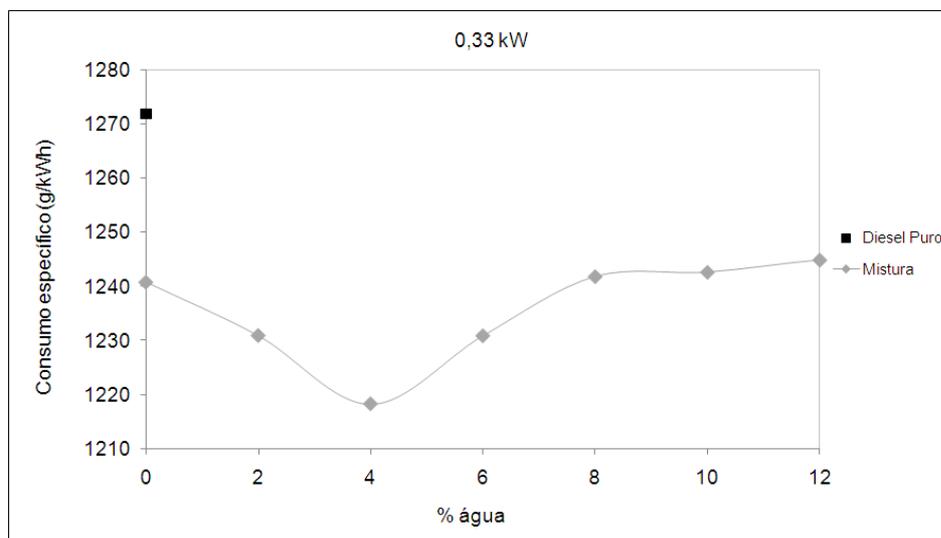


Figura 30. Curva de consumo/potência versus teor de água para os sistemas contendo diesel e diesel/NFE 5/água a 0,33 kW

Segundo Lin e Chen (2006), a explicação para o aumento do consumo como função da potência nos sistemas contendo água, Tabela 5, ocorre devido à presença da água, que não é um combustível, levando a um aumento da taxa de consumo de combustível para a mesma potência de saída. A absorção do calor liberado na combustão parcial pelo calor latente da água pode também causar diminuição da potência do motor e, assim, para que o motor mantenha a mesma potência o consumo dos combustíveis microemulsionados aumenta, gerando maior consumo que o diesel puro.

A maior densidade das microemulsão também colabora para o aumento no consumo de combustível, pois a bomba de combustível injeta combustível em volumes exatos na câmara de combustão, logo como as densidades das microemulsões para o mesmo volume de diesel são maiores, se tem quantidades em consumo específico dos combustíveis microemulsionados (g/kWh) maiores quando comparados ao diesel.

5.5. Emissões com diesel na fase oleosa

As emissões de monóxido de carbono, hidrocarbonetos não queimados, óxidos de nitrogênio e particulados foram estudadas nesta etapa do trabalho. Estas emissões foram

relacionadas com a potência aplicada ao motor, para avaliar de que forma o produto da queima dos sistemas 1 ao 7, contendo tensoativo e água, estudados, afetam as emissões em relação ao diesel puro. Os resultados para as emissões de CO, CxHy, NOx, material particulado e SO₂ são mostrados nas Figuras 31, 32, 33, 34 e 35, respectivamente.

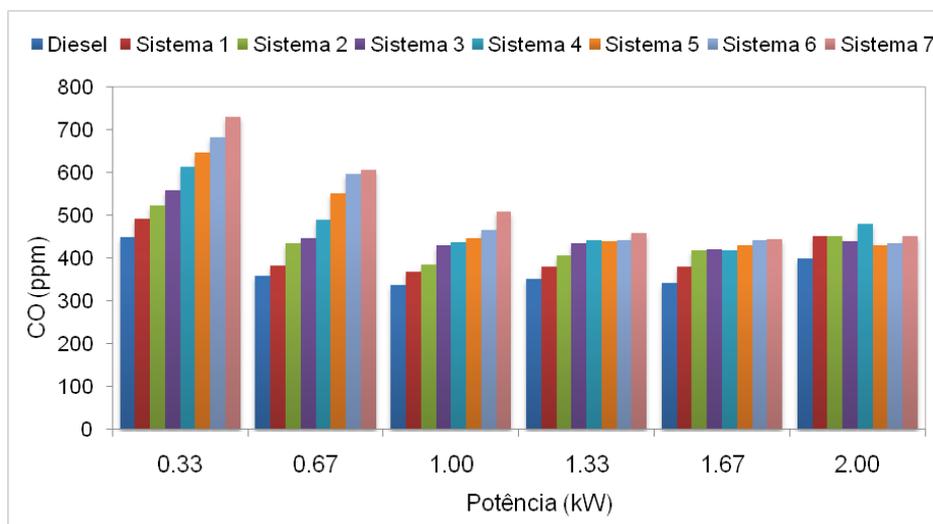


Figura 31. Concentração de monóxido de carbono nas emissões em função da potência para o diesel e os sistemas contendo diesel/NFE 5/água.

As emissões de monóxido de carbono (Figura 31), para o sistema 1 (diesel+tensoativo) e os sistemas microemulsionados (2 a 7) foram maiores que para o diesel puro para todas as faixas de potência avaliadas, mas percebe-se que ocorreu uma diminuição na diferença quando a potência aplicada ao motor aumentou. Isto ocorreu porque quando o motor trabalha em potências baixas, as temperaturas no interior da câmara de combustão são menores, podendo gerar combustão incompleta.

Quando a potência vai aumentando, a diferença entre as concentrações de monóxido de carbono dos combustíveis microemulsionados em relação ao diesel vai diminuindo, isto se deve ao aumento da temperatura na câmara de combustão, logo a diminuição de calor provocada pela água e pelo tensoativo é menor, pois estes atingem altas temperaturas numa velocidade maior, diminuindo os efeitos da combustão incompleta (Lin e Chen, 2006).

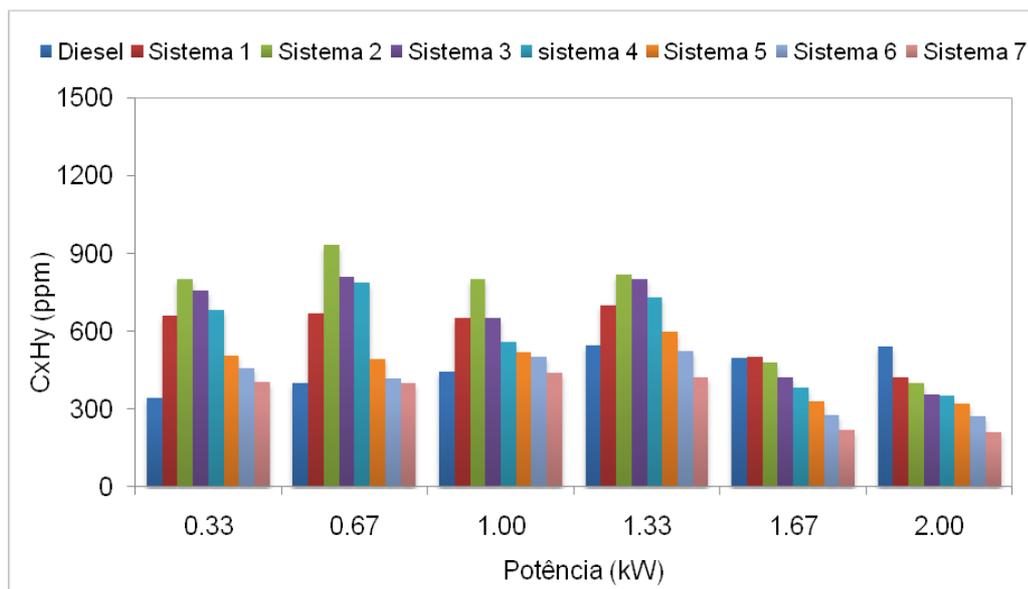


Figura 32. Concentração de hidrocarbonetos **não queimados** nas emissões (CxHy) em função da potência para o diesel e os sistemas contendo diesel/NFE 5/água.

As emissões de hidrocarbonetos não queimados apresentadas na Figura 32, no geral, mostram que houve redução destas emissões com o aumento de água nos sistemas e da carga do motor. A adição da água reduz a concentração deste gás nas emissões, pois quanto maior a concentração de água nos sistemas maior é a redução de hidrocarbonetos não queimados nas emissões, mostrando que a água tem efeito positivo na redução deste gás. Isto está relacionado às condições de operações do motor e da água presente nos combustíveis microemulsionados, que devido ao efeito causado pelas microexplosões provocadas pela água no momento da injeção, assim como sua presença no interior das micro-gotículas do diesel há uma melhora na atomização do diesel melhorando a queima do combustível diminuindo, portanto, a emissão de hidrocarbonetos não queimado.

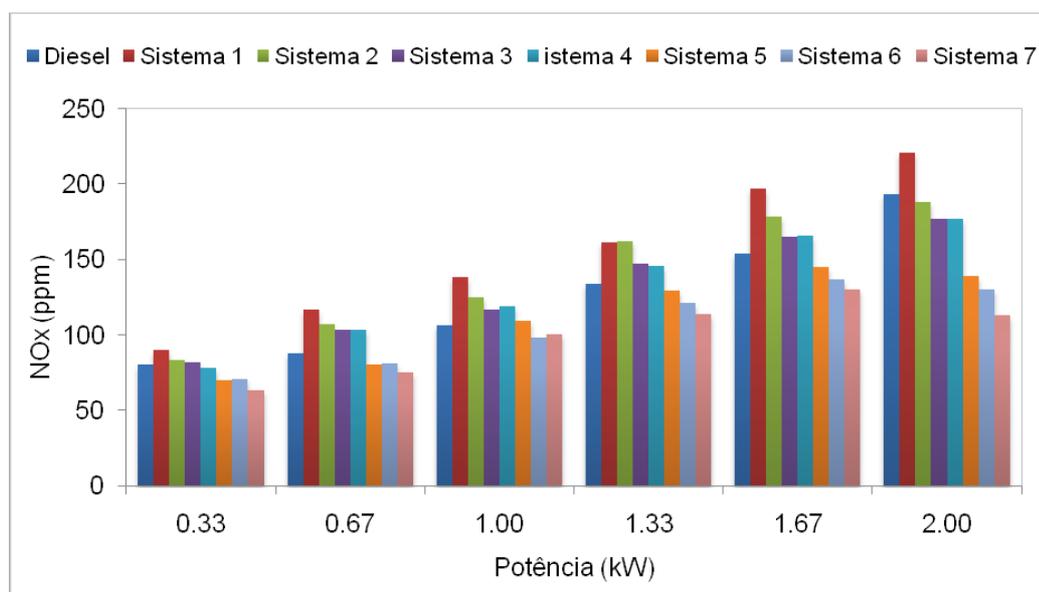


Figura 33. Concentração de óxidos de nitrogênio nas emissões (NOx) em função da potência para o diesel e os sistemas contendo diesel/NFE 5/água.

A formação de monóxido de nitrogênio (NO) ocorreu a partir do nitrogênio gasoso (N_2) e do oxigênio molecular (O_2) da atmosfera, no entanto não é uma reação fácil de ocorrer, pois necessita de uma grande quantidade de energia para acontecer (Carvalho Júnior e Lacava, 2003; Pinheiro e Valle, 1995; Gallego et al., 2000). No caso da queima de combustíveis no motor diesel, a temperatura na câmara de combustão é muito elevada, fornecendo a energia necessária para que ocorra a formação de monóxido de nitrogênio de forma eficiente, para a reação, mas não recomendável para o meio ambiente. O NO formado na combustão pode facilmente combinar-se com o oxigênio na câmara de combustão, formando NO_2 . A soma destes dois gases (NO e NO_2) forma os NOx.

Quando a potência do motor é relativamente alta ocorre pico de pressão no interior da câmara de combustão. A combinação de alta pressão e maior carga do motor leva a elevação da temperatura e, conseqüentemente, acréscimo nas emissões de óxidos de nitrogênio.

A emissão de óxidos de nitrogênio, Figura 33, diminuiu com o aumento do teor de água nas microemulsões, mas aumentou com o acréscimo da potência.

O sistema 1 (diesel + 15% NFE5) apresentou concentração de NOx maior que o diesel puro para todas as faixas de potência. No entanto, os sistemas microemulsionados (2 a 7), Tabela 5, mostraram uma tendência de queda na concentração de NOx com o aumento da concentração de água nas microemulsões, atingindo valores menores que o diesel puro para todas as faixas de potência. Isso ocorreu devido ao fato de que a água contida na microemulsão

causa queda na temperatura da câmara de combustão e, como conseqüência, reduz a formação do NO térmico, diminuindo assim a formação de NOx.

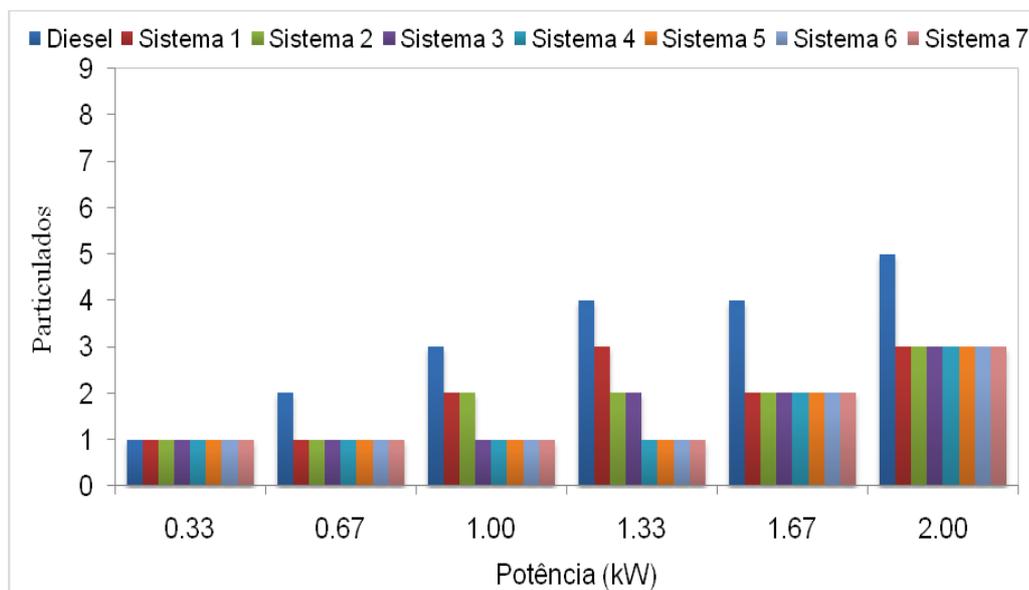


Figura 34. Quantidade de particulados nas emissões em função da potência para o diesel e os sistemas contendo diesel/NFE 5/água.

As emissões de particulados apresentadas na Figura 34 mostram uma relação direta com o acréscimo da potência. Os sistemas microemulsionados apresentaram redução nas emissões de particulados em toda faixa de potência estudada, quando comparadas ao diesel puro. Isso ocorreu porque a água contida nas microemulsões provocou a redução da temperatura dos gases de combustão e, conseqüentemente, a pirólise; diminuindo, portanto a produção dos precursores de particulados, além do fato de melhorar a queima e, por conseqüência, reduzir a formação de resíduos indesejáveis oriundos do processo de combustão.

O fenômeno das microexplosões das gotículas de água concentradas no interior das gotículas de óleo na microemulsão melhora a atomização do diesel no interior da câmara de combustão, resultando no encurtamento do tempo para formação de particulados, e, assim, reduzindo significativamente as emissões deste poluente.

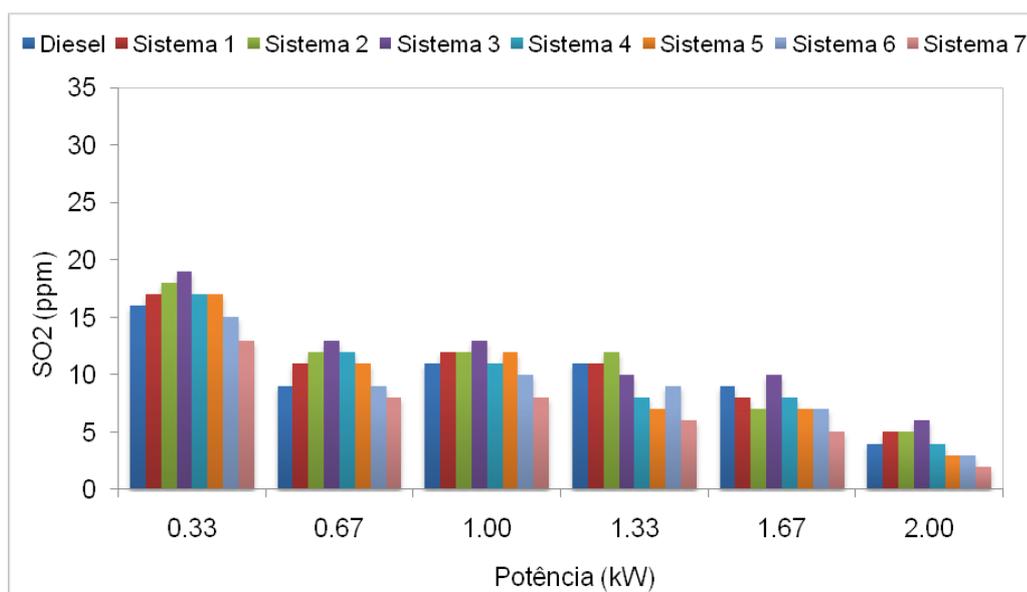


Figura 35. Concentração de dióxidos de enxofre nas emissões (SO₂) em função da potência para o diesel e os sistemas contendo diesel/NFE 5/água.

Os resultados de dióxido de enxofre, Figura 35, apresentaram queda quando a potência do motor e a quantidade de água nos sistemas aumentaram. Isso ocorreu devido a água não conter enxofre, logo a composição global das microemulsões tende a diminuir o teor de enxofre nos sistemas, como mostrados na Tabela 7, e, como consequência, há uma redução na formação de gases de enxofre nas emissões. O enxofre presente nas emissões também pode reagir com a água e com o oxigênio do ar formando ácidos no interior da câmara de combustão, o que também podem colaborar para a diminuição das emissões de dióxido de enxofre.

5.6. Estudo com biocombustíveis

Rudolph Diesel, nos anos de 1897, quando criou o motor de ciclo diesel testou diversos combustíveis, como óleo diesel, óleos pesados, óleos vegetais, álcool e, até mesmo, gases. O uso dos óleos vegetais *in natura* foi descartado pelo fato de possuírem alta viscosidade, reagir com os anéis e juntas de vedação provocando desgastes prematuros e, também, por gerarem uma resina que pode colar os cilindros, impedindo até o funcionamento do motor. Com o propósito de obter um combustível renovável, biodegradável e menos poluente, pesquisadores encontraram uma forma de baixar às altas viscosidades dos óleos vegetais, adequando-os as características do óleo mineral usado nos motores de ignição por

compressão. A obtenção desse novo combustível se deu através de reação química de óleos vegetais, álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) e catalisador, produzindo ésteres (biodiesel) e glicerina, sendo esta reação conhecida como transesterificação (Parente, 2003).

5.6.1. Estudo das propriedades físico-químicas de misturas diesel/biodiesel

Neste estudo foi sintetizado biodiesel de óleo de soja e de girassol com o propósito de obter diagramas ternários com misturas diesel/biodiesel nas proporções: 98%/2% (B2), 94%/6% (B6), 90%/10% (B10) e 80%/20% (B20). Após a obtenção das misturas, realizaram-se caracterizações físico-químicas e também fez-se ensaios de potência e emissões em motor diesel.

Na Tabela 8 estão apresentadas às propriedades das misturas diesel/biodiesel de soja e girassol (B2, B6, B10 e B20).

Analisando os resultados obtidos, pode-se observar que o ponto de fulgor sofre acréscimo quando a proporção de biodiesel na mistura aumenta. Este fato foi também percebido quando da análise do índice de cetano, mostrando que não está relacionado com erro de medida. O que pode ser explicado é que quando se tem a solubilização de pequenas quantidades de biodiesel no diesel às interações soluto-solvente promovem acréscimo da pressão-de-vapor da mistura, provocando abaixamento do ponto de fulgor e também do índice de cetano.

O ponto de fulgor e o índice de cetano devem obedecer às normas para combustíveis da ANP, sendo o ponto de fulgor mínimo 38°C e o índice de cetano não devem ser inferiores a 45. Valores de índice de cetano inferiores a 45 acarretam dificuldade na partida do motor a frio e aumenta as emissões de gases poluentes para a atmosfera.

As densidades das misturas aumentaram em função do acréscimo da proporção de biodiesel, mostrando que o biodiesel tem a tendência de aumentar o poder calorífico do combustível, visto que quanto maior a densidade maior a quantidade de material injetado pela bomba na câmara de combustão. Os valores de densidade das misturas estão de acordo com as normas especificadas para combustíveis em motores diesel, que fica na faixa entre 820 a 880 kg/m³.

Tabela 8. Propriedades físico-químicas das misturas diesel/biodiesel com biodiesel de soja e de girassol.

Misturas	Ponto de Fulgor (°C)	Densidade (kg/m ³)	Viscosidade (cSt)	Índice de Cetano	Corrosão
Biodiesel de Soja					
B2	41,3	825,1	3,2	52,7	1a
B6	42,2	827,8	3,4	55,3	1a
B10	43,3	830,3	3,5	59,6	1b
B20	44,0	834,3	4,0	60,4	1b
B100	82,0	871,6	4,4	61,5	1b
Biodiesel de Girassol					
B2	43,5	823,1	3,3	58	1a
B6	41,5	823,5	3,5	58,2	1a
B10	43,5	824,9	3,9	61,6	1b
B20	44,0	830,6	4,3	61,5	1b
B100	88,2	875,3	4,8	62,0	1b

Analisando ainda a Tabela 8, pode-se observar que as viscosidades das misturas de diesel/biodiesel apresentaram valores de acordo com as especificações para combustíveis usados em motores diesel, segundo com as normas da ANP (2 a 5 cSt). Apesar de estarem de acordo com a norma, à presença do biodiesel no diesel promove o aumento da viscosidade, indicando que este parâmetro deve ser sempre avaliado, principalmente no caso de concentrações de biodiesel iguais ou superiores a 20%.

Com relação à corrosividade, todas as misturas se enquadram dentro da norma ANP, que tem como aceitável o valor 1. Observando-se que com o aumento da concentração de biodiesel há um ligeiro aumento na corrosão, sem interferir nos padrões aceitáveis.

5.6.2. Estudo do consumo específico de combustível para misturas diesel/biodiesel

A Figura 36 mostra o consumo específico de combustível em função da potência do motor para as misturas de biodiesel de soja e girassol. Avaliou-se duas faixas de potência neste estudo: uma intermediária (1,33 kW) e uma máxima (2,00 kW).

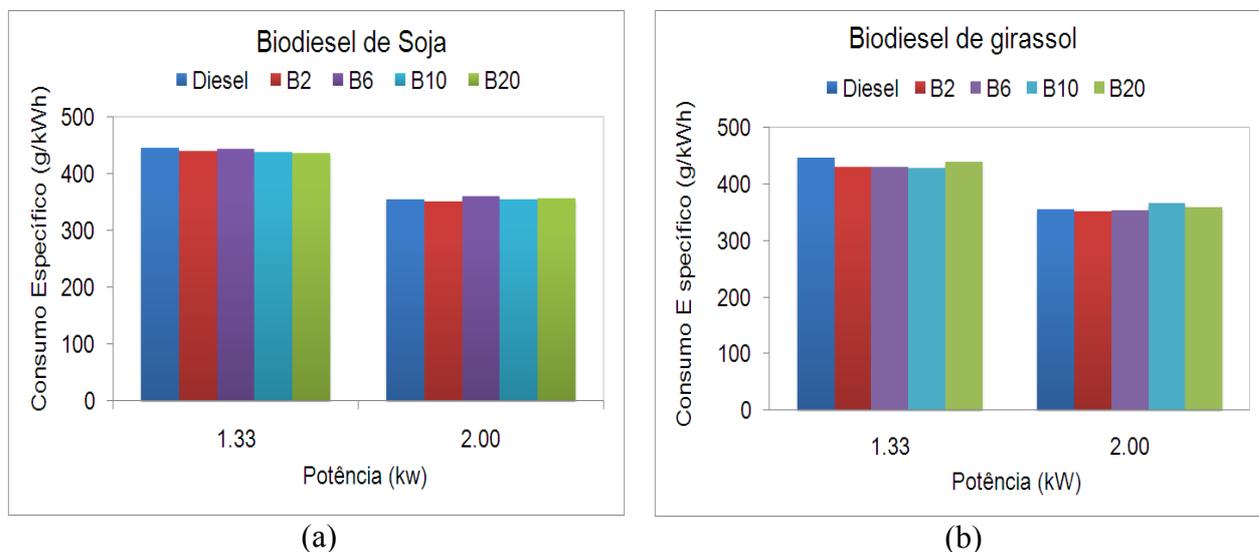


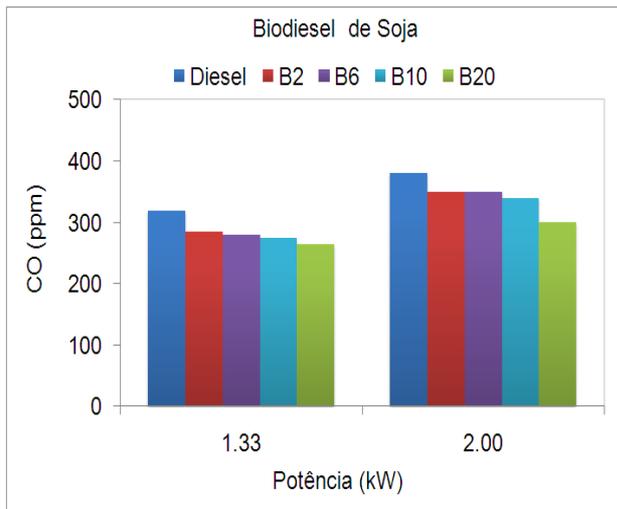
Figura 36. Consumo específico de combustível em função da potência do motor para: a) diesel e misturas diesel/biodiesel de soja e b) diesel e misturas diesel/biodiesel de girassol.

Analisando a Figuras 36 observa-se similaridade nos consumos específicos das misturas diesel/biodiesel em relação ao diesel. Isso se deve ao fato das diferenças entre os poderes caloríficos superiores do biodiesel de soja (39760 kJ/kg) e de girassol (40579 kJ/kg) não serem muito diferentes do valor para o diesel (43350 kJ/kg) (Ramadhas, 2004).

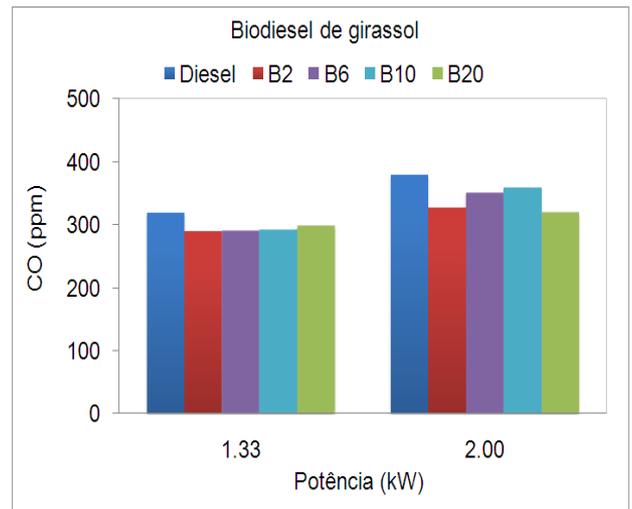
Analisando o consumo específico em relação à potência, observa-se que houve uma queda no consumo específico quando a potência passou de 1,33 para 2,00 kW, o que era de se esperar, pois está sendo produzida maior quantidade de trabalho no motor em potências mais elevadas.

5.6.3. Estudo das emissões para misturas diesel/biodiesel

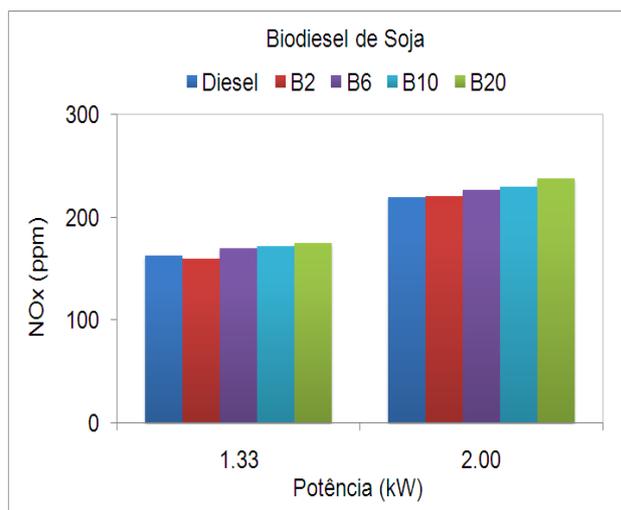
A Figura 37 apresenta os resultados das emissões de monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), hidrocarbonetos não queimados (C_xH_y) e particulados em função da potência do motor para o diesel e misturas diesel/biodiesel de soja e girassol (B2, B6, B10 e B20).



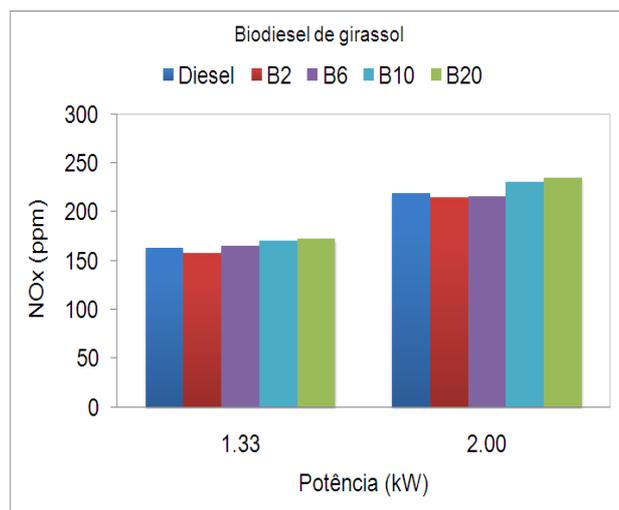
(a)



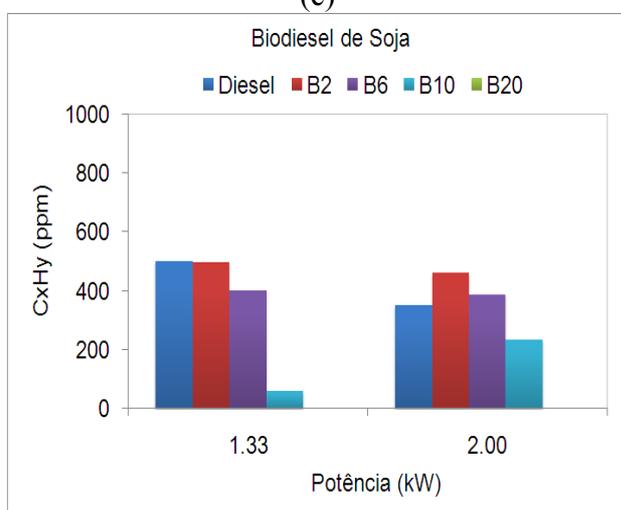
(b)



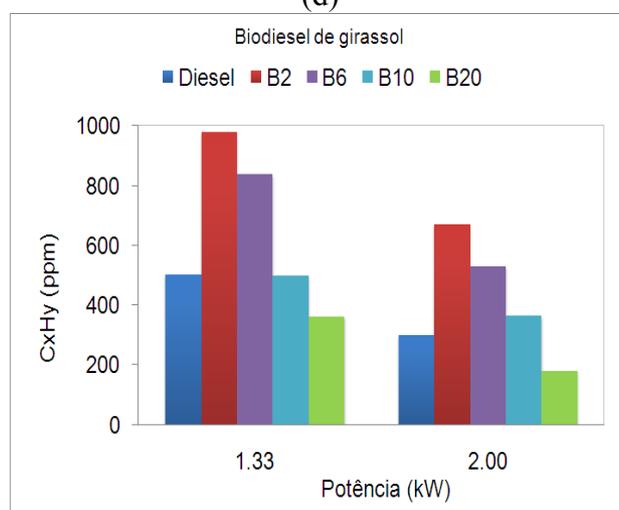
(c)



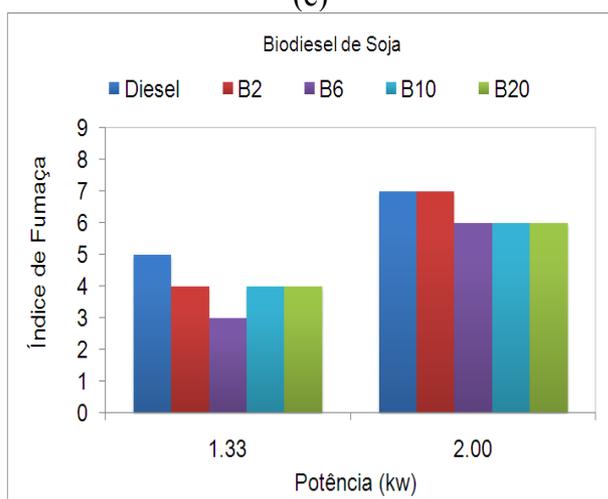
(d)



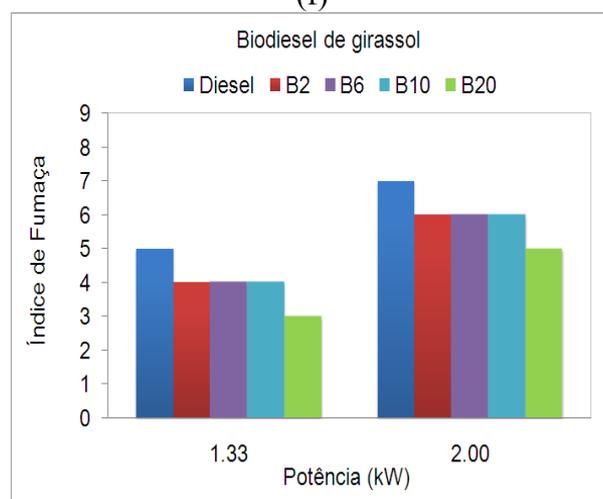
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 37. Dados de emissões em função da potência para o diesel e as misturas diesel/biodiesel de soja e girassol: a) CO (biodiesel de soja), b) CO (biodiesel de girassol), c) NOx (biodiesel de soja), d) NOx (biodiesel de girassol), e) CxHy (biodiesel de soja), f) CxHy

(biodiesel de girassol), g) índice de fumaça (biodiesel de soja) e h) índice de fumaça (biodiesel de girassol).

Analisando a Figura 37 pode-se constatar que as emissões de monóxido de carbono diminuíram com o acréscimo da concentração de biodiesel no diesel, principalmente em condições onde a potência requerida é mais intensa. Isto mostra que o biodiesel, por ser um combustível oxigenado, auxilia na melhoria da queima do combustível (Kalligeros et al., 2003). Quando se compara os resultados do biodiesel de soja com os de girassol, percebe-se que o derivado da soja apresenta melhor resultado, o que pode estar relacionado com sua menor viscosidade.

As emissões de NOx foram sutilmente maiores que as do diesel puro, o que era de se esperar devido a presença de um combustível oxigenado (Kalligeros et al., 2003). Quando se compara o biodiesel de girassol com o de soja, observa-se que os resultados obtidos foram semelhantes.

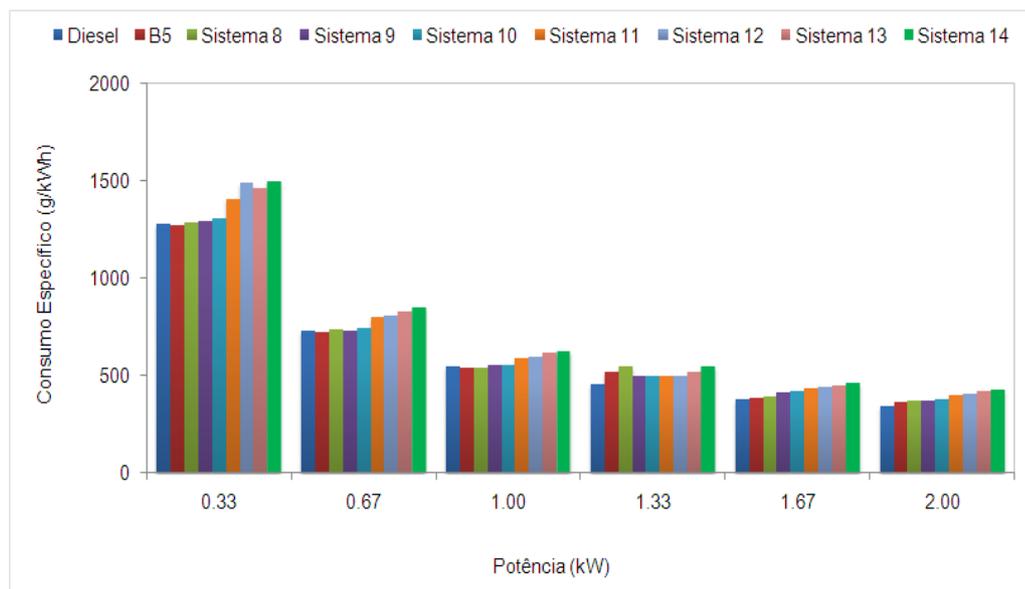
Os combustíveis que produzem temperaturas de queima elevadas na câmara de combustão produzem altos valores de monóxido de nitrogênio (NO), colaborando para o acréscimo dos óxidos de nitrogênio (NOx) (Gallego et al. 2000). A presença do biodiesel no combustível aumenta a temperatura de queima do combustível reduzindo o teor de CO sem elevar significativamente o de NOx nas emissões. Como a densidade do biodiesel é maior que a do diesel, a bomba de combustível injeta mais combustível no motor e, por consequência, mais energia é produzida durante a queima.

As emissões de hidrocarbonetos não queimados das misturas diesel/biodiesel para o biodiesel de soja ficaram bem inferiores quando confrontadas com as do biodiesel de girassol, principalmente para potências menores do motor. Observou-se, também, que o aumento de biodiesel no diesel proporcionou queda nas emissões deste gás.

As medidas de índice de fumaça para as misturas diesel/biodiesel, tanto para o biodiesel de soja quanto para o de girassol, foram menores que a do diesel puro. Isto era esperado, visto que o biodiesel não contém óxidos de enxofre, que é um dos precursores do aumento de particulados.

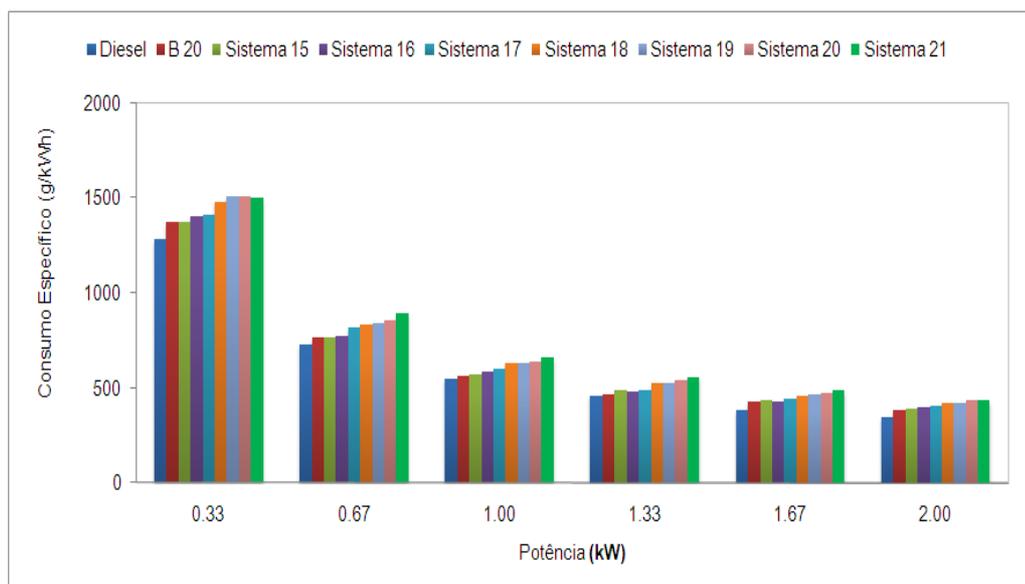
5.6.4. Consumo específico em função da potência do motor para os sistemas com biodiesel

A Figura 38 mostra as curvas de consumo específico em função da potência para o diesel, B5, e misturas B5/nonilfenol etoxilado 5 EO/água destilada, que contempla os sistemas 8 ao 14 (Tabela 5).



Figuras 38. Curvas de consumo específico em função da potência para os combustíveis: diesel puro, mistura diesel/biodiesel B5 e seus sistemas (8 a 14, Tabela 5).

A Figura 39 mostra as curvas de consumo específico em função da potência para o diesel, B20, e misturas B20/nonilfenol etoxilado 5 EO/água destilada, que contempla os sistemas 15 ao 21 (Tabela 5).



Figuras 39. Curvas de consumo específico em função da potência para os combustíveis: diesel puro, mistura diesel/biodiesel B20 e seus sistemas (15 a 21, Tabela 5).

Analisando as Figuras 38 e 39 pode-se observar que os consumos específicos para os sistemas microemulsionados contendo B5 e B20 apresentaram comportamentos semelhantes em todas as potências estudadas, mostrando um pequeno aumento com o teor de água. Isso ocorre por que as densidades dos sistemas vão aumentando com o teor de água, fazendo com que uma maior massa de combustível seja injetada na câmara de combustão.

5.6.5. Análise das emissões para os sistemas com biodiesel

Avaliou-se nesta etapa da pesquisa, para os sistemas contendo biodiesel, as emissões de monóxido de carbono, hidrocarbonetos não queimados, óxidos de nitrogênio e particulados. Estas emissões foram relacionadas com a potência aplicada ao motor. Os resultados obtidos foram comparados com o diesel puro.

As Figuras 40 e 41 mostram os resultados para a emissão de monóxido de carbono (CO) para os sistemas contendo B5 e B20, respectivamente.

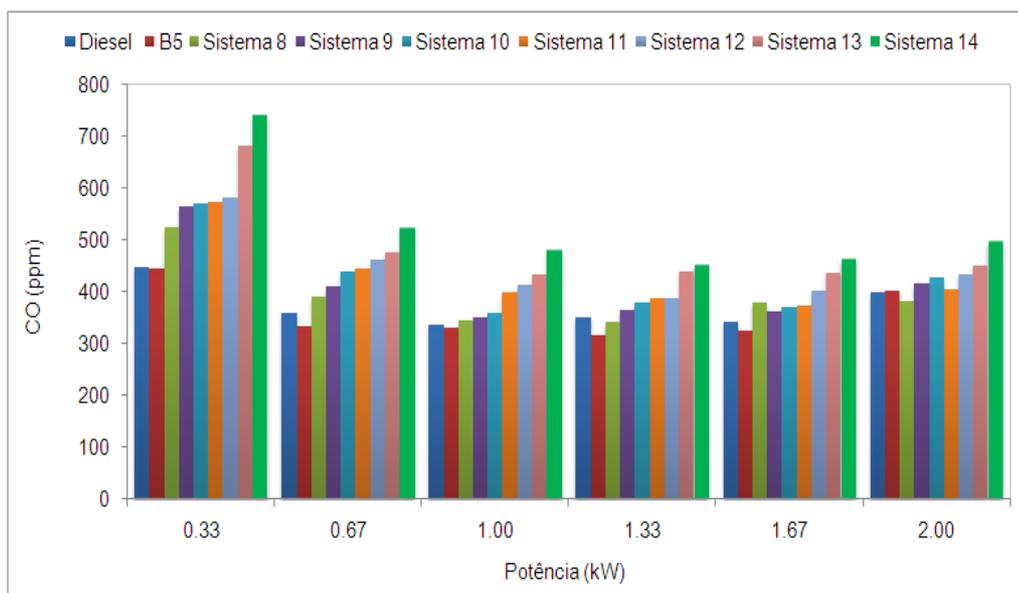


Figura 40. Concentração de monóxidos de carbono em função da potência do motor para o diesel puro, mistura diesel/biodiesel B5, e seus sistemas (8 a 14-Tabela 5).

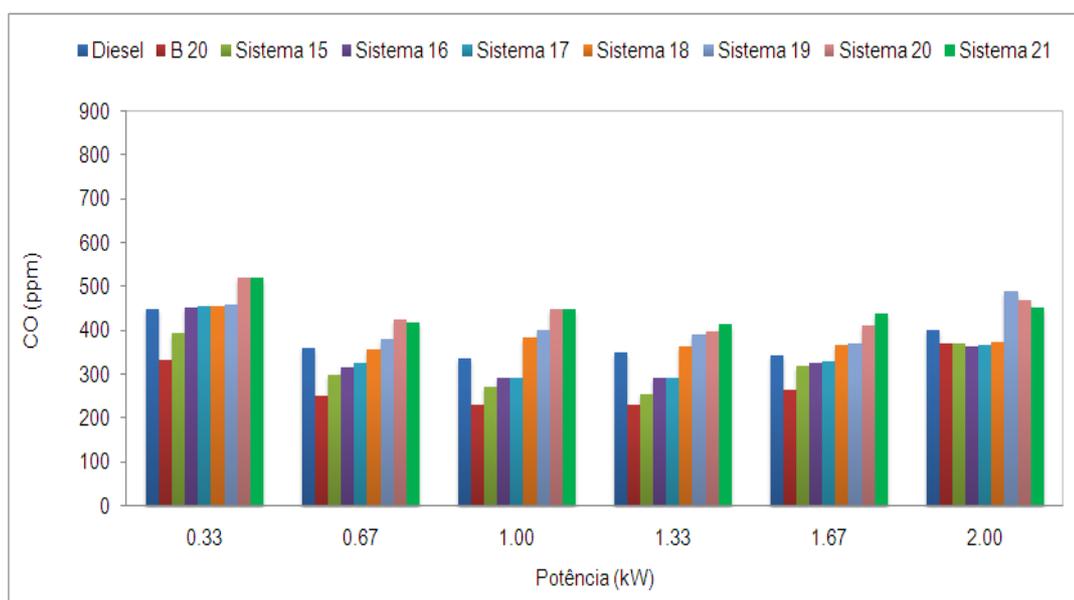


Figura 41. Concentração de monóxido de carbono em função da potência do motor para o diesel puro, mistura diesel/biodiesel B20, e seus sistemas (15 a 21-Tabela 5).

Analisando as Figuras 40 e 41 com misturas diesel/biodiesel B5 e B20, respectivamente, pode-se perceber que a mistura diesel/biodiesel B5 (Figura 40) apresentou uma pequena redução nas emissões de CO para todas as faixas de potência do motor, mas com relação aos sistemas microemulsionados (8 a 14) estes apresentaram emissão de CO superior ao diesel mineral. Isto ocorre devido a quantidade de 5 % de biodiesel no diesel não ter um efeito muito significativo na redução das emissões de monóxido de carbono.

A mistura B20, Figura 41, apresentou emissão de monóxido de carbono bastante inferior ao diesel comercial para todas as faixas de potência do motor. Observa-se que os sistemas contendo o B20 apresentaram emissões de monóxido de carbono inferiores aos sistemas contendo o B5. Este fato está relacionado ao aumento da quantidade de biodiesel no diesel, pois a literatura afirma que concentrações de biodiesel maiores tendem a diminuir as concentrações de monóxido de carbono nas emissões (Khan et al. 1971; Khan et al. 1972; Rakopoulos et al., 2006).

Os resultados para as emissões de NO_x são apresentados nas Figuras 42 (B5 e seus sistemas) e 43 (B20 e seus sistemas).

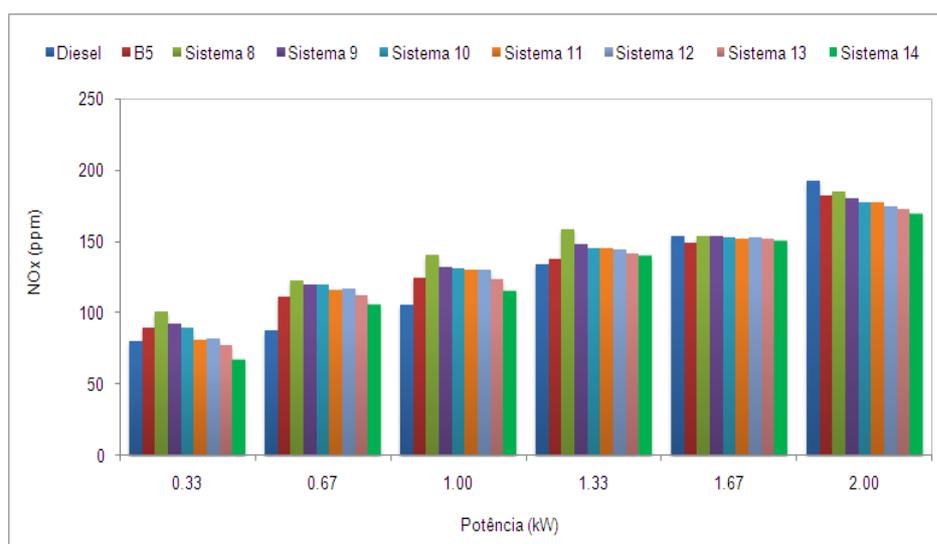


Figura 42. Concentração de óxidos de nitrogênio em função da potência do motor para o diesel puro, mistura diesel/biodiesel B5, e seus sistemas (8 a 14-Tabela 5).

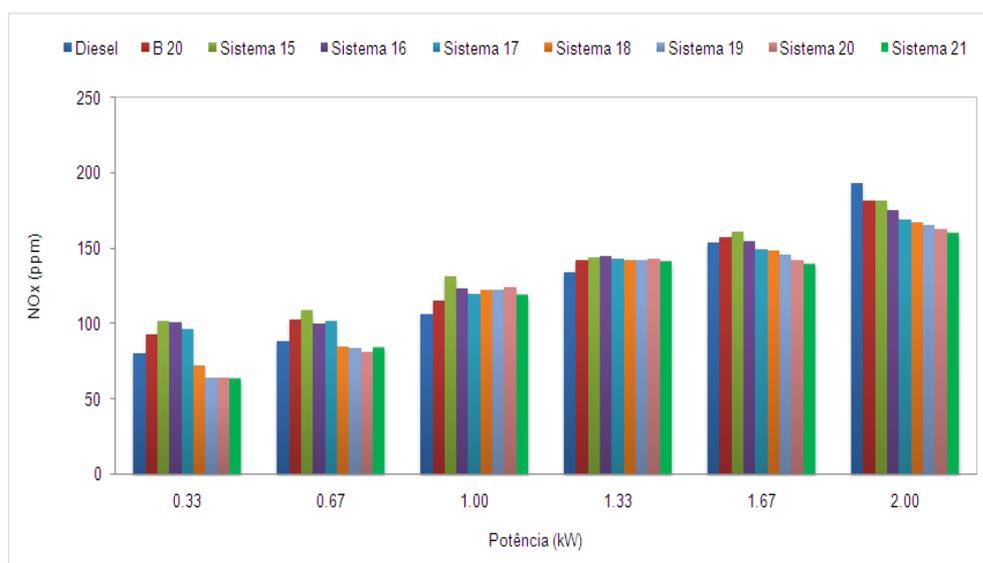


Figura 43. Concentração de óxidos de nitrogênio em função da potência do motor para o diesel puro, mistura diesel/biodiesel B20, e seus sistemas (15 a 21-Tabela 5).

Analisando as Figuras 42 e 43 observa-se, de forma geral, um aumento nas emissões de NOx com o aumento de biodiesel na mistura e uma redução nestas emissões com o teor de água.

O aumento das emissões de NOx com a adição de biodiesel já era de se esperar, pois segundo alguns autores (Khan et al. 1971; Khan et al. 1972; Rakopoulos et al., 2006; Zheng et al. 2008) as emissões de óxidos de nitrogênio são diretamente proporcionais a concentração de biodiesel no diesel. Segundo Abu-Zaid, (2004), Armas et al. (2005) e Nadeem et al. (2006), a adição de água no combustível, na forma de emulsão ou microemulsão, reduz as emissões destes óxidos devido a melhora na atomização e a redução da temperatura no interior da câmara de combustão, o que foi observado nas Figuras 42 e 43.

Os resultados para hidrocarbonetos não queimados não queimados estão apresentados nas Figuras 44 (B5 e seus sistemas) e 45 (B20 e seus sistemas).

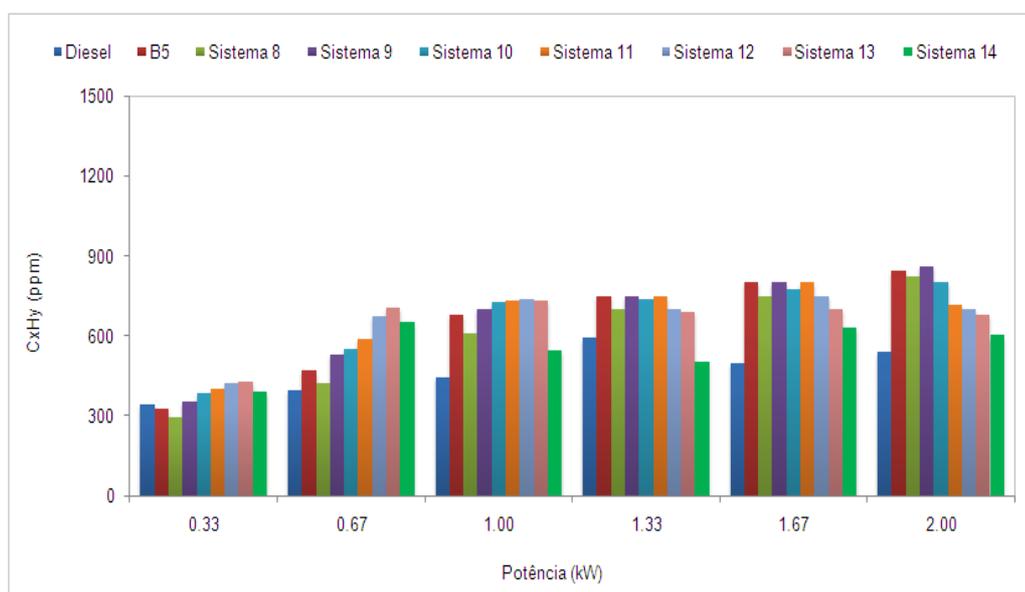


Figura 44. Concentração de hidrocarbonetos **não queimados** em função da potência do motor para o diesel puro, mistura diesel/biodiesel B5, e seus sistemas (8 a 14-Tabela 5).

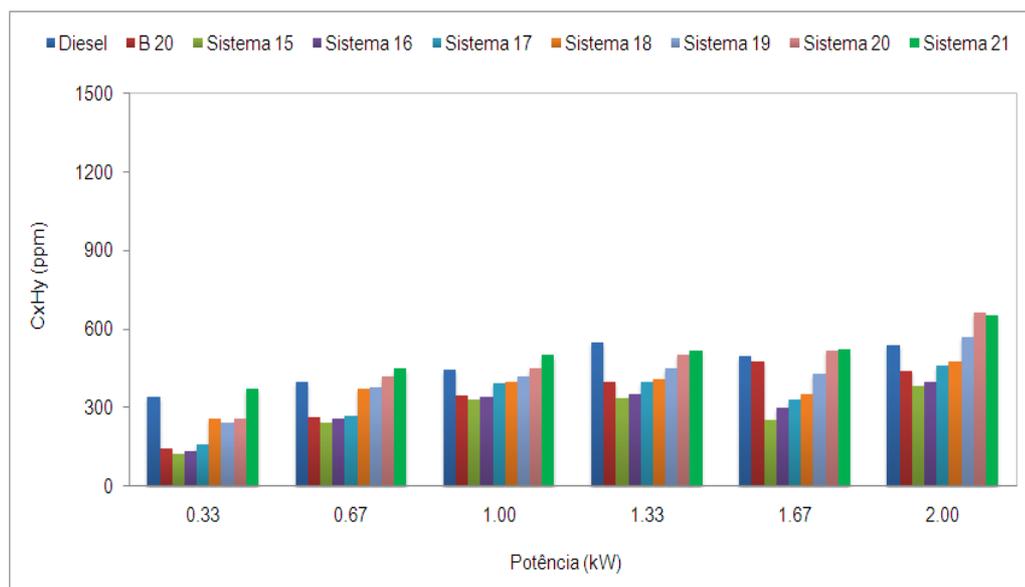


Figura 45. Concentração de hidrocarbonetos **não queimados** em função da potência do motor para o diesel puro, mistura diesel/biodiesel B20, e seus sistemas (15 a 21-Tabela 5).

Analisando as Figuras 44 e 45, para as emissões de hidrocarbonetos não queimados, observa-se que as concentrações de emissões deste gás foram bastante diferentes para a mistura e os sistemas contendo B5 e B20 na fase oleosa.

Na Figura 44 as emissões de CxHy foram todas maiores que a do diesel puro, mas o acréscimo da água nos sistemas, principalmente em potências maiores, mostra uma tendência de queda, o que significa que a adição de água na forma de microemulsões contribui para uma redução nas emissões dos hidrocarbonetos não queimados. As emissões de hidrocarbonetos não queimados da Figura 45, com 20% de biodiesel no diesel, ficaram todas menores que as do diesel puro, exceto para a potência máxima de trabalho do motor. Isso pode ser explicado pelo fato de que o biodiesel atua fortemente na diminuição da formação de hidrocarbonetos não queimados. Outro fator que pode explicar estes fatos pode estar relacionado às condições de operação do motor e da água presente nos combustíveis microemulsionados, que pelas microexplosões provocadas pela água no momento da injeção e devido sua presença no interior das micro-gotículas do diesel, melhoram a atomização do combustível, levando a uma tendência de queda de CxHy (Armas et al. 2005; Sarvi et al. 2009).

Os hidrocarbonetos não queimados são gases e vapores resultantes da queima incompleta e evaporação de combustíveis e de outros produtos orgânicos voláteis. Podem sair agregados aos materiais particulados e na forma de gases (Menezes e Cataluña, 2008) e participam ativamente das reações de formação da “névoa fotoquímica”. Isto explica o motivo

pelo qual o biodiesel, especialmente em concentrações maiores, reduz bastante este poluente em relação ao diesel, devido a menor proporção de orgânicos voláteis presentes no biodiesel.

As Figuras 46 (B5 e seus sistemas) e 47 (B20 e seus sistemas) apresentam os resultados para emissões de índice de fumaça em função da potência do motor.

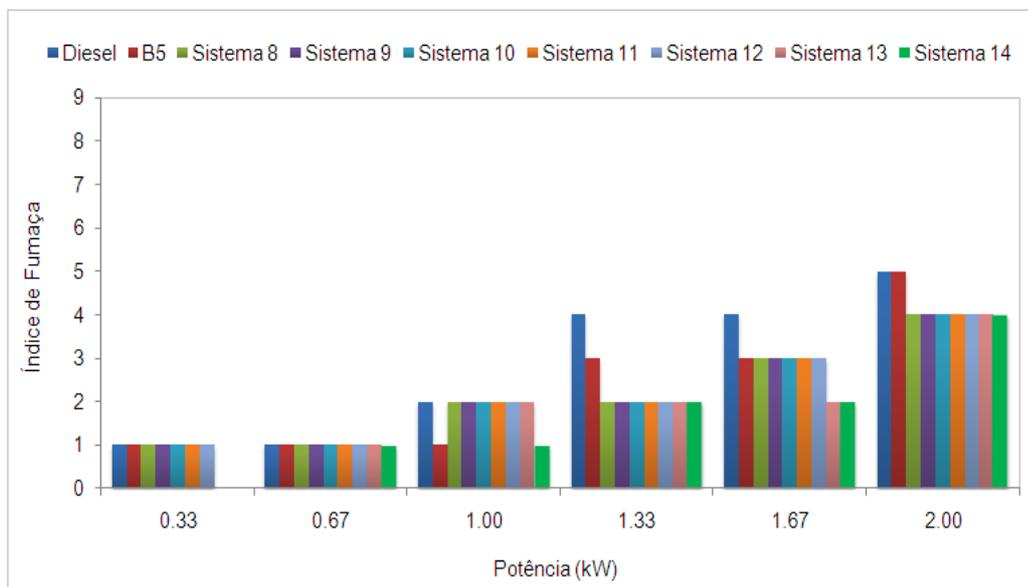


Figura 46. Quantidade de Fumaça em função da potência do motor para o diesel puro, mistura diesel/biodiesel B5, e seus sistemas (8 a 14-Tabela 5).

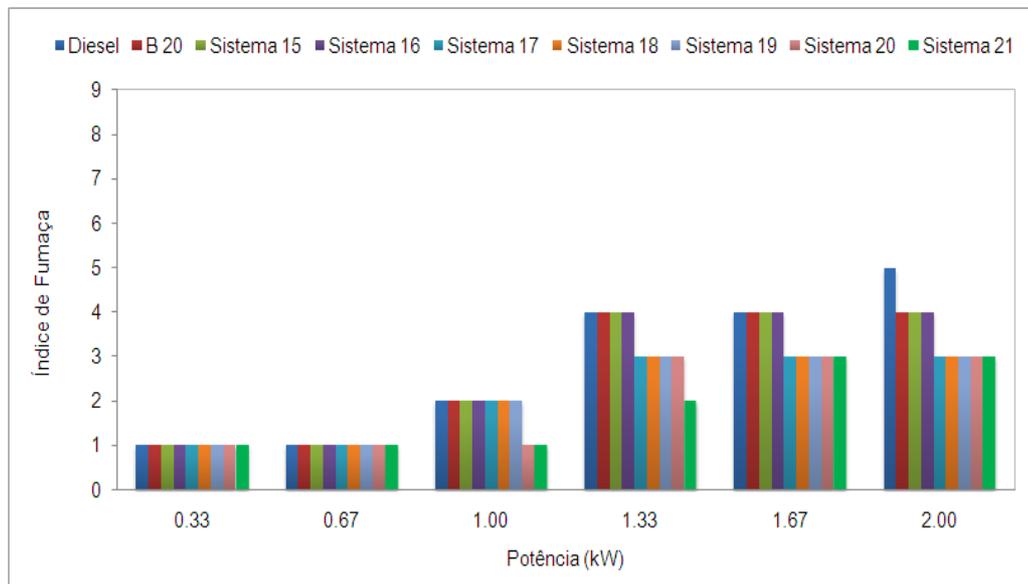


Figura 47. Quantidade de fumaça em função da potência do motor para o diesel puro, mistura diesel/biodiesel B20, e seus sistemas (15 a 21-Tabela 5).

Analisando as Figuras 46 e 47 observa-se que as emissões do índice de fumaça apresentaram reduções em relação ao diesel tanto para as misturas diesel/biodiesel (B5 e B20) como para seus sistemas microemulsionados. Estudos mostram que misturas diesel/biodiesel

auxiliam na redução de particulados (Rakopoulos et al., 2006; Zheng et al. 2008). Isso ocorre devido principalmente à ausência de enxofre no biodiesel, pois o enxofre é um dos principais precursores de formação de particulados. Logo, quanto maior a concentração de biodiesel no diesel, menor será a quantidade de enxofre, e, como consequência, menor será a emissão de particulados e fumaça. Alguns pesquisadores (Abu-Zaid, 2004; Armas et al. 2005; Nadeem et al. 2006) afirmam que a presença de água no combustível, na forma de emulsão ou microemulsão, também auxilia na diminuição das emissões de particulados e fumaça. Isso ocorre devido ao calor de combustão da água ser inferior ao do diesel, fazendo com que a água sofra um processo de evaporação no interior da gotícula de diesel, provocando microexplosões destas gotículas de água e melhorando a atomização das gotículas de óleo. Com isso, a área de contato entre o ar e o combustível aumenta, favorecendo a reação química de queima e, como consequência, existirá uma queima melhor e uma maior redução nas emissões de particulados e fumaça.

As Figuras 48 (B5 e seus sistemas) e 49 (B20 e seus sistemas) apresentam os resultados para as emissões de dióxido de enxofre (SO₂).

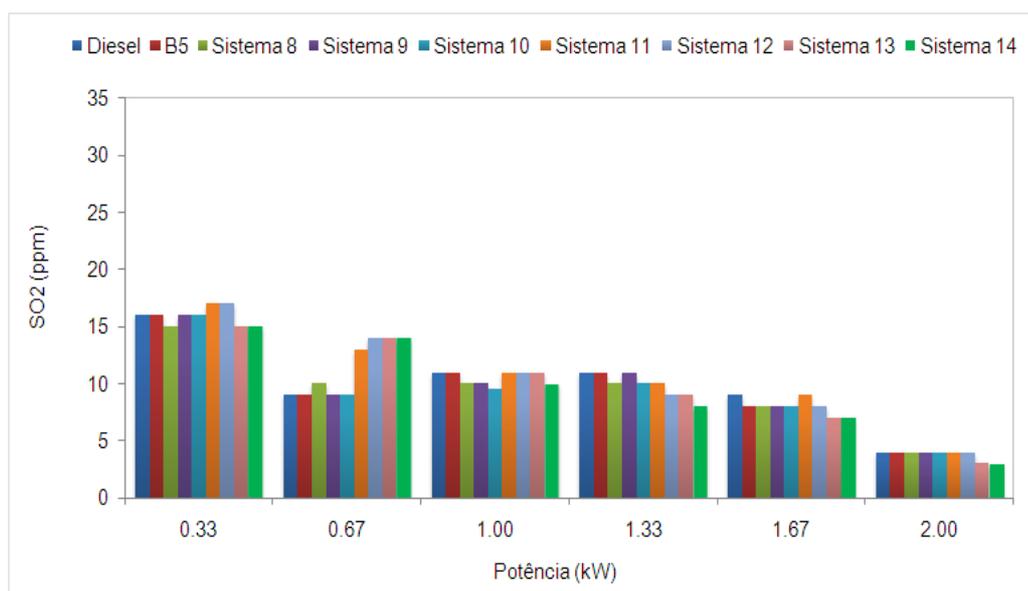


Figura 48. Concentração de SO₂ em função da potência do motor para o diesel puro, mistura diesel/biodiesel B5, e seus sistemas (8 a 14-Tabela 5).

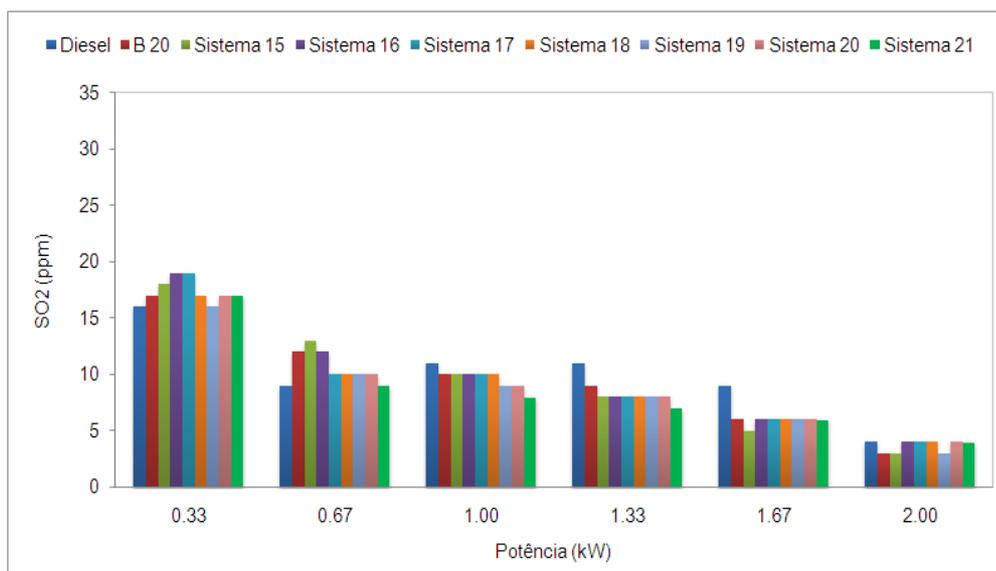


Figura 49. Concentração SO_2 em função da potência do motor para o diesel puro, mistura diesel/biodiesel B20, e seus sistemas (15 a 21-Tabela 5).

Analisando as Figuras 48 e 49, observa-se que o comportamento geral das emissões de dióxido de enxofre é praticamente o mesmo, diminuindo quando o motor é submetido a maiores esforços e com potência superior a 1,00 kW. As misturas diesel/biodiesel (B5 e B20) e os sistemas microemulsionados apresentaram, na maioria das vezes, emissões de SO_2 menores que o diesel mineral.

A mistura B5 e seus respectivos sistemas, Figura 48, mostraram reduções deste gás principalmente em potências maiores que 1,00 kW, mas não muito diferentes quando comparadas ao diesel puro, pois a quantidade de biodiesel no diesel mineral é pequena. Já para os sistemas contendo B20, Figura 49, a redução de SO_2 foi maior, pois a percentagem de componentes com baixo teor de enxofre na mistura B20 e nos seus sistemas foi bem maior, levando a uma redução nas emissões dióxido de enxofre.

5.6.6. Estudo com misturas diesel/biodiesel/tensoativo/etanol

Neste estudo avaliou-se outro tipo de tensoativo não-iônico (Álcool Láurico 3 EO) e adicionou-se o etanol a mistura. As composições das misturas de combustíveis para realização de ensaio no motor estão apresentadas na Tabela 9.

Estes sistemas foram utilizados para analisar a estabilidade do etanol na mistura, e com isso fazer ensaios físico-químicos, realizar ensaios de consumo específico de combustível em função da potência e de emissões de poluentes.

Tabela 9. Composição, em percentual mássico, dos sistemas contendo diesel/biodiesel/etanol/álcool láurico 3EO.

Misturas/ Componentes	Diesel Puro (%)	Biodiesel de Soja (%)	Etanol (PA-99%) (%)	Álcool Laurílico 3 EO (%)
Diesel Puro	100	0	0	0
B 20	80	20	0	0
Sistema 22	74	20	5	1
Sistema 23	69	20	10	1
Sistema 24	64	20	15	1
Sistema 25	59	20	20	1

O álcool láurico 3 EO (Tabela 9), por ser um tensoativo não-iônico, atuou na estabilidade dos sistemas, formando misturas estáveis de etanol no diesel.

A Tabela 10 mostra os resultados para a densidade, a viscosidade e o índice de cetano para os combustíveis e as misturas com etanol, biodiesel, tensoativo e diesel.

Analisando a Tabela 10, observa-se que a densidade e a viscosidade dos sistemas contendo 5%, 10%, 15% e 20% em etanol na mistura (22, 23, 24 e 25) foram reduzindo com o acréscimo de etanol. No caso da densidade, este comportamento já era previsível, por que o etanol tem menor densidade (0,789 g/cm³) que os demais componentes, levando a densidade global das misturas para valores menores. As viscosidades dos sistemas também foram decrescentes devido à baixa viscosidade do etanol.

O ponto de fulgor dos sistemas e o índice de cetano não foram medidos para os sistemas da Tabela 10. O ponto de fulgor não foi obtido porque a norma de ensaio determina que só seja permitida a medida deste valor para combustíveis com ponto de fulgor acima de 30°C, e no caso das misturas com etanol este acumula vapores, provocando ignição em temperaturas inferiores as determinadas pela norma de ensaio ABNT NBR 7974. Já o índice de cetano não foi obtido devido à destilação tumultuada, não sendo possível se obter as temperaturas de 10%, 50% e 90% do destilado para se aplicar na equação e calcular o índice de cetano, segundo a norma ASTM D 4737.

Tabela 10. Propriedades dos combustíveis e das misturas com diesel/biodiesel/etanol/tensoativo.

Parâmetro	Combustíveis				
	Diesel	Sistema 22	Sistema 23	Sistema 24	Sistema 25
Massa específica (20 °C - g/cm ³)	820,0	828,0	825,0	821,0	821,0
Ponto de Fulgor (°C)	43,0	-	-	-	-
Viscosidade (40 °C - cSt)	2,2	3,6	2,8	2,7	2,6
Corrosão (50 °C)	1a	1a	1a	1a	1a
Ponto de névoa (°C)	15,5	12,6	11,0	9,3	8,5
Índice de Cetano	52,5	-	-	-	-

A massa específica das misturas foram maiores que as do combustível diesel puro. A adição de etanol tenderia a reduzir a massa específica, mas as misturas também contêm 20% de biodiesel, elevando, assim, a massa específica das misturas. Estes valores se encontram dentro da faixa especificada pela ANP que é de: 820,0 a 865,0 kg/m³.

As viscosidades de todos os combustíveis testados estão dentro das especificações da ANP (viscosidade a 40°C, 2,0 a 5,0 cSt). Isso ocorre porque o etanol tem viscosidade menor, e quando adicionado à mistura reduz sua viscosidade.

O diesel puro, que é isento de qualquer aditivo, apresentou índice de cetano maior que os das misturas contendo etanol, pois o acréscimo de etanol tende a reduzir este índice devido a baixa concentração de cetano presente no álcool (Kwanchareon et al., 2007).

5.6.6.1. Consumo específico em função da potência do motor para misturas contendo B20/tensoativo/etanol

A Figura 50 mostra o consumo específico de combustível para o diesel puro, mistura B20, e misturas diesel/biodiesel/tensoativo/etanol (Tabela 9), respectivamente.

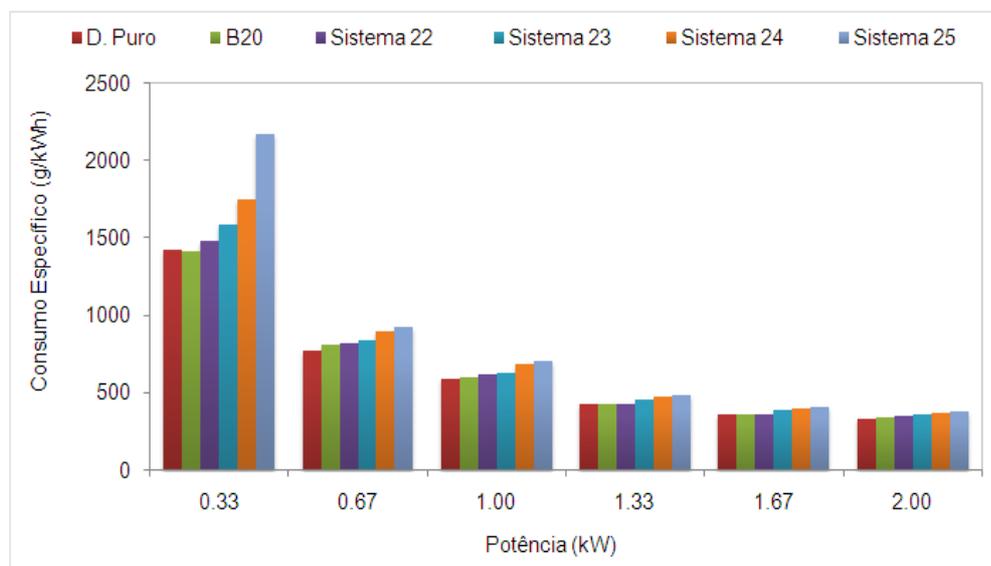


Figura 50. Curvas de consumo específico em função da potência para os sistemas contendo: diesel puro, mistura (B20) e os sistemas diesel puro/biodiesel/etanol/álcool láurico 3 EO.

Como se pode perceber na Figura 50, houve aumento progressivo no consumo específico de combustível, sendo que o diesel puro apresentou menor consumo em relação aos demais em todas as potências.

Os sistemas 22, 23, 24 e 25, contendo, respectivamente, 5%, 10%, 15% e 20% em etanol na sua composição, apresentaram maior consumo quando comparados ao diesel. Isso pode ser explicado pelo fato dos menores poderes caloríficos tanto do biodiesel puro 39,44 MJ/Kg (Costa Neto et al., 2010) quanto do etanol (24,92 MJ/Kg) quando comparados ao diesel 42,12 MJ/Kg (Pérez et al. 2007). Isto resulta em menor energia gerada pela combustão do etanol em relação ao diesel, e para compensar este menor valor energético do álcool, mantendo a mesma potência, é necessário aumentar o volume de combustível injetado na câmara de combustão.

5.6.6.2. Emissões de poluentes para o diesel puro e sistemas contendo diesel/biodiesel/tensoativo/etanol

A Figura 51 a 54 mostram as emissões de monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NOx), hidrocarbonetos não queimados (CxHy) e o índice de fumaça, em função da potência do motor, para os seguintes combustíveis: diesel puro, mistura diesel/biodiesel

(B20) e os sistemas 22 a 25 (diesel/biodiesel/tensoativo/etanol), com os percentuais descritos na Tabela 9.

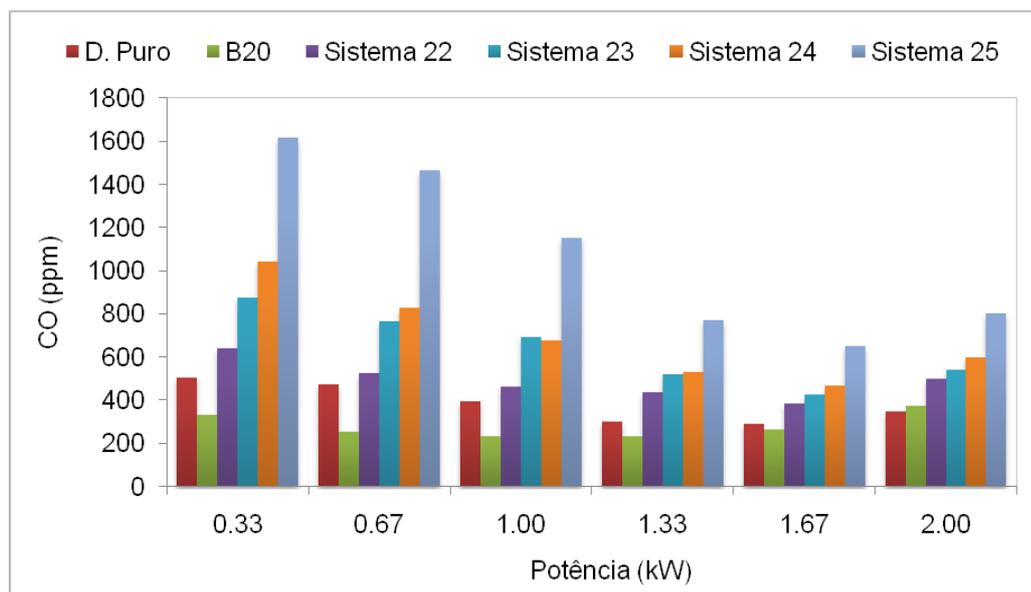


Figura 51. Concentração de monóxido de carbono em função da potência do motor para: o diesel puro, mistura diesel/biodiesel (B20), e os sistemas contendo diesel puro/biodiesel/etanol/álcool láurico 3 EO.

Analisando a Figura 51 percebe-se que houve redução nas emissões de monóxido de carbono, com relação ao diesel puro, apenas para a mistura diesel/biodiesel (B20). Os demais sistemas (22, 23, 24 e 25) contendo 5%, 10%, 15% e 20% de etanol, respectivamente, apresentaram aumento direto na emissão deste gás com o acréscimo de etanol na mistura. Observa-se, também, que a mistura contendo 20% de etanol apresentou um pico de emissão de monóxido de carbono bastante elevada em relação aos demais combustíveis, para todas as faixas de potência estudadas. Isto ocorre porque o etanol volatiliza rapidamente quando injetado na câmara de combustão, fazendo com que ocorra avanço na ignição, pois o etanol não suporta as altas pressões e altas temperaturas, iniciando a queima antes do tempo, e, como consequência, ocorreu este acréscimo nas emissões de monóxido de carbono, provocando queima incompleta do diesel e gerando maior quantidade de emissão de monóxido de carbono.

A Figura 52 mostra as emissões de NOx para os combustíveis avaliados.

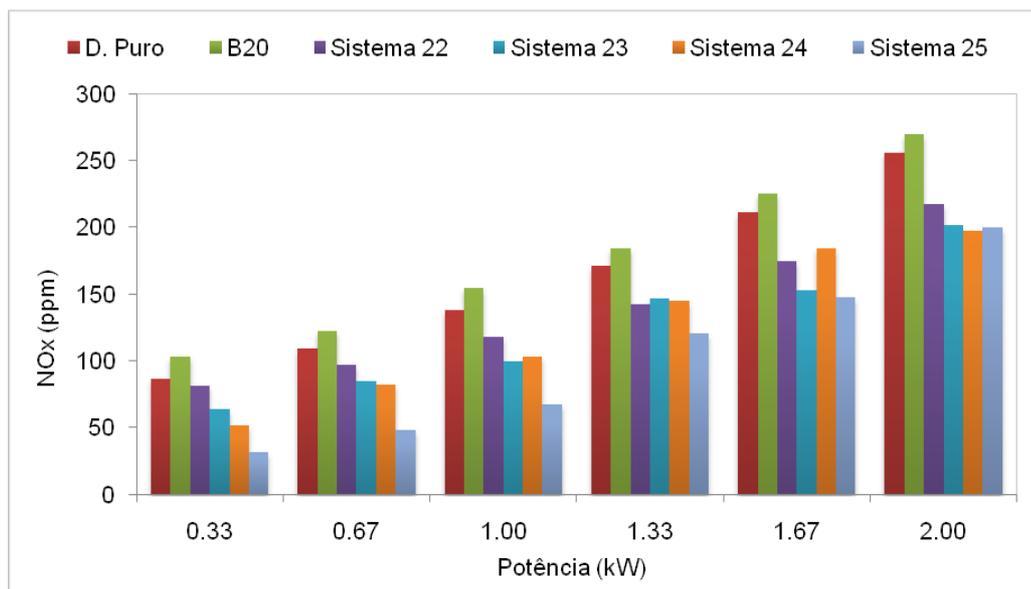


Figura 52. Concentração de óxidos de nitrogênio em função da potência do motor para: o diesel puro, mistura diesel/biodiesel (B20), e os sistemas contendo diesel puro/biodiesel/etanol/álcool láurico 3 EO.

Percebe-se um comportamento contrário do que ocorreu com as emissões de monóxido de carbono (Figura 51), pois a mistura diesel/biodiesel (B20) apresentou crescimento para todas as faixas de potência do motor. Nas misturas contendo etanol houve redução de óxidos de nitrogênio em todas as faixas de potência, sendo que para faixas de potências maiores as reduções nas emissões ocorreram com menor intensidade. Isto ocorre pelo fato do etanol ter ponto de ebulição bem inferior ao diesel e ao biodiesel, fazendo com que a temperatura no interior da câmara de combustão seja menor, reduzindo as emissões de óxidos de nitrogênio.

A Figura 53 mostra as concentrações de hidrocarbonetos não queimados em função da potência para os sistemas estudados.

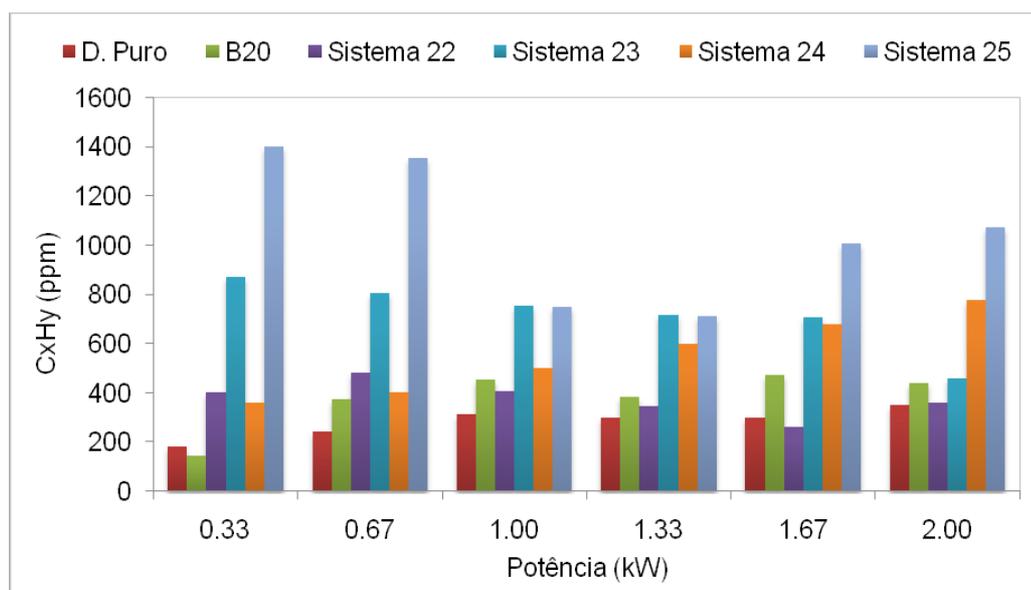


Figura 53. Concentração de hidrocarbonetos **não queimados** em função da potência do motor para: o diesel puro, mistura diesel/biodiesel (B20), e os sistemas contendo diesel puro/biodiesel/etanol/álcool láurico 3 EO.

As emissões de hidrocarbonetos não queimados mostraram-se discrepantes, mas de forma geral, reduziram quando o motor foi submetido a maiores esforços. A mistura do sistema 22, contendo 5% em etanol, apresentou redução de emissão de hidrocarbonetos não queimados em relação ao diesel para cargas do motor acima de 0,67 kW. O sistema 23, contendo 10% em etanol, também apresentou tendência de redução de hidrocarboneto não queimado com o aumento da carga do motor. Isto pode estar relacionado às condições de operação do motor e do etanol presente nas misturas, que a altas potências pode provocar uma mistura melhor com o ar, e, como consequência, melhorar a combustão, diminuindo, assim, a emissão de CxHy.

A Figura 54 mostra a emissão de fumaça em função da potência do motor para os sistemas avaliados.

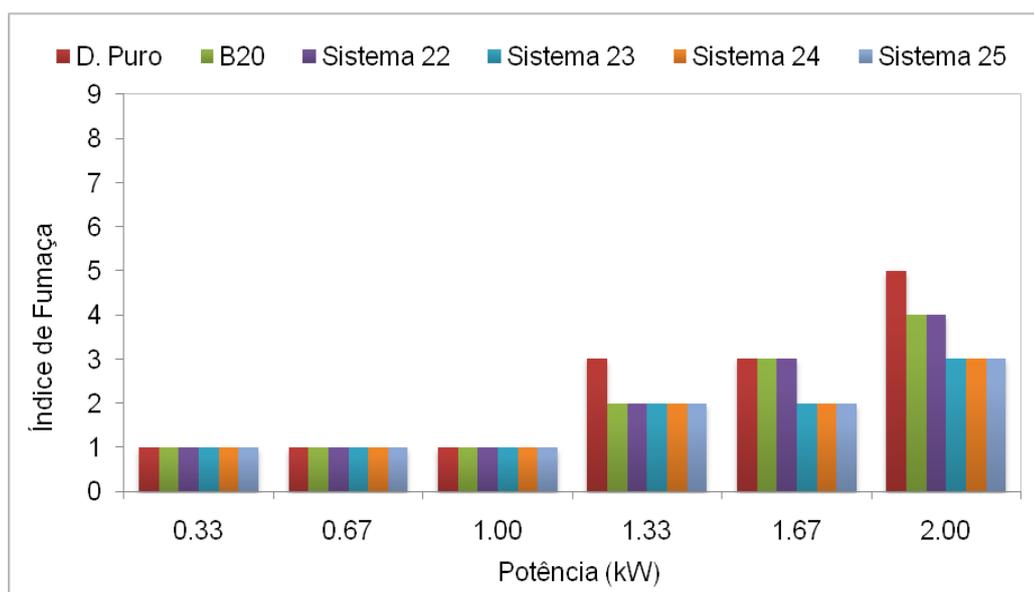


Figura 54. Quantidade de fumaça em função da potência do motor para: o diesel puro, mistura diesel/biodiesel (B20), e os sistemas contendo diesel puro/biodiesel/etanol/álcool láurico 3 EO.

Observa-se que as emissões de fumaça dos sistemas contendo etanol apresentaram reduções em relação ao diesel e a mistura B20, para potências do motor com valores maiores que 1,00 kW. Na mistura está também presente o biodiesel, e este já contribui para redução nas emissões de fumaça e particulados devido a ausência de enxofre (Kalligeros et al. 2003). O etanol presente na mistura também auxiliou neste processo, pois como ele está misturado no diesel, e também é um combustível que não tem enxofre na sua composição, auxiliou a reduzir as emissões de particulados e fumaça.

A Figura 55 mostra a emissão óxidos de enxofre em função da potência do motor para os sistemas avaliados.

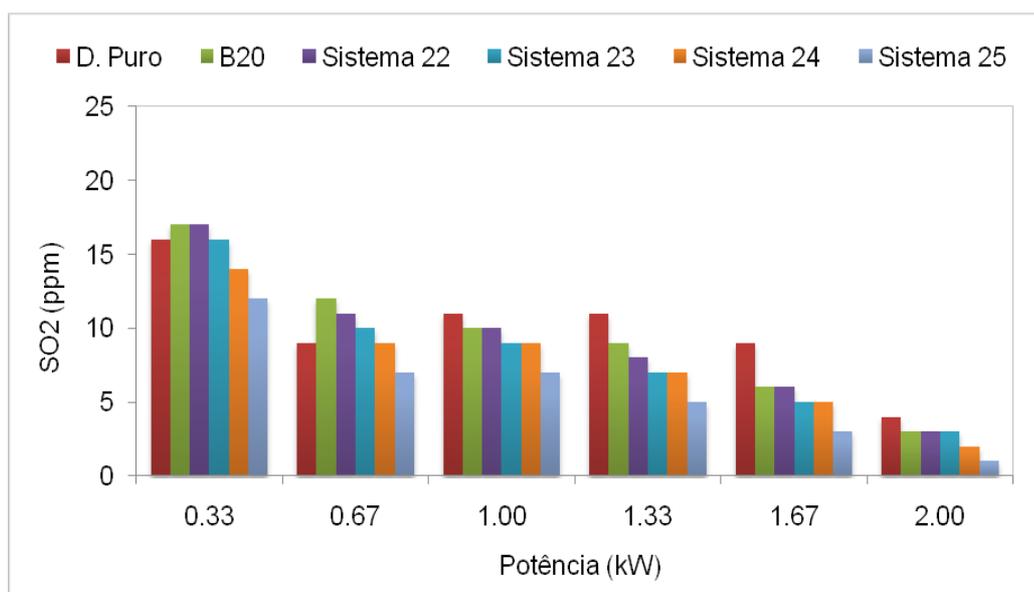


Figura 55. Concentração de SO_2 em função da potência do motor para: o diesel puro, mistura diesel/biodiesel (B20), e os sistemas contendo diesel puro/biodiesel/etanol/álcool láurico 3 EO.

Para a emissão de SO_2 , percebe-se que a presença do etanol nos sistemas reduziu as emissões de óxidos de enxofre, quando comparadas ao diesel puro e a mistura diesel/biodiesel B20. As emissões de SO_2 dos sistemas da Figura 55, quando comparados aos das Figuras 35, 48 e 49 foram menores, pois já iniciou a redução de SO_2 em potências baixas do motor, ou seja, em 0,33 kW. Isso ocorreu devido à adição de mais um componente que não tem enxofre em sua constituição, logo o biodiesel associado ao etanol reduziu a proporção do diesel mineral e, como consequência, diminuiu as emissões de dióxido de enxofre.

Capítulo 6

Conclusões

6. Conclusões

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

1- Formulação dos sistemas microemulsionados

- 1.1- Foi possível determinar o tensoativo (nonilfenol etoxilado 5 EO) que apresentou a melhor região de microemulsão água em óleo que pôde ser utilizada como combustível, nos ensaios do motor.
- 1.2- Os diagramas obtidos com misturas diesel/biodiesel/nonilfenol etoxilado 5 EO/água destilada tiveram o mesmo comportamento que o diagrama contendo diesel/nonifenol etoxilado 5 EO/água.
- 1.3- A estabilidade térmica dos sistemas microemulsionados estudados diminuiu quando a concentração de água aumentou nos sistemas microemulsionados, o que leva a concluir que o aumento da concentração de água promove o acréscimo da necessidade de tensoativo no meio para se obter a microemulsão estável.

2- Estudo da potência em função do consumo específico

- 2.1- Os picos máximos de potência foram na rotação de 3500 rpm e foi a rotação que o motor apresentou o melhor rendimento.
- 2.2- O consumo específico de combustível foi maior para todos os sistemas estudados quando comparados ao diesel, mas quando o motor foi submetido a maiores esforços os consumos específicos foram praticamente iguais.
- 2.3- Nos sistemas microemulsionados (2 ao 7, 9 ao 14 e 16 ao 21) se o percentual de água for desconsiderado pode-se ter um consumo específico de combustível dos sistemas inferior ao diesel. Essa consideração é possível, pois a água não é combustível

3- Emissões

- 3.1- As emissões de monóxido de carbono para todos os sistemas estudados foram, de maneira geral, se aproximando das emissões de CO do diesel puro quando a potência do motor foi aumentando.

- 3.2- As misturas contendo diesel/biodiesel mostraram emissões de CO inferiores ao diesel.
- 3.3- Os sistemas contendo B20 com até 8% em água apresentaram valores de monóxido de carbono inferiores ao diesel em todas as faixas de potência do motor.
- 3.4- As emissões de óxidos de nitrogênio mostraram uma tendência de queda em relação ao diesel puro para todos os sistemas estudados com o aumento de água nos sistemas, ficando inferior ao diesel
- 3.5- Os sistemas contendo etanol tiveram redução bastante significativa de NOx em todas as faixas de potência do motor.
- 3.6- As emissões de hidrocarbonetos não queimados para os sistemas contendo diesel puro, na fase oleosa apresentaram tendência de queda em potências do motor abaixo de 1,33 kW quando a água foi acrescida nos sistemas, chegando a ficar menor que o diesel puro. Já nas potências acima de 1,33 kW até 2,00 kW as emissões deste gás foram menores que o diesel puro para todos os sistemas.
- 3.7- Os sistemas microemulsionados contendo B20 apresentaram emissões de hidrocarbonetos não queimados menores que o diesel.
- 3.8- As emissões de fumaça para todos os combustíveis estudados foram menores que o diesel puro.
- 3.9- A adição de biodiesel, tensoativo, água e etanol no diesel mineral, na forma de misturas ou de sistemas microemulsionados conduz a valores de dióxidos de enxofre bem inferiores ao diesel puro, principalmente, quando o motor trabalha em cargas maiores.

4- Conclusão geral

- 4.1- Todos os sistemas microemulsionados estudados mostraram resultados positivos na redução das emissões de óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos, óxidos de enxofre e particulados. Os sistemas que mostraram os melhores resultados na redução destas emissões foram os formados com B20 na fase oleosa, pois as emissões de monóxido de carbono reduziram para algumas formulações e, ainda, apresentou consumo específico menor que as outras formulações contendo diesel e B5 na fase oleosa. Os combustíveis microemulsionados com diesel e misturas diesel/biodiesel, na fase oleosa, podem ser usados como combustível

trazendo benefícios ao meio ambiente e a saúde, principalmente, nos grandes centros urbanos, pela redução nas emissões de gases poluentes e particulados.

- 4.2- Para se apresentar uma explicação mais aprofundada para os resultados das emissões de CO, NO_x, C_xH_y e emissões de partículas é necessário um estudo detalhado do projeto do motor e dos mecanismos a altas temperaturas nos processos de combustão, que podem seguir três caminhos: a destruição térmica das moléculas, emissão direta do combustível não queimado e a pirosíntese. A combustão do diesel envolve líquidos sendo atomizado, evaporado, misturado e queimado com o ar atmosférico a elevada temperatura e pressão. Todos estes processos são complexos e a adição de componentes como tensoativos e água ao diesel e a misturas diesel/biodiesel conduzem a alterações nestes processos provocando mudança na densidade, na viscosidade, na pressão de vapor e em outras propriedades físico-químicas, resultando assim em um sistema propício ao melhoramento da combustão do diesel no motor.

Referências bibliográficas

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

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP N ° 7, de 19 de março de 2008. Normas para Especificações do Biodiesel pelo Regulamento Técnico ANP N ° 1/2008. Publicado no Diário Oficial da União em 20 de março de 2008.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP N ° 11, de 19 de março de 2007. Normas para Especificações do Biodiesel pelo Regulamento Técnico ANP N ° 1/2008. Publicado no Diário Oficial da União em 20 de março de 2007.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Portaria ANP N ° 15, de 17 de julho de 2006. Normas para comercialização de óleo diesel e misturas de óleo diesel/biodiesel-B2 automotivo. Publicado no Diário Oficial da União em 19 de julho de 2006.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP N ° 49, de 28 de dezembro de 2007. Normas para Especificações de óleos diesel marítimo. Publicado no Diário Oficial da União em 31 de dezembro de 2007.

AHLSTRÖM A. F; ODENBRAND C. U. I. Combustion characteristics of soot deposits from diesel engines. *Carbon*. vol. 27, 1989, pp. 475-483.

AJAV, E. A.; AKINGBEHIN. O. A. “A Study of some Fuel Properties of Local Ethanol Blended with Diesel Fuel”. *Agricultural Engineering International: the CIGR Journal of Scientific Research and Development*. vol. IV, 2002.

ALAHMER, A.; YAMIN, J.; SAKHRIEH, A.; HAMDAN, M. A. Engine performance using emulsified diesel fuel. *Energy Conversion and Management*, vol. 51, 2010, pp. 1708–1713.

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

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

ARIFIN, Y. M.; FURUHATA, T.; SAITO, M.; ARAI, M. Diesel and bio-diesel fuel deposits on a hot surface. *Fuel*, vol. 87, 2008, pp. 1601-1609.

ARMAS, O.; BALLESTEROS, R.; MARTOS, F.J.; AGUDELO, J.R.. Characterization of light duty diesel engine pollutant emissions using water-emulsified fuel. *Fuel*, vol. 84, 2005, pp. 1011-1018.

ASHOK, M. P.; SARAVANAN, C. G. Performance and Emission of the Emulsified Fuel in a DI Diesel Engine Using Oxygenated Additive Diethyl Ether with Surfactant of Span-80. *Energy & Fuels*, vol. 21, 2007, pp. 1878-1882.

ASTM INTERNACIONAL. Disponível em <<http://www.astm.org/>>, acesso em 19 de fevereiro de 2010.

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

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

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

BEMERT, L.; ENGELSKIRCHEN, S.; SIMON, C.; STREY, R. Low emissions with microemulsion-fuels. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* Vol. 54, 2009, pp. 290-291.

BJORSETH, A. *Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons*, v. 1. Marcel Dekker, New York, 1983.

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

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

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

CANDEIA, R. A.; SILVA, M. C. D.; CARVALHO FILHO, J. R.; BRASILINO, M. G. A.; BICUDO, T. C.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G. Influence of soybean biodiesel content on basic properties of biodiesel–diesel blends. *Fuel*. vol. 88, 2009, pp. 738-743.

CARDOSO, J. J. F.; COSTA, A. A.; ALMEIDA, M. A. P.; MELO, C. K.; CARDIAS, H. T. C. Caracterização do biodiesel metílico produzido a partir de óleo babaçu e suas misturas com o diesel de petróleo. In: *I CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL*, Brasília, 2006, p. 302 – 307.

CARVALHO JUNIOR, J. A.; LACAVAL, P. T. Emissões em processos de combustão. Editora UNESP, São Paulo, 2003.

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

CHANDRA, R.; KUMAR, R. Fuel Properties of Some Stable Alcohol–Diesel Microemulsions for Their Use in Compression Ignition Engines. *Energy & Fuels*. vol. 21, 2007, pp. 3410-3414.

CHENG, C. H.; CHEUNG, C. S.; CHAN, T. L.; LEE, S. C.; YAO, C. D.; TSANG, K. S. Comparison of emissions of a direct injection diesel engine operating on biodiesel with emulsified and fumigated. *Fuel*. vol. 87, 2008, pp. 1870-1879.

CHOTWICHEN, A.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; JAI-IN, S. Utilization of palm oil alkyl esters as an additive in ethanol–diesel and butanol–diesel blends. *Fuel*. vol. 88, 2009, pp. 1618-1624.

CORTI, M.; MINEIRO, C.; DEGIORGIO, V. Cloud point transition in nonionic micellar solutions. *J. Phys. Chem.* vol. 88, 1984, pp. 309-317.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. Ecoóleo. Curitiba (CEFET-PR – UFPR-PR), 2010.

CROOKES, R. J.; KIANNEJAD, F.; MAROUAN NAZHA, A. A. Systematic assessment of combustion characteristics of biofuels and emulsions with water for use as diesel engine fuels. *Energy Convers. Mgmt*, vol. 38, 1997, pp. 1785-1795.

DANTAS NETO, A. A.; CASTRO DANTAS, T. N.; MOURA, M. C. P. A.; BARROS NETO, E. L.; GURGEL, A. *Microemulsions as potential interfacial chemical system applied in the petroleum industry*. In: **FANUN, M.** Microemulsions Properties and Applications. Surfactant Science Series, vol. 144, 2009, pp. 411-449.

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

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

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

ERNESTO, M. Diesel engine fuel in microemulsion form and its production. Patente, nº. 1101815 IT. Patente Européia. Itália, 2001.

FANG, T.; LIN, Y. C.; FOONG, T. M.; LEE, C. F. Biodiesel combustion in an optical HSDI diesel engine under low load premixed combustion conditions. *Fuel*. vol. 88, 2009, pp. 2154-2162.

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

FLORÊNCIO, T. C. R. M. *Desenvolvimento de processos para obtenção de novos tensoativos a partir de óleos vegetais.* Dissertação (Mestrado), UFRN. Natal: DEQ/PPGEQ, 1995.

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

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

GALLEGO, A. G.; MARTINS, G.; GALLO, W. L. R. Emissões de NOx em turbinas a gás: mecanismos de formação e algumas tecnologias de redução. *Revista de Ciência & Tecnologia*. Nº 15, 2000, pp. 13-22.

GENOVA, C; PLATONE, E. Diesel fuel composition – contains diesel fuel surfactant, water and fusel oil. Patente, nº. 8819509 IT. ENIRICERCHE SPA (ENIE). Italia 1988.

GHOJEL, J.; HONNERY, D.; KHALEEFI, K. A. Performance, emissions and heat release characteristics of direct injection diesel engine operating on diesel oil emulsion. *Applied Thermal Engineering*, vol. 26, 2006, pp. 2132-2141.

GIACOSA, D. *Motores Endotérmicos*. 3. ed. Barcelona: Editorial Científico-Médica, 1964. pp. 722.

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

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

GOMES, E. A. S. *Estudo da cristalização de parafinas em sistemas solvente/tensoativo/água*. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 2009.

GREG WU, Y. P.; LIN, Y. F.; CHANG, C. T. Combustion characteristics of fatty acid methyl esters derived from recycled cooking oil. *Fuel*, vol. 86, 2007, pp. 2810-2816.

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

HAZBUN, E. A.; SCHON, S. G.; GREY, R. A. Microemulsion fuel system. Patente, nº. 4744796 USA. ARCO. Estados Unidos, 1988.

HEBBAL, O. D.; REDDY, K. V.; RAJAGOPAL, K. Performance characteristics of a diesel engine with deccan hemp oil. *Fuel*, vol. 85, (2006), pp. 2187-2194.

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

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

HOLT, S. L. *J. Disp. Sci. Technol.* vol. 1, 1980, pp. 423.

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

KALLIGEROS, S.; ZANNIKOS, F.; STOURNAS, S.; LOIS, E.; ANASTOPOULOS, G; TEAS, C. An investigation of using biodiesel/marine diesel blends on the performance of a stationary diesel engine. *Biomass Bioenergy*, 2003.

KANNAN, G. R.; ANAND, R. Experimental investigation on diesel engine with diestrol-water micro emulsions. *Energy*, vol. 36, 2011, pp. 1680-1687.

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*, vol. 85, 2006, pp. 2640-2645.

KERIHUEL, A.; KUMAR, M. S.; BELLETTRE, J.; TAZEROUT, M. Ethanol animal fat emulsions as a diesel engine fuel – Part 2: Engine test analysis. *Fuel*, vol. 85, 2006, pp. 2646-2652.

KESKIN, A.; GÜRÜ, M.; ALTIPARMAK, D. Influence of metallic based fuel additives on performance and exhaust emissions of diesel engine. *Energy Conversion and Management*, vol. 52, 2011, pp. 60-65.

KHAN, I. M; WANG, C. H. T; LANGRIDGE, B. E. Effect of air swirl on smoke and gaseous emissions from direct-injection Diesel engines. SAE Paper n°. 720102, 1972.

KHAN, I.M.; GREEVES, G.; PROBERT, D. M. Prediction of soot and nitric oxide concentrations in Diesel engine exhaust. In: Air pollution control in transport engines. *Institution of Mechanical Engineers*, Paper C142/71, 1971. pp. 205–17.

KITTELSON D. B.; JOHNSON J. E. Deposition, diffusion and adsorption in the diesel oxidation catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. vol.10, 1996, pp. 117-137.

KNOTHE, G. Propriedades do combustível: Número de cetano, calor de combustão e a viscosidade. In: **KNOTHE, G. (Org.); VAN GERPEN, J.; KRAHL, J. Manual de Biodiesel.** Tradução: Luiz Pereira Ramos. São Paulo: E Blücher, 2006. pp. 85-90.

KWANCHAREON, P.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; JAI-IN, S. Solubility of a diesel–biodiesel–ethanol blend, its fuel properties, and its emission characteristics from diesel engine. *Fuel*. vol. 86, 2007, pp. 1053-1061.

LAHAYE, J.; EHRBURGER-DOLLE, F.; Mechanisms of carbon black formation correlation with the morphology of aggregates. *Carbon*. vol. 32, 1994, pp. 1319-1324.

LAPUERTA, M.; ARMAS, O.; HERREROS, J. M. Emissions from a diesel–bioethanol blend in an automotive diesel engine. *Fuel*. vol. 87, 2008, pp. 25-31.

Lei 11.097, http://www.biodiesel.gov.br/lei11097_13jan2005.pdf, acesso em: 27 de abril de 2009.

LIF, A.; HOLMBERG, K. Water-in-diesel emulsions and related systems. *Advances in Colloid and Interface Science*. vol. 123– 126, 2006, pp. 231-239.

LIF, A.; STARK, M.; NYDÉN, M.; HOLMBERG, K. Fuel emulsions and microemulsions based on Fischer–Tropsch diesel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. vol. 354, 2010, pp. 91-98.

LIN CHERNG, Y.; LIN SHIOU, A. Effects of emulsification variables on fuel properties of two- and three-phase biodiesel emulsions. *Fuel*, vol. 86, 2007, pp. 210-217.

LIN, B. F.; HUANG, J. H.; HUAN, D. Y. Experimental study of the effects of vegetable oil methyl ester on DI diesel engine performance characteristics and pollutant emissions. *Fuel*. vol. 88, 2009, pp. 1779-1785.

LIN, C. Y.; CHEN, L. W. Engine performance and emission characteristics of three-phase diesel emulsions prepared by an ultrasonic emulsification method. *Fuel*, vol. 85, 2006, pp. 593-600.

LIN, C. Y.; CHEN, L. W. Engine performance and emission characteristics of three-phase diesel emulsions prepared by an ultrasonic emulsification method. *Fuel*, vol. 85, 2005, pp. 593-600.

LIN, C. Y.; WANG, K. H. Diesel engine performance and emission characteristics using three-phase emulsions as fuel. *Fuel*, vol. 83, 2004, pp. 537-545.

LIN, Y.; GREG WU, Y.; CHANG, C. T. Combustion characteristics of waste-oil produced biodiesel/diesel fuel blends. *Fuel*, vol. 86, 2007, pp. 1772-1780.

LU, X.; MA, J.; JI, L.; HUANG, Z. Simultaneous reduction of NO_x emission and smoke opacity of biodiesel-fueled engines by port injection of ethanol. *Fuel*. vol. 87, (2008), pp. 1289-1296.

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

MANUAL DE INSTRUÇÕES DOS MOTORES BRANCO DIESEL. Disponível em: <
<http://www.superrede.com.br/superrede/catalogo/detalheproduto.aspx?Codigo=BD%2010%20HP>>. Acesso em: 10 de agosto de 2010.

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

MCFADDEN, F.; HENDREN, F. On-board diesel oil and water emulsification system. Patente, nº. 03/064843. Patent Cooperation Treaty. Inglaterra, 2003.

MENEZES, E. W.; CATALUÑA, R. Sampling of particulate matter and of the volatile organic fraction of emissions from a diesel cycle engine without the use of dilution tunnel. *Química Nova*. vol.31, Nº 8, 2008, pp. 2027-2030. ISSN 0100-4042.

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

MONTEIRO, J. M. G. *Plantio de oleaginosas por agricultores familiares do semi-árido nordestino para a produção de biodiesel como uma estratégia de mitigação e adaptação às mudanças climáticas.* Tese (Doutorado em Ciências em Planejamento energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro /COOPE, Rio de Janeiro, 2007.

MOREIRA, F. S. *Diagnóstico de um Motor Diesel por Análise dos Gases de Descarga e Simulação de seu Ciclo de Funcionamento.* Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.

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

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

NADEEM, M.; RANGKUTI, C.; ANUAR, K.; HAQ, M.R.U.; TAN, I.B.; SHAH, S.S.. Diesel engine performance and emission evaluation using emulsified fuels stabilized by conventional and gemini surfactants. *Fuel*, vol. 85, 2006, pp. 2111-2119.

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

NAWRATH, A; SOTTMANN, T; STREY, R. Microemulsion useful as a fuel has both a continuous aqueous phase and hidrofphobic fuel phase. Patente, nº. 2004EP51665, UNIV KOELEN (UIKO – N), 2004.

NEEFT, J. P. A.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. Diesel particulate emission control. *Fuel Process. Technol.* Vol. 47, 1996, pp. 1-69.

NGUYEN, T.; LINH, D.; SABATINI, D. A. Biodiesel production via peanut oil extraction using diesel-based reverse-micellar microemulsions. *Fuel*, vol. 89, 2010, pp. 2285-2291.

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

NÓBREGA, G. A. S. *Estudo de uma coluna de absorção recheada para desidratação de gás natural utilizando microemulsão como absorvente.* Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 2007.

NORMA REGULAMENTADORA NR-20/98. Líquidos Combustíveis e Inflamáveis. Disponível em: < <http://www.guiatrabalhista.com.br/legislacao/nr/nr20.htm>>. Acesso em: 17 de novembro de 2010.

NURUN, N.; AKHTER, S.; MHIA; ZAGLUL, S. Improvement of engine emissions with conventional diesel fuel and diesel–biodiesel blends. *Bioresource Technology*, vol. 97, 2006, pp. 372-378.

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

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*, vol. 89, 2010, pp. 122-132.

OZSEZEN, A. N.; CANAKCI, M.; TURKCAN, A.; SAYIN, C. Performance and combustion characteristics of a DI diesel engine fueled with waste palm oil and canola oil methyl esters. *Fuel*, vol. 88, 2009, pp. 629-636.

PARENTE, E. J. DE S. *Biodiesel: uma Aventura Tecnológica num País Engraçado.* Unigráfica. Fortaleza, CE, 2003, pp.66.

PARK, S. H.; YOUN, I. M.; LEE, C. S. Influence of ethanol blends on the combustion performance and exhaust emission characteristics of a four- cylinder diesel engine at various engine loads and injection timings. *Fuel*, vol. 90, 2011, pp. 748-755.

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

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

PÉREZ, E. P.; CARVALHO JUNIOR, J. A.; CARROCCI, L. R.; FERREIRA, M. A.; CORTEZ, E.V.; LUNA, C. R. Estudio comparativo entre la quema directa de diesel y alcohol etílico hidratado. IN: 8º CONGRESO “IBEROAMERICANO DE INGENIERIA MECANICA”, Cusco, 2007.

PINHEIRO, P. C. C.; VALLE, R. M. Controle de combustão: otimização do excesso de ar. In: II CONGRESSO DE EQUIPAMENTOS E AUTOMAÇÃO DA INDUSTRIA QUÍMICA E PETROQUÍMICA. Anais ABIQUIM, Rio de janeiro, pp. 157-162, 1995.

PROMMES, K.; APANEE, L.; SAMAI, J. Solubility of a diesel–biodiesel–ethanol blend, its fuel properties, and its emission characteristics from diesel engine. *Fuel*, vol. 86, 2007, pp. 1053-1061.

QI, D. H.; CHEN, H.; MATHEWS, R. D. ; BIAN, Y. Z. H.. Combustion and emission characteristics of ethanol-biodiesel-water micro-emulsions used in a direct injection compression ignition engine. *Fuel*, vol. 89, 2010, pp. 958-964.

RAKOPOULOS, C. D.; ANTONOPOULOS, K. A.; RAKOPOULOS, D. C.; HOUNTALAS, D. T.; GIAKOURIS, E. G. Comparative performance and emissions study of a direct injection Diesel engine using blends of Diesel fuel with vegetable oils or bio-diesels of various origins. *Energy Conversion and Management*, vol. 47, 2006, pp. 3272-3287.

RAKOPOULOS, C. D.; RAKOPOULOS, D. C.; HOUNTALAS, D. T.; GIAKOURIS, E.G.; ANDRITSAKIS, E. C. Performance and emissions of bus engine using blends of diesel fuel with bio-diesel of sunflower or cottonseed oils derived from Greek feedstock. *Fuel*. vol. 87, 2008, pp. 147-157.

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S.; MURALEED, H. C. Use of vegetable oils as I.C. engine fuels-A review. *Renewable Energy*. vol. 29, 2004, pp. 727-742.

RAMOS, L. P. Aspectos técnicos sobre o processo de produção de biodiesel. In: SEMINÁRIO DE BIODIESEL DO ESTADO DO PARANÁ, 2003, Londrina. **Anais...** Londrina, PR, 2003, pp. 33.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 1987. pp.741.

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

ROY, M. M.; PARVEZ, R.; SARKER, R. I. Exhaust odor and smoke reduction of stationary DI diesel engines to acceptable level by water-scrubbing and air-dilution system. *Applied Energy*. vol. 88, 2011, pp. 2391-2399.

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

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

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

SARVI, A.; KILPINEN, P.; ZEVENHOVEN, R. Emissions from large-scale medium-speed diesel engines: 3. Influence of direct water injection and common rail. *Fuel Processing Technology*. vol. 90, 2009, pp. 222-231.

SELIM, M. Y. E.; ELFEKY, S. M. S. Effects of diesel/water emulsion on heat flow and thermal loading in a precombustion chamber diesel engine. *Applied Thermal Engineering*, v. 21, 2001, pp. 1565-1582.

SEXTON, M. D.; SMITH, A. K.; BOCK, J.; ROBBINS, M. L.; PACE, S. J.; GRIMES, P.G. Microemulsion diesel fuel compositions and method of use. Patente, nº. 475620 USA. Americana, Exxon Research and Engineering co. Estados Unidos, 1992.

SHINODA, K.; NAKAGAWA, B.; ISEMUTA, T. *Colloid Surfactants*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1963.

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

SINGH, P. J.; KHURMA, J.; SINGH, A. Preparation, characterisation, engine performance and emission characteristics of coconut oil based hybrid fuels. *Renewable Energy*. vol. 35, 2010, pp. 2065-2070.

SUBRAMANIAN, K. A. A comparison of water–diesel emulsion and timed injection of water into the intake manifold of a diesel engine for simultaneous control of NO and smoke emissions. *Energy Conversion and Management*, v. 52, 2011, pp. 845-857.

TANCELL, P. J.; RHEAD, M. M.; PEMBERTON, R. D.; BRAVEN, J. Survival of polycyclic aromatic hydrocarbons during diesel combustion. *Environmental Science and Technology*, v. 29, 1995, pp. 2871-2876.

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

VAN GERPEN, J. Biodiesel Production. In: **KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.** The Biodiesel Handbook. AOCS PRESS, 2005, pp. 25-33.

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

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

WILLIAMS, P. T.; ABBASS, M. K.; ANDREWS, G. E.; BARTLE, K. D. Diesel particulate emissions: the role of unburned fuel. *Combustion Flame*, v. 75, pp. 1989, 1-24.

WINSOR, P. A. Hidrotopy, solubilization and related emulsification processes I to VIII. *Transations Faraday Society*. V. 44, pp. 376, 1948.

WYLEN, G. V.; SONNTAG, R.; CLAUS BORGNAKKE. *Fundamentos da termodinâmica clássica*. 5ª ed., Edgard Blücher, São Paulo, 1998, pp. 244-280.

XING-CAI, L.; JIAN-GUANG, Y.; WU-GAO, Z.; ZHEN, H. Effect of cetane number improver on heat release rate and emissions of high speed diesel engine fueled with ethanol–diesel blend fuel. *Fuel*, vol. 83, 2004, pp. 2013-2020.

XUE, F. Microemulsified compound diesel additive. Patente, nº. 1394941, XUE F (XUE F – 1), China, 2003.

ZHENG, M.; MULENGA, M. C.; READER, G. T.; WANG, M.; TING, D. S. K.; TJONG, J. Biodiesel engine performance and emissions in low temperature combustion. *Fuel*. vol. 87, 2008, pp. 714-722.

ZHIQIANG, G.; TIANRUI, L.; JINLONG D.; RONGRONG, C.; PEIJUN, X.; XUEHONG, W. Combustion and emission characteristics of blends of diesel fuel and methanol-to-diesel. *Fuel*, vol. 90, 2011, pp. 1305-1308.